



POLITECHNIKA ŚLĄSKA
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki

ANALIZA WPŁYWU RODZAJU SPALANEGO PALIWA W
KOTLE ZE ZŁOŻEM FLUIDALNYM NA PARAMETRY PRACY
FILTRA WORKOWEGO

Praca doktorska
Mgr inż. Natalia Pawelec

Promotor:
Prof. dr hab. inż. Janusz Kotowicz

Promotor pomocniczy:
Dr inż. Marek Andrzejczyk

Gliwice, 2024

Praca doktorska została przygotowana w ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy” we współpracy z firmą *SUMITOMO SHI FW ENERGIA POLSKA SP. Z O.O.*

Dziękuję Panu Prezesowi Jarosławowi Młace za zgodę na uczestnictwo w projekcie „Doktorat Wdrożeniowy” oraz umożliwienie prowadzenia prac badawczych.

Spis Treści

Spis najważniejszych oznaczeń	6
1 Wstęp	11
1.1 Limity emisji w Polsce	12
1.2 Emisje za kotłami z Cyrkulacyjnym Złożem Fluidalnym	13
1.3 Usuwania emisji kwasowych gazów	15
1.3.1 Wybór typu stosowanego sorbentu.....	16
1.3.2 Skład chemiczny produktów poreakcyjnych.....	17
1.3.3 Jednoczesne usuwanie SO ₂ i HCl.....	18
1.3.4 Nadmiar stechiometryczny	19
1.3.5 Modelowanie procesu kinetyki reakcji.....	20
1.4 Usuwanie emisji zapylenia	23
1.4.1 Worki filtracyjne.....	23
1.4.2 Proces filtracji.....	25
1.4.3 Wpływ parametrów gazu na proces filtracji.....	26
1.4.4 Wpływ cech cząstek pyłu na proces filtracji	28
2 Zakres, cel i tezy pracy	30
3 Obiekty badawcze.....	32
3.1 Obiekt A.....	32
3.1.1 Instalacja dozująca sorbent.....	33
3.1.2 Lokalizacja lanc dozujących sorbent.....	35
3.1.3 Filtr workowy	37
3.2 Obiekt B	38
3.2.1 Instalacja dozująca sorbent.....	38
3.2.2 Lokalizacja lanc dozujących sorbent.....	39
3.3 Obiekt C.....	39
3.3.1 Instalacja dozująca sorbent.....	39
3.3.2 Lokalizacja lanc dozujących sorbent.....	41
3.4 Obiekt D.....	41
3.4.1 Instalacja dozująca sorbent.....	42
3.4.2 Lokalizacja lanc dozujących sorbent.....	43
3.4.3 Filtr Workowy	43
4 Metodyka pomiarowa	44
4.1 Obiekt A.....	44
4.2 Obiekt B.....	46
4.3 Obiekt C	47

4.4	Obiekt D.....	47
4.5	Analiza materiałów stałych.....	49
5	Pomiary emisji.....	51
5.1	Obiekt A.....	51
5.1.1	Charakterystyka dozowanych sorbentów	52
5.1.2	Test A_t1_20	52
5.1.3	Test A_t1_40	59
5.1.4	Test_t2_40	65
5.1.5	Test A_d_40	67
5.2	Obiekt B	75
5.2.1	Charakterystyka dozowanych sorbentów	75
5.2.2	Test B_t_20	75
5.2.3	Test B_t_40	81
5.3	Obiekt C	86
5.3.1	Charakterystyka dozowanych sorbentów	86
5.3.2	Test C_t1_20	87
5.3.3	Test C_t1_40	91
5.3.4	Test C_t2_20	95
5.3.5	Test C_t2_40	98
5.4	Obiekt D.....	102
5.4.1	Charakterystyka dozowanych sorbentów	102
5.4.2	Test D_d_1 i D_d_2	102
6	Wnioski z badań obiektowych.....	108
6.1	Korelacja pomiędzy redukcją kwasowych gazów	108
6.2	Zależność pomiędzy nadmiarem stechiometrycznym a stopniem redukcji emisji ..	111
6.3	Wpływ zastosowanego sorbentu na przebieg reakcji	118
7	Metodyka analizy danych dla filtra workowego	121
7.1	Parametry procesu filtracji.....	121
7.2	Parametry czystej tkaniny	122
7.3	Parametry zanieczyszczonej tkaniny	123
7.4	Parametry warstwy filtracyjnej	123
8	Analiza filtra workowego	125
8.1	Spadek ciśnienia w przedziałach	126
8.1.1	Uzyskanie równomiernego obciążenia przedziałów filtra.....	127
8.2	Parametry czystej tkaniny	130
8.3	Parametry zapyłonej tkaniny	131
8.4	Parametry warstwy filtracyjnej	139

8.4.1	Parametry pyłowej warstwy filtracyjnej na obiekcie A.....	139
8.4.2	Parametry pyłowej warstwy filtracyjnej na obiekcie D.....	147
9	Metodyka analizy parametrów kinetyki reakcji	151
9.1	Bilans zachowania masy	151
9.1.1	Kanał spalin	153
9.1.2	Warstwa pyłowa	155
9.2	Bilans zachowania energii	158
9.3	Analiza cząstki sorbentu w procesie reakcji	159
9.3.1	Objętość wszystkich ziaren w układzie	159
9.3.2	Współczynnik pola powierzchni do objętości wszystkich ziaren w układzie ..	160
9.3.3	Główny współczynnik szybkości reakcji	161
9.3.4	Identyfikacja dominującego zjawiska	164
10	Parametry kinetyki reakcji.....	167
10.1	Reaktor	167
10.1.1	Kanał spalin	167
10.1.2	Pyłowa warstwa filtracyjna	177
10.2	Analiza cząstki sorbentu w procesie reakcji	186
11	Program obliczeniowy	191
11.1	Program – analiza parametrów paliwa	191
11.2	Program – analiza pracy systemu DSI	192
11.3	Program – analiza pracy systemu DSI w konfiguracji z filtrem workowym	195
12	Podsumowanie.....	199
	Załącznik A.....	204
	Załącznik B.....	208
	Załącznik C.....	222
	Spis tabel	236
	Spis rysunków	237
	Literatura	248
	Streszczenie	255
	Abstract.....	257

Spis najważniejszych oznaczeń

Tabela 1 Spis zastosowanych skrótów

Oznaczenie	Opis
BAT	z ang. Best Available Techniques
CFB	z ang. Circulating Fluidized Bed, cyrkulacyjne złożo fluidalne
DSI	z ang. Dry Sorbent Injection, w trysk suchego sorbentu
HL	z ang. Hydrated Lime, wodorotlenek wapnia, wapno hydratyzowane
IED	z ang. Industrial Emissions Directive, Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola)
IOS	Instalacja Oczyszczania Spalin
NSR	współczynnik nadmiaru stechiometrycznego

Tabela 2 Spis związków chemicznych

Oznaczenie	Opis
Ca	wapno
Ca(OH) ₂	wodorotlenek wapnia, wapno hydratyzowane
CaCl ₂	chlorek wapnia
CaCO ₃	węglan wapnia, kamień wapienny
CaCO ₃ ·MgCO ₃	węglan wapniowo-magnezowy, dolomit
CaF ₂	fluorek wapnia
CaOHCl	wodorochlorek wapnia
CaSO ₃	siarczyn wapnia
HCl	chlorowódór
HF	fluorowódór
NO _x	tlenki azotu
SO ₂	ditlenek siarki
SO ₃	tritlenek siarki

Tabela 3 Spis symboli wykorzystanych w równaniach – część 1.

Oznaczenie	Opis
A	pole powierzchni, m ²
A/C	z ang. Air-to-Cloth Ratio,

	zależność pomiędzy objętościowym strumieniem gazu a polem powierzchni filtracyjnej, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
A_c	pole powierzchni pojedynczego nieprzereagowanego ziarna, m^2
A_f	pole powierzchni filtracyjnej, m^2
A_{HEX}	pole powierzchni wymiennika ciepła, m^2
A_p	pole powierzchni cząstki o średnicy sautera, m^2
A_{pi}	pole powierzchni cząstki o danej średnicy, m^2
A_{reaktor}	pole przekroju reaktora, m^2
A_{sorbent}	pole powierzchni wszystkich nieprzereagowanych cząstek sorbentu znajdujących się w układzie, m^2
A_{tkanina}	pole powierzchni badanego obszaru tkaniny, cm^2
b	współczynnik stechiometryczny
C	stężenie kwasowego gazu w spalinach, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_c	stężenie kwasowego gazu na powierzchni nieprzereagowanego ziarna, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_{dust}	stężenie popiołu lotnego, sorbentów oraz produktów poreakcyjnych w spalinach, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
C_g	stężenie kwasowego gazu w otaczających cząstkę sorbentu spalinach, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_{in}	stężenie kwasowego gazu w spalinach na wlocie do IOS, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_{out}	stężenie kwasowego gazu w spalinach na wylocie z IOS, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_p	stężenie kwasowego gazu na powierzchni zewnętrznej cząstki sorbentu, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
C_p	ciepło właściwe, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
D	współczynnik szybkości dyfuzji, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{EFF}	współczynnik szybkości dyfuzji efektywnej, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d_h	zastępcza średnica hydrauliczna, m
$d_{h,\text{bed}}$	zastępcza średnica hydrauliczna złoża, m
D_K	współczynnik szybkości dyfuzji Knudsen, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_m	współczynnik szybkości dyfuzji molekularnej, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
d_p	średnią średnica sautera, m
D_s	współczynnik szybkości dyfuzji przez warstwę produktów poreakcyjnych, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
F	strumień molowy kwasowego gazu, $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
f_{pi}	udział objętościowy cząstek o rozpatrywanej średnicy
k	współczynnik szybkości reakcji (dla reakcji I-rzędowej), s^{-1}
k_c	współczynnik szybkości reakcji chemicznej, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{cake}	współczynnik przepuszczalności pyłowej warstwy, m^2
k_{fibres}	współczynnik przepuszczalności tkaniny filtracyjnej, m^2
k_g	współczynnik szybkości przenoszenia/transportu masy, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

k_m	współczynnik przepuszczalności pyłowej warstwy, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}$
k_{total}	główny współczynnik szybkości reakcji, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
L	długość reaktora, m
$L_{\text{dust_cake}}$	wysokości/grubości warstwy pyłowej na tkaninie filtracyjnej, m
M	masa molowa, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_A	masa molowa kwasowego gazu biorącego udział w reakcji, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
$m_{\text{dust_cake}}$	masa pyłowej warstwy, kg
M_G	masa molowa spalin, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
M_S	masa molowa sorbentu, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
N_{Da}	liczba Damkohlera
n_g	liczba ziaren w jednej cząstce sorbentu
N_{in}	masa molowa kwasowego zanieczyszczenia na wlocie do IOS, mol
N_{out}	masa molowa kwasowego zanieczyszczenia na wylocie z IOS, mol
n_p	liczba cząstek sorbentu w układzie
N_{Pe}	liczba Pecleta
n_{pi}	liczba cząstek o danej średnicy
N_{Re}	liczba Reynoldsa
$N_{\text{S_in}}$	początkowa masa molowa sorbentu w układzie, mol
N_{Sc}	liczba Schmidta
P	ciśnienie, atm
dP	całkowity spadek ciśnienia przepływającego gazu przez tkaninę filtracyjną obciążoną materiałem stałym (pyłową warstwą filtracyjną), Pa
dP_{cake}	spadek ciśnienia przepływającego gazu przez pyłową warstwę materiału stałego, który znajduje się na powierzchni tkaniny filtracyjnej, Pa
dP_{fibers}	spadek ciśnienia przepływającego gazu przez czystą tkaninę filtracyjną, Pa
Q	strumień spalin, $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
$Q_{\text{powietrze}}$	strumień powietrza, $\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ (lub $\text{litr}\cdot\text{min}^{-1}$)
Q_{wlot}	strumień objętościowy spalin zapisano na wlocie do IOS, $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
R	uniwersalna stała gazowa, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
r_c	promień nieprzereagowanego ziarna, m
r_g	promień ziarna, m
R_p	promień cząstki sorbentu, m
rxn	reakcja (reakcja I-rzędowa), $\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$
S_{BET}	powierzchnia właściwa sorbentu, $\text{m}^2\cdot\text{kg}$
S_{total}	pole powierzchni wszystkich ziaren zdolnych do reakcji (nieprzereagowanych) w odniesieniu do całkowitej objętości wszystkich ziaren sorbentu, które znajdują się w układzie, m^{-1}
T	temperatura, K

t_{dust}	czasu trwania gromadzenia materiału stałego na powierzchni worków, s
t_L	czasem przepływu spalin przez reaktor, s
U	współczynnik przenikania ciepła, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
V_{bed}	objętość złoża, m^3
$V_{\text{dust_cake}}$	objętość pyłowej warstwy, m^3
V_g	objętość ziarna, m^3
V_{gaz}	objętość spalin w reaktorze, m^3
$V_{\text{material_total}}$	objętość badanej próbki materiału, m^3
$V_{\text{material_inertny}}$	objętość materiału inertnego w reaktorze, m^3
$V_{\text{material_stały}}$	objętość materiału stałego w reaktorze, m^3
V_p	objętość cząstki o średnicy sautera, m^3
V_{pi}	objętość cząstki o danej średnicy, m^3
$V_{\text{popiół_lotny}}$	objętość popiołu lotnego w reaktorze, m^3
$V_{\text{produkty poremakcyjne}}$	objętość produktów poremakcyjnych w reaktorze, m^3
V_{reaktor}	objętość reaktora, m^3
V_{sorbent}	objętość sorbentu w reaktorze, m^3
$V_{\text{zanieczyszczenia sorbentu}}$	objętość zanieczyszczeń sorbentu w reaktorze, m^3
W	masowe stężenie materiału stałego na powierzchni filtracyjnej worków, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$
w_i	prędkość gazu pomiędzy cząstkami materiału stałego, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$w_x / w_y / w_z$	prędkość płynu, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ za pomocą indeksu dolnego sprecyzowano w jakim kierunku prędkość jest rozpatrywana
X_{fibres}	grubości tkaniny filtracyjnej, m
X_s	współczynnik przereagowania sorbentu

Tabela 4 Spis symboli wykorzystanych w równaniach – część 2.

Oznaczenie	Opis
α_{cake}	opór pyłowej warstwy, odwrotność współczynnika przepuszczalności pyłowej warstwy, m^{-2}
α_{fibres}	opór tkaniny filtracyjnej, odwrotność współczynnika przepuszczalności tkaniny filtracyjnej, m^{-2}
α_m	opór pyłowej warstwy, odwrotność współczynnika przepuszczalności pyłowej warstwy, $\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$
γ_{axial}	osiowy współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
γ_{radial}	radiacyjny współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ε	porowatość rozpatrywanego ośrodka
ε_{bed}	porowatość złoża

$\varepsilon_{\text{cake}}$	porowatość pyłowej warstwy
ε_p	porowatość cząstki sorbentu
ε_{ms}	porowatość materiału stałego (udział materiału inertnego w całym materiale stałym)
η	lepkości dynamiczna spalin, Pa·s
ρ	gęstość spalin, kg·m ⁻³
τ	krętość ośrodka porowatego

1 Wstęp

W obliczu rosnących wymagań środowiskowych oraz regulacji prawnych dotyczących ochrony jakości powietrza, kluczowe staje się opracowanie i optymalizacja skutecznych metod redukcji emisji szkodliwych składników gazów spalinowych. Niniejsza praca doktorska koncentruje się na badaniu efektywności suchej metody usuwania zanieczyszczeń, takich jak chlorowodór (HCl), fluorowodór (HF) oraz ditlenek siarki (SO₂), z gazów spalinowych generowanych podczas procesu spalania w kotłach z Cyrkulacyjnym Złożem Fluidalnym (CFB).

Wykorzystanie wapna hydratyzowanego jako sorbentu w suchej metodzie wtrysku stanowi obiecujące podejście do kontroli emisji tych zanieczyszczeń. W połączeniu z systemami filtracji, takimi jak elektrofiltry i filtry workowe, ta metoda oferuje potencjał dla efektywnego zmniejszenia stężeń HCl, HF i SO₂ w gazach spalinowych.

Celem niniejszej pracy jest dogłębna analiza procesów zachodzących podczas adsorpcji kwasowych zanieczyszczeń przez sorbent wapniowy oraz ocena parametrów pracy filtra workowego. W pracy przedstawione zostaną również aspekty technologiczne i operacyjne związane z wdrażaniem tej metody w przemysłowych instalacjach spalania.

Praca skupia się na trzech głównych obszarach badawczych:

1. Charakterystyka procesów chemicznej sorpcji: badanie mechanizmów reakcji chemicznych pomiędzy kwasowymi zanieczyszczeniami a wapnem hydratyzowanym oraz wpływ warunków procesowych na skuteczność sorpcji.
2. Charakterystyka procesu filtracji: analiza parametrów pracy filtrów workowych podczas współpracy z systemem usuwania gazowych zanieczyszczeń z gazów spalinowych.
3. Aspekty projektowe: opracowanie programu pozwalającego na zaprojektowanie instalacji oczyszczania spalin przy uwzględnianiu parametrów pracy systemu wtrysku suchego sorbentu oraz filtra workowego, w celu znalezienia optymalnego rozwiązania dla współdziałających układów.

Znaczenie tej pracy wynika z potrzeby rozwijania nowoczesnych i efektywnych technologii oczyszczania spalin, które są kluczowe w kontekście zrównoważonego rozwoju energetyki oraz ochrony środowiska naturalnego. Wyniki badań mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia procesów chemicznej sorpcji i filtracji w aplikacjach przemysłowych, a także do opracowania bardziej efektywnych i ekonomicznych rozwiązań technologicznych dla przemysłu energetycznego.

1.1 Limity emisji w Polsce

W Polsce proces wprowadzania regulacji ograniczających emisję zanieczyszczeń z procesów przemysłowych, w tym energetycznego spalania, odbywał się etapami, będąc reakcją na rosnącą świadomość wpływu emisji na środowisko naturalne i zdrowie ludzi. W latach 80. XX wieku w Polsce zaczęto mówić o ekorozwoju, co zapoczątkowało erę nowej filozofii myślenia o środowisku i relacji człowiek – przyroda. W następstwie podjęto pierwsze kroki w kierunku regulacji oraz możliwości egzekwowania przepisów ochrony środowiska w Polsce, np. poprzez wprowadzenie Ustawy o Ochronie i Kształtowaniu Środowiska z 31 stycznia 1980, uchwalenie Rozporządzenia Rady Ministrów w Sprawie Ochrony Powietrza Atmosferycznego przed Zanieczyszczeniem z 30 września 1980, a także ustanowienie nowych organów państwowych jak Ministerstwo Ochrony Środowiska i Zasobów Naturalnych powołane w 1985 roku [1, 2]. Jednak zasadniczym punktem zwrotnym w kształtowaniu polskiej polityki środowiskowej było wejście Polski do Unii Europejskiej w 2004 roku pociągające za sobą konieczność dostosowania krajowego prawodawstwa do europejskich dyrektyw i standardów dotyczących ochrony środowiska [3].

Obecnie Dyrektywa 2010/75/EU nazywana Dyrektywą IED (z ang. Industrial Emissions Directive) jest podstawowym dokumentem prawnym Unii Europejskiej mającym na celu kontrolę i ograniczenie emisji zanieczyszczeń pochodzących z dużych instalacji przemysłowych, w tym z zakładów energetycznych [4]. Akt prawny został przyjęty w 2010 roku i jest wynikiem połączenia oraz aktualizacji kilku wcześniejszych dyrektyw, w tym Dyrektywy IPPC (z ang. Integrated Pollution Prevention and Control) czyli Dyrektywy 2008/1/WE oraz Dyrektywy LCPD (z ang. Large Combustion Plants Directive) czyli Dyrektywy 2001/80/WE. Uzupełnieniem Dyrektywy IED są konkluzje BAT, które stanowią kluczowy element w strategii Unii Europejskiej dotyczącej ograniczenia emisji zanieczyszczeń. Dyrektywa IED bezpośrednio odwołuje się do konkluzji BAT jako podstawy dla ustalania warunków operacyjnych i limitów emisji dla instalacji przemysłowych. W praktyce oznacza to, że instalacje przemysłowe muszą stosować technologie i praktyki zgodne z najnowszymi konkluzjami BAT, aby spełnić wymagania Dyrektywy IED.

Konkluzje BAT (z ang. Best Available Techniques) to opisy technologii lub wytyczne do prowadzenia procesów, które uznane są za najskuteczniejsze i ekonomicznie wykonalne w celu ograniczenia emisji i zanieczyszczeń z procesów przemysłowych, a także zawierają zakresy emisji, które można osiągnąć przy zastosowaniu opisywanych rozwiązań. Konkluzje są specyficzne dla każdego sektora przemysłowego i mogą obejmować szeroki zakres działań, od technologii kontroli zanieczyszczeń aż po metody efektywnego zarządzania energią i surowcami.

W XXI wieku istotnym elementem polityki energetycznej państw Unii Europejskiej, w tym Polski, jest kontynuowanie ograniczania zanieczyszczeń będących efektem procesów przemysłowych [5]. Przed akceptacją treści konkluzji BAT LCP z 31 lipca 2017 roku (aktualizacja 27 stycznia 2021) [6], wysiłki na rzecz poprawy jakości powietrza (na podstawie wytycznych Dyrektywy IED) skupiały się głównie na redukcji emisji dwutlenku siarki (SO_2), tlenków azotu (NO_x) i pyłów pochodzących z kotłów opalanych paliwami stałymi, takimi jak biomasa i węgiel. Emisje pozostałych szkodliwych substancji nie były w tym okresie regulowane prawnie. Kwasowe składniki spalin, takie jak chlorowodór (HCl) i fluorowodór (HF), były do tej pory ograniczane jedynie w instalacjach spalających lub współspalających odpady. Dlatego do sierpnia 2021 roku istniejące obiekty spalające paliwa stałe musiały zostać wyposażone w instalacje oczyszczania spalin pozwalające na usunięcie zanieczyszczeń, które wcześniej nie były limitowane lub zawnioskować o możliwość odstępstwa i ustalenie mniej restrykcyjnych limitów emisyjnych.

1.2 Emisje za kotłami z Cyrkulacyjnym Złożem Fluidalnym

Fluidyzacja jest zjawiskiem pozwalającym na uzyskanie przez złożo utworzone przez cząstki materiału stałego cech fizycznych charakterystycznych dla płynu. Siła oporu płynu (np. gazu), który przepływa pomiędzy cząstkami równoważy siły grawitacyjne oddziałujące na materiał stały. Cząstki stałe zostają od siebie oddzielone, ponieważ siły spójności są zbyt niskie, aby utrzymać ziarna blisko siebie, a niektóre z cząstek zostają wprowadzone w ruch, co powoduje ich przemieszanie.

Główną zaletą złoża w stanie fluidalnym jest ułatwienie prowadzenia procesów cieplnych, dyfuzyjnych i chemicznych. Dzięki rozbudowanej powierzchni kontaktu między fazami wynikającej z intensywnego mieszania, proces fluidyzacji tworzy optymalne warunki dla wymiany ciepła i masy. To sprawia, że fluidyzacja jest wykorzystywana w heterogenicznych procesach chemicznych odbywających się między ciałem stałym a płynem.

Fluidyzacja w Cyrkulacyjnym Złożu Fluidalnym (skrót CFB, z ang. Circulation Fluidized Bed) charakteryzuje się silnymi zawirowaniami oraz intensywnym przeciuprądowym mieszaniem ciał stałych, dzięki temu paliwo podawane do dolnej części komory spalania szybko i równomiernie miesza się z materiałem złoża. W komorze spalania CFB nie ma widocznego poziomu złoża, zamiast tego gęstość złoża zmniejsza się stopniowo wraz ze swoją wysokością [7, 8, 9].

Budowa kotła CFB zakłada występowanie zewnętrznej pętli cyrkulacyjnej składającej się z komory paleniskowej oraz odśrodkowego separatora cząstek stałych. Separator został zaprojektowany tak, aby zapewnić skuteczne oddzielanie cząstek materiału stałego od gorących gazów spalinowych, jego efektywność separacji pozwala na odseparowanie od gazów procesowych cząstek większych niż $60\text{ }\mu\text{m}$ z wydajnością 99,5%, a nawet wyższą [10]. Następnie cząstki stałe wychwycone w separatorze zwracane są przez niemechanicznie urządzenie uszczelniające z powrotem do komory spalania. W zewnętrznej pętli recyrkulacyjnej krąży materiał w tym niespalony węgiel oraz podawane do komory addytywy (np. tlenki wapnia) w celu bardziej efektywnego wykorzystania. Zwracane są również cząstki popiołu, które są potrzebne do utrzymania właściwego składu jak i jakości złoża.

Kotły CFB w większości przypadków nie mają problemów z dotrzymaniem limitów emisji zarówno SO_2 , jak i NO_x . Dlatego dotychczas jednostki te nie wymagały poza kotłowych metod usuwania zanieczyszczeń gazowych. W porównaniu do procesów spalania przeprowadzanych w kotłach pyłowych lub rusztowych, spalanie paliw w złożu fluidalnym jest możliwe w znacznie niższych temperaturach ($800 - 900^\circ\text{C}$), a co za tym idzie, emisje tlenków azotu zostają ograniczone. W złożu fluidalnym NO_x głównie powstają z azotu paliwowego, a NO_x termiczne są tworzone w znikomych ilościach (mniej niż 5%). Dodatkowo stopniowanie powietrza poprzez rozdział na powietrze pierwotne i wtórne, recyrkulacja spalin oraz wysoki stopień wymieszania gazów pozwala na pierwotne ograniczenie tlenków azotu [9, 11]. Ograniczenie tlenków azotu także może odbywać się przez stosowanie metod wtórnych np. poprzez wstrzykiwanie amoniaku lub mocznika do separatora odśrodkowego lub komory paleniskowej (w zależności od obciążenia kotła i warunków termicznych) [12].

Możliwość podawania do komory paleniskowej addytywów stanowi kolejną zaletę kotłów CFB. W przypadku spalania węgla wysoko zasiarzonych wychwyt tlenków siarki z gazów spalinowych może odbywać się bezpośrednio w komorze paleniskowej poprzez podawanie sorbentu alkalicznego. Najczęściej stosowanymi sorbentami są dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) lub kamień wapienny (CaCO_3), które po procesie kalcynacji, w formie CaO , łączą się z tlenkami siarki obniżając emisję SO_2 na wylocie z kotła [13]. Natomiast spalając biomasę lub odpady, najczęściej nie ma potrzeby stosowania sorbentu, ponieważ wymienione paliwa naturalnie zawierają związki wapnia. Dzięki intensywnym procesom mieszania, odpowiednim

temperaturom, wapno zawarte w paliwie łączy się z SO_2 i SO_3 , co przyczynia się do zmniejszenia emisji tlenków siarki za kotłem [14].

Tlenek wapnia, który całkowicie nie został wykorzystany w procesie redukcji tlenków siarki, częściowo reaguje z pozostałymi kwasowymi gazami, czyli HCl , HF . Z uwagi na warunki termiczne, proces reakcji chlorowodoru oraz fluorowodoru z tlenkiem wapnia w obrębie kotła zachodzi w ciągu konwekcyjnym [15]. Niska zawartość fluoru w polskich węglach oraz biomasie [16, 17], a także możliwość jego przereagowania w wyższych temperaturach [15], przyczynia się do niskich emisji HF za kotłem, często niższych od poziomów określonych w konkluzjach BAT. Z kolei uzyskanie akceptowalnych poziomów emisji HCl za kotłem jest znacznie trudniejsze. Oprócz konkurencji z HF o CaO , zaobserwowano istotnie wyższą zawartość chloru (do 1,0% suchej masy dla polskich węgli kamiennych) w paliwach stałych niż fluoru [16, 17, 18].

Opisane powyżej procesy redukcji zanieczyszczeń gazowych wskazują, że kotły CFB spalające paliwa stałe z dużym prawdopodobieństwem nie są w stanie spełnić wymagań dyrektywy IED, przy uwzględnieniu konkluzji BAT, w zakresie emisji chlorowodoru. Pozostałe zanieczyszczenia mogą być redukowane za pomocą metod wewnątrz kotłowych (dodawanie kamienia wapiennego, roztworu mocznika lub amoniaku) lub nie wymagają redukcji z powodu niskiej koncentracji w gazach spalinowych. Dalsza część tej pracy została przede wszystkim poświęcona procesowi redukcji chlorowodoru z gazów procesowych.

1.3 Usuwania emisji kwasowych gazów

Proces usuwania kwaśnych zanieczyszczeń gazowych, czyli tlenków siarki, chlorowodoru i fluorowodoru, powstałych w wyniku spalania, może być realizowany za pomocą wewnątrz- i zewnątrz- kotłowych metod. Zazwyczaj za kotłami z Cyrkulacyjnym Złożem Fluidalnym kwasowym gazem, który wymaga redukcji jest chlorowodór. Emisje fluorowodoru z uwagi na niskie zawartości fluoru w paliwie oraz redukcję w ciągu konwekcyjnym kotła zazwyczaj nie stanowią problemu. Z kolei tlenki siarki usuwane są jeszcze w obszarze komory paleniskowej poprzez dozowanie kamienia wapiennego. Metoda ta jest powszechnie stosowana w przypadku spalania lub współspalania węgla, jednak przy spalaniu mieszanek paliwowych, w których składzie nie ma węgla, redukcja związków siarki jest uzyskiwana poprzez reakcję ze związkami wapna znajdującymi się w paliwie. Ewentualnym problemem z osiągnięciem właściwych limitów emisyjnych może być niedostateczna zawartość wapna w stosunku do zawartości siarki lub występowanie związków wapniowych, które uniemożliwiają przeprowadzenie dalszych reakcji (związki wapnia z pierwiastkami, które powodują stabilność wiązań nawet w bardzo wysokich temperaturach) [10]. W takiej sytuacji wymagane jest zastosowanie metod poza-kotłowych nie tylko z uwagi na potrzebę usuwania chlorowodoru, ale także w celu redukcji tlenków siarki.

Metody poza-kotłowe bazujące na sorbentach alkalicznych systematyzowane są w zależności od stanu skupienia produktów poreakcyjnych. Wyróżniamy metody suche, gdzie produkt poreakcyjny ma formę suchego materiału stałego oraz metody mokre, z których uzyskany produkt poreakcyjny jest w formie uwodnionej. Dodatkowo jako rozwiązanie pośrednie stosowana jest metoda półsucha, która także pozwala na uzyskanie suchego materiału poreakcyjnego, ale do układu wtryskiwana jest woda. Dozowanie wody może być realizowane bezpośrednio do reaktora, ale także woda może służyć do uzyskania wodnej zawiesiny sorbentu, która podawana jest przez specjalnie zaprojektowane dysze. W metodzie półsuchej strumień podawanej wody jest tak dobrany, aby był w stanie całkowicie odparować zwiększając tym samym zawartość wilgoci znajdującej się w gazie procesowym [19].

Wadą metod półsuchych i mokrych jest wysoki koszt inwestycyjny (w porównaniu do metody suchej) oraz rozległa przestrzeń jaka jest wymagana pod zabudowę urządzeń, co stanowi szczególne utrudnienie w przypadku obiektów już istniejących, gdzie często brakuje miejsca na dodatkowe układy. Dodatkowo metody mokre cechują się wysoką konsumpcją wody, a odpady poreakcyjne są w stanie płynnym, co często stanowi problem w ich zagospodarowaniu i utylizacji. Należy jeszcze zwrócić uwagę na znaczną liczbę podsystemów wchodzących w skład bazującej na metodzie mokrej lub półsuchej instalacji oczyszczania spalin, które muszą działać równocześnie w celu spełnienia wymagań emisyjnych (metoda mokra: system magazynowania wody, system wtrysku wody, system przygotowania wodnego roztworu reagenta, system magazynowania wodnego roztworu reagenta, system wtrysku wodnego roztworu reagenta, system odprowadzania produktu poreakcyjnego, system recyrkulacji wody, itp. metoda półsucha: system magazynowania wody, system wtrysku wody, system magazynowania sorbentu, system wtrysku sorbentu, system przygotowania wodnej zawiesiny sorbentu, system recyrkulacji produktu poreakcyjnego, itp.), co ostatecznie może wpływać na zwiększone ryzyko niedotrzymania dyspozycyjności całego układu [10].

Natomiast metoda sucha wymaga silosu, jako zbiornika magazynowania sorbentu, urządzeń dozujących w celu odmierzania właściwego strumienia sorbentu oraz linii transportu pneumatycznego wyposażonej w dmuchawę, aby pokonać spadki ciśnienia w rurociągu, przez który przepływa mieszanina powietrza atmosferycznego oraz materiału stałego. Na końcu linii transportowej zamontowana jest lanca dozująca, którą wprowadza się do kanału spalin montując ją w odpowiednio przygotowanym króćcu wspawanym w ściankę kanału spalin. Im więcej zamontowanych lanc na kanale spalin tym lepsza dystrybucja materiału reakcyjnego

w gazach spalinowych, dlatego na linii transportowej często stosuje się rozdzielacze w postaci trójników, aby zwiększyć końcową liczbę rozgałęzień rurociągu a tym samym liczbę zasilanych lanc. Podsumowując, instalacja oczyszczania spalin bazująca na metodzie suchej (instalacja DSI, Dry Sorbent Injection) zbudowana jest z następujących podsystemów: systemu magazynowania sorbentu oraz systemu dozowania sorbentu. Dlatego instalacja DSI jest szczególnie opłacalna dla obecnie eksploatowanych obiektów ze względu na niewielkie nakłady inwestycyjne, szybki czas montażu i wykorzystanie niewielkiej powierzchni – instalacja może być dopasowana do istniejącego planu rozmieszczenia budynków i urządzeń [20, 21].

Proces usuwania zanieczyszczeń w instalacji DSI jest relatywnie prosty w porównaniu do pozostałych metod. Materiał reakcyjny, sorbent alkaliczny zostaje wtrysnięty za pomocą lanc dozujących do kanału gazów spalinowych, gdzie zachodzi proces reakcji z kwasowymi zanieczyszczeniami (SO_2 , SO_3 , HCl , HF). Następnie gazy procesowe obciążone materiałem stałym pochodzącym z procesu spalania, czyli popiołem lotnym oraz produktami poreakcyjnymi wpływają do urządzenia odpylającego, gdzie dochodzi do usunięcia cząstek stałych z układu.

1.3.1 Wybór typu stosowanego sorbentu

Za pomocą instalacji DSI mogą być dozowane sorbenty alkaliczne na bazie sody lub wapnia. W Polsce, na obiektach wyposażonych w kotły CFB preferowane są sorbenty wapniowe, ponieważ zastosowanie tego typu materiału reakcyjnego pozwala zachować niezmieniony kod odpadu spod urządzenia odpylającego, czyli 10 01 82 – Mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (metody suche i półsuche odsiarczania spalin oraz spalanie w złożu fluidalnym), co pozwala odprowadzać materiał poreakcyjny do tego samego silosu co pozostały popiół lotny (np. odprowadzany spod drugiego ciągu kotła). W pozostałych krajach Unii Europejskiej, jeżeli katalog odpadów nie został poszerzony w stosunku do Decyzji Komisji 2014/955/UE z 18 grudnia 2014, produkty poreakcyjne powstałe z uwagi na wtrysk sorbentów wapniowych będą mieć kod odpadu 10 01 05 – Stałe odpady z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych, natomiast popioły lotne będą miały osobny kod odpadu 10 01 01 – Popioły paleniskowe, żużle i pyły kotłowe (z wyłączeniem odpadów powstających w czasie spalania paliw płynnych). W odróżnieniu do sorbentów wapniowych dozowanie sorbentów sodowych powoduje znaczącą zmianę składu popiołu lotnego (zwiększenie zawartości rozpuszczalnych w wodzie części stałych, zwiększenie udziału metali ciężkich), co w konsekwencji uniemożliwia przechowywanie produktów poreakcyjnych na zwykłych składowiskach odpadów [22, 23].

Stosowanie sorbentów wapniowych, pomimo większego strumienia produktów poreakcyjnych niż przy stosowaniu sorbentów sodowych, co jest spowodowane większym wymaganym nadmiarem stechiometrycznym (czyli stosunkiem pomiędzy rzeczywistym dozowanym strumieniem sorbentu do układu a teoretycznym zapotrzebowaniem), jest rozwiązaniem tańszym (w porównaniu do rozwiązania w którym stosowane są sorbenty sodowe) z uwagi na niższy koszt samego sorbentu jak i utylizacji produktów pochodzących z reakcji z wapnem (co jest skutkiem składu chemicznego odpadów)*.

*) – Wniosek powstał na podstawie danych uzyskanych od firm zajmujących się dystrybucją materiałów reakcyjnych, opinii formułowanych przez klientów w zakresie kosztów możliwej utylizacji odpadów, a także informacji pochodzących z ewaluacji handlowo-technicznej ofert na systemy oczyszczania spalin w Polsce oraz w innych krajach Unii Europejskiej.

Ponieważ głównym celem instalacji usuwania kwasowych zanieczyszczeń gazowych za kotłami CFB jest kontrola wartości emisji HCl , to względem tego zanieczyszczenia jest istotne określenie typu sorbentu wapniowego, który cechuje się największą reaktywnością. W literaturze przedmiotu opisano wyniki z przeprowadzonych badań weryfikujących poziom

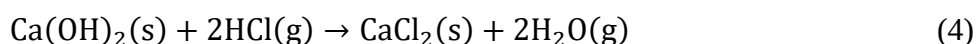
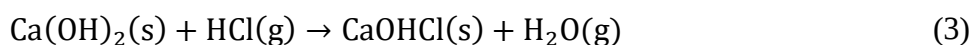
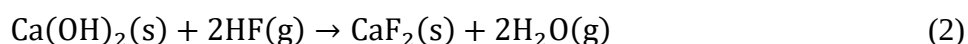
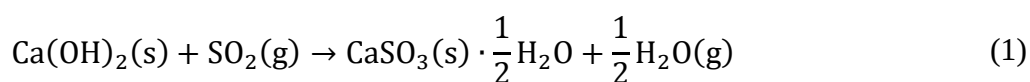
efektywności usuwania chlorowodoru z gazów spalinowych za pomocą różnych typów wapniowych sorbentów. Jozewicz i Gulett [24] analizowali stopień konwersji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz CaO po reakcji z HCl , test przeprowadzili dla obu materiałów w tych samych warunkach (gaz: N_2 , O_2 i HCl , okres czasowy: 60 sekund) w zakresie temperaturowym od 100°C do 600°C . Ostatecznie stwierdzili, że wodorotlenek wapnia we wszystkich punktach osiągnął wyższy stopień przereagowania niż tlenek wapnia. Inny badacz, Lao [25] w swojej pracy porównywał reaktywność trzech sorbentów wapniowych $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO oraz CaCO_3 względem chlorowodoru w zakresie temperaturowym od 600K do 1000K. Przeprowadzając badania w tych samych warunkach dla trzech typów sorbentów ustalił, że najwyższa wartość przereagowania sorbentu po tym samym okresie czasowym, dla temperatury 700K, została osiągnięta przez wodorotlenek wapnia i wynosiła 75,5%, natomiast najniższa przez węglan wapnia (konwersja CaCO_3 wynosiła 40%). Jednak, po zmianie warunków temperaturowych testu – podniesienie temperatury do 800K, najwyższy stopień utylizacji wynoszący 65% osiągnął tlenek wapnia, a wartość przereagowania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w temperaturze 800K była niższa i wynosiła 58%. Opisane obserwacje są zbieżne z wynikami przedstawionymi przez Weinell et al. [26], który badając reakcje pomiędzy HCl a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w zakresie temperaturowym od 100°C do 600°C także stwierdził występowania temperaturowego punktu granicznego. Powyżej i poniżej granicznej wartości temperatury wynoszącej 500°C efektywność reakcji malała. Także wyniki z przeprowadzonych testów przez Jozewicz i Gulett [24] wskazują, że najwyższy stopień konwersji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ osiągnięto w temperaturze 500°C (około 70%).

Na podstawie powyższych informacji został sformułowany wniosek, że w zależności o wartości temperatury w jakiej będzie zachodzić reakcja pomiędzy HCl a materiałem reakcyjnym preferowany jest inny rodzaj sorbentu wapniowego. Jeżeli reakcja będzie przebiegać w gazach spalinowych do temperatury 325°C – 425°C (wartości określone przez Lao [25]) lub 500°C (wartość wskazana na podstawie badań przeprowadzonych przez Weinell et al. [26] oraz Jozewicz i Gulett [24]) to większą reaktywność w stosunku do kwasowego zanieczyszczenia ma $\text{Ca}(\text{OH})_2$, natomiast w medium o wyższych wartościach temperatur faworyzowany jest tlenek wapnia.

Pomimo występujących rozbieżności podawanych przez źródła literaturowe, tzn. różne wartości optymalnego punktu temperaturowego oraz brak jednoznacznego potwierdzenia, że w wyższych temperaturach ($> 500^\circ\text{C}$) dalej reakcja pomiędzy HCl a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cechuje się wyższą efektywnością niż reakcja HCl z CaO , w badaniach opisanych w tej pracy zastosowano wapno hydratyzowane. Ponieważ w warunkach temperaturowych występujących za kotłem CFB (zakres od 120°C do 160°C), lub w drugim ciągu kotła, przed podgrzewaczem powietrza (temperatury do 350°C) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zapewnia wysoką skuteczność usuwania HCl w porównaniu z innymi sorbentami wapniowymi, tzn. CaO lub CaCO_3 .

1.3.2 Skład chemiczny produktów poreakcyjnych

Reakcje wodorotlenku wapnia z zanieczyszczeniami obecnymi w spalinach przebiegają następująco:



Produkt reakcji wapna hydratyzowanego z chlorowodorem był przedmiotem wielu badań laboratoryjnych mających na celu jednoznaczne określenie jego formy chemicznej. Występowanie obu form produktu jednocześnie $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i CaOHCl w zakresie temperatur od 100°C do 600°C opisali Jozewicz i Gullett [27]. Natomiast Allal et al. [28], badając produkt poreakcyjny w zależności od czasu jego przebywania w układzie w temperaturze 250°C , wykrył obecność jedynie CaOHCl . Inni badacze prowadzący badania w środowisku o temperaturze od 120°C do 220°C również w większości wykrywali CaOHCl w produkcie z reakcji [29, 30, 31, 32], natomiast $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lub/ oraz CaCl_2 znajdowano głównie w przypadku prowadzenia badań w temperaturze wyższej niż 500°C [33]. Przedstawione dane literaturowe wskazują, że ostateczny skład chemiczny produktu z reakcji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i HCl zależy od temperatury medium, w którym prowadzono proces. Do dalszych obliczeń przyjęto, że w przypadku dozowania sorbentu do gazów spalinowych o temperaturze $\leq 350^\circ\text{C}$, wykorzystana zostanie zależność podana w równaniu (3).

1.3.3 Jednoczesne usuwanie SO_2 i HCl

Podczas stosowania metody DSI, udział poszczególnych zanieczyszczeń w spalinach, szczególnie SO_2 i HCl , powinien być dokładnie przeanalizowany. Pomimo głównego nacisku na redukcję stężeń chlorowodoru w gazach spalinowych za kotłami CFB, często konieczne jest również obniżenie stężeń ditlenku siarki, zwłaszcza przy spalaniu lub współspalaniu biomasy i/lub odpadów komunalnych bądź poprodukcyjnych. Taka potrzeba występuje, gdy zawartość wapnia dostępnego w paliwie jest niska w stosunku do zawartości siarki lub gdy związki wapniowe nie pozwalają na efektywne wykorzystanie Ca do reakcji z SO_2 . Analiza jest również konieczna w sytuacji, gdy limity emisji SO_2 są na tyle wysokie, że dalsze procesy redukcyjne nie są wymagane. Ponieważ występują różnice w reaktywności kwasowych zanieczyszczeń determinujące kolejność reakcji oraz literatura dokumentuje wpływ poziomów stężeń HCl i SO_2 na ich efektywność usuwania z gazów za pomocą sorbentów wapniowych (co opisano poniżej).

Z uwagi na niższą reaktywność cząsteczek SO_2 niż HCl z sorbentem wapniowym, kontrola emisji dwutlenku siarki wiąże się ze zwiększeniem konsumpcji sorbentu w porównaniu do procesu głównie ukierunkowanego na redukcję emisji chlorowodoru [34, 35]. A w zakresie temperatur spalin $120^\circ\text{C} - 160^\circ\text{C}$ dla wodorotlenku wapnia szybkość reakcji maleje w następującym szeregu [35]:



Zgodnie z opublikowanymi danymi, stężenie SO_2 na wlocie do instalacji oczyszczania spalin ma niewielki wpływ na reakcje pomiędzy HCl a wapnem hydratyzowanym [36]. Natomiast wartość stężenia HCl na wlocie do instalacji wpływa na zdolność do redukcji emisji SO_2 ze spalin. W procesie reakcji dwutlenku siarki z wapnem hydratyzowanym (lub tlenkiem wapnia) powstają produkty o dużym oporze dyfuzyjnym (CaSO_4), powodujące niemożliwość wykorzystania materiału reakcyjnego przykrytego pod warstwą produktu poreakcyjnego (produkty blokują pory, co powoduje przedwczesne zakończenie reakcji) [31, 37]. W warunkach, gdy chlorowodor występuje jednocześnie z ditlenkiem siarki w gazach, HCl reaguje z $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tworząc CaCl_2 i ostatecznie wzrasta stopień wykorzystania sorbentu. Natomiast gdy stężenie chlorowodoru w spalinach jest stosunkowo wysokie obserwuje się negatywny wpływ jego obecności na usuwanie SO_2 z gazów [36, 38, 39].

Podsumowując jedynie zawartość stężenia HCl ma wpływ na efektywność procesu reakcji SO_2 z wodorotlenkiem wapna. Jednak, jeśli sorbent zostaje wystawiony na działanie obu kwasowych gazów autorzy raportują, że występuje pseudo równowaga pomiędzy zawartościami produktów poreakcyjnych, tzn. CaOHCl i CaSO_3 [36]. Z tego powodu zasadne wydaje się pytanie czy występuje wzajemny wpływ pomiędzy SO_2 a HCl . Pomimo poszukiwań

autorce nie udało się znaleźć literatury naukowej, w której zawarto informacja na temat występowania wzajemnej korelacji pomiędzy stopniem usuwania SO_2 i HCl ze spalin, na skutek reakcji wymienionych zanieczyszczeń z wapnem hydratyzowanym. Kierując się tym faktem temat ten będzie rozwijany w dalszej części tej pracy.

1.3.4 Nadmiar stechiometryczny

Termin "nadmiar stechiometryczny", czyli stosunek pomiędzy strumieniem dozowanego do układu wapna hydratyzowanego a teoretycznym zapotrzebowaniem na materiał reakcyjny (obliczonym na podstawie stężeń wlotowych zanieczyszczeń), jest często używany w kontekście badań przeprowadzanych na obiektach przemysłowych [40, 41, 42]. Producenci sorbentów często korzystają z tej definicji, prezentując wykresy zależności pomiędzy nadmiarem stechiometrycznym a procentowym stopniem usuwania zanieczyszczeń [43, 44, 45, 46].

Z danych przedstawionych przez autorów [41, 43] wynika, że aby uzyskać odpowiednie redukcje chlorowodoru lub ditlenku siarki, wystarczy wtrysnąć do układu sorbent odpowiadający nadmiarowi stechiometrycznemu wskazanemu na wykresie. Warto jednak zauważyć, że autorzy tych materiałów często są związani z firmami sprzedającymi badane sorbenty, co może prowadzić do prezentacji wyników w sposób korzystny dla produktu, ale niekoniecznie jednoznaczny. Doświadczenie autorki, zdobyte m.in. w trakcie pisania tej pracy oraz także poprzez wymianę informacji z klientami, którzy testowali dany materiał reakcyjny na swoich obiektach (co jest udokumentowane raportami i ekspertyzami), wskazuje, że wartości nadmiaru stechiometrycznego podawane przez firmy sprzedające sorbenty często są niższe niż te uzyskiwane podczas badań przeprowadzonych przez użytkowników końcowych. Prawdopodobną przyczyną jest brak określenia wszystkich parametrów procesu reakcji jak np. wartości stężenia zanieczyszczenia na wlocie do instalacji.

Inną grupą autorów są firmy, które wykonały badania i wiedzą w jaki sposób użytkować i projektować instalacje bazujące na wtrysku suchego sorbentu, jednak z uwagi na interes ekonomiczny firmy wydawane artykuły są traktowane jedynie jako reklama wiedzy i doświadczenia danej firmy. Dlatego w materiałach często nie ma ujawnionych żadnych danych na osiach prezentowanych wykresów [40].

Trzecia grupa autorów [47] zazwyczaj podaje wartości nadmiaru stechiometrycznego w formie zakresów, bez uwzględnienia stopni redukcji, stężeń zanieczyszczeń na wlocie i wylocie z instalacji czy temperatur. Te dane mają charakter poglądowy, ale brak kompletności informacji sprawia, że w praktyce często konieczne jest znaczne przekroczenie sugerowanych wartości nadmiaru stechiometrycznego, aby osiągnąć właściwe wartości emisji (zgodne np. z konkluzjami BAT), co obniża zaufanie do tych materiałów.

Podsumowując, prezentowane materiały często cechują się niekompletnością danych, co powoduje, że ich zgodność z wynikami uzyskanymi podczas prób odtworzenia eksperymentów jest niska. W związku z powyższym, stosowanie zależności pomiędzy nadmiarem stechiometrycznym a procentową redukcją zanieczyszczeń gazowych do obliczania konsumpcji sorbentu może prowadzić do dużych błędów względem wartości rzeczywistych. Niemniej jednak, znajomość poprawnych charakterystyk może umożliwić szybkie oszacowanie wymaganego strumienia sorbentu bez konieczności przeprowadzania skomplikowanych obliczeń. Dlatego autorka w dalszej części pracy planuje rozwijać ten temat, w tym zweryfikować, czy rzeczywiście korelacja pomiędzy wartościami nadmiarów stechiometrycznych a procentowymi wartościami redukcji kwasowych gazów tworzy jedną, wspólną charakterystykę, niezależnie od stężeń początkowych i końcowych substratów.

1.3.5 Modelowanie procesu kinetyki reakcji

Sprawdzonym sposobem na określenie wymaganej konsumpcji sorbentu jest przeprowadzenie obliczeń zgodnie z zasadami kinetyki reakcji, poprzez implementację odpowiednich wzorów i zależności. W tym celu wykorzystuje się modele służące do odwzorowania badanych zjawisk.

W analizie procesów chemicznych zachodzących w układach heterogenicznych, takich jak reakcje w reaktorach wielofazowych czy procesy przenikania masy i ciepła, mogą być stosowane modele pseudo-homogeniczne. W tego typu układach reagują ze sobą substancje będące w różnych fazach skupienia (np. ciało stałe – gaz), jednak w modelach pseudo-homogenicznych przyjmuje się uproszczenia, które umożliwiają traktowanie układu jako jednofazowego (homogenicznego) z punktu widzenia opisu matematycznego. Modele pseudo-homogeniczne zakładają, że zmiany stężeń wynikają zarówno z procesów reakcji, jak i transportu masy, ale nie uwzględniają skomplikowanych interakcji między różnymi fazami.

W celu rozszerzenia modelu obliczeniowego i dokładniejszego odwzorowania zjawisk zachodzących na powierzchni cząstki sorbentu stosowane są dodatkowe równania. Proces heterogenicznej reakcji pomiędzy sorbentem a chlorowodorem może być odzwierciedlony za pomocą poniższych modeli [48]:

- model konwersji progresywnej / model reakcji ciągłej,
- model kurczącego się, nieprzereagowanego rdzenia.

Najczęściej do odwzorowania procesu reakcji pomiędzy kwasowymi gazami a wapnem hydratyzowanym implementowany jest model kurczącego się nieprzereagowanego rdzenia (ang. not reacted shrinking-core model), który został opracowany przez Yagi i Kunii [48].

W zależności od typu zachodzącej niekatalitycznej reakcji pomiędzy ciałem stałym a gazem pojawiają się produkty poreakcyjne w postaci tylko ciała stałego (np. w wyniku reakcji tlenku wapnia z tlenem i ditlenkiem siarki) lub tylko fazy gazowej (np. w wyniku reakcji utleniania węgla w tlenie) albo równocześnie ciała stałego i fazy gazowej (np. w wyniku reakcji wodorotlenku wapnia i kwasowych gazów). Jeżeli produkty poreakcyjne nie występują w postaci ciała stałego wymiary cząstki reagenta po reakcji ulegają zmniejszeniu [48]. Jednak niekiedy w wyniku zachodzących procesów w samym reaktorze nie można potwierdzić występowania poreakcyjnej fazy stałej na powierzchni cząstki sorbentu pomimo, że zapis procesu reakcji potwierdza występowanie produktów poreakcyjnych w postaci ciała stałego. Opisana sytuacja często zdarza się w reaktorach o złożu fluidalnym, gdzie występuje silna turbulentność złoża, która powoduje występowanie mechanicznego tarcia pomiędzy cząstkami materiału stałego, co w efekcie powoduje usunięcie produktów poreakcyjnych z powierzchni cząstek sorbentu [49].

W tej pracy, taka sytuacja nie jest rozważana, ponieważ w badanych reaktorach cząstki stałe albo zostają zawieszone w strumieniu gazów (proces zachodzący w kanale gazów spalinowych) albo osiadają na powierzchni tkaniny filtracyjnej i tworzą stałe złożo. Dodatkowo w celu weryfikacji założeń, przeprowadzono analizy rozkładu ziarnowego cząstek sorbentu oraz produktów poreakcyjnych (dla obiektu A, z uwagi, że główne obciążenie pyłem było wynikiem wtrysku sorbentu, a udział masowy popiołu lotnego stanowił poniżej 5% w produkcie poreakcyjnym, co opisano w dalszych rozdziałach), w wyniku których zauważono nieznaczne zwiększenie wymiarów cząstek materiału poreakcyjnego (w rozdziale 8, Rysunek 114, Rysunek 115). Dlatego do procesu modelowania w tej pracy założono, że wielkość cząstek materiału reakcyjnego pozostaje niezmienna, ale udział nieprzereagowanego sorbentu ulega zmniejszeniu. Model z takimi założeniami jest powszechnie wykorzystywany przez wielu badaczy reakcji pomiędzy HCl lub/i SO₂ a sorbentami wapniowymi jeżeli reakcja zachodzi w kanale spalin lub w stałym złożu, np. Weinell et al. [26], Chisholm et al. [36], Fonseca et al. [50, 51], Wang et al. [52], Uchida et al. [53].

Stosując model kurczącego się, nieprzereagowanego rdzenia dla reakcji, której produkty poreakcyjne są w postaci ciała stałego i fazy gazowej, analizowana cząstka nie zmienia swojej wielkości, jej zewnętrzne parametry geometryczne pozostają stałe, natomiast reakcja chemiczna powoduje zmniejszenie udziału materiału reakcyjnego cząstki i zastąpienie go produktem poreakcyjnym nazywanym ogólnie popiołem (z ang. ash). Obszar cząstki zdolny do reakcji jest nazywany rdzeniem (z ang. core), który ulega redukcji równocześnie z postępującym czasem reakcji chemicznej. Modelowany proces opisywany jest przez pięć (5) głównych kroków:

- Krok nr 1. Gazowy reaktant A dyfunduje przez zewnętrzną cienką warstwę (z ang. film), która otacza całą cząstkę stałą,
- Krok nr 2. Dyfuzja substratu gazowego A przez warstwę popiołu (produktu poreakcyjnego), która jest na powierzchni nieprzereagowanego materiału – rdzenia,
- Krok nr 3. Reakcja pomiędzy reaktantem a reagentem (gazem a cząstką stałą) na powierzchni rdzenia,
- Krok nr 4. Gazowy produkt poreakcyjny P dyfunduje przez warstwę popiołu,
- Krok nr 5. Dyfuzja gazowego produktu poreakcyjnego P przez zewnętrzną warstwę do otoczenia.

Opisane w powyższych krokach procesy zachodzą z różną prędkością uzależnioną od współczynnika oporu, którego wartość jest wynikiem z funkcji wpływu wielu czynników jak temperatura, geometria cząstki, typ reaktanta, itp. Natomiast sama efektywność reakcji chemicznej jest uzależniona od procesu, który ma najwyższą oporność, czyli do swojego zakończenia wymaga najdłuższego okresu czasowego.

Cząstki sorbentu używanego do redukcji kwasowych zanieczyszczeń gazowych mają strukturę porowatą i cechują się rozwiniętą powierzchnią właściwą. Do odzwierciedlenia budowy cząstki sorbentu można zastosować model losowych porów (z ang. random pore model), gdzie przy obliczeniach uwzględnia się wymiary oraz kształt porów, które zmieniają się w czasie trwania reakcji, lub znacznie prostszy model ziarnowy. Z uwagi na skomplikowanie, a dodatkowo wymóg dokładnego poznania wewnętrznej struktury porowatej cząstki, model losowych porów nie jest często stosowany.

Według literatury przedmiotu [54, 55, 56, 27] do odwzorowania zjawisk zachodzących podczas reakcji pomiędzy HCl lub SO₂ a porowatym sorbentem wapniowym najczęściej wykorzystywany jest model ziarnowy (z ang. grain model) opracowany przez Szekely, Evans i Sohn [57], który zakłada, że jedna cząstka sorbentu jest zbudowana z dużej liczby ziaren o nieporowatej strukturze. Reakcja chemiczna ziarna reagenta z reaktantem gazowym jest analizowana indywidualnie, według modelu kurczącego się nieprzereagowanego rdzenia. Proces reakcji pojedynczego ziarna jest opisany w poniższych krokach:

- Krok nr 1. Zewnątrz transport masy gazowego reaktanta A (proces dyfuzji) pomiędzy otoczeniem a zewnętrzną warstwą cząstki sorbentu,
- Krok nr 2. Przemieszczanie cząstek gazowego reaktanta w porach cząstki sorbentu (dyfuzja przez pory),
- Krok nr.3 Proces reakcji chemicznej zgodny z modelem kurczącego się nieprzereagowanego rdzenia, przy uwzględnieniu adsorpcji gazowego substratu i desorpcji gazowego produktu poreakcyjnego,
- Krok nr 4. Gazowy produkt poreakcyjny dyfunduje przez pory sorbentu (przestrzenie pomiędzy ziarnami) w kierunku otoczenia,
- Krok nr 5. Transport masy (dyfuzja) gazowego produktu poreakcyjnego do otoczenia.

Całkowity czas wymagany na przereagowanie cząstki reagenta jest sumą czasów wszystkich procesów (inaczej kroków reakcji) opisanych powyżej. Im niższy współczynnik oporu danego

procesu tym czas zachodzenia analizowanego zjawiska trwa krócej, a w efekcie w mniejszym stopniu wpływa na całkowitą kinetykę reakcji. W celu określenia jaki proces jest kluczowy w danych warunkach (wymaga najdłuższego okresu czasowego) należy rozważyć każdy z opisanych kroków.

Badania przeprowadzane na obiektach przemysłowych, prezentowane w literaturze, najczęściej są podsumowywane za pomocą uzyskanych wartości nadmiarów stechiometrycznych skorelowanych z procentowymi redukcjami zanieczyszczeń w gazach [40, 41, 42]. Autorzy (we wskazanych pozycjach) nie przeprowadzali weryfikacji poprawności działania modeli obliczeniowych opartych na kinetyce reakcji, w tym także nie sprawdzali założeń do tych modeli, np. poprzez obliczenie energii aktywacji. Dlatego wyznaczenie wartości parametrów charakteryzujących proces reakcji na podstawie zebranych danych w czasie badań eksperymentalnych stanowi istotny punkt opisany w niniejszej pracy.

Natomiast głównym celem prac prowadzonych w ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy” było opracowanie programu, który umożliwi równoczesne obliczanie wymaganej konsumpcji sorbentu zarówno w przypadku, gdy reakcja zachodzi w kanale spalin, jak i gdy jest kontynuowana na workach filtra workowego.

1.4 Usuwanie emisji zapylenia

Obniżanie dopuszczalnych limitów zanieczyszczeń pochodzących z obiektów energetycznych wymaga wyposażenia jednostek kotłowych w urządzenia odpylające, które nie tylko pozwalają na osiągnięcie niskich limitów emisji cząstek stałych, takich jak popioły lotne lub metale ciężkie, ale dodatkowo zwiększają efektywność wykorzystania systemów do usuwania emisji gazowych. Optymalnym rozwiązaniem pozwalającym na realizację powyższych założeń, jest wykorzystanie techniki filtracyjnej polegającej na przepływie zapyłonego gazu spalinowego poprzez porowaty element filtrujący - worki filtracyjne. Na powierzchni worków, spaliny pozostawiają cząstki pyłu tworzące tak zwaną pyłową warstwę filtracyjną, która dodatkowo poprawia sprawność procesu odpylania.

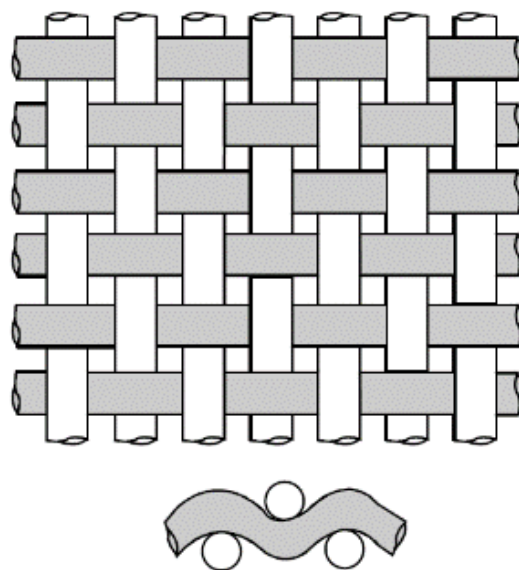
Konfiguracja filtra workowego z instalacją wtrysku suchego, zwiększa efektywność wykorzystania sorbentów poprzez wydłużenie kontaktu pomiędzy zanieczyszczeniami gazowymi a materiałem wtrysniętym przed urządzeniem odpylającym. Wprowadzone do kanału spalin sorbenty osiadają na workach wraz z innymi cząstkami stałymi, tworząc porowatą warstwę, przez którą przepływają spaliny.

Ponieważ głównym celem pracy doktorskiej było opracowanie programu obliczeniowego umożliwiającego określenie najważniejszych parametrów pracy instalacji oczyszczania spalin, nie może zabraknąć części poświęconej urządzeniu odpylającemu, jakim jest filtr workowy. W rozdziale opisano główne czynniki uwzględniane w procesie projektowania filtra workowego. Natomiast w kolejnych rozdziałach pracy skupiono się na dalszej analizie wymienionych parametrów, tzn. porowatości oraz przepuszczalności warstwy filtracyjnej.

1.4.1 Worki filtracyjne

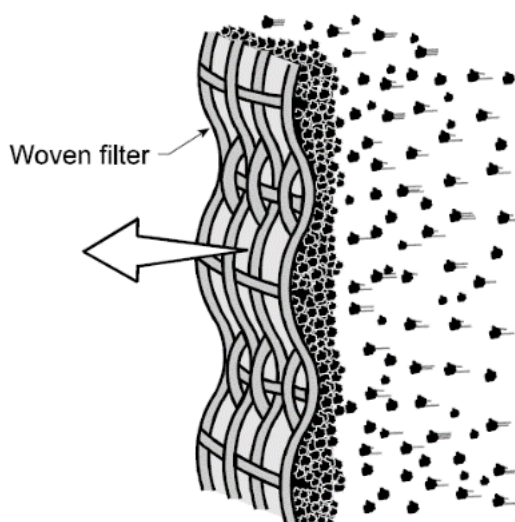
Najważniejszymi elementami filtra workowego są worki filtracyjne (materiałowe), na których osiada materiał stały. Worki materiałowe w zależności od zastosowanych materiałów dzielą się na dwie (2) główne grupy: worki z materiałów tkanych o równomiernej, z góry określonej strukturze i worki z materiałów nietkanych o nieregularnej strukturze. W praktyce większość worków jest częściowo lub całkowicie wykonana z materiałów tkanych, ponieważ nawet przy zastosowaniu drugiej grupy materiałów stosuje się podstawę/rusztowanie zwane tkaniną nośną [58].

Splot włókien z materiałów tkanych zależy od ich zastosowania, ich ułożenie wpływa na zdolność wychwytu cząstek pyłu, ale też na efektywności czyszczenia worków. Zastosowanie splotu w kształcie szachownicy, który zarazem jest najprostszym wzorem, zapewnia najefektywniejszy wychwyt cząstek, jeżeli jego struktura jest zwarta (ciasny splot). Materiał uszyty w ten sposób jest najbardziej szczelny przy porównaniu do innych splotów. Jednak z drugiej strony generuje stosunkowo (do innych typów splotów) duże spadki ciśnienia oraz jest podatny na tzn. „oślepienie”, czyli stan, w którym cząstki osiadłe na materiale nie są możliwe do usunięcia w czasie procesu czyszczenia, a ich zwartość powoduje niemożliwość przepłynięcia gazu w tych obszarach. Poniżej na rysunku (Rysunek 1) przedstawiono najprostszą strukturę materiału, gdzie włókna tworzą szachownicę [59].



Rysunek 1 Materiał tkany - splot w kształcie szachownicy [59].

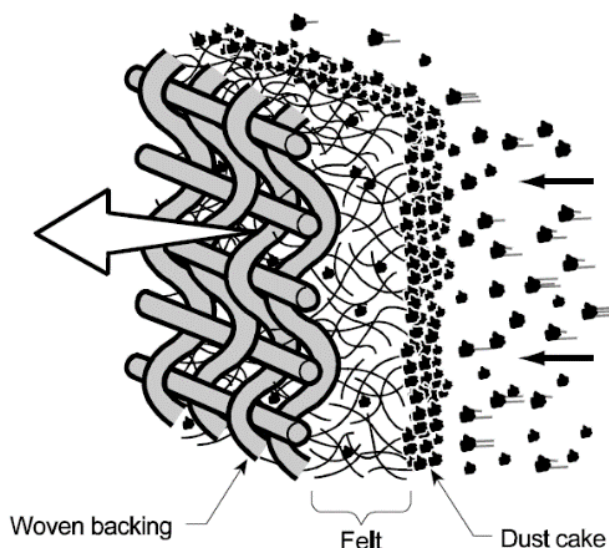
W przypadku tego typu materiału worek nie jest „prawdziwą” powierzchnią filtracyjną, a jest nią pyłowa warstwa. Na początku procesu filtracji włókna wyłapują większe cząstki, które zamykają wolne przestrzenie, nie pozwalając na ucieczkę drobnych cząstek. Drobin pyłu narastają na powierzchni worka i dopiero po utworzeniu pyłowej warstwy filtracyjnej zachodzi efektywny proces odpylania (Rysunek 2). Jednak po uzyskaniu wysokiej masowej koncentracji pyłu, z uwagi na generowany wysoki spadek ciśnienia, worek zostaje oczyszczony. Zaraz po procesie czyszczenia efektywność wychwytu cząstek znowu jest niska aż do momentu ponownego utworzenia pyłowej warstwy [58].



Rysunek 2 Proces filtracji na materiale tkanym [59].

Grupa materiałów nietkanych dodatkowo dzieli się na materiały filcowe i membranowe. Materiał filcowy (filc igłowany) tworzony jest przez rozłożone losowo włókna, które są przymocowywane do tkaniny nośnej za pomocą wiązań chemicznych, cieplnych itp. Natomiast materiał membranowy to cienka, porowata warstwa polifluorowęglowodorów połączona z tkaniną nośną lub nakładana na powierzchnię materiałów filcowych. Proces czyszczenia worków z materiałów nietkany wymaga działania większych sił, dlatego powszechnie ten typ

materiału stosuje się na worki w filtrach czyszczonych sprężonym powietrzem [60]. Poniżej na rysunku (Rysunek 3) przedstawiono proces filtracji na materiale nietkanym.



Rysunek 3 Proces filtracji na materiale nietkanym [59].

W przypadku materiałów nietkanych obserwuje się mniejszą zależność pomiędzy efektywnością wychwytywania cząstek, a utworzoną na nich warstwą pyłową w stosunku do poprzedniej grupy materiałów. Jednak należy podkreślić, że ich efektywność odpylania także rośnie wraz z koncentracją cząstek w ich wnętrzu i/lub na ich powierzchni [61, 62].

Kolejną cechą charakterystyczną worków, która wpływa na sposób formowania i strukturę pyłowej warstwy filtracyjnej jest obróbka powierzchniowa. Zabieg ten, stosowany jest w celu poprawy sprawności wychwytu cząstek oraz zapewnienia stabilności mechanicznej i wymiarowej worków. Pomimo, że wyróżnianych jest wiele typów obróbki powierzchniowej, poniżej zostały opisane tylko te, które są najpowszechniej stosowane oraz według autora tego opracowania, mają największy wpływ na relacje: materiał worka – cząstki popiołu.

Podstawowym typem obróbki materiału jest termostabilizowanie, które zapewnia niezmiennosc wymiarów włókien. Zabieg jest stosowany do każdego rodzaju worka, który będzie pracował w temperaturze wyższej niż temperatura otoczenia. Kolejnym typem obróbki jest kalandrowanie. Jego skutkiem jest wygładzona powierzchnia materiału i zmniejszenie przepuszczalności gazu, wzrost stabilności wymiarowej oraz wydłużenie żywotności worka. W czasie obróbki na powierzchnię worka może być dodatkowo nakładana membrana, której zadaniem jest ułatwienie procesu czyszczenia worków oraz zapobieganie wnikania pyłu do wnętrza materiału. Dodatkowo niska porowatość membrany, znacząco podnosi sprawność wyłapywania drobnych cząstek. Innym typem obróbki, który zapewnia wysoką skuteczność odpylania jest mikrofaza, która polega na wprowadzeniu do struktury materiału włókien o bardzo małych średnicach. Skutkiem jest zwiększenie masy materiału na jednostkę powierzchni, co wpływa na zmniejszenie zdolności przepuszczania gazu przez materiał worka i w następstwie zwiększa efektywność wychwytu cząstek [60].

1.4.2 Proces filtracji

Generalnie praca filtra workowego podzielona jest w sposób ciągły na dwa główne etapy – gromadzenie cząstek i ich usuwanie. Zbierany materiał na powierzchni worków zwiększa opory przepływu powodując coraz większe spadki ciśnienia przepływającego gazu. Po osiągnięciu ustalonej różnicy ciśnień, pomiędzy stroną zapyloną a czystą, materiał stały zostaje usunięty z powierzchni worka.

Natomiast sam proces odpylania gazów na workach filtracyjnych składa się z trzech etapów. Pierwszy etap obejmuje wychwyt cząstek przez czyste, nie mające wcześniej kontaktu z zapyłonym medium, włókna materiału filtracyjnego. Teoretycznie, pierwsza część procesu odpylania trwa, aż do wychwycenia pierwszej cząstki, jednak w praktyce zakłada się, że trwa do momentu, gdy nie zostanie zaobserwowana zmiana spadku ciśnienia i sprawności separacji.

Kolejny, drugi etap charakteryzuje filtrację wewnętrzną, zachodzącą wewnątrz materiału filtracyjnego. W tym przypadku wychwyt cząstek jest realizowany zarówno poprzez czyste oraz już zanieczyszczone pyłem włókna. Obserwowany jest wzrost efektywności separacji oraz zwiększenie różnicy ciśnień pomiędzy stroną czystą a zapyłoną gazu. W pobliżu włókien obciążonych pyłem, ze względu na zmianę ich kształtu, przebieg linii strumienia gazu ulega zniekształceniu. Końcową granicę etapu wyznacza zakończenie penetracji cząstek w głąb materiału i rozpoczęcie tworzenia pyłowej warstwy na powierzchni tkaniny.

Ostatni etap zachodzi na zewnątrz worka, na jego powierzchni i nazywany jest filtracją powierzchniową. Cząstki stałe kumulują się na powierzchni tkaniny tworząc pyłową porowatą warstwę, której wielkość porów odpowiada wielkości wychwytywanych cząstek. W tym etapie przechwytywane są cząstki niezależnie od swojej wielkości, a spadek ciśnienia rośnie liniowo. W przypadku filtrów stosowanych do procesu oczyszczania spalin wystąpienie wszystkich trzech (3) etapów jest możliwe tylko w sytuacji pracy urządzenia z nowymi, niezapyłonymi workami filtracyjnymi [62].

W celu określenia parametrów dla pyłowej warstwy filtracyjnej, przeprowadzane są badania w warunkach laboratoryjnych, przemysłowych oraz przy wykorzystaniu programów bazujących na matematyce numerycznej [63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70]. Wiedza na temat struktury i tworzenia pyłowej warstwy cały czas jest rozwijana, niemniej jednak, uzyskane do tej pory wyniki pozwalają na określenie jakie czynniki i w jaki sposób oddziałują na charakterystykę warstwy.

Działanie sił adhezji powoduje, że cząstki niesione przez strumień gazu, osiadają na pyłowej warstwie filtracyjnej lub na włóknach worka. Wyróżnione są trzy rodzaje oddziaływania wzajemnego pomiędzy cząstkami oraz cząstkami a materiałem worka – siły elektrostatyczne, napięcia powierzchniowego oraz van der Waalsa. W przypadku filtra workowego oczyszczającego zapyłone spaliny, autorzy badań głównie analizują siłę van der Waalsa, która jest najważniejszym oddziaływaniem dla cząstek nienaładowanych elektrycznie [70]. Dodatkowo, z uwagi na temperaturę spalin utrzymywaną powyżej wodnego punktu rosy (w czasie normalnej pracy systemu), wilgoć także nie ma wpływu na zachowanie cząstek.

Zjawiskiem powiązaniem z siłami adhezji jest kompresja warstwy pyłowej, która występuje kiedy siły ściskające (wywołane przez nacisk górnych rzędów cząstek na te znajdujące się głębiej w warstwie [65], różnicę ciśnień po dwóch stronach worka [70, 69] napór gazu na powierzchnie filtracyjną [64, 71], itp.) są większe niż siły oporu przed deformacją lub zaburzeniem struktury (np. siła tarcia, która jest uzależniona od siły adhezji [70]). Dlatego im większe oddziaływanie sił adhezji pomiędzy cząstkami, tym utworzona przez nie pyłowa warstwa ma mniej zwartą strukturę, większą porowatość, a dzięki temu wyższą przepuszczalność w stosunku do cząstek, pomiędzy którymi oddziaływania są mniejsze.

1.4.3 Wpływ parametrów gazu na proces filtracji

Najważniejszymi parametrami spalin, które uwzględnia się podczas projektowania filtra workowego, są strumień objętościowy oraz poziom zapylenia. To właśnie one służą do określenia wymiarów filtra oraz ustalenia parametrów charakterystycznych dla procesu filtracji.

Parametrem bezpośrednio związanym z natężeniem przepływu spalin jest prędkość filtracji (skrót A/C z ang. Air-to-Cloth Ratio), czyli zależność pomiędzy objętościowym strumieniem gazu a powierzchnią filtracyjną zainstalowanych worków. Prędkość filtracji jest określana najważniejszym czynnikiem kształtującym pyłową warstwę filtracyjną, wpływającym na wartości spadku ciśnienia (między innymi występuje we wzorach opisujących spadki ciśnień na pyłowej warstwie) oraz sprawność całego procesu filtracji (efektywność zatrzymywania cząstek po stronie zabrudzonej w czasie gromadzenia i usuwania pyłu). Wyniki przeprowadzonych badań [70, 63, 71, 69, 72, 73] udowadniają, że wzrost prędkości filtracyjnej powoduje zwiększenie wartości modułów sił ściskających na cząstki tworzące pyłową warstwę, co skutkuje zmniejszeniem wysokości warstwy, a w następstwie zmniejszeniem porowatości oraz zwiększeniem współczynnika oporu.

Koncentracja zapylenia spalin, tak jak strumień przepływu spalin, rozpatrywana jest za pomocą parametrów, które zależą od geometrii filtra. W procesie analizy uwzględniana jest masowa koncentracja cząstek popiołu na powierzchni worka określana symbolem W, która oprócz koncentracji pyłu w spalinach, dodatkowo zależy od czasu trwania etapu gromadzenia materiału stałego, strumienia przepływającego gazu oraz dobranej powierzchni filtracyjnej. Jeżeli, pozostałe parametry pozostaną stałe, a tylko zmieni się koncentracja zapylenia na wlocie do filtra, a przez to parametr W, to efektem będzie zmiana charakterystyki zależności spadku ciśnienia od prędkości filtracji. Według [64] przy wysokiej wartości masowej koncentracji pyłu na powierzchni filtracyjnej (W) zależność spadku ciśnienia a prędkości filtracji jest paraboliczna, im niższe wartości masowej koncentracji pyłu na powierzchni filtracyjnej tym charakterystyka jest bliższa zależności liniowej.

Wysokość pyłowej warstwy jest kolejnym parametrem, na który wpływa koncentracja zapylenia. Teoretycznie im więcej cząstek na danej powierzchni tym wysokość, którą utworzyły rzędy cząstek powinna być większa. Jednak w celu jednoznacznego określenia tego parametru do analizy należy uwzględnić pozostałe czynniki charakterystyczne dla cząstek pyłu.

W literaturze powszechnie funkcjonują wzory pozwalające na obliczenie parametrów pyłowej warstwy, współczynnika przepuszczalności (odwrotności oporu) i porowatości, bazując na wartości prędkości filtracji oraz masowej koncentracji cząstek popiołu na powierzchni worka. Wzory zestawiono w tabeli poniżej (Tabela 5).

Tabela 5 Zestawienie wzorów pozwalających na obliczenie parametrów pyłowej warstwy filtracyjnej na podstawie danych literaturowych

Współczynnik przepuszczalności pyłowej warstwy	Porowatość pyłowej warstwy	Autorzy badań
$k_m = 0,88 - 0,37 \cdot A/C^{0,36} \cdot W^{0,25}$	$\varepsilon = 1 - (0,88 - 0,37 \cdot A/C^{0,36} \cdot W^{0,25}) \cdot 0,37 \cdot A/C^{0,36} \cdot W^{0,25}$	[64]
równanie dla I i II etapu procesu filtracji $k_{cake} = 99,30 \cdot A/C^{0,34}$	równanie dla I i II etapu procesu filtracji $\varepsilon = 0,19 \cdot A/C^{0,15}$	[69]
równanie dla III etapu procesu filtracji $k_{cake} = 127,01 \cdot A/C^{0,35}$	równanie dla III etapu procesu filtracji $\varepsilon = 0,21 \cdot A/C^{0,17}$	[69]
równanie dla II etapu procesu filtracji po oczyszczeniu worków $k_{cake} = 112,63 \cdot A/C^{0,34}$	równanie dla II etapu procesu filtracji po oczyszczeniu worków $\varepsilon = 0,20 \cdot A/C^{0,14}$	[69]

dla $d = 3,15\mu\text{m}$ $k_{\text{cake}} = 1,287 \cdot 10^6 \cdot A/C^{0,493}$	dla $d = 3,15\mu\text{m}$ $\varepsilon = 0,391 \cdot A/C^{0,115}$	[65]
dla $d = 6,07\mu\text{m}$ $k_{\text{cake}} = 1,015 \cdot 10^6 \cdot A/C^{0,477}$	dla $d = 6,07\mu\text{m}$ $\varepsilon = 0,499 \cdot A/C^{0,100}$	[65]
dla $d = 7,83\mu\text{m}$ $k_{\text{cake}} = 0,7591 \cdot 10^5 \cdot A/C^{0,405}$	dla $d = 7,83\mu\text{m}$ $\varepsilon = 0,515 \cdot A/C^{0,079}$	[65]
$k_{\text{cake}} = 0,909 \cdot 10^5 \cdot A/C^{0,517}$	$\varepsilon = 1 - 0,178 \cdot A/C^{0,445}$	[68]
$k_{\text{cake}} = 2,24 \cdot 10^5 \cdot A/C^{0,66}$		[74]
$k_{\text{cake}} = 1,53 \cdot 10^5 \cdot A/C^{0,33}$		[75]

Poniżej przedstawiono definicję opisanych w tabeli parametrów pyłowej warstwy filtracyjnej:

- Porowatość pyłowej warstwy określa objętość płynu (np. gazu) w uformowanej pyłowej warstwie filtracyjnej lub frakcję porowatego ośrodka dostępną dla przepływającego płynu.
- Współczynnik przepuszczalności pyłowej warstwy wskazuje, jak łatwo płyn (np. gaz) może przepływać przez wolne przestrzenie pomiędzy cząstkami stałymi tworzącymi pyłową warstwę pod wpływem gradientu ciśnienia. Współczynnik przepuszczalności zależy od porowatości ośrodka (pyłowej warstwy filtracyjnej), a także rozmiarów porów w jego wewnętrznej strukturze.

Biorąc pod uwagę znaczną zmienność wartości stałych w podanych równaniach, można zauważyć, że badania opisane w literaturze były prowadzone dla różnych typów i wymiarów materiałów stałych separowanych od gazów, zmiennych warunków jak spadki ciśnienia lub strumienie przepływu, a także dla różnych materiałów stosowanych jako tkaniny filtracyjne. W rezultacie uzyskiwane wartości z przedstawionych zależności nie są spójne. Dodatkowo trudno określić, które z wylistowanych równań mogłoby być zastosowane do obliczeń filtrów workowych używanych w instalacjach oczyszczania spalin w energetyce, ponieważ niektóre z badań przeprowadzono na workach filtracyjnych wykonanych z tkanin, które są stosowane np. w znacznie wyższych temperaturach (i mają zupełnie inne parametry) lub nie mają odporności na zanieczyszczenia znajdujące się w spalinach.

1.4.4 Wpływ cech cząstek pyłu na proces filtracji

Wielu autorów [63, 65, 67] badań wskazuje, że polidispersyjność cząstek ma duży wpływ na strukturę pyłowej warstwy filtracyjnej. Na początku procesu filtracji, świeżo utworzona warstwa złożona głównie z drobnych cząstek (o małych wymiarach), cechuje się wyższą porowatością niż warstwa zbudowana z cząstek o większych średnicach. Warstwa, której strukturę stanowią głównie drobne cząstki, jest także bardziej podatna na kompresję wywołowaną działaniem sił ścinających wywieranych przez nowe rzędy cząstek. Po zwiększeniu masowej koncentracji pyłu na powierzchni filtracyjnej, porowatość warstwy ulega zmniejszeniu, a struktura pyłowej warstwy staje się zwarta, powodując wzrost jej oporu właściwego [65].

Kolejnym parametrem wpływającym na właściwości pyłowej warstwy filtracyjnej jest współczynnik kształtu. Im wyższa wartość współczynnika kształtu, tym kształt cząstki jest bardziej zbliżony do kuli. Pyłowa warstwa zbudowana przez cząstki o regularnej, kulistej budowie charakteryzuje się większą porowatością, a jej opór właściwy jest mniejszy niż warstwy utworzonej z cząstek o nieregularnych kształtach [63]. Warstwa filtracyjna

o nieregularnych kształtach cząstek jest bardziej podatna na kompresję. Dodatkowo cząstki o nieregularnych kształtach tworzą warstwę, której właściwości silnie zależą od wielkości cząstek (pyłowa warstwa cechuje się większymi współczynnikami oporu, jeżeli cząstki ją tworzące mają mniejszą średnicę geometryczną). W przypadku popiołów składających się głównie z cząstek kulistych, zmiany wielkości cząstek nie mają znaczącego wpływu na parametry pyłowej warstwy [66].

Podsumowując, w celu określenia parametrów pyłowej warstwy filtracyjnej należy poznać wymiary jak i kształt cząstek materiału stałego, który osiada na workach. Ponieważ poznanie wszystkich wymaganych parametrów cząstek stałych zazwyczaj nie jest możliwe, szczególnie podczas procesu projektowania filtra workowego, postanowiono przeprowadzić badania z danym typem materiału, tak aby stworzyć w przyszłości bazę danych, która pozwoli na uzyskanie wyników z programu obliczeniowego będących najbliższymi wartościami rzeczywistych.

2 Zakres, cel i tezy pracy

Zgodnie z informacjami zawartymi w rozdziałach 1.3 i 1.4 w dalszej części pracy rozwinęto tematy, które, zdaniem autorki, nie zostały dostatecznie przebadane przez innych badaczy. Ponadto, w ramach pracy doktorskiej zweryfikowano następującą tezę:

- Istnieje wzajemna korelacja pomiędzy maksymalną wartością redukcji obu kwasowych gazów, HCl i SO₂ dla danego strumienia dozowanego sorbentu. Oznacza to, że wiedząc o jaką wartość jedno z zanieczyszczeń zostało zredukowane z gazów procesowych, można na tej podstawie przewidzieć redukcję drugiego zanieczyszczenia.

Najważniejszym wynikiem prac prowadzonych w ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy” jest program w języku Python, umożliwiający przeprowadzenie obliczeń instalacji oczyszczania spalin za kotłami CFB, gdzie danymi wejściowymi jest skład paliwa, natomiast wynikami:

- wymagany strumień dozowanego sorbentu, pozwalający na osiągnięcie zadanych przez użytkownika wartości emisji (lub stężeń zanieczyszczeń gazowych na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, w zależności od wartości strumienia sorbentu zadanego przez użytkownika),
- parametr charakteryzujący proces filtracji, czyli wartość spadku ciśnienia gazu przepływającego przez filtr workowy określany na podstawie współczynnika przepuszczalności i porowatości pyłowej warstwy.

W celu opracowania programu obliczeniowego w punktach wymieniono prace, które zostały wykonane.

- Przeprowadzono badania eksperymentalne na czterech obiektach energetycznego spalania, z wykorzystaniem systemu dozowania suchego sorbentu alkalicznego.
 - Charakterystyka obiektów wraz z opisem budowy instalacji oczyszczania spalin została przedstawiona w rozdziale 3.
 - Sposób prowadzenia badań, w tym zastosowane procedury oraz standardy, a także urządzenia pomiarowe stosowane w celu określenia parametrów spalin oraz wartości emisji zanieczyszczeń opisano w rozdziale 4. W tym rozdziale także wypisano jakim analizom laboratoryjnym poddano próbki materiałów stałych, które zebrano w czasie prowadzonych badań.
 - Opis przebiegu badań eksperymentalnych wraz z obserwacjami z okresu trwania testów został zawarty w rozdziale 5.
- W rozdziale 6, na podstawie zebranych danych, opisano wnioski z badań obiektowych:
 - korelacje pomiędzy kwasowymi zanieczyszczeniami oraz produktami p reakcyjnymi (rozdział 6.1),
 - zależności pomiędzy współczynnikiem nadmiaru stechiometrycznego a procentowymi wartościami redukcji gazowych zanieczyszczeń (rozdział 6.2),
 - wpływ typu zastosowanego wapna hydratyzowanego na przebieg procesu usuwania zanieczyszczeń (rozdział 6.3).
- W dalszej części pracy, w rozdziale 8, przeanalizowano warunki pracy filtra workowego.
 - Zbadano korelacje pomiędzy głębokością wprowadzenia lanc dozujących sorbent do kanału spalin (rozdział 8.1.1) oraz geometrią urządzenia odpylającego (rozdział 8.3) a równomiernym rozprowadzeniem materiału stałego we wszystkich przedziałach oraz na workach filtracyjnych.
 - Zweryfikowano wpływ rodzaju obróbki powierzchniowej worków na parametry czystej tkaniny (rozdział 8.2) oraz tkaniny pracującej w środowisku zapyłonym (rozdział 8.3).

- Na podstawie wzorów opisanych w rozdziale 7 przeprowadzono obliczenia procesu filtracji, co pozwoliło na uzyskanie korelacji pomiędzy masowym stężeniem materiału stałego na powierzchni filtracyjnej a porowatością i współczynnikiem pyłowej warstwy filtracyjnej dla dwóch tkanin filtracyjnych (rozdział 8.4).
- Sprawdzono wpływ zapylenia (zmiany stężenia materiału stałego na tkaninie filtracyjnej) na efektywność procesu czyszczenia worków (rozdział 8.4.1).
- W rozdziale 10 przeanalizowano procesy zachodzące za lokalizacją wtrysku suchego sorbentu, gdzie stosowano wapno hydratyzowane.
 - Bazując na wzorach opisanych w rozdziale 9 określono wartość energii aktywacji dla reakcji pomiędzy wapnem hydratyzowanym a chlorowodorem i ditlenkiem siarki (rozdział 10.1).
 - W zależności od wybranego punktu dozowania materiału reakcyjnego, oprócz reakcji chemicznej, w obliczeniach także uwzględniono proces wymiany ciepła na ścieżce spalin (rozdział 10.1.1).
 - Dla obiektów wyposażonych równocześnie w system DSI i filtr workowy sprawdzono wpływ parametrów pyłowej warstwy filtracyjnej, czyli porowatości i grubości warstwy, na parametry kinetyki reakcji (rozdział 10.1.2).
 - Na końcu podjęto próbę określenia zjawiska, które determinuje przebieg reakcji pomiędzy chlorowodorem a wodorotlenkiem wapnia (rozdział 10.2).
- Zebrano wzory, zastosowane do procesu analizy zjawisk zachodzących w IOS, oraz korelacje, opisane we wcześniejszych punktach, w celu sporządzenia skryptu w języku Python dla programu obliczeniowego. Opis funkcjonalności programu został przedstawiony w rozdziale 11.

3 Obiekty badawcze

Badania sprawdzające parametry pracy oraz weryfikujące efektywność instalacji oczyszczania spalin przeprowadzono na czterech obiektach na terenie Polski. Na jednym z tych obiektów w pierwszej kolejności wykonano pomiary z wykorzystaniem instalacji testowej, a następnie z nowo wybudowaną, ostatecznie dobraną instalacją oczyszczania spalin. Na ostatnim obiekcie badania przeprowadzono za dwoma teoretycznie bliźniaczymi kotłami. Jednak z uwagi na modyfikacje, takie jak usunięcie kanału recyrkulacji spalin, parametry gazów procesowych różniły się między sobą. Dodatkowo, w trakcie testów dozowano dwa typy wapna hydratyzowanego oraz wtryskiwano sorbent w różne lokalizacje. Podsumowując, badania objęły pracę pięciu kotłów, za którymi instalacja oczyszczania spalin w postaci DSI była testowana w różnych konfiguracjach.

Jednostki kotłowe na obiektach, gdzie usuwano zanieczyszczenia gazowe oraz cząstki stałe, to kotły z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym. W tym rozdziale opisano każdy z badanych obiektów, podając moc kotłów wyrażoną jako energię chemiczną dostarczaną w paliwie, ponieważ na jej podstawie ustalane są limity emisji, które emitery muszą spełnić [4]. Wszystkie kotły, za którymi testowano instalacje oczyszczania spalin, spalają lub współspalają węgiel kamienny, dlatego były wyposażone w system dozowania kamienia wapiennego (CaCO_3) do komory paleniskowej w celu redukcji ditlenku siarki. Emisje cząstek stałych były natomiast kontrolowane za pomocą urządzeń odpylających: elektrofiltrów lub/i filtrów workowych.

3.1 Obiekt A

Badania przeprowadzono za kotłem z Cyrkulacyjnym Złożem Fluidalnym, o mocy energii chemicznej w paliwie około 210 MW. Jednostka kotłowa spala dwa rodzaje mieszanki paliwowej, najczęściej wykorzystywany jest węgiel kamienny w udziale cieplnym 60 – 65% oraz biomasa leśna lub rolnicza w udziale cieplnym wynoszącym 35 – 40%. Dodatkowo, energia może być pozyskiwana także z samego węgla kamiennego.

Kocioł jest wyposażony w suchą metodę odsiarczania spalin, za pomocą wtrysku kamienia wapiennego do komory paleniskowej. Za kotłem, a przed wlotem do komina został zabudowany elektrofiltr w celu wychwytu cząstek stałych. Głównym celem dostosowania jednostki do nowych wymagań emisyjnych według postanowień konkluzji BAT było obniżenie stężenia chlorowodoru i fluorowodoru (HCl , HF) w gazach spalinowych. Przed wyborem ostatecznego rozwiązania na obiekcie przeprowadzono testy z instalacją tymczasową dozowania sorbentu alkalicznego w celu sprawdzenia potencjału metody wtrysku suchego sorbentu. Do badań wykorzystano dwie lokalizacje dozowania sorbentu, pierwszą na kanale spalin przed wlotem do elektrofiltru, natomiast drugą przed wlotem do rurowego podgrzewacza powietrza w celu wydłużenia czasu przebywania materiału reakcyjnego w układzie. Dodatkowo sprawdzono dwa typy sorbentu alkalicznego, wapno hydratyzowane o standardowej powierzchni właściwej (około $20 \text{ m}^2/\text{g}$ mierzonej według metody BET) oraz wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej (około $40 \text{ m}^2/\text{g}$ także mierzonej według metody BET). Największą zaletą zastosowania wapna hydratyzowanego jako sorbentu jest odprowadzanie produktów poreakcyjnych do silosu popiołu lotnego, równocześnie nie zmieniając jego kodu odpadu (10 01 82 – Mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych, metody suche i półsuche odsiarczania spalin oraz spalanie w złożu fluidalnym).

Ostatecznie jednostka kotłowa została wyposażona w docelową instalację wtrysku suchego sorbentu oraz filtr workowy, pozwalający nie tylko na osiągnięcie bardzo niskich emisji zapylenia, ale także znacznie zwiększający efektywność stosowanej metody usuwania zanieczyszczeń, co w następstwie skutkuje zmniejszeniem konsumpcji dozowanego sorbentu (w porównaniu do okresu testowego). Ponieważ odstawienie jednostki kotłowej

spowodowałoby ograniczenie produkcji mocy elektrycznej i ciepła, co wiązałoby się z dużymi stratami, nowa Instalacja Oczyszczania Spalin (IOS) miała zostać dołączona do układu dopiero po wybudowaniu, w czasie corocznej przerwy pracy obiektu. Z tego powodu instalacja wymagała nie tylko dostarczenia i zabudowania odpowiednich urządzeń, ale także dobudowania nowych kanałów spalin pozwalających na połączenie nowej instalacji z istniejącym kotłem wraz z elektrofiltrem. Emitor również nie został zmieniony. Nowe kanały spalin zostały tak poprowadzone, aby maksymalnie wydłużyć czas kontaktu sorbent-gaz poprzez odpowiednie wymieszanie wtrysniętego materiału w kanał spalin, przed wlotem do filtra workowego. Dodatkowo, w zakresie IOS oprócz systemów pozwalających na kontrolę emisji gazowych jak i stałych, musiał zostać uwzględniony wentylator wspomagający, pozwalający na pokonanie oporów spowodowanych przepływem gazów przez filtr workowy.

3.1.1 Instalacja dozująca sorbent

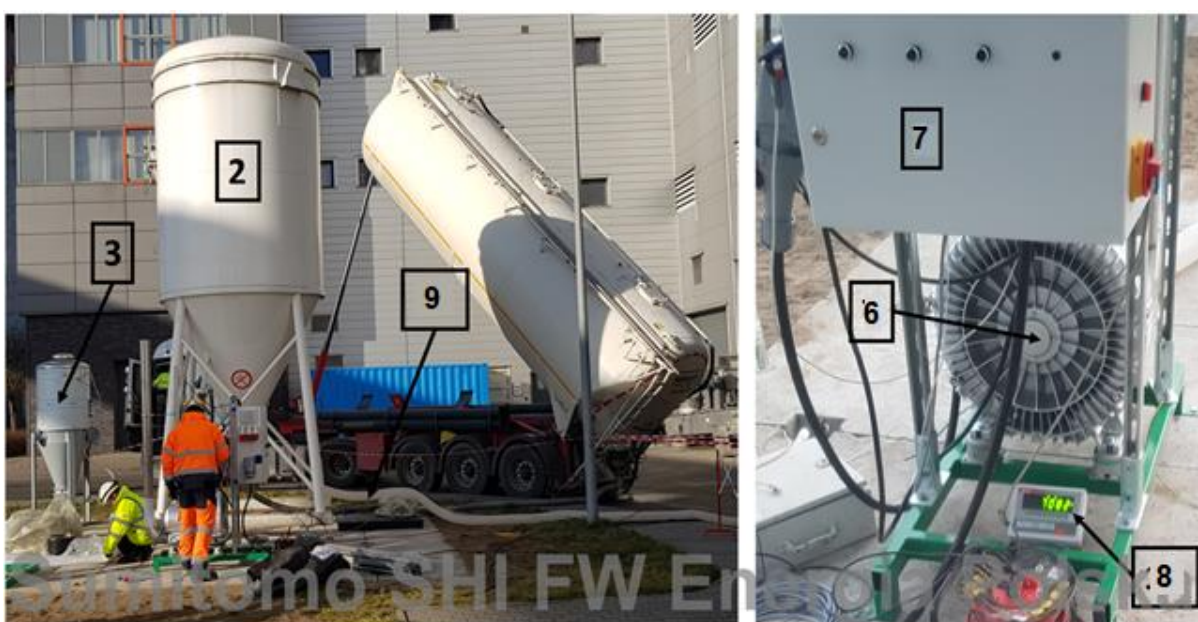
3.1.1.1 Instalacja tymczasowa

Na rysunkach (Rysunek 4, Rysunek 5) przedstawiono instalację dozowania suchego sorbentu, która składała się z poniżej wymienionych elementów:

1. Rozdzielnica elektryczna,
2. Przenośny silos sorbentu o objętość 19 m³ netto - konstrukcja wsporcza silosu została postawiona na czterech czujnikach tensometrycznych, umożliwiających pomiar masy sorbentu wewnątrz zbiornika. Napełnianie silosu sorbentem było realizowane za pomocą samo-rozładowczych samochodów ciężarowych wyposażonych w dmuchawy powietrza transportowego;
3. Filtr workowy – w czasie procesu napełniania silosu ograniczał emisję cząstek stałych unoszonych przez powietrze wykorzystywane do procesu transportu;
4. Podajnik celkowy wapna hydratyzowanego - w celu zapewnienia możliwości regulowania wydajności podawania, silnik podajnika został wyposażony w przemiennik częstotliwości;
5. Eżektor – eżektor pozwala na wymieszanie powietrza transportowanego z materiałem stałym, sorbentem, wykorzystując zmianę wartości prędkości i ciśnienia powietrza poprzez zmianę pola przekroju;
6. Dmuchawa powietrza transportującego – do procesu transportu wykorzystano powietrze otoczenia, sprężane przez dmuchawę;
7. Elektroniczny panel sterowania wydajnością podajnika celkowego i dmuchawy transportowej;
8. Elektroniczny wyświetlacz masy sorbentu w silosie;
9. Rurociągi transportowe – sorbent był transportowany za pomocą gumowego węża od instalacji dozującej do miejsca wtrysku. W celu zapewnienia równomiernej aplikacji sorbentu na całej szerokości kanału spalin zastosowano 6 lanc, dlatego konieczne było zastosowanie odpowiednich rozdzielaczy;
10. Lance wtryskowe.



Rysunek 4 Mobilna instalacja tymczasowa na obiekcie A, część 1.



Rysunek 5 Mobilna instalacja tymczasowa na obiekcie A, część 2.

3.1.1.2 Instalacja docelowa

Instalacja docelowa w porównaniu do instalacji tymczasowej została wyposażona w większy silos, a także w większą liczbę pomiarów pozwalającą kontrolować warunki sorbentu w silosie (materiał reaktywny w silosie może przebywać > 7 dni) oraz redundantną linię podawania sorbentu (w przypadku ewentualnej awarii jednego z urządzeń umożliwia prowadzenie dalszej pracy bez konieczności odstawiania instalacji).

Przechowywanie sorbentu jest realizowane w silosie magazynowym o objętości 115 m³ netto. Silos wyposażony jest w niezbędne opomiarowanie pozwalające na kontrolę procesu napełniania oraz procesu przesyłania materiału do dalszych etapów technologicznych. Kontrola

ilości materiału jest realizowana przez analogowy pomiar wagowy ciągły, pomiar binarny informujący o niskiej ilości materiału oraz pomiar binarny, informujący o wysokim poziomie sorbentu w silosie, który stanowi dodatkowe zabezpieczenie przed przepełnieniem silosu (z uwagi na niską gęstość oraz duże rozdrobnienie materiału). Ciśnienie w silosie mierzone jest za pomocą ciągłego pomiaru analogowego.

Sorbent z silosu magazynowego przepływa do urządzeń dozujących – podajników ślimakowych, a następnie trafia do urządzeń uszczelniających – podajników celkowych, stało obrotowych. Urządzenia uszczelniające zabezpieczają urządzenia dozujące przed przepływem powietrza transportowego, które może wpłynąć na dokładność podawania materiału. Konstrukcja podajników ślimakowych zakłada dodatkowe zbiorniki pośrednie nad właściwą częścią urządzenia w celu zwiększenia niezawodności odmierzania materiału.

W dalszej kolejności następuje wymieszanie sorbentu z powietrzem transportowym przy pomocy eżektorów. Eżektory znajdują się pod celkami uszczelniającymi.

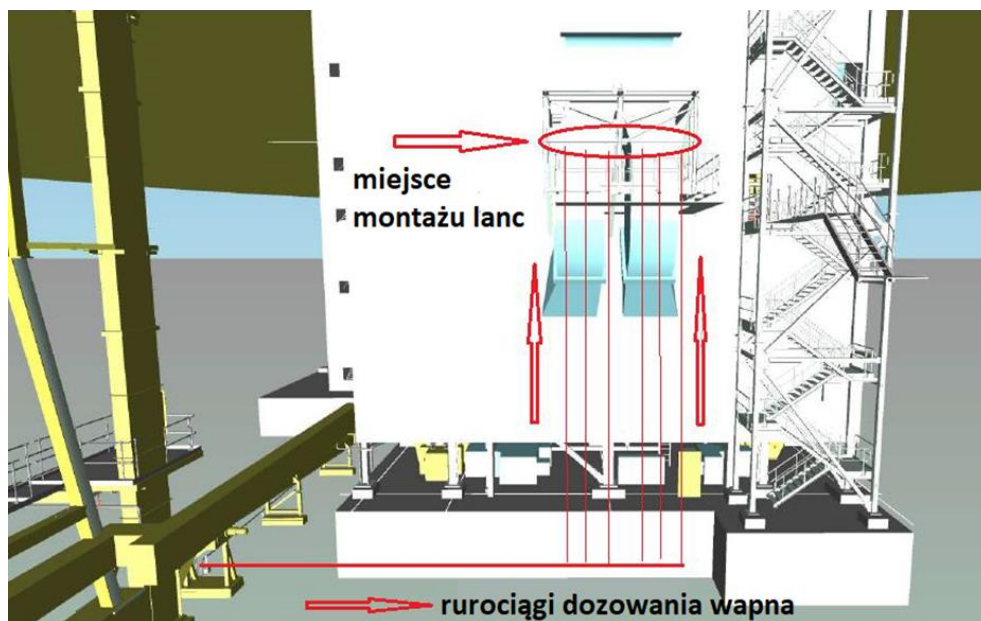
Wymieszany z powietrzem materiał jest transportowany pneumatycznie do kanału spalin przy pomocy rurociągów transportowych zakończonych lancami wtryskowymi. Głębokość wpięcia lanc do kanału spalin jest regulowana, co pozwala na dobór optymalnego miejsca dozowania sorbentu w kanale.

Powietrze do transportu sorbentu pobierane jest z otoczenia, a następnie sprężane przez dmuchawę. Kontrola parametrów powietrza transportowego realizowana jest na każdej linii przez analogowy pomiar przepływu, analogowy pomiar ciśnienia oraz analogowe i miejscowe pomiary temperatury.

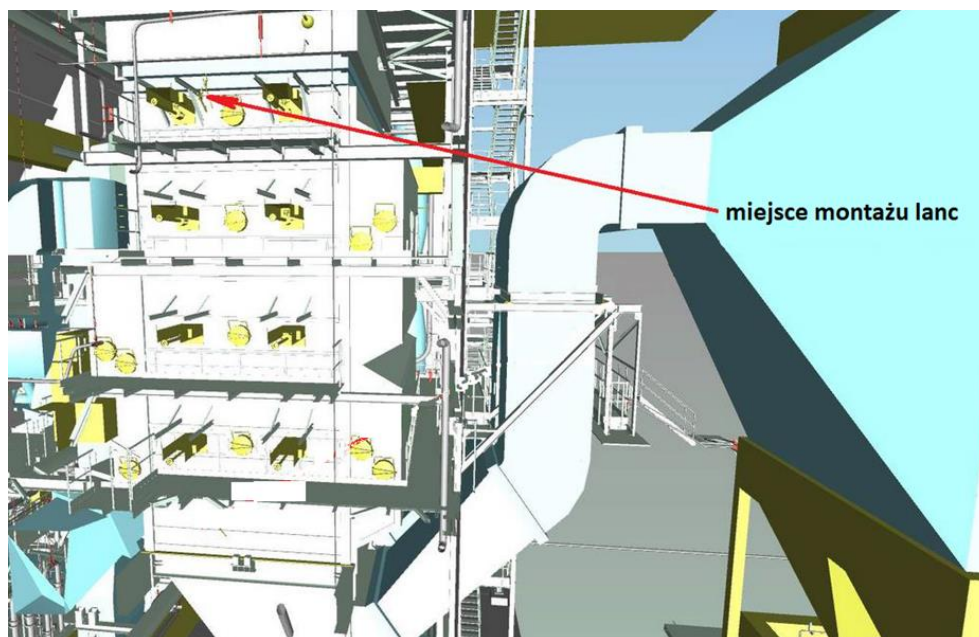
3.1.2 Lokalizacja lanc dozujących sorbent

3.1.2.1 Instalacja tymczasowa

W czasie badań przeprowadzonych za pomocą instalacji tymczasowej wykorzystano dwie lokalizacje wtrysku sorbentu, w kanale spalin, przed wlotem do elektrofiltru (Rysunek 6) oraz przed rurowym podgrzewaczem powietrza (Rysunek 7).



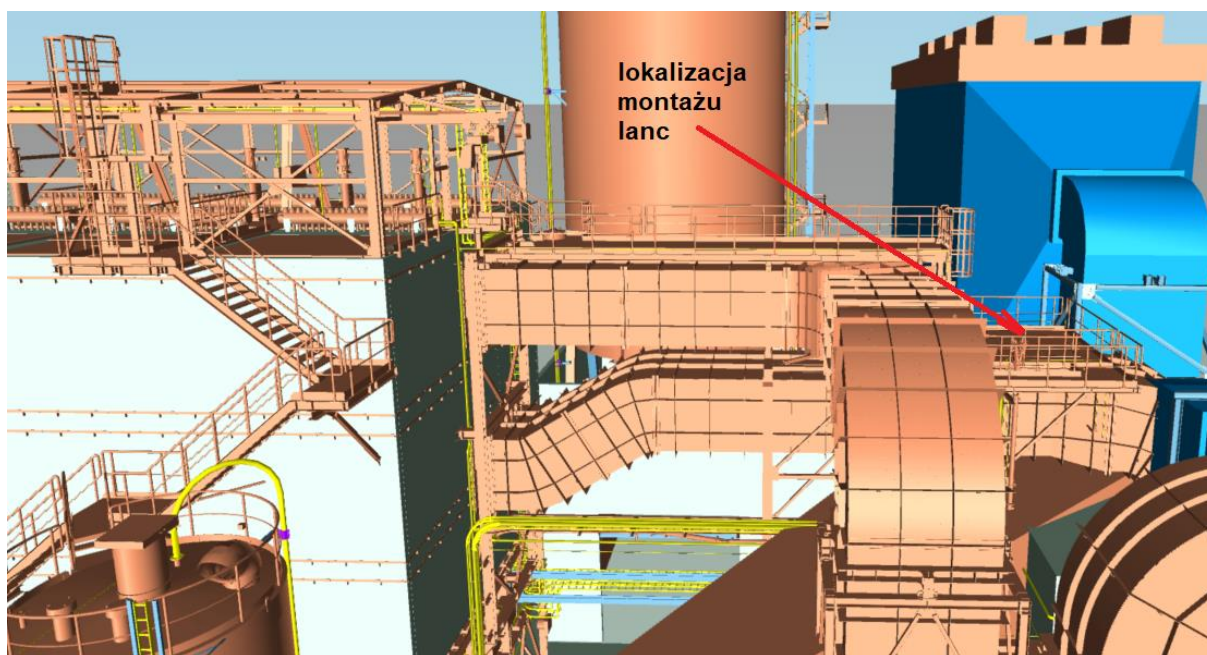
Rysunek 6 Pierwsza lokalizacja dozowania sorbentów na obiekcie A - przed urządzeniem odpylającym – elektrofiltrem.



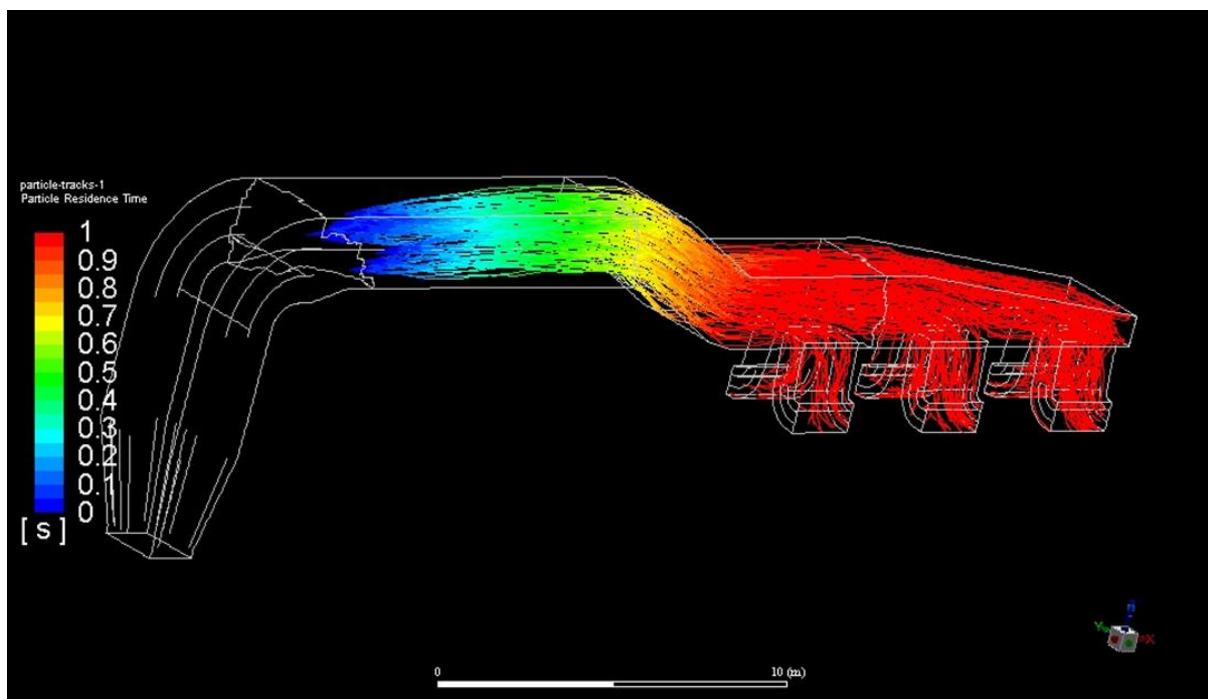
Rysunek 7 Druga lokalizacja dozowania sorbentów na obiekcie A - przed rurowym podgrzewaczem powietrza.

3.1.2.2 Instalacja docelowa

Sorbent był dozowany do kanału spalin za głównym wyciągowym wentylatorem spalin, a przed nowo wybudowanym filtrem workowym. Kanał spalin wcześniej był modelowany i obliczany za pomocą metod numerycznych, aby dobrać lokalizację dozowania lanc, określić kształt i miejsce zabudowania łopatek pozwalających na ujednolodnienie strumienia gazu oraz weryfikację tzw. mechanicznych spadków ciśnienia w filtrze workowym (powstających z uwagi na przepływ gazu przez klapy wlotowe i wylotowe oraz przez tzw. plena, kanały filtra które są odpowiednio kształtowane by zapewnić równomierny rozptył spalin do wszystkich przedziałów filtra) – Rysunek 8, Rysunek 9.



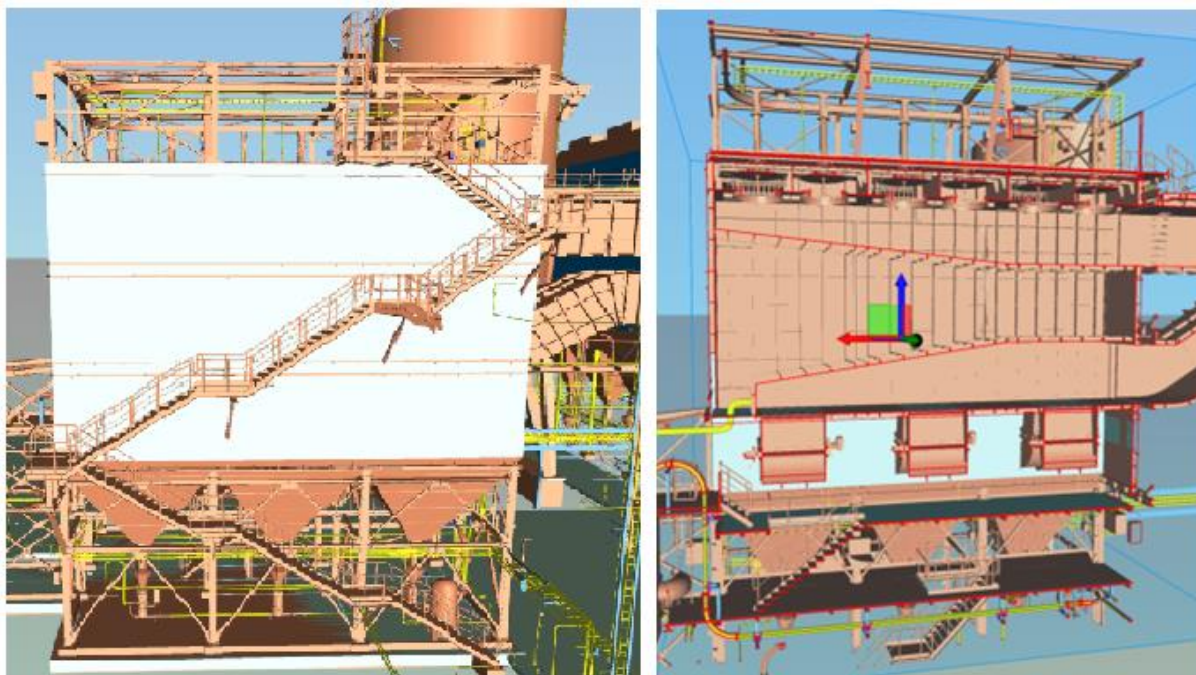
Rysunek 8 Lokalizacja dozowania sorbentu dla instalacji docelowej, na obiekcie A.



Rysunek 9 Estymowany czas przebywania cząstek sorbentu w kanale spalin, przed wlotem do filtra workowego, określony na podstawie obliczeń numerycznych kanału spalin oraz wlotów do przedziałów filtra workowego.

3.1.3 Filtr workowy

Docelowa instalacja oczyszczania spalin oprócz systemu dozowania suchych sorbentów jest wyposażona w filtr workowy zbudowany z sześciu przedziałów, w których są zawieszone worki filtracyjne (Rysunek 10). W podrozdziale opisano cechy funkcjonalno-procesowe urządzenia odpylającego.



Rysunek 10 Konstrukcja filtra workowego na obiekcie A. Po lewej stronie widok filtra z zewnątrz, po prawej stronie widok przekroju filtra (powierzchnia przekroju poprowadzona przez środek filtra).

Gazy procesowe wpływają do filtra workowego poprzez kanał wlotowy (inaczej nazywany plenum), który dzięki swoim geometrycznym parametrom (redukowana wysokość w kierunku przepływu gazów) pozwala na równomierną dystrybucję spalin do każdego przedziału oraz na utrzymanie odpowiedniej prędkości czynnika. Następnie zanieczyszczone gazy przepływają przez worki filtracyjne zainstalowane w przedziale w kierunku płyty sitowej, a później przelatują do plenum wylotowego opuszczając filtr.

Bezpośrednio na wlocie do przedziału znajduje się perforowana blacha, która ukierunkowuje spaliny tak, aby uzyskać odpowiedni rozdział strugi gazu – większość gazów kierowana jest bezpośrednio na boczną powierzchnię filtracyjną worków, pozostała część spalin wpływa do lejów filtra. Opisany podział pozwala na zmniejszenie pionowej prędkości gazu w obrębie dolnej części worków, pozwalając na czyszczenie worków w warunkach ciągłej pracy filtra (on-line). Zbyt wysoka pionowa prędkość spalin w przekroju poziomym przedziału powoduje ponowne unoszenie pyłu z lejów oraz pogarsza proces czyszczenia, co w efekcie wymusza zwiększenie częstotliwości czyszczenia worków, a przez to zmniejszenie ich żywotności.

Pył zbierany jest na powierzchniach zewnętrznych worków, zawieszonych pionowo na płycie sitowej. W celu zapobiegnięcia skręcaniu i uginaniu worków podczas pracy, w każdy worek włożony jest kosz wykonany ze stali nierdzewnej. W czasie procesu czyszczenia impuls powietrza powoduje ruchy worka, dzięki temu pył zebrany na powierzchni filtracyjnej opada do lejów filtra.

Cykl czyszczenia inicjowany jest poprzez pomiar spadku ciśnienia między wlotem i wylotem z filtra workowego. Na workach osadza się pył, który powoduje spadki ciśnienia na drodze spalin. Po osiągnięciu granicznej wartości, automatycznie rozpoczyna się proces czyszczenia worków. Dodatkowo, do sekwensera wprowadzany jest równoległy sygnał w postaci interwału czasowego, który zapobiega przed zbyt rzadkim czyszczeniem. Aparatura kontrolująca proces czyszczenia worków pozwala na modyfikację i dopasowanie sekwencji indywidualnie w zależności od rzeczywistych warunków.

3.2 Obiekt B

Kolejnym badanym obiektem był kocioł węglowy z Cyrkulacyjnym Złożem Fluidalnym o nominalnej mocy – energii chemicznej doprowadzanej w paliwie – wynoszącej 1 022 MW. Analizowana jednostka kotłowa jest wyposażona w suchą metodę odsiarczania spalin realizowaną poprzez wtrysk kamienia wapiennego do komory paleniskowej. Do kontroli emisji cząstek stałych za kotłem, a przed wlotem do komina został zabudowany elektrofiltr.

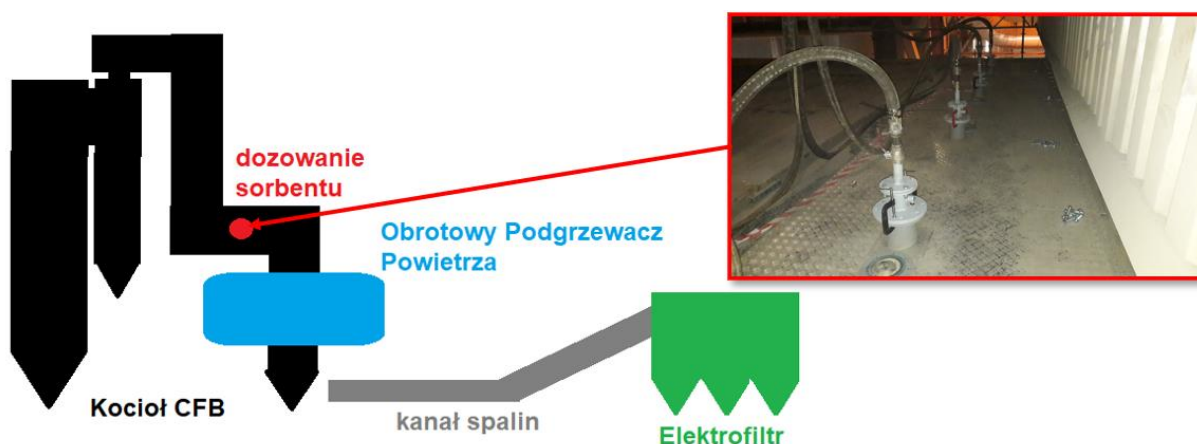
Celem przeprowadzonych badań była weryfikacja możliwości dostosowania jednostki do nowych wymagań emisyjnych według postanowień konkluzji BAT, czyli sprawdzenie możliwości obniżenia stężenia chlorowodoru i fluorowodoru (HCl, HF) w gazach procesowych. Na obiekcie przeprowadzono testy z instalacją tymczasową dozowania sorbentu alkalicznego w celu sprawdzenia potencjału metody wtrysku suchego sorbentu. Do badań wybrano jedną lokalizację dozowania sorbentu, lance wtryskujące materiał reakcyjny zamontowano za drugim ciągiem, w którym znajdują się wymienniki ciepła para-spaliny oraz woda-spalin, a przed Obrotowym Podgrzewaczem Powietrza. Podczas testów sprawdzono dwa typy sorbentu alkalicznego, wapno hydratyzowane o standardowej powierzchni właściwej (około 20 m²/g mierzonej według metody BET) oraz wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej (około 40 m²/g także mierzonej według metody BET).

3.2.1 Instalacja dozująca sorbent

Zastosowana instalacja tymczasowa dozowania sorbentu składała się z tych samych elementów, co instalacja testowa dla obiektu A, którą opisano w rozdziale 3.1.1.1. Jediną różnicą była liczba zastosowanych lanc wtryskujących sorbent do kanału gazów spalinowych.

3.2.2 Lokalizacja lanc dozujących sorbent

W celu zapewnienia równomiernej aplikacji sorbentu na całej szerokości kanału spalin zastosowano 8 lanc. Miejsce zamontowania lanc wtryskujących sorbent znajdowało się nad Obrotowym Podgrzewaczem Powietrza, na horyzontalnym odcinku kanału spalin.



Rysunek 11 Schemat lokalizacji dozowania sorbentu na obiekcie B.

3.3 Obiekt C

Ostatnią opisywaną jednostką kotłową wyposażoną w elektrofiltr w celu redukcji emisji cząstek stałych jest kocioł z Cyrkulacyjnym Złożem Fluidalnym, o mocy wynikającej z energii chemicznej dostarczonej w paliwie około 310 MW. A głównym spalany paliwem jest węgiel kamienny. Kocioł na obiekcie C, tak jak poprzednie opisywane obiekty, jest wyposażony w instalację dozowania kamienia wapiennego do komory paleniskowej.

Tak jak na pozostałych dwóch obiektach celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie możliwości obniżenia stężenia chlorowodoru i fluorowodoru (HCl, HF) w gazach procesowych, aby zweryfikować możliwości dostosowania jednostki kotłowej do nowych wymagań emisyjnych według postanowień konkluzji BAT. Na obiekcie przeprowadzono testy z instalacją tymczasową dozowania sorbentu alkalicznego, a lance wtryskujące sorbent zamontowano w dwóch lokalizacjach. Pierwszą badaną lokalizacją był kanał spalin przed elektrofiltrem, a drugą obszar drugiego ciągu kotła, przed rurowym podgrzewaczem powietrza. Podczas testów sprawdzono dwa typy sorbentu alkalicznego, wapno hydratyzowane o standardowej powierzchni właściwej (około 20 m²/g mierzonej według metody BET) oraz wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej (około 40 m²/g także mierzonej według metody BET). Wybór typu sorbentu był zdeterminowany utrzymaniem niezmiennego kodu odpadu dla popiołu lotnego, dokładnie jak w pozostałych przypadkach.

Po przeprowadzeniu testów, także na tym obiekcie metoda wtrysku suchego sorbentu umożliwiła obniżenie stężeń chlorowodoru w gazach spalinowych.

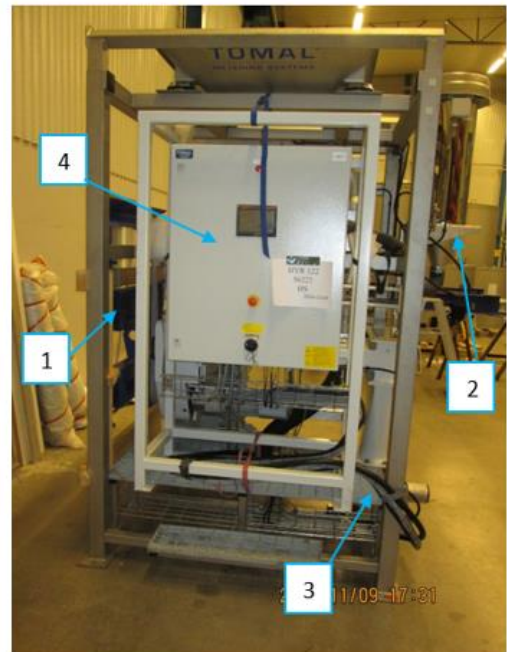
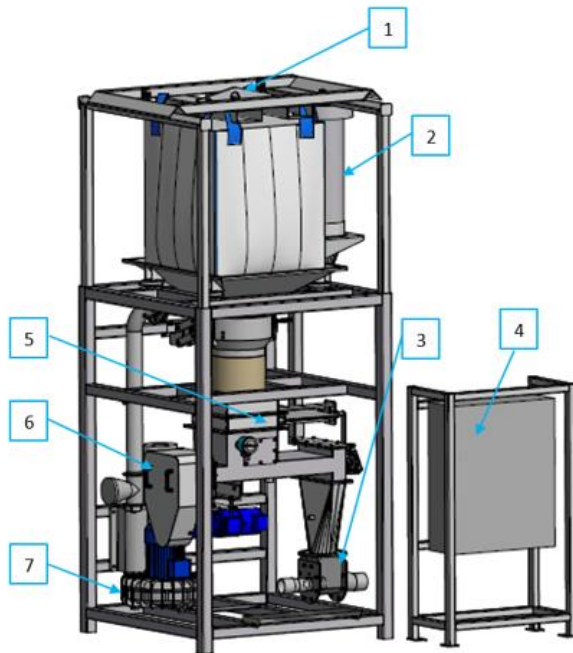
3.3.1 Instalacja dozująca sorbent

Testowa instalacja dozowania sorbentu była mobilna, stosunkowo łatwa w transporcie. W przeciwieństwie do testowej instalacji zastosowanej na wcześniej opisanych obiektach, opisywana w tym rozdziale instalacja nie magazynowała sorbentu w silosie, ale w dużych, szczelnych workach zwanych big bagami lub bulk bagami.

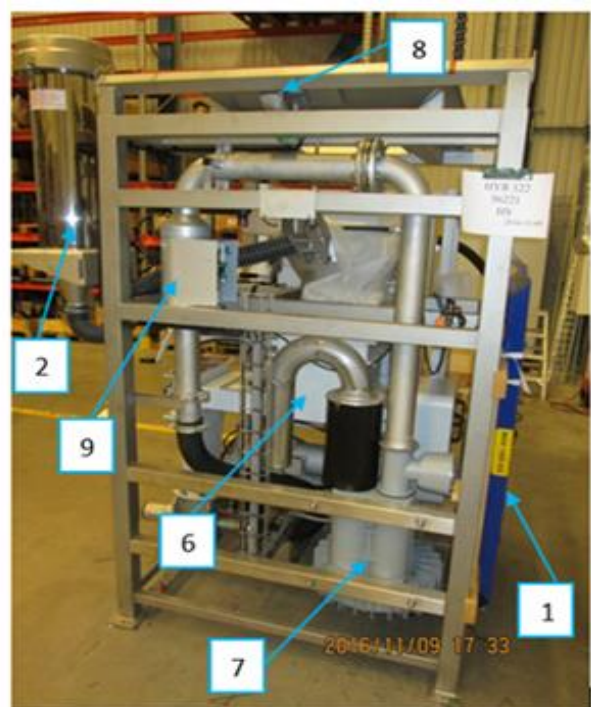
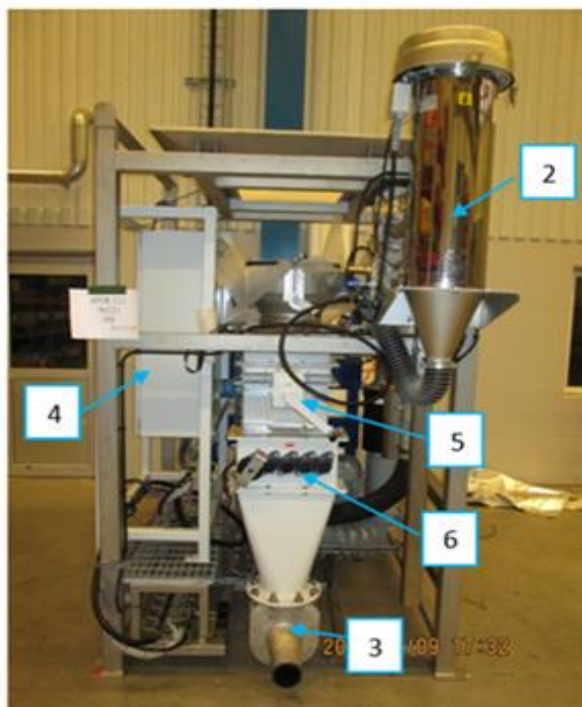
Poniżej zostały przedstawione główne elementy składowe instalacji (Rysunek 12, Rysunek 13):

1. Belka trawersowa na której zawieszano big bag;
2. Filtr workowy;

3. Eżektor w celu wymieszania materiału stałego z powietrzem transportowym;
4. Jednostka sterująca;
5. Zasuwa ręczna;
6. Podajnik śrubowy wyposażony w silnik regulowany przemiennikiem częstotliwości;
7. Dmuchawa transportowa z filtrem i zaworem bezpieczeństwa;
8. Wibrator zamocowany przy części stożkowej big бага;
9. Podgrzewacz powietrza.



Rysunek 12 Mobilna instalacja tymczasowa na obiekcie C, część 1.

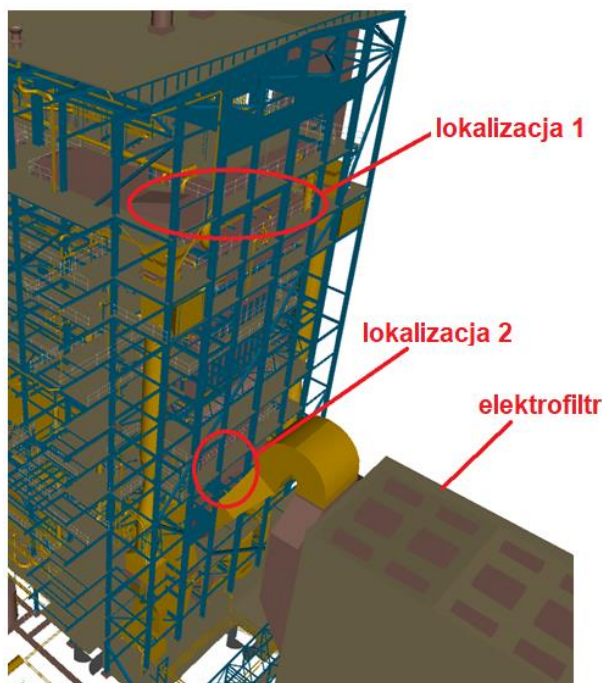


Rysunek 13 Mobilna instalacja tymczasowa na obiekcie C, część 2.

3.3.2 Lokalizacja lanc dozujących sorbent

Sorbent wprowadzany był do układu króćcami znajdującymi się w dwóch lokalizacjach (Rysunek 14):

- lokalizacja 1 – przed rurowym podgrzewaczem powietrza;
- lokalizacja 2 – na kanale spalin, przed elektrofiltrem.



Rysunek 14 Lokalizacja dozowania sorbentu na obiekcie C.

3.4 Obiekt D

Ostatnim opisanym obiektem jest obiekt D, w którego skład wchodzi dwa kotły o Cyrkulacyjnym Złożu Fluidalnym, każdy o mocy chemicznej dostarczonej w paliwie około 350 MW. Oba kotły odprowadzają gazy procesowe do wspólnego komina, jednak na kanałach spalin, przed wlotem do emitora, zostały zabudowane urządzenia do ciągłego pomiaru emisji w celach rozliczeniowych z Ministerstwem Środowiska.

Kotły spalają węgiel kamienny w udziale cieplnym wynoszącym 100% i aby spełniać limity emisji ditlenku siarki mają niezależne dla każdej jednostki układy podawania kamienia wapiennego, CaCO_3 do komory paleniskowej każdego z kotłów. Typ urządzenia odpylającego na obiekcie to filtr workowy, pozwalający na uzyskanie limitów emisji cząstek stałych znacznie poniżej wymagań konkluzji BAT.

Proces oczyszczania spalin na opisywanym obiekcie jest dwuetapowy – w czasie przepływu w kanale spalin oraz w filtrze workowym. Do gazów spalinowych, na wylocie z drugiego ciągu, dozowane jest wapno hydratyzowane przez dysze wtryskowe znajdujące się w kanale spalin. Wapno hydratyzowane przepływając przez kanał spalin miesza się z gazami, częściowo reagując z kwasowymi zanieczyszczeniami, a następnie przepływa do urządzenia odpylającego – filtra workowego – gdzie razem z popiołem lotnym tworzy pyłową warstwę filtracyjną na zewnętrznych powierzchniach worków. Spaliny przepływając przez worki i naniesioną na nich warstwę pyłowo – sorbentową (m. in. z wapna hydratyzowanego) zostają oczyszczone, a wapno hydratyzowane zostaje efektywnie wykorzystywane poprzez wydłużony czas przebywania w układzie. Oczyszczone spaliny przepływają przez wentylator wyciągowy spalin, a następnie są kierowane do komina.

3.4.1 Instalacja dozująca sorbent

Ze względu na zapewnienie wysokiej redundancji układu oraz długiego czasu magazynowania sorbentu (minimalizacja częstotliwości zamawiania dostaw) nowo zabudowana instalacja jest bardzo rozbudowana. Częścią wspólną dla obu jednostek kotłowych są dwa silosy magazynowe z których pneumatycznie transportowany jest materiał reakcyjny do silosu przy-kotłowego znajdującego się pomiędzy dwoma filtrami workowymi. Silos przy-kotłowy o objętości około 200 m³ netto, także należy do części wspólnej układu, natomiast pod nim dwa mniejsze silosy dozujące o objętości 10 m³ netto każdy są dedykowane do każdego z kotłów osobno. Następnie, pod silosami zostały zabudowane systemy dozowania i pneumatycznego transportu wapna hydratyzowanego. Dla każdego z kotłów linie dozowania i transportu występują podwójne, co w przypadku awarii jednego z urządzeń, stanowi zabezpieczenie możliwości dalszego użytkowania instalacji oczyszczania spalin.

Najmniejsze w układzie silosy, dedykowane do każdego z kotłów osobno, wyposażone są w niezbędne pomiary pozwalające na kontrolę procesu napełniania oraz opróżniania/przesyłania materiału reakcyjnego. Kontrola ilości sorbentu jest realizowana przez analogowy pomiar ciągły, wagowy oraz pomiar binarny informujący o wysokim poziomie wapna hydratyzowanego w zbiorniku, który stanowi dodatkowe zabezpieczenie przed przepełnieniem zbiornika (z uwagi na niską gęstość oraz duże rozdrobnienie materiału).

Obydwa silosy dozujące wyposażone są w dwa leje, z których wapno hydratyzowane przepływa do zdublowanych urządzeń dozujących (2 x 100% na każdy kocioł, cała instalacja: 4 x 100%). Urządzenia dozujące to podajniki celkowe, których prędkość obrotowa zależy od wymaganej ilości reagenta. Konstrukcja podajników celkowych zakłada dodatkowe zbiorniki pośrednie nad właściwą częścią urządzenia w celu zwiększenia niezawodności odmierzania materiału, dodatkowo zbiorniki wyposażone są w miksery, które rozbijają ewentualnie zbrylony materiał. Z urządzeń dozujących wapno hydratyzowane trafia do urządzeń uszczelniających – podajników celkowych, stało-obrotowych, których zadaniem jest niedopuszczenie, aby strumień powietrza transportowego wpłynął do linii dozujących i pogorszył dokładność podawania materiału. Na poniższym zdjęciu (Rysunek 15) widać układ urządzeń dozujących.



Rysunek 15 System dozowania sorbentu na obiekcie D.

Powietrze do transportu wapna hydratyzowanego pobierane jest z otoczenia, a następnie sprężane przez dmuchawy i kondycjonowane (wymiennik ciepła i osuszacz). Wymieszanie wapna hydratyzowanego z powietrzem transportowym jest realizowane za pomocą eżektorów, które powodują zmiany wartości prędkości i ciśnienia przepływającego medium, na skutek zmian wymiarów przekroju (dysza zbieżno – rozbieżna). Po połączeniu powietrza transportowego z wapnem hydratyzowanym, mieszanina jest transportowana pneumatycznie do kanału spalin za pomocą rurociągów gumowych.

3.4.2 Lokalizacja lanc dozujących sorbent

Lance wtryskujące sorbent do kanału spalin znajdują się za drugim ciągiem kotła, na kanale spalin przed wlotem do filtra workowego. Posadowienie lanc wtryskowych można regulować, co pozwala na umiejscowienie wylotu z lancy na odpowiedniej głębokości w kanale spalin.

3.4.3 Filtr Workowy

Częścią instalacji oczyszczania spalin jest filtr workowy zabudowany z sześciu przedziałów, w których jest zamontowana ta sama liczba worków. Główne cechy funkcjonalno-procesowe urządzenia odpylającego (filtra workowego) dla obiektu A, opisane w podrozdziale 3.1.3, są identyczne dla obu filtrów workowych na obiekcie D.

4 Metodyka pomiarowa

Na każdym z opisanych w rozdziale 3 obiektów przeprowadzono badania z wykorzystaniem systemu dozowania suchego sorbentu alkalicznego, wapna hydratyzowanego. Obiekty A, B i C są wyposażone w elektrofiltry jako urządzenia odpylające. Natomiast na obiekcie D oraz zmodernizowanym obiekcie A został wykorzystany filtr workowy jako ostateczne urządzenie do wyłapywania cząstek stałych z gazów procesowych. Poniżej w rozdziale opisano zastosowane urządzenia miernicze, ich lokalizacje oraz normy, według których przeprowadzono pomiary, a także normy wykorzystane do analiz laboratoryjnych próbek materiałów stałych.

Wymaganiem niezmiennym na każdym z badanych obiektów oraz koniecznym do poprawnego przeprowadzenia testów była stabilna praca kotła w ściśle określonych warunkach (odpowiednie paliwo i obciążenie cieplne). Dopiero po osiągnięciu warunków ustalonych (prace kotła w warunkach ustalonych definiuje norma EN 12952-15) można było rozpocząć badania.

4.1 Obiekt A

Niezależnie czy badania były prowadzone za pomocą instalacji tymczasowej czy docelowej pomiar emisji zanieczyszczeń gazowych w spalinach odbywał się równocześnie w dwóch lokalizacjach, przed miejscem wtrysku sorbentu oraz za urządzeniem odpylającym, na kominie spalin. Jedynie w czasie dozowania sorbentu przed rurowym podgrzewaczem powietrza nie było możliwości na równoczesny pomiar w dwóch lokalizacjach, dlatego bazowano na pomiarze za IOS oraz zebranych wcześniej danych, kiedy dozowano sorbent za kotłem, a przed elektrofiltrem (pomiary z dozowaniem sorbentu przed rurowym podgrzewaczem powietrza odbyły się jako ostatnie w pierwszej kampanii pomiarowej).

Badania obiektu wyposażonego w instalację tymczasową rozpoczynały się od weryfikacji pomiaru emisji „bazowych”, czyli pomiarów koncentracji zanieczyszczeń przed i za IOS (w tym okresie nie dozowano sorbentu), aby zweryfikować czy nie ma wpływu innych czynników (np. zalegający materiał z poprzedniego dnia testów). W przypadku testów prowadzonych z nową instalacją oczyszczania spalin, a tym samym z filtrem workowym weryfikowano wykonanie przez obsługę odpowiednich czynności przygotowawczych do testu (wyłączenie instalacji dozowania sorbentów przed rozpoczęciem pomiarów, oczyszczenie powierzchni filtracyjnych, itp.).

Pomiary emisji gazowych były prowadzone za pomocą spektrofotometra podczerwieni z transformacją Fouriera, skrótowo nazywanego analizatorem FTIR, model Gasmet DX4000. Wykorzystane urządzenie pozwala na dokładne zmierzenie zanieczyszczeń gazowych w warunkach wysokiej temperatury i wilgotności. Próbkę mierzonego gazu pobierana jest za pomocą sondy i przewodów wygrzewanych do temperatury 180°C. Dodatkowo sonda pomiarowa jest wyposażona w filtr pozwalający na pomiary w atmosferze wysoko zapyłonej. Gasmet DX4000 wykorzystuje metodę pomiarową niewymagającą suszenia lub rozcieńczania, co gwarantuje przeprowadzenia analizy na reprezentatywnej próbce pobieranej w trybie ciągłym.

Za pomocą analizatora FTIR mierzono koncentracje SO₂, HCl, HF, CO₂ i H₂O w spalinach na wlocie i wylocie z IOS (według *Rozporządzenia Ministra Klimatu i Środowiska z 7 września 2021 w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji*, metodyką referencyjną dla SO₂, HCl, CO₂ w przypadku pomiarów ciągłych jest m.in. absorpcja promieniowania podczerwonego). Równocześnie w czasie badań prowadzonych na obiekcie z instalacją docelową wykonano kontrolne pomiary koncentracji HCl według normy PN-EN 1911 (pomiar według SMR, czyli standardowej metody odniesienia) w celu weryfikacji uzyskiwanych wyników. Wartości emisji HCl z analizatora FTIR jak i z pomiaru

referencyjnego zestawiono ze sobą i określono (na podstawie normy EN 14793), że różnice wartości mieściły się w zakresie dopuszczalnego błędu. Dodatkowo w czasie drugiej kampanii pomiarowej (badania z instalacją docelową) pomiary emisji ditlenku siarki (SO_2) wykonywane przez analizator FTIR były także weryfikowane poprzez równoczesny pomiar spektroskopem niedyspersyjnej podczerwieni, skrótowo nazywanym analizatorem NDIR. Uzyskane mierzone wartości z obu urządzeń (FTIR i NDIR) były ze sobą zgodne (w zakresie dopuszczalnego błędu) w czasie całego okresu pomiarowego.

Pomiary koncentracji tlenu w gazach spalinowych były wykonane metodą referencyjną czyli metodą paramagnetyczną (PMD) w zakresie pomiarowym od 0 do 25% (norma PN-EN 14789:2017-04).

W celu weryfikacji efektywności odpylania gazów przez elektrofiltr, a tym samym określenia strumienia popiołu lotnego w obrębie działania nowej instalacji oczyszczania spalin wykonywano także pomiary zapylenia według normy PN-Z-04030-7:1994.

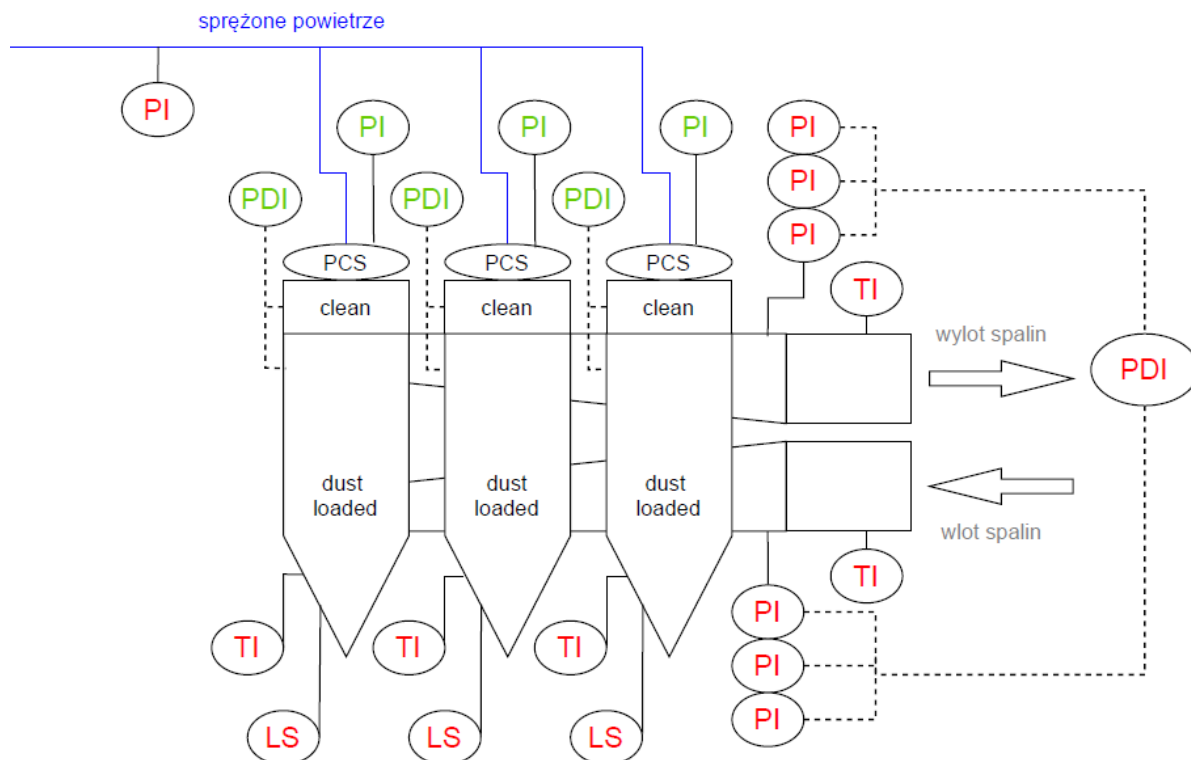
Pomimo dostępu do danych z systemu sterowania (ang. Distributed Control System, DCS) w czasie obu kampanii pomiarowych przeprowadzono pomiary strumienia spalin według normy PN-Z/04030-7:1994.

Kolejnym krokiem był pobór próbek materiałów stałych jak paliwo, popiół lotny, kamień wapienny oraz wapno hydratyzowane. W tabelach w rozdziale 4.5 zestawiono badane parametry materiałów stałych oraz normy i metody, według których przeprowadzono analizy laboratoryjne.

W czasie testów prowadzonych na obiekcie z instalacją tymczasową szczególnie ważny był pobór popiołu lotnego z okresu niedozowania sorbentu przy równoczesnym pomiarze emisji zanieczyszczeń. Ponieważ brak analizy „bazowej” próbki mogłoby powodować problemy przy interpretowaniu wyników. Dozowany kamień wapienny do komory paleniskowej, który reaguje nie tylko z SO_2 , ale także HCl i HF w drugim ciągu, gdzie warunki temperaturowe są bardziej dogodne do reakcji, tworzy produkty poreakcyjne które praktycznie mają podobny skład chemiczny co produkty poreakcyjne z reakcji z wapnem hydratyzowanym (różnice pomiędzy solami utworzonymi w niskich i w wysokich temperaturach są opisane w rozdziale 1.3.2).

Dozowanie sorbentu rozpoczęto od niskich wydajności podajnika dozującego sorbent, aby nie spowodować „przewapniowania” układu (czyli wtrysku nadmiernej ilości sorbentu, która mogła później pozostać w układzie i powodować zaburzenia w odczycie mierzonych emisji). W czasie testów prowadzono w sposób ciągły odczyty wartości zmierzonych przez wagę tensometryczną, w którą były wyposażone oba silosy (silos z instalacji testowej i silos z instalacji docelowej), co pozwoliło na dokładne określenie strumienia dozowanego sorbentu. Zmiany obciążenia podajnika dozującego materiał reakcyjny były wprowadzone dopiero po wcześniejszym uzyskaniu stanu ustalonego układu, tzn. kiedy koncentracja zanieczyszczeń w spalinach była stabilna (na wlocie, na wylocie) przy poddawaniu niezmiennego strumienia sorbentu (oczywiście warunki pracy kotła cały czas były stabilne, np. strumień spalin).

Filtr workowy był wyposażony w zdalne oraz lokalne urządzenia pomiarowe, na Rysunek 16 przedstawiono lokalizację każdego z mierników.



Rysunek 16 Opomiarowanie filtra workowego na obiekcie A. W kolorze **czzerwonym** oznaczono pomiary zdalne, a w kolorze **zielonym** pomiary lokalne. Definicja skrótów: PCS to system czyszczenia worków, z ang. Pulse Cleaning System, *clean* to obszar przedziału przez który przepływają oczyszczone z pyłu gazy, *dust loaded* to obszar przedziału w którym gazy są zapyłone, *PI* to pomiar analogowy ciśnienia, *PDI* to pomiar różnicowy ciśnienia, *TI* to pomiar analogowy temperatury, *LS* to pomiar binarny poziomu materiału.

Uwaga: Używane w czasie pomiarów urządzenia pomiarowe są własnością specjalistycznych firm pomiarowych, a na czas wykonywanych testów urządzenia miały aktualny certyfikat akredytacji.

4.2 Obiekt B

Pomiary emisji gazowych przeprowadzono jedynie za urządzeniem odpylającym, na kanale spalin przed wlotem do komina. Ponieważ nie było możliwości wykonania pomiarów emisji przed dozowaniem sorbentu w celu ciągłego monitorowania poziomu stężeń zanieczyszczeń gazowych przed reakcją z wapnem hydratyzowanym, co godzinę pobierano próbki paliwa, które następnie wysyłano do analizy laboratoryjnej. Metody i normy wykorzystane do badania węgla kamiennego zostały opisane w tabeli (Tabela 6), w rozdziale 4.5.

Rozpoczęcie badań, tak jak dla obiektu A, rozpoczynała weryfikacja pomiaru emisji „bazowych”, czyli pomiarów stężeń zanieczyszczeń przed rozpoczęciem dozowania wapna hydratyzowanego. Dodatkowo w tym okresie pobierano próbkę popiołu lotnego, aby zweryfikować, czy zachodzą zmiany w jego składzie w okresie stosowania metody DSI. Metody jak i normy, według których analizowano próbki popiołu lotnego zostały wylistowane w tabeli (Tabela 7), w rozdziale 4.5.

Pomiary emisji składników gazowych spalin wykonano metodą ekstrakcyjną. Do pobierania (zasysania) próbki wykorzystano ogrzewaną tytanową sondę pomiarową. Pobór próbki gazu odbywał się poprzez ogrzewaną do 200°C układ filtracji oraz transportu (pompy membranowe). Następnie odpylone gazy rozdzielano na dwa niezależne układy pomiarowe:

- układ pomiarowy emisji SO₂, NO_x, CO₂ oraz O₂ za pomocą metod referencyjnych z wykorzystaniem zimnego układu analizy spalin. Próbkę pobraną z kanału spalin kierowano do specjalnej konstrukcji chłodziarki w celu usunięcia pary wodnej zawartej w gazach procesowych. Suchy, czysty gaz w dalszej kolejności kierowano do zestawu analizatorów Rosemount NGA 2000, w którym następował właściwy pomiar:
 - stężenie SO₂ oznaczono spektrofotometrem UV;
 - stężenie CO₂ oznaczono spektrofotometrem IR;
 - stężenie NO_x oznaczono metodą chemiluminescencyjną (CLD);
 - zawartość O₂ oznaczono metodą paramagnetyczną (PMD);
- układ pomiarowy emisji HCl, HF oraz H₂O za pomocą metody spektrofotometrii podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR). W zastosowanej metodzie oczyszczona z pyłów próbka spalin poddawana jest analizie w temperaturze 180°C bez wcześniejszego usuwania wilgoci. Do pomiaru opisywanych składników wykorzystano stacjonarny analizator Gaset DX 4000.

Pomiary strumienia gazów procesowych oraz zapylenia za urządzeniem odpylającym wykonano według procedur opisanych w normie PN-Z/04030-7:1994.

Podczas dozowania sorbentu do kanału spalin prowadzono odczyty wartości zmierzonych przez wagę tensometryczną w którą był wyposażony silos, co pozwoliło na dokładne określenie strumienia dozowanego sorbentu.

Do analizy równocześnie zastosowano odczyty z aparatury pomiarowej w którą była wyposażona jednostka kotłowa wraz z urządzeniami pomocniczymi.

Uwaga: Używane w czasie pomiarów urządzenia pomiarowe są własnością specjalistycznych firm pomiarowych, a na czas wykonywanych testów urządzenia miały aktualny certyfikat akredytacji.

4.3 Obiekt C

Procedura przeprowadzonych badań na obiekcie C była identyczna jak dla obiektu B, ale zastosowano inne urządzenie do pomiaru stężeń zanieczyszczeń gazowych. Tak jak dla obiektu A, do analizy emisji SO₂, HCl, HF, CO₂ oraz zawartości w gazach H₂O wykorzystano spektrofotometr podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), model Gaset DX4000.

4.4 Obiekt D

Na ostatnim opisywanym obiekcie testy z instalacją docelową były prowadzone w identyczny sposób jak na obiekcie A, także z IOS w formie końcowej. Emisje zanieczyszczeń gazowych były równocześnie mierzone przed dozowaniem wapna hydratyzowanego oraz za urządzeniem odpylającym, filtrem workowym. Dni pomiarowe rozpoczynały się wcześniej niż następowało załączenie urządzeń wtryskujących materiał reakcyjny do kanału spalin w celu weryfikacji „bazowych” poziomów emisji po wcześniejszym (około trzygodzinnym) postoju systemu DSI oraz oczyszczeniu powierzchni filtracyjnych.

Do pomiarów emisji gazowych SO₂, HCl, HF, CO₂ oraz zawartości H₂O, prowadzonych przed i za miejscem dozowania sorbentu, zastosowano analizator FTIR, model Gaset DX4000. Natomiast pomiary zawartości O₂ w gazach procesowych były wykonane metodą paramagnetyczną (PMD), według normy PN-EN 14789:2017-04.

W czasie badań na obiekcie D także weryfikowano wartości stężeń pyłu oraz objętościowego strumienia gazów procesowych według procedur opisanych w normie PN-Z/04030-7:1994.

Równocześnie bazowano na wartościach odczytywanych przez aparaturę kontrolno-pomiarową, w którą były wyposażone oba kotły wraz z urządzeniami pomocniczymi, w tym filtr workowy. Rodzaj oraz lokalizacja urządzeń mierniczych, w którą wyposażony był filtr workowy przedstawiono na Rysunek 17.

4.5 Analiza materiałów stałych

W tabelach zestawiono normy i metody według których przebadano próbki materiałów stałych takich jak paliwa, popioły lotne (produkt poreakcyjne podczas dozowania sorbentów przez system DSI), kamień wapienny oraz dwa typy wapna hydratyzowanego.

Tabela 6 Normy i metody stosowane do analizy parametrów paliw.

Parametr	Normy i metody	
Paliwo	Węgiel kamienny	Biomasa
Wilgoć całkowita	PN-ISO 589:2006, metoda A 2 z obliczeń	PN-EN ISO 18134-2:2017-03, metoda wagowa
Popiół	PN-ISO 1171:2002, metoda wagowa	PN-EN ISO 18122:2016-01, metoda wagowa
Ciepło spalania / Wartość opałowa	PN-ISO 1928:2002/2020, metoda kalorymetryczna	PN-EN ISO 18125:2017-07, metoda kalorymetryczna
Węgiel	PN-G-04571:1998, wysokotemperaturowe spalanie z detekcją IR	PN-EN ISO 16948:2015-07, metoda z wykorzystaniem automatycznego analizatora IR
Wodór	PN-G-04571:1998, wysokotemperaturowe spalanie z detekcją IR	PN-EN ISO 16948:2015-07, metoda z wykorzystaniem automatycznego analizatora IR
Azot	PN-G-04571:1998, metoda katarometryczna	PN-EN ISO 16948:2015-07, metoda katarometryczna
Siarka całkowita	PN-G-04584:2001, wysokotemperaturowe spalanie z detekcją IR	PN-EN ISO 16994:2016-10, metoda z wykorzystaniem automatycznego analizatora IR
Chlor(ki)	DIN 51727:2011, metoda chromatografii jonowej	PN-EN ISO 16994:2016-10, metoda chromatografii jonowej (IC)
Fluor(ki)	metoda chromatografii jonowej	metoda chromatografii jonowej

Tabela 7 Normy i metody stosowane do analizy parametrów popiołu lotnego.

Parametr	Normy i metody
Wilgoć	metoda termograwimetryczna
Siarka jako SO ₃	metoda ICP-OES
Chlorki	PN-EN 196-2:2013-11, metoda miareczkowa
Fluorki	PN-82/G-04543, metoda spektrofotometryczna
Wapń jako CaO	metoda ICP-OES
Węglany	PN-EN 15936:2013-02, metoda spalania z detekcją IR
Gęstość nasypowa	metoda wagowa
Analiza ziarnowa	ISO 13320:2009, metoda dyfrakcji laserowej

Tabela 8 Normy i metody stosowane do analizy parametrów kamienia wapiennego.

Parametr	Normy i metody
Wilgoć	PN-EN 1097-5:2008
Wapń jako Ca	PN-EN ISO 11885:2009
Węgiel całkowity	PN-EN 15936:2013-02
Węglany	PN-EN 15936:2013-02
CaCO ₃	metoda obliczeniowa
MgCO ₃	metoda obliczeniowa
Analiza ziarnowa	ISO 13320:2009, metoda dyfrakcji laserowej

Tabela 9 Normy i metody stosowane do analizy parametrów wapna hydratyzowanego.

Parametr	Normy i metody
Wilgoć	metoda wagowa
Gęstość nasypowa	metoda wagowa
Koncentracja Ca(OH) ₂	PN 459-2:2010
Powierzchnia właściwa	ISO 9277:2022, metoda BET => oznaczanie powierzchni właściwej ciał stałych metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu.
Analiza ziarnowa	ISO 13320:2009, metoda dyfrakcji laserowej

5 Pomiary emisji

Badania na obiektach zostały podzielone w zależności od warunków technicznych w jakich pracował system wtrysku suchego sorbentu, czyli od rodzaju urządzenia odpylającego, typu stosowanego wapna hydratyzowanego oraz lokalizacji dozowanego materiału reakcyjnego. W rozdziale podsumowano przebieg badań oraz zestawiono dane pomiarowe z przeprowadzonych testów na wszystkich obiektach.

Mierzone stężenia SO_2 zostały odniesione do jednej wartości, wspólnej dla wszystkich obiektów. W ten sam sposób przedstawiono mierzone emisje HCl , tzn. też zostały podane w relacji do wartości odniesienia, która jest wspólna (tzn. taka sama) dla wszystkich badanych obiektów.

Pozostałe parametry, czyli strumień dozowanego wapna hydratyzowanego – HL, strumień kamienia wapiennego do komory paleniskowej kotła – CaCO_3 , współczynnik nadmiaru stechiometrycznego – Ca/S , oraz spadek ciśnienia gazu przebywającego przez filtr workowy także miały te same wartości odniesienia dla wszystkich przebadanych obiektu. Dodatkowo, wartości odniesienia obu sorbentów są takie same w celu łatwiejszego porównania wpływu każdego z materiałów reakcyjnych.

Podczas testów próbki paliwa pobierano z podajników transportujących paliwo bezpośrednio do komory paleniskowej, w której zachodził proces spalania. Ze względu na specyfikę procesu spalania w kotłach CFB założono, że paliwo spalane w komorze paleniskowej miało taki sam skład jak pobrana próbka, w okresie czasowym wynoszącym jedna godzina od momentu poboru materiału do badania.

5.1 Obiekt A

Na obiekcie A zostały przeprowadzone dwie kampanie pomiarowe, pierwsza miała na celu weryfikację możliwości metody DSI na obiekcie wyposażonym w elektrofiltr, a sama metoda DSI była realizowana przez dozowanie sorbentu za pomocą tymczasowego systemu. Natomiast druga kampania pomiarowa badała efektywność metody DSI przed nowo wybudowanym filtrem workowym, a sorbent był dozowany przez system docelowy. W czasie dwóch kampanii pomiarowych sprawdzano nie tylko możliwości metody DSI, ale także szukano optymalnych warunków, gdzie efektywność metody była najwyższa (niska konsumpcja sorbentu przy równoczesnych niskich wartościach emisji kwasowych zanieczyszczeń za instalacją oczyszczania spalin). W tym celu sprawdzano dwa podtypy sorbentów oraz różne lokalizacje wtrysku:

- A_t1_20 – obiekt A pracujący z tymczasowym systemem wtrysku sorbentu, lance dozujące sorbent zostały umiejscowione na kanale spalin przed wlotem do elektrofiltru, gdzie temperatura gazów wynosiła około 145°C , stosowano sorbent o powierzchni właściwej około $20 \text{ m}^2/\text{g}$;
- A_t1_40 – obiekt A pracujący z tymczasowym systemem wtrysku sorbentu, lance dozujące sorbent zostały umiejscowione na kanale spalin przed wlotem do elektrofiltru, gdzie temperatura gazów wynosiła około 145°C , stosowano sorbent o powierzchni właściwej około $40 \text{ m}^2/\text{g}$;
- A_t2_40 – obiekt A pracujący z tymczasowym systemem wtrysku sorbentu, lance dozujące sorbent zostały umiejscowione przed rurowym podgrzewaczem powietrza, gdzie temperatura gazów wynosiła około 330°C , stosowano sorbent o powierzchni właściwej około $40 \text{ m}^2/\text{g}$;
- A_d_40 – obiekt A pracujący z instalacją docelową (system wtrysku suchego sorbentu oraz filtr workowy), gdzie temperatura gazów wynosiła około 155°C , stosowano sorbent o powierzchni właściwej około $40 \text{ m}^2/\text{g}$.

5.1.1 Charakterystyka dozowanych sorbentów

W czasie testów z instalacją tymczasową (tymczasowy system wtrysku sorbentu oraz elektrofiltr) stosowano dwa typy wapna hydratyzowanego w celu określenie możliwości każdego z nich oraz wybrania najbardziej efektywnego materiału reakcyjnego. Ostatecznie instalacja docelowa pracuje z wapnem hydratyzowanym o podwyższonej powierzchni właściwej. Poniżej w tabelach (Tabela 10, Tabela 11) zostały wylistowane najważniejsze parametry materiałów reakcyjnych. Sorbenty były przebadane przez laboratorium z akredytacją na zlecenie analizy.

Tabela 10 Parametry stosowanych na obiekcie A sorbentów, podczas testów A_t1_20/40 oraz A_t2_40.

Parametr	Jednostka	Wapno hydratyzowane o standardowej powierzchni właściwej	Wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej
Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$	%	89,1	87,8
Gęstość nasypowa	kg/m^3	412	314
Powierzchnia właściwa	g/m^2	19,340	42,540
Uziarnienie, d10	μm	1,4	1,3
Uziarnienie, d50	μm	3,6	3,0
Uziarnienie, d90	μm	9,9	13,0

Tabela 11 Parametry stosowanego na obiekcie A sorbentu, podczas testu A_d_40.

Parametr	Jednostka	Wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej
Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$	%	94,2 ÷ 95,7
Gęstość nasypowa	kg/m^3	560 ÷ 610
Powierzchnia właściwa	g/m^2	38,07 ÷ 39,77
Uziarnienie, d10	μm	1,94 ÷ 2,31
Uziarnienie, d50	μm	16,46 ÷ 27,30
Uziarnienie, d90	μm	71,33 ÷ 101,49

5.1.2 Test A_t1_20

Podczas badań A_t1_20 wtryskiwano sorbent do kanału spalin, przed elektrofiltrem. W tym okresie stosowano sorbent o standardowej powierzchni właściwej. Testy w tej konfiguracji trwały dwa pełne dni pomiarowe oraz jedną godzinę trzeciego dnia pomiarowego (pierwszy dzień dozowanie sorbentu od godziny 10:00 do 18:00, drugi dzień dozowanie sorbentu od godziny 11:00 do 19:00, trzeci dzień dozowanie sorbentu od godziny 11:00 do 12:00).

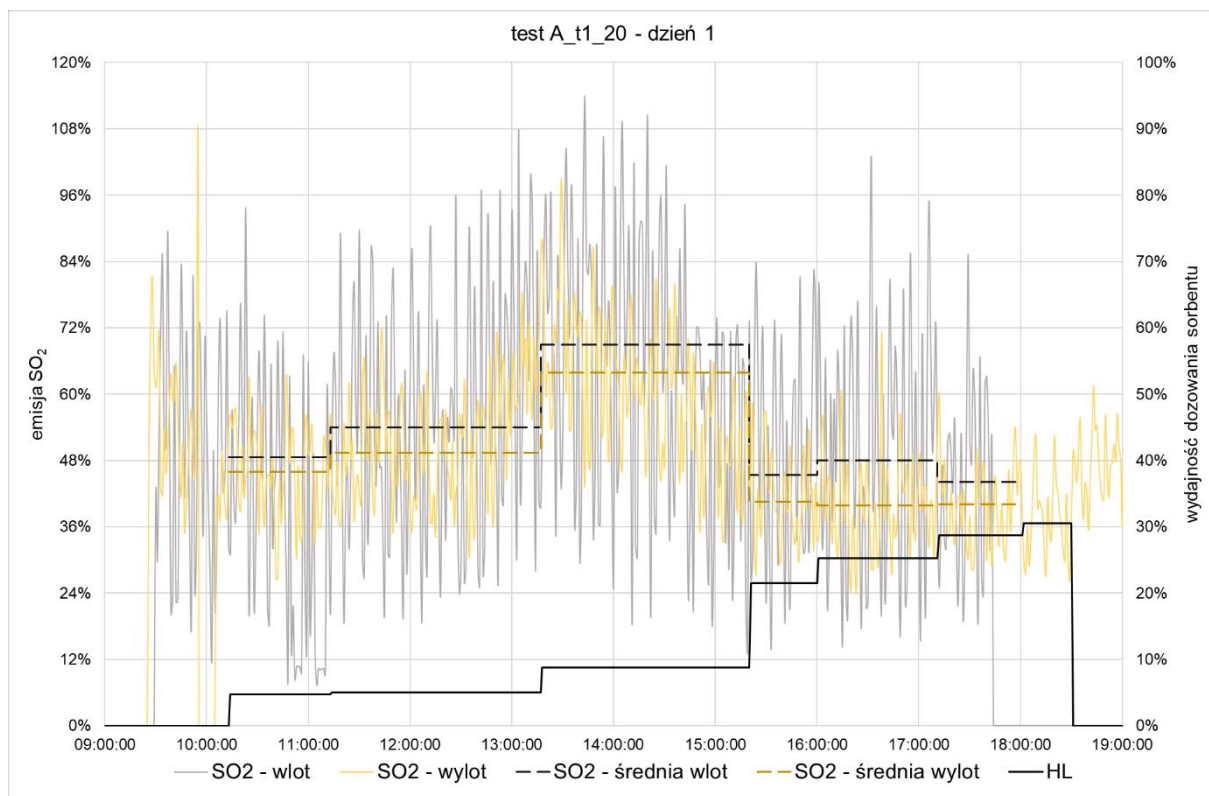
Dozowanie sorbentu w okresie testu A_t1_20 było stopniowo zwiększane w celu uzyskania jak największej liczby punktów pozwalającej na określenie różnego poziomu redukcji kwasowych zanieczyszczeń. Podajnik stopniowo był obciążany do 45% wartości odniesienia (ta sama wartość odniesienia dla podajników CaCO_3 i $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Po wtrysnięciu materiału reakcyjnego zarejestrowano redukcję kwasowych gazów tzn. SO_2 , HCl i HF , a ostatniego dnia pomiarowego (w trzecim dniu pomiarowym) udało się uzyskać

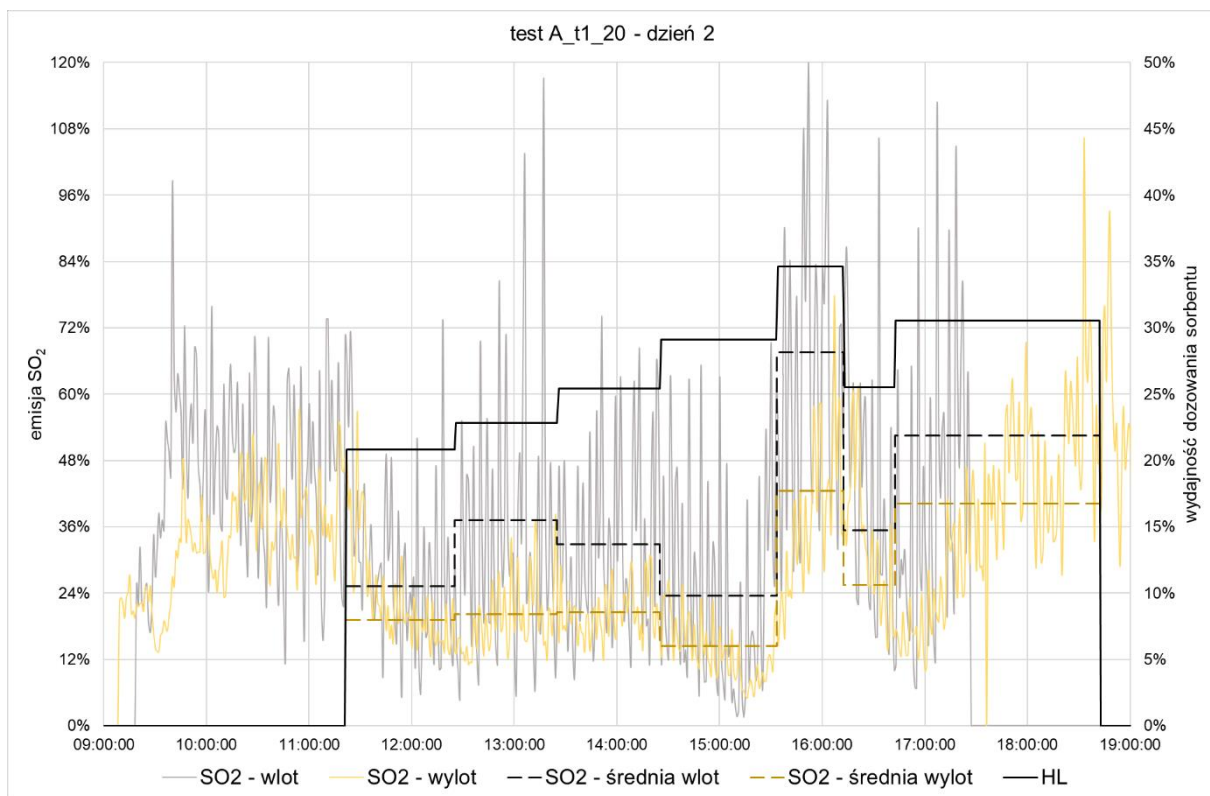
wymagane redukcje wszystkich zanieczyszczeń kwasowych znajdujących się w gazach procesowych (a nawet lekko poniżej rekomendowanych przez konkluzje BAT poziomów).

Pierwszego i trzeciego dnia testów A_t1_20 emisja ditlenku siarki na wylocie była wyższa niż drugiego dnia testowego. Dodatkowo należy zaznaczyć, że zarejestrowane wartości emisji SO₂ cechowały się wysokimi fluktuacjami (duże różnice pomiędzy zmierzoną wartością minimalną i maksymalną w krótkim przedziale czasowym), a same średnie wartości emisji na wlocie były zmienne w czasie, co także wpływało na mierzone stężenia SO₂ w gazach za instalacją dozowania wapna hydratyzowanego (Rysunek 18, Rysunek 19, Rysunek 20).

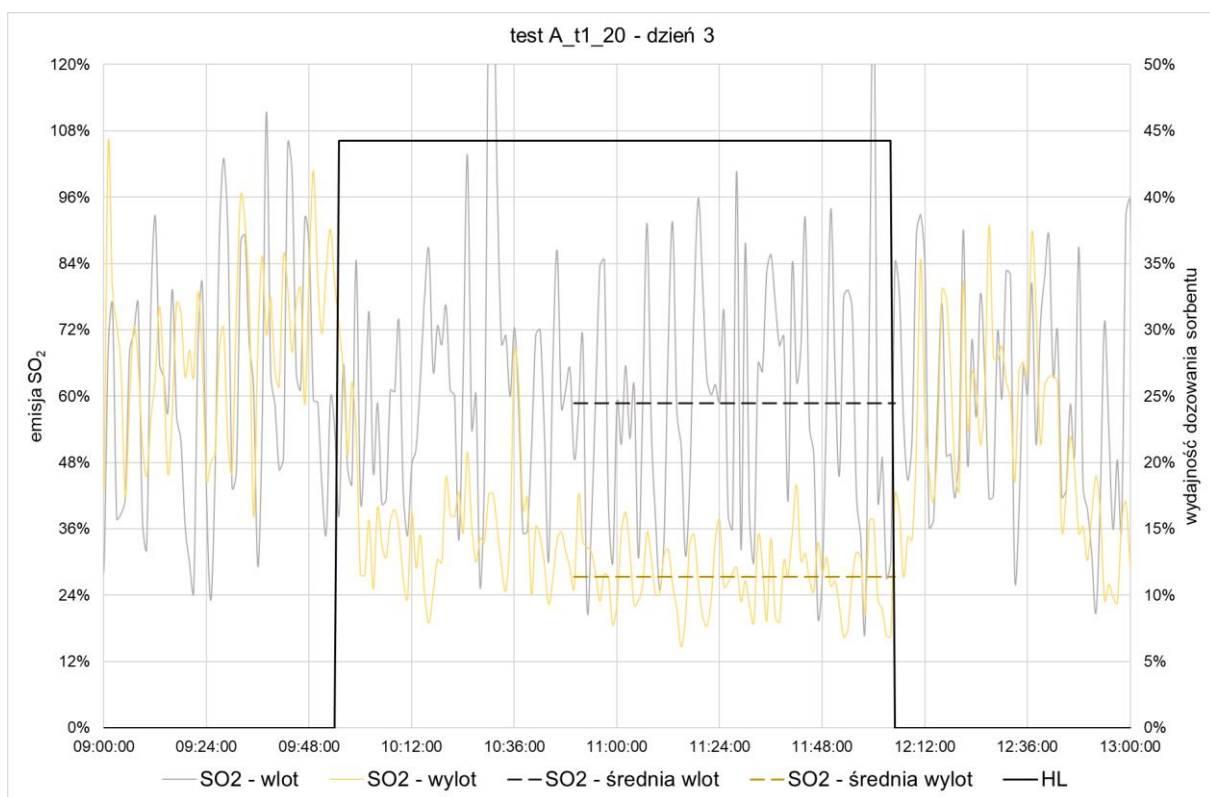
Fluktuacje wartości emisji SO₂ za kotłami CFB są normalnym zjawiskiem, wynikającym z dozowania kamienia wapiennego do komory paleniskowej. Do kotła ciągle dopływa strumień materiału reakcyjnego, jak również nowy strumień paliwa. Dodatkowo, podawane materiały stale charakteryzują się różnymi rozkładami ziarnowymi, co powoduje, że niektóre cząstki stałe są natychmiast porywane przez strumień gazów, podczas gdy inne, dopiero po procesach erozji, spalaniu, itp., osiągają wymiary pozwalające na uniesienie ich do wyższych poziomów pieca. Z tego powodu zmiany wartości stężeń ditlenku siarki są bardzo dynamiczne.



Rysunek 18 Test A_t1_20, dzień 1: Mierzone chwilowe stężenia SO₂ przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia SO₂ na wlocie i wylocie do/z IOS oraz strumień dozowanego sorbentu.

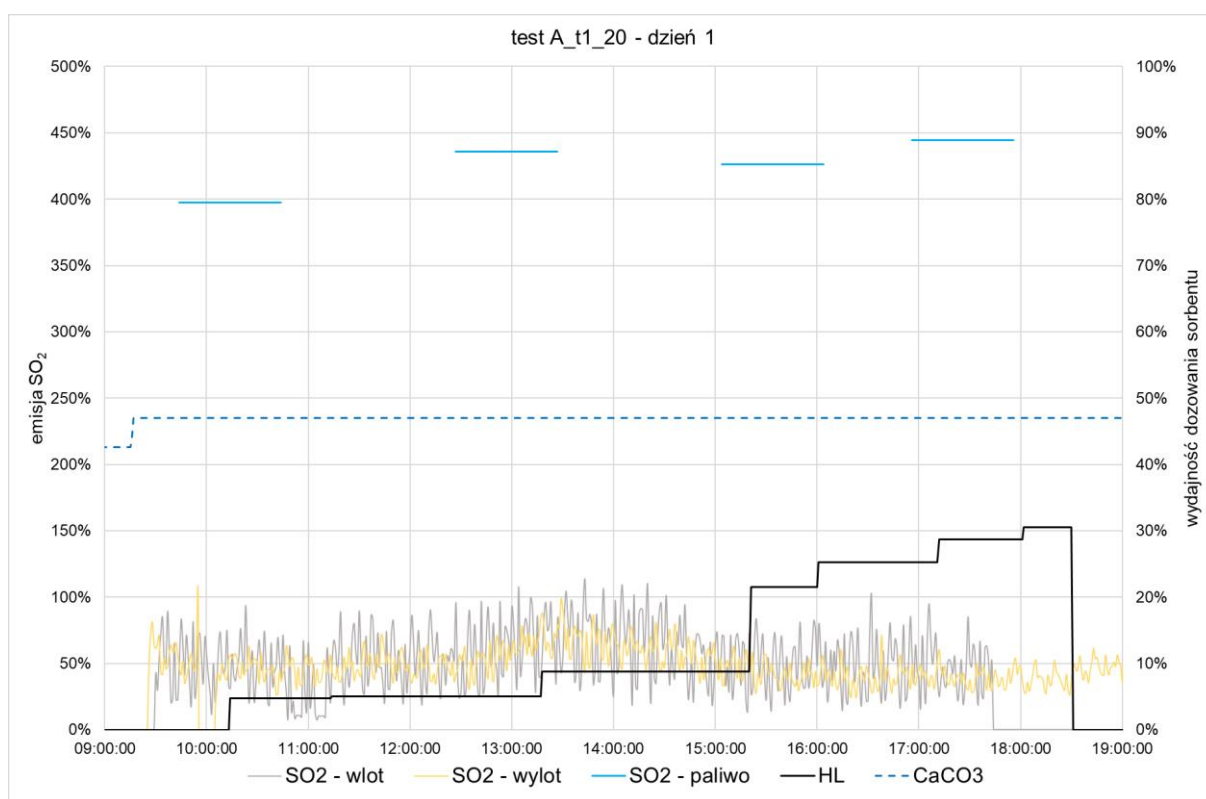


Rysunek 19 Test A_t1_20, dzień 2: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia SO_2 na wlocie i wylocie do/z IOS oraz strumień dozowanego sorbentu.

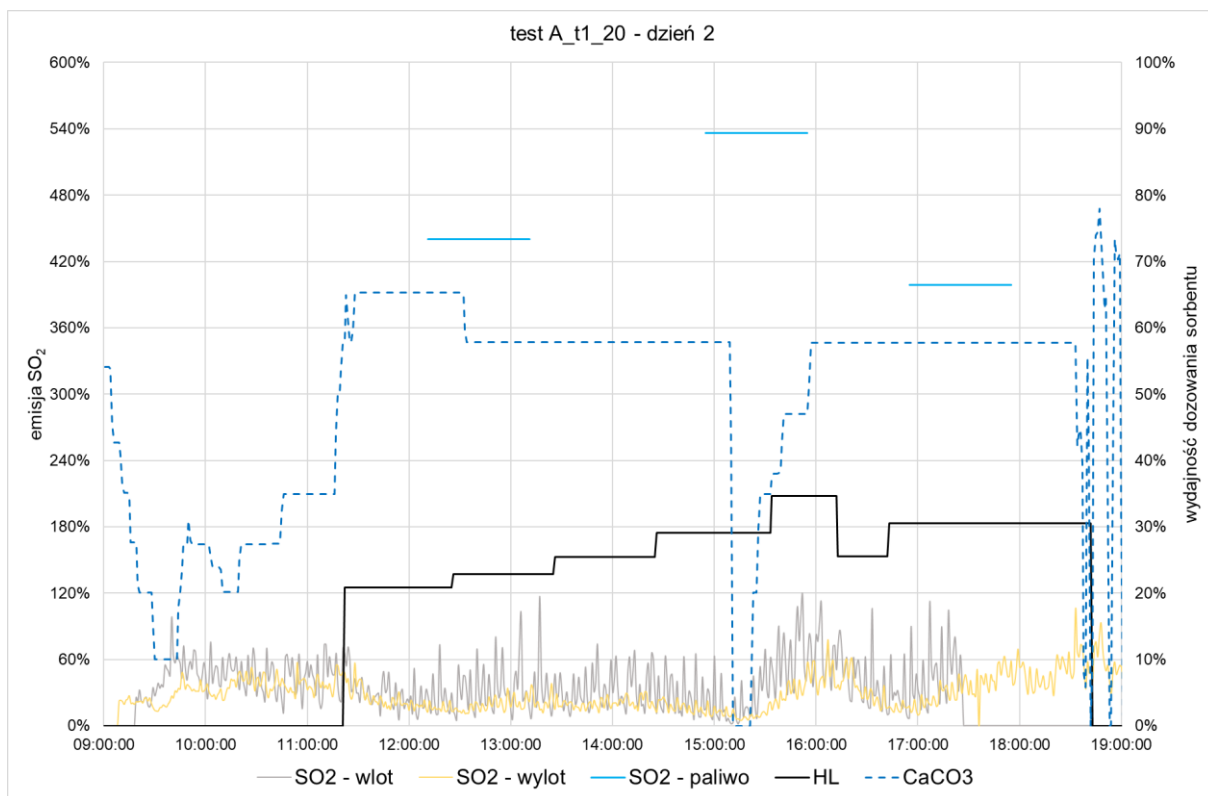


Rysunek 20 Test A_t1_20, dzień 3: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia SO_2 na wlocie i wylocie do/z IOS oraz strumień dozowanego sorbentu.

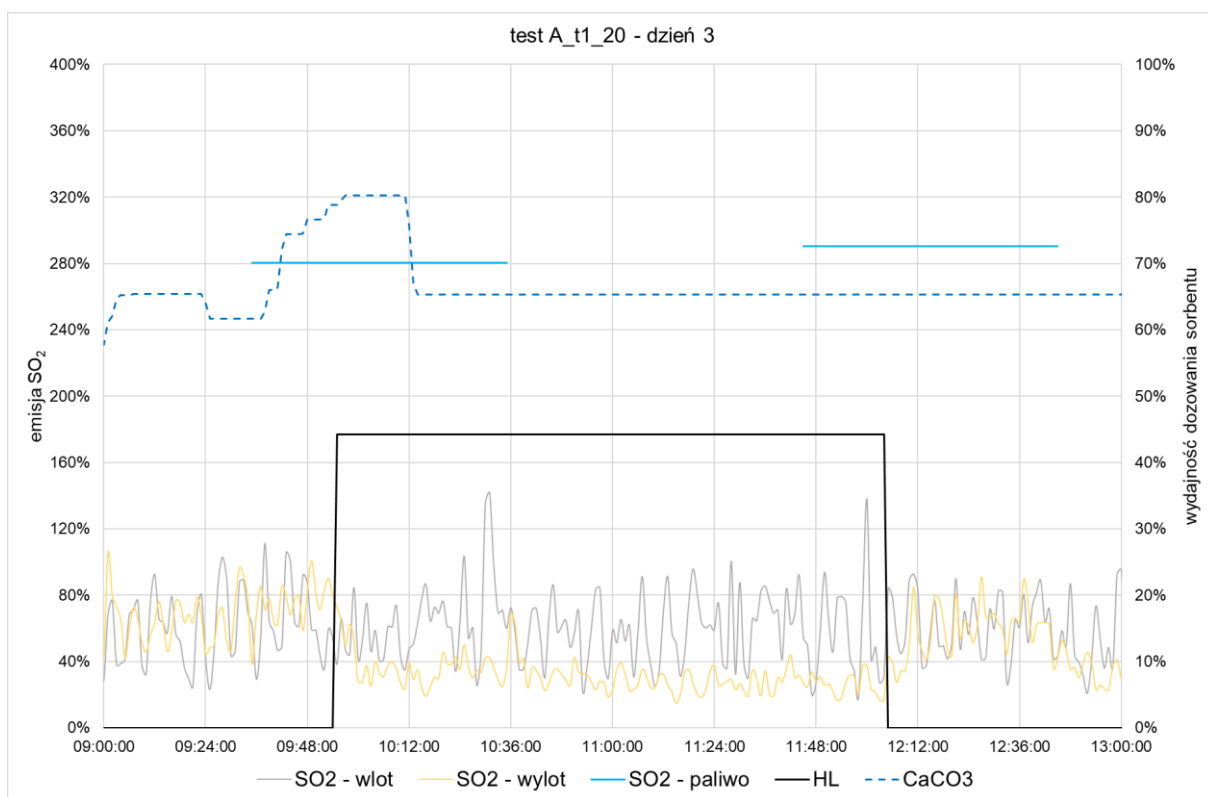
Zmiany stężenia SO_2 na wlocie do instalacji są wynikiem spalania różnych mieszanek paliwowych oraz modyfikowanych wartości strumienia kamienia wapiennego dozowanego do komory paleniskowej (Rysunek 21, Rysunek 22, Rysunek 23). Pierwszego jak i drugiego dnia testowego spalano w udziale cieplnym wynoszącym 100% węgiel kamienny, a różnica wskazań stężen SO_2 (pomiędzy pierwszy a drugim dniem pomiarowym) na wylocie z kotła była spowodowana zmianą wartości podawanego CaCO_3 (o średnio 10%). Natomiast ostatniego dnia pomiarowego spalana była mieszanka węgla kamiennego w udziale cieplnym wynoszącym 65% oraz biomasy w udziale cieplnym 35%. Pomimo niskich zawartości siarki w paliwie biomasowym, a przez to niższych wartości obliczeniowych całkowitej emisji SO_2 z paliwa, emisja ditlenku siarki na wylocie z kotła była utrzymywana na porównywalnym poziomie co pierwszego dnia pomiarowego. Przyczyną była ponownie zmiana strumienia dozowania kamienia wapiennego do komory paleniskowej oraz zmiany we wskazaniach temperatury złoża (prawdopodobnie, ponieważ nie sprawdzano wartości pomiarów wewnątrz kotła).



Rysunek 21 Test A_t1_20, dzień 1: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz emisje SO_2 (SO_2 – paliwo) wyliczone na podstawie składu paliwa.



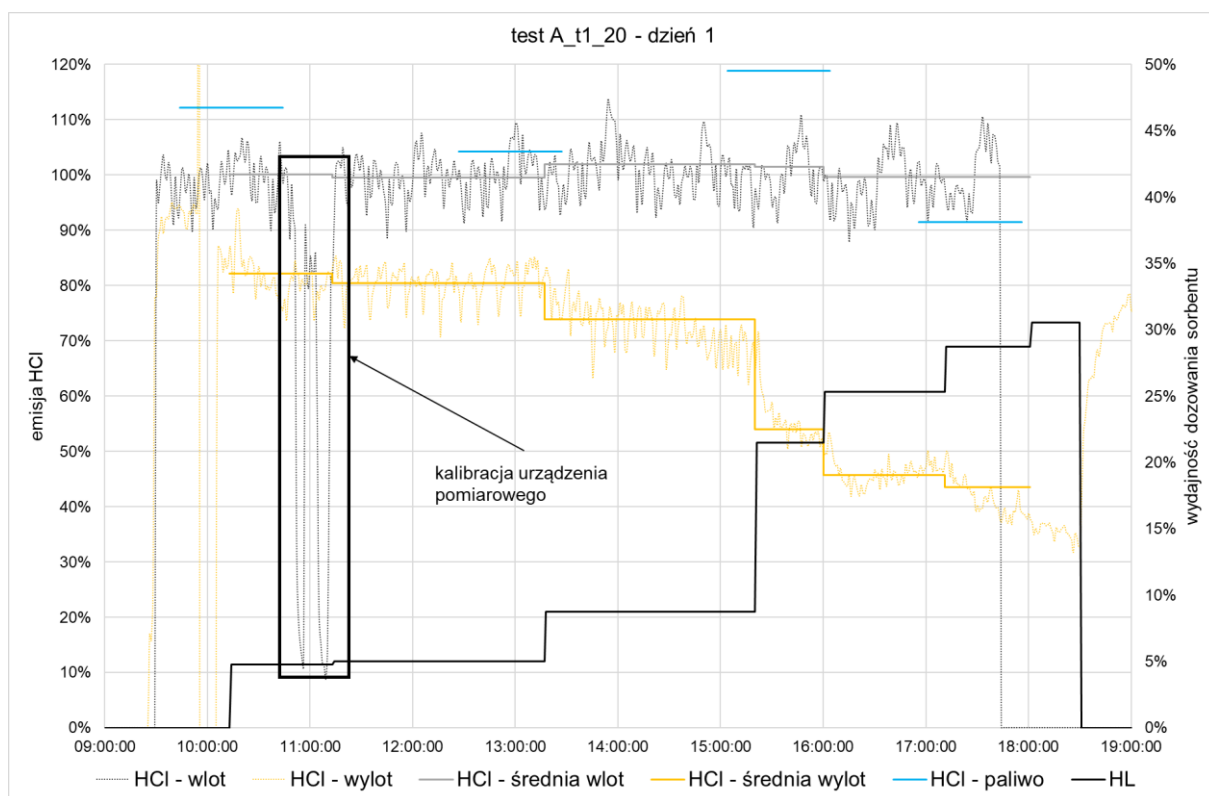
Rysunek 22 Test A_t1_20, dzień 2: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz emisje SO_2 (SO_2 – paliwo) wyliczone na podstawie składu paliwa.



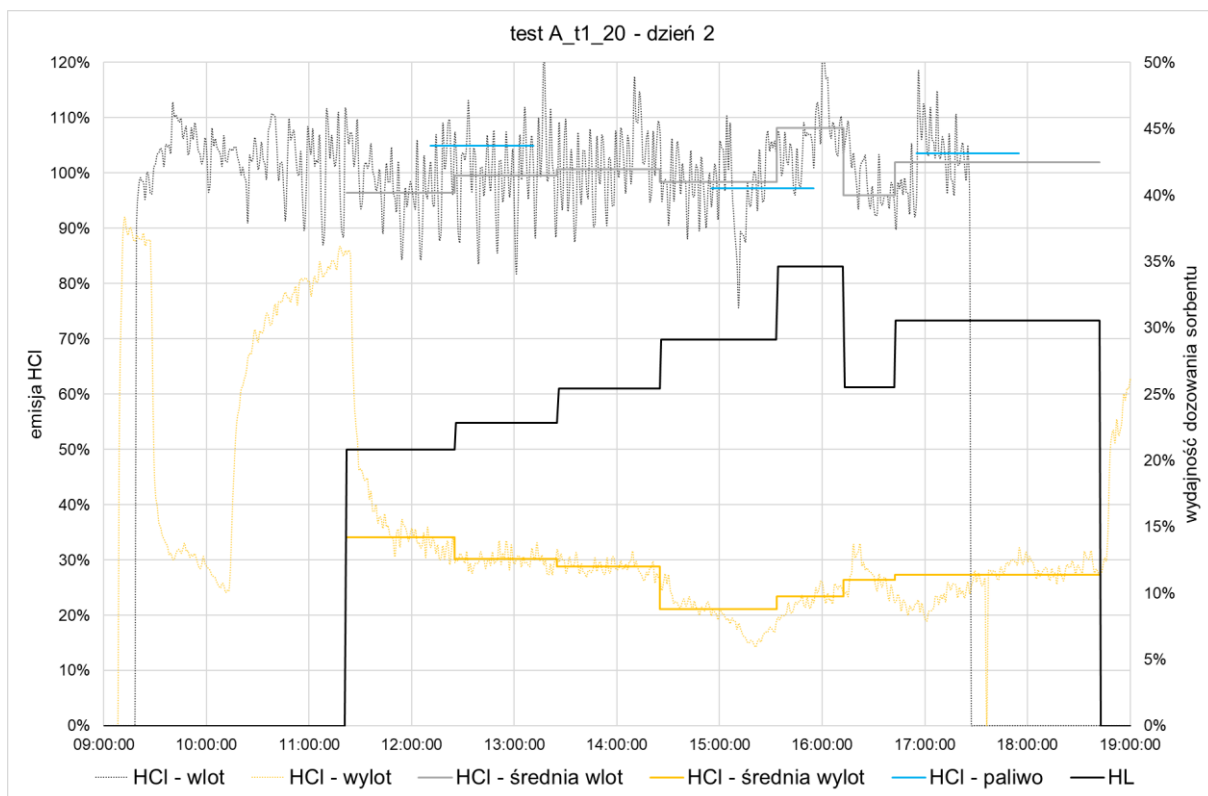
Rysunek 23 Test A_t1_20, dzień 3: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz emisje SO_2 (SO_2 – paliwo) wyliczone na podstawie składu paliwa.

Poziomy emisji chlorowodoru na wylocie z kotła były stabilne (uwzględniając fakt prowadzenia badań na rzeczywistym obiekcie), fluktuacje wartości były w przedziale nie większym niż $\pm 20\%$ wartości średniej. Sama średnia wartość emisji HCl na wlocie do instalacji w czasie dwóch pierwszych dni utrzymywała się na tym samym, stałym poziomie, natomiast ostatniego dnia testowego poziom emisji HCl przed dozowaniem sorbentu był o około 40% niższy niż w pozostałe dni (Rysunek 24, Rysunek 25, Rysunek 26). Zmiana stężenia chlorowodoru w spalinach za kotłem, ostatniego dnia pomiarowego, była jedynie wynikiem zmiany spalanej mieszanki paliwowej (zmiana ze spalania 100% węgla kamiennego na spalanie mieszanki o 65% udziale ciepłym węglem kamiennym i 35% udziale ciepłym biomasy). Ponieważ biomasa cechuje się niższymi zawartościami chloru, z tego powodu całkowita emisja HCl z kotła była niższa niż w przypadku spalania jedynie węgla kamiennego.

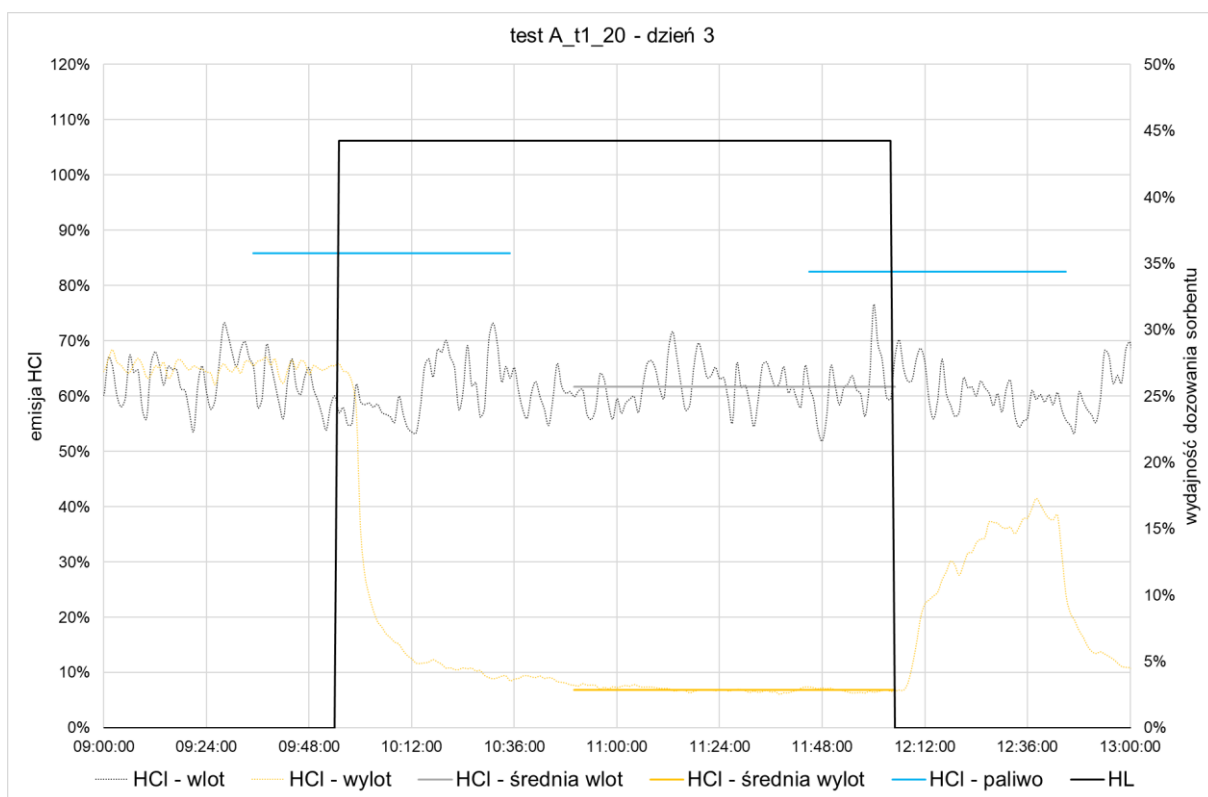
Dodatkowo zauważono, że emisje chlorowodoru z kotła obliczone na podstawie składu paliwa są w większości przypadków wyższe od wartości mierzonych w spalinach. Przyczyną jest reakcja CaO z kwasowym gazem. Kamień wapienny, CaCO_3 w komorze paleniskowej pod wpływem wysokiej temperatury ulega reakcji rozkładu na CaO oraz CO_2 . Następnie tlenek wapnia reaguje z SO_2 , natomiast nieprzereagowany tlenek wapnia wraz z popiołem lotnym zostaje przetransportowany przez gazy procesowe do drugiego ciągu kotła, gdzie znajdują się odpowiednie warunki na wystąpienie reakcji z chlorowodorem. Jest to przyczyna występowania w popiele lotnym CaCl_2 pomimo niedozowania wapna hydratyzowanego do kanału spalin.



Rysunek 24 Test A_t1_20, dzień 1: Mierzone chwilowe stężenia HCl przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia HCl na wlocie i wylocie do/z IOS, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.



Rysunek 25 Test A_t1_20, dzień 2: Mierzone chwilowe stężenia HCl przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia HCl na wlocie i wylocie do/z IOS, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.



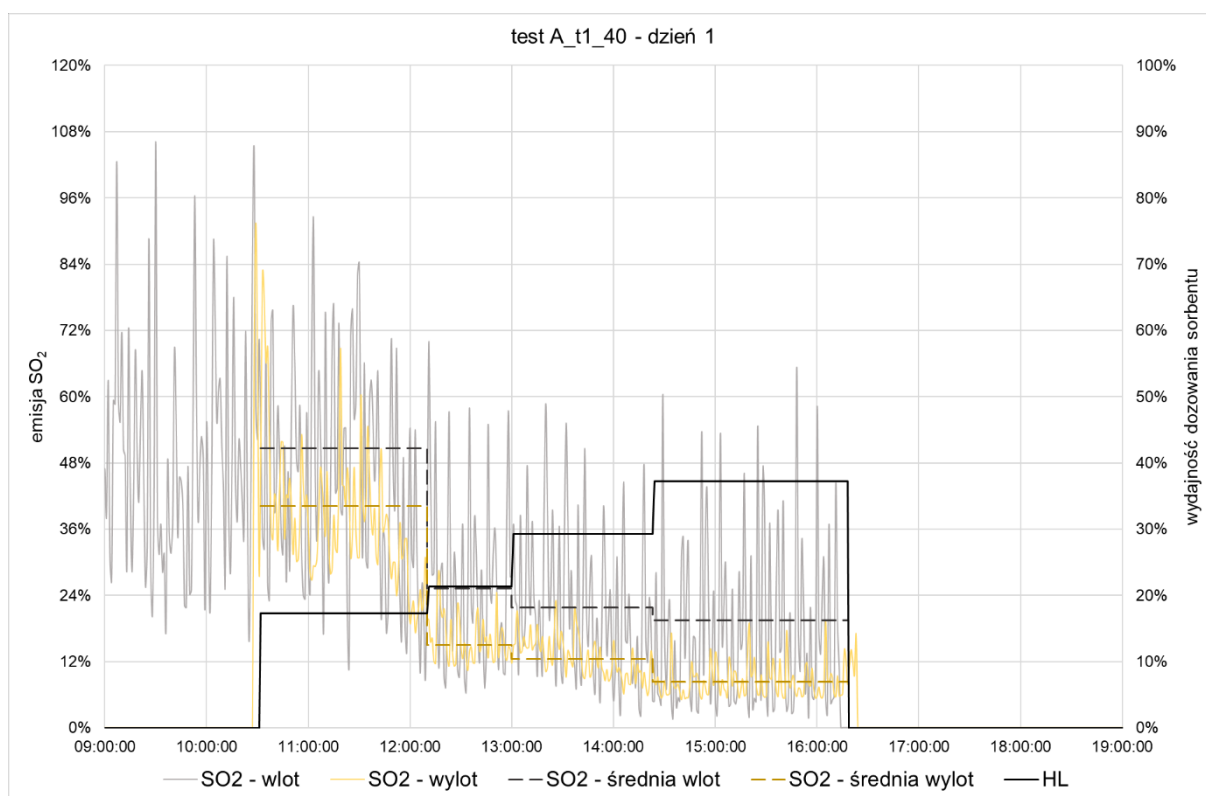
Rysunek 26 Test A_t1_20, dzień 3: Mierzone chwilowe stężenia HCl przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia HCl na wlocie i wylocie do/z IOS, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.

W czasie testu A_t1_20 (wszystkie dni pomiarowe) emisje fluorowodoru nie przekraczały $1,5 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$ na wlocie do instalacji, natomiast za wtryskiem sorbentu poziom stężenia fluorowodoru niezależnie od strumienia wapna hydratyzowanego nie przekraczał wartości $1 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$. Z uwagi na bardzo niskie stężenie HF w gazach spalinowych przed wtryskiem sorbentu (znacznie poniżej limitów emisji) określono, że wpływ HF na strumień dozowanego materiału reakcyjnego w czasie tego testu był pomijalny. Dodatkowo należy zaznaczyć, że emisja HF za kotłem utrzymywała się na bardzo niskim poziomie niezależnie od zawartości F w paliwie (przewidywane stężenie HF na podstawie obliczeń składu paliwa były w przedziale od 17 do $42 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$). Przyczyną tego zjawiska jest reakcja HF z CaO w drugim ciągu kotła.

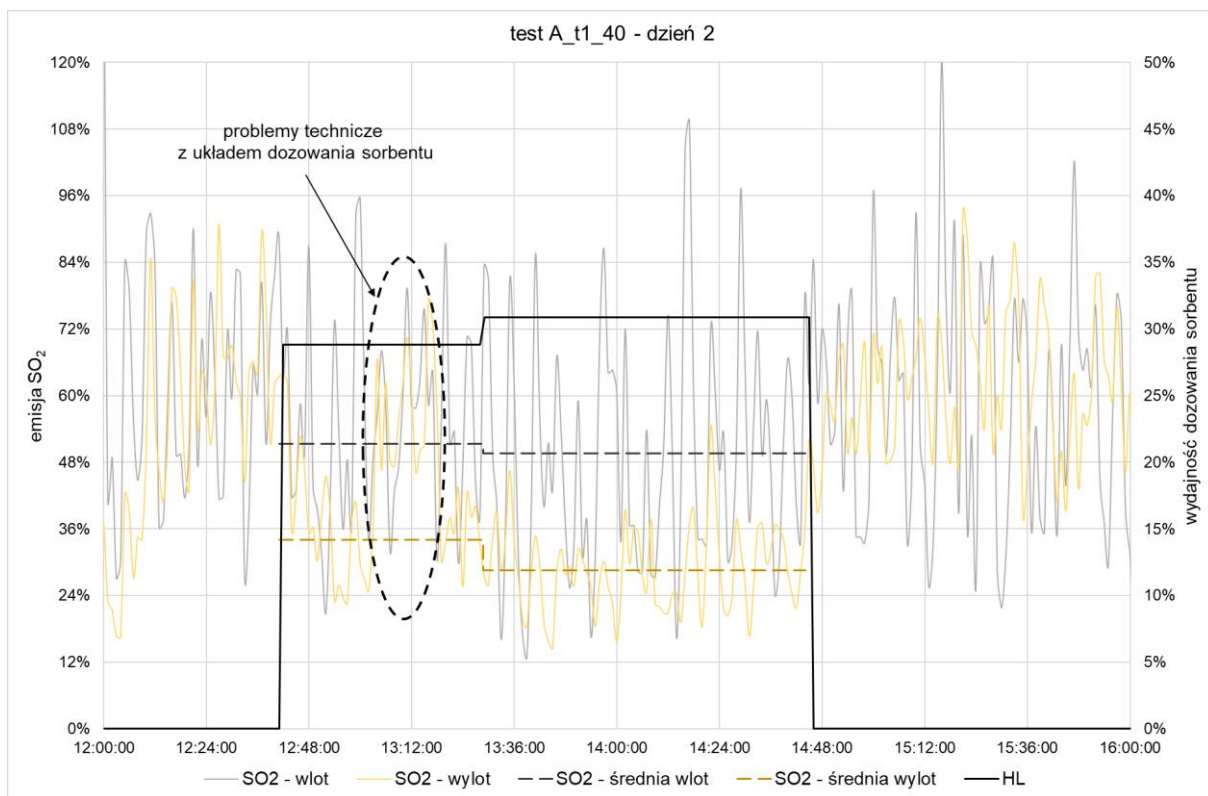
5.1.3 Test A_t1_40

Wtrysk sorbentu był prowadzony w tej samej lokalizacji co test A_t1_20, czyli w kanale spalin przed elektrofiltrem, jednak w czasie tego badania stosowano sorbent o podwyższonej powierzchni właściwej. Testy w tej konfiguracji trwały jeden pełen dzień pomiarowy, dwie i pół godziny drugie dnia pomiarowego oraz jedną godzinę w ciągu ostatniego trzeciego dnia pomiarowego (pierwszy dzień testu dozowanie sorbentu od godziny 10:00 do 16:00, drugi dzień testu dozowanie sorbentu od godziny 12:30 do 15:00, trzeci dzień testu dozowanie sorbentu od godziny 09:30 do 10:00).

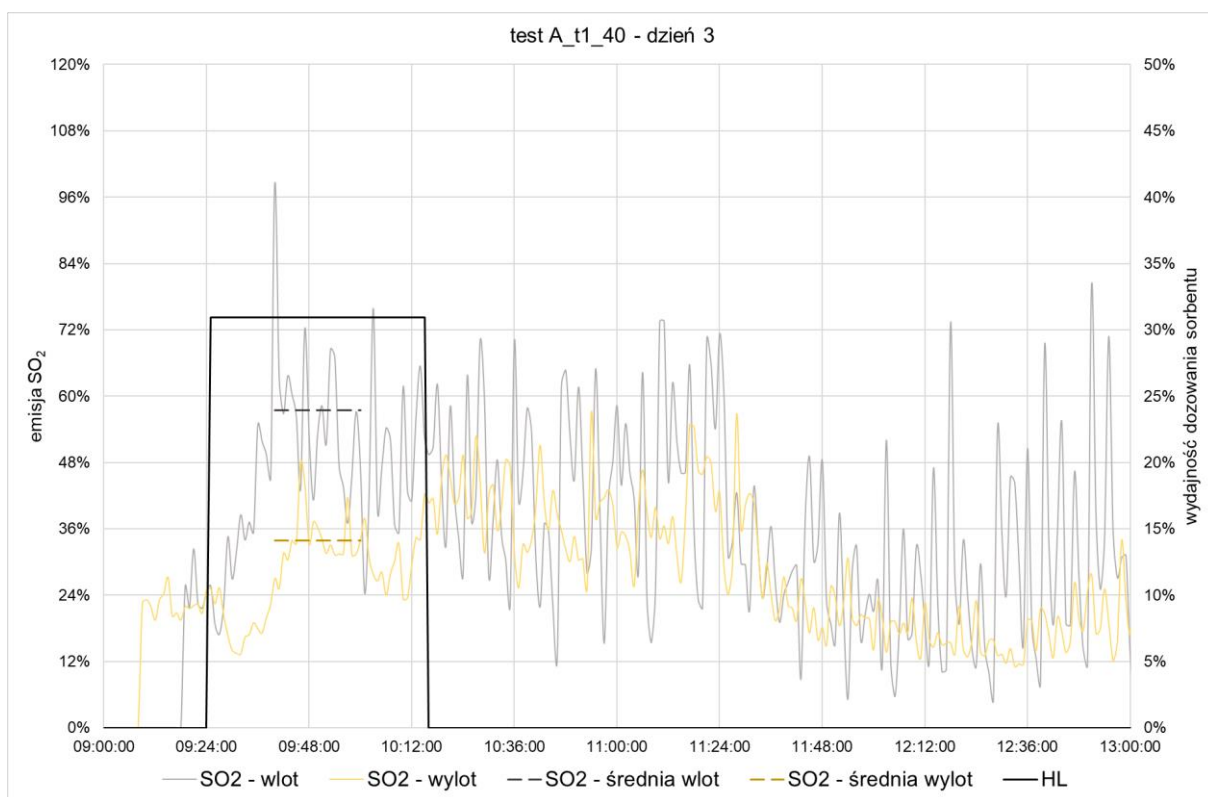
Zarejestrowano redukcję kwasowych gazów SO_2 , HCl i HF w instalacji oczyszczania spalin do wartości niższych niż wymagane limity emisji według konkluzji BAT. Natomiast same mierzone poziomy emisji ditlenku siarki jak w przypadku testu A_t1_20 były niestabilne, obserwowano wysokie zmiany mierzonych wartości chwilowych (Rysunek 27, Rysunek 28, Rysunek 29).



Rysunek 27 Test A_t1_40, dzień 1: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia SO_2 na wlocie i wylocie do/z IOS oraz strumień dozowanego sorbentu.

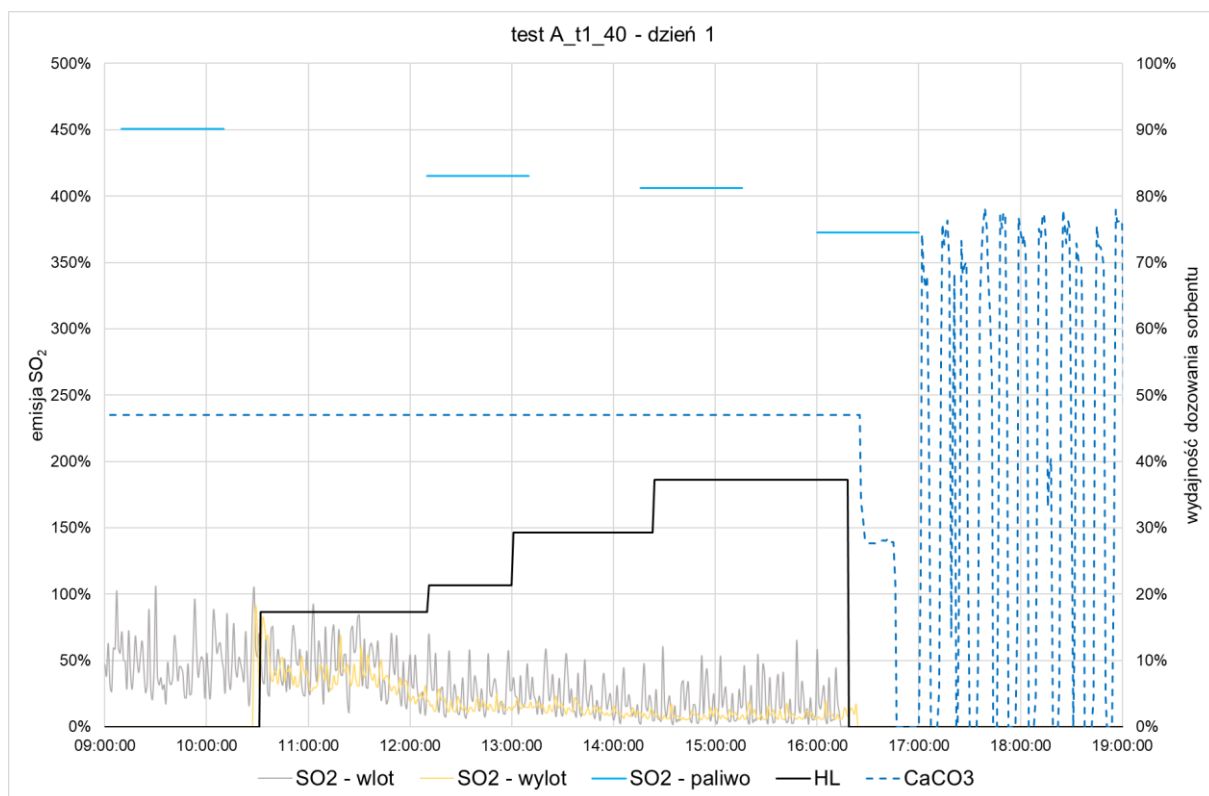


Rysunek 28 Test A_t1_40, dzień 2: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia SO_2 na wlocie i wylocie do/z IOS oraz strumień dozowanego sorbentu.

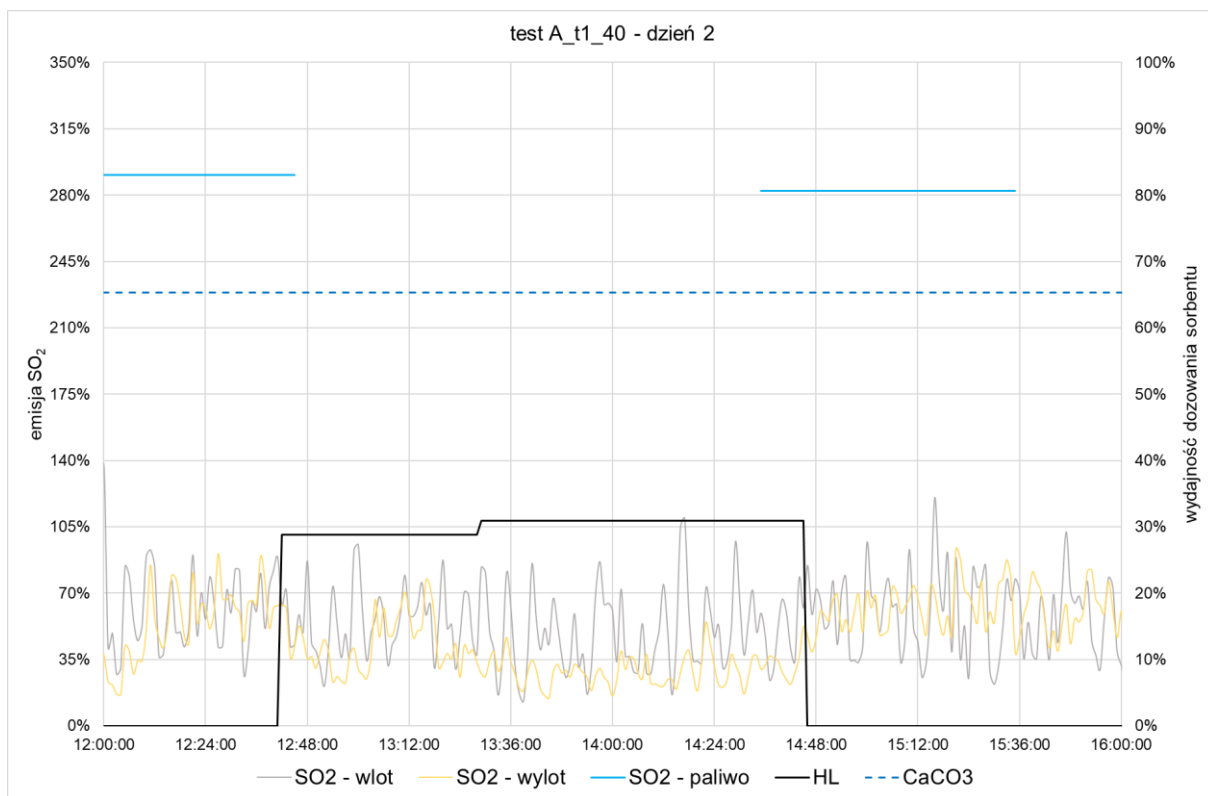


Rysunek 29 Test A_t1_40, dzień 3: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia SO_2 na wlocie i wylocie do/z IOS oraz strumień dozowanego sorbentu.

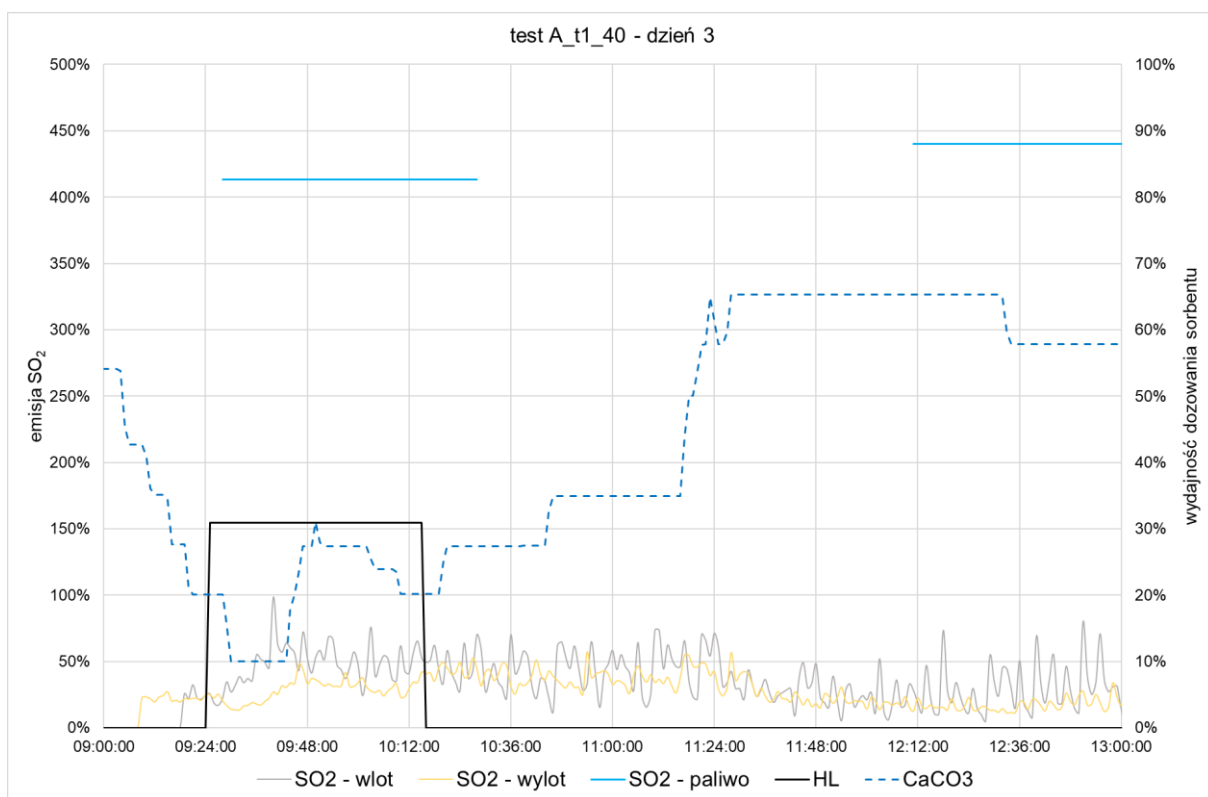
Pierwszego jak i trzeciego dnia pomiarowego spalano węgiel kamienny w udziale cieplnym 100%, a różnice we wskazaniach emisji SO_2 na wlocie do instalacji są spowodowane zmianą składu paliwa (zmiany stężenia SO_2 w ciągu dnia - Rysunek 30) oraz zmianą wydajności dozowania CaCO_3 (zmiany pomiędzy wartościami średnimi SO_2 pomiędzy dniem pierwszym i trzecim; trzeci dzień pomiarowy - Rysunek 32). Natomiast drugiego dnia testowego spalana była mieszanka węgla kamiennego w udziale cieplnym wynoszącym 65% oraz biomasy w udziale cieplnym 35% (Rysunek 31).



Rysunek 30 Test A_t1_40, dzień 1: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz emisje SO_2 (SO_2 – paliwo) wyliczone na podstawie składu paliwa.



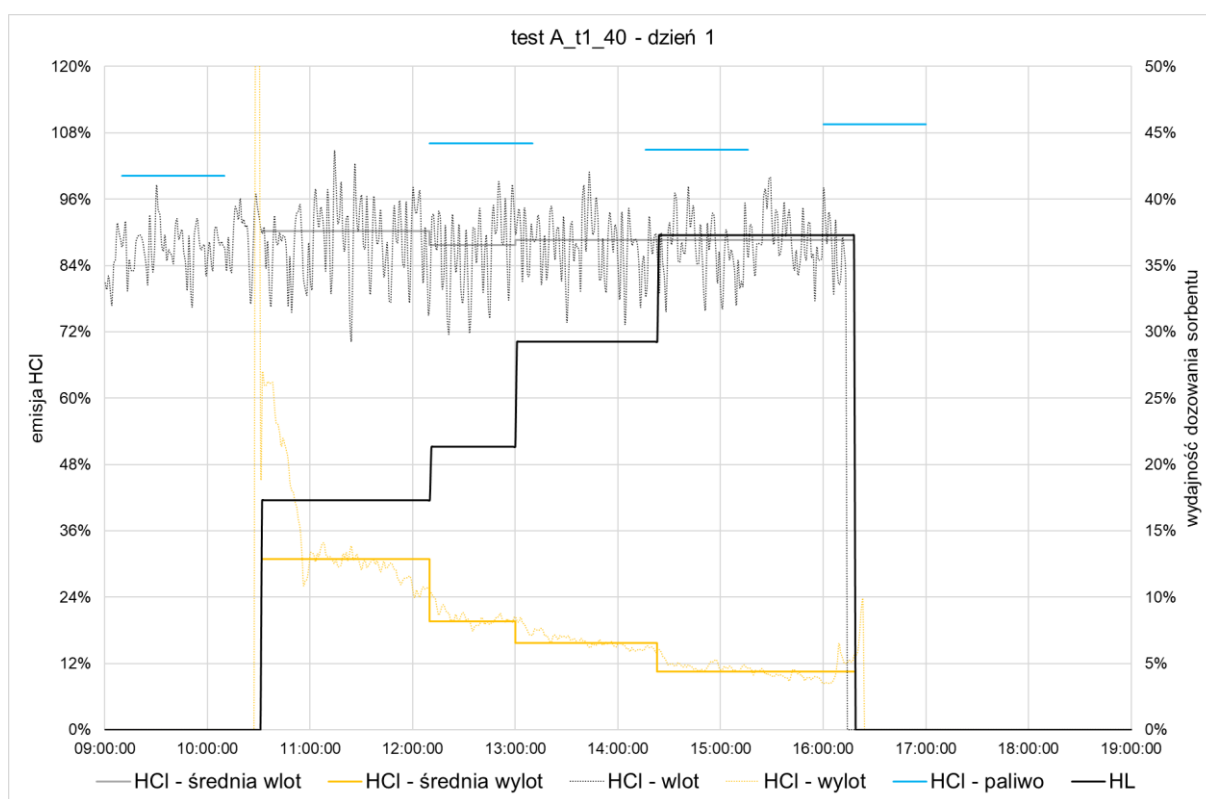
Rysunek 31 Test A_t1_40, dzień 2: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz emisje SO_2 (SO_2 – paliwo) wyliczone na podstawie składu paliwa.



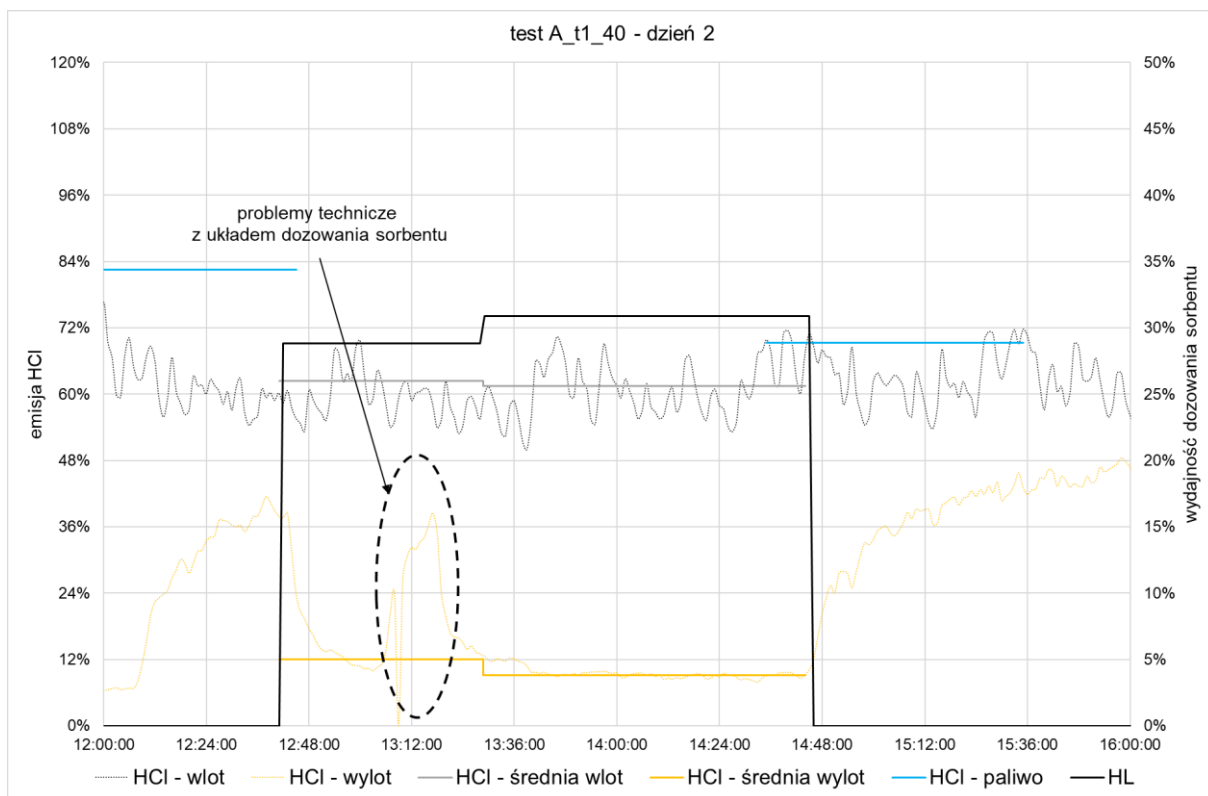
Rysunek 32 Test A_t1_40, dzień 3: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 przed i za dozowaniem sorbentu, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz emisje SO_2 (SO_2 – paliwo) wyliczone na podstawie składu paliwa.

Średnie emisje chlorowodoru na wlocie do instalacji były utrzymywane każdego dnia na stałym poziomie. Jednak same wartości każdego dnia były inne – najniższe drugiego dnia pomiarowego, najwyższe trzeciego dnia pomiarowego. Mierzone chwilowe wartości emisji chlorowodoru charakteryzowały się fluktuacjami w zakres $\pm 20\%$ wartości średniej, uwzględniając fakt prowadzenia testów na obiekcie rzeczywistym, można stwierdzić, że stężenia HCl na wlocie były stabilne (Rysunek 33, Rysunek 34, Rysunek 35).

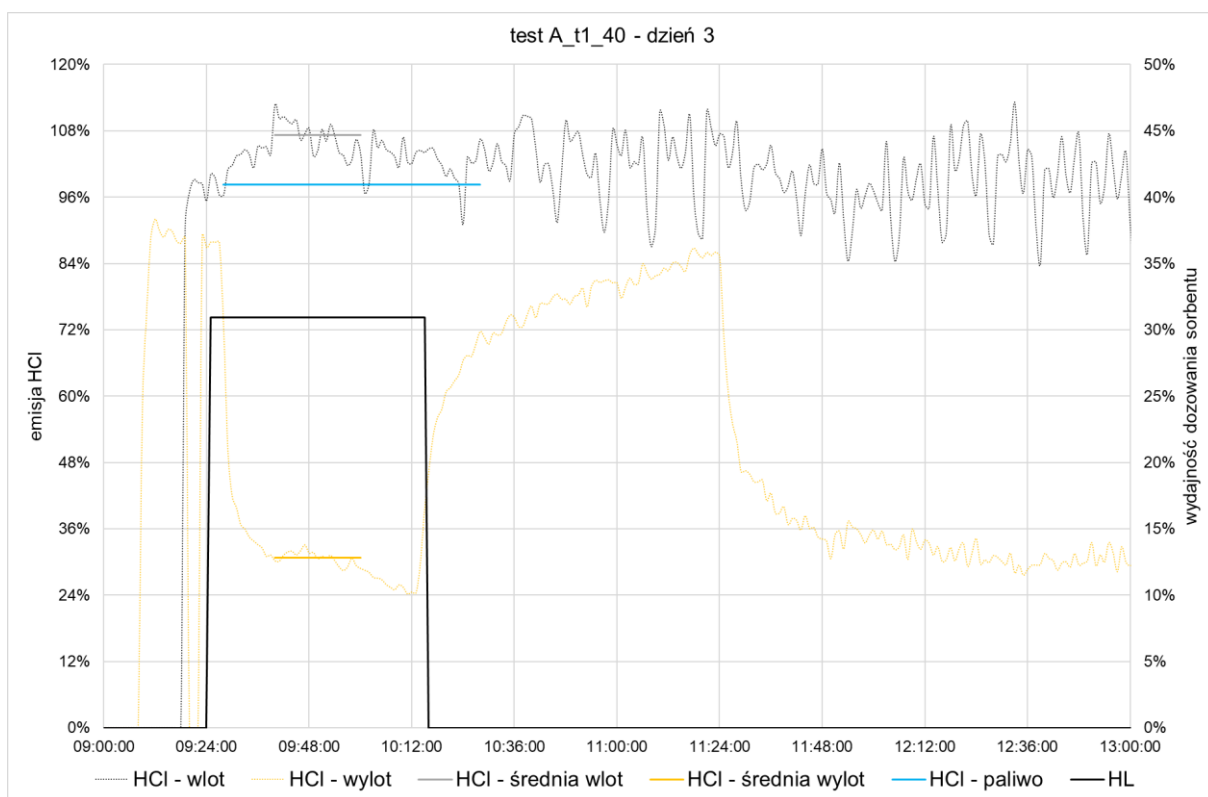
Wartości stężenia chlorowodoru na wlocie do instalacji były uzależnione od rodzaju spalanego paliwa. Pierwszego i trzeciego dnia pomiarowego wartości mierzone HCl w gazach procesowych były najwyższe, ponieważ w tych dniach spalano w jednostce kotłowej węgiel kamienny, natomiast drugiego dnia, kiedy emisje HCl za kotłem są znacznie niższe spalano mieszkankę paliwową węgla kamiennego i biomasy. Dodatkowo, niezależnie od typu spalanego paliwa zaobserwowano reakcję CaO z HCl która miała miejsce przed wtryskiem wapna hydratyzowanego. Dowodem są obliczeniowe stężenia chlorowodoru, określone na podstawie składu paliwa, które są niższe niż mierzone stężenia tego kwasowego gazu.



Rysunek 33 Test A_t1_40, dzień 1: Mierzone chwilowe stężenia HCl przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia HCl na wlocie i wylocie do/z IOS, wartości emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.



Rysunek 34 Test A_t1_40, dzień 2: Mierzone chwilowe stężenia HCl przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia HCl na wlocie i wylocie do/z IOS, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.



Rysunek 35 Test A_t1_40, dzień 3: Mierzone chwilowe stężenia HCl przed i za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia HCl na wlocie i wylocie do/z IOS, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.

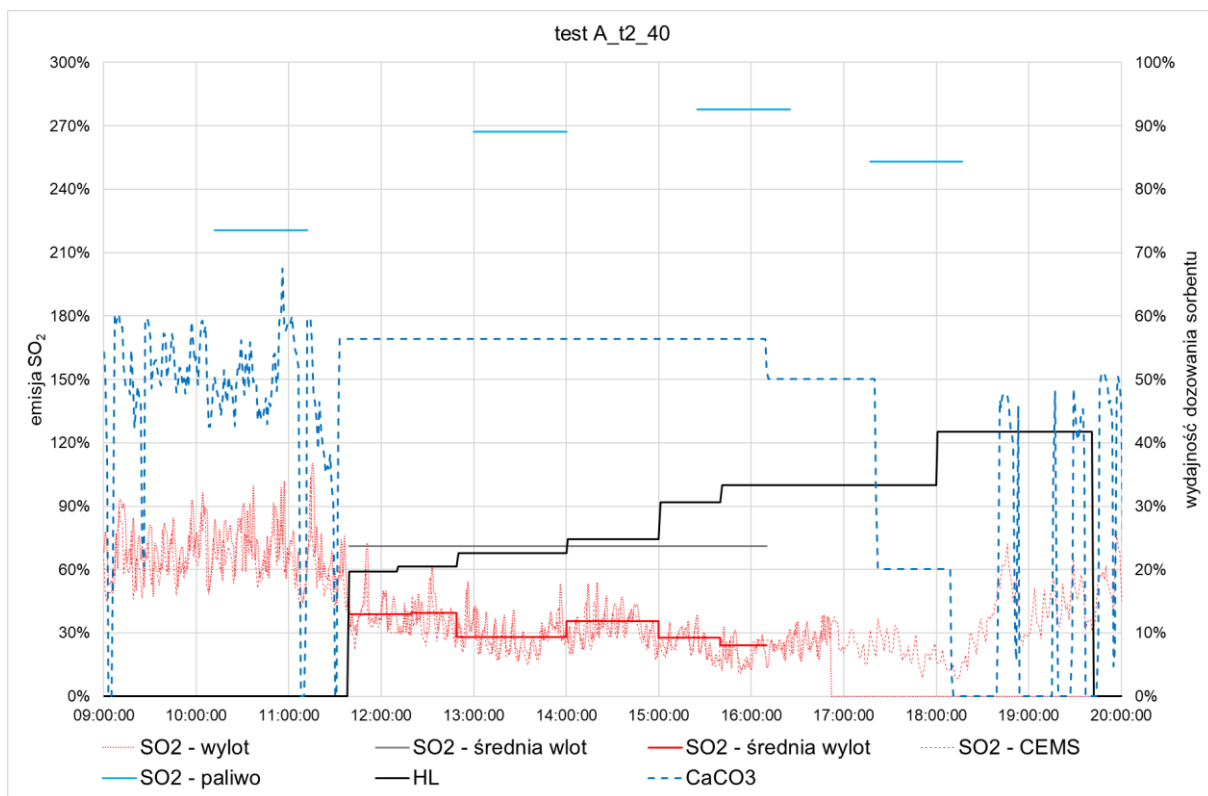
Wartości stężeń fluorowodoru w gazach spalinowych za kotłem były znacznie poniżej wymaganych limitów emisji, a wtrysk sorbentu jedynie dodatkowo je obniżał. Należy zaznaczyć, że mierzone emisje HF przed wtryskiem sorbentu były praktycznie niezależne od zawartości fluoru w paliwie, co jest wynikiem reakcji zanieczyszczenia gazowego z tlenkiem wapna w drugim ciągu. W czasie testu A_t1_40 tak jak w okresie testowym A_t1_20 stwierdzono pomijalny wpływ tego zanieczyszczenia na procesy zachodzące w instalacji oczyszczania spalin.

5.1.4 Test_t2_40

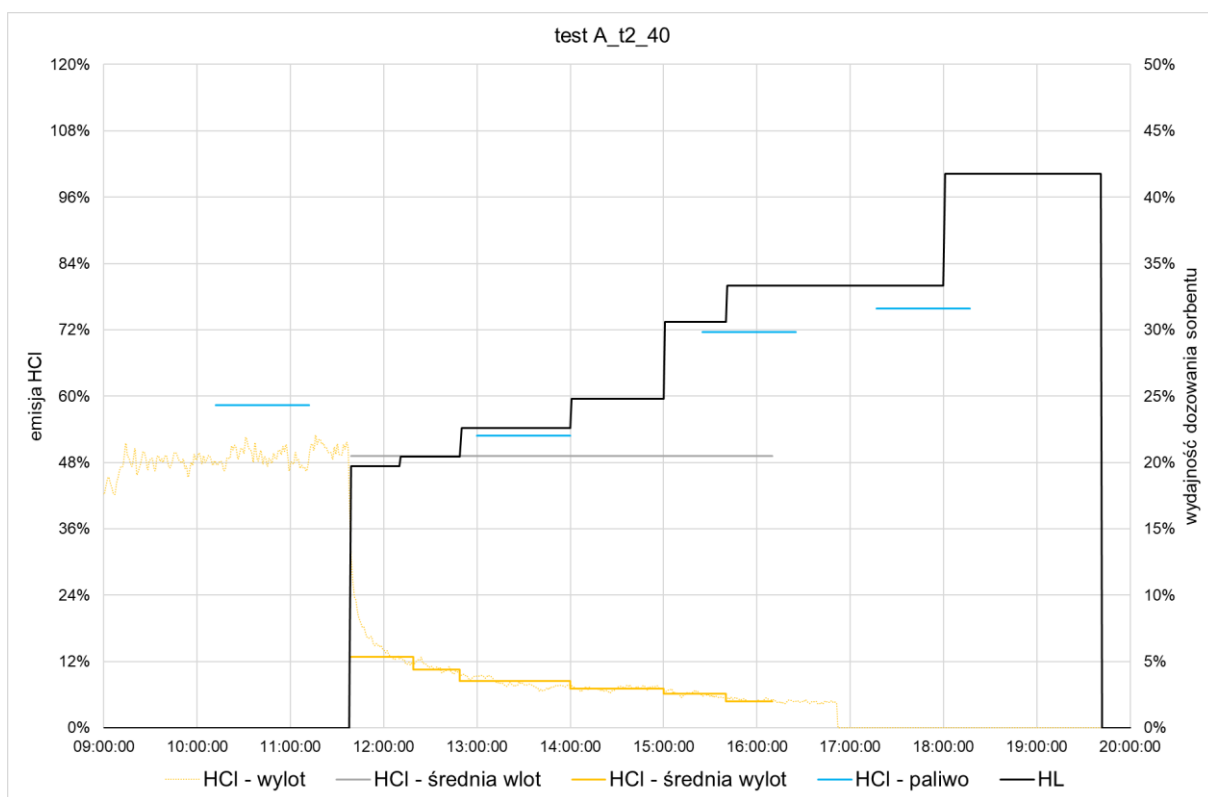
W kampanii pomiarowej, przy zastosowaniu tymczasowego systemu dozowania wapna hydratyzowanego, wykorzystano także inną lokalizację wtrysku sorbentu. Lance dozujące umiejscowiono w drugim ciągu kotła przed rurowym podgrzewaczem powietrza, celem było wydłużenie czasu kontaktu pomiędzy materiałem reaktywnym a kwasowymi zanieczyszczeniami znajdującymi się w gazach spalinowych. Na podstawie wyników z testu A_t1, gdzie wtrysk wapna hydratyzowanego był realizowany do kanału spalin, przed elektrofiltrem, postanowiono zastosować sorbent o podwyższonej powierzchni właściwej, ponieważ uzyskane redukcje kwasowych gazów przy użyciu tego materiału osiągały wyższe wartości. Dozowanie wapna hydratyzowanego w czasie testu A_t2_40 trwało jeden dzień od 11:30 do 20:00.

Niestety w czasie testu A_t2_40 nie było możliwości przeprowadzenia pomiaru emisji SO₂, HCl i HF przed wtryskiem sorbentu. Urządzenia pomiarowe zostały zainstalowane na emitorze (kominie), za odpylaczem (elektrofiltrem), czyli po zakończeniu procesu reakcji. Z uwagi na ograniczenia techniczne założono, że wartości emisji na wlocie do instalacji zmierzone w okresie czasowym od 9:00 do 11:30 (kiedy nie podawano sorbentu) utrzymywały się na stałym poziomie. Tak jak w okresie poprzednich pomiarów (testy A_t1) dozowano kamień wapienny do komory paleniskowej w trybie manualnym, sterowanym przez operatora. Skład paliwa w czasie testu A_t2_40 był stosunkowo stabilny, według obliczeń stechiometrycznych (na podstawie zawartości siarki i chloru w paliwie) stężenie SO₂ było w zakresie od 220,5% do 277,7% wartości odniesienia (wartość stała dla wszystkich testów i wartości emisji SO₂), a stężenie HCl było w zakresie od 52,8% do 75,8% wartości odniesienia (wartość stała dla wszystkich testów i wartości emisji HCl). Ustawienie strumienia kamienia wapiennego dobrano na podstawie danych uzyskanych z testu A_t1_40, gdzie według obliczeń stechiometrycznych wartość emisji SO₂ była w zakresie od 282,2% do 290,5% wartości odniesienia, a stężenie HCl była w zakresie od 69,3% do 82,5% wartości odniesienia, dla tej samej mieszanki paliwowej. System dozowania kamienia wapiennego pracował w trybie manualnym z wydajnością około 65% wartości odniesienia. Ponieważ urządzenia pomiarowe były wynajęte do godziny 16:30 w celu dalszego weryfikowania emisji SO₂ na wylocie z instalacji bazowano na ciągłych pomiarach emisji docelowo zainstalowanych na emitorze (z ang. Continuous Emission Monitoring System, CEMS). Niestety pomiar chlorowodoru nie był dostępny.

Pomiar fluorowodoru z okresu, kiedy nie podawano sorbentu utrzymywał się na poziomie znacznie poniżej wymaganych limitów emisji (pomiar HF < 1,5 mg/m³_{USR}). Na podstawie doświadczeń z testów A_t1 określono pomijalny wpływ tego zanieczyszczenia na procesy zachodzące w instalacji oczyszczania spalin.



Rysunek 36 Test A_t2_40: Mierzone chwilowe stężenia SO_2 za dozowaniem sorbentu, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej i Ca(OH)_2 dozowanego do kanału spalin oraz emisje SO_2 (SO_2 – paliwo) wyliczone na podstawie składu paliwa.



Rysunek 37 Test A_t2_40: Mierzone chwilowe stężenia HCl za dozowaniem sorbentu, uśrednione wartości stężenia HCl na wlocie i wylocie do/z IOS, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.

5.1.5 Test A_d_40

Docelową instalacją oczyszczania spalin była badana w czasie testu A_d_40, który trwał sumarycznie przez 10 dni w trybie 24 godzinnym. W pracy opisano okresy pomiarowe, w czasie których zmieniano nastawy filtra workowego, aby zaobserwować ewentualne zmiany efektywności metody DSI. Podczas testu A_d_40 dozowano wapno hydratyzowane o rozwiniętej powierzchni właściwej do kanału spalin za elektrofiltrem, a przed filtrem workowym.

Według pomiarów (metodologia wykonania pomiarów jest opisana w rozdziale 4) średnie stężenie popiołu lotnego na wlocie do nowej instalacji oczyszczania spalin wynosiło około $10 \text{ mg/m}^3_{\text{USR}}$. Po zbadaniu próbek materiału spod filtra workowego okazało się, że popiół lotny stanowi jedynie 5% całości materiału, który wlatuje do urządzenia odpylającego. Podsumowując, zapylenie spalin było głównie spowodowane wtryskiem sorbentu do układu, za elektrofiltrem i wentylatorem wyciągowym, a przed filtrem workowym.

Mierzone stężenia chlorowodoru na wlocie do instalacji oczyszczania spalin wynikały ze składu paliwa. W czasie doby zmieniano spalaną mieszkankę paliwową: od 5:00 do 18:00 spalano jedynie węgiel kamienny, a od 18:00 do 5:00 spalano 30-35% udziału ciepłego biomasy oraz 65-70% udziału ciepłego węgla kamiennego. Natomiast mierzone emisje SO_2 zależały przede wszystkim od strumienia dozowanego kamienia wapiennego do komory paleniskowej.

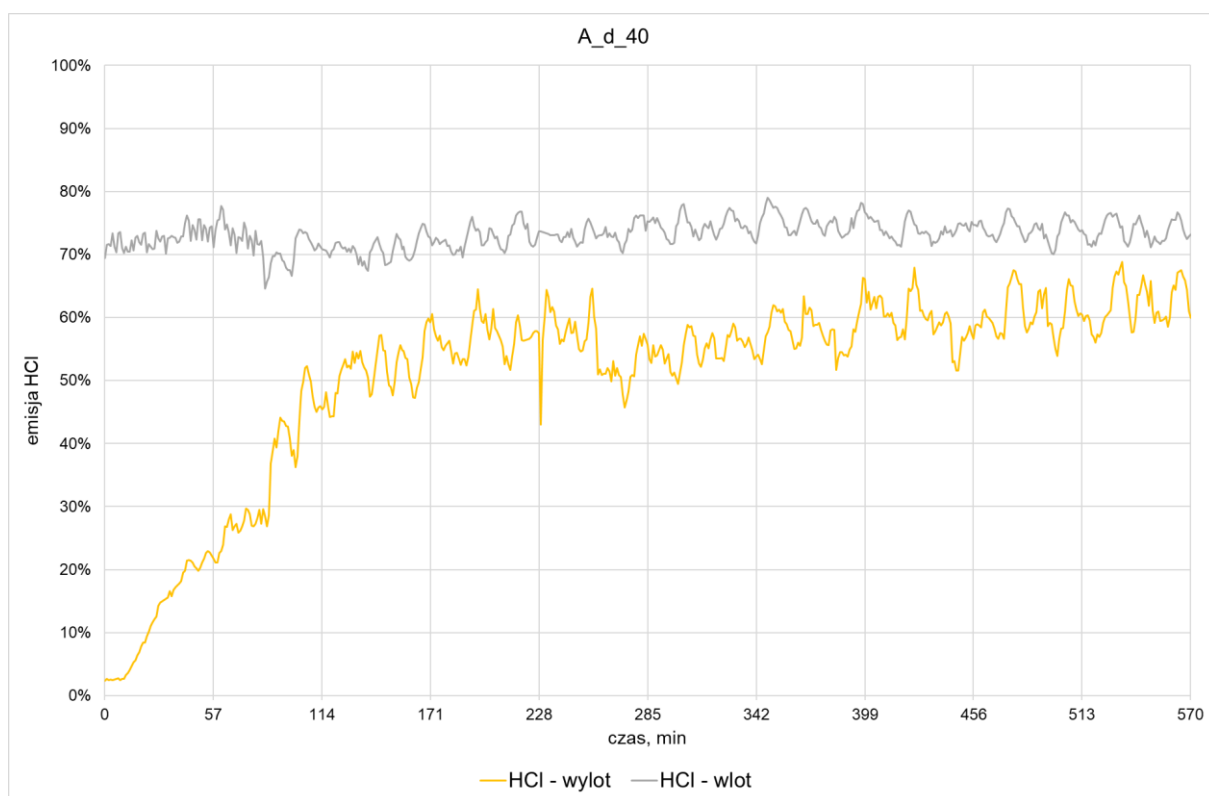
Ponieważ pomiary trwały w trybie 24 godzinnym, kocioł zmieniał swoje obciążenie w zależności od zapotrzebowania na energię elektryczną i ciepło. W okresie nocnym moc kotła była zredukowana do wartości około 50-60% mocy nominalnej, natomiast w ciągu dnia obciążenie wynosiło 100%MCR. Podczas zmian obciążenia jednostki kotłowej także obserwowano wyraźne zmiany emisji zanieczyszczeń gazowych.

W czasie projektowania i budowy nowej instalacji oczyszczania spalin wprowadzono zmiany w zakresie sterowania dozowaniem CaCO_3 do komory paleniskowej. Strumień podawanego kamienia wapiennego został uzależniony od pomiaru emisji, który znajdował się przed nową instalacją, za głównym wyciągowym wentylatorem spalin, tak aby w czasie dozowania wapna hydratyzowanego podajniki CaCO_3 nie obniżały swojej wydajności z uwagi na niższe mierzone wartości emisji SO_2 . Wcześniej układ redukcji SO_2 w obrębie kotła bazował na pomiarach emisji znajdujących się na emitorze – pomiar SO_2 wchodzący w skład urządzeń rozliczeniowych. Zmiana pozwoliła na możliwość optymalizacji obu sorbentów w zależności od ich ceny oraz magazynowanych ilości.

Pierwszy analizowany obszar – test nr 1 – trwał całkowicie 735 minut, a pierwsze 570 minut to przygotowanie instalacji do rozpoczęcia właściwych testów.

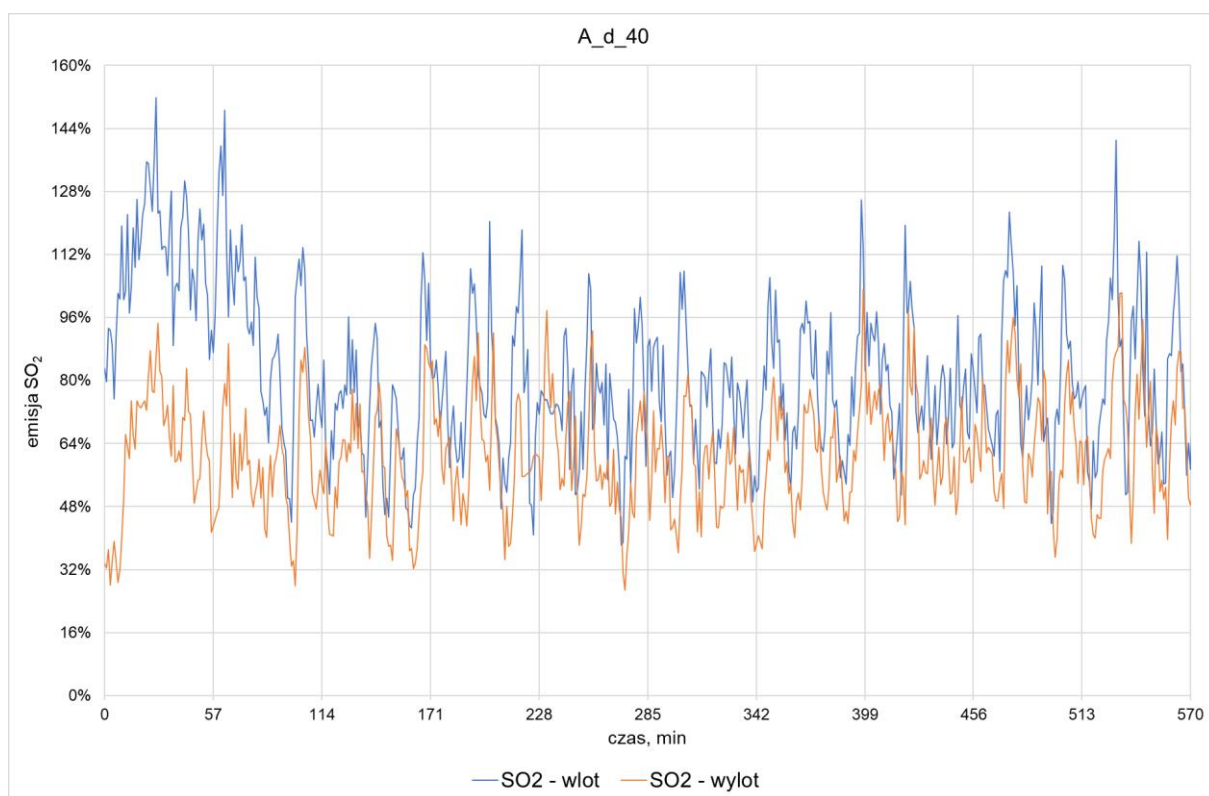
Przed rozpoczęciem dozowania wapna hydratyzowanego prowadzono proces czyszczenia powierzchni filtracyjnych, aż do momentu, gdy mierzone wartości emisji zanieczyszczeń na wlocie do instalacji były równe mierzonym wartości emisji zanieczyszczeń na wylocie z instalacji. Ostatecznie pomimo długotrwałego procesu czyszczenia (570 minuty) nie udało się uzyskać zakładanych poziomów emisji na wylocie, ale redukcje emisji w IOS były stosunkowo niskie.

Mierzona wartość emisji HCl na wlocie wynosiła 73,4% wartości odniesienia (ta sama wartość odniesienia dla HCl dla wszystkich prowadzonych badań), a mierzona wartość emisji HCl na wylocie wynosiła 62,4% wartości odniesienia, co oznacza, że w obrębie instalacji oczyszczania spalin usuwano z gazów spalinowych zaledwie 15% bazowych stężeń chlorowodoru (Rysunek 38).



Rysunek 38 Test A_d_40, test nr 1: Stężenie HCl przed i za instalacją oczyszczania spalin w czasie przygotowania instalacji do rozpoczęcia dozowania sorbentu.

Podobne wyniki uzyskano analizując wartości stężenia SO_2 , które na wlocie wynosiło 74,6% wartości odniesienia (ta sama wartość odniesienia dla SO_2 dla wszystkich prowadzonych badań) a na wylocie 63,0% wartości odniesienia (Rysunek 39). Uznano, że wartości są wystarczająco niskie uwzględniając fakt, że pewna część nieprzereagowanego sorbentu dalej pozostaje wewnątrz worków i nie jest możliwa do usunięcia w czasie pracy obiektu.



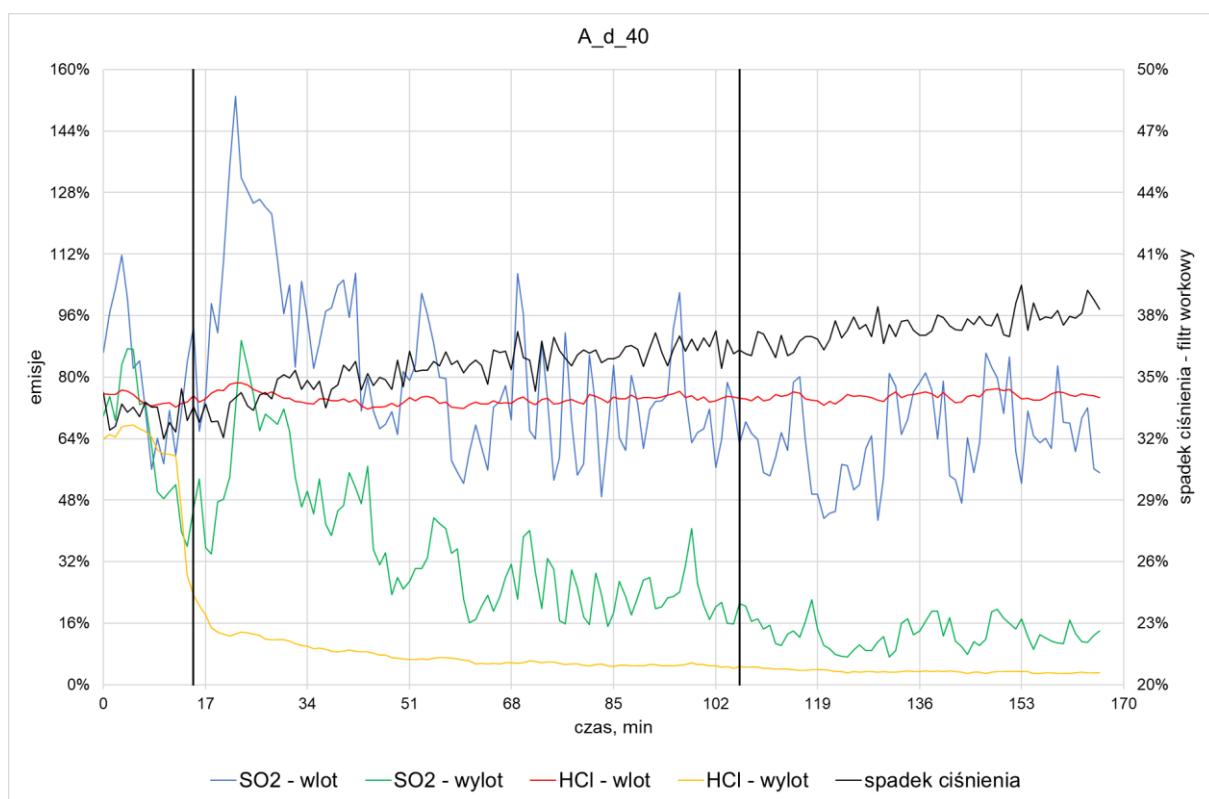
Rysunek 39 Test A_d_40, test nr 1: Stężenie SO_2 przed i za instalacją oczyszczania spalin w czasie przygotowania instalacji do rozpoczęcia dozowania sorbentu.

Następnie rozpoczęto dozowanie sorbentu ze stałą wydajnością, ale równocześnie załączono system czyszczenia worków, który po upływie zadanego okresu czasowego otwierał zawory wtryskujące sprężone powietrze. W tym okresie trwało regularne czyszczenie powierzchni filtracyjnych tak, aby utrzymać stały spadek ciśnienia przepływających gazów przez filtr workowy.



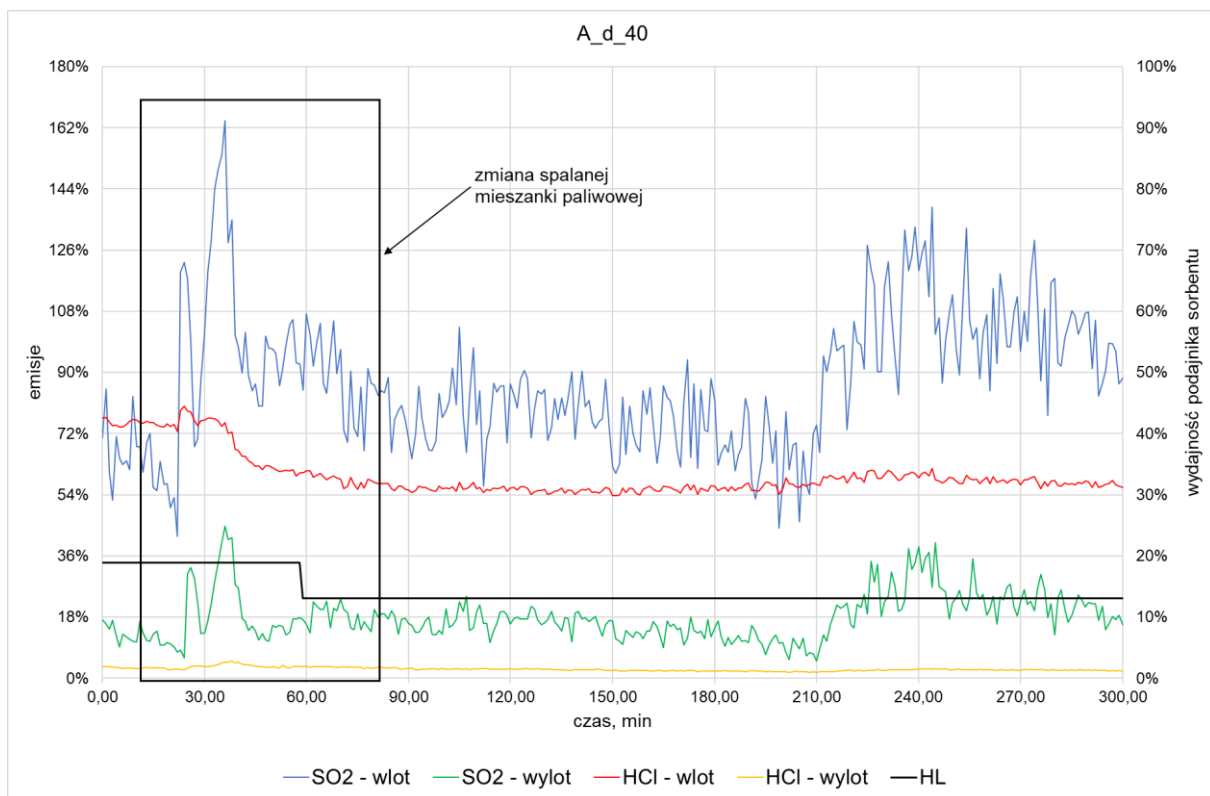
Rysunek 40 Test A_d_40, test nr 1: Stężenie SO₂ oraz HCl przed i za instalacją oczyszczania spalin. Strumień dozowanego do układu wapna hydratyzowanego - HL.

Analizując dane na wykresie (Rysunek 41) można zauważyć, że mierzona wartość spadku ciśnienia w około 85-90 minucie ulega stabilizacji, co oznacza, że pojawił się stan równowagi pomiędzy ilością materiału usuwanego z powierzchni worków a ilością materiału, który jest na worki nanoszony przez przepływające gazy. Po około 100 minutach od rozpoczęcia testu zwiększono strumień dozowanego sorbentu przed filtr workowy (Rysunek 40), co umożliwiło dalszą obserwację spadku wartości emisji zanieczyszczeń oraz wzrostu spadku ciśnienia przepływającego gazu przez filtr workowy na skutek dalszego przyrostu warstwy filtracyjnej.



Rysunek 41 Test A_d_40, test nr 1: Stężenie SO₂ oraz HCl przed i za instalacją oczyszczania spalin. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.

Drugi analizowany obszar – test nr 2 – trwał 300 minut i stanowił kontynuację testu nr 1. Zmieniono mieszankę spalanego paliwa z 100% udziału ciepłego węgla kamiennego na około 70% udziału ciepłego węgla kamiennego oraz około 30% udziału ciepłego biomasy, co spowodowało przyrost objętościowy gazów spalinowych, z uwagi na większą wilgotność nowej mieszanki. Od razu zaobserwowano szybki przyrost spadku ciśnienia na filtrze workowym spowodowany większym strumieniem przepływających gazów (Rysunek 43). W dalszej kolejności wyłączono proces czyszczenia worków, a sorbent dalej podawano ze stałą wydajnością (Rysunek 42).



Rysunek 42 Test A_d_40, test nr 2: Stężenie SO₂ oraz HCl przed i za instalacją oczyszczania spalin. Strumień dozowanego do układu wapna hydratyzowanego - HL.

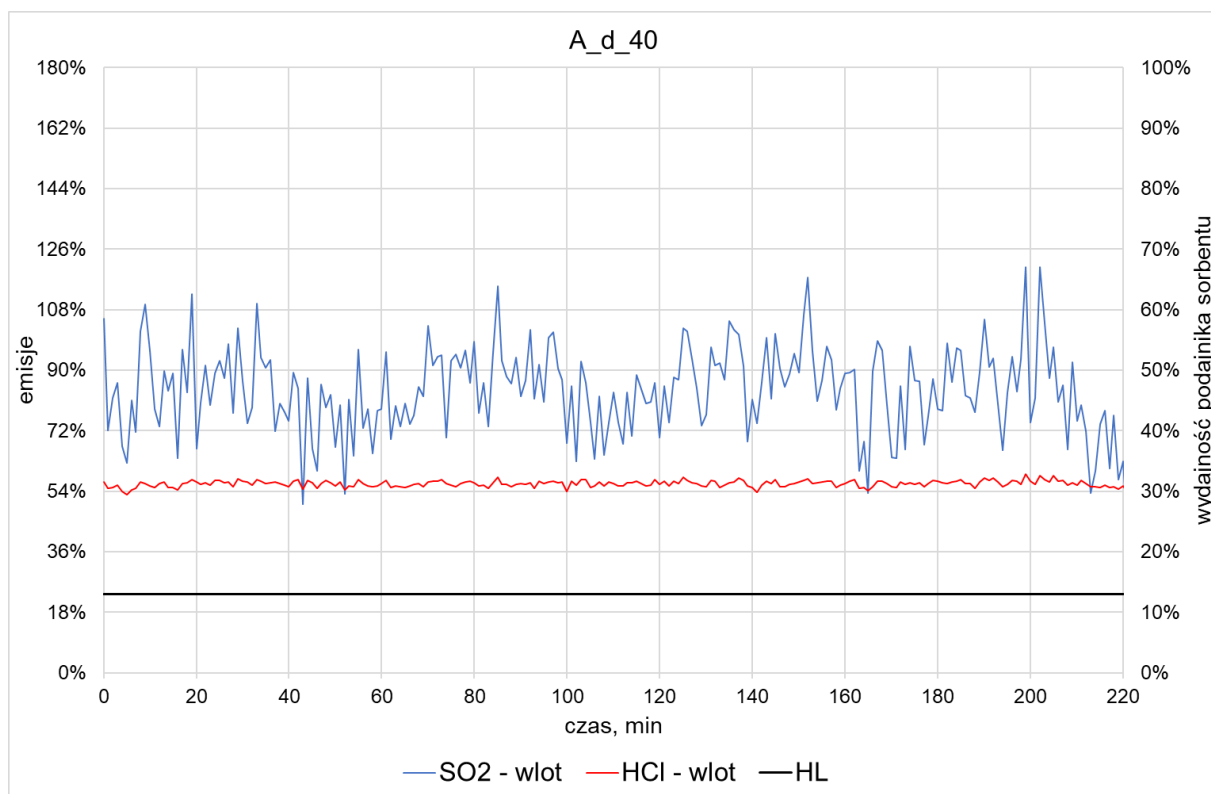


Rysunek 43 Test A_d_40, test nr 2: Stężenie SO₂ oraz HCl przed i za instalacją oczyszczania spalin. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.

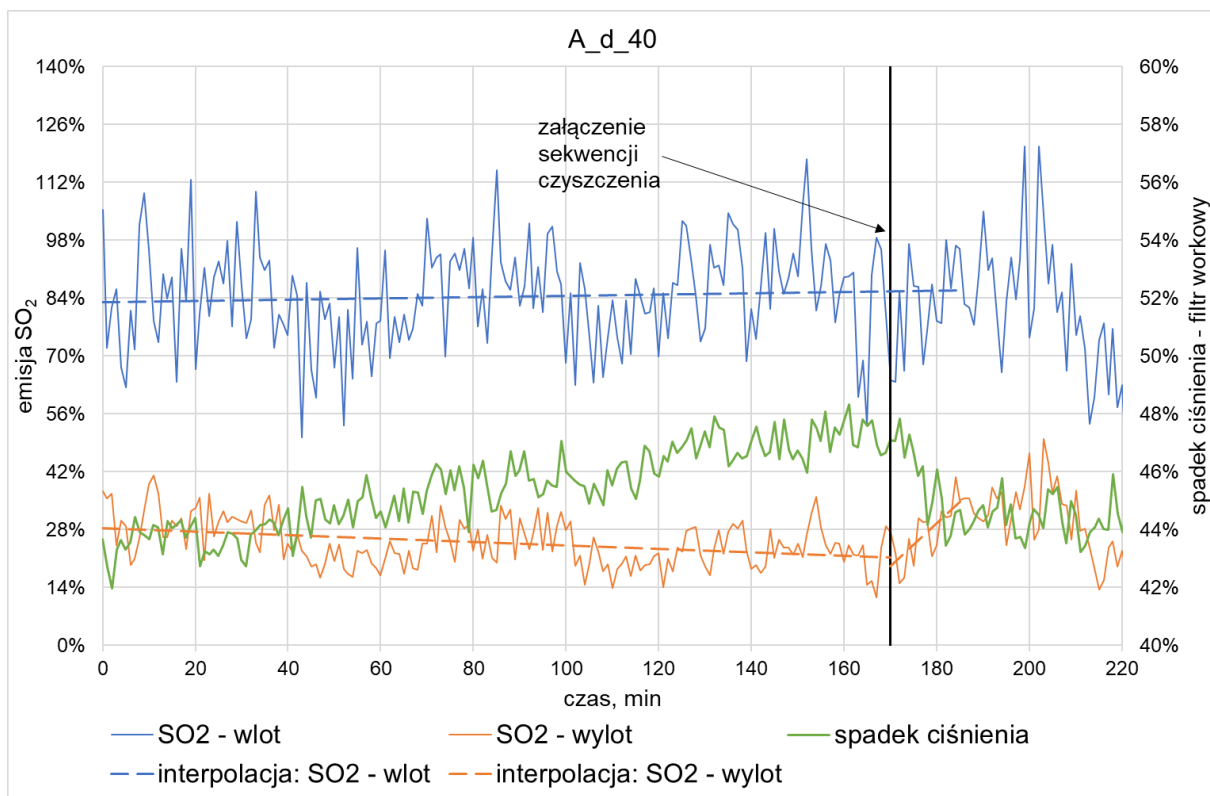
Trzeci analizowany obszar – test nr 3 – trwał 220 minut. W tym okresie stężenia HCl oraz SO₂ na wlocie do instalacji są stabilne (szczególnie uwzględniając wartości z wcześniejszych pomiarów emisji SO₂), tak samo jak strumień dozowanego sorbentu – wapna hydratyzowanego (Rysunek 44).

W czasie od 0 do 170 minut nie prowadzono procesu czyszczenia worków, a materiał stały, w którego skład wchodziły produkty poreakcyjne w tym nieprzereagowany sorbent, tworzył coraz grubsza warstwę filtracyjną. Zwiększenie ilości materiału na workach filtracyjnych powodowało wzrost spadku ciśnienia gazów procesowych przepływających przez filtr workowy. Po 170 minutach rozpoczęto proces czyszczenia powierzchni filtracyjnej, co spowodowało częściowe zrzucenie materiału z powierzchni tkaniny. Mierzone na wylocie z instalacji emisje SO₂ wzrosły natychmiast po załączeniu sekwencji czyszczenia, co jest widoczne na wykresie (Rysunek 45). Natomiast efekt w zakresie stężenia chlorowodoru nie wystąpił ani w trakcie, ani zaraz po zakończeniu procesu czyszczenia (Rysunek 46). Należy także podkreślić, że im dłużej materiał narastał na tkaninie filtracyjnej tym emisje SO₂ mierzone za instalacją były niższe, natomiast nie zaobserwowano takiego efektu dla emisji HCl. Emisje chlorowodoru niezależnie od grubości warstwy filtracyjnej pozostawały takie same. Nagły przyrost wartości stężenia HCl był spowodowany lekką niestabilnością układu, nastąpił także wzrost emisji SO₂ na wlocie do instalacji.

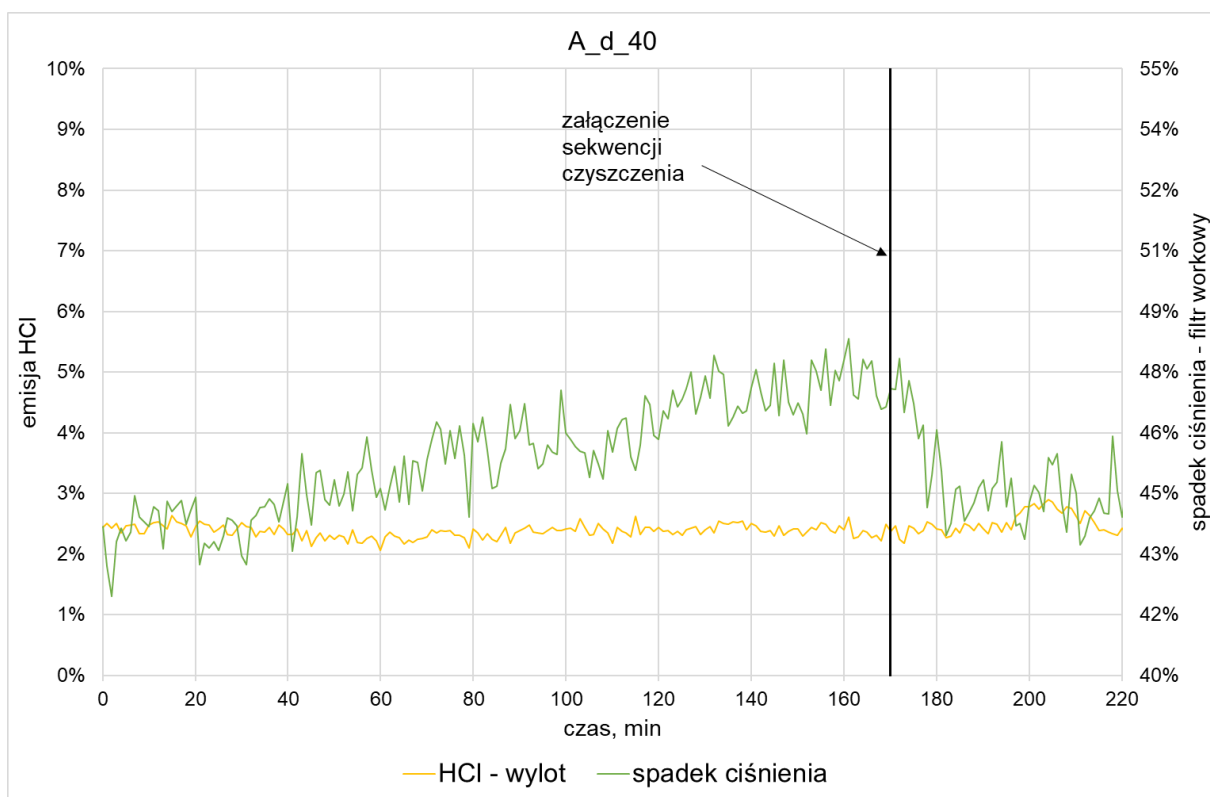
Stężenia fluorowodoru, tak jak w poprzedniej kampanii pomiarowej (z wykorzystaniem tymczasowego systemu DSI), jeszcze przed wlotem do IOS był znacznie poniżej wymaganych limitów emisji. Natomiast na wylocie z instalacji urządzenia pomiarowe wskazywały wartości emisji HF bliskie 0 mg/m³_{USR}. Z uwagi na marginalny wpływ na obliczenia konsumpcji sorbentu (bardzo niskie stężenia) stężenia HF nie były uwzględniane w dalszej analizie.



Rysunek 44 Test A_d_40, test nr 3: Stężenie SO₂ oraz HCl przed instalacją oczyszczania spalin. Strumień dozowanego do układu wapna hydratyzowanego - HL.



Rysunek 45 Test A_d_40, test nr 3: Stężenie SO₂ przed i za instalacją oczyszczania spalin. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.



Rysunek 46 Test A_d_40, test nr 3: Stężenie HCl za instalacją oczyszczania spalin. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.

5.2 Obiekt B

Na obiekcie B przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem testowego systemu wtrysku sorbentu. Dwa typy wapna hydratyzowanego były dozowane do horyzontalnego odcinka kanału spalin, który znajdował się przed Obrotowym Podgrzewaczem Powietrza. Urządzeniem odpylającym w testowanym układzie technologicznym był elektrofiltr.

W czasie kampanii testowej wykonano na obiekcie B badania w różnych konfiguracjach:

- B_t_20 – lance wtryskowe zostały umiejscowione na kanale spalin przed wlotem do elektrofiltru, gdzie temperatura gazów wynosiła około 300°C, stosowano wapno hydratyzowane o powierzchni właściwej około 20 m²/g;
- B_t_40 – lance wtryskowe zostały umiejscowione na kanale spalin przed wlotem do elektrofiltru, gdzie temperatura gazów wynosiła około 300°C, stosowano wapno hydratyzowane o powierzchni właściwej około 40 m²/g;

5.2.1 Charakterystyka dozowanych sorbentów

Badania na obiekcie B prowadzono z dwoma typami wapna hydratyzowanego, celem było określenie możliwości każdego z nich oraz wybranie najbardziej efektywnego materiału reakcyjnego. Poniżej w tabeli (Tabela 12) zostały wylistowane najważniejsze parametry materiałów reakcyjnych.

Tabela 12 Parametry sorbentów stosowanych na obiekcie B.

Parametr	Jednostka	Wapno hydratyzowane o standardowej powierzchni właściwej	Wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej
Zawartość Ca(OH) ₂	%	93	91 ÷ 95
Gęstość nasypowa	kg/m ³	350 ÷ 450	390 ÷ 490
Powierzchnia właściwa	g/m ²	20*	40*
Uziarnienie:			
> 0,090 mm	%	≤ 5	
> 0,063 mm	%	≤ 7	
> 0,040 mm	%	≤ 12	
> 0,032 mm	%		24 ÷ 45
> 0,010 mm	%	≤ 25	

*) – analiza nie została przeprowadzona, przyjęto wartości z karty charakterystyki producenta.

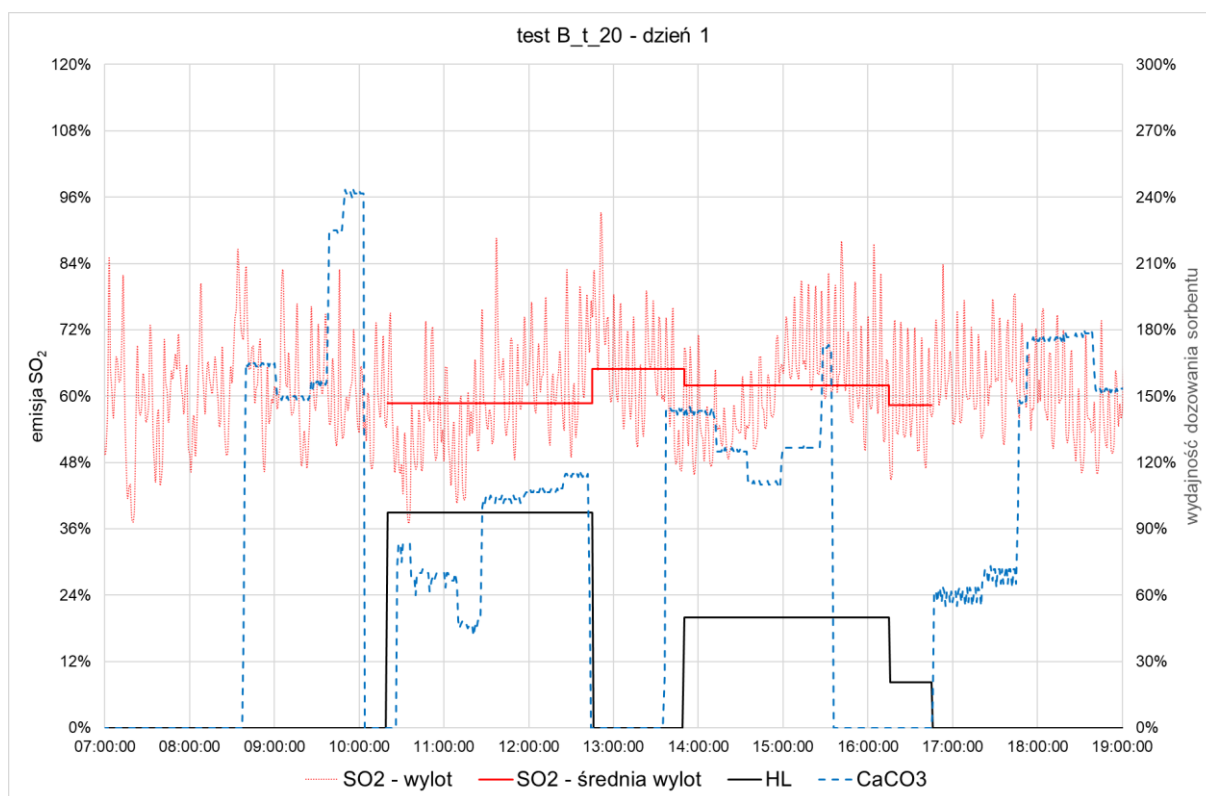
5.2.2 Test B_t_20

W okresie testowym B_t_20 stosowano sorbent o standardowej powierzchni właściwej. Testy w tej konfiguracji trwały dwa pełne dni pomiarowe, a w każdym dniu kocioł pracował z inną mocą. Podczas badań spalano jeden typ paliwa – węgiel kamienny.

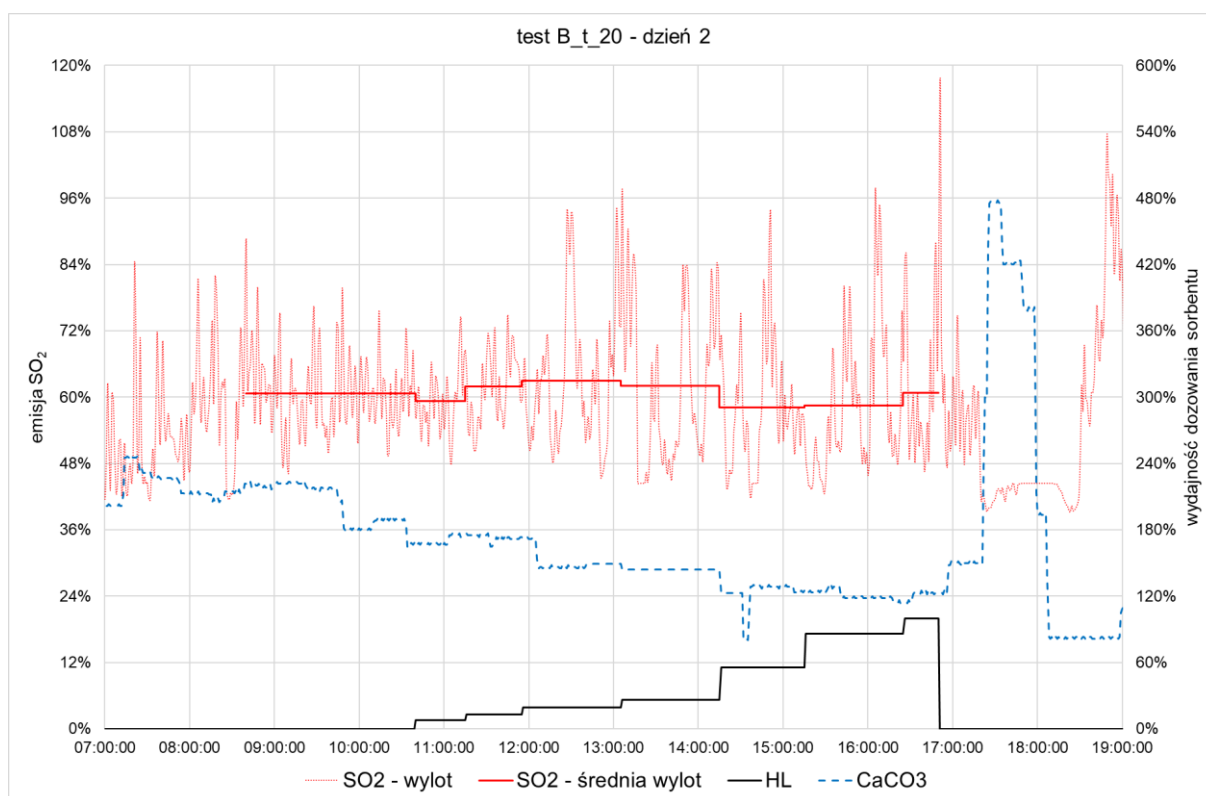
- W pierwszym dniu obciążenie kotła wynosiło 100% MCR, pomiary były realizowane od godziny 7:00 do 19:00, natomiast sam proces dozowania sorbentu trwał od godziny 10:00 do 17:00;
- W drugim dniu obciążenie kotła wynosiło 80% MCR, pomiary były realizowane od godziny 7:00 do 19:00, natomiast sam proces dozowania sorbentu trwał od godziny 10:30 do 17:00.

Pomiar emisji zanieczyszczeń w gazach procesowych odbywał się za urządzeniem odpylającym, czyli po zakończeniu procesu reakcji sorbentu z kwasowymi gazami. Podczas okresu testowego średnie wartości stężenia SO_2 w spalinach wynosiły około 60% wartości odniesienia (ta sama wartość dla wszystkich prowadzonych testów, na każdym z obiektów) - Rysunek 47, Rysunek 48. Jednak należy zaznaczyć, że strumień dozowanego kamienia wapiennego do komory paleniskowej był zmienny w czasie. Dodatkowo wyraźnie widać, że konsumpcja CaCO_3 malała ze wzrostem strumienia wtryskiwanego do kanału spalin wapna hydratyzowanego, co jednoznacznie świadczy o procesie reakcji SO_2 i Ca(OH)_2 .

Układ dozowania kamienia wapiennego działał w pełnej automatyce, dlatego w przypadku zmierzenia wartości emisji SO_2 niższych niż zadana wartość nastawy, podajniki CaCO_3 były natychmiast odciążane – szczególnie jest to widoczne w czasie drugiego dnia pomiarowego (Rysunek 48) kiedy stopniowo strumień kamienia wapiennego był redukowany wraz ze wzrostem strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego (okres zerowych wydajności podawania CaCO_3 odpowiada okresom napełniania silosu, które powodowały błędy w odczycie wagowym ubywającego materiału).



Rysunek 47 Test B_t_20, dzień 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.



Rysunek 48 Test B_t_20, dzień 2: Stężenie chwilowe i średnie SO₂ na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości strumienia CaCO₃ dozowanego do komory paleniskowej oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

Utrzymanie stałych stężeń ditlenku siarki w gazach procesowych wymaga dostosowania odpowiedniego współczynnika pomiędzy masami molowymi wapna i siarki (Ca/S), które znajdują się w układzie. Jednak należy uwzględnić fakt, że oba stosowane sorbenty wapniowe mają inne czasy retencji w układzie – kamień wapienny dozowany do komory paleniskowej cyrkuluje w:

- wewnętrznej pętli fluidalnej – materiał cyrkuluje wewnątrz komory paleniskowej i jest unoszony przez przepływające gazy w kierunku pionowym, a jeżeli siła ciężenia będzie miała wartość wyższą niż siła unosu to cząstki stałe opadną, a następnie ponownie zostaną uniesione przez przepływające gazy;
- zewnętrznej pętli fluidalnej – materiał z komory paleniskowej przepływa wraz z gazami do separatora cząstek stałych – cyklonu odśrodkowego – gdzie cząstki stałe zostają oddzielone od gazów i ponownie wracają do komory paleniskowej.

Natomiast wapno hydratyzowane wtryskiwane do kanału spalin przy założeniu braku akumulacji materiału na ścieżce spalin przebywa znacznie krócej w układzie.

W rzeczywistości, dozowany do kanału spalin materiał reakcyjny częściowo osiadał m.in. w Obrotowym Podgrzewaczu Powietrza, świadczy o tym okres mierzonych obniżonych emisji HCl pomimo tego samego (a nawet lekko wyższego) udziału chloru w paliwie w czasie stosunkowo krótkiego (około 1h) zaprzestania dozowania wapna hydratyzowanego (Rysunek 51). Odniesienie dotyczy chlorowodoru, ponieważ redukcja tego zanieczyszczenia z gazów spalinowych była głównie prowadzona przez metodę DSI, dlatego natychmiast po zakończeniu podawania materiału reakcyjnego obserwowany jest wzrost stężeń HCl w gazach spalinowych.

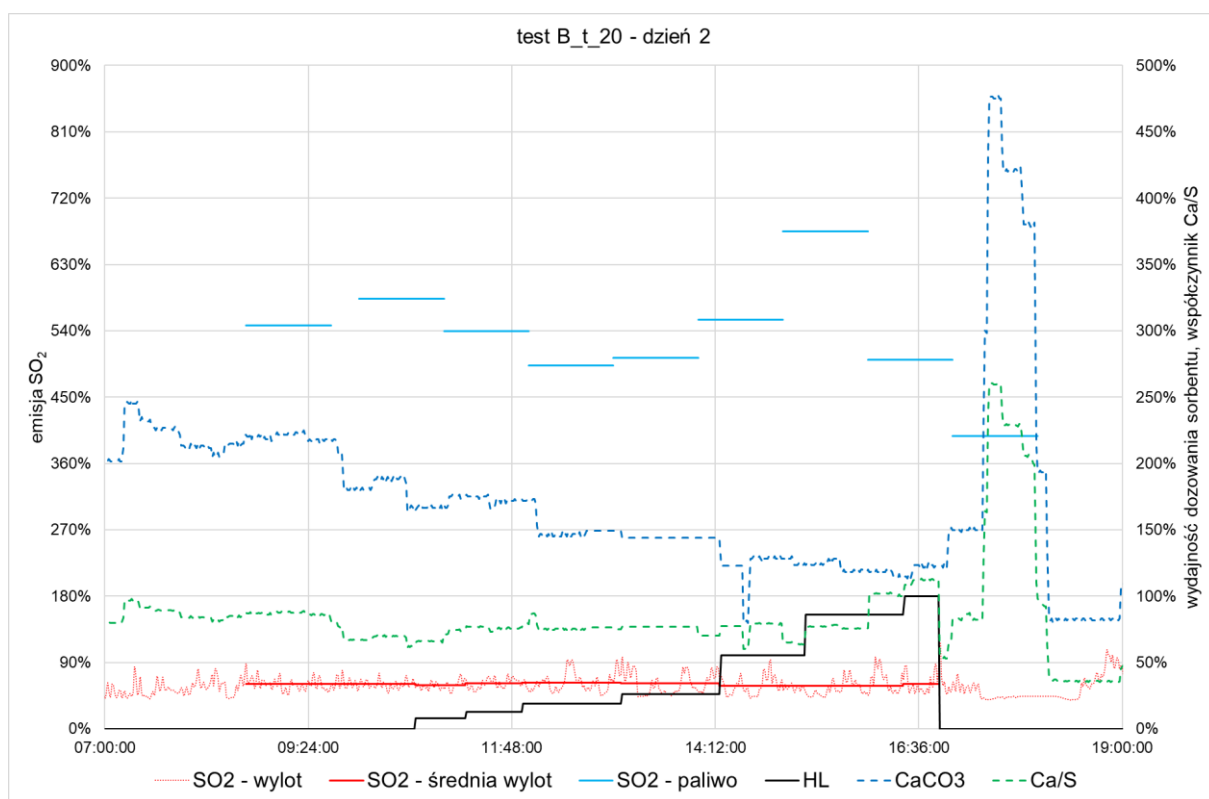
Ponieważ zachodzi akumulacja sorbentu w kanale spalin wapno hydratyzowane pozostaje w układzie dłużej niż jest to zakładane dla warunków idealnych, dlatego w okresach czasowych, kiedy podawano sorbent do kanału spalin współczynnik zależności Ca/S jest

bardzo zbliżony co do wartości do współczynnika Ca/S w okresie gdy reakcja pomiędzy SO_2 i sorbentem wapniowym zachodzi jedynie w komorze paleniskowej (Rysunek 49, Rysunek 50). Dodatkowo należy zauważyć, że według literatury w przypadku tego samego czasu retencji materiału reakcyjnego w układzie, reakcja ditlenku siarki z sorbentem wapniowym zachodzi z znacznie wyższą efektywnością w niższych temperaturach [76, 77], co także może być przyczyną bardzo zbliżonych wartości Ca/S pomimo, że tlenek wapna z CaCO_3 pozostaje w układzie dłużej niż tlenek wapna z Ca(OH)_2 (ale jest wtrysnięty w obszary o niższych temperaturach).



Rysunek 49 Test B_t_20, dzień 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo) oraz wartości współczynnika Ca/S.

W czasie drugiego dnia pomiarowego (Rysunek 50), kiedy wydajność podawania Ca(OH)_2 wynosiła powyżej 90% wydajności odniesienia (ta sama wartość odniesienia dla podajnika CaCO_3 i Ca(OH)_2 w celu porównania strumienia dozowanych materiałów) uzyskanie stałej wartości emisji SO_2 teoretycznie wymagało zwiększenia nadmiaru wapnia w układzie (nagły wzrost zależności Ca/S). Jednak uzyskane wyniki w tym okresie mogą też być obarczone błędem z uwagi na nagłą zmianę składu paliwa (obliczenia wykonano przy założeniu, że w komorze paleniskowej znajduje się jedynie nowe paliwo, nie uwzględniono czasu wymiany całego złoża, co może być przyczyną zbyt niskiego wyliczonego strumienia masy molowej siarki).



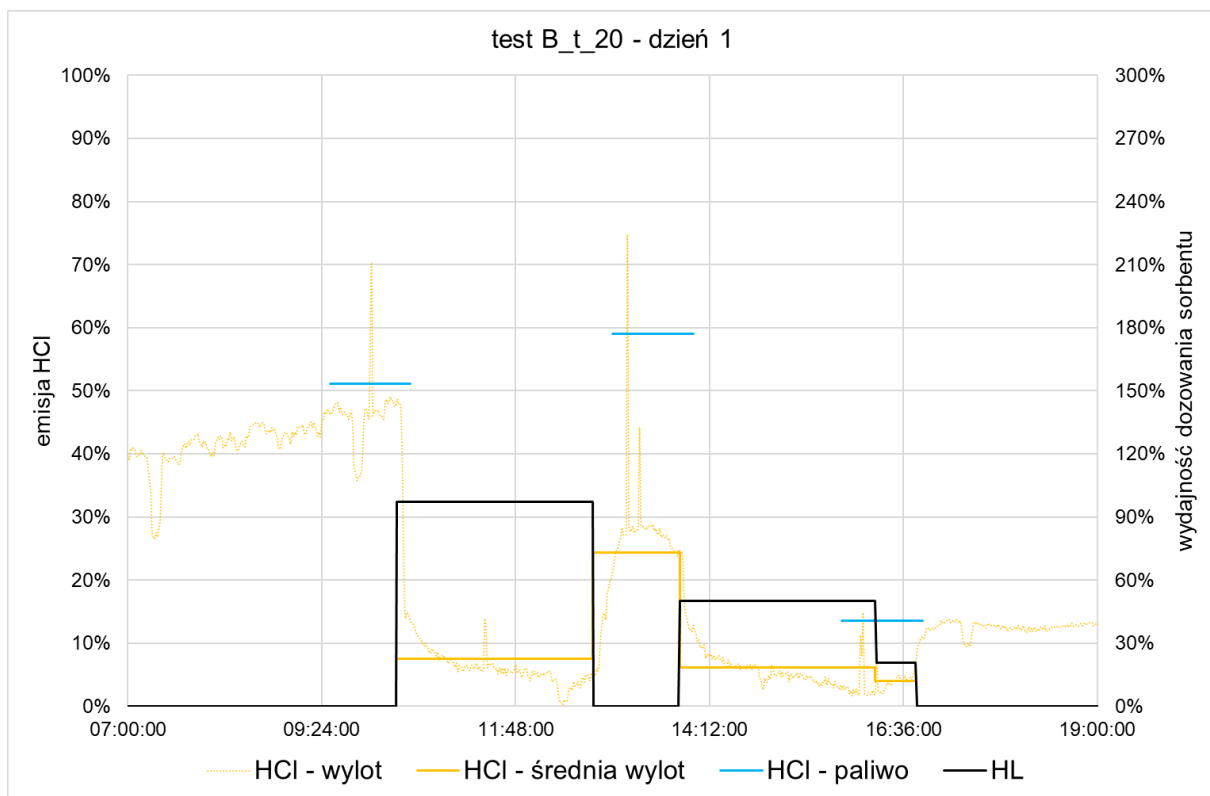
Rysunek 50 Test B_t_20, dzień 2: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo) oraz wartości współczynnika Ca/S .

Rozpoczęcie dozowania sorbentu do kanału spalin natychmiastowo wywołuje efekt redukcji mierzonych wartości emisji chlorowodoru, co także widać na innych badanych obiektach (Rysunek 51).

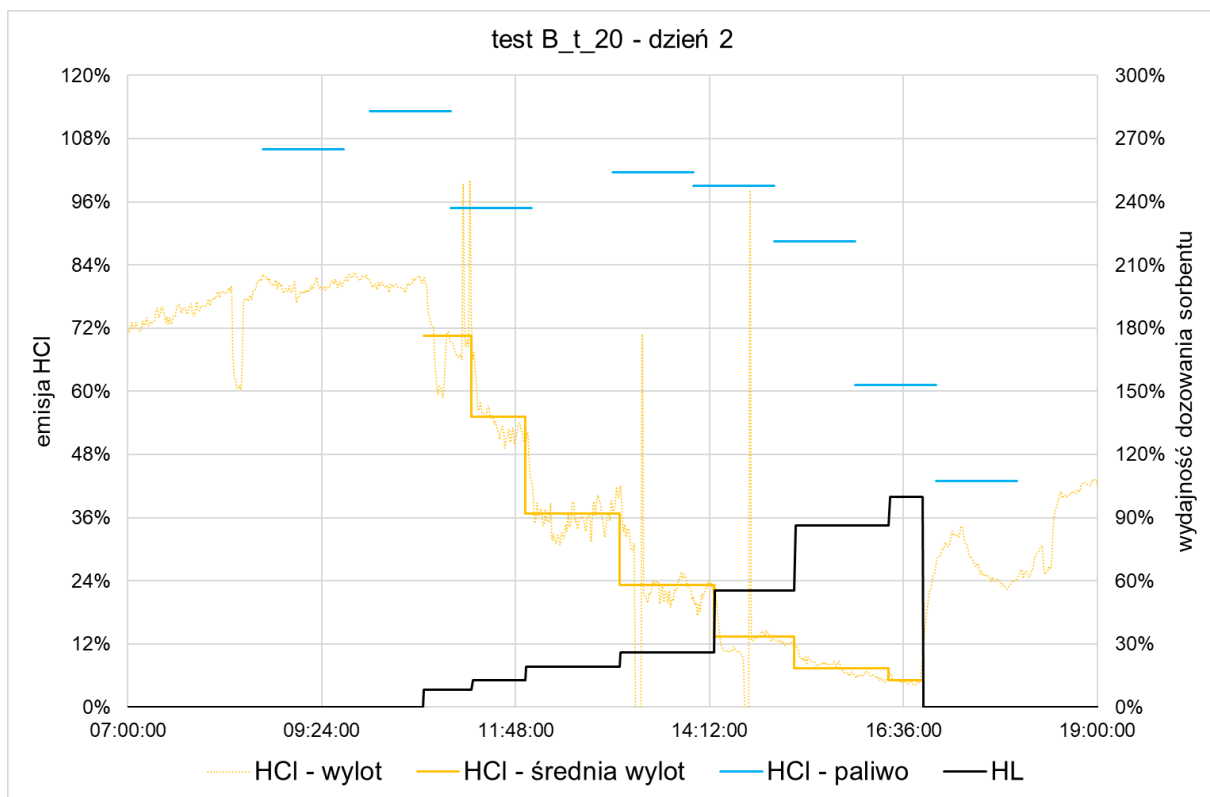
Stężenia HCl w gazach spalinowych na obiekcie B są niższe nawet o około 20 – 30 punktów procentowych od stężeń obliczonych na podstawie składu paliwa. Opisana obserwacja jest następstwem reakcji chlorowodoru z nieprzereagowanym tlenkiem wapna w drugim ciągu kotła, który powstał po procesie termicznej reakcji rozkładu CaCO_3 w komorze paleniskowej, a następnie nie brał udziału w reakcji z SO_2 . Materiał reakcyjny (w tym przypadku CaO z komory paleniskowej) jest niesiony przez gazy, ale także osiada na wymiennikach ciepła (przegrzewaczach parowych oraz podgrzewaczu wody) razem z innymi składnikami popiołu lotnego, gdzie zachodzi reakcja pomiędzy emisją HCl a tlenkiem wapnia (Rysunek 51, Rysunek 52).

Natomiast po zakończeniu dozowania sorbentu do kanału spalin mierzona wartość emisji HCl jest zbieżna z wartością emisji obliczoną na podstawie składu paliwa. Przyczyną jest proces czyszczenia powierzchni drugiego ciągu, który by realizowany pierwszego oraz drugiego dnia pomiarowego od 13:50 do 15:40. Po włączeniu parowego systemu czyszczenia powierzchni ogrzewalnych w drugim ciągu materiał, który znajdował się na rurach wymienników, został usunięty.

Mierzone wartości emisji fluorowodoru tak jak na obiekcie A były niskie i także nie wymagały redukcji, ponieważ nawet przed rozpoczęciem dozowania sorbentu do kanału spalin były poniżej wymaganych limitów emisji.



Rysunek 51 Test B_t_20, dzień 1: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji HCl wyliczonej na podstawie składu paliwa (HCl – paliwo) oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.



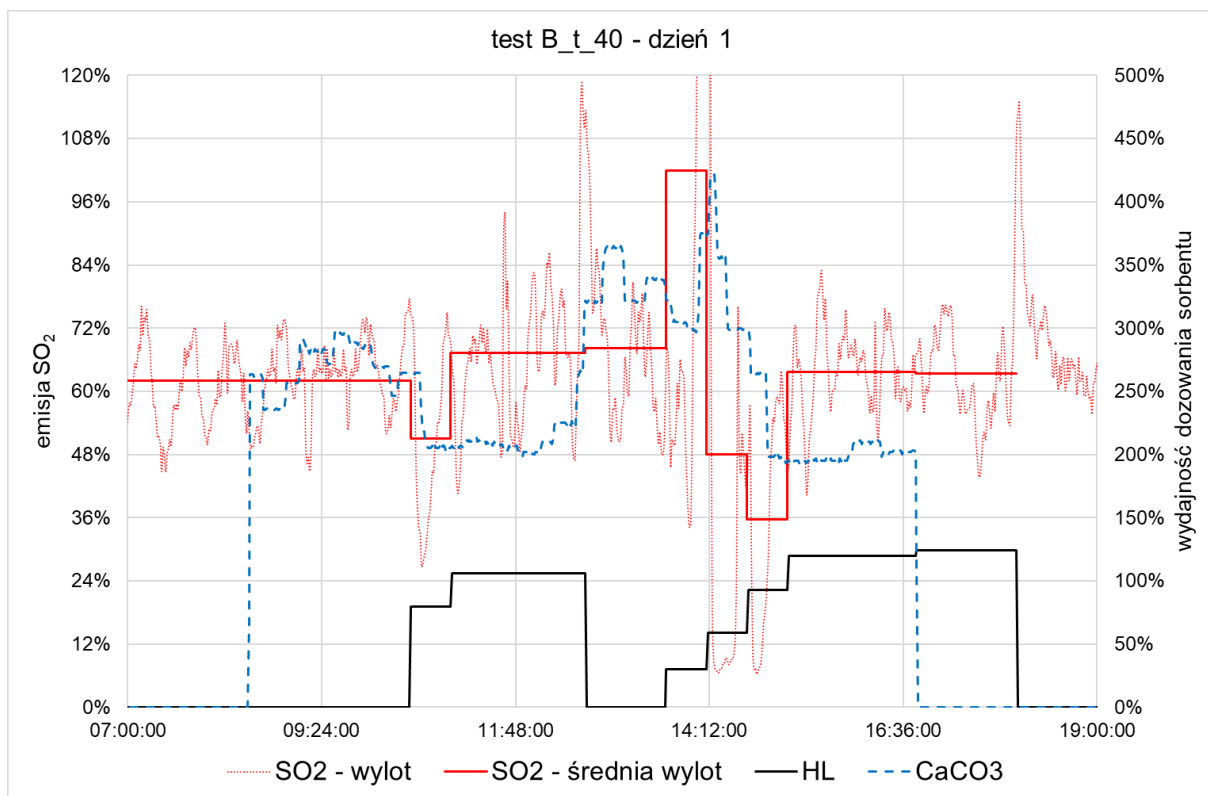
Rysunek 52 Test B_t_20, dzień 2: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji HCl wyliczonej na podstawie składu paliwa (HCl – paliwo) oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

5.2.3 Test B_t_40

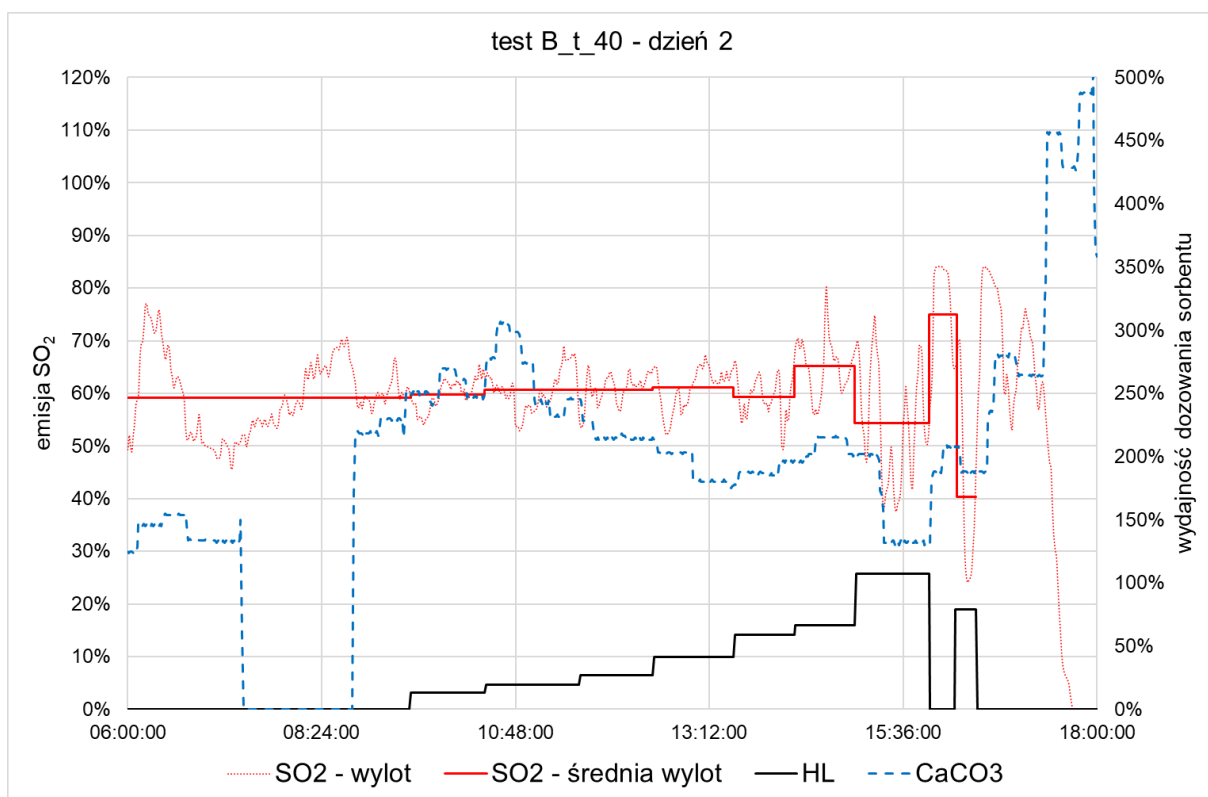
Kolejny okres testowy B_t_40 także był prowadzony przez dwa pełne dni pomiarowe, podczas których kocioł pracował z dwoma różnymi wydajnościami. W jednostce kotłowej spalano węgiel kamienny jednak o udziale siarki i chloru w paliwie znacznie wyższym niż w czasie pierwszego okresu pomiarowego (B_t_20). W opisanym okresie testowym stosowano sorbent o rozwiniętej powierzchni właściwej.

- W pierwszym dniu obciążenie kotła wynosiło 100% MCR, pomiary były realizowane od godziny 7:00 do 19:00, natomiast sam proces dozowania sorbentu trwał od godziny 10:30 do 18:00;
- W drugim dniu obciążenie kotła wynosiło 80% MCR, pomiary były realizowane od godziny 6:00 do 18:00, natomiast sam proces dozowania sorbentu trwał od godziny 09:30 do 16:30.

Średnie stężenia SO₂ w gazach spalinowych mierzone za urządzeniem odpylającym, przed wlotem do komina, były utrzymywane na poziomie około 60% wartości odniesienia. Zmierzone pojedyncze maksymalne (500% wartości odniesienia) i minimalne (< 10% wartości odniesienia) wartości emisji SO₂, znacznie oddalone od wartości średniej, występowały pierwszego jak i drugiego dnia pomiarowego. Przyczyną był proces oczyszczania powierzchni ogrzewalnych. Pierwszego dnia pomiarowego w okresie od 13:50 do 15:45, a drugiego dnia pomiarowego w okresie od 15:00 do 17:00, z uwagi na wzrost temperatury spalin mierzonej za drugim ciągiem kotła, obsługa w nastawni musiała załączyć parowy system czyszczenia powierzchni ogrzewalnych. Widocznym efektem było poniesienie zawartości wilgoci w spalinach, a także zaburzenia pomiaru emisji SO₂ w gazach procesowych. W porównaniu do wartości emisji mierzonych w czasie testów B_t_20, na testach B_t_40 w okresie czyszczenia występowały znaczące fluktuacje. Prawdopodobną przyczyną było spalanie innego paliwa, także węgla kamiennego, ale o wyższej zawartości siarki, chloru oraz równocześnie wilgoci i popiołu. Powierzchnie wymiany ciepła przed procesem ich czyszczenia były mocniej zapyłone, przez to w drugim ciągu znajdowało się masowo więcej tlenku wapnia (niż w czasie okresu testowego B_t_20). Następnie wymieszany CaO z gazami spalinowymi reagował z kwasowymi gazami powodując nagłe obniżenia mierzonych wartości emisji (Rysunek 53, Rysunek 54).

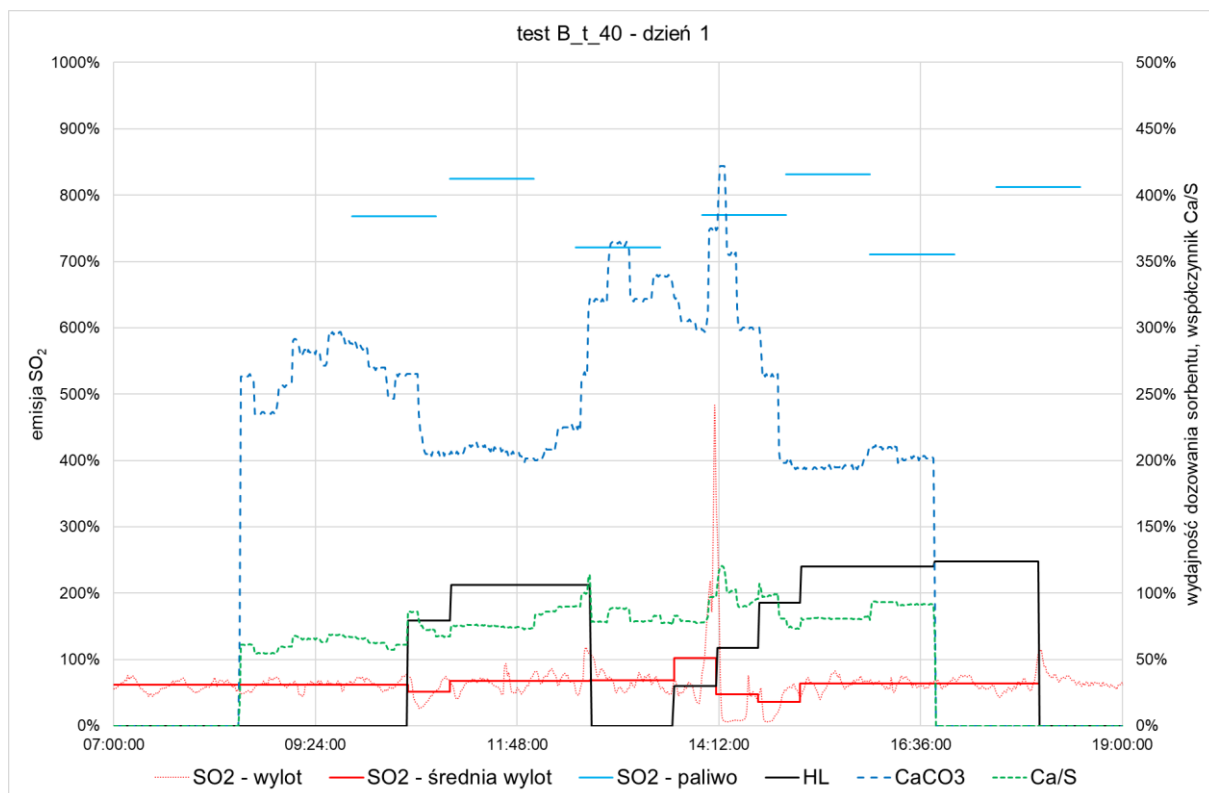


Rysunek 53 Test B_t_40, dzień 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

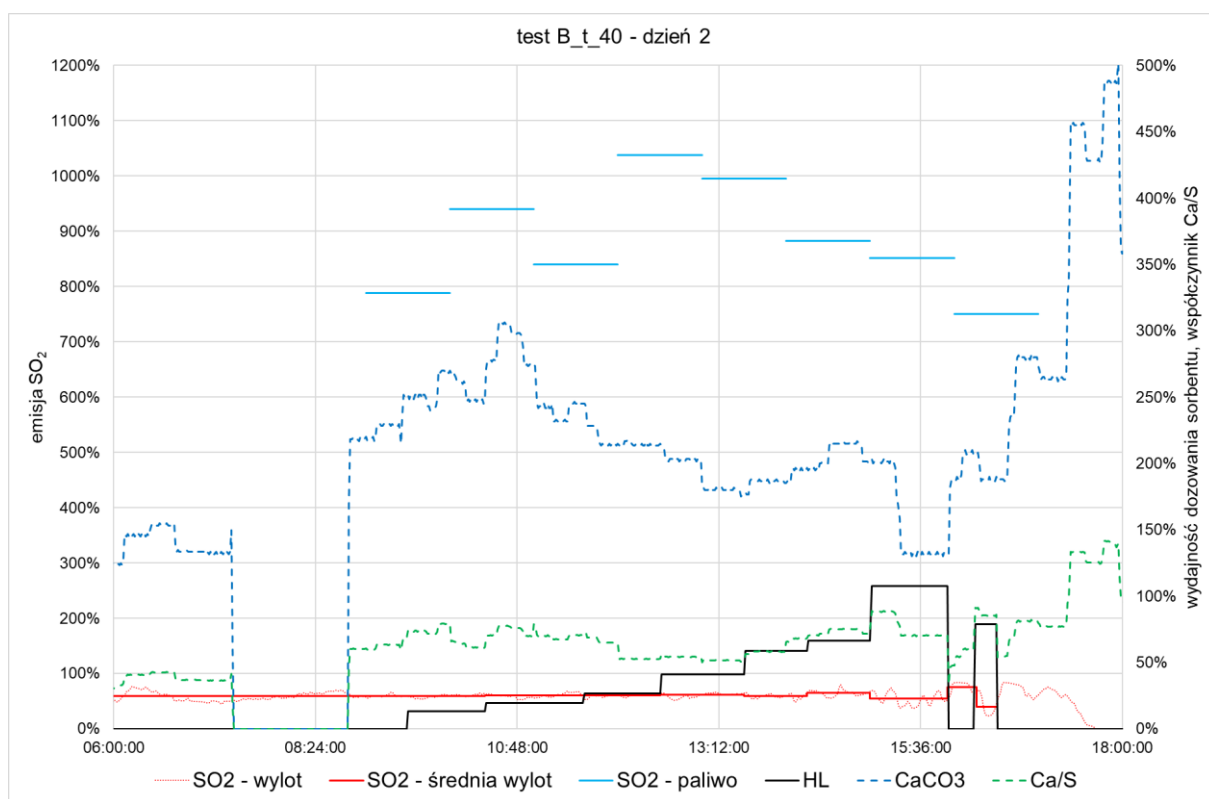


Rysunek 54 Test B_t_40, dzień 2: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

Redukcje stężenia SO_2 w gazach procesowych była realizowana poprzez dozowanie CaCO_3 do komory paleniskowej oraz wtrysk $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do kanału spalin za drugim ciągiem. Wartości parametru Ca/S , obrazującego zależność molową pomiędzy wapnem a siarką w układzie, były stosunkowo stabilne, niezależnie czy reakcja zachodziła tylko w komorze paleniskowej czy także w kanale spalin (Rysunek 55, Rysunek 56). Ewentualne widoczne na wykresach wahania wynikają ze sposobu określania wartości współczynnika zależności Ca/S . Wartości naniesione na wykresie były wyznaczane na podstawie obliczeń, do których założono, że całe złożę znajdujące się w komorze paleniskowej ma skład zgody z ostatnio przebadaną próbką, co jednak z uwagi na częstotliwość poboru próbek paliwa (pobór co 1h) nie było możliwe (brak możliwości na całkowitą wymianę złoża).

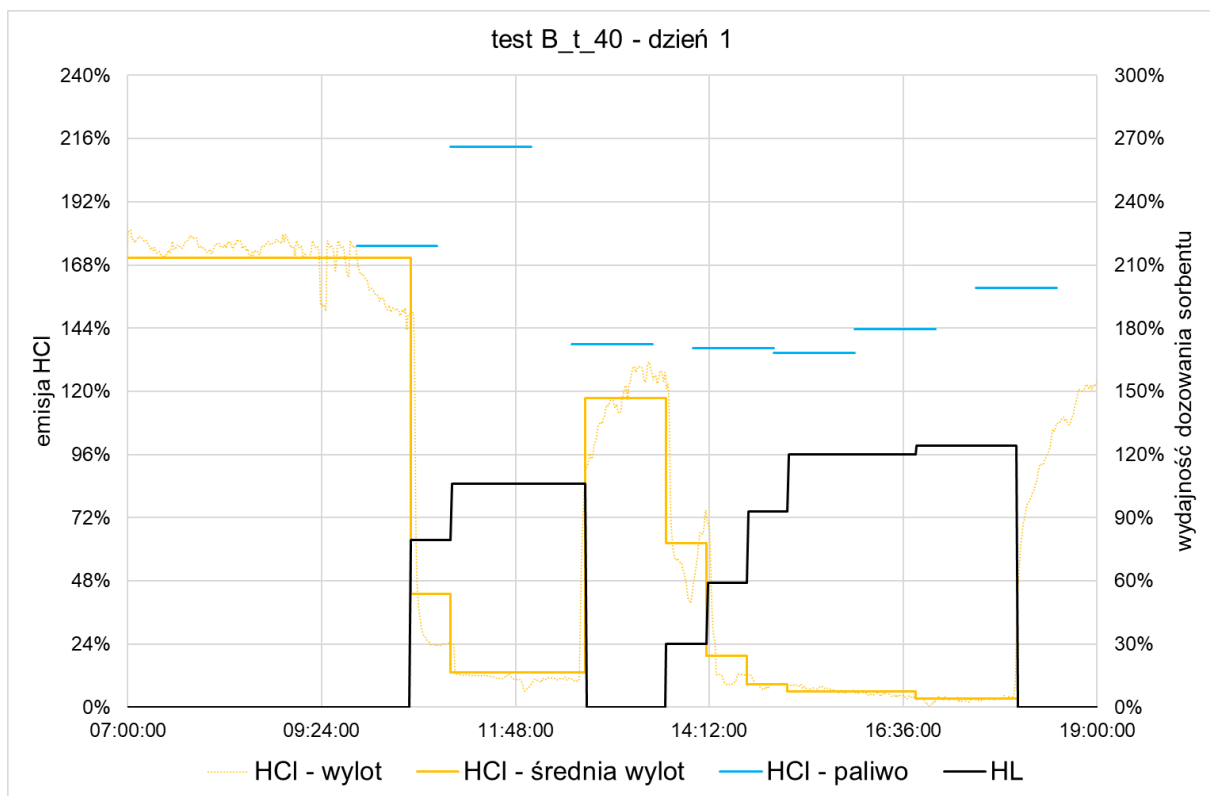


Rysunek 55 Test B_t_40, dzień 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo) oraz wartości współczynnika Ca/S .

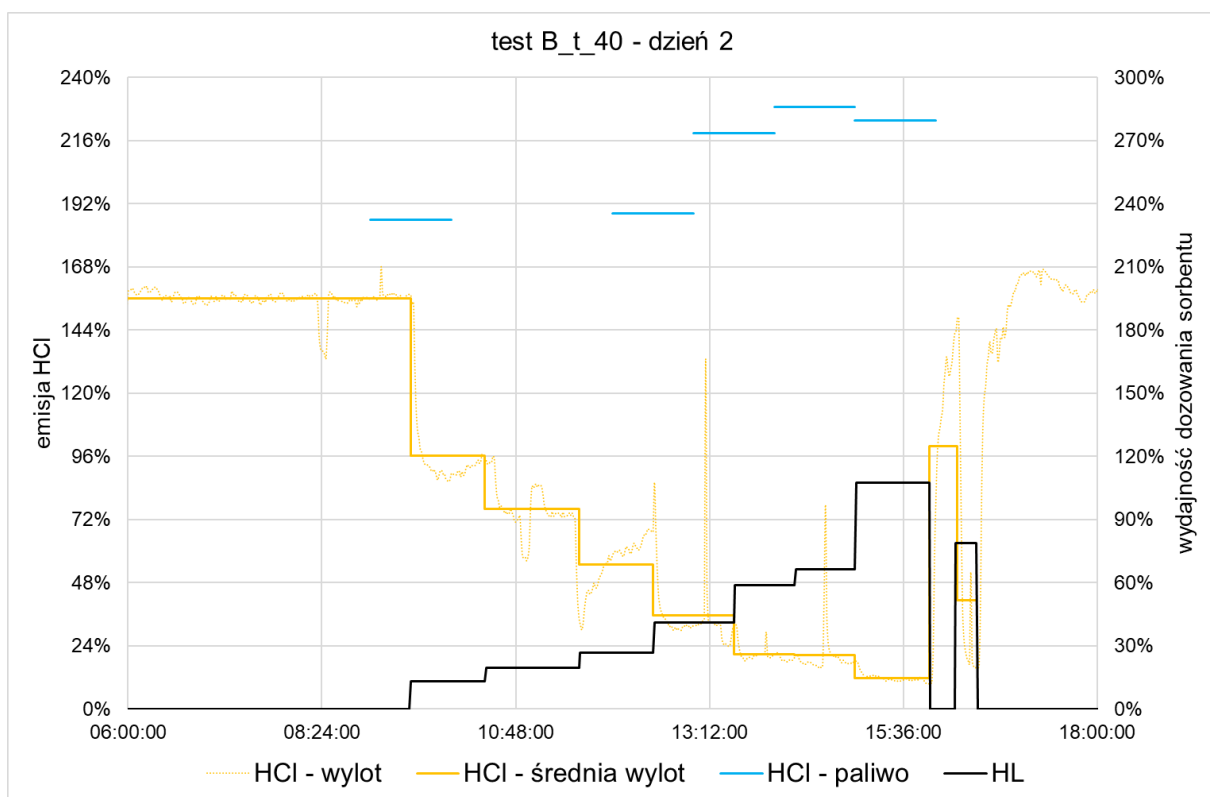


Rysunek 56 Test B_t_40, dzień 2: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo) oraz wartości współczynnika Ca/S .

Paliwo spalane w czasie testów B_t_40 miało znacznie wyższy udział chloru niż w okresie testów B_t_20, co przekładało się na mierzone wartości emisji chlorowodoru (Rysunek 57, Rysunek 58). Jednak tak samo jak na wcześniej prowadzonych badaniach na tym obiekcie obserwowano reakcje pomiędzy tlenkiem wapna, który znajdował się w drugim ciągu kotła, a chlorowodorem w gazach spalinowych. Pod koniec obu dni pomiarowych załączono proces parowego czyszczenia powierzchni ogrzewalnych, co spowodowało zmniejszenie różnicy pomiędzy obliczaną na podstawie składu paliwa a mierzoną emisją HCl (opisany efekt jest widoczny na wykresie z pierwszego dnia pomiarowego, niestety na wykresie z drugiego dnia pomiarowego nie ma możliwości weryfikacji informacji z uwagi na brak pobranej próbki paliwa w ostatnim okresie testowym).



Rysunek 57 Test B_t_40, dzień 1: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji HCl wyliczonej na podstawie składu paliwa (HCl – paliwo) oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.



Rysunek 58 Test B_t_40, dzień 2: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji HCl wyliczonej na podstawie składu paliwa (HCl – paliwo) oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

5.3 Obiekt C

Za jednostką kotłową opisaną jako obiekt C weryfikowano możliwości redukcji chlorowodoru z gazów procesowych przy wykorzystaniu mobilnego systemu wtrysku sorbentu. W czasie kampanii pomiarowej dozowano sorbent, wapno hydratyzowane, do dwóch wcześniej wybranych lokalizacji. Pierwszym punktem umiejscowienia lanc wtryskowych materiału reakcyjnego był drugi ciąg kotła, w przestrzeni przed rurowym podgrzewaczem powietrza. Natomiast drugą lokalizacją był kanał spalin przed wlotem do elektrofiltru. W okresie testowym sprawdzono dwa rodzaje wapna hydratyzowanego, o standardowej powierzchni właściwej oraz o rozwiniętej powierzchni właściwej.

Na obiekcie C wykonano badania w opisanej poniżej konfiguracji:

- C_t1_20 – lance dozujące sorbent zostały umiejscowione przed rurowym podgrzewaczem powietrza, gdzie temperatura gazów wynosiła około 280°C, stosowano sorbent o powierzchni właściwej około 20 m²/g;
- C_t1_40 – lance dozujące sorbent zostały umiejscowione przed rurowym podgrzewaczem powietrza, gdzie temperatura gazów wynosiła około 280°C, stosowano sorbent o powierzchni właściwej około 40 m²/g;
- C_t2_20 – lance dozujące sorbent zostały umiejscowione na kanale spalin przed wlotem do elektrofiltru, gdzie temperatura gazów wynosiła około 120°C, stosowano sorbent o powierzchni właściwej około 20 m²/g;
- C_t2_40 – lance dozujące sorbent zostały umiejscowione na kanale spalin przed wlotem do elektrofiltru, gdzie temperatura gazów wynosiła około 120°C, stosowano sorbent o powierzchni właściwej około 40 m²/g.

5.3.1 Charakterystyka dozowanych sorbentów

Weryfikacje skuteczności metody DSI na obiekcie C prowadzono przy wykorzystaniu dwóch typów wapna hydratyzowanego. Poniżej w tabeli (Tabela 13) zostały wylistowane najważniejsze parametry stosowanych materiałów reakcyjnych.

Tabela 13 Parametry sorbentów stosowanych na obiekcie C.

Parametr	Jednostka	Wapno hydratyzowane o standardowej powierzchni właściwej	Wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej
Zawartość Ca(OH) ₂	%	93	91 ÷ 95
Gęstość nasypowa	kg/m ³	350 ÷ 450	390 ÷ 490
Powierzchnia właściwa	g/m ²	20*	40*
Uziarnienie:			
> 0,090 mm	%	≤ 5	
> 0,063 mm	%	≤ 7	
> 0,040 mm	%	≤ 12	
> 0,032 mm	%		24 ÷ 45
> 0,010 mm	%	≤ 25	

*) – analiza nie została przeprowadzona, przyjęto wartości z karty charakterystyki producenta.

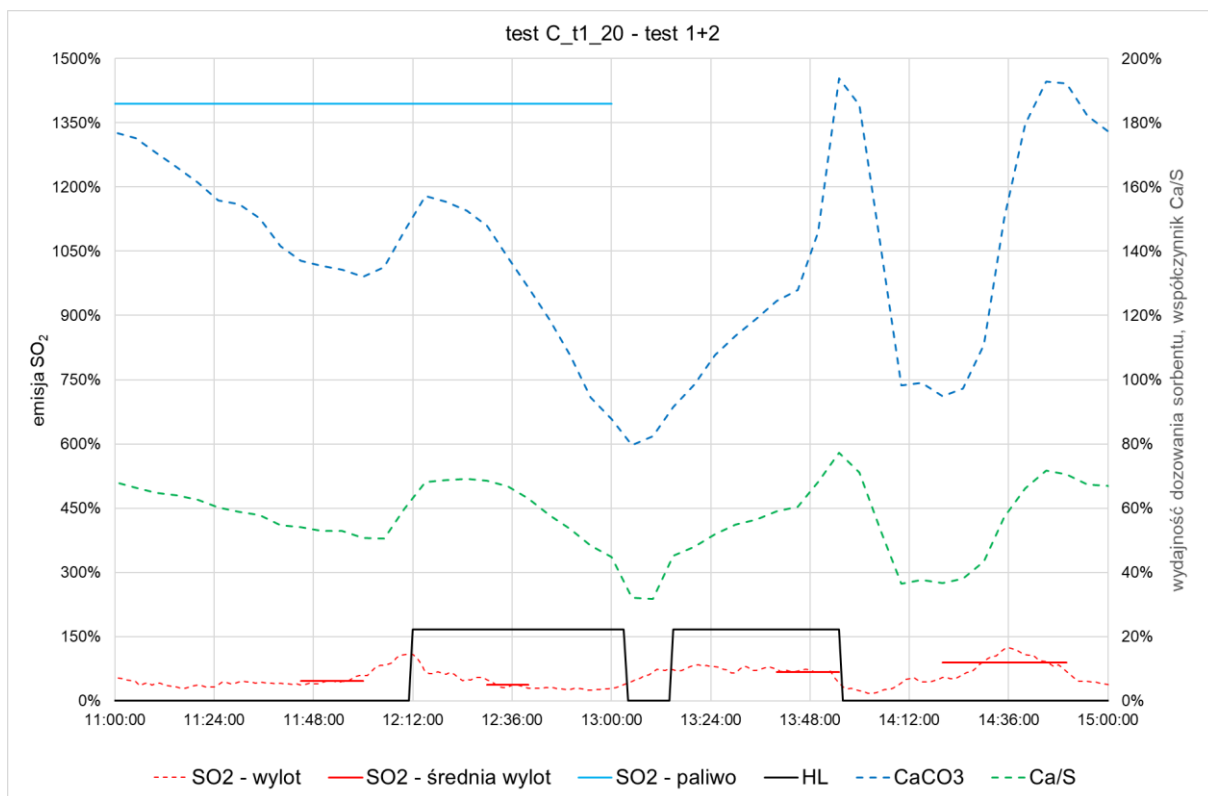
5.3.2 Test C_t1_20

Podczas testu C_t1_20 stosowano sorbent o standardowej powierzchni właściwej, a jednostka kotłowa pracowała na pełnym (100%MCR) i średnim (85%MCR) obciążeniu. Spalane paliwo w czasie testu to mieszanka węgla kamiennego i biomasy.

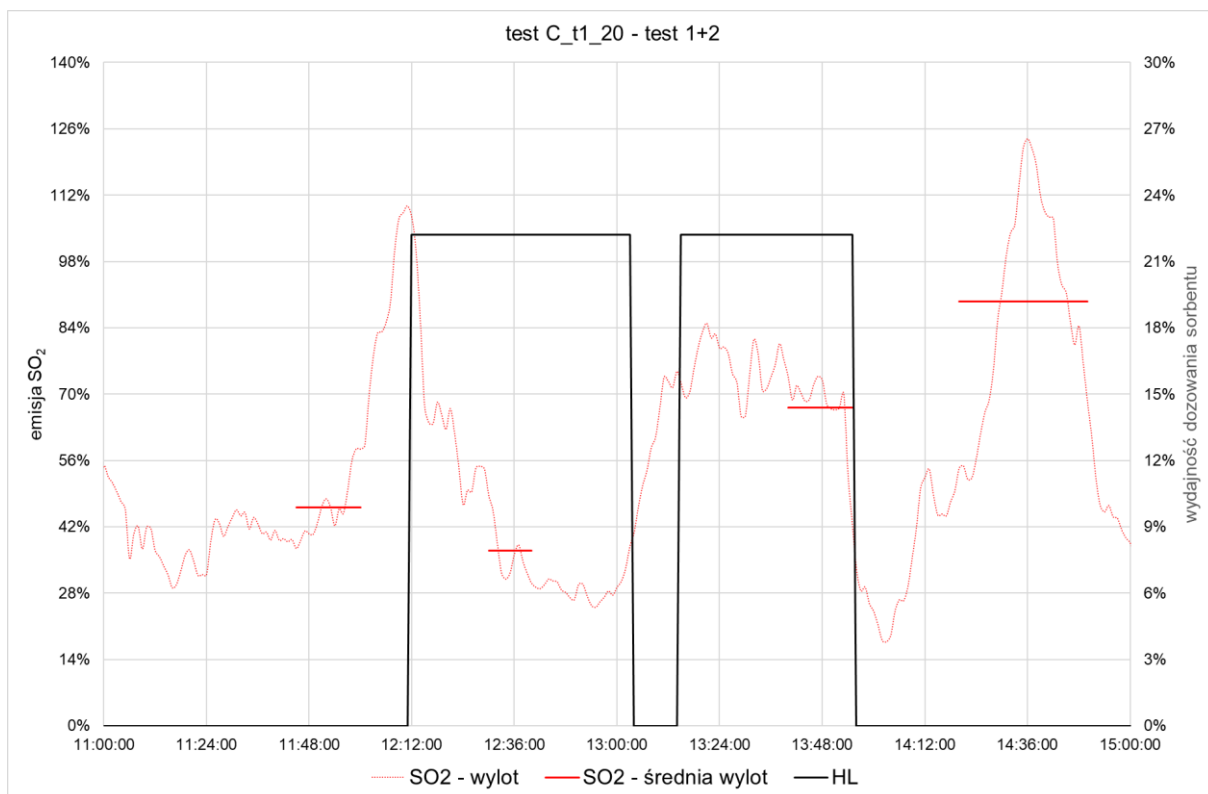
Czas ciągłego dozowania sorbentu trwał relatywnie krótko, około jednej godziny, z uwagi na ograniczenia mobilnej instalacji DSI (dozowanie materiału z big bag o objętości 2 m³).

W okresie dozowania wapna hydratyzowanego oraz w krótkim okresie czasowym zaraz po zakończeniu wtrysku materiału reakcyjnego do drugiego ciągu kotła, mierzone emisje SO₂ były niestabilne z uwagi na równoczesne dozowanie CaCO₃ do komory paleniskowej. Układ dozowania kamienia wapiennego działał w pełnej automatyce, co w przypadku zmian we wskazaniach emisji SO₂ (mierzonych za urządzeniem odpylającym) powodowało odciążenie lub dociążenie podajników CaCO₃. Natomiast fakt występowania zmian w wielkości strumienia dozowanego sorbentu do komory paleniskowej wskazują, że zachodziła reakcja pomiędzy ditlenkiem siarki a wapnem hydratyzowanym. Jednak w celu określenia jednoznacznego poziomu redukcji emisji zanieczyszczenia przez materiał reakcyjny dozowany do drugiego ciągu kotła do dalszej analizy wybierano obszary o tych samych średnich wartościach strumienia dozowanego CaCO₃ (Rysunek 59, Rysunek 60, Rysunek 61, Rysunek 62).

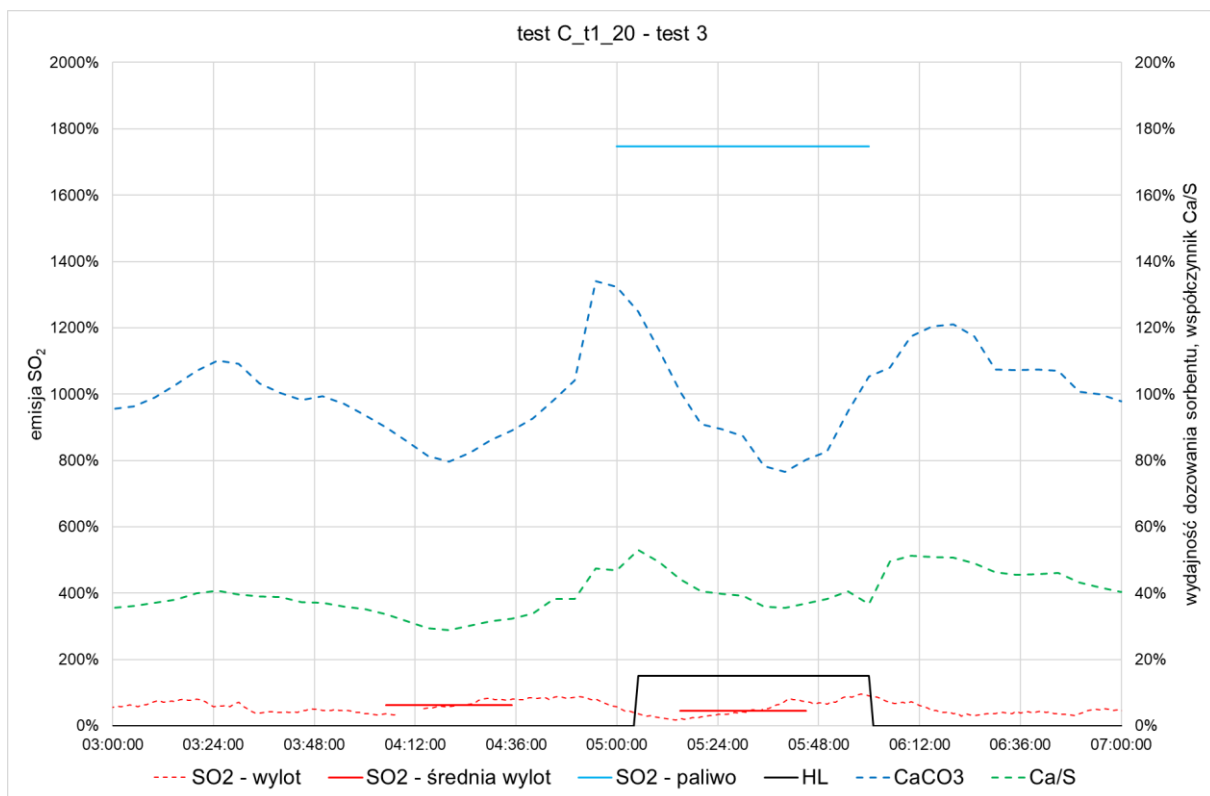
Na obiekcie C czas przebywania wapna hydratyzowanego w układzie był zbliżony do warunków idealnych, nie zauważono znacznej akumulacji materiału reakcyjnego (na podstawie wartości mierzonych emisji HCl zaraz po okresie dozowania sorbentu). W przeciwieństwie do obiektu B współczynnik Ca/S był wyższy w momencie dozowania wapna hydratyzowanego niż w okresie gdzie redukcja SO₂ była jedynie realizowana za pomocą kamienia wapiennego (Rysunek 59, Rysunek 61).



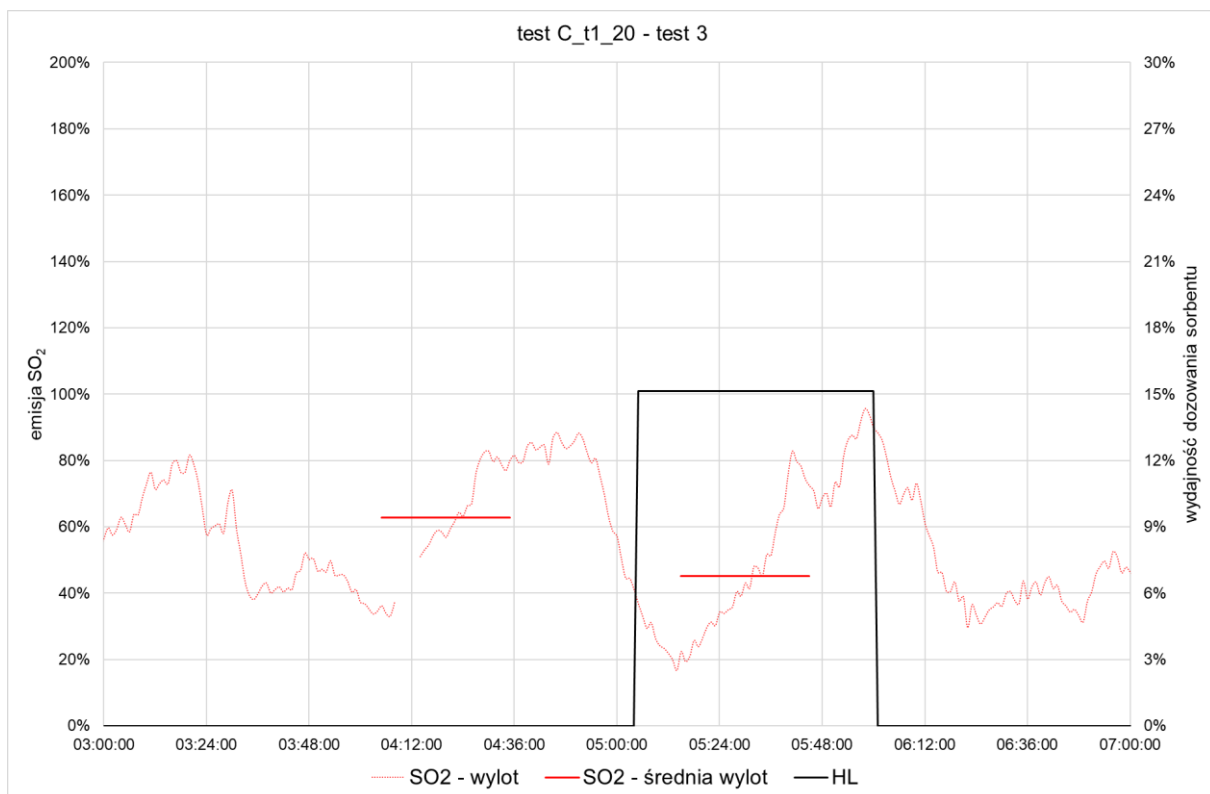
Rysunek 59 Test C_t1_20, test nr 1+2: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo), wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej i strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego, wartości współczynnika Ca/S.



Rysunek 60 Test C_t1_20, test nr 1+2: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.



Rysunek 61 Test C_t1_20, test nr 3: Stężenie chwilowe i średnie SO₂ na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji SO₂ wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO₂ – paliwo), wartości strumienia CaCO₃ dozowanego do komory paleniskowej i strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego, wartości współczynnika Ca/S.

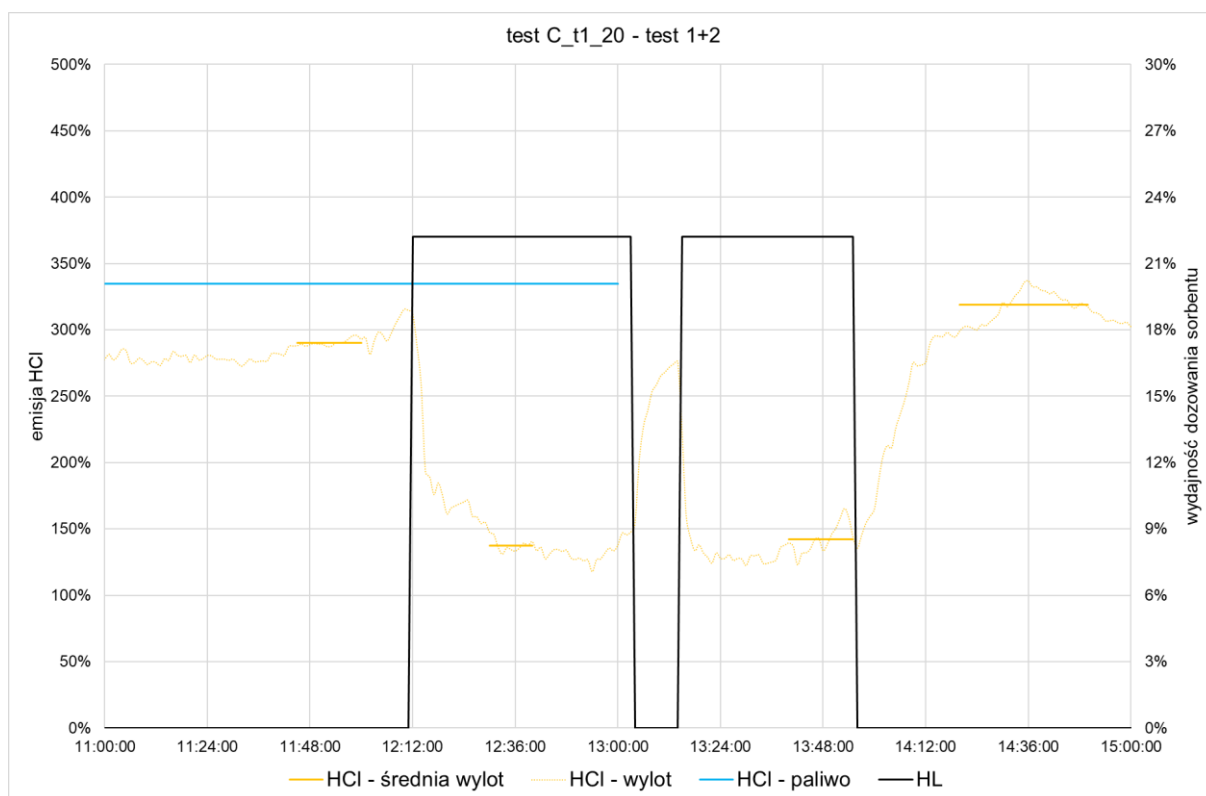


Rysunek 62 Test C_t1_20, test nr 3: Stężenie chwilowe i średnie SO₂ na wylocie z instalacji oczyszczania spalin oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

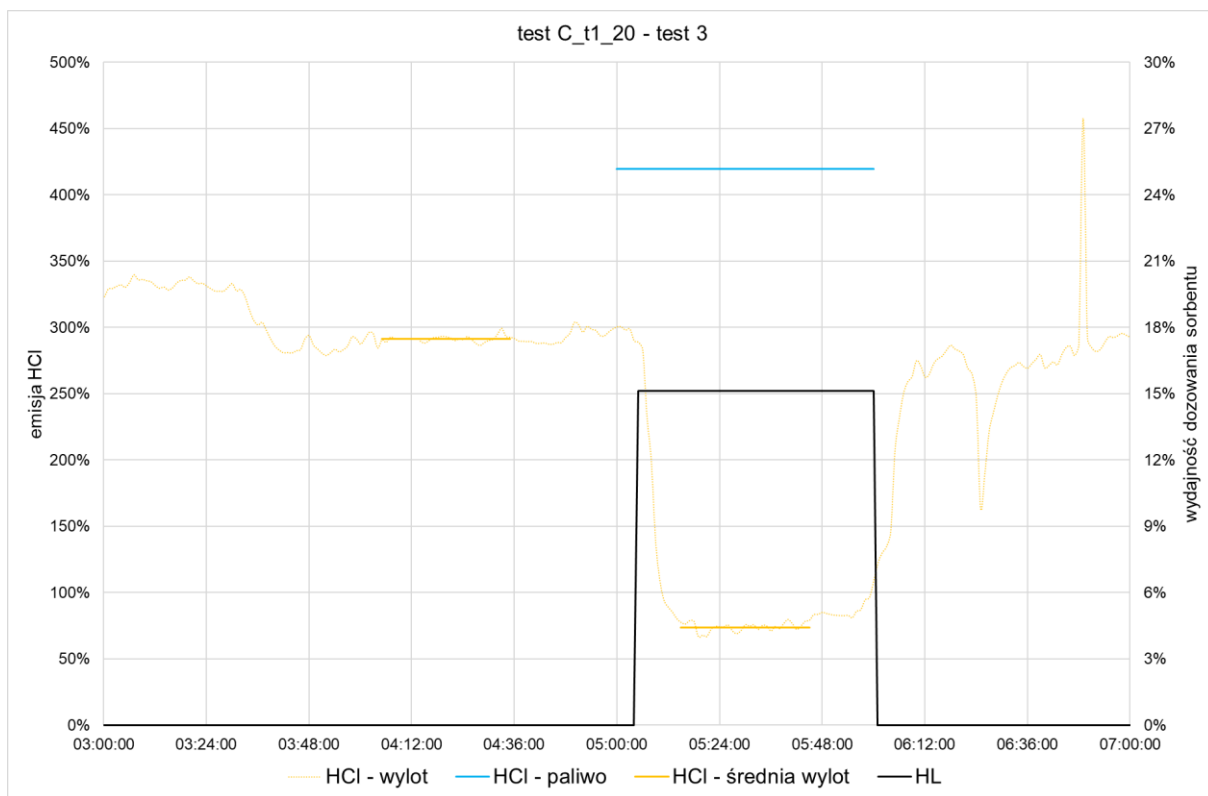
Z uwagi na dozowanie CaCO_3 na powierzchniach wymienników ciepła umiejscowionych za komorą paleniskową znajduje się nieprzereagowany tlenek wapnia, który powoduje redukcję chlorowodoru w czasie przepływu gazów procesowych przez drugi ciąg kotła. Na wykresach (Rysunek 63, Rysunek 64) wyraźnie widać różnicę pomiędzy wartościami mierzonej a obliczonej na podstawie składu paliwa emisji HCl.

Po zakończeniu okresu dozowania materiału reakcyjnego do drugiego ciągu zaobserwowano, że wartość mierzonej emisji chlorowodoru wzrosła dla każdego prowadzonego testu do wartości mierzonej przed okresem wtrysku sorbentu. Oznacza to, że sorbent niezależnie od wtryskiwanego do układu strumienia, nie akumulował się w układzie w takiej ilości, aby zaburzać pomiary.

Tak samo jak na pozostałych badanych obiektach emisja HF była marginalna, znacznie poniżej limitów emisji nawet przed okresem dozowania wapna hydratyzowanego.



Rysunek 63 Test C_t1_20, test nr 1+2: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.



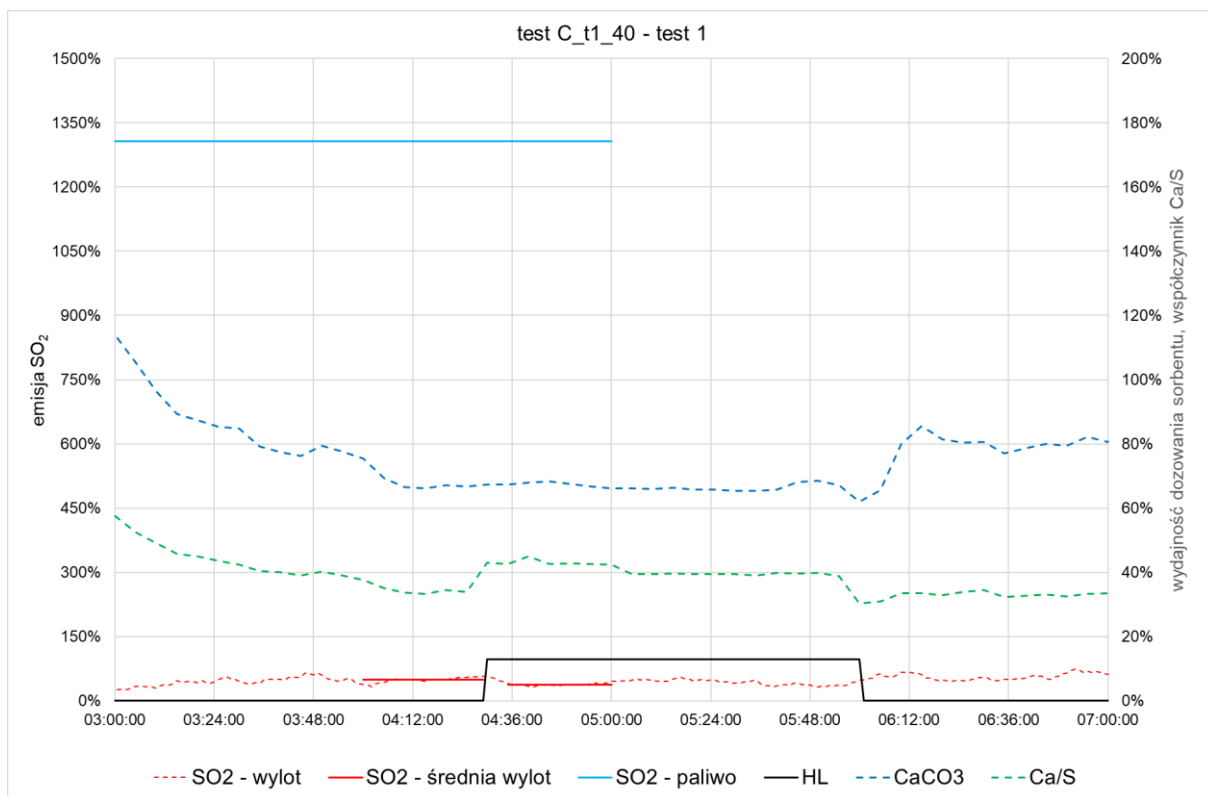
Rysunek 64 Test C_t1_20, test nr 3: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.

5.3.3 Test C_t1_40

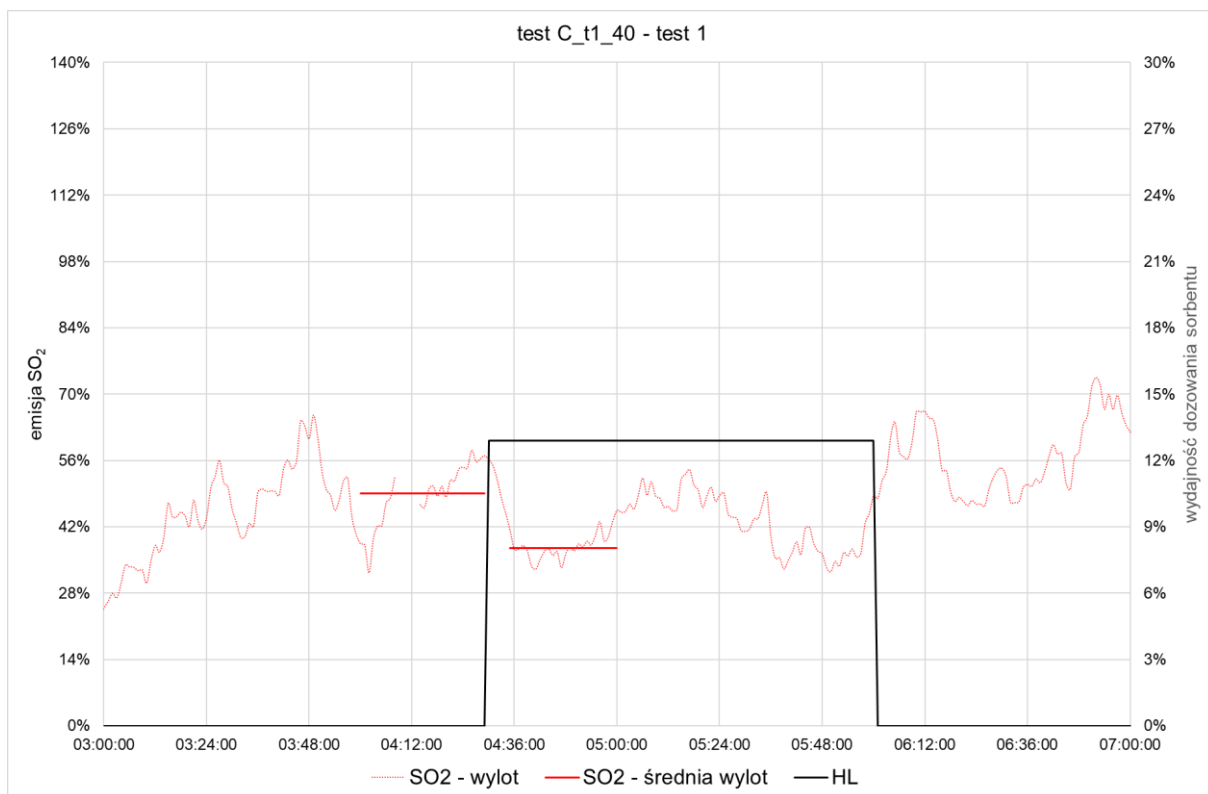
Test C_t1_40 także odbył się przy dwóch różnych obciążeniach kotła, czyli w czasie pracy jednostki kotłowej na pełnym (100%MCR) oraz średnim (85%MCR) obciążeniu. Spalaniem paliwem także była mieszanka węgla kamiennego i biomasy. W czasie tego okresu dozowano sorbent o rozwiniętej powierzchni właściwej do przestrzeni nad rurowym podgrzewaczem powietrza.

Obserwacje zanotowane w czasie C_t1_40 są zbieżne z obserwacjami przedstawionymi z okresu realizacji C_t1_20. Mierzone emisje SO_2 nie były stabilne i równocześnie zależały od procesu reakcji pomiędzy ditlenkiem siarki i tlenkiem wapnia pochodzącym z kamienia wapiennego oraz od reakcji pomiędzy ditlenkiem siarki a wapnem hydratyzowanym w czasie dozowania sorbentu do drugiego ciągu kotła. Wartości parametru Ca/S w okresach czasowych, gdzie ostateczna wartości stężenia SO_2 zależała od strumienia dozowanego CaCO_3 były niższe niż podczas dozowania Ca(OH)_2 . Przyczyną jest brak znaczącego udziału akumulacji wapna hydratyzowanego po jego wtrysnięciu do przestrzeni przed rurowym podgrzewaczem powietrza, z tego powodu w celu utrzymania tej samej emisji zanieczyszczenia za całym układem (kocioł + instalacja usuwania zanieczyszczeń) stopień obniżenia dozowania kamienia wapiennego jest nieznaczny pomimo dozowania drugiego typu sorbentu (wapno hydratyzowane reaguje z SO_2 z niższą efektywnością niż zarejestrowano na obiekcie B).

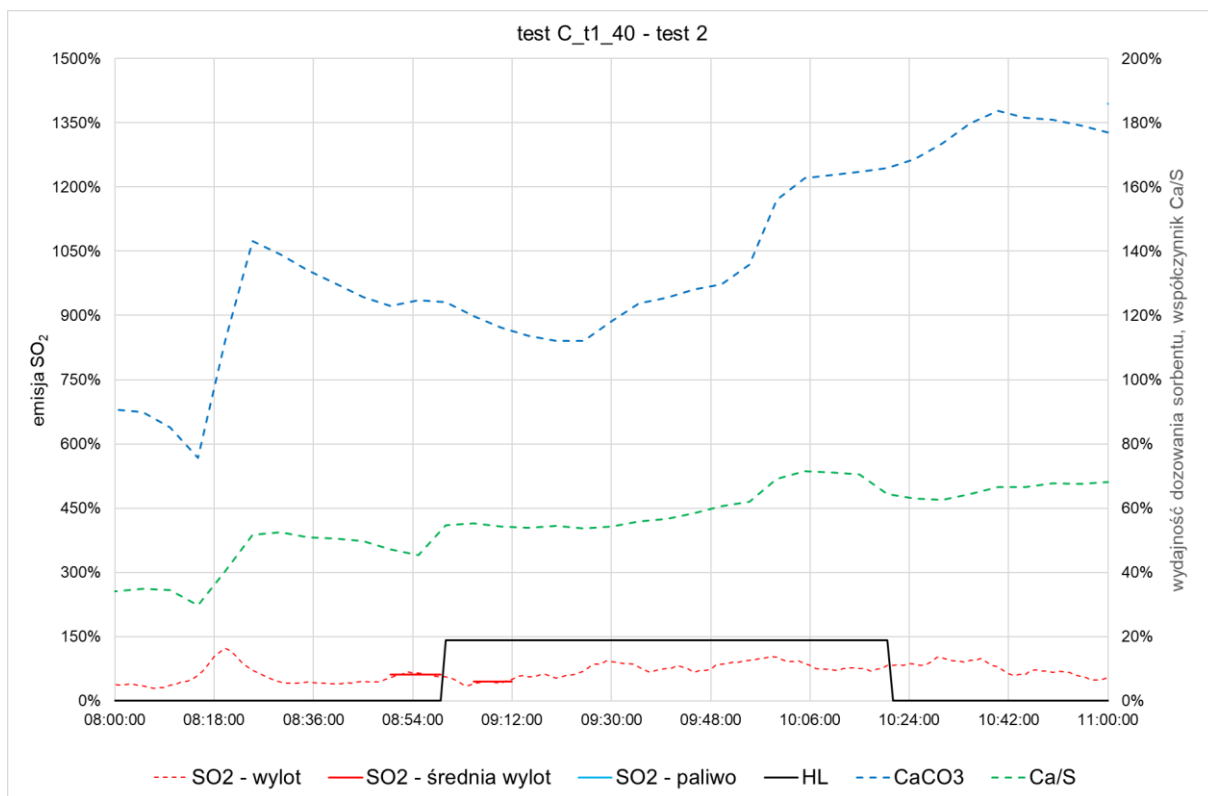
Do dalszych analiz wybrano uśrednione emisje zanieczyszczeń z okresów gdzie średnie strumienie dozowanego kamienia wapiennego do komory paleniskowej był sobie równe oraz nie doszło do znacznych zmian wielkości mierzonych emisji z uwagi na prawdopodobną zmianę spalnego paliwa (o większej zawartości siarki) (Rysunek 65, Rysunek 66, Rysunek 67, Rysunek 68).



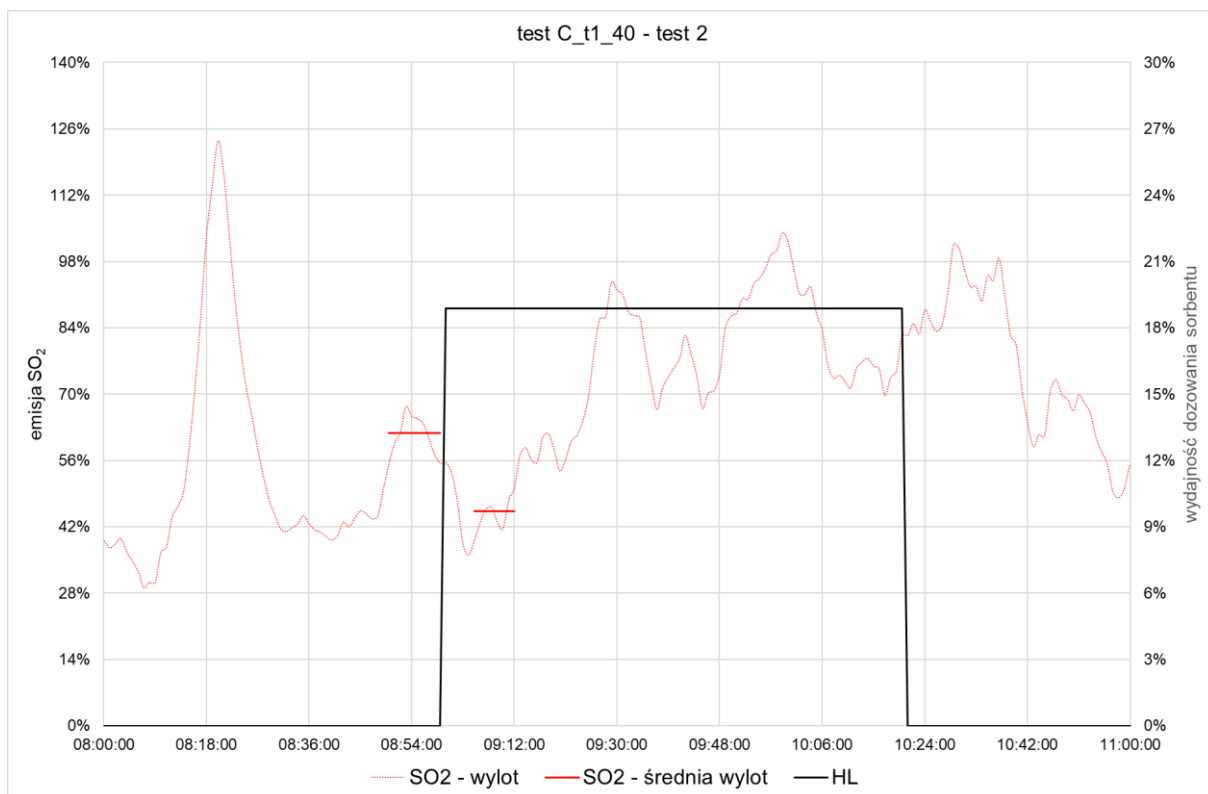
Rysunek 65 Test C_t1_40, test nr 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo), wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej i strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego, wartości współczynnika Ca/S .



Rysunek 66 Test C_t1_40, test nr 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

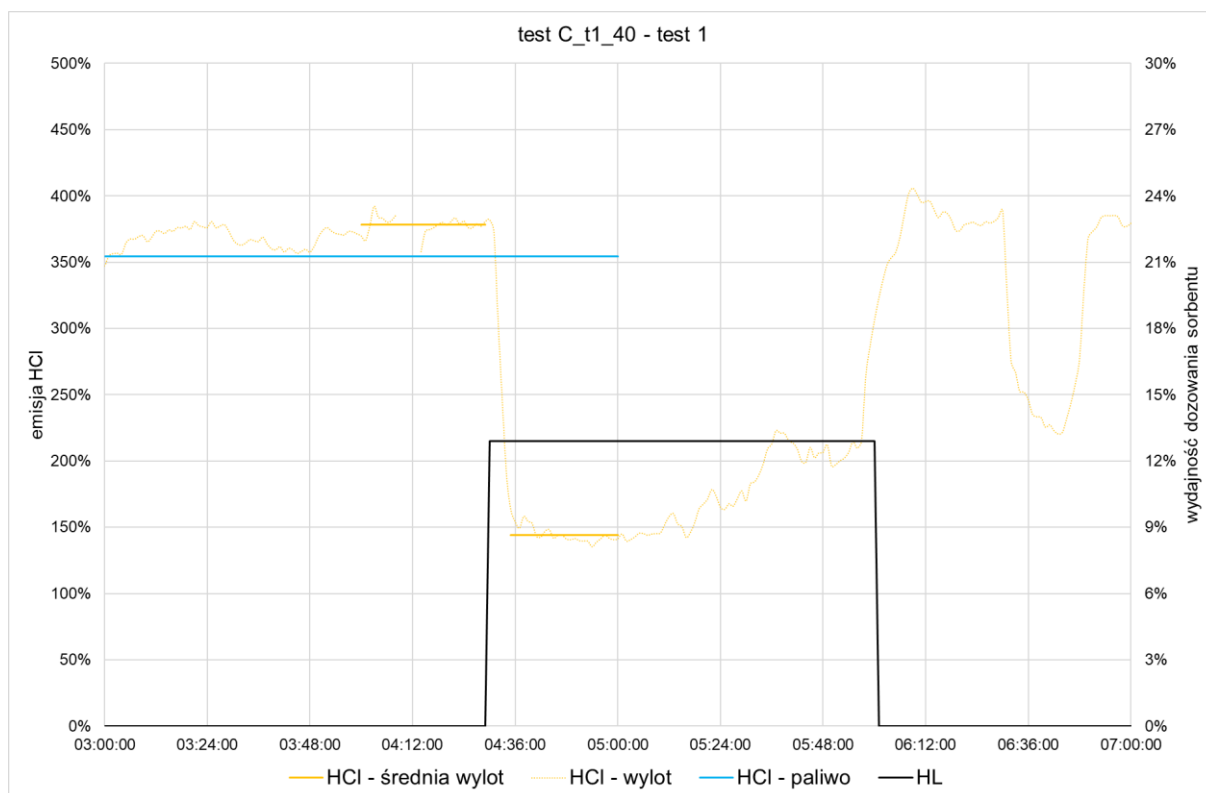


Rysunek 67 Test C_t1_40, test nr 2: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo), wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej i strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego, wartości współczynnika Ca/S.

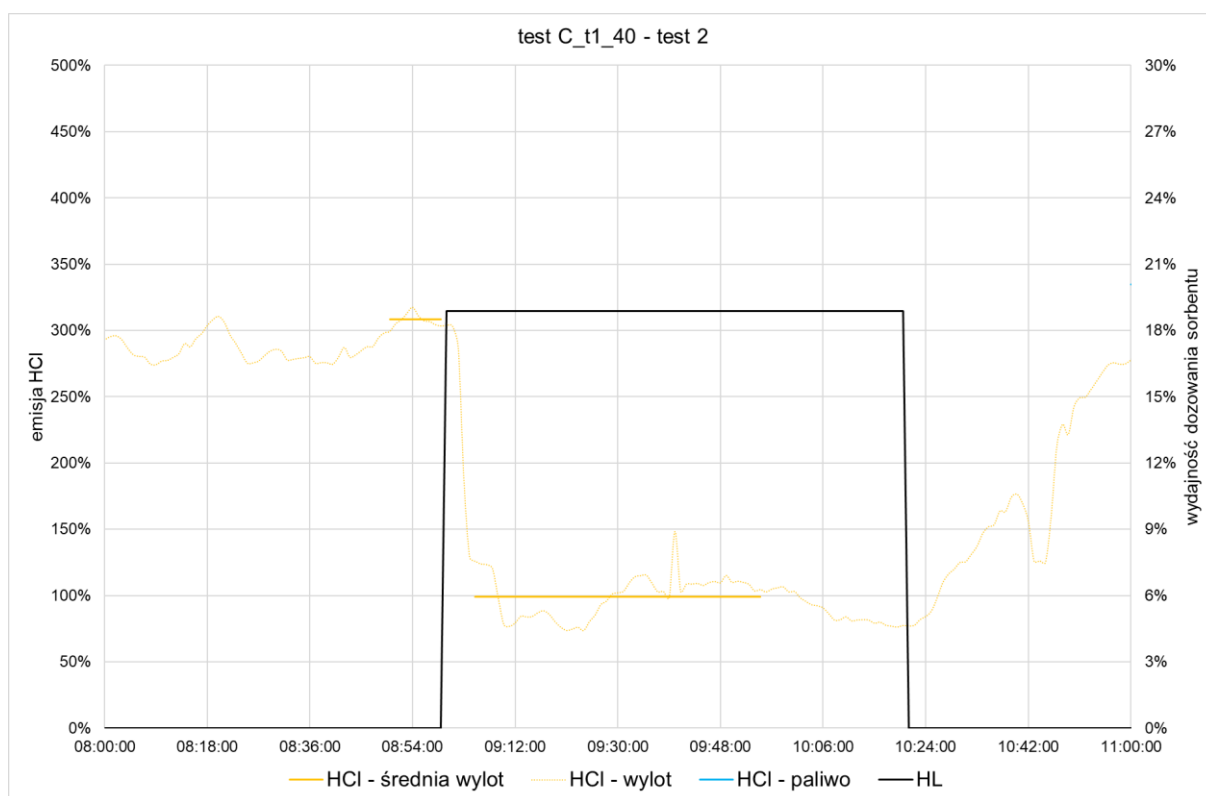


Rysunek 68 Test C_t1_40, test nr 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

Natychmiast po wtrysnięciu materiału reakcyjnego do drugiego ciągu odczytywano z urządzeń pomiarowych znacznie niższe emisje chlorowodoru niż przed okresem dozowania. Natomiast po zakończeniu podawania sorbentu bardzo szybko mierzone emisje wracały do wartości sprzed załączenia instalacji DSI (Rysunek 69, Rysunek 70). W okresie dozowania wapna hydratyzowanego emisje HCl były stosunkowo stabilne, ich zmiany były prawdopodobnie efektem zmian paliwa, o wyższych lub niższych udziałach chloru, ale także ubywającym materiałem w big bagu (w momencie dozowania materiału z big бага, w którym materiał znajdował się poniżej 1/3 całkowitej objętości big бага rejestrowano problemy z odpowiednim przepływem materiału do urządzeń dozujących) (okres dozowania w czasie C_t1_40 – test 2 trwał dłużej niż do 10:20, jednak z uwagi na bardzo niską ilość materiału reakcyjnego proces dozowania był realizowany ze znacznie niższą wydajnością).



Rysunek 69 Test C_t1_40, test nr 1: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.

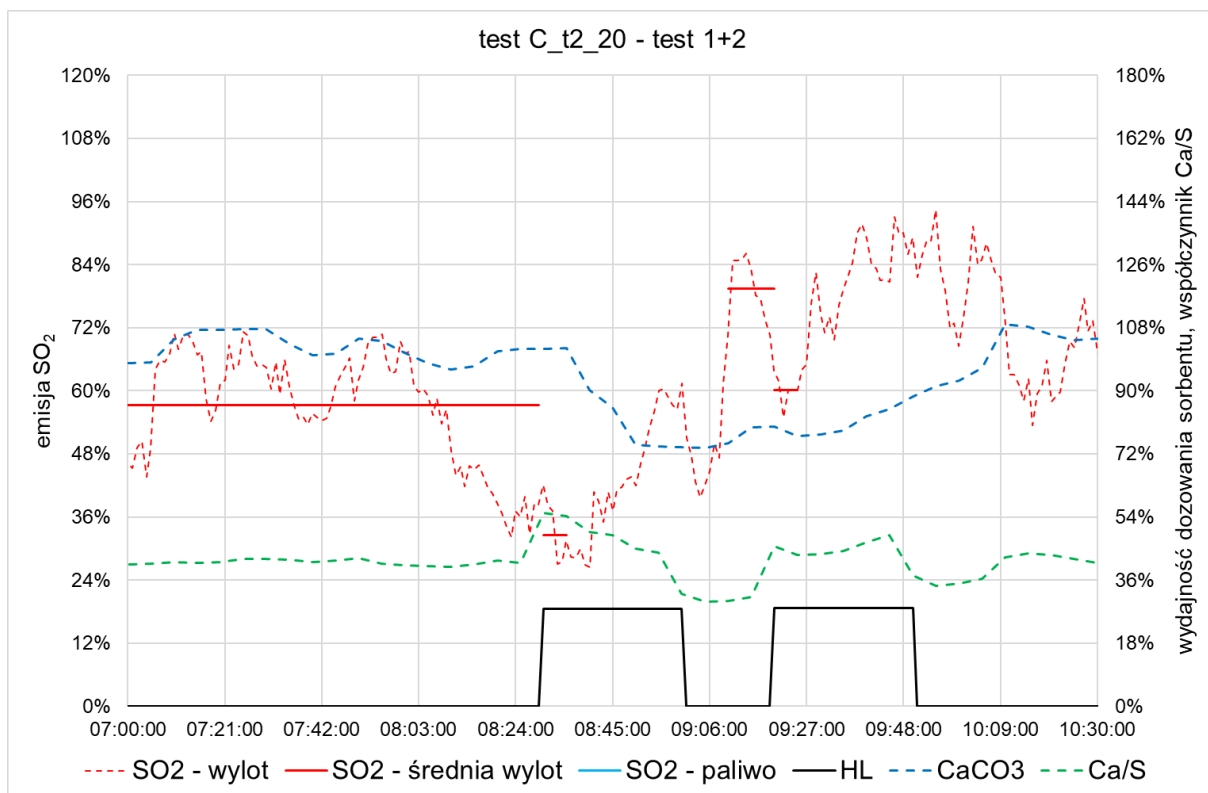


Rysunek 70 Test C_t1_40, test nr 2: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.

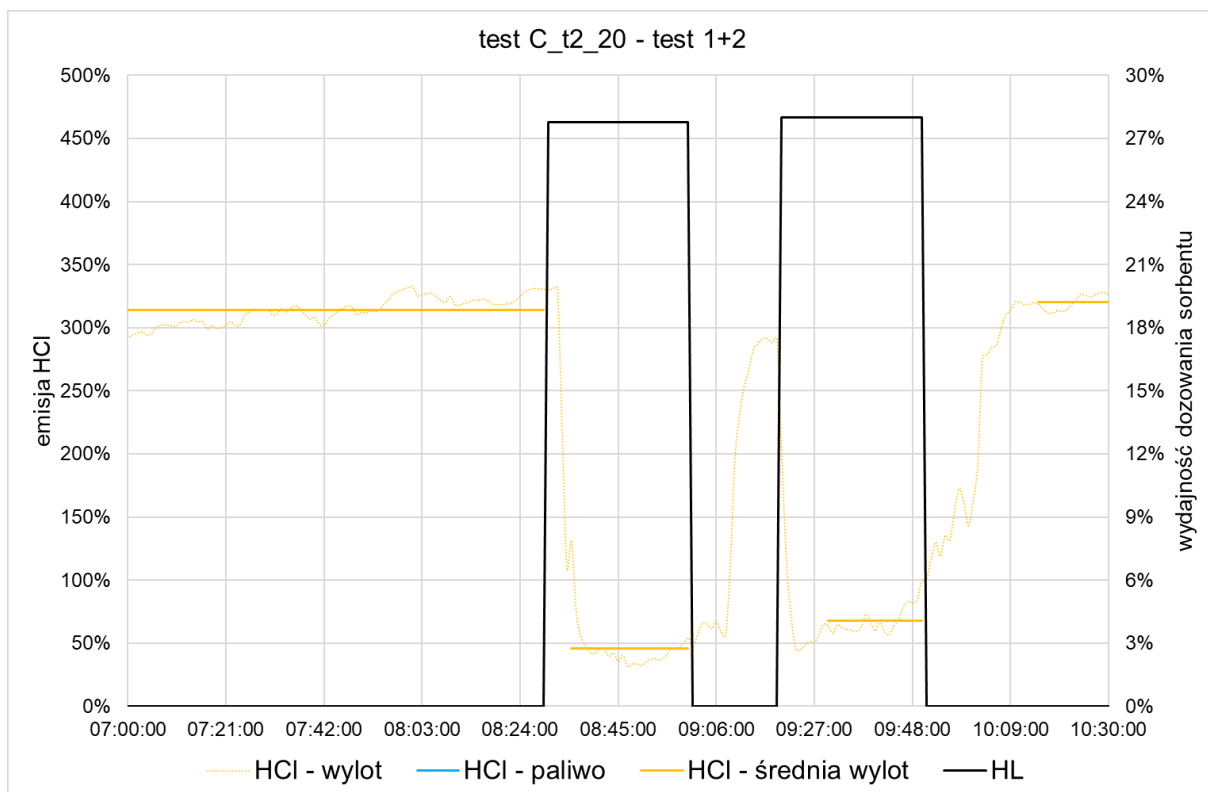
5.3.4 Test C_t2_20

Na obiekcie C wtryskiwano także wapno hydratyzowane o standardowej powierzchni właściwej do kanału spalin za kotłem, a przed elektrofiltrem. Badania wykonane w takiej konfiguracji zostały oznaczone jako test C_t2_20. Jak we wcześniej opisanych okresach pomiarowych kocioł spalał mieszankę węgla kamiennego i biomasy oraz pracował przy dwóch obciążeniach, przy pełnym (100%MCR) oraz średnim (85%MCR) obciążeniu.

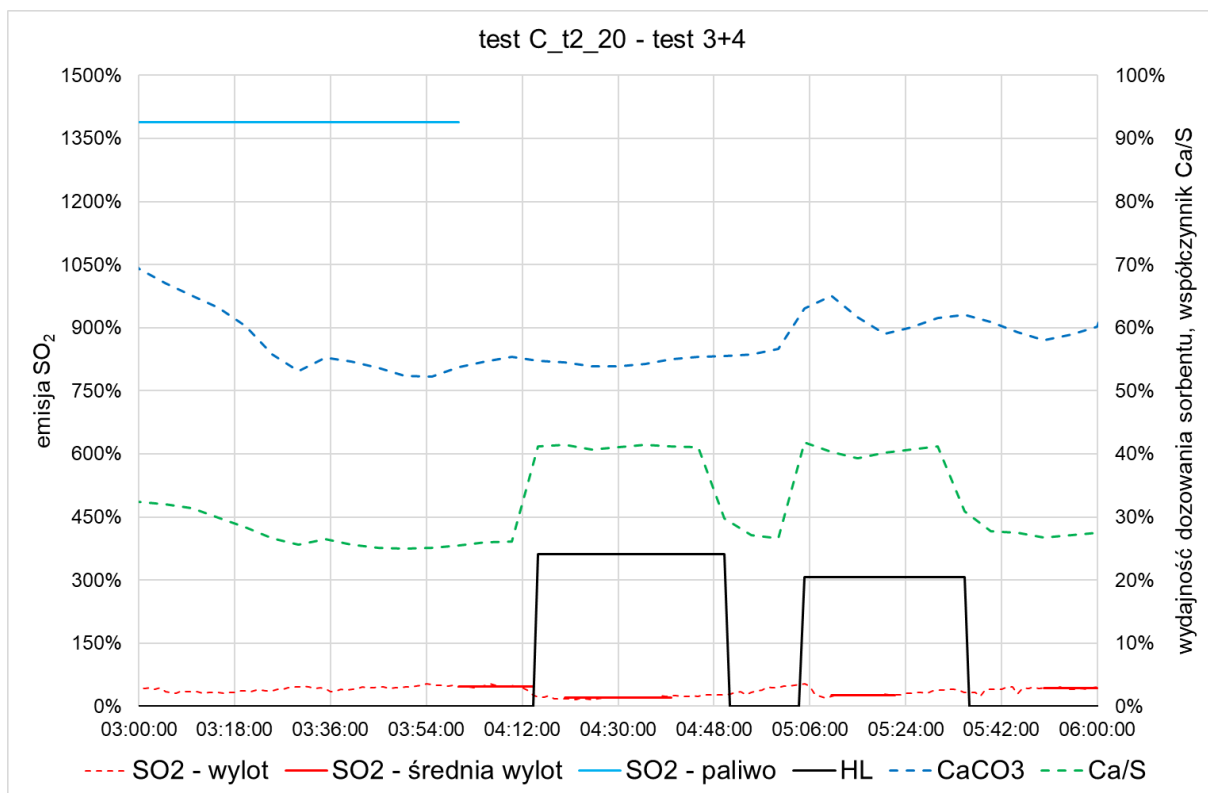
Obserwacje odnośnie wartości stężeń emisji SO_2 i HCl przed rozpoczęciem dozowania sorbentu oraz w czasie wtrysku wapna hydratyzowanego są takie same jak dla wcześniej przeprowadzanych testów na tym obiekcie – C_t1_20 oraz C_t1_40. Tak samo w tym przypadku ostateczna wartość emisji SO_2 jest wynikiem reakcji z CaO w komorze paleniskowej oraz reakcji z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w kanale spalin. Z uwagi na znikomą akumulację materiału (wapna hydratyzowanego) w wtryskiwanej przestrzeni współczynnik Ca/S w okresie stosowania metody DSI jest wyższy niż gdy redukcja SO_2 jest prowadzona jedynie przez CaCO_3 (Rysunek 71, Rysunek 73, Rysunek 74). Natomiast wartości mierzonych emisji HCl są niższe niż wartości emisji obliczone na podstawie składu paliwa z uwagi na reakcję chlorowodoru z tlenkiem wapna, które znajduje się w drugim ciągu kotła (Rysunek 72, Rysunek 75).



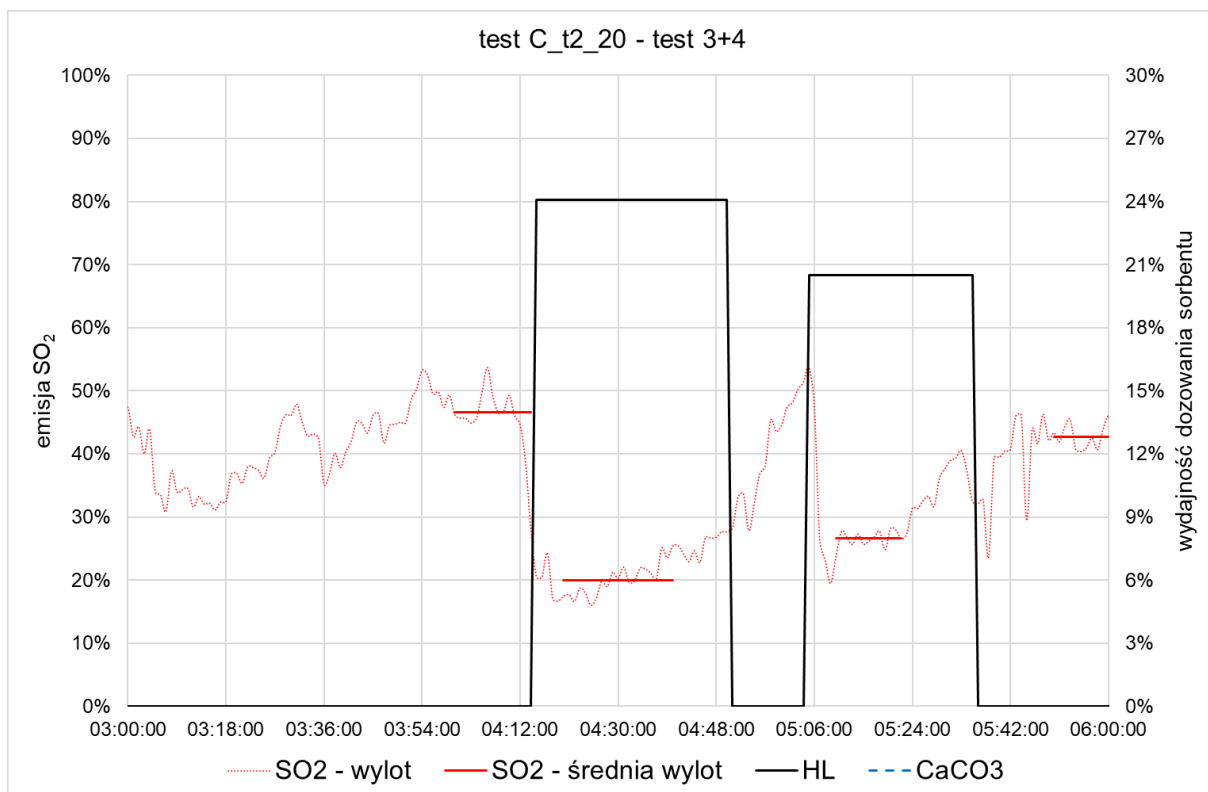
Rysunek 71 Test C_t2_20, test nr 1+2: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo), wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej i strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego, wartości współczynnika Ca/S.



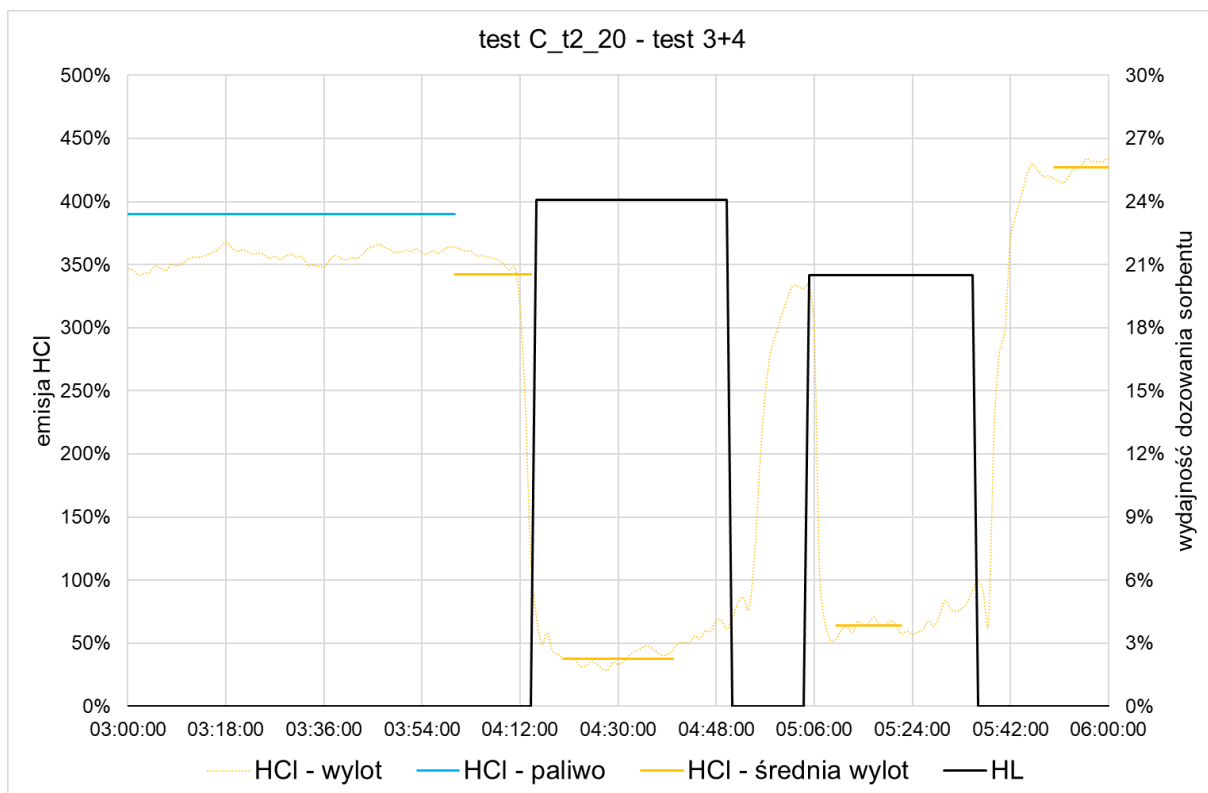
Rysunek 72 Test C_t2_20, test nr 1+2: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.



Rysunek 73 Test C_t2_20, test nr 3+4: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo), wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej i strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego, wartości współczynnika Ca/S.



Rysunek 74 Test C_t2_20, test nr 3+4: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.

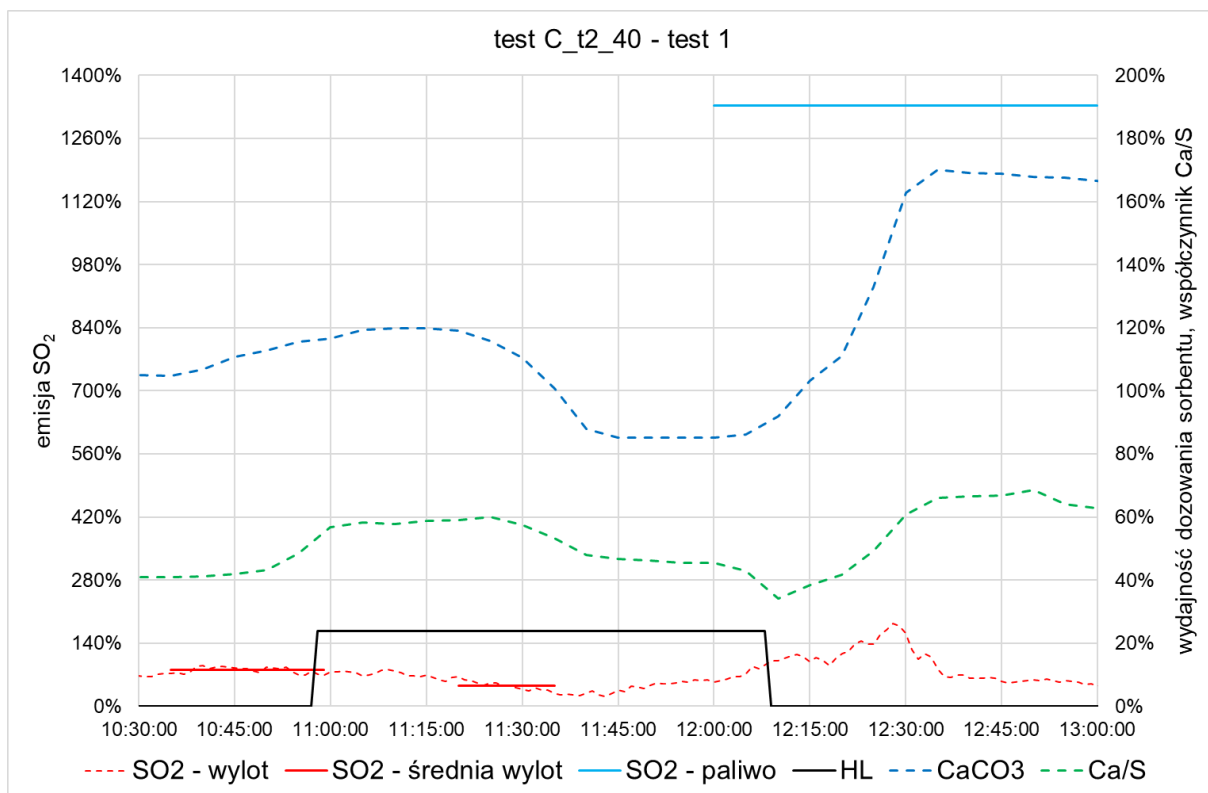


Rysunek 75 Test C_t2_20, test nr 3+4: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.

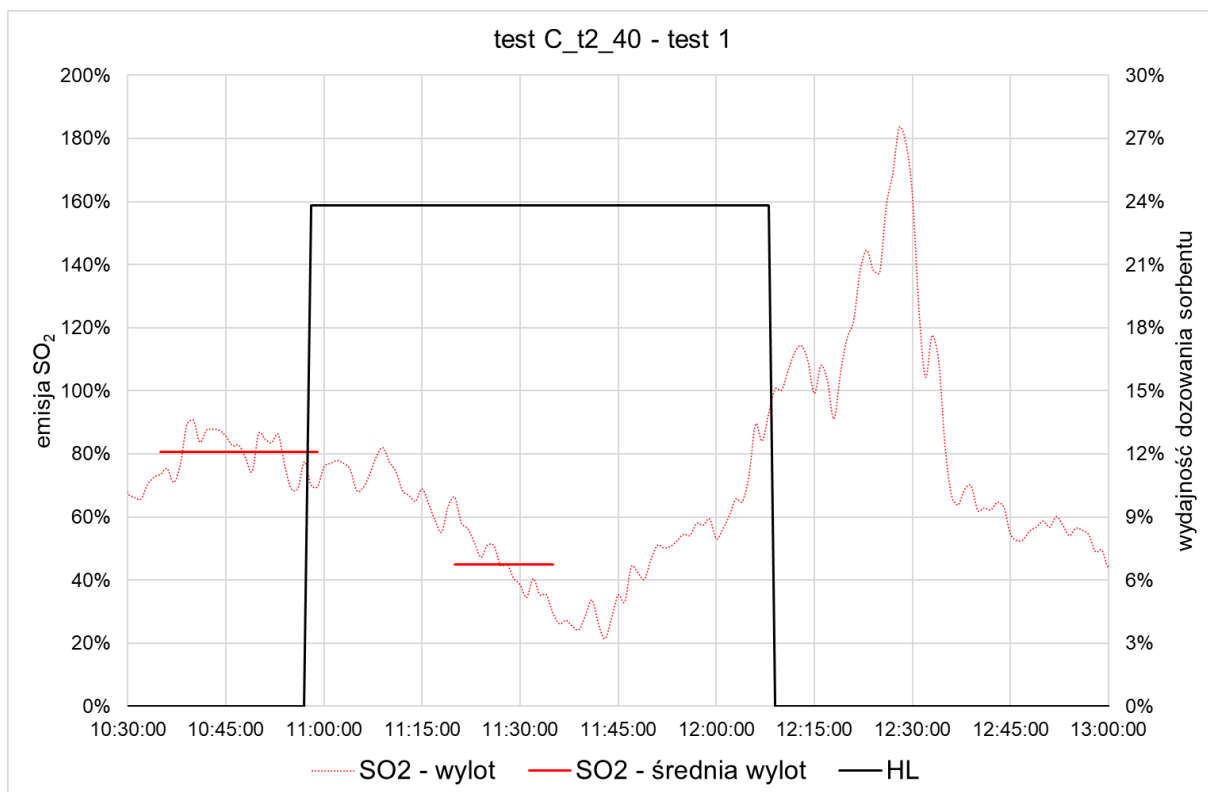
5.3.5 Test C_t2_40

Podczas ostatniego okresu testowego, C_t2_40 dozowano wapno o rozwiniętej powierzchni właściwej do kanału spalin przed elektrofiltrem. Kocioł spalał mieszaną paliwową składającą się z węgla kamiennego oraz biomasy. Obciążenie kotła tak jak w czasie pozostałych testów wynosiło 100%MCR i 85%MCR.

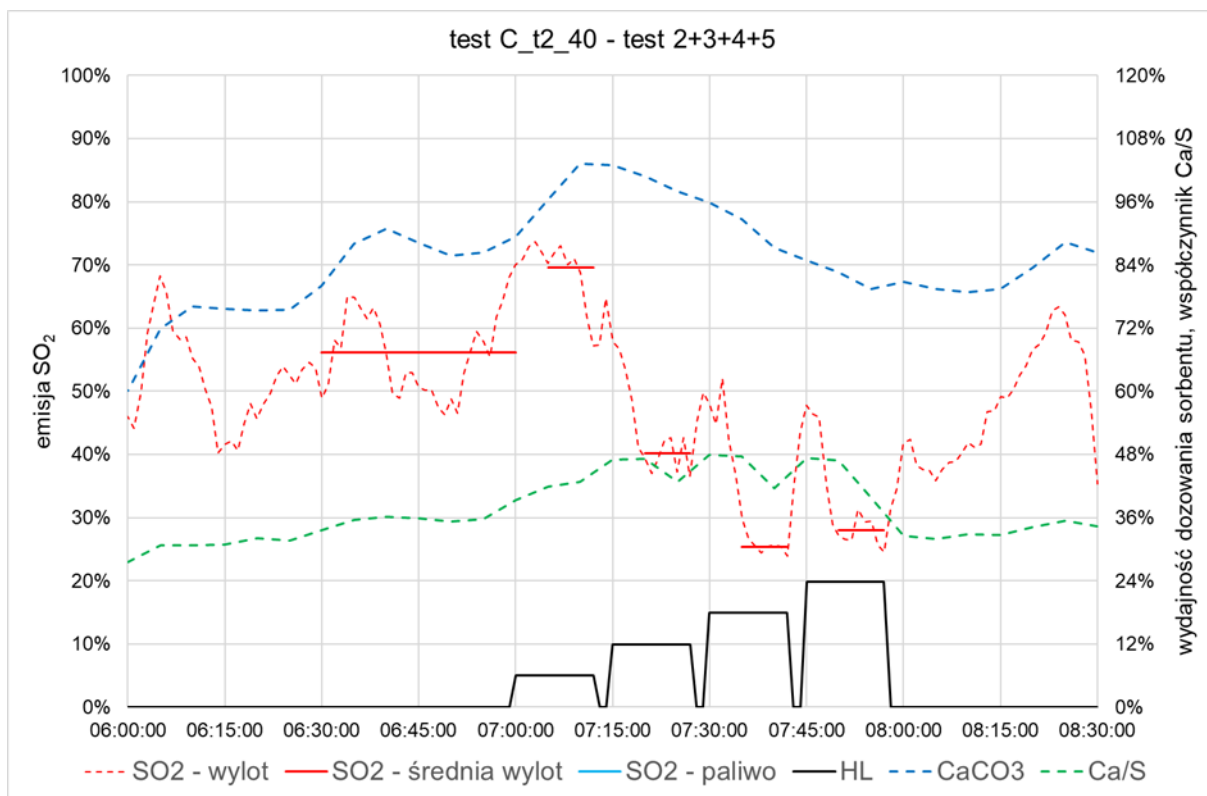
Poniżej przedstawiono wykresy przebiegu emisji SO_2 w czasie testów, a także wartości strumienia dozowanego kamienia wapiennego do kotła oraz wartość sumarycznego współczynnika Ca/S (Rysunek 76, Rysunek 77, Rysunek 78). Ponieważ spostrzeżenia na temat wartości stężenia SO_2 przed rozpoczęciem dozowania wapna hydratyzowanego oraz w czasie stosowania metody DSI są zbieżne z obserwacjami opisanymi w poprzednich podrozdziałach dla testów na obiekcie C, ponownie nie omawiano zależności pomiędzy ditlenkiem siarki a dwoma sorbentami wapniowymi.



Rysunek 76 Test C_t2_40, test nr 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji SO_2 wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO_2 – paliwo), wartości strumienia CaCO_3 dozowanego do komory paleniskowej i strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego, wartości współczynnika Ca/S.



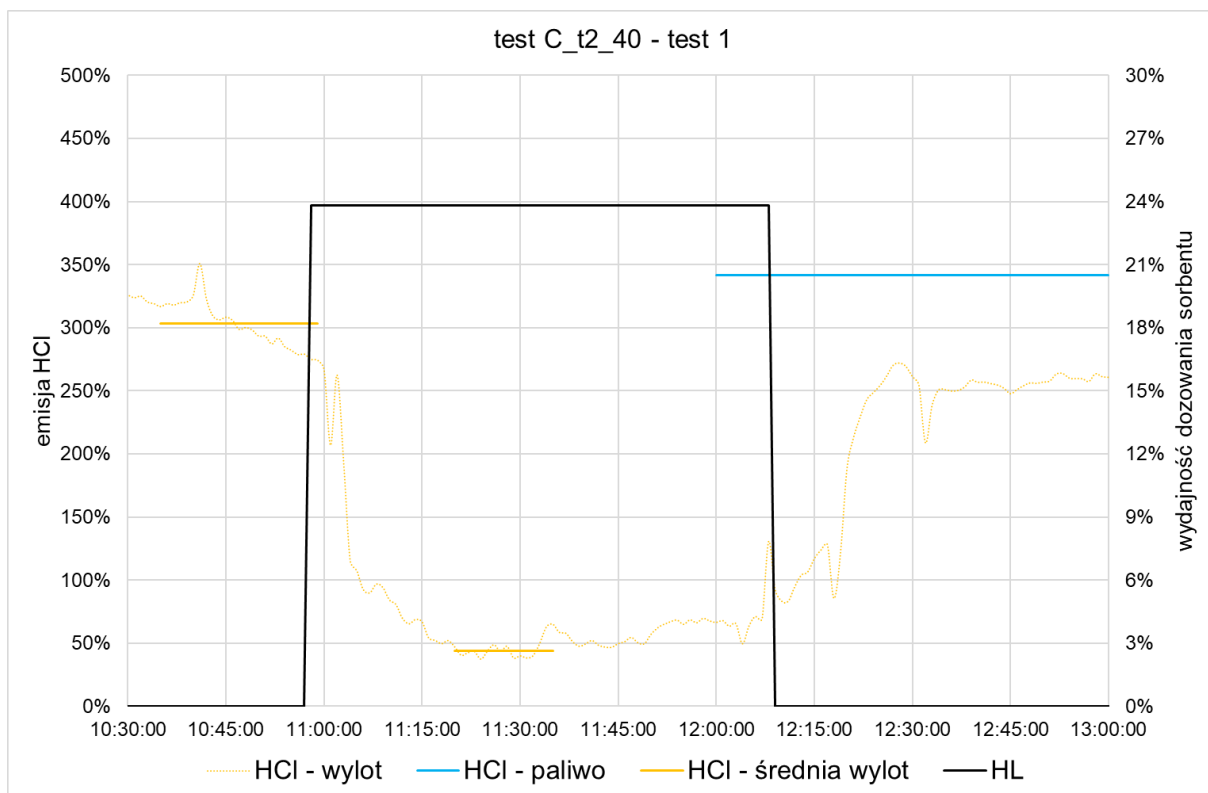
Rysunek 77 Test C_t2_40, test nr 1: Stężenie chwilowe i średnie SO_2 na wylocie z instalacji oczyszczania spalin oraz strumień dozowanego wapna hydratyzowanego.



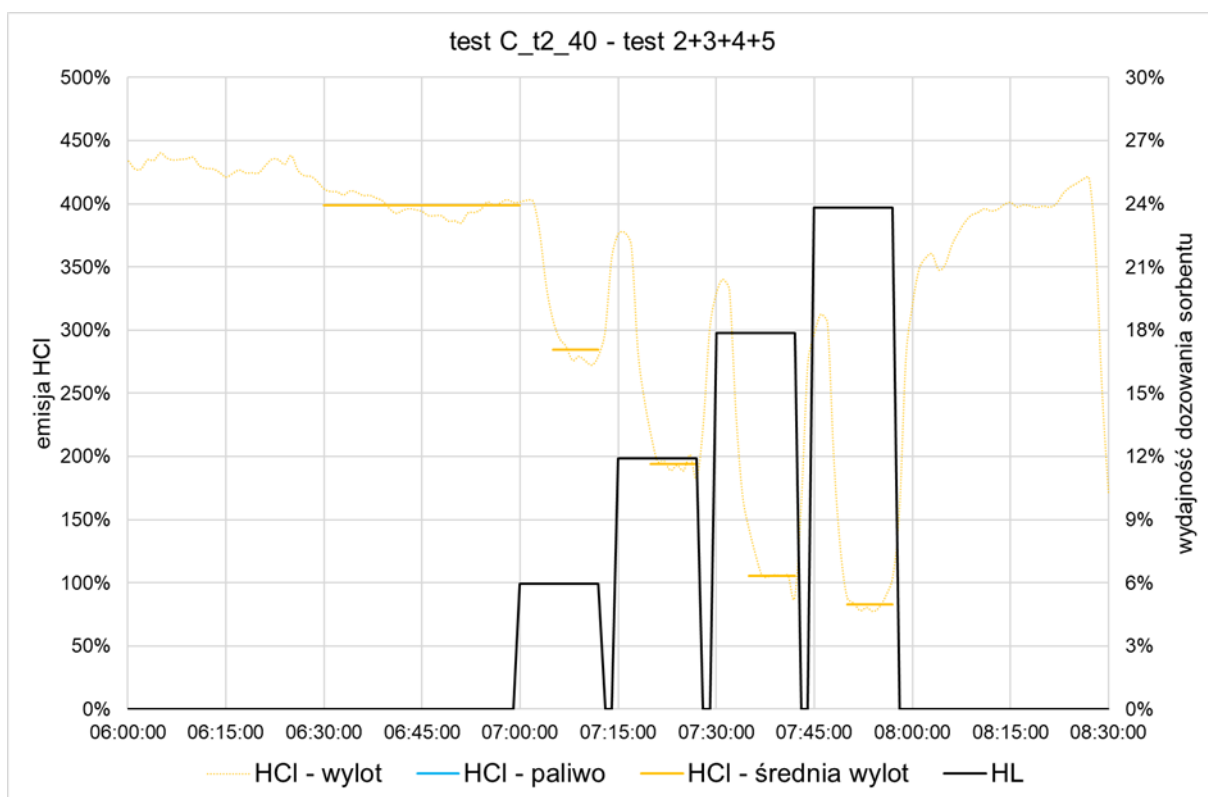
Rysunek 78 Test C_t2_40, test nr 2+3+4+5: Stężenie chwilowe i średnie SO₂ na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartości emisji SO₂ wyliczonej na podstawie składu paliwa (SO₂ – paliwo), wartości strumienia CaCO₃ dozowanego do komory paleniskowej i strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego, wartości współczynnika Ca/S.

Mierzone wartości emisji HCl były niższe niż obliczeniowe emisje chlorowodoru na podstawie składu paliwa, co jak wcześniej opisywano, jest wynikiem reakcji tego kwasowego zanieczyszczenia z tlenkiem wapna, który znajduje się w drugim ciągu kotła, na powierzchniach wymiany ciepła (Rysunek 79).

Reakcja pomiędzy chlorowodorem a wapnem hydratyzowanym zachodzi z dużą szybkością, w momencie wtrysku sorbentu – wapna hydratyzowanego – natychmiastowo odczytywano na urządzeniach pomiarowych redukcję wartości stężeń HCl, nawet w przypadku niskich strumieni Ca(OH)₂. Natomiast zaraz po zakończeniu procesu dozowania, wartości emisji HCl szybko wracały do swojego bazowego poziomu, co oznacza brak kumulacji materiału w obrębie miejsca dozowania ani też na dalszej ścieżce spalin (Rysunek 80).



Rysunek 79 Test C_t2_40, test nr 1: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.



Rysunek 80 Test C_t2_40, test nr 2+3+4+5: Stężenie chwilowe i średnie HCl na wylocie z instalacji oczyszczania spalin, wartość emisji HCl (HCl – paliwo) obliczone na podstawie składu paliwa oraz strumień dozowanego sorbentu.

5.4 Obiekt D

Na ostatnim z badanych obiektów przebadano dwie jednostki kotłowe za którymi postawiono dwie bliźniacze instalacje oczyszczania spalin. Miejsce dozowania wapna hydratyzowanego znajdowało się za drugim ciągiem kotła, na kanale spalin, przed wlotem do filtra workowego. Temperatura w lokalizacji dozowania sorbentu wynosiła około 140°C. W czasie badań na obiekcie D weryfikowano warunki pracy na dwóch IOS i w celu rozróżnienia danych pozyskanych z obu instalacji nadano im nazwy D_d_1 oraz D_d_2.

5.4.1 Charakterystyka dozowanych sorbentów

Instalacja oczyszczania spalin dozuje do kanału spalin wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej. Poniżej w tabeli (Tabela 14) zostały wylistowane najważniejsze parametry stosowanego materiału reakcyjnego. Próbkki sorbentu były przebadane przez laboratorium z akredytacją na zlecone analizy.

Tabela 14 Parametry sorbentu stosowanego na obiekcie D.

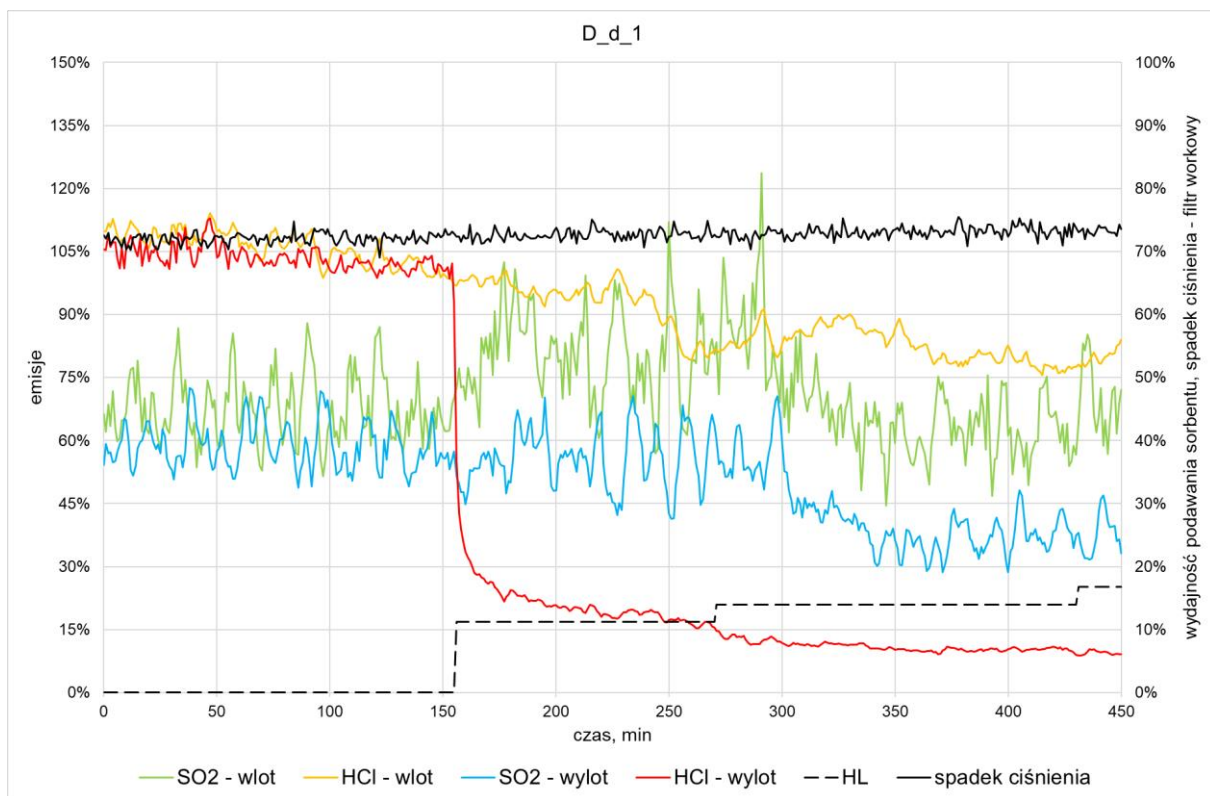
Parametr	Jednostka	Wapno hydratyzowane o podwyższonej powierzchni właściwej
Zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$	%	97,5 ÷ 99,1
Gęstość nasypowa	kg/m^3	421,1 ÷ 422,4
Powierzchnia właściwa	g/m^2	40*
Uziarnienie, d10	μm	1,54 ÷ 1,88
Uziarnienie, d50	μm	16,86 ÷ 26,47
Uziarnienie, d90	μm	58,96 ÷ 86,26

*) – analiza nie została przeprowadzona, przyjęto wartości z karty charakterystyki producenta.

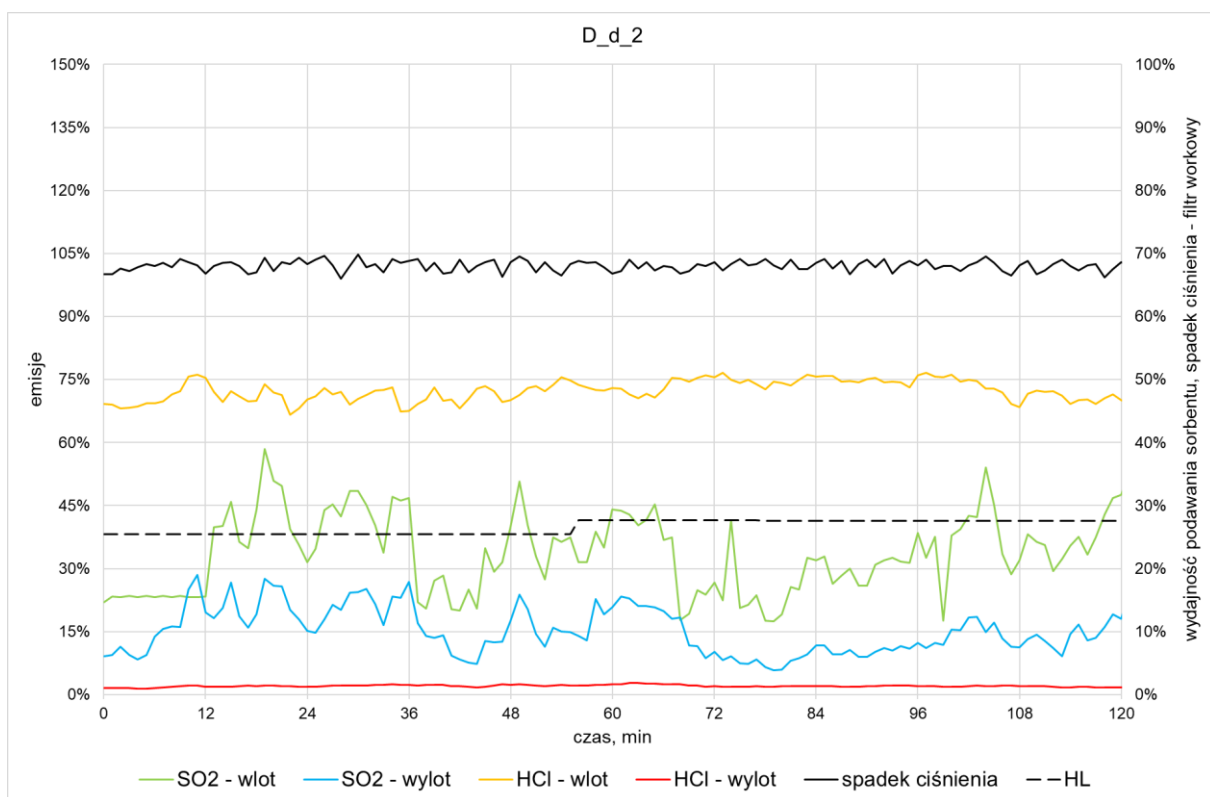
5.4.2 Test D_d_1 i D_d_2

Prowadzone na obiekcie D badania zakładały sprawdzenie pracy instalacji oczyszczania spalin w czasie pracy w różnych warunkach. Pierwszym etapem była praca w warunkach normalnych / projektowych tzn. emisje SO_2 były głównie redukowane za pomocą kamienia wapiennego dozowanego do komory paleniskowej, a zadaniem metody DSI było usunięcie pozostałych kwasowych składników gazu, czyli HCl i HF .

Proces czyszczenia w filtrze workowym był załączany w momencie zmierzenia wartości spadku ciśnienia gazu przepływającego przez filtr większej bądź równej wartości nastawy. Jeżeli odstęp pomiędzy krokami w sekwencji byłby za długi z uwagi na niskie spadki ciśnienia przepływającego gazu (przyczyną mogło być niskie zapylenie, niskie obciążenie kotła, itp.) to krok sekwencji załączał się po ściśle określonym czasie, tak aby też nie dopuścić na zbyt długie przebywanie materiału na workach. Wydajność podajników dozowania sorbentu przed filtr workowy była zmieniana w czasie testów, w celu uzyskania jak najniższych wartości emisji. Zwiększenie strumienia wtryskiwanego materiału reakcyjnego następowało dopiero po okresie wcześniejszej stabilizacji, tzn. nie obserwowano dalszych zmian wartości emisji na wylocie z IOS. Poniżej na wykresach zobrazowano przebieg opisywanego testu (Rysunek 81, Rysunek 82).



Rysunek 81 Test D_d_1, test nr 1: Stężenie SO_2 oraz HCl przed i za instalacją oczyszczania spalin. Strumień dozowanego do układu wapna hydratyzowanego - HL. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.



Rysunek 82 Test D_d_2, test nr 1: Stężenie SO_2 oraz HCl przed i za instalacją oczyszczania spalin. Strumień dozowanego do układu wapna hydratyzowanego - HL. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.

Drugi etap zakładał modyfikację wartości nastaw dla filtra workowego, aby zweryfikować jak przy niższych wartościach spadku ciśnienia, a tym samym, mniejszej ilości materiału na workach (niższa wysokość pyłowej warstwy filtracyjnej) pracuje cała instalacja. W tym okresie czasowym praca podajników wapna hydratyzowanego była ustawiona na stałą wydajność.

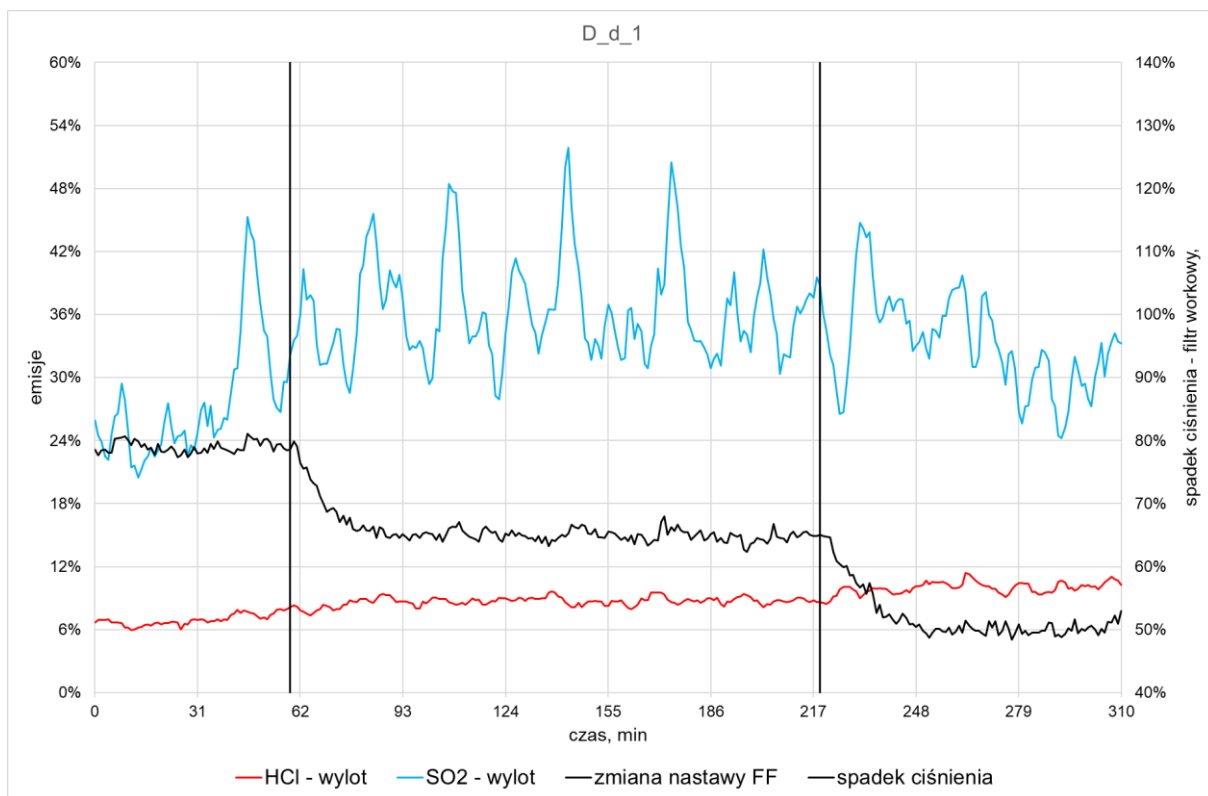
Wykresy obrazujące wartości emisji kwasowych gazów na wlocie do instalacji oczyszczania spalin oraz strumienia dozowanego wapna hydratyzowanego w czasie drugiego etapu testów są widoczne na rysunkach: Rysunek 83, Rysunek 85. Czarnymi, pionowymi liniami oznaczono momenty, w których zmieniano nastawę na filtrze workowym.

Natomiast mierzone emisje na wylocie z instalacji razem z wartościami spadków ciśnienia na filtrze workowym są widoczne na rysunkach: Rysunek 84, Rysunek 86, Rysunek 87.

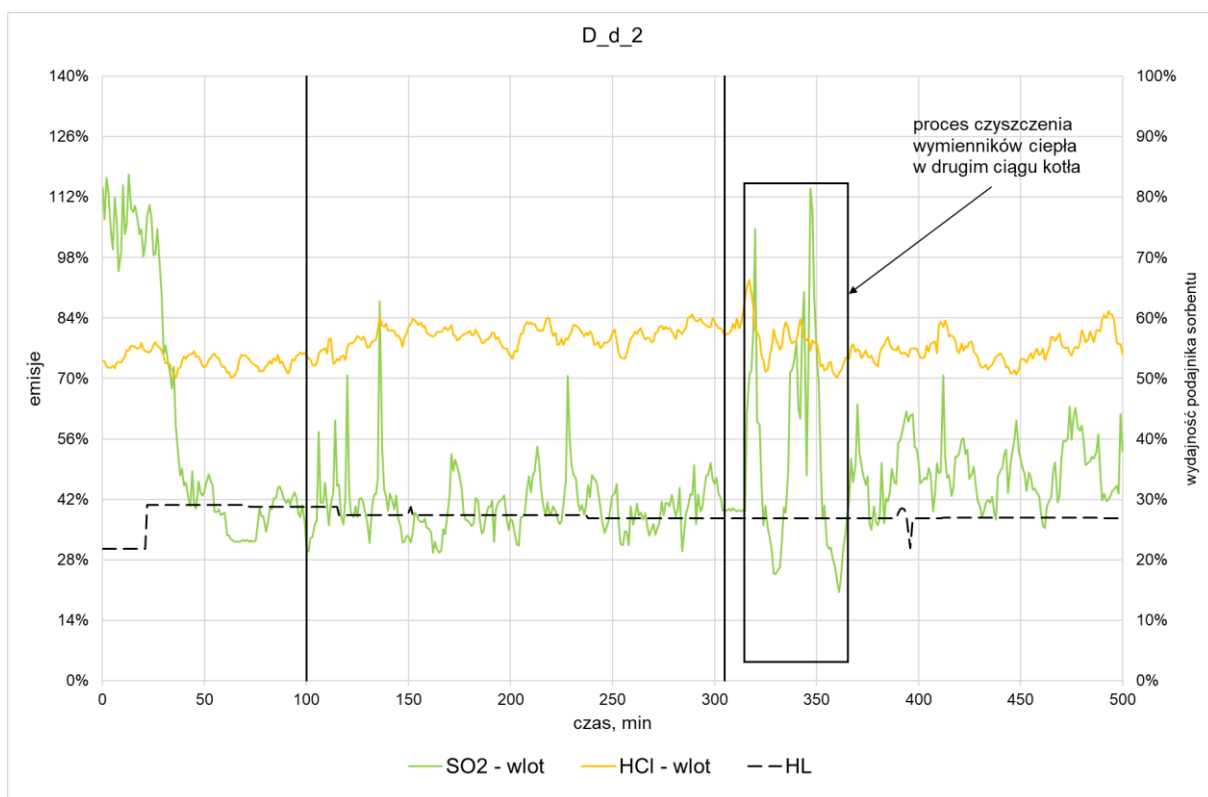
Im niższe wartości nastaw spadku ciśnienia, a tym samym szybszy proces czyszczenia worków filtracyjnych, tym mniejszy jest udział sorbentu na workach, co w efekcie powinno prowadzić do wyższych emisji obu zanieczyszczeń gazowych na wylocie z instalacji. Jednak dla obu badanych obiektów zaobserwowano zmiany stężenia jedynie w przypadku HCl. Emisje ditlenku siarki na wylocie z instalacji są bardziej zależne od stężenia zanieczyszczenia na wlocie do instalacji i nie wykazują tak wyraźnej korelacji z częstotliwością procesu czyszczenia worków.



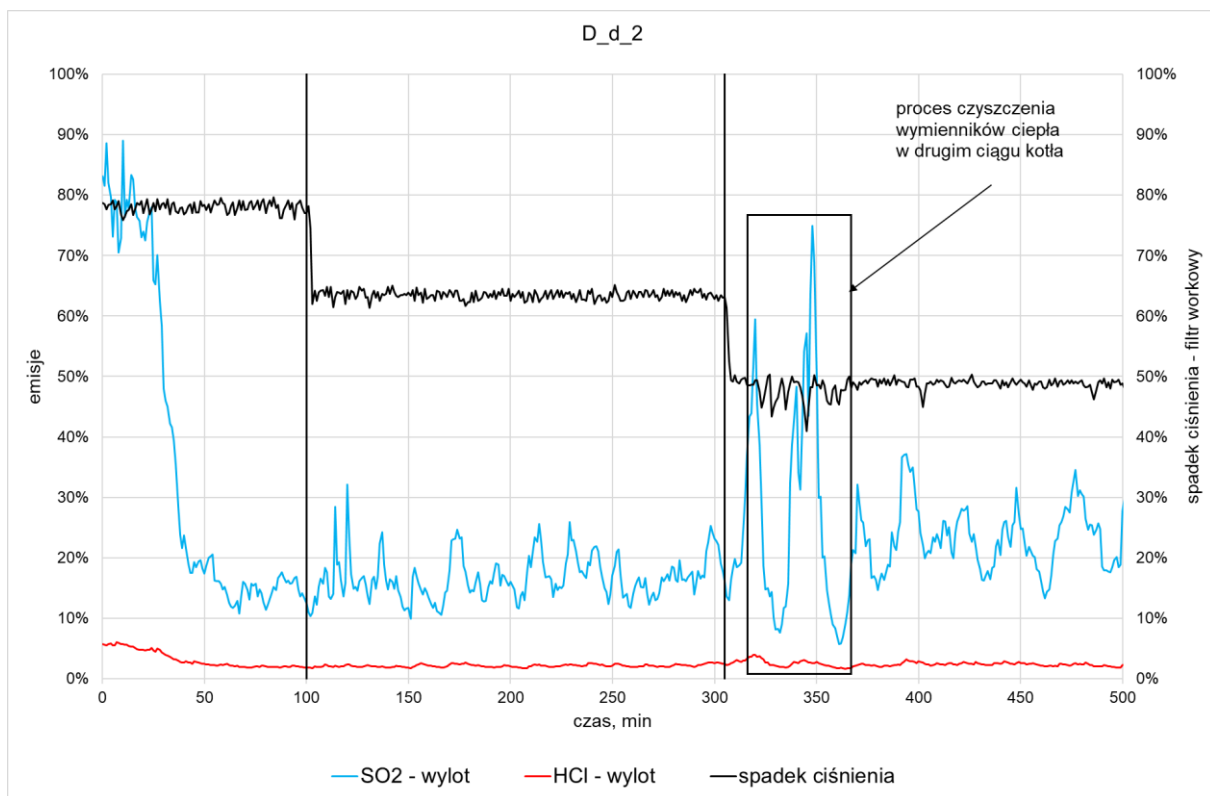
Rysunek 83 Test D_d_1, test nr 2: Stężenie SO₂ oraz HCl przed instalacją oczyszczania spalin. Strumień dozowanego do układu wapna hydratyzowanego - HL.



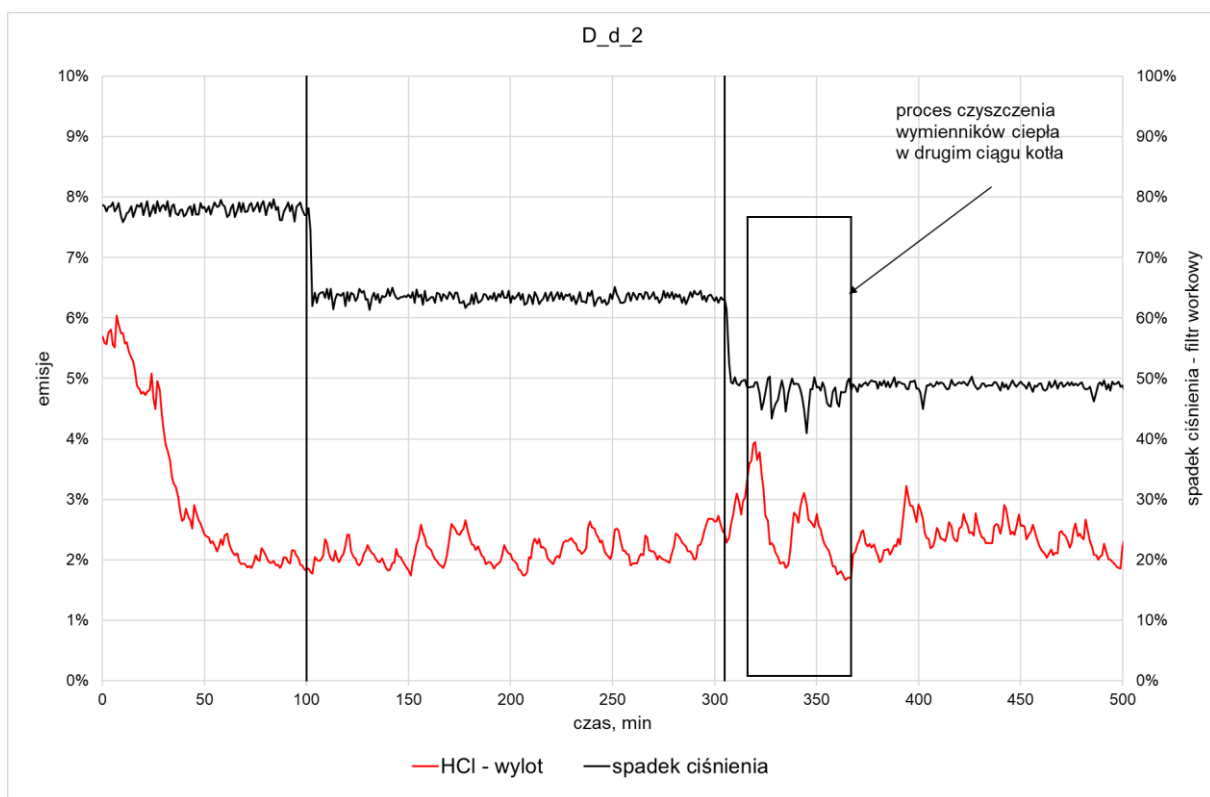
Rysunek 84 Test D_d_1, test nr 2: Stężenie SO₂ oraz HCl za instalacją oczyszczania spalin. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.



Rysunek 85 Test D_d_2, test nr 2: Stężenie SO₂ oraz HCl przed instalacją oczyszczania spalin. Strumień dozowany do układu wapna hydratyzowanego - HL.



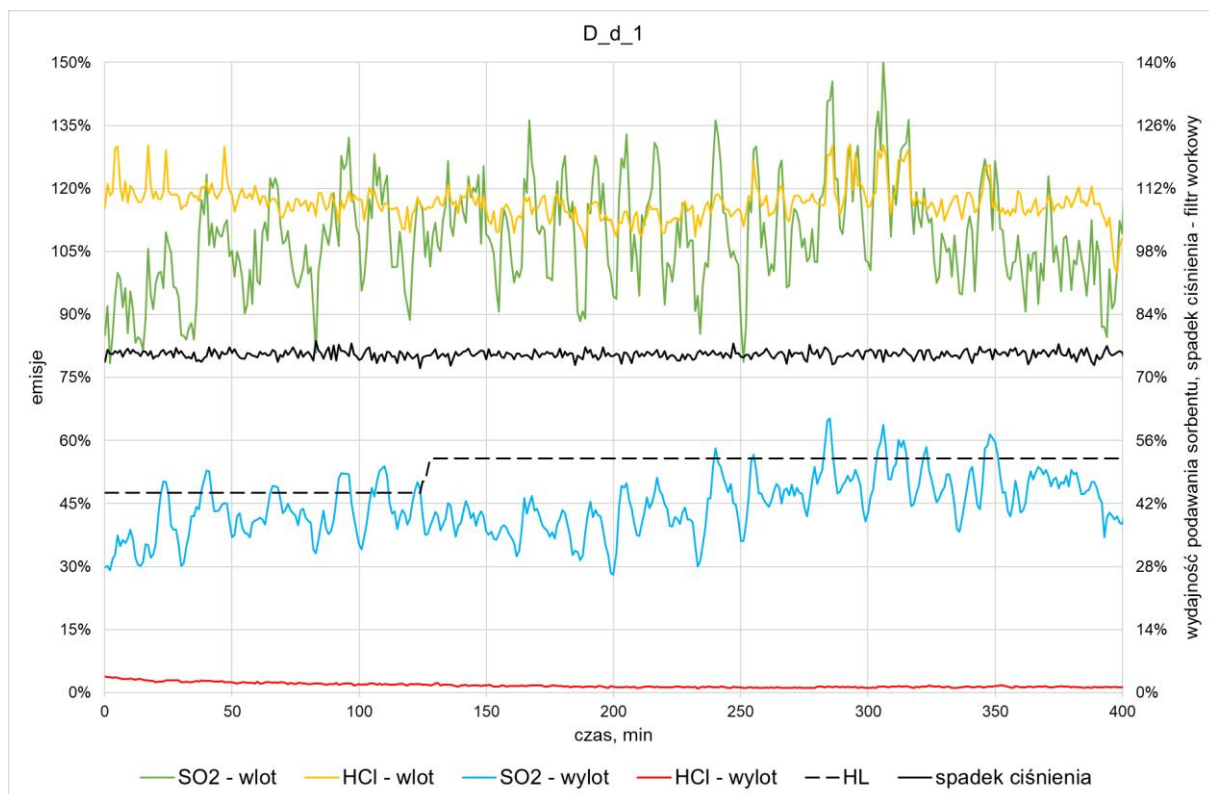
Rysunek 86 Test D_d_2, test nr 2: Stężenie SO₂ oraz HCl za instalacją oczyszczania spalin. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.



Rysunek 87 Test D_d_2, test nr 2: Stężenie HCl za instalacją oczyszczania spalin. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.

Ostatnim etapem był powrót do pierwotnych wartości nastaw na filtrze workowym, ale zredukowano dozowanie kamienia wapiennego do komory paleniskowej, tak aby zwiększyć stężenie SO_2 na wlocie do instalacji. Tak jak dla pierwszego etapu testów po osiągnięciu stanu równowagi zmieniano wydajność dozowanego sorbetu.

Opisywany etap został poprawnie przeprowadzony jedynie na jednostce D_d_1. Za kotłem D_d_2 nie udało się na wystarczająco długi okres czasowy uzyskać odpowiednich wartości emisji SO_2 z uwagi na awarię podajnika paliwa. Przebieg ostatniego etapu jest widoczny na wykresie (Rysunek 88).



Rysunek 88 Test D_d_1, test nr 3: Stężenie SO_2 oraz HCl przed i za instalacją oczyszczania spalin. Strumień dozowanego do układu wapna hydratyzowanego - HL. Spadek ciśnienia gazów przepływających przez filtr workowy.

6 Wnioski z badań obiektowych

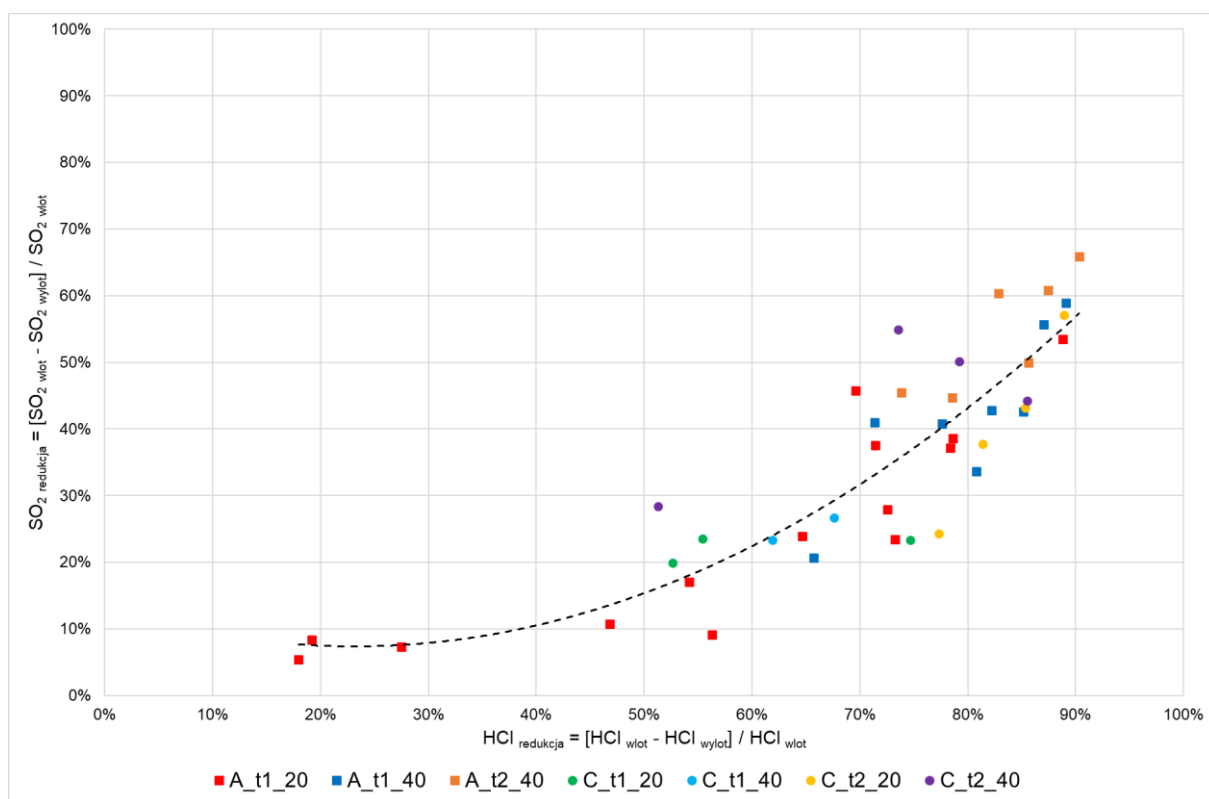
Badania z wykorzystaniem metody DSI przeprowadzono na czterech różnych obiektach (A/B/C/D). Na trzech obiektach (A/B/C) zweryfikowano efektywność metody wtrysku suchego sorbentu we współpracy z elektrofiltrem jako urządzeniem odpylającym. Natomiast na dwóch obiektach (A/D), sorbent był wtryskiwany przed filtr workowy, który usuwał z gazów zanieczyszczenia w formie stałej.

W tym rozdziale opisano wyniki oraz wnioski z analizy danych, pozyskanych w okresie pomiarowym.

6.1 Korelacja pomiędzy redukcją kwasowych gazów

W czasie analizy wyników z obiektów, gdzie wtryskiwano sorbent przed elektrofiltrem jako ostatnim stopień oczyszczania gazów, zaobserwowano silną zależność pomiędzy procentową redukcją emisji chlorowodoru a procentową redukcją emisji ditlenku siarki z gazów procesowych. Im więcej molekuł chlorowodoru reaguje z cząstkami sorbentu, tym większe są również redukcje ditlenku siarki ze spalin. Należy podkreślić, że na przebieg korelacji nie wpływają wartości stężeń obu gazów na wlocie, a także nie występuje wzajemna relacja pomiędzy mierzonymi wartościami emisji. Zależność pomiędzy procentowym stopniem redukcji obu substancji obowiązuje niezależnie czy wartości molowego strumienia HCl są większe, mniejsze lub równe molowym strumieniom SO₂. Oznacza to, że znając efektywność usuwania tylko jednego z kwasowych zanieczyszczeń można określić w jakim stopniu druga substancja będzie redukowana z gazów procesowych.

Wykres sporządzony na podstawie danych zebranych w czasie badań na obiektach wyposażonych w elektrofiltr przedstawiono na poniższym rysunku (Rysunek 89). Niższe wartości redukcji SO₂ niż HCl są efektem stopnia reaktywności sorbentu wapniowego wobec zanieczyszczeń. Wapno hydratyzowane jest wysoce reaktywne wobec HCl, więc chlorowódor jest łatwiej usuwany niż ditlenek siarki [34, 35].

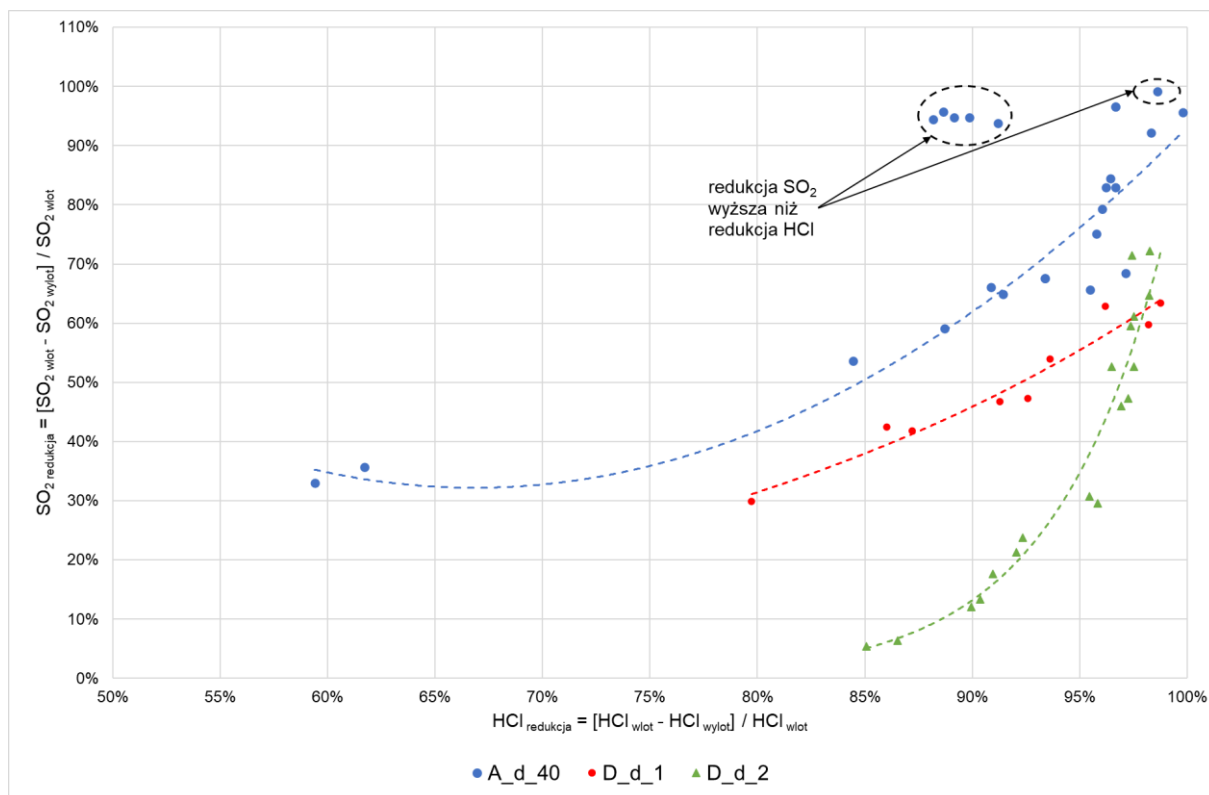


Rysunek 89 Wykres korelacji pomiędzy procentową wartością redukcji emisji SO₂ a procentową wartością redukcji emisji HCl dla obiektów, na których sorbent wtryskiwany był przed elektrofiltrem.

Analizując dane z obiektów wyposażonych w filtry workowe korelacja pomiędzy procentową efektywnością usuwania kwasowych zanieczyszczeń z gazów procesowych zależy między innymi od stężenia popiołu lotnego na wlocie do instalacji. Na obiekcie D występuje wysoka emisja popiołu lotnego na wlocie do IOS, z tego powodu udział sorbentu w warstwie filtracyjnej na powierzchni worków jest ograniczony w porównaniu do obiektu A, gdzie na powierzchni worków warstwę filtracyjną tworzą głównie produkty poreakcyjne w tym nieprzereagowany sorbent. W efekcie na obiekcie A zwiększa się prawdopodobieństwo kontaktu materiału reakcyjnego z zanieczyszczeniem, ostatecznie osiągając bardzo wysokie wartości usuwania emisji kwasowych gazów (>98%). Dodatkowo po utworzeniu odpowiedniego złoża (warstwy, w której jest wysoki udział nieprzereagowanego wapna hydratyzowanego, a sama warstwa cechuje się wysoką porowatością, tak aby ułatwić równomierny przepływ gazów) redukcja ditlenku siarki z gazów procesowych była nawet wyższa niż wartość usuwanego chlorowodoru ze spalin (w tym okresie obie substancje były usuwane z układu powyżej 88% ich wartości wlotowej do IOS). Z drugiej strony, na obiekcie D także osiągano bardzo wysokie redukcje emisji HCl z gazów (>98%) jednak, proces usuwania SO₂ zachodził znacznie trudniej, a maksymalna wartość zredukowanego SO₂ ze spalin wynosiła około 70%.

Dodatkowo należy zaznaczyć, że na obiekcie D badania prowadzono na dwóch obiektach, które w momencie pomiarów różniły się pomiędzy sobą sposobem prowadzenia procesu czyszczenia worków. Na obiekcie D_d_1 proces czyszczenia był prowadzony w każdym z przedziałów indywidualnie (w zależności od wzrostu spadku ciśnienia w danym przedziale) natomiast na obiekcie D_d_2 proces czyszczenia był prowadzony w zależności od całkowitej wartości spadku ciśnienia na filtrze workowym. Zupełnie inna sekwencja procesu czyszczenia przełożyła się także, na różną charakterystykę pracy całej instalacji oczyszczania spalin. Ostatecznie na obiekcie D_d_1 zaobserwowano o około 30% wyższe emisje HCl na wylocie z instalacji niż na obiekcie D_d_2 (rozdział 5.4). Natomiast, na obiekcie D_d_2 całkowity udział procentowy sorbentu w mieszaninie materiału stałego był niższy niż na obiekcie D_d_1

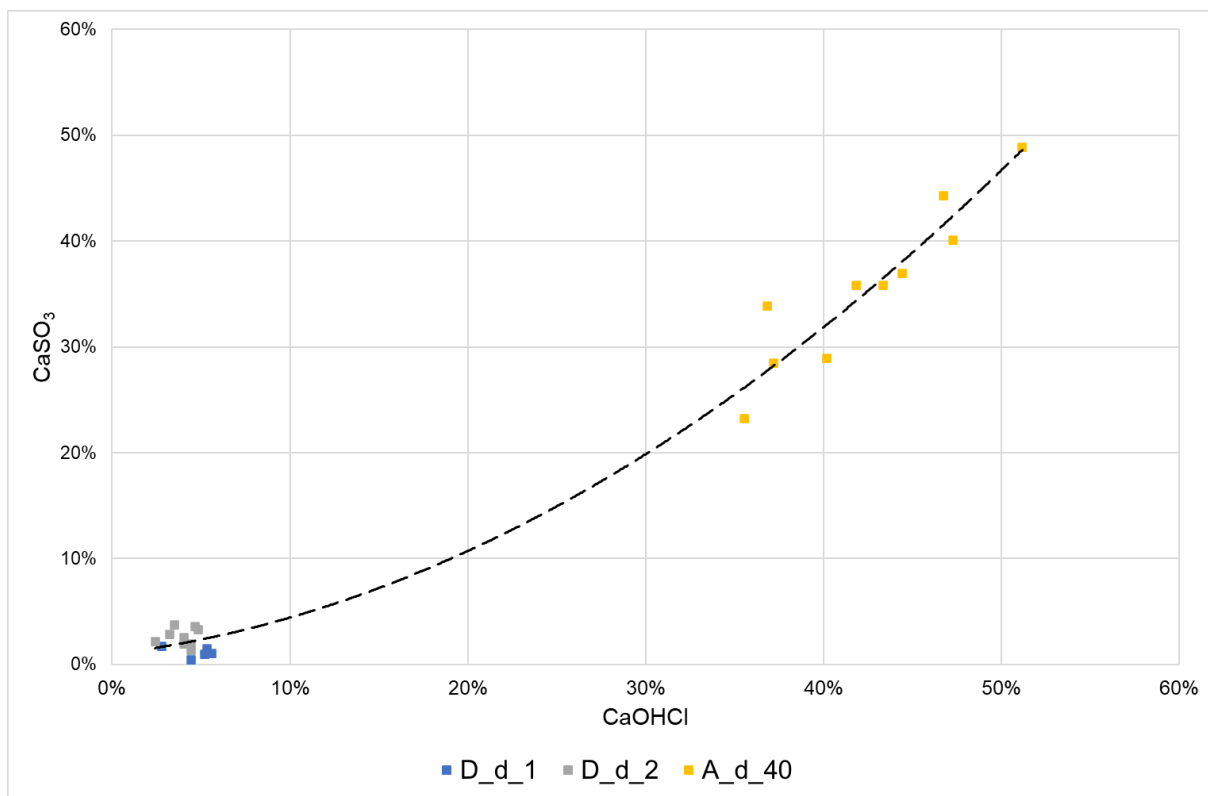
(pojawił się dodatkowy czynnik: wyższa wartość popiołu lotnego na wlocie do instalacji), co przełożyło się na mniejsze możliwości redukcji SO₂ z gazów procesowych. Opisana zależność jest widoczna na wykresie (Rysunek 90).



Rysunek 90 Wykres korelacji pomiędzy poziomem redukcji emisji SO₂ a poziomem redukcji emisji HCl dla obiektów, na których sorbent wtryskiwany był przed filtrem workowym.

W celu potwierdzenia powyższych zależności sprawdzono skład materiału spod filtra workowego i także stwierdzono występowanie korelacji pomiędzy udziałami procentowym produktów poreakcyjnych powstałych w czasie reakcji pomiędzy wapnem hydratyzowanym a chlorowodorem oraz ditlenkiem siarki.

Omawiana korelację dla obiektu A (wyposażonego w filtr workowy) oraz obiektu D przedstawiono na wykresie (Rysunek 91). Wyraźnie widać zależność pomiędzy dwoma pierwiastkami stanowiącymi produkty poreakcyjne, im więcej zarejestrowano chloru w produkcie poreakcyjnym to tym samym wzrastało stężenie masowe siarki. Jest to zgodne z obserwacją innego badacza [36], który pisał o pseudo równowadze obu produktów poreakcyjnych. Natomiast same wartości stężeń obu substancji są wynikiem składu całego produktu poreakcyjnego. Na obiekcie A produkt spod filtra to w 95% materiał po reakcji Ca(OH)₂ z zanieczyszczeniami zawartymi w gazach, natomiast na obiekcie D znajduje się bardzo wysoka zawartość popiołu lotnego. Dodatkowo, widać różnice pomiędzy obiektem D_d_1 a D_d_2. Na obiekcie D_d_1 z uwagi na wprowadzoną sekwencję procesu czyszczenia występuje więcej nieprzereagowanego sorbentu (niż dla obiektu D_d_2), dlatego udziały procentowe obu produktów poreakcyjnych są niższe.



Rysunek 91 Wykres zależności pomiędzy udziałami CaSO_3 i CaOHCl w produkcie poreakcyjnym dla obiektów, na których sorbent wtryskiwany był przed filtrem workowym. Wartości zostały podzielone przez wartość maksymalnego sumarycznego udziału CaSO_3 i CaOHCl w produkcie poreakcyjnym.

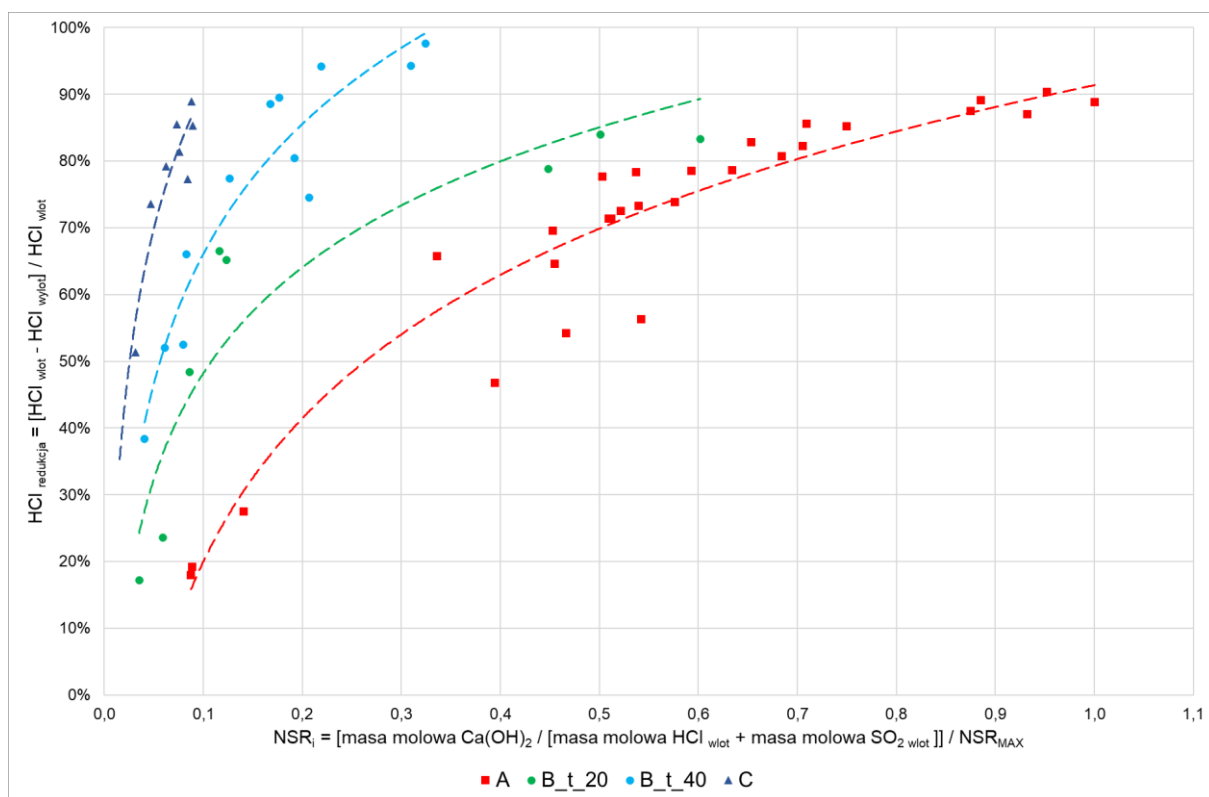
6.2 Zależność pomiędzy nadmiarem stechiometrycznym a stopniem redukcji emisji

Dla obiektów, na których wtryskiwano materiał reakcyjny przed elektrofiltrem zaobserwowano, że skuteczność redukcji związków kwaśnych z gazów procesowych zależy od strumienia wprowadzonego sorbentu do kanału spalinowego. Im więcej materiału reakcyjnego było dozowane, tym wyższe poziomy usuwania emisji zanieczyszczeń były osiągane w wyniku zwiększenia prawdopodobieństwa kontaktu cząsteczek zanieczyszczeń gazowych z cząstkami materiału reakcyjnego. Opisana zależność jest zgodna z obserwacjami zgłaszanymi przez innych badaczy [27, 30, 78, 79].

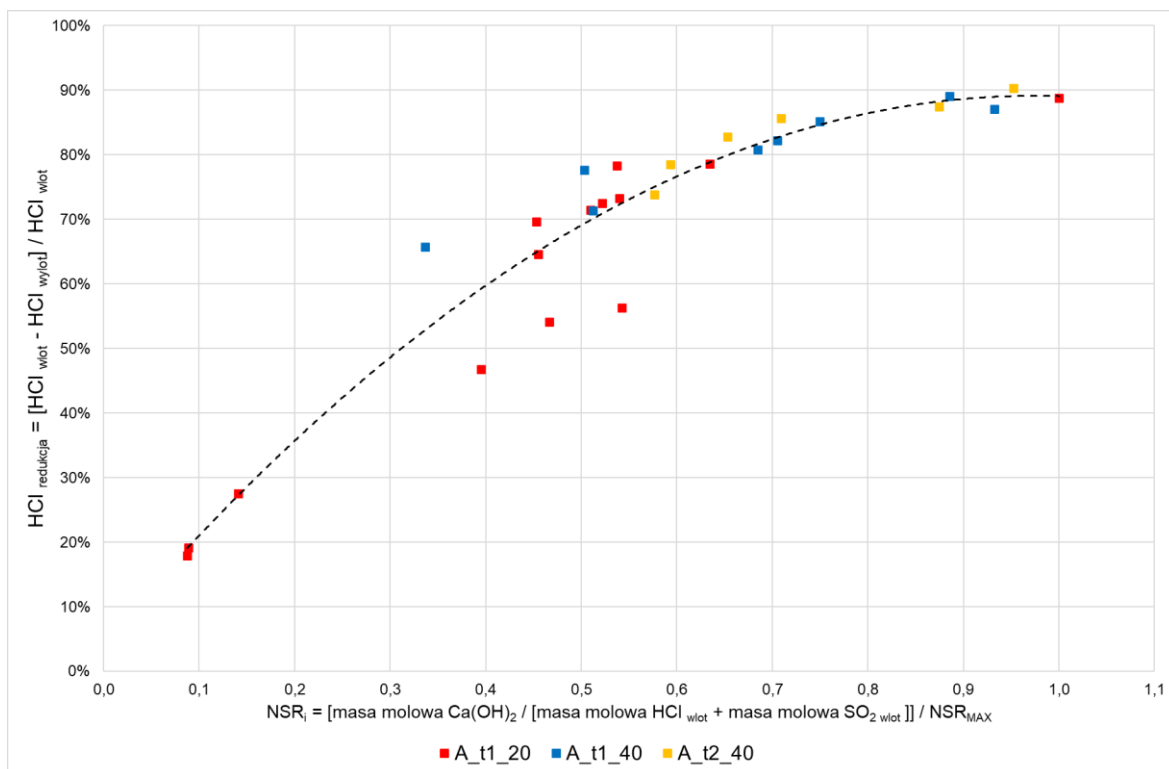
Na rysunku (Rysunek 92) przepływ dozowanego sorbentu przedstawiono jako współczynnik nadmiaru stechiometrycznego – stosunek masy molowej wtryskiwanego materiału reakcyjnego do sumy masy molowej kwasowych zanieczyszczeń w spalinach. Wartość współczynnika nadmiaru stechiometrycznego w każdym punkcie odniesiono do najwyższej wartości uzyskanej podczas badań.

Na wykresie naniesiono wyniki z wszystkich trzech obiektów, gdzie wtryskiwano sorbentem przed elektrofiltrem. Na obiekcie A i C niezależnie który z materiałów reakcyjnych był dozowany do układu nie było widać różnicy w procesie usuwania zanieczyszczeń gazowych (Rysunek 93, Rysunek 95). Natomiast na obiekcie B od razu pojawia się wyraźna różnica pomiędzy sorbentem o rozwiniętej i standardowej powierzchni właściwej (Rysunek 94). Należy jednak podkreślić, że dozowanie sorbentu o rozwiniętej powierzchni właściwej na obiekcie B równocześnie odpowiadało testom prowadzonym w warunkach wysokiego stężenia HCl na wlocie do instalacji (mierzone stężenia około 1,8 wartości odniesienia), natomiast testy prowadzone przy wykorzystaniu wapna hydratyzowanego o niskiej powierzchni właściwej odbywały się przy niższych wartościach stężeń chlorowodoru (mierzone stężenia od 0,4 do 1,0 wartości odniesienia). Wracając do badań przeprowadzonych na obiekcie A i C, pomiędzy nimi

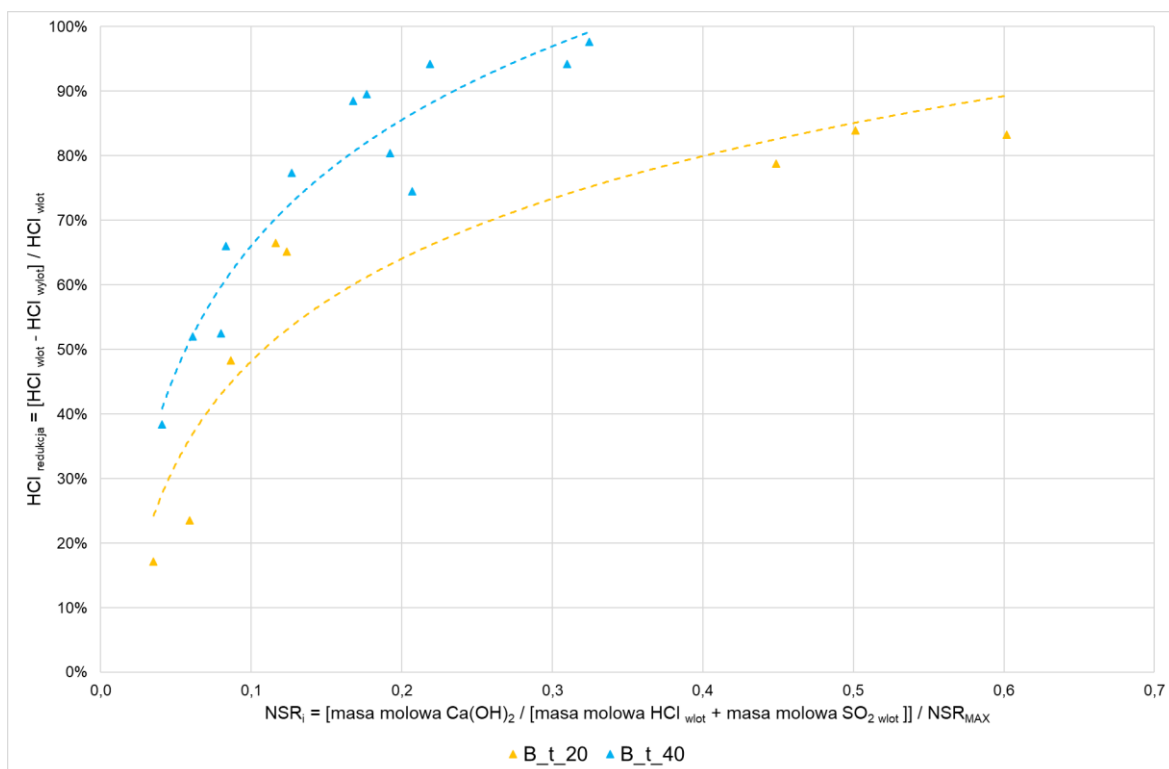
występuje także znacząca różnica stężeń emisji HCl. Na obiekcie C zarejestrowano najwyższe ze wszystkich badanych obiektów stężenia chlorowodoru przed dozowaniem sorbentu (mierzone stężenia pomiędzy 2,8 a 4,5 wartości odniesienia), a na obiekcie A mierzone wartości HCl na wlocie do instalacji były zbliżone do wartości odczytanych w czasie badań na obiekcie B z sorbentem o standardowej powierzchni właściwej. Podsumowując powyższe rozważania, stwierdzono, że różnice na obiekcie B mogą wynikać nie z typu stosowanego wapna hydratyzowanego, ale właśnie ze stężeń chlorowodoru na wlocie do instalacji oczyszczania spalin. A sporządzone charakterki zależności współczynnika nadmiaru stechiometrycznego od stopnia redukcji HCl zależą od mierzonych wartości emisji na wlocie do instalacji. Im wyższe stężenia zanieczyszczenia to z uwagi na wysokie prawdopodobieństwo spotkania cząsteczki kwasowego gazu z cząstką sorbentu reakcja zachodzi z wyższą efektywnością – wymagane są niższe stężenia materiału reakcyjnego wtrysniętego do układu tak, aby osiągnąć wymagane poziomy redukcji – w porównaniu do przypadku, gdzie rejestrowane są niskie stężenia zanieczyszczeń wlotowych. Powyższe obserwacje zostały także zauważone przez innych badaczy, którzy badali wpływ wartości stężeń wlotowych HCl na proces reakcji z wapnem hydratyzowanym. Według Yan et al. [78] im wyższa wartość emisji chlorowodoru na wlocie tym reakcja z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zachodzi szybciej. Natomiast jeżeli zostanie przekroczona wartość stężenia $\text{HCl} = 1\,000\text{ mg/m}^3_{\text{U}}$ to obserwowane jest pogorszenie procesu reakcji z uwagi na zbyt szybkie „zatykanie porów” sorbentu. Inni badacze Chisholm i Rochelle [36] określili, że dopiero po przekroczeniu stężenia $\text{HCl} = 1\,000\text{ ppm}$ ($1\,627\text{ mg/m}^3_{\text{U}}$) obserwowana jest pogorszona utylizacja sorbentu. Z kolei Pakarasi [80], który prowadził badania sorbentu wystawionego na działanie chlorowodoru w zakresie stężeń od 1 000 ppm do 5 000 ppm przez okres 5 minut nie zauważył negatywnego efektu opisywanego jako „zatykanie porów”.



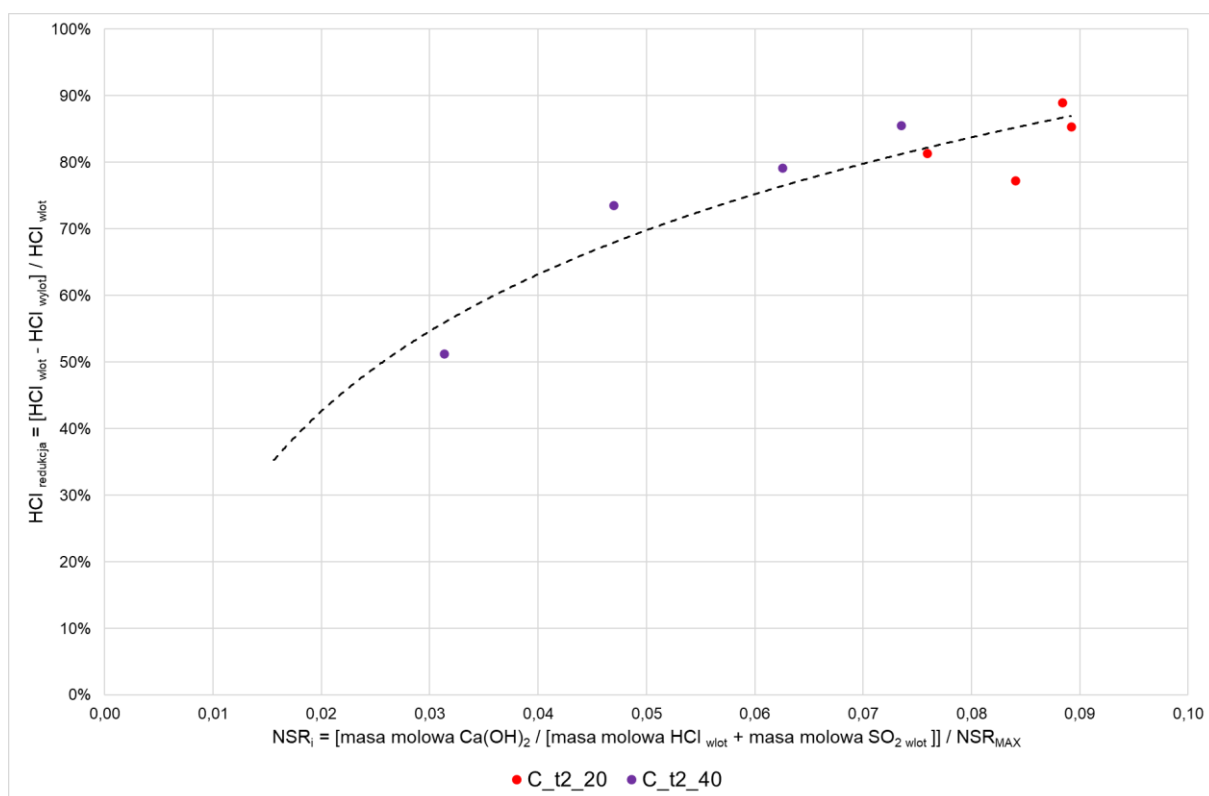
Rysunek 92 Wykres zależności pomiędzy poziomem redukcji emisji HCl a wartością względną współczynnika nadmiaru stechiometrycznego dla wszystkich badanych obiektów, gdzie wtryskiwano sorbent przed elektrofiltrem.



Rysunek 93 Wykres zależności pomiędzy poziomem redukcji emisji HCl a wartością względną współczynnika nadmiaru stechiometrycznego dla obiektu A z uwzględnieniem prowadzenia testów w różnych konfiguracjach technicznych, w tym zastosowanie dwóch typów wapna hydratyzowanego.



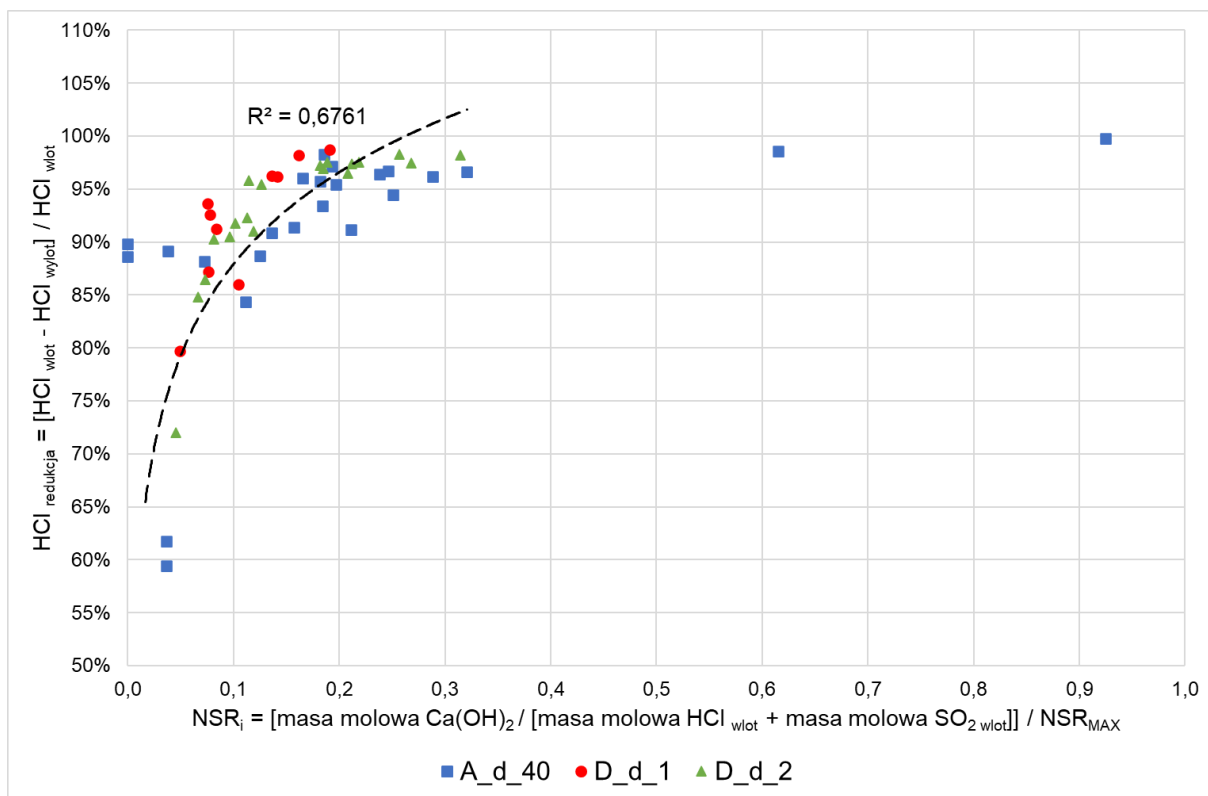
Rysunek 94 Wykres zależności pomiędzy poziomem redukcji emisji HCl a wartością względną współczynnika nadmiaru stechiometrycznego dla obiektu B z uwzględnieniem prowadzenia testów w różnych konfiguracjach technicznych, w tym zastosowanie dwóch typów wapna hydratyzowanego.



Rysunek 95 Wykres zależności pomiędzy poziomem redukcji emisji HCl a wartością względną współczynnika nadmiaru stechiometrycznego dla obiektu C z uwzględnieniem prowadzenia testów w różnych konfiguracjach technicznych, w tym zastosowanie dwóch typów wapna hydratyzowanego.

Przyjmując powyżej opisany tok rozumowania nasuwa się pytanie, dlaczego wartości punktów B_{t_20} (badania na obiekcie B z wapnem hydratyzowanym o standardowej powierzchni właściwej) oraz punktów A nie są na jednej krzywej. Przyczyną jest czas przebywania sorbentu w układzie, czyli akumulacji materiału w obrębie ścieżki spalin, przed wlotem do odpylacza. Jak opisano w rozdziale 5 dla obiektu B, wartości współczynnika Ca/S tylko na tym obiekcie były stałe niezależnie czy SO₂ było usuwane przez dozowanie CaCO₃ czy również Ca(OH)₂ (na innych obiektach wtrysk Ca(OH)₂ podnosił współczynnik Ca/S w układzie), a dodatkowo pomiary stężeń HCl na wylocie z IOS po zakończeniu dozowania sorbentu były przez długi okres czasowy znacznie niższe niż wynikało to z obliczeń ze składu paliwa.

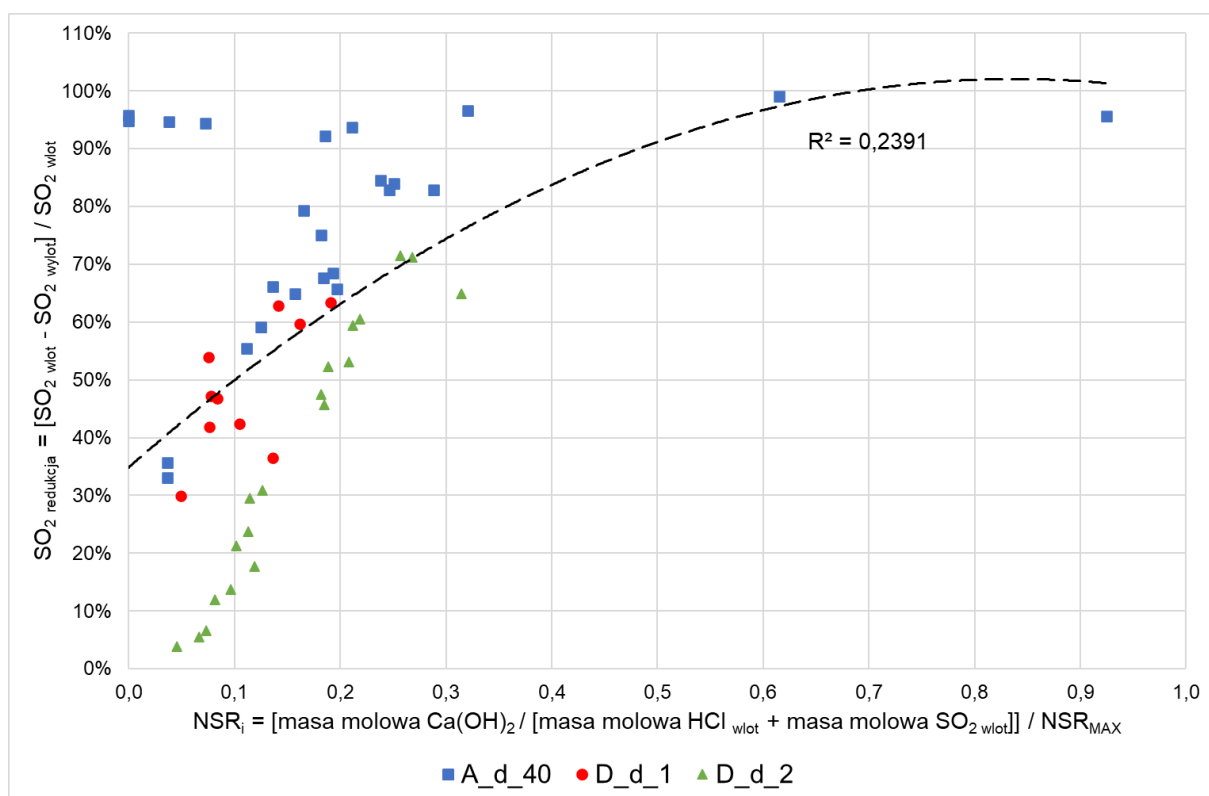
Wykres zależności pomiędzy redukcją chlorowodoru a współczynnikiem nadmiaru stechiometrycznego podczas wtrysku sorbentu przed filtr workowy został przedstawiony na rysunku (Rysunek 96). Współczynnik stechiometryczny został obliczony w ten sam sposób, co dla przypadku, gdzie wapno hydratyzowane dozowano przed elektrofiltr. Widać, że procentowy poziom redukcji HCl z gazów w korelacji do świeżo wtryskiwanego sorbentu tworzy dla różnych obiektów jedną, spójną krzywą, niezależnie czy gazy spalinowe były jedynie zapyłone materiałem reakcyjnym i sorbentem czy także popiołem lotnym.



Rysunek 96 Wykres zależności pomiędzy poziomem redukcji emisji HCl a wartością względną współczynnika nadmiaru stechiometrycznego a dla obiektów, gdzie wtryskiwano sorbent przed filtrem workowym.

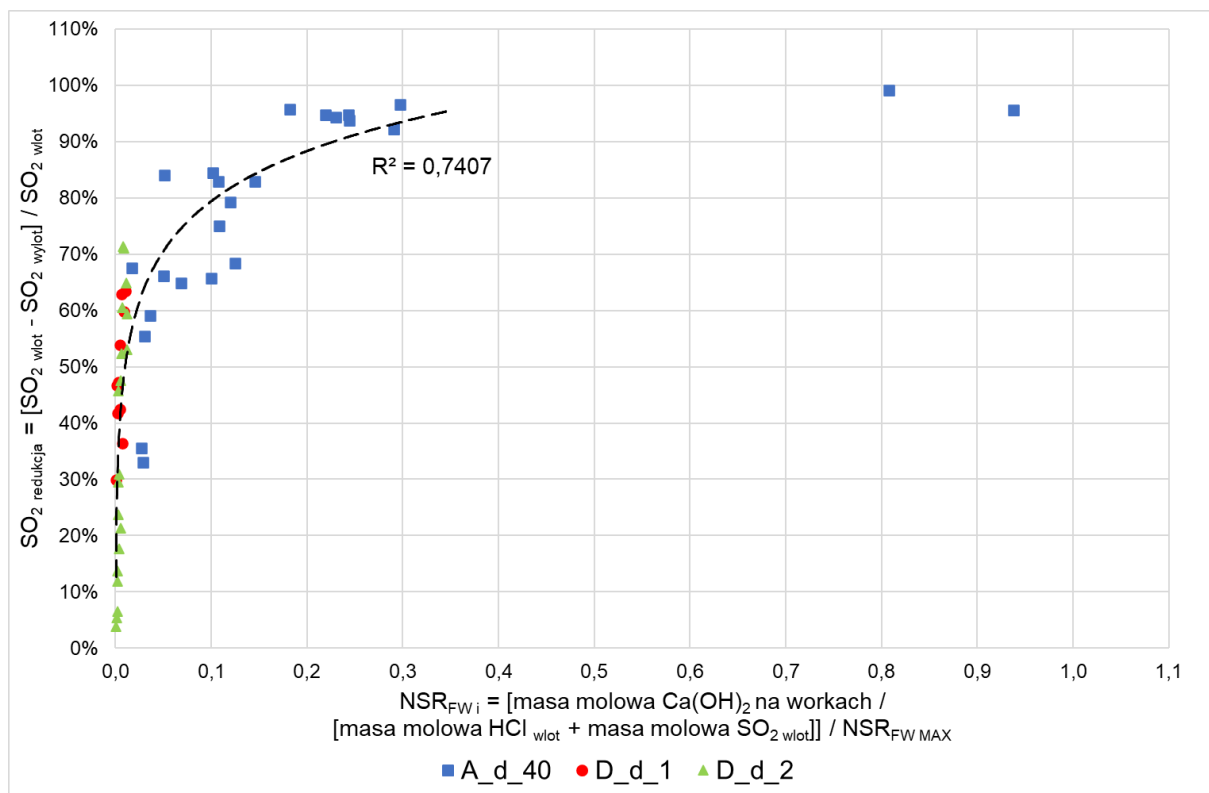
Rezultaty uzyskane na obiektach wyposażonych jedynie w elektrofiltr wskazują, że wystarczy określić wartość redukcji jednego z zanieczyszczeń – chlorowodoru, aby uzyskać informację o usuwaniu z gazów ditlenku siarki za pomocą reakcji z wapnem hydratyzowanym. Natomiast jeżeli sorbent dozowany jest przed filtrem workowym korelacja pomiędzy redukcją HCl oraz SO_2 z gazów procesowych występuje, ale jej przebieg jest zależny od badanego obiektu (od udziału sorbentu w warstwie pyłowej, która osiadła na workach oraz procesu czyszczenia worków). Dlatego należy osobno wyznaczyć wszystkie zależności dla ditlenku siarki.

Na wykresie (Rysunek 97) naniesiono zależność pomiędzy procentowym poziomem redukcji emisji SO_2 a wartością współczynnika nadmiaru stechiometrycznego. Analizując dane na wykresie zauważono, że współczynnik nadmiaru stechiometryczny obliczony na podstawie strumienia świeżego sorbentu nie pozwala na uzyskanie korelacji obowiązującej na każdym z obiektów.



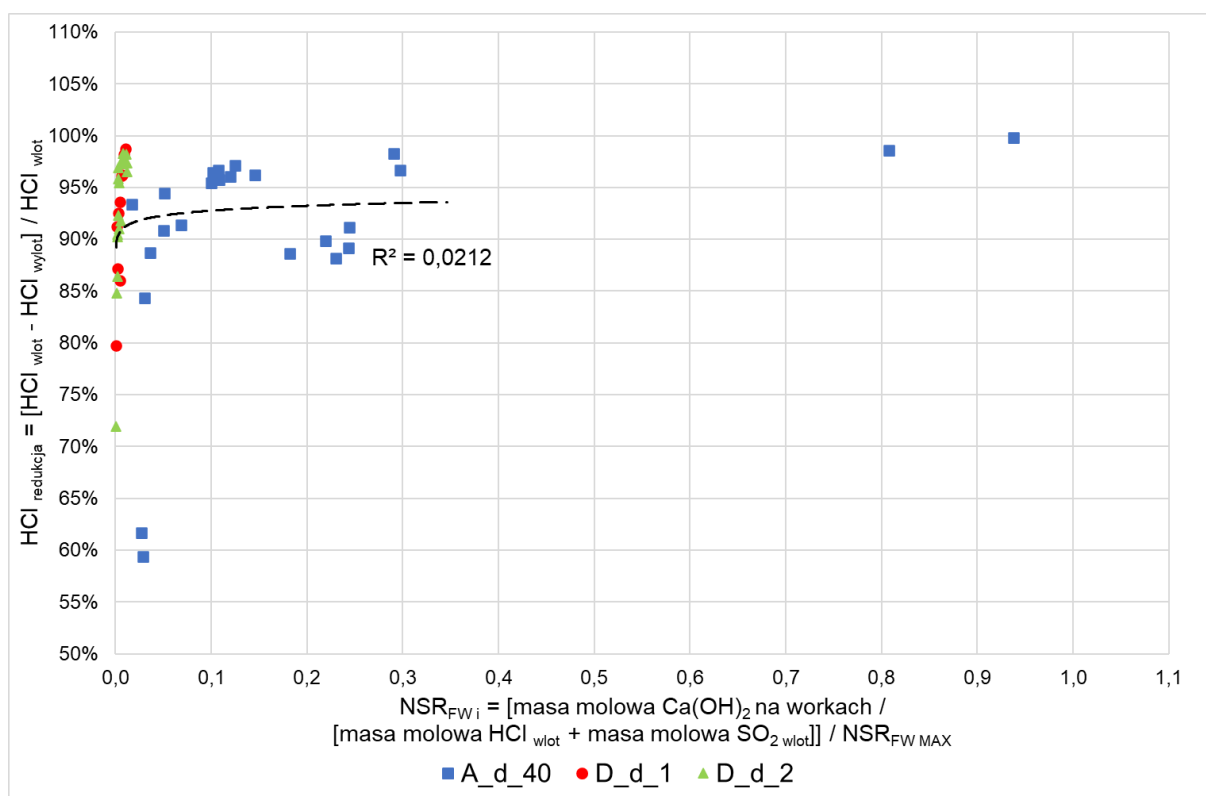
Rysunek 97 Wykres zależności pomiędzy poziomem redukcji emisji SO_2 a wartością względną współczynnika nadmiaru stechiometrycznego dla obiektów, gdzie wtryskiwano sorbent przed filtrem workowym.

W dalszej kolejności sporządzono wykres zależności także poziomu redukcji emisji ditlenku siarki a współczynnikiem nadmiaru stechiometrycznego jednak sposób obliczania współczynnika nadmiaru stechiometrycznego został zmodyfikowany. Zamiast masy molowej świeżego, dozowanego materiału reakcyjnego do kanału spalin wprowadzono masę molową zdolnego do reakcji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w układzie, czyli także sorbentu nie wykorzystanego w czasie reakcji z kwasowymi zanieczyszczeniami, a który osiadł na workach i ciągle przebywa na ścieżce przepływających spalin. Charakterystyka zależności ze zmienionym współczynnikiem stechiometrycznym jest przedstawiona na rysunku (Rysunek 98). Uzyskana korelacja tworzy jedną, wspólną krzywą niezależną od badanego obiektu, co oznacza, że z uwagi na dłuższy czas reakcji pomiędzy wapnem hydratyzowanym a ditlenkiem siarki (w porównaniu do reakcji z chlorowodorem) uzyskanie odpowiedniego stopnia usuwania SO_2 z gazów procesowych wymaga odpowiedniego stężenia materiału reakcyjnego zdolnego do kontynuacji reakcji w całym układzie. Należy podkreślić, że opisywana zależność została także udowodniona w czasie procesu zwiększania spadku ciśnienia na filtrze workowym na obiekcie A, który został opisany w rozdziale 5 – im wyższy spadek ciśnienia, a tym samym utworzona grubsza warstwa filtracyjna na workach tym obserwowano wyższe wartości redukcji SO_2 z gazów procesowych.



Rysunek 98 Wykres zależności pomiędzy poziomem redukcji emisji SO_2 a wartością względną zmodyfikowanego współczynnika nadmiaru stechiometrycznego dla obiektów, gdzie wtryskiwano sorbent przed filtrem workowym.

Natomiast, w celu określenia redukcji HCl z gazów procesowych ważniejsza jest wartość świeżego dozowanego sorbentu. Wykres przedstawiony na ostatnim rysunku tego podrozdziału (Rysunek 99) udowadnia, że proces redukcji chlorowodoru z gazów spalinowych nie jest bezpośrednio uzależniony od udziału nieprzereagowanego sorbentu na powierzchni worków, wyniki uzyskane z obiektów A i D nie tworzą wspólnej krzywej.

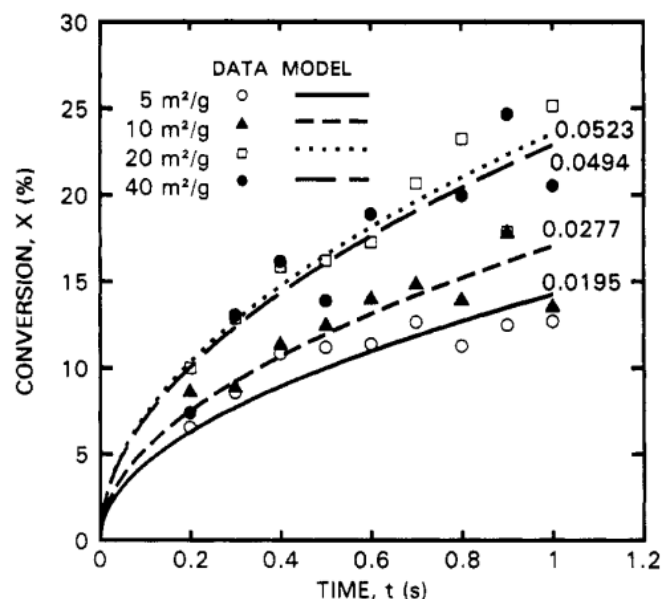


Rysunek 99 Wykres zależności pomiędzy poziomem redukcji emisji HCl a wartością względną zmodyfikowanego współczynnika nadmiaru stechiometrycznego dla obiektów, gdzie wtryskiwano sorbent przed filtrem workowym.

6.3 Wpływ zastosowanego sorbentu na przebieg reakcji

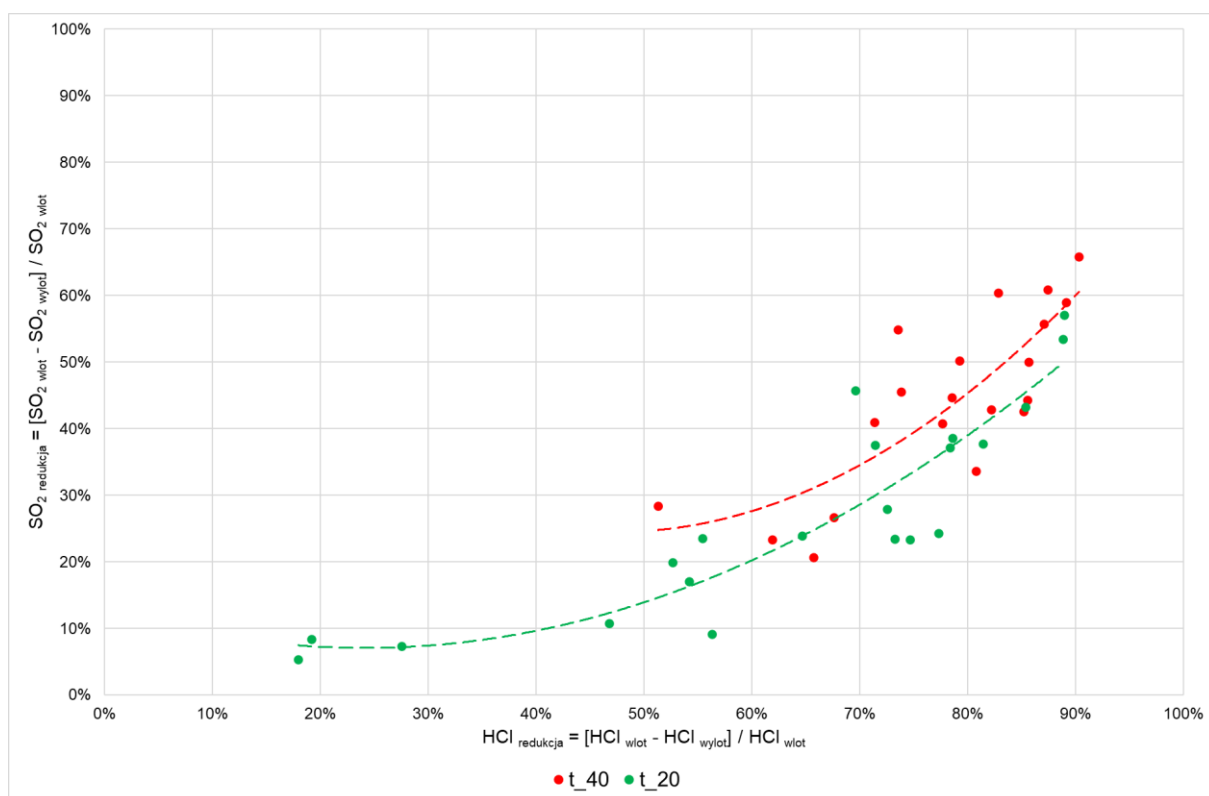
Badania porównawcze pomiędzy dwoma typami wapna hydratyzowanego – o standardowej i podwyższonej powierzchni właściwej – przeprowadzono w czasie kampanii pomiarowych z wykorzystaniem tymczasowego systemu dozowania, na obiektach wyposażonych w elektrofiltr jako ostateczne urządzenie do usuwania cząstek stałych z gazów procesowych. Podczas opisywanych testów nie zauważono zależności pomiędzy efektywnością usuwania chlorowodoru z gazów spalinowych a powierzchnią właściwą materiału reakcyjnego (rozdział 6.2).

Natomiast znaleziono pozycje w literaturze, które udowadniają, że sorbent z cząstkami posiadającymi bardziej rozwiniętą strukturę – cząstki z większą ilością porów – posiada dodatkową powierzchnię do reakcji z kwaśnymi gazami, a wysoko rozwinięta powierzchnia właściwa pozwala molekułom zanieczyszczeń dyfundować w głąb cząstki (w pory cząstki sorbentu), co skutkuje wyższym stopniem wykorzystania sorbentu [26, 27]. Jednak należy podkreślić, że wapno hydratyzowane wykorzystywane przez Weinell et al. [26] miało powierzchnię właściwą wskazaną według metody BET w zakresie od 8 do 20 m²/g, a podczas badań opisywanych w tej pracy powierzchnia właściwa materiału reakcyjnego wynosiła około 20 m²/g oraz około 40 m²/g, co oznacza, że wnioski sformułowane przez Weinell et. al. [26] dotyczą porównania sorbentów o innej powierzchni właściwej. Z kolei Gullett et al. [27] stosował typy CaO o powierzchni właściwej w zakresie od 5 do 40 m²/g, ale także nie zauważył wyraźnej różnicy pomiędzy materiałami reakcyjnymi o powierzchni właściwej 20 i 40 m²/g, co widać na poniższym rysunku (Rysunek 100).



Rysunek 100 Maksymalny stopień przereagowania CaO w czasie w zależności od początkowej powierzchni właściwej mierzonej metodą BET.

Na podstawie wyników badań opisanych w tej pracy nie zauważono (w badanym zakresie) korelacji pomiędzy efektywnością redukcji chlorowodoru ze spalin a stopniem rozwinięcia powierzchni właściwej. W dalszej kolejności postanowiono zweryfikować czy powierzchnia właściwa wpływa, lub też nie, na efektywność usuwania innego kwasowego gazu – ditlenku siarki. Dlatego ponownie przyjrzano się zależności pomiędzy redukcją chlorowodoru a ditlenkiem siarki z gazów procesowych. Powrócono do korelacji przedstawionej na wykresie (Rysunek 89) z rozdziału 6.1 oraz zmodyfikowano sposób uporządkowania danych – dane podzielono na dwie grupy w zależności od typu stosowanego wapna hydratyzowanego. Grupa o nazwie t_{40} reprezentowała wyniki z badań z wykorzystaniem $Ca(OH)_2$ o rozwiniętej powierzchni właściwej. A do grupy t_{20} przyporządkowano rezultaty z testów prowadzonych z sorbentem o standardowej powierzchni właściwej. Wykres z uwzględnieniem dwóch grup tworzy dwie krzywe – Rysunek 101, co udowadnia, że powierzchnia właściwa sorbentu w zakresie od 20 do 40 m^2/g ma wpływ na efektywność usuwania ditlenku siarki z gazów spalinowych. Sorbent o wyższej powierzchni właściwej pozwala na osiągnięcie niższych emisji SO_2 (wyższa wartość redukcji z gazów) niż sorbent o standardowej powierzchni właściwej. Dodatkowo, według informacji dostępnych w literaturze, im wyższa wartość powierzchni właściwej materiału reakcyjnego według BET tym wyższy stopień wykorzystania sorbentu w czasie reakcji z ditlenkiem siarki [81].



Rysunek 101 Wykres korelacji pomiędzy poziomem redukcji emisji SO₂ a poziomem redukcji emisji HCl dla obiektów, na których sorbent był wtryskiwany przed elektrofiltrem, przy podziale wyników w zależności od stopnia rozwinięcia powierzchni materiału reakcyjnego.

7 Metodyka analizy danych dla filtra workowego

W niniejszej pracy głównym celem analizy pracy filtra workowego było określenie właściwości pyłowej warstwy filtracyjnej, czyli oporu warstwy lub współczynnika przepuszczalności warstwy oraz porowatości warstwy, na podstawie generowanych przez pyłową warstwę spadków ciśnienia. Odczytywane wartości spadku ciśnienia w danym przedziale (szczegóły dotyczące pomiarów filtra workowego znajdują się w rozdziale 4) uwzględniają jednocześnie spadek ciśnienia wynikający z przepływu gazu przez tkaninę filtracyjną oraz pyłową warstwę filtracyjną. W tym rozdziale przedstawiono wzory umożliwiające obliczenie i rozdzielenie obu składowych całkowitego spadku ciśnienia gazu przepływającego przez dany przedział filtra workowego.

7.1 Parametry procesu filtracji

Jednym z podstawowych parametrów opisujących proces filtracji jest różnica wartości ciśnień pomiędzy dwoma stronami materiału filtracyjnego. Dla worka filtracyjnego spadek ciśnienia jest obliczany jako suma oporów przepływu generowanych przez tkaninę filtracyjną oraz pyłową warstwę filtracyjną. Poniżej został opisany wzorem [82]:

$$dP = dP_{\text{fibres}} + dP_{\text{cake}} \quad (6)$$

Gdzie dP oznacza całkowity spadek ciśnienia, a dP_{fibres} i dP_{cake} symbolizują odpowiednio spadki ciśnienia wywołane przez materiał worka oraz przez pyłową warstwę filtracyjną (w jednostce Pa).

Prawo Darcego [83] formułuje podstawowe równanie spadku ciśnienia gazu w czasie przepływu przez tkaninę filtracyjną oraz pyłową warstwę:

$$dP_{\text{fibres}} = (A/C) \eta x_{\text{fibres}} \alpha_{\text{fibres}} \quad (7)$$

$$dP_{\text{cake}} = (A/C) \eta L_{\text{dust cake}} \alpha_{\text{cake}} \quad (8)$$

$$k_{\text{fibres}} = \frac{1}{\alpha_{\text{fibres}}} \quad (9)$$

$$k_{\text{cake}} = \frac{1}{\alpha_{\text{cake}}} \quad (10)$$

Gdzie prędkość filtracji oznaczona jest przez skrót A/C (z ang. Air to Cloth ratio) i określa stosunek pomiędzy strumieniem objętościowym spalin a powierzchnią filtracyjną (w jednostce $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Spadek ciśnienia przepływającego gazu zależy od jego lepkości dynamicznej, η (w jednostce $\text{Pa} \cdot \text{s}$) oraz w zależności od typu medium: parametrów warstwy filtracyjnej lub materiału worka filtracyjnego, czyli wysokości/grubości tkaniny lub wysokości warstwy pyłowej, $L_{\text{dust cake}} / x_{\text{fibres}}$ w jednostce długości (w jednostce m) i oporu właściwego, $\alpha_{\text{cake}} / \alpha_{\text{fibres}}$ o jednostce m^{-2} . Ostatni parametr może zostać zastąpiony przez współczynnik przepuszczalności pyłowej warstwy lub materiału worka, $k_{\text{cake}} / k_{\text{fibres}}$ który jest odwrotnością oporu właściwego (w jednostce m^2).

Spadek ciśnienia spowodowany pyłową warstwą filtracyjną, może zostać obliczony także na podstawie poniższego wzoru, stanowiącego modyfikację wcześniej podanego równania [83]:

$$dP_{\text{cake}} = (A/C) \eta W \alpha_m \quad (11)$$

Charakterystyka warstwy filtracyjnej została opisana poprzez zastosowanie innych parametrów, czyli masowej koncentracji pyłu na powierzchni filtracyjnej worków, W (w jednostce $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$) oraz oporu warstwy, α_m ale w jednostce $\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Zależność pomiędzy oporami warstwy w różnych jednostkach została opisana poniżej, dla założenia, że pyłowa warstwa jest homogeniczna (cząstki tworzące warstwę mają te same wymiary):

$$Y_{cake} \alpha_{cake} = Y_m \alpha_m \quad (12)$$

$$Y_{cake} = \frac{c_v}{(1 - \varepsilon_{cake})} = L_{dust\ cake} \frac{A_f}{V_{dust\ cake}} \quad (13)$$

$$Y_m = \frac{m_{dust\ cake}}{V_{dust\ cake}} \quad (14)$$

Bezwymiarowy współczynnik Y_{cake} określa stosunek pomiędzy współczynnikiem koncentracji cząstek w całej objętości pyłowej warstwy, c_v a jej zwartością, obliczaną na podstawie porowatości warstwy, ε_{cake} . Ten sam współczynnik, także może być wyznaczony na podstawie wysokości i objętości pyłowej warstwy, $V_{dust\ cake}$ (w jednostce m^3) oraz pola powierzchni filtracyjnej, A_f (w jednostce m^2). Natomiast współczynnik Y_m opisuje stosunek pomiędzy masą, $m_{dust\ cake}$ (w jednostce kg) a objętością pyłowej warstwy.

Lepkość dynamiczną, η dla gazu procesowego wyznaczono korzystając z wzoru opracowanego przez Wilke [84]:

$$\eta = \sum_{i=1}^N \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^N y_j \phi_{ij}} \quad (15)$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_j}{M_i} \right) \right]^{1/2}} \quad (16)$$

Gdzie symbolem η_i i η_j oznaczono lepkości dynamiczne poszczególnych składników gazowych (w jednostce Pa·s), a y_i i y_j to udziały objętościowe składników gazowych w całej mieszaninie. Poszczególne wartości lepkości dynamicznej zostały wyznaczone korzystając z zależności i stałych Sutherlanda. Za pomocą symbolu M oznaczono masę molową danego składnika.

7.2 Parametry czystej tkaniny

Na podstawie informacji z normy ISO 9237 oraz danych od poddostawcy worków obliczono opór właściwy tkaniny filtracyjnej.

Badanie opisane przez normę polega na wyznaczeniu strumienia powietrza o zdefiniowanych parametrach (temperatura = 20°C, wilgotność względna = 65%) przepływającego przez testowany obszar tkaniny o ściśle określonym polu powierzchni (20 cm²) przy utrzymaniu stałej wartości różnicy spadku ciśnienia pomiędzy dwoma stronami materiału (200 Pa). Następnie na podstawie wyznaczonego strumienia powietrza oznaczana jest przepuszczalność materiału wyrażana w jednostce m·s⁻¹, która jest podawana przez poddostawcę w karcie charakterystyki materiału. Przepuszczalność materiału według normy opisana jest wzorem:

$$\text{permeability} = \frac{Q_{\text{powietrze}}}{A_{\text{tkanina}}} 0,167 \quad (17)$$

Gdzie symbolem $Q_{\text{powietrze}}$ oznaczono strumień powietrza w jednostce dm³·min⁻¹ (lub litr·min⁻¹), a literą A_{tkanina} pole powierzchni badanego obszaru tkaniny w jednostce cm². Pomnożenie przez wartość 0,167 pozwala na konwersję na jednostkę m·s⁻¹. Do wyznaczenia

przepuszczalności materiału brana jest średnia arytmetyczna z pomiarów strumienia powietrza przy współczynniku pewności powyżej 95%.

Ostatnim krokiem jest wyznaczenie oporu właściwego tkaniny filtracyjnej na podstawie wzoru (7).

7.3 Parametry zanieczyszczonej tkaniny

Proces odpylania gazów na workach filtracyjnych w tym podział na etapy procesu filtracji został opisany w podrozdziale 1.4.2.

W momencie wystąpienia granicznej wartości spadku ciśnienia wytworzonego przez pyłową warstwę materiał zostaje zrzucony z powierzchni tkaniny w czasie procesu czyszczenia. Jednak materiał zakumulowany na grubość tkaniny jest jedynie częściowo usuwany podczas procesu czyszczenia, duża część cząstek stałych dalej pozostaje w materiale. Proces odpylania dla tkanin pracujących przez dłuższy czas w układzie składa się z dwóch etapów – filtracji wewnętrznej i zewnętrznej.

W celu określenia efektu procesu czyszczenia posłużono się wynikami z badań laboratoryjnych worków filtracyjnych po różnych okresach czasowych. Analiza tkaniny filtracyjnej pozwoliła na wyznaczenie parametrów materiału najpierw z warstwą pyłową, a następnie po procesie czyszczenia za pomocą sprężonego powietrza (jeden cykl). Powietrze wykorzystane do procesu czyszczenia materiału miało ciśnienie 3 bar(a), a czas trwania cyklu czyszczenia (czas wtrysku powietrza) wynosił 60 ms. Badania zostały wykonane za pomocą normy ISO 9237 (wyznaczenie wartości przepuszczalności materiału) oraz ISO 9073-1, która opisuje procedurę wyznaczenia ciężaru właściwego tkaniny.

7.4 Parametry warstwy filtracyjnej

Cząstki stałe w zależności od typu obróbki powierzchniowej tkaniny mogą gromadzić się nie tylko na powierzchni worka filtracyjnego, ale także przepływają razem z gazem procesowym pomiędzy włóknami, gdzie zostają przechwycone. Na efektywność wychwycenia cząstek podczas drugiego etapu filtracji, oprócz parametrów procesowych gazów, wpływają gęstość upakowania włókien, ich średnica oraz wymiary i geometria materiału stanowiącego zapylenie gazu. Ponieważ każde z włókien cechuje się indywidualną sprawnością wychwytywania cząstek – w zależności od jego wymiarów, liczby cykli procesu czyszczenia jak i jego skuteczności, ale także lokalizacji włókien w układzie – dokładne określenie masy cząstek zakumulowanej w danym worku filtracyjnym na obiekcie przemysłowym jest praktycznie niemożliwe. Dlatego opisana analiza z podpunktu 7.3 przekazuje jedynie informację o charakterze wskaźnikowym.

Do dalszych badań postanowiono założyć, że wartości spadku ciśnienia powyżej wartości generowanych przez czystą tkaninę są spowodowane pyłową warstwą filtracyjną, niezależnie czy materiał jest gromadzony wewnątrz tkaniny czy na jej powierzchni. A porowatość warstwy materiału stałego, ε_{dust} jest wyznaczana jako wartość globalna, która równocześnie zależy od typu zastosowanej obróbki tkaniny filtracyjnej.

W analizie dany wykorzystano także równanie Ergun [85]:

$$\frac{dP_{cake}}{dz} = \frac{C_1 \rho (A/C)^2 (1 - \varepsilon_{cake})}{d_p \varepsilon_{cake}^3} + \frac{C_2 \eta (A/C) (1 - \varepsilon_{cake})^2}{d_p^2 \varepsilon_{cake}^3} \quad (18)$$

$$d_p = \frac{6 \sum_{i=1}^n V_{pi} n_{pi}}{\sum_{i=1}^n A_{pi} n_{pi}} \quad (19)$$

Gdzie d_p oznacza średnią średnicę Sautera wszystkich cząstek znajdujących się w układzie, (w jednostce m), wyznaczoną jako stosunek sumy iloczynu objętości cząstki, V_{pi} i liczby

cząstek, n_{pi} o danej średnicy do sumy iloczynu pola powierzchni czątki, A_{pi} i liczby cząstek, n_{pi} o danej średnicy. Liczba cząstek o danej średnicy została wyznaczona na podstawie wzoru:

$$V_{material_total} f_{pi} = V_{pi} n_{pi} \quad (20)$$

Gdzie $V_{material_total}$ to objętość badanej próbki materiału, a f_{pi} to udział objętościowy cząstek o rozpatrywanej średnicy.

$$L_{dust\ cake} = \frac{W}{\rho_{dust\ cake} (1 - \epsilon_{bed})} \quad (21)$$

$$W = \frac{C_{dust} Q t_{dust}}{A_f} = \frac{m_{dust\ cake}}{A_f} \quad (22)$$

Symbolem W , opisano masowe stężenie cząstek materiału stałego na powierzchni worka, która oprócz stężenia popiołu lotnego, sorbentów oraz produktów poreakcyjnych w spalinach, C_{dust} (w jednostce $kg \cdot m^{-3}$) dodatkowo zależy od czasu trwania etapu gromadzenia materiału stałego, t_{dust} (w jednostce s) strumienia przepływającego gazu Q (w jednostce $m^3 \cdot s^{-1}$) oraz dobranej powierzchni filtracyjnej A_f (w jednostce m^2).

Symbole C_1 i C_2 z równania (18) są wyznaczane doświadczalnie i bazują na danych literaturowych ($C_1 = 1,75$, $C_2 = 150$) [85].

Ostatecznie na podstawie opisanych równań (główne równania (18), (8) lub (11)) określono wartości porowatości oraz opór właściwy / współczynnik przepuszczalności (odwrotność oporu) warstwy filtracyjnej.

8 Analiza filtra workowego

Urządzenia odpylające, filtry workowe na badanych obiektach były w większości wyposażone w pomiary zdalne, ale także w pomiary lokalne (manometry). Rodzaje jak i lokalizacje urządzeń pomiarowych zostały przedstawione na rysunkach znajdujących się w rozdziale 4.

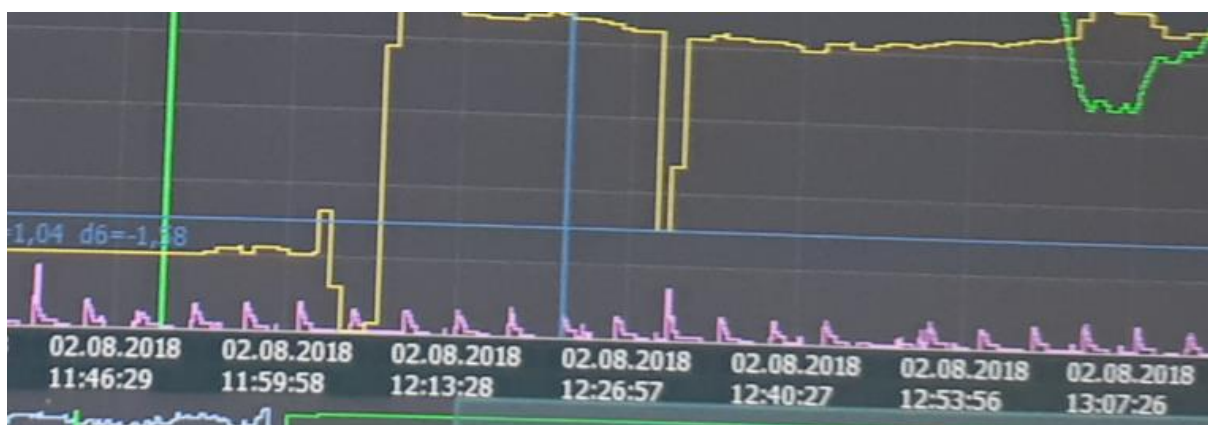
Bazując na wzorach z rozdziału 7 w czasie testów zbierano najważniejsze dane pozwalające na określenie wartości parametrów procesowych badanej jednostki. Kluczowymi danymi zebranymi w czasie testów były przepływy gazów spalinowych, które umożliwiają obliczenie prędkości filtracji, jeżeli znana jest powierzchnia worków filtracyjnych, oraz spadki ciśnień w całym urządzeniu, a także w poszczególnych przedziałach. Jeżeli urządzenie pracuje prawidłowo, tzn. w każdym z przedziałów filtra rejestrowany jest zbliżony ($\pm 50\text{Pa}$) spadek ciśnienia gazu przepływającego od strony zapyłonej do strony czystej, różnica pomiędzy wartością spadku ciśnienia na całym urządzeniu i spadku ciśnienia w przedziałach definiowana jest jako „spadek ciśnienia mechanicznego” (nazwa stosowana w procesie projektowania filtra workowego w celu usystematyzowania składowych całkowitego spadku ciśnienia w zależności od przyczyny ich powstawania). „Spadek ciśnienia mechanicznego” spowodowany jest przepływem przez kanały wlotowe i wylotowe, inaczej plena oraz klapy wlotowe i wylotowe do/z poszczególnych przedziałów (czyli przepływem gazu przez elementy konstrukcyjne filtra workowego) [10]. W czasie normalnej pracy urządzenia (brak warunków n-1, czyli pracy filtra workowego w czasie odstawienia jednego z przedziałów) wartość „spadku ciśnienia mechanicznego” ulega zmianie jedynie w efekcie przyrostu lub spadku przepływu objętościowego gazu procesowego (współczynniki strat miejscowych z uwagi na te same parametry geometryczne, pozostają te same).

Przebadane na obiektach A oraz D_d_2 jednostki filtrów workowych pracują docelowo w konfiguracji z systemem wtrysku suchego sorbentu (DSI), i w celu uzyskania tego samego czasu przebywania cząstek sorbentu w układzie zaimplementowano sekwencję czyszczenia worków, która jest aktywowana w zależności od wartości spadku ciśnienia obliczanego na podstawie wskazań pomiarów ciśnienia na wlocie i na wylocie do/z filtra workowego, a nie w poszczególnych przedziałach. Jedynie filtr workowy na obiekcie D_d_1 w czasie prowadzenia badań, miał inną logikę sterowania procesem czyszczenia worków, w której załączanie systemu nie było uzależnione od globalnej wartości spadku ciśnienia na urządzeniu odpylającym, ale od wartości spadku ciśnienia w poszczególnych przedziałach (pozostawiono wcześniejszą sekwencję, która była dostosowana do pracy filtra workowego działającego jedynie w celu redukcji zapylenia, a nie jako podsystemu IOS).

W dalszej części pracy szczególnie skoncentrowano się na analizie parametrów pracy urządzenia działającego wraz z sekwencją procesu czyszczenia worków, która umożliwia optymalną współpracę systemu redukcji kwasowych zanieczyszczeń z filtrem workowym. Uruchomienie procesu czyszczenia zachodzi po osiągnięciu globalnej wartości spadku ciśnienia określonej jako różnica pomiędzy mierzonym ciśnieniem na wlocie i wylocie z urządzenia odpylającego. Przy założeniu, że parametry gazów spalinowych na wlocie są jednorodne (do każdego z przedziałów przepływa ta sama wartość strumienia gazu procesowego, która jest równomiernie obciążona materiałem stałym) prowadzenie procesu filtracji według przedstawionej sekwencji pozwala na osiągnięcie równomiernego rozkładu sorbentu w całym urządzeniu separującym. A drobne fluktuacje strumienia gazów spalinowych występujące za kotłami fluidalnymi nie zaburzają warunków pracy odpylacza. Jednak, tak prowadzony proces czyszczenia worków w przypadku pracy z gazami cechującymi się nierównomiernym obciążeniem pyłem powoduje, że spadki w poszczególnych przedziałach mogą się znacząco od siebie różnić. Niejednakowe obciążenie wszystkich przedziałów w opisywanej sekwencji będzie prowadzić do zbyt częstego czyszczenia powierzchni, na których nie powstała odpowiednio gruba warstwa pyłowa, co ostatecznie może doprowadzić

do niskiego stopnia wykorzystania sorbentu oraz wyższych wartości zapylenia za instalacją oczyszczania spalin.

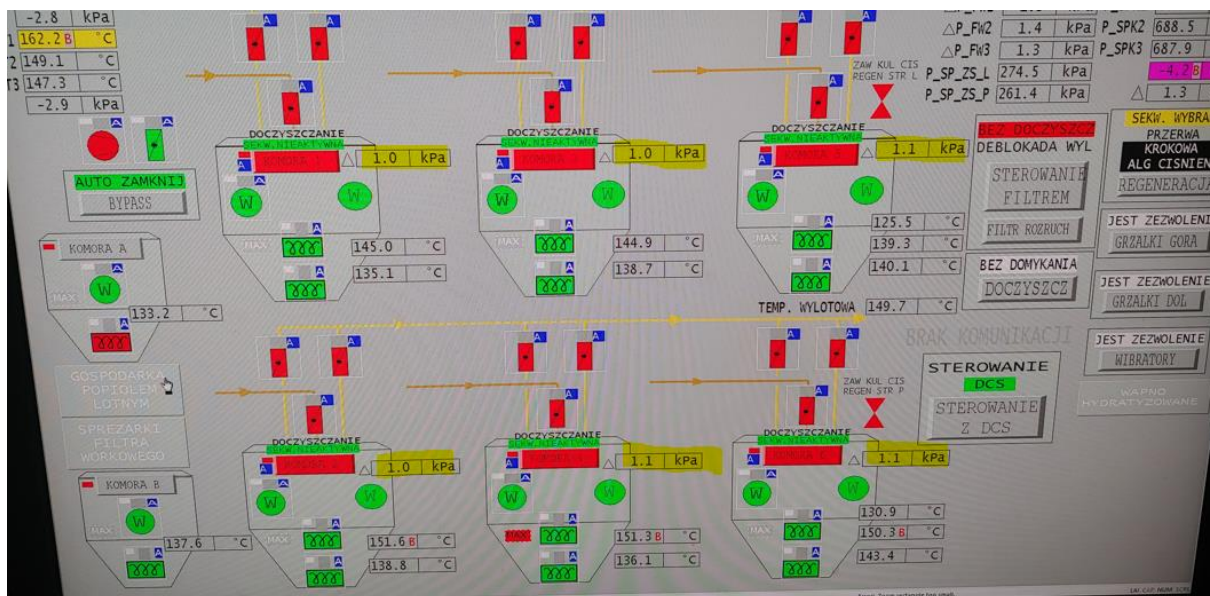
Podniesienie wartości emisji za urządzeniem odpylającym jest nierozzerwalnym skutkiem prowadzenia zbyt częstego procesu czyszczenia powierzchni filtracyjnych. Ponieważ w czasie procesu czyszczenia worków wtrysnięte powietrze przepływa wzdłuż długości worka rozpręża się zwiększając swoją objętość i powodując rozszerzenie tkaniny filtracyjnej. Nagłe uderzenie powietrza w przeciwną stronę, powodujące zmianę kształtu worka oraz jego drgania, co wywołuje oderwanie pyłu od tkaniny. W momencie zmiany kształtu worka zwiększają się przestrzenie pomiędzy włóknami – worek się rozszerza, dodatkowo brak pyłowej warstwy filtracyjnej pozwala na swobodny przyływ cząstek na czystą stronę worka. Według doświadczeń pomiarowych (Rysunek 102), ale i informacji zawartych w literaturze [86] emisja cząstek pyłu w 60-90% jest emitowana w czasie procesu czyszczenia worków.



Rysunek 102 Dane z systemu DCS, kolor różowy to wartości emisji zapylenia. Proces czyszczenia worków z uwagi na niskie obciążenie kotła (około 40%MCR) był załączany w zależności od wartości nastawy czasowej wynoszącej 4-5 minut.

8.1 Spadek ciśnienia w przedziałach

Równomierne zapylenie wszystkich powierzchni filtracyjnych urządzenia odpylającego jest warunkiem koniecznym do uzyskania najniższych wartości emisji zapylenia. A przy równoczesnym współdziałaniu z systemem wtrysku suchego sorbentu stanowi podstawę do określenia czasu przebywania cząstek stałych w układzie, co przekłada się na stopień efektywności metody usuwania gazowych zanieczyszczeń. Weryfikacja czy do każdego z przedziałów przepływa stosunkowo równy strumień objętościowy gazów wraz z cząstkami stałymi może być realizowana między innymi poprzez kontrolę spadków ciśnienia w poszczególnych przedziałach. Jeżeli mierzone wartości są stosunkowo jednolite ($\pm 50\text{Pa}$) można stwierdzić, że cała jednostka filtra jest równomiernie obciążona (Rysunek 103).



Rysunek 103 Wartości spadku ciśnienia w każdym z przedziałów filtra workowego, obiekt D_d_2. Wartości spadku ciśnienia zaznaczono na żółto.

8.1.1 Uzyskanie równomiernego obciążenia przedziałów filtra

Obserwacje prowadzone w czasie testów pozwoliły na stwierdzenie, że równomierne obciążenie pyłem w każdym z przedziałów filtra jest zależne od stopnia wymieszania materiału stałego z gazem spalinowym. Na obiekcie A, gdzie zabudowano filtr workowy za elektrofiltrem, a główne zapylenie gazów było spowodowane dozowaniem sorbentów, wykonano badania z dwoma poziomami wprowadzenia lanc wtryskowych do kanału spalin. Lance wprowadzono poniżej dolnej połowy kanału spalin oraz zaraz koło górnej krawędzi kanału. W przypadku zbyt głębokiego wprowadzenia lanc materiał w dłuższej ilości opadał na dno kanałów, a przez to nie był w stanie poprawnie wymieszać się z gazami. Opisane stwierdzenie zostało potwierdzone rewizją kanałów spalin – na zdjęciach (Rysunek 104, Rysunek 105) widać usypany sorbent na dnie kanału spalin. Natomiast wprowadzeniu lanc wtryskowych płytko do kanału spalin pozwoliło na stopniowe wymieszanie sorbentu wraz z gazami spalinowymi. Kierunek przepływu materiału stałego oraz jego równomierne wymieszanie zostało potwierdzone także przez nalot na ściankach kanału spalin podczas kolejnej rewizji kanału spalin (Rysunek 106, Rysunek 107).



Rysunek 104 Usypany sorbent na dnie kanału spalin, na początku kanału wlotowego do filtra workowego, przy nieodpowiednim ustawieniu lanc dozujących. Brak widocznych pozostałości materiału w końcowym odcinku kanału na wlocie do filtra workowego.



Rysunek 105 Dno kanału spali bezpośrednio pod lancami, dla przypadku z nieodpowiednim ustawieniem lanc dozujących.



Rysunek 106 Kierunek przepływu sorbentu niesionego przez strugę spalin po podniesieniu lanc dozujących. Widoczne naloty sorbentu na bocznej i górnej ścianie kanału spalin.



Rysunek 107 Pozostałość usypanego sorbentu w okolicy wlotów do ostatnich na ścieżce spalin przedziałów filtra, będących na końcu kanału wlotowego do filtra workowego.

Jeżeli materiał stały (sorbent) nie był dobrze wymieszany z gazami procesowymi to zaobserwowano, że najwięcej materiału przepływało do pierwszych (zgodnie z kierunkiem przepływu spalin) przedziałów. Wnioski dotyczące obciążenia filtra workowego pyłem zostały sformułowane na podstawie analizy danych pochodzących z pomiarów ciągłych i lokalnych, w które została wyposażona cała instalacja oczyszczania spalin. W tym przypadku głównie skupiono się na danych pozwalających na określenie częstotliwości prowadzenia procesu

transportu pneumatycznego spod lejów filtra, czyli sygnałów od pomiarów binarnych, które informowały, że poszczególne zbiorniki pośrednie znajdujące się nad pompami pneumatycznymi zostały napełnione oraz wartościami pomiarów analogowych mierzących spadek ciśnienia w poszczególnych przedziałach. Poniżej na rysunku (Rysunek 108) pokazano wskazania manometrów w poszczególnych przedziałach dla przypadku z nieodpowiednio ustawionymi lancami.



pomiar spadku ciśnienia w pierwszym przedziale zgodnie z kierunkiem przepływ spalin



pomiar spadku ciśnienia w drugim przedziale zgodnie z kierunkiem przepływ spalin



pomiar spadku ciśnienia w trzecim przedziale zgodnie z kierunkiem przepływ spalin

Rysunek 108 Wartości spadku ciśnienia w poszczególnych przedziałach, w przypadku nieodpowiedniego ustawienia lanc dozowania sorbentu.

Natomiast jeżeli miejsce wtrysku sorbentu byłoby zbyt blisko filtra workowego, a lance wtryskowe były umieszczone przy górnej krawędzi kanału spalin, materiał stały zostałby przeniesiony do ostatnich przedziałów filtra. Przyczyną jest brak odpowiednio długiego odcinka, który pozwoliłby na właściwe wymieszanie sorbentu z gazami, z tego powodu materiał głównie znajdowałby się w górnych warstwach gazu. Dodatkowo dystrybucja gazów procesowych do poszczególnych przedziałów jest uzależniona od kształtu plenum wlotowego, które zwęża się wraz z przepływem. Przekrój plenum jest największy w jego początkowej części, natomiast później ulega redukcji z uwagi na stopniowe obniżanie jego wysokości (najniższa wysokość równocześnie jest równa wlotowi do przedziału), co oznacza, że do pierwszych przedziałów przepływają gazy znajdujące się najbliżej dna plenum.

8.2 Parametry czystej tkaniny

Na obu badanych obiektach zastosowano worki z materiałów nietkanych o nieregularnej strukturze. Tkanina filtracyjna tworzona jest przez rozłożone losowo włókna, które są przymocowywane do tkaniny nośnej za pomocą wiązań chemicznych, cieplnych itp. Dodatkowo materiały zostały poddane obróbką powierzchniową w celu poprawy sprawności wychwytu cząstek oraz zapewnienia stabilności mechanicznej i wymiarowej worków.

Obiekt A został wyposażony w worki, które dodatkowo mają mikrofazę, która polega na wprowadzeniu do struktury materiału włókien o bardzo małych średnicach. Skutkiem jest zwiększenie masy materiału na jednostkę powierzchni, co wpływa na zmniejszenie zdolności przepuszczania gazu przez materiał worka i w następstwie zwiększa efektywność wychwytu cząstek.

Zgodnie z normą ISO 9237 oraz ISO 9073-1 wyznaczono opór właściwy oraz gramaturę tkaniny, z których wykonano worki filtracyjne na badanych obiektach (wykorzystane wzory

opisano w rozdziale 7.2). Poniżej w tabeli (Tabela 15) wypisano parametry, które w późniejszym etapie wykorzystano do analizy.

Tabela 15 Parametry czystej tkaniny

	Gramatura	Przepuszczalność	Grubość tkaniny, χ_{fibres}	Opór właściwy, α_{fibres}
Obiekt A	600g·m ⁻²	175 mm·s ⁻¹ dla 200Pa	1,9mm	3,483·10 ¹⁰ m ⁻²
Obiekt D	550g·m ⁻²	200 mm·s ⁻¹ dla 200Pa	1,9mm	3,047·10 ¹⁰ m ⁻²

Poniżej przedstawiono definicję opisanych w tabeli parametrów tkaniny filtracyjnej:

- Gramatura to masa tkaniny filtracyjnej odniesiona do jej pola powierzchni.
- Przepuszczalność, według normy ISO 9237 to prędkość strumienia powietrza/gazu przepływającego prostopadle przez próbkę testową przy określonych warunkach obszaru testowego, spadku ciśnienia i czasu.
- Opór właściwy to odwrotność współczynnika przepuszczalności obliczony na podstawie równania (7).

8.3 Parametry zapyłonej tkaniny

W celu sprawdzenia parametrów materiału filtracyjnego pracującego w ośrodku zapyłonym zbadano worki z obiektu A trzykrotnie, pierwszy raz po 12 miesiącach pracy, a następnie po 24 miesiącach pracy, oraz po 36 miesiącach pracy. Na potrzeby analizy zostały za każdym razem pobrane dwa worki filtracyjne, poniżej na rysunku (Rysunek 109) wskazano ich lokalizację w filtrze workowym.

Badanie worków wykonało niezależne laboratorium, poniżej w tabeli (Tabela 16) zestawiono wyniki analiz.

Tabela 16 Obiekt A, parametry zapyłonej tkaniny – gramatura (w jednostce g·m⁻²).

	Zapyłona Tkanina				Oczyszczona Tkanina (po jednym cyklu czyszczenia)			
	Próbka nr 1		Próbka nr 2		Próbka nr 1		Próbka nr 2	
	górna	dolna	górna	dolna	górna	dolna	górna	dolna
Po 12 miesiącach eksploatacji	712	694	749	726	690	685	714	695
Po 24 miesiącach eksploatacji	777	689	726	690	736	659	685	655

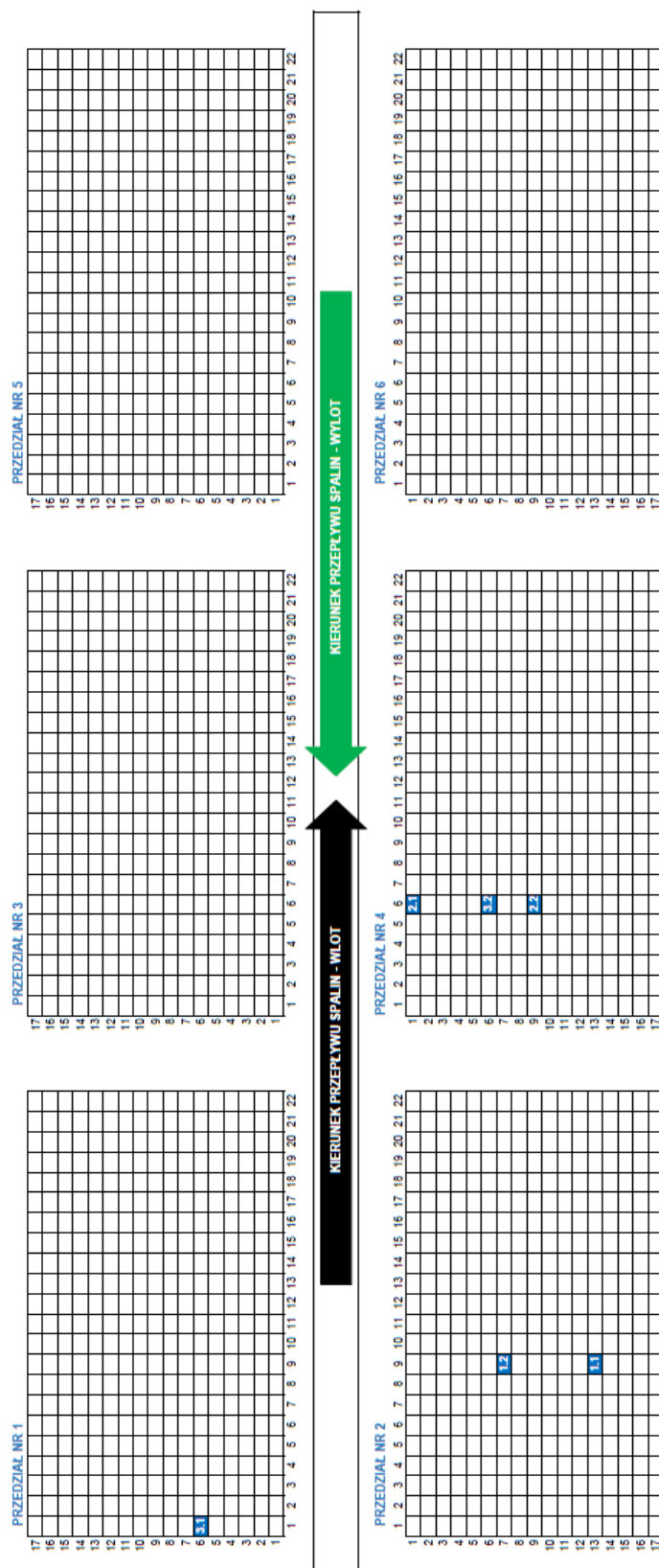
Po 36 miesiącach eksploatacji	786	712	751	731	745	670	718	677
-------------------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Na podstawie powyżej zestawionych danych sformułowano wnioski.

Materiał worków jest w wyższym stopniu obciążony pyłem w górnej części worków, z tego powodu wartość przepuszczalności także w tym obszarze jest niższa. Badania prowadzone na czystych tkaninach filtracyjnych wskazują, że gazy głównie przepływają przez górny obszar worków, a dolne obszary praktycznie nie są wykorzystywane [87]. Opisane obserwację potwierdzają tezę, że gazy wybierają najkrótszą drogę do obszaru o najniższej wartości podciśnienia (inaczej: przepływ wybraną drogą powoduje najmniejsze straty ciśnienia). Dlatego w przypadku pracy z gazami zapyłonymi, cząstki stałe niesione przez gazy na początku kumulują się jak najbliżej górnej części worków. Na obiekcie A, pomimo niskich prędkości wewnątrz urządzenia odpylającego, cząstki materiału stałego (głównie sorbentu) są bardzo drobne, dlatego bez problemu unoszone są przez gaz procesowy i gromadzą się w górnym obszarze worków. W momencie, gdy przepływ gazu procesowego przez górny obszar worka generuje wyższy spadek ciśnienia niż przez dolne obszary, cząstki stałe zaczynają się gromadzić na pozostałych częściach, ostatecznie powodując, że materiał stały jest obecny na całej długości worków. Różnice pomiędzy górną o dolną częścią worka mogą być spowodowane ograniczeniami w czasie procesu czyszczenia worków, ale także lokalizacją worków w przedziale.

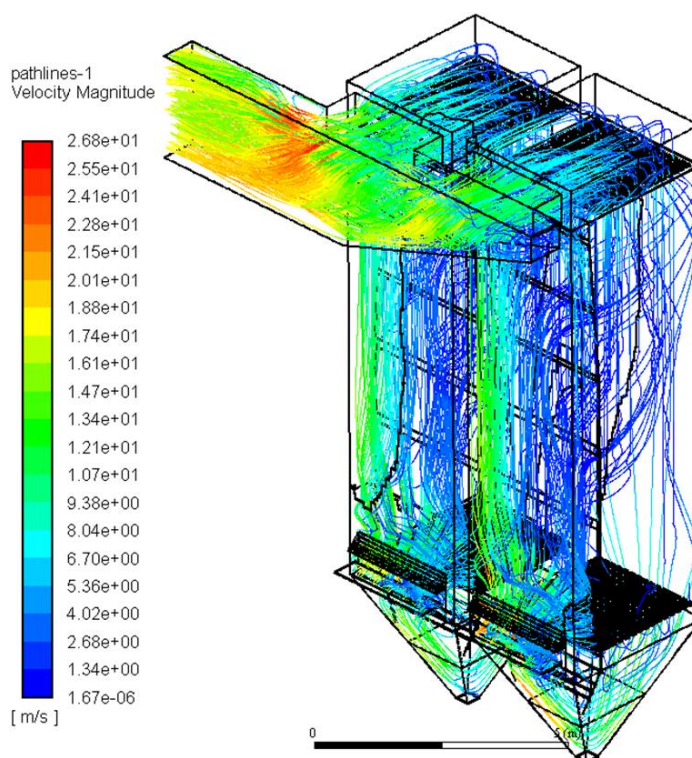
Efekt czyszczenia górnej części worków jest niski (niewielka ilość pyłu zostanie usunięta) z uwagi na sposób mocowania worka w płycie sitowej, który powoduje, że górny obszar cechuje się stosunkowo wysoką sztywnością. Natomiast najlepiej oczyszczaną częścią worka jest jego środek, z uwagi na efekt rozprężania powietrza. Dół worka jest czyszczony głównie przez drgania kosza po uderzeniu powietrzem [88, 89].

Worki pobrane z obszaru środka przedziału (próbki nr 2) cechują się stosunkowo równomiernymi parametrami w górnej jak i dolnej części. Należy podkreślić, że analizując wyniki z analiz przeprowadzonych na innych jednostkach filtrów workowych z workami, które wykonano z tej samej, ale też innej tkaniny zaobserwowano tą samą zależność.



Rysunek 109 Lokalizacja pobranych do badania worków filtracyjnych z filtra workowego pracującego na obiekcie A. Cyfrą 1 określono worki pobrane po 12 miesiącach pracy (1.1 to worek określony jako próbka nr 1, a 1.2 to worek określony jako próbka nr 2), natomiast cyfrą 2 worki pobrane po 24 miesiącach pracy (2.1 to worek określony jako próbka nr 1, a 2.2 to worek określony jako próbka nr 2), a cyfrą 3 worki pobrane po 36 miesiącach pracy (3.1 to worek określony jako próbka nr 1, a 3.2 to worek określony jako próbka nr 2)

Natomiast tkanina w największym stopniu obciążona pyłem oraz cechująca się najniższą wartością przepuszczalności pochodziła z górnej części worka, który został pobrany najbliżej wlotu do przedziału, zaraz za przegrodą, która dystrybuje gazy spalinowe. Przegroda to metalowa blacha, która w górnej części przedziału jest porowata, natomiast zaraz na wlocie do przedziału nie ma otworów, tak aby zapobiec erozji worków przez materiał stały. I to właśnie konstrukcja przegrody spowodowała nierównomierne obciążenie pyłem worka, który znajdował się zaraz za nią. Kolejnymi obszarami, w których worki mogą cechować się stosunkowo wysokimi wartościami zapylenia, są okolice ścian bocznych przedziałów, po tej samej stronie co kierunek wylotu spalin z filtra workowego. Natomiast worek pobrany z drugiej strony przedziału, bliżej ściany tylnej lub przeciwnej ściany bocznej co kierunek wylotu, cechował się najniższą gramaturą oraz bardzo wysoką wartością przepuszczalności w górnej części. Na obiekcie A przyczyną było ustawienie po tej samej stronie wlotu i wylotu do przedziału. Gazy wybierają drogę, która generuje najniższy spadek ciśnienia, dlatego spaliny głównie przepływały przez worki znajdujące się bliżej ścian (przedniej i bocznej) będących bliżej wlotu i wylotu (Rysunek 110). Z tego powodu przedziały o takiej konfiguracji wlotu i wylotu nie powinny cechować się zbyt rozbudowanym wymiarem w kierunku zgodnym z przepływem spalin (na głębokość przedziału). Innym rozwiązaniem zmniejszającym różnicę pomiędzy obszarami bliżej przedniej i tylnej ściany jest zmiana w systemie czyszczenia worków. Obecnie otwarcie jednego zaworu powoduje przepływ sprężonego powietrza do worków znajdujących się na prostej linii między ścianą przednią a tylną.



Rysunek 110 Wyniki symulacji numerycznych – prędkość gazu przepływającego przez przedziały filtra workowego.

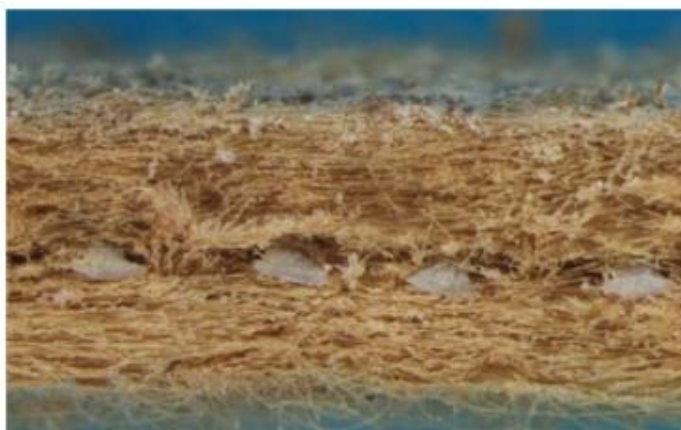
W czasie analizy także weryfikowano w jakim stopniu cząstki stałe zostaną usunięte z tkaniny po jednokrotnym wtrysku powietrza sprężonego. Po procesie czyszczenia materiał stały zostaje częściowo usunięty z tkaniny filtracyjnej, natomiast cząstki, które znajdują się w głębi tkaniny pozostają dalej pomiędzy włóknami. Efektywność czyszczenia worków znajdujących się w okolicy środka przedziału wynosi około 30% i jest to udział masowy usuniętego materiału w stosunku do całkowitej masy zakumulowanego materiału. Należy podkreślić, że proces wyjęcia worków nie pozwala na zachowanie pełnej powłoki pyłowej, duża ilość materiału

opada do leja. Dodatkowo prowadzony proces czyszczenia w warunkach laboratoryjnych dla fragmentu tkaniny nie uwzględnia wpływu usztywnienia worków w obszarze jego zamontowania oraz procesu rozprężania czynnika wzdłuż długości zawieszonego worka.

Celem przeprowadzonych badań jest przede wszystkim sprawdzenie w jakiej kondycji jest tkanina filtracyjna oraz określenie jak głęboko cząstki stałe zostały przez gazy wprowadzone pomiędzy włókna. Porównując zdjęcia ukazujące przekrój tkaniny na obiekcie A po 12, 24 i 36 miesiącach, widać, że im dłużej materiał znajduje się w układzie tym akumulacja cząstek stałych postępuje w głąb tkaniny oraz zwiększa się całkowita liczba przechwyconych cząstek stałych (Rysunek 111). Powyższe obserwacje także zostały potwierdzone przez innych badaczy [90].



po 12 miesiącach



po 24 miesiącach



po 36 miesiącach

Rysunek 111 Przekrój poprzeczny przez worek filtracyjny pracujący na obiekcie A.

Natomiast materiał worków na obiekcie D nie został poddany analizie laboratoryjnej. Dla tej samej tkaniny filtracyjnej co na obiekcie D pozyskano wartości parametrów z innych obiektów. Na rysunku (Rysunek 112) podano z jakich obszarów pobrano worki.

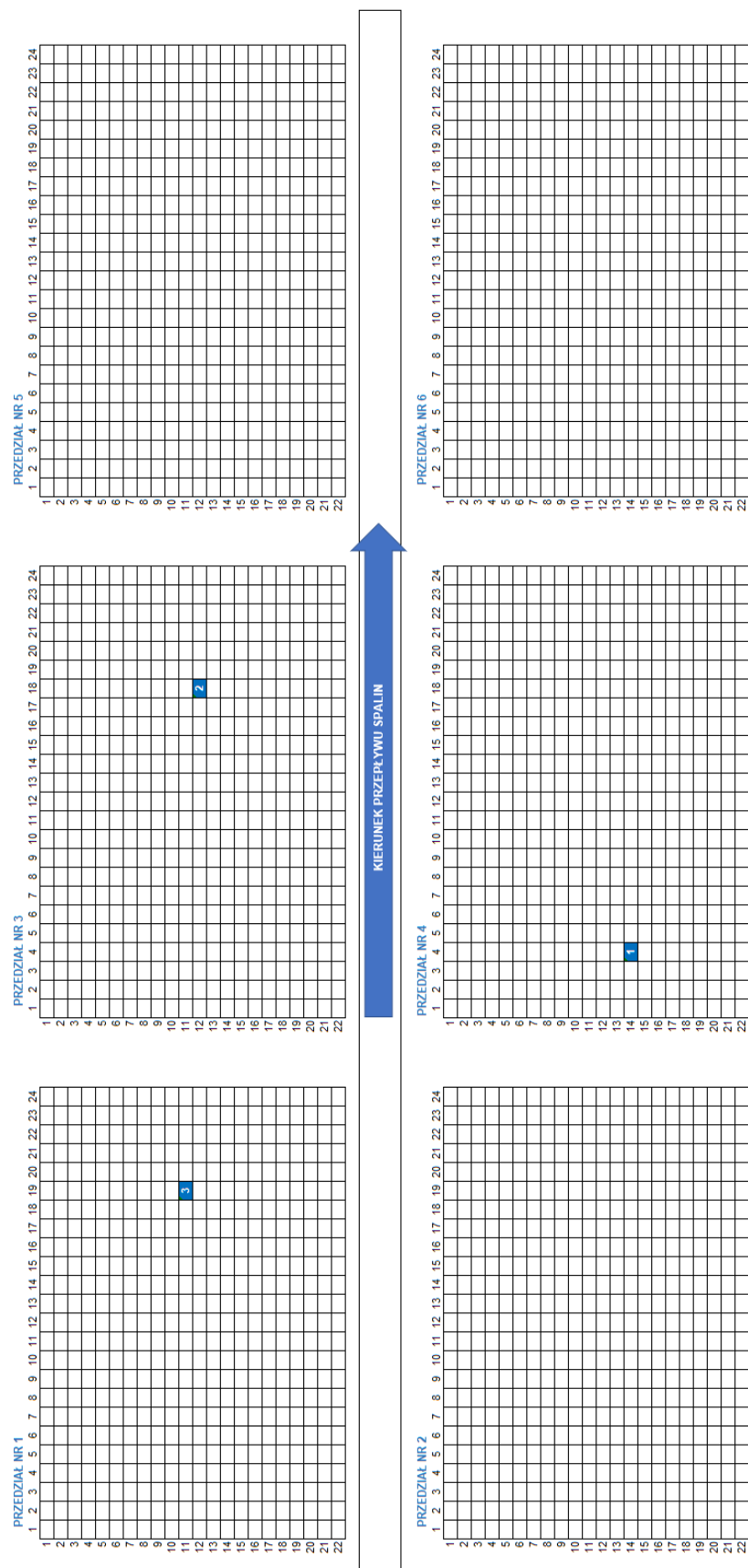
Parametry dla tkaniny D (Tabela 17) zostały przeanalizowane tylko w celu określenia ogólnej tendencji zachowania tkaniny w ośrodku zapyłonym, ponieważ na ostateczną wartość przepuszczalności oraz gramatury oprócz wymiarów zastosowanych włókien i obróbki powierzchniowej jakiej zostały poddane, wpływają parametry przepływającego gazu, a także wymiary, kształt i stężenie cząstek stałych. Dodatkowo, na obszar, w którym akumulują się cząstki materiału stałego pomiędzy włóknami ma wpływ stosunek wymiarów przedziałów (zależność pomiędzy głębokością a szerokością) oraz kształt przegrody zaraz na wlocie do przedziału.

Tabela 17 Obiekt D, parametry zapyłonej tkaniny – gramatura (w jednostce $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$).

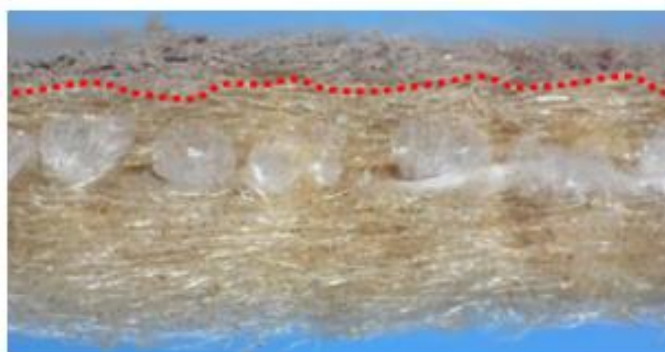
	Zapyłona Tkanina	Oczyszczona Tkanina (po jednym cyklu czyszczenia)
Po 1 miesiącu eksploatacji	683	640
Po 24 miesiącach eksploatacji	742	684
Po 36 miesiącach eksploatacji	768	707

Ustalono, że efektywność procesu czyszczenia dla tkaniny porównawczej dla obiektu D też wynosiła około 30%, określając ją w ten sam sposób co dla obiektu A (worki do badania zostały pobrane z obszaru środka danego przedziału). Dodatkowo zauważono tą samą zależność jak dla tkaniny filtracyjnej zastosowanej na obiekcie A – im dłużej worek znajdował się w układzie tym głębiej w tkaninie znajdują się cząstki stałe, co widać na poniższym rysunku (Rysunek 113).

Natomiast warstwa pyłowa na tkaninie porównawczej dla materiału D była od samego początku stosunkowo gruba a cząstki stałe były wprowadzone głębiej w strukturę tkaniny w porównaniu do tkaniny z obiektu A. Przyczyną jest stężenie zapylenia, które jest znacząco mniejsze (nawet ponad dziesięciokrotnie) w przypadku pracy z gazami spalinowymi obciążonymi pyłem pochodzącym jedynie z systemu dozowania sorbentu.



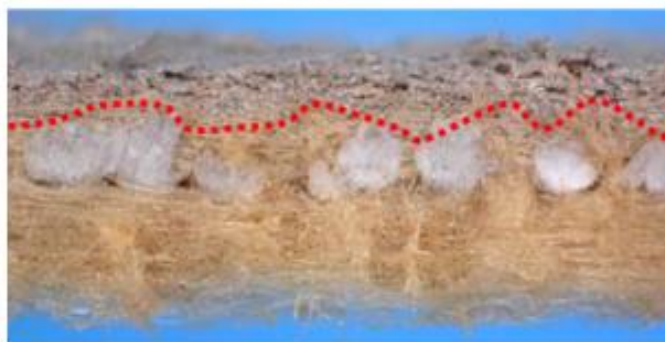
Rysunek 112 Lokalizacja pobranych do badania worków filtracyjnych uszytych z tej samej tkaniny co na obiekcie D. Cyfrą 1 określono worki pobrane po 1 miesiącu pracy, cyfrą 2 worki pobrane po 24 miesiącach pracy, a 3 worki pobrane po 36 miesiącach pracy.



po 1 miesiącu



po 24 miesiącach



po 48 miesiącach

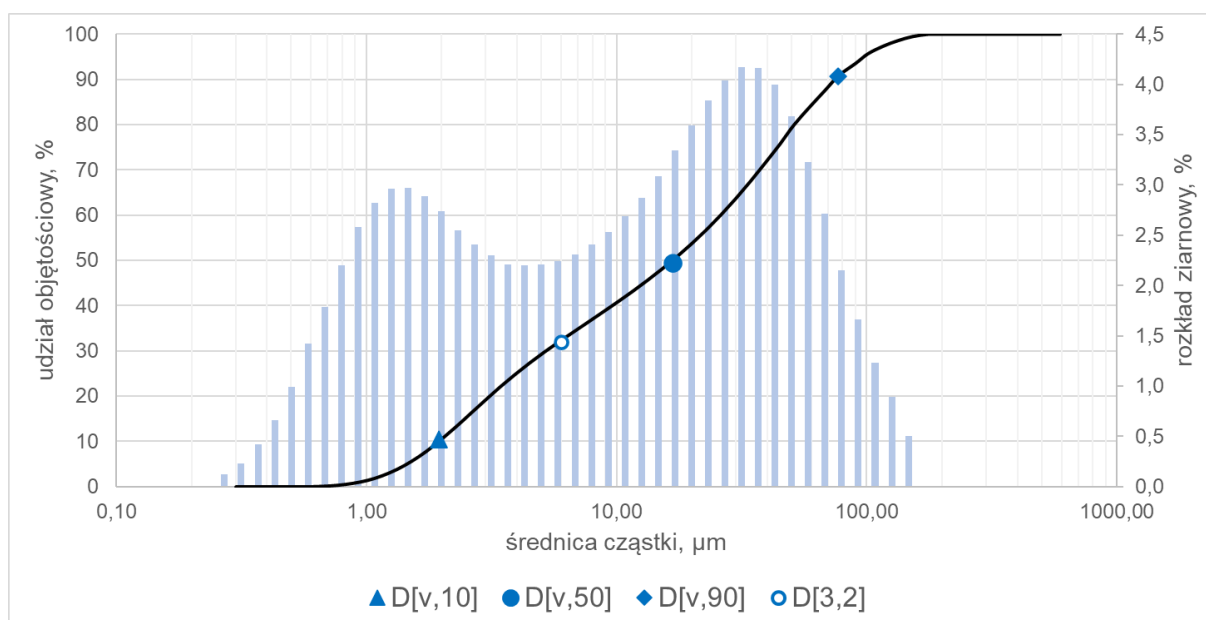
Rysunek 113 Przekrój poprzeczny przez worek filtracyjny, które zostały uszyte z tej samej tkaniny, co worki filtracyjne na obiekcie D. Czerwona kropkowana linia oznacza granicę pomiędzy włóknami, które przechwyciły cząstki materiału stałego a włóknami czystymi.

8.4 Parametry warstwy filtracyjnej

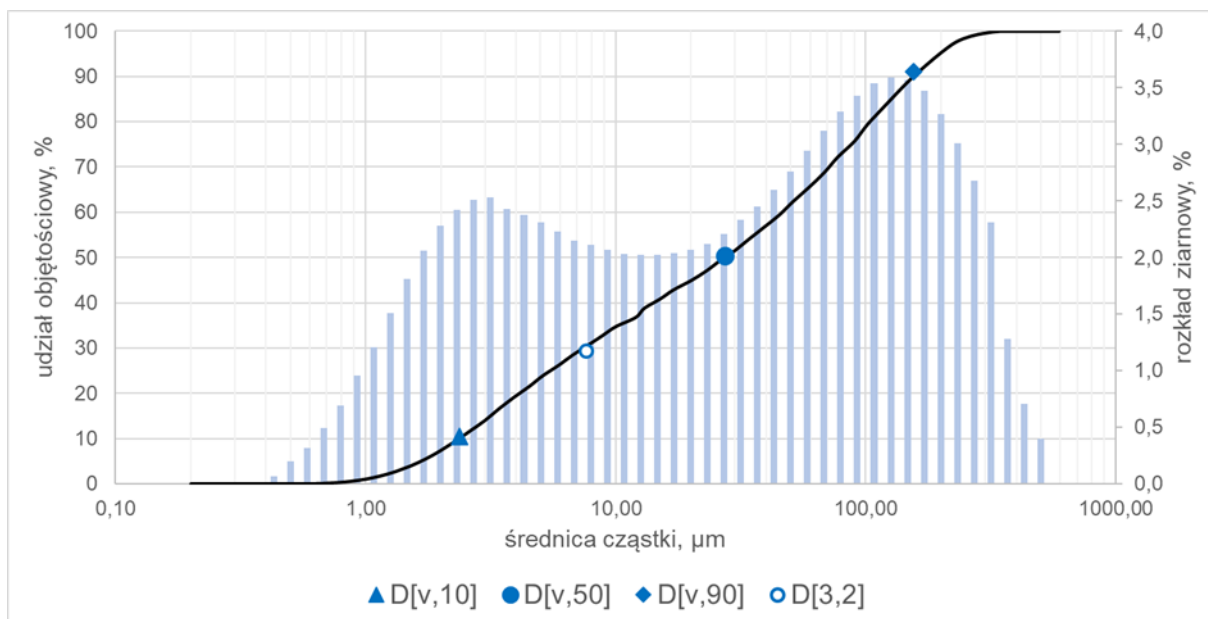
Analizę warstwy pyłowej przeprowadzono na podstawie założeń oraz wzorów opisanych w rozdziale 7.4.

8.4.1 Parametry pyłowej warstwy filtracyjnej na obiekcie A

Gazy procesowe przepływające przez filtr workowy na obiekcie A były głównie obciążone sorbentem dozowanym do kanału spalin przed urządzeniem odpylającym. W celu określenia średniej średnicy Sautera (oznaczanej jako $D[3,2]$) dla cząstek tworzących złożę na powierzchni worków wykorzystano dane z analizy dyfrakcji laserowej dla próbek sorbentów pobieranych każdego dnia testów oraz równanie (19). Poniżej na rysunkach (Rysunek 114, Rysunek 115) przedstawiono przykładowy rozkład objętościowy oraz ziarnowy dla cząstek sorbentu oraz produktu poreakcyjnego. Symbolem $D[v,10]$ oznaczono wartość średnicy, która jest większa lub równa średnicom cząstek stanowiących 10% udziału objętościowego; $D[v,50]$ oznaczono wartość średnicy która jest większa lub równa średnicom cząstek stanowiących 50% udziału objętościowego; $D[v,90]$ oznaczono wartość średnicy która jest większa lub równa średnicom cząstek stanowiących 90% udziału objętościowego.



Rysunek 114 Rozkład objętościowy oraz ziarnowy cząstek sorbentu na obiekcie A.
 $D[v,10] = 1,947 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 16,682 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 76,778 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 6,017 \mu\text{m}$.

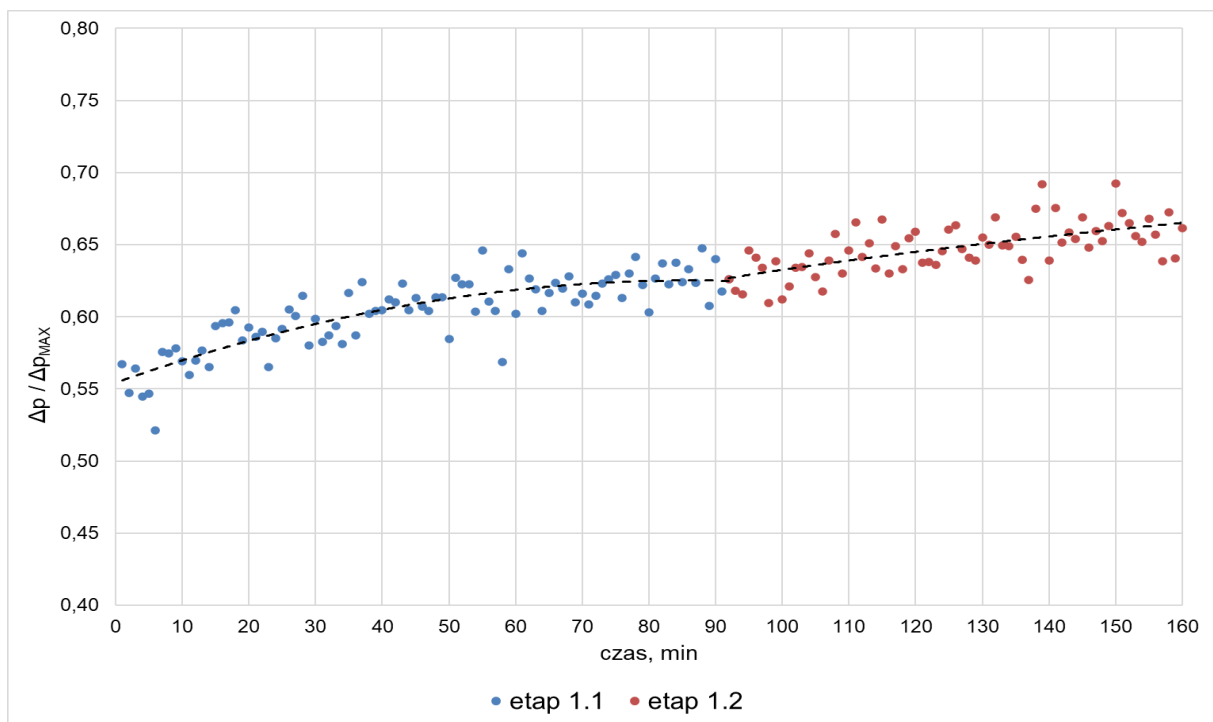


Rysunek 115 Rozkład objętościowy oraz ziarnowy cząstek produktu poreakcyjnego na obiekcie A.

$D[v,10] = 2,368 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 27,288 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 154,980 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 7,629 \mu\text{m}$.

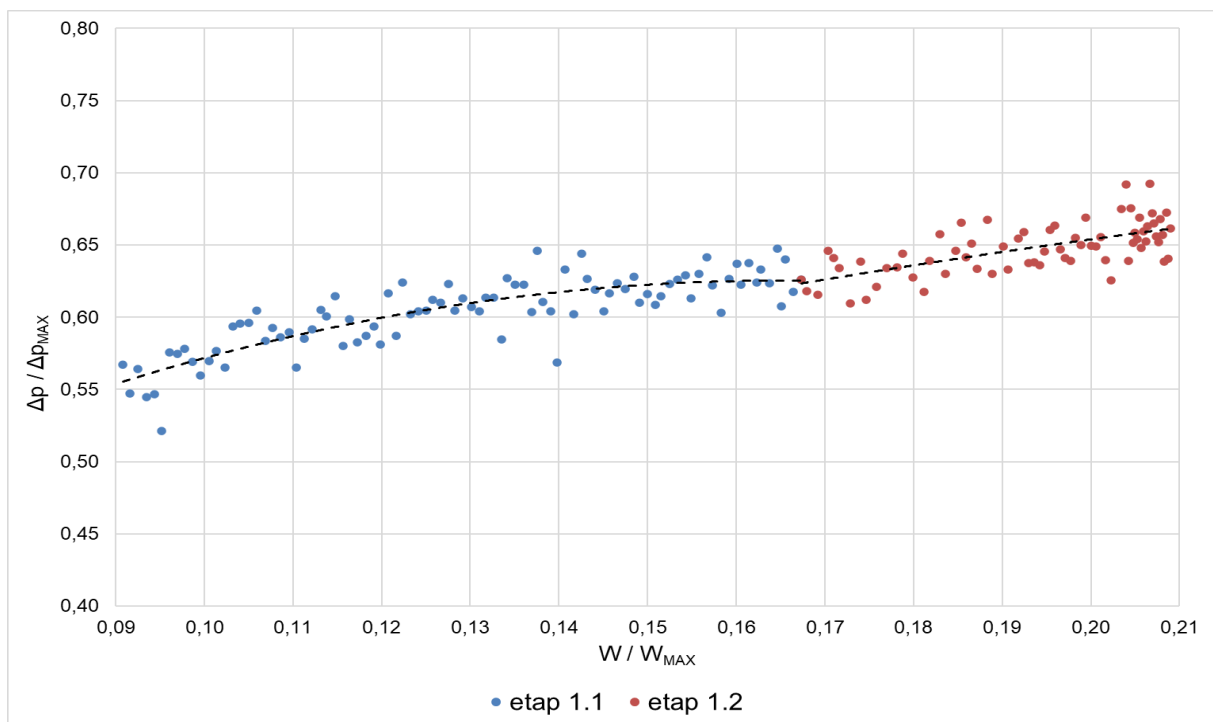
Do dalszej analizy wyodrębniono trzy etapy, podczas których wprowadzano zmienne wytyczne dla pracy filtra workowego. Przed rozpoczęciem pierwszego badanego etapu (etap nr 1) dokładnie oczyszczono wszystkie worki filtracyjne poprzez przeprowadzenia procesu czyszczenia w trybie off-line, czyli z zamkniętymi klapami na wlocie i wylocie do/z przedziału. Opisany sposób prowadzenia czyszczenia pozwala na zapewnienie, że cząstki materiału stałego zrzuconego w momencie wtrysku powietrza do worków nie zostaną przechwycone przez przepływające gazy procesowe i ponownie przeniesione na powierzchnię worków filtracyjnych. Celem było dokładne oczyszczenie powierzchni filtracyjnej dlatego przed rozpoczęciem procesu czyszczenia także wyłączono urządzenia dozowania sorbentu, a sam proces czyszczenia wszystkich przedziałów prowadzono do momentu uzyskania bliskich zeru redukcji emisji kwasowych gazów, co oznaczało, że na powierzchni worków nie znajdowały się cząstki sorbentu zdolne do reakcji (oczywiście w tkaninie, pomiędzy włókami, z uwagi na pracę w środowisku zapyłonym dalej znajdowały się cząstki produktów poreakcyjnych, które nie reagowały z kwasowymi gazami).

Po oczyszczeniu powierzchni filtracyjnej rozpoczęto dozowanie sorbentu przy założonej stałej wydajności jego podawania, a uruchamianie poszczególnych kroków sekwencji czyszczenia powierzchni filtracyjnych następowało po określonym czasie (2,5 minuty) lub po osiągnięciu wartości równej lub wyższej niż ustalona nastawa ciśnienia. Dobrany okres czasowy i nastawa ciśnienia pozwalały na stopniowe budowanie warstwy pyłowej. Długotrwała praca w opisanych warunkach umożliwiła osiągnięcie maksymalnej wysokości warstwy dla założonych parametrów (etap 1.1). Wysokość warstwy, a tym samym wartość spadku ciśnienia, mogłyby być stabilnie utrzymywane, jednak ze względu na wymogi emisyjne dotyczące kwasowych gazów zwiększono strumień dozowanego sorbentu, co spowodowało wytrącenie układu ze stanu równowagi. W efekcie zmiana umożliwiła dalsze obserwowanie przyrostu wysokości warstwy pyłowej, a co za tym idzie zwiększenie spadku ciśnienia (etap 1.2). Poniżej na wykresie (Rysunek 116) przedstawiono zależność pomiędzy spadkiem ciśnienia, spowodowanym budowaniem warstwy filtracyjnej, a czasem pracy instalacji.



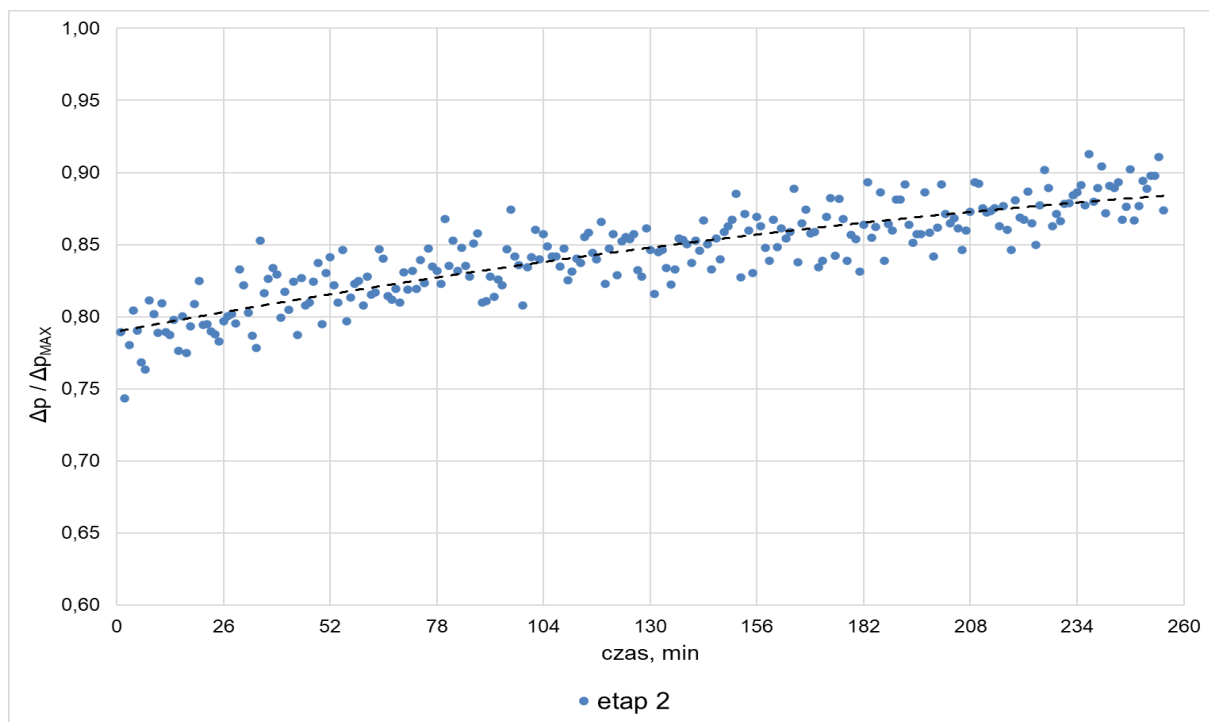
Rysunek 116 Etap 1. Wykres zależności wartości spadku ciśnienia od czasu.

W rozpatrywanym etapie zależność pomiędzy wartością spadku ciśnienia w samym przedziale a stężeniem masowym cząstek stałych przypadającym na powierzchnie filtracyjną, W także po określonym czasie ulega stabilizacji (ostatnie 20 minut etapu 1.1, co widać na rysunku - Rysunek 116) (Rysunek 127). Przyczyną jest występowanie procesu czyszczenia powierzchni filtracyjnej, które nie pozwala na ciągłe zwiększanie masy materiału stałego na powierzchni worków.



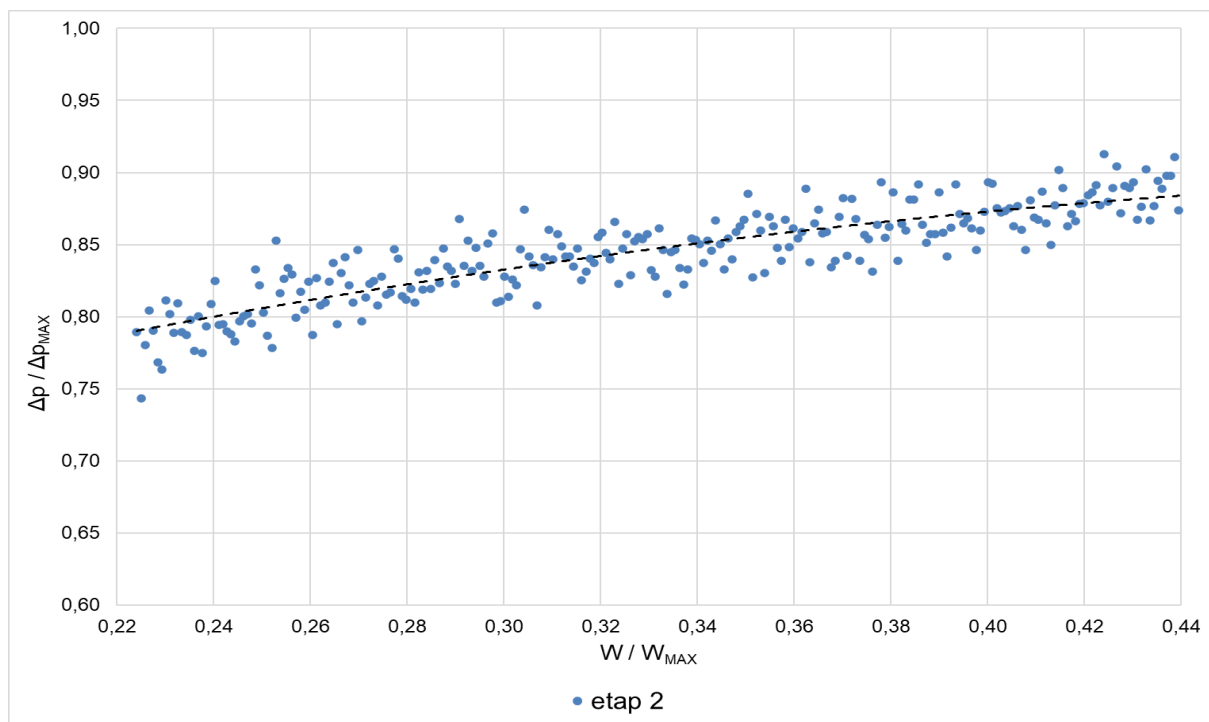
Rysunek 117 Etap 1. Zależność pomiędzy wartością spadku ciśnienia w samym przedziale a stężeniem masowym cząstek stałych przypadającym na powierzchnie filtracyjną.

W następnym etapie (etap nr 2), wyłączono proces czyszczenia worków, w celu osiągnięcia wyższych wartości spadku ciśnienia. Wykres zależności pomiędzy spadkiem ciśnienia spowodowanym przez pyłową warstwę a czasem pracy instalacji w tym okresie testowym przedstawiono na rysunku (Rysunek 118). Wyraźnie widać, że warstwa pyłowa ciągle przyrasta, im dłużej trwa proces tym większy spadek ciśnienia jest rejestrowany, co oznacza, że nie osiągnięto parametrów granicznych, tzn. maksymalnej grubości warstwy. Siły oddziaływania pomiędzy cząstkami stałymi oraz pomiędzy cząstkami stałymi a włóknami materiału są silniejsze niż siła ciężenia wynikająca z masy nagromadzonego materiału.



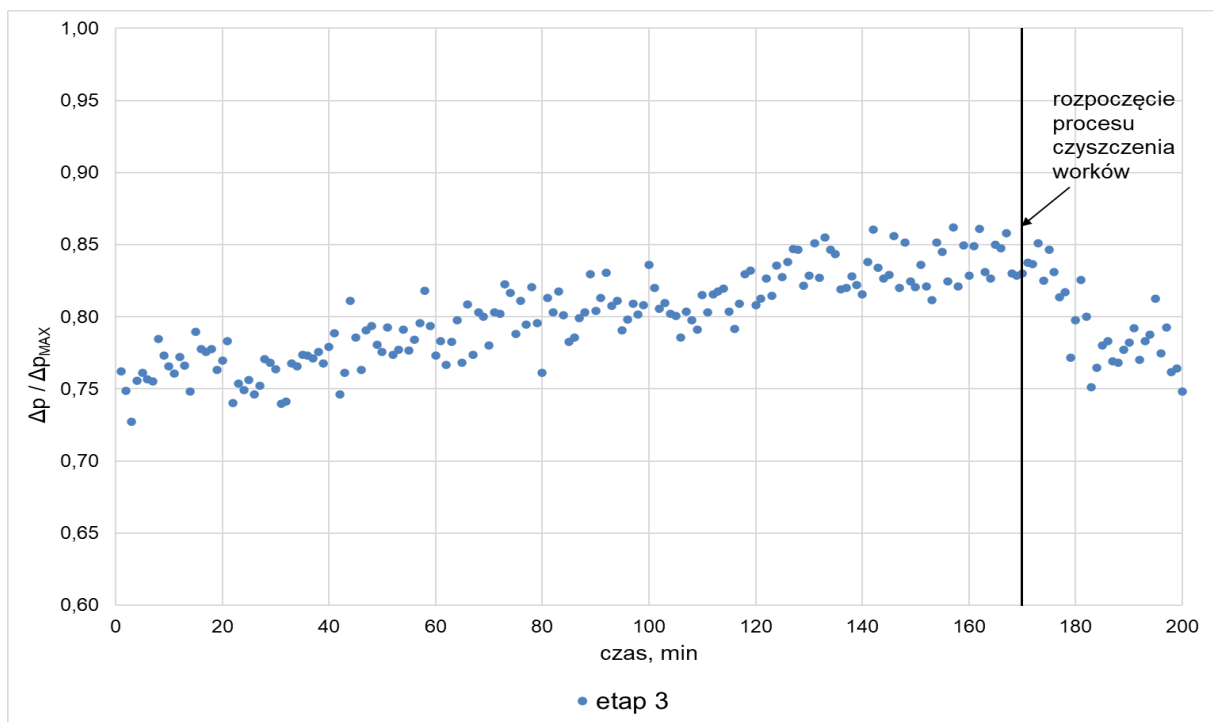
Rysunek 118 Etap 2. Wykres zależności wartości spadku ciśnienia od czasu.

Zależność pomiędzy wartością spadku ciśnienia w samym przedziale a stężeniem masowym cząstek stałych przypadającym na powierzchnie filtracyjną (Rysunek 119) jest bardzo podobna do korelacji zależności spadku ciśnienia od czasu. Jest to spowodowane faktem, że podczas etapu nr 2 nie jest prowadzony proces czyszczenia, z tego powodu wraz z czasem zwiększa się stopniowo masa materiału na workach filtracyjnych. A strumień objętościowy gazów jest stały.

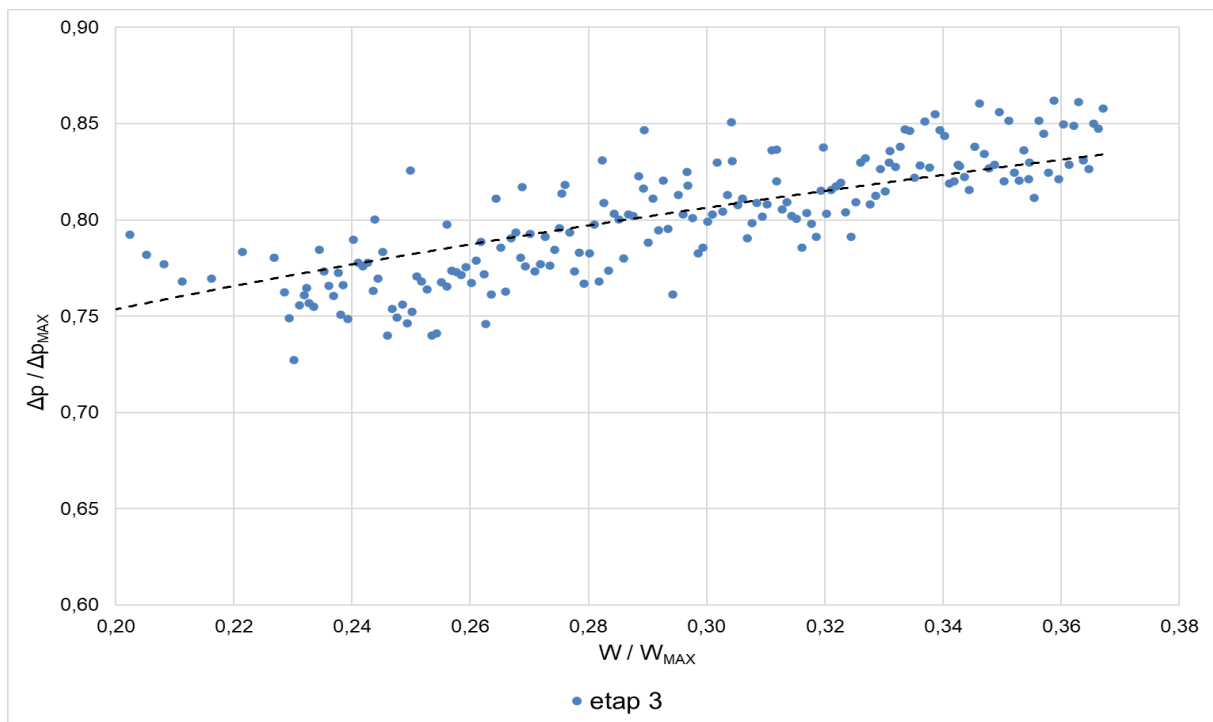


Rysunek 119 Etap 2. Zależność pomiędzy wartością spadku ciśnienia w samym przedziale a stężeniem masowym cząstek stałych przypadającym na powierzchnie filtracyjną.

Kolejny badany etap (etap nr 3) zakładał utrzymanie wartości spadku ciśnienia przepływającego gazu przez filtr workowy w zakresie dwóch wartości nastaw. Proces czyszczenia był załączany w momencie uzyskania wartości spadku ciśnienia równej górnej ustalonej wartości, a wyłączany jak była rejestrowana wartość ciśnienia równa dolnej ustalonej wartości. Na rysunku przedstawiono jeden z obszarów, podczas którego prowadzono pracę filtra workowego według opisanego trybu (Rysunek 120). Czas testu dla tego obszaru trwał 200 minut. Wartość prędkości filtracji w badanym obszarze była stała, co oznacza, że był zarejestrowany stały przepływ objętościowy gazów procesowych. Natomiast wartość spadku ciśnienia w przedziałach, aż do 170 minuty stopniowo rośnie tak samo jak stężenie masowe cząstek stałych na powierzchni filtracyjnej (Rysunek 121). Podczas testu dozowano niezmienną wartość strumienia sorbentu, a po 170 minucie wprowadzono procedurę czyszczenia worków.



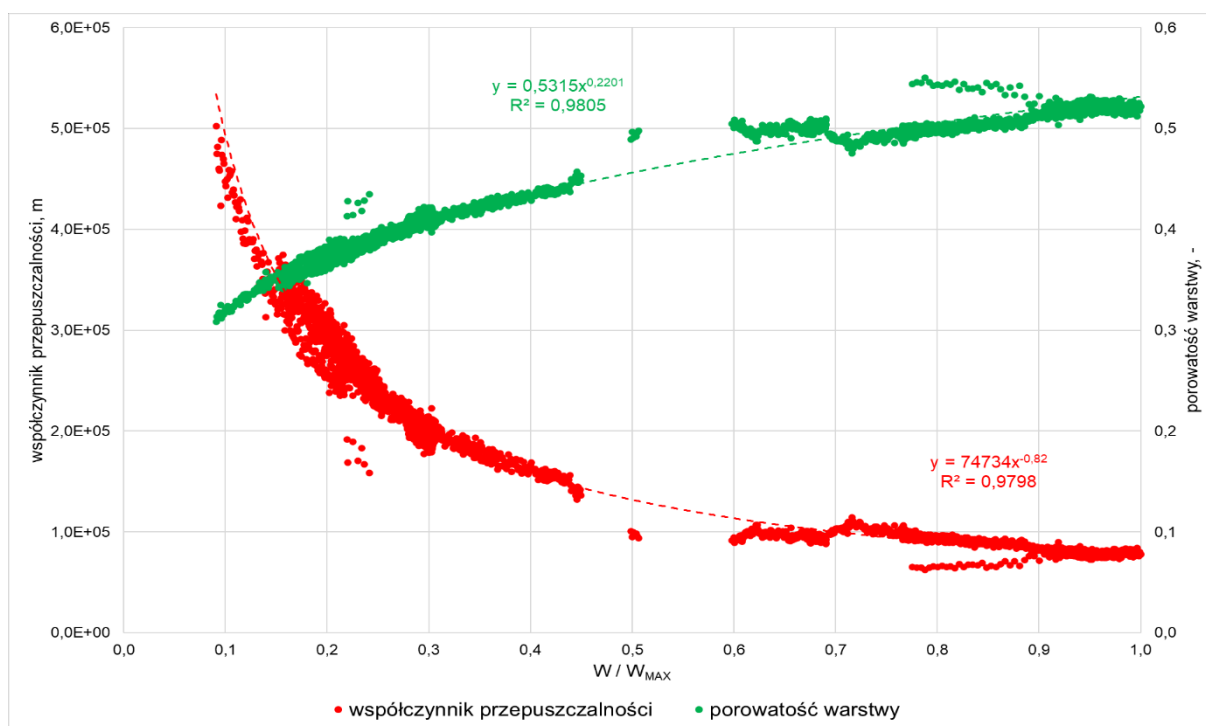
Rysunek 120 Etap 3. Wykres zależności wartości spadku ciśnienia od czasu.



Rysunek 121 Etap 3. Zależność pomiędzy wartością spadku ciśnienia w samym przedziale a stężeniem masowym cząstek stałych przypadającym na powierzchnie filtracyjną.

Pozyskane dane ze wszystkich badanych obszarów (etapów nr 1/2/3) pozwoliły także na określenie porowatości pyłowej warstwy dla stałej prędkości filtracji, ale dla zmiennej wartości stężenia masowego cząstek stałych na powierzchni filtracyjnej na podstawie równania (18). Większość źródeł literaturowych podawała zależności jedynie pomiędzy prędkością filtracji a porowatością lub współczynnikiem przepuszczalności pyłowej warstwy [69, 65, 74, 72]. Wzory zależności uwzględniające także stężenie pyłu były jedynie analizowane przez niektórych badaczy [91, 64]. Niestety z uwagi na parametry testowe (niskie wartości zapylenia tkaniny, zupełni inny typ materiału filtracyjnego) dane przedstawione przez autorów nie mogły być wykorzystywane w branży energetycznej oczyszczania spalin.

Opisane etapy w czasie kampanii pomiarowej był kilkakrotnie powtarzane, jednak z uwagi na pracę na rzeczywistym obiekcie nie we wszystkich okresach udało się prowadzić badania na dokładnie takich samych parametrach gazów spalinowych (wyższy lub niższy objętościowy przepływ). Na podstawie wszystkich zebranych danych określono ostateczne zależności. Poniżej na wykresie (Rysunek 122) przedstawiono zależności pomiędzy porowatością oraz współczynnikiem przepuszczalności warstwy a masowym stężeniem materiału stałego na powierzchni filtracyjnej.

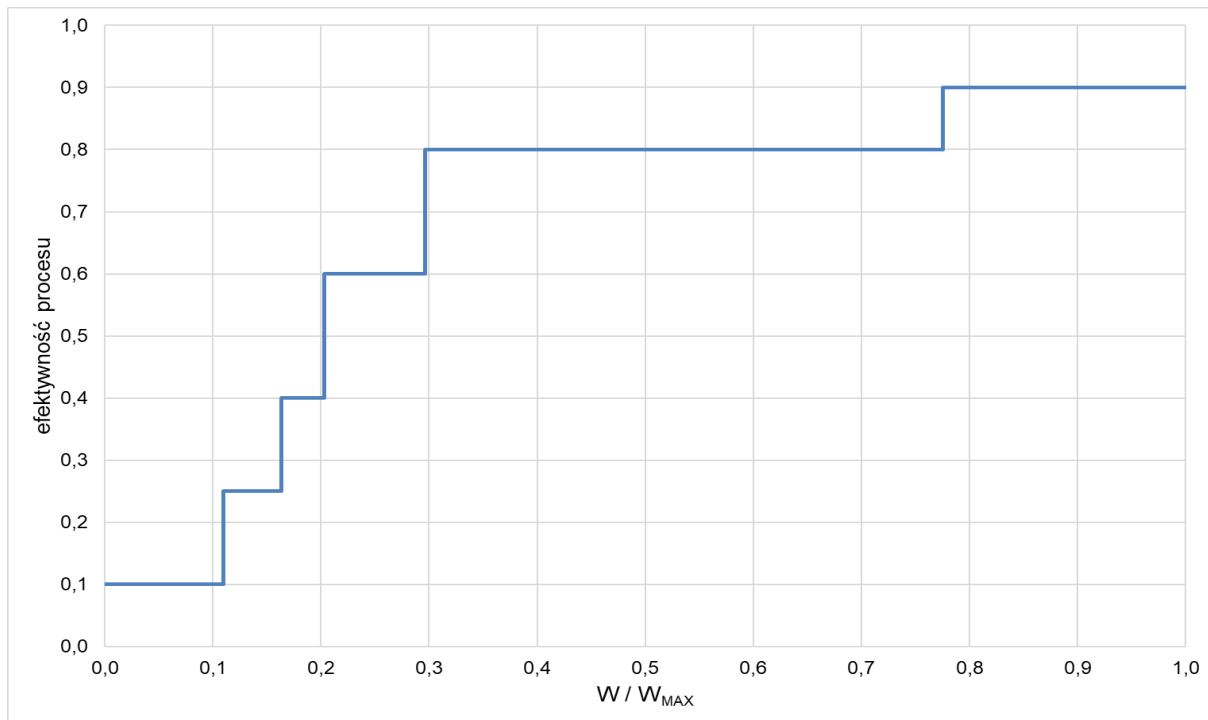


Rysunek 122 Zależności pomiędzy parametrami złoża / pyłowej warstwy filtracyjnej a masowym stężeniem materiału na powierzchni worków. Dla wszystkich badanych etapów, dla obiektu A.

Na podstawie uzyskanych wyników dla filtra workowego, w dalszej części pracy rozszerzono program obliczeniowy o zjawisko reakcji chemicznej. Jednak, przed implementacją kolejnych etapów obliczeń, kluczowe było dokładne określenie składu materiału znajdującego się na workach filtracyjnych. W tym celu uwzględniono nie tylko sam proces czyszczenia, ale także jego efektywność.

Efektywność czyszczenia, definiowana jako stosunek masy materiału usuniętego podczas czyszczenia do całkowitej masy materiału obecnego na workach przed rozpoczęciem procesu, zależy od masowego stężenia materiału stałego osadzonego na powierzchni filtracyjnej. Im większa ilość nagromadzonego materiału, tym więcej cząstek stałych można usunąć podczas wtrysku powietrza czyszczącego. Niskie stężenie cząstek na powierzchni filtracyjnej skutkuje niską efektywnością czyszczenia, ponieważ materiał zakumulowany w głębszych warstwach

tkaniny jest praktycznie niemożliwy do usunięcia standardowymi metodami. Powyższe wnioski sformułowano na podstawie analizy materiału z worków (rozdział 8.3) oraz badań obiektowych przedstawionych w pracy (szczególnie na podstawie danych z analizy laboratoryjnej składu materiału spod filtra workowego). Opracowano zależność pomiędzy efektywnością procesu czyszczenia worków a stężeniem masowym materiału stałego na powierzchni worków, którą przedstawiono na rysunku (Rysunek 123).



Rysunek 123 Zależność pomiędzy efektywnością procesu czyszczenia worków a stężeniem masowym materiału stałego na powierzchni worków.

Przeprowadzono obliczenia w programie na podstawie różnicy pomiędzy mierzonymi stężeniami SO_2 , HCl , HF , CO_2 na wlocie i wylocie z instalacji, strumieniem dozowanego sorbentu oraz uwzględniając zależność efektywności czyszczenia worków od masy materiału osiadłego na workach. Wyniki obliczeń zestawiono następnie z danymi dotyczącymi składu materiału pobranego spod filtra workowego (Tabela 18). Ostatecznie ustalono, że zawartości nieprzereagowanego sorbentu, popiołu lotnego i węglanu wapnia określana w programie obliczeniowym są bardzo zbliżone do wartości, które uzyskano z analizy laboratoryjnej materiału spod filtra workowego. Natomiast największe niedopasowanie zostało odnotowane dla zawartości $CaSO_3$ i $CaOHCl$ w produkcie poreakcyjnym. Przyczyną może być opisane przez badaczy Chisholm i Rochelle [36] zjawisko, w czasie którego $CaSO_3$ wystawione na działanie HCl reagowało z chlorowodorem tworząc $CaCl_2$ i uwalniając ponownie SO_2 . Natomiast jeżeli $CaOHCl$ / $CaCl_2$ zostało wystawione na działanie SO_2 to pojawiała się $CaSO_3$ oraz ponownie uwalniany był HCl . Sorbent wystawiony na działanie równocześnie obu kwasowych gazów reagował równocześnie z HCl i SO_2 , jednak w zależności od stosunku stężeń SO_2 i HCl na wlocie do instalacji udział jednego z produktów poreakcyjnych rósł (tego którego było więcej) natomiast drugiego malał.

Tabela 18 Skład materiału znajdującego się na workach filtracyjnych po 5000 minut pracy filtra workowego ustalony na podstawie obliczeń w programie z zaimplementowaną korelacją efektywności czyszczenia. Weryfikacja wartości na podstawie wyników z analizy laboratoryjnej materiału pobranego spod filtra workowego po tym samym okresie czasowym.

	Ca(OH) ₂	CaSO ₃	CaOHCl	CaF ₂	CaCO ₃	popiół lotny
Obliczenia, wyniki z programu	50,01%	17,84%	13,33%	0,01%	14,57%	4,24%
Analiza laboratoryjna	50,43%	14,69%	15,69%	0,06%	14,75%	4,38%

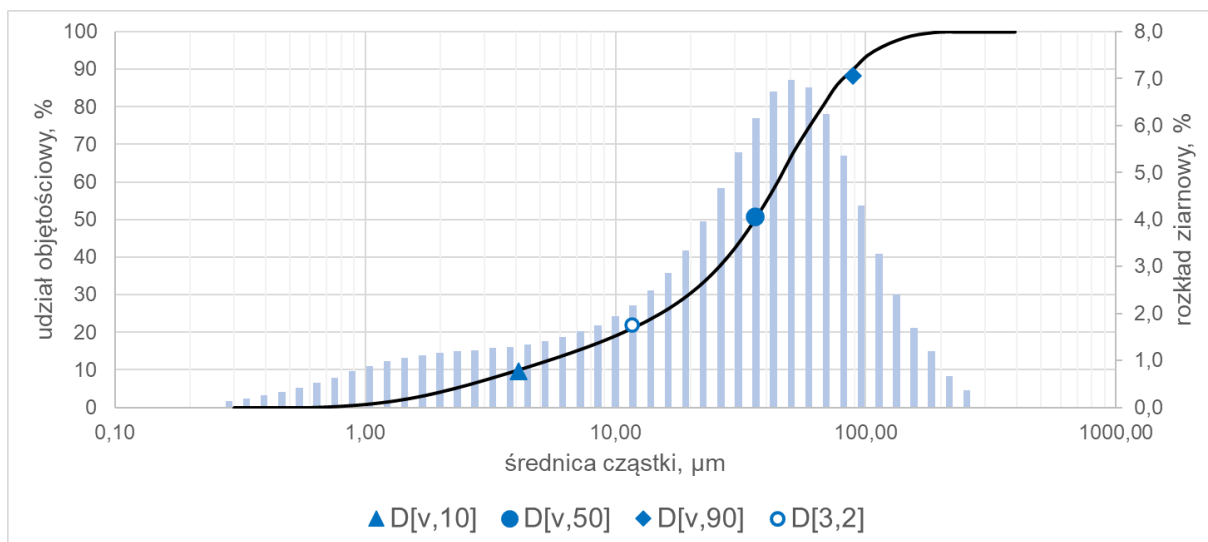
8.4.2 Parametry pyłowej warstwy filtracyjnej na obiekcie D

Obiekt D wyposażony jest w dwie jednostki kotłowe, za którymi zostały postawione dwa bliźniacze filtry workowe. W czasie testów D_d_1 oraz D_d_2 pracowano na nominalnym obciążeniu oraz sprawdzano różne wartości nastawy spadku ciśnienia, która załącza system czyszczenia worków.

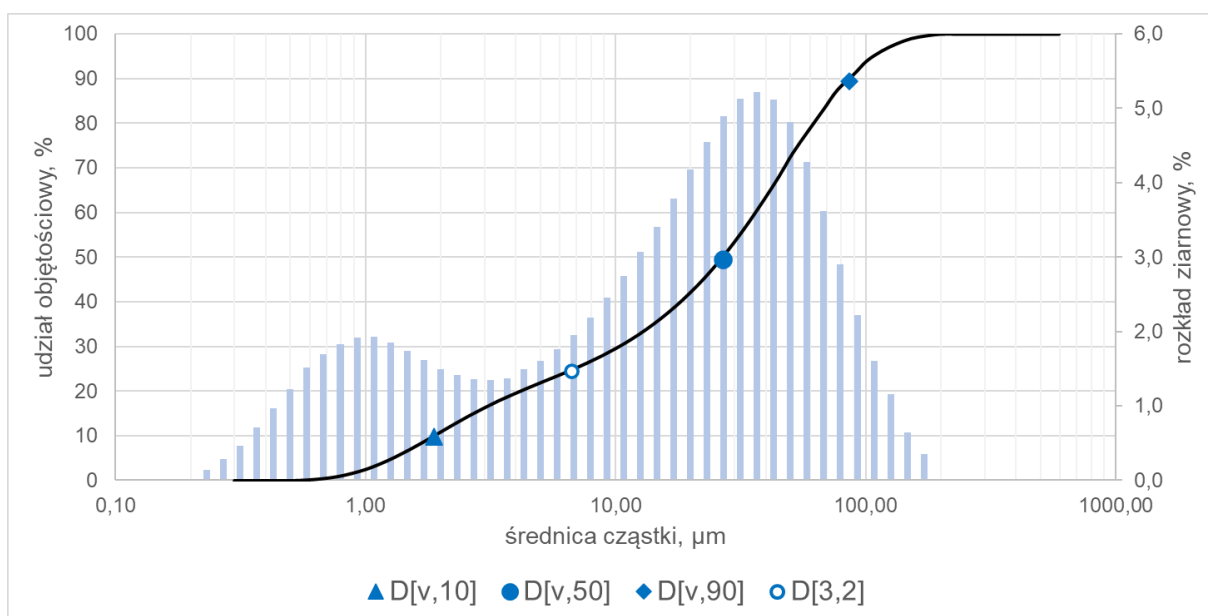
Sposób analizy zebranych danych na obiekcie D różnił się od analizy prowadzonej na obiekcie A, gdzie była możliwość oczyszczenia powierzchni filtracyjnych do maksymalnego, możliwego do uzyskania na pracującym obiekcie poziomu (praca z gazami spalinowym, które zostały oczyszczone z cząstek stałych popiołu lotnego, nie dozowano sorbentu do kanału spalin przed urządzeniem odpylającym, a także prowadzono intensywny proces czyszczenia worków w dwóch trybach). Po oczyszczeniu worków na obiekcie A rozpoczęto budowanie warstwy filtracyjnej, a także testowano różne sposoby oczyszczania powierzchni filtracyjnych w czasie jednoczesnego procesu filtracji – utrzymywano stałą wartość spadku ciśnienia oraz pozwalano na zmianę wartości spadku ciśnienia w zakresie dolnej i górnej wartości nastawy. Natomiast na obiekcie D system czyszczenia worków dla obu filtrów workowych pracował w jednym trybie w zależności od wartości różnicy ciśnień pomiędzy wlotem a wylotem do/z urządzenia.

Dodatkowo gazy spalinowe za kotłami na obiekcie D były zapyłone popiołem lotnym, gdzie nieprzereagowany sorbent stanowił poniżej 15% udziału masowego. Dlatego mierzone wartości emisji przed i za IOS jedynie weryfikowały czy w układzie znajduje się materiał zdolny do reakcji, w przeciwieństwie do obiektu A, gdzie równocześnie obecność nieprzereagowanego wapna hydratyzowanego oznaczała utworzenie warstwy filtracyjnej na powierzchni worków.

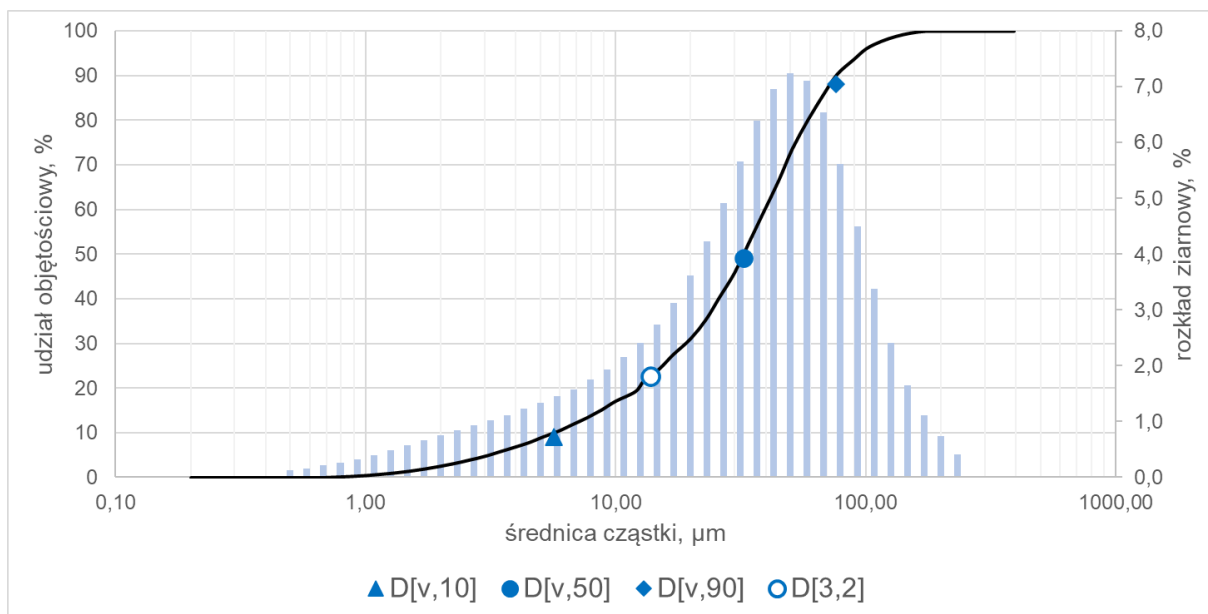
Do określenia średniej średnicy Sautera (symbol $D[3,2]$) dla cząstek tworzących złożę na powierzchni worków wykorzystano dane z analizy dyfrakcji laserowej próbek popiołów lotnych spod filtrów workowych oraz równanie (7). Na rysunku (Rysunek 124, Rysunek 126, Rysunek 125, Rysunek 127) przedstawiono przykładowy rozkład objętościowy oraz ziarnowy dla materiału spod filtra workowego oraz podawanych sorbentów dla obu obiektów, gdzie symbolem $D[v,10]$ oznaczono wartość średnicy która jest większa lub równa średnicom cząstek stanowiących 10% udziału objętościowego; $D[v,50]$ oznaczono wartość średnicy która jest większa lub równa średnicom cząstek stanowiących 50% udziału objętościowego; $D[v,90]$ oznaczono wartość średnicy która jest większa lub równa średnicom cząstek stanowiących 90% udziału objętościowego.



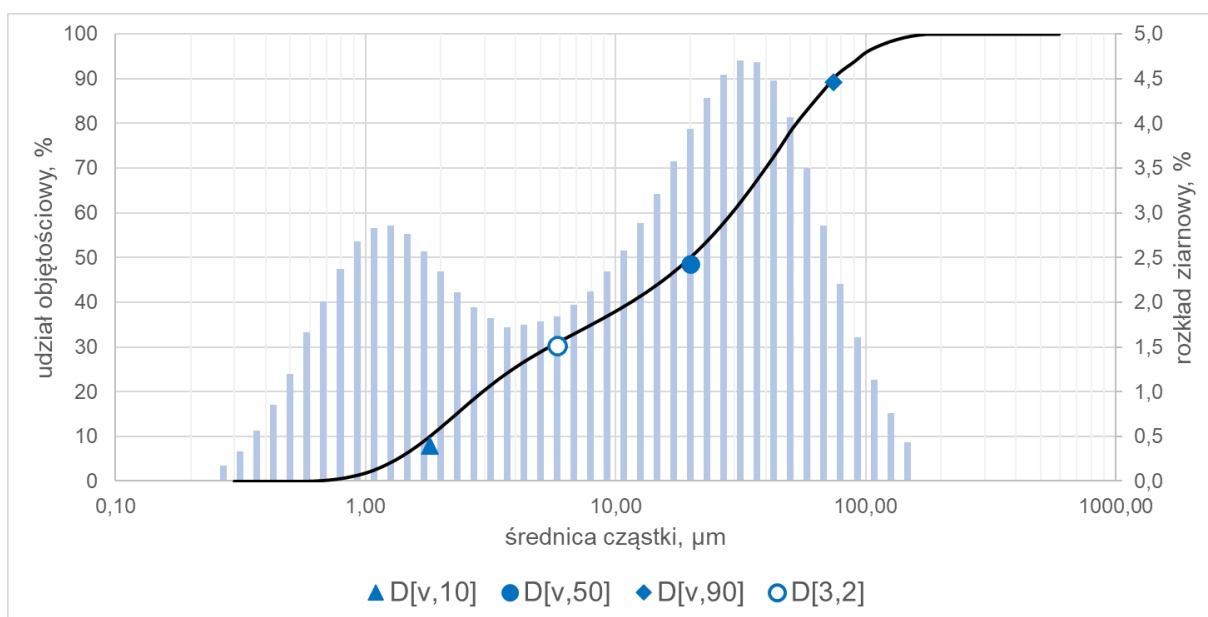
Rysunek 124 Rozkład objętościowy oraz ziarnowy cząstek materiału spod filtra workowego na obiekcie D_1. $D[v,10] = 4,105 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 36,003 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 88,821 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 11,626 \mu\text{m}$.



Rysunek 125 Rozkład objętościowy oraz ziarnowy cząstek sorbentu na obiekcie D_1. $D[v,10] = 1,884 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 26,788 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 85,978 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 6,670 \mu\text{m}$.



Rysunek 126 Rozkład objętościowy oraz ziarnowy cząstek materiału spod filtra workowego na obiekcie D_2. $D[v,10] = 5,681 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 32,541 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 76,400 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 13,773 \mu\text{m}$.



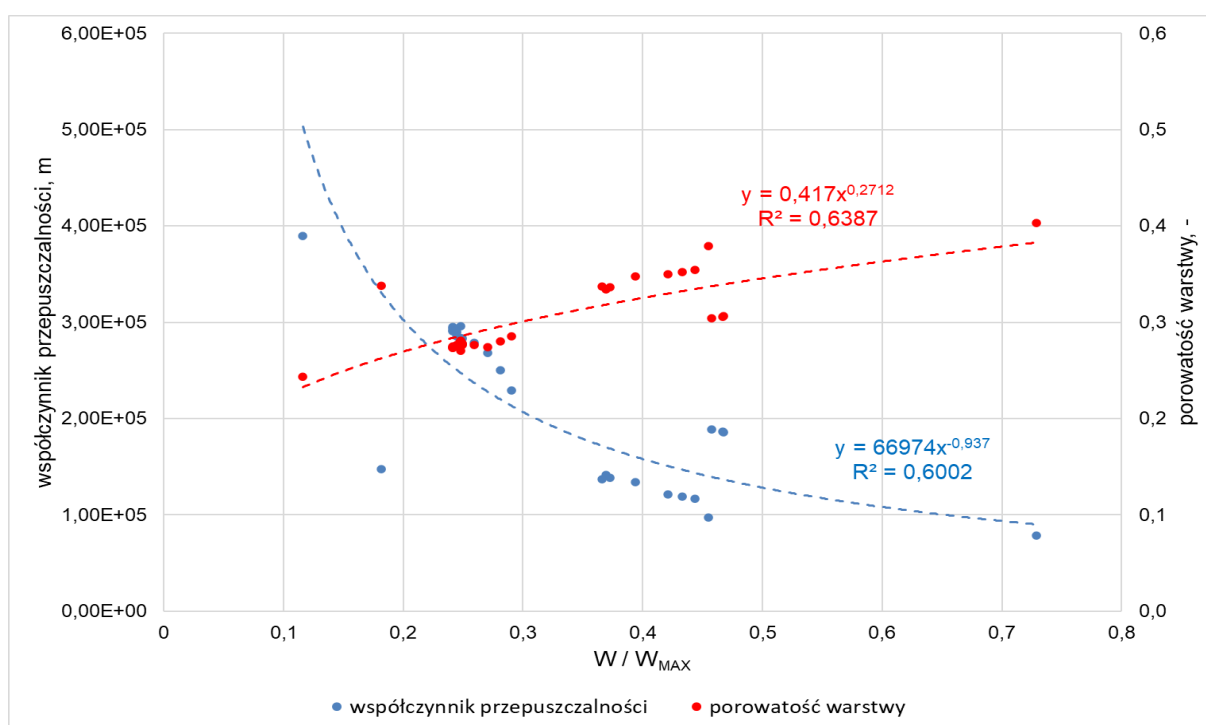
Rysunek 127 Rozkład objętościowy oraz ziarnowy cząstek sorbentu na obiekcie D_2. $D[v,10] = 1,809 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 19,865 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 74,403 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 5,862 \mu\text{m}$.

W czasie analizy wyznaczono maksymalną wartość masowego stężenia materiału stałego na powierzchni filtracyjnej na podstawie informacji o strumieniu dozowanego materiału reakcyjnego, obciążeniu przez popiół lotny gazów procesowych, a także strumieniu objętościowym przepływającym spalin. Dodatkowo na podstawie danych z jednostki sterowniczej systemu czyszczenia worków sprawdzono odstępy czasowe pomiędzy otwarciem poszczególnych zaworów wtryskujących sprężone powietrze. Ponieważ ostatecznie dane dla danego obszaru czasowego spisywano dopiero po osiągnięciu przez układ stanu ustalonego, okazało się, że występują stałe interwały czasowe pomiędzy poszczególnymi krokami procesu czyszczenia (otwierania zaworów). Na podstawie liczby zaworów oraz czasu pomiędzy ich otwarciem obliczono czas czyszczenia całego filtra workowego, czyli okresu czasowego wymaganego do oczyszczenia powierzchni wszystkich worków znajdujących się w odpylacu.

Ostatecznie czas czyszczeni filtra workowego pozwolił na obliczenie jak długo materiał stały znajduje się w układzie, na powierzchni worków.

Geometria filtra workowego, w tym aktywnej powierzchni filtracyjnej (powierzchni worków, w której obszarze nie występują szwy, dodatkowe warstwy materiału lub wzmocnienia) była dobrze znana, co po zmierzeniu strumienia objętościowego przepływających spalin pozwoliło na określenie prędkości filtracji. Z uwagi na wyposażenie każdego z przedziałów urządzenia odpylającego w pomiary zdalne różnicy ciśnień pomiędzy stroną zapyłoną a czystą uzyskano wartości spadku ciśnienia gazu w czasie przepływu przez warstwę filtracyjną utworzoną z cząstek stałych oraz przez tkaninę filtracyjną – worki. Ostatnim krokiem było skorzystanie z równania (18) z rozdziału 7.4 w celu obliczenia porowatości utworzonego na workach złoża (po wcześniejszym odjęciu spadku ciśnienia odpowiadającego czystej tkaninie filtracyjnej).

Poniżej przedstawiono końcową korelację pomiędzy porowatością oraz współczynnikiem przepuszczalności warstwy a masowym stężeniem materiału stałego na powierzchni filtracyjnej dla obiektu D (Rysunek 128).



Rysunek 128 Zależności pomiędzy parametrami złoża / pyłowej warstwy filtracyjnej a masowym stężeniem materiału na powierzchni worków, dla obiektu D.

9 Metodyka analizy parametrów kinetyki reakcji

W rozdziale opisano proces opracowania danych pozyskanych podczas prowadzenia testów z wykorzystaniem metody DSI na badanych obiektach. Podczas analizy zastosowano wzory, które umożliwiły zebranie i uporządkowanie parametrów kinetyki reakcji charakterystycznych dla stosowanej metody. Otrzymane wartości posłużyły w następnych etapach pracy do opracowania programu pozwalającego na określenie konsumpcji materiału reakcyjnego lub wartości emisji zanieczyszczeń na wylocie z instalacji.

9.1 Bilans zachowania masy

Wapno hydratyzowane reagowało z zanieczyszczeniami w czasie przepływu gazów spalinowych przez kanał spalin oraz w urządzeniu odpylającym, filtrze workowym. Do analizy podstawowych parametrów układu wykorzystano równanie zachowania masy opisane wzorem [92]:

$$\begin{aligned} &\text{strumień masy na wlocie} - \text{strumień masy na wylocie} \\ &= \text{zmiana masy układu} \end{aligned} \quad (23)$$

Równanie zachowania masy bazuje na zestawieniu wszystkich rozpoznanych procesów transportu masy, które zachodzą w danym układzie w zależności od przyjętej osłony bilansowej. Dla procesu reakcji pomiędzy sorbentem a kwasowymi gazami należy rozważyć zjawisko adwekcji, dyfuzji oraz samej reakcji.

Równanie reakcji, procesu sorpcji pomiędzy wodorotlenkiem wapnia a chlorowodorem lub ditlenkiem siarki, reprezentuje redukcję wartości stężenia gazów stanowiących zanieczyszczenie w analizowanym układzie. Ogólne równanie reakcji:

$$\text{reakcja (sorpcja)} = -r_{xn} = k C^n \quad (24)$$

Gdzie symbol k reprezentuje szybkość zachodzenia reakcji w układzie (w jednostce s^{-1}), a symbol C określa stężenie kwasowego gazu, który reaguje z sorbentem. Stężenie kwasowego gazu jest wyrażone jako liczba moli danej substancji (w tej pracy: chlorowodoru lub ditlenku siarki) na całkowitą objętość gazu przepływającego przez układ w warunkach rzeczywistych i jest podawane w jednostce $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Symbol n oznacza rząd reakcji i wynosi jeden (1) ponieważ analizowana w pracy reakcja jest I-rzędu.

Według danych literaturowych reakcja pomiędzy sorbentem wapniowym a chlorowodorem lub ditlenkiem siarki jest reakcją pierwszorzędową, gdzie stężenie sorbentu w układzie jest brane do potęgi zerowej, co oznacza, że we wzorze nie jest ono uwzględniane [26, 27, 50, 93, 94, 95, 96, 97, 98].

Kolejnym zjawiskiem uwzględnionym w analizie jest adwekcja. Adwekcja, zwana także konwekcją w zależności od mechanizmu generującego ruch płynu, jest transportem wywołanym ruchem płynu. Zjawisko polega na unoszeniu substancji przez przepływający płyn przy założeniu, że prędkość unoszonej substancji równa jest prędkości przepływającego płynu [99]. Równanie adwekcji można zapisać za pomocą wzoru:

$$\text{adwekcja} = (w_x, w_y, w_z) C \quad (25)$$

Gdzie przez symbolem w określono prędkość płynu w jednostce $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, a za pomocą indeksu dolnego sprecyzowano w jakim kierunku prędkość jest rozpatrywana.

Dla układu jednowymiarowego (1-D), gdzie zakłada się ruch płynu wywołanego adwekcją w jednym, określonym kierunku można zapisać równanie adwekcji poniższym wzorem:

$$\text{adwekcja (1 - D)} = (w_x) C \quad (26)$$

Ostatnim uwzględnionym zjawiskiem wpływającym na równanie zachowania masy dla omawianego przypadku jest zjawisko dyfuzji definiowane jako proces samorzutnego rozprzestrzeniania się cząsteczek lub energii w danym ośrodku (np. w gazie, cieczy lub ciele stałym), będący konsekwencją chaotycznych zderzeń cząsteczek. Proces dyfuzji zależy od wartości stężeń, to oznacza, że kierunek rozprzestrzeniania zachodzi od ośrodka o najwyższym stężeniu do ośrodka o najniższym stężeniu [100]. Równanie dyfuzji opisuje wzór:

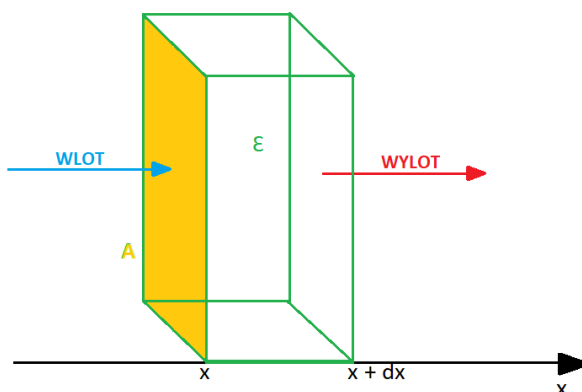
$$\text{dyfuzja} = -D \nabla C \quad (27)$$

Gdzie symbolem D oznaczono szybkość dyfuzji w jednostce $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a ∇ określa gradient wartości.

Proces dyfuzji w układzie jednowymiarowym (1-D) zapisano poniższym wzorem:

$$\text{dyfuzja (1-D)} = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (28)$$

Równanie zachowania masy w układzie jednowymiarowym (1-D) można zobrazować na podstawie poglądowego rysunku (Rysunek 129). Gdzie symbol A oznacza pole przekroju (jednostka m^2) obiektu przez który przepływa płyn, a symbol ε to porowatość obiektu, określająca stosunek objętości gazu do objętości całego obiektu.



Rysunek 129 Poglądowy rysunek równania zachowania masy (układ 1-D).

Korzystając z danych przedstawionych na rysunku (Rysunek 129) oraz powyżej opisanych zależności rozwinięto bazowe elementy równania zachowania masy przedstawione w równaniu (23). Masa substancji w układzie jest określana jako suma cząsteczek, które usunięto lub dodano do układu na skutek reakcji oraz cząsteczek zakumulowanych w analizowanym układzie, dlatego zmiana masy w układzie opisana jest za pomocą poniższego wzoru [92]:

zmiana masy układu

$$\begin{aligned} &= A \, dx \left(\varepsilon C(t + dt) - rxn(t + dt) \right) - A \, dx \left(\varepsilon C(t) - rxn(t) \right) \\ &= A \, dx \, \varepsilon \left(C(t + dt) - C(t) \right) - A \, dx \left(rxn(t + dt) - rxn(t) \right) \end{aligned} \quad (29)$$

Strumień masy na wlocie oraz na wylocie do/z układu jest sumą zjawiska adwekcji i dyfuzji [92]:

$$\text{strumień masy na wlocie} = A \, dt \left(w_x C(x) - \varepsilon D \left. \frac{dC}{dx} \right|_x \right) \quad (30)$$

$$\text{strumień masy na wylocie} = A \, dt \left(w_x C(x + dx) - \varepsilon D \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x+dx} \right) \quad (31)$$

Po przekształceniach i ustaleniu granicy ($\lim: dx, dt \rightarrow 0$) ostatecznie ogólne równanie zachowania masy przyjmuje poniższą postać (dla reakcji I-rzędu):

$$\varepsilon \frac{\delta C}{\delta t} = \varepsilon D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - w_x \frac{\delta C}{\delta x} - k C \quad (32)$$

Po wprowadzeniu dodatkowych założeń, wylistowanych jako równania od (33) do (35), można zmienić zapis równania (32) na formę bezwymiarową.

$$y = \frac{C}{C_{in}}, \quad C = y C_{in} \quad (33)$$

$$z = \frac{x}{L}, \quad x = z L \quad (34)$$

$$\tau = \frac{t}{t_L}, \quad t = \tau t_L, \quad t_L = \frac{L}{w_x} \quad (35)$$

$$N_{Pe} = \frac{w_x L}{D} \quad (36)$$

$$N_{Da} = k \frac{L}{w_x} \quad (37)$$

$$\varepsilon \frac{\delta C}{\delta \tau} = \frac{1}{N_{Pe}} \frac{\delta^2 y}{\delta z^2} - \frac{\delta y}{\delta z} - N_{Da} y \quad (38)$$

Gdzie C_{in} to stężenie danej substancji na wlocie do instalacji oczyszczania spalin (jednostka $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$), symbol L reprezentuje długość reaktora (jednostka m), a t_L jest czasem przepływu rozpatrywanego gazu przez reaktor (jednostka s). Dodatkowo wprowadzono bezwymiarowe liczby podobieństwa, liczbę Pecleta – N_{Pe} , określającą stosunek strumienia adwekcyjnego do strumienia dyfuzyjnego masy oraz liczbę Damkohlera – N_{Da} , czyli stosunek szybkości reakcji pomiędzy kwasowym gazem a sorbentem do szybkości adwekcji gazu przepływającego wzdłuż reaktora.

9.1.1 Kanał spalin

W metodzie DSI materiał reakcyjny zostaje wtrysnięty za pomocą lanc wtryskowych do kanału spalin, w którym zachodzi proces reakcji sorbentu z kwasowymi gazami. W opisywanym układzie kanał spalin jest traktowany jako reaktor o przepływie tłokowym (lub reaktor rurowy), gdzie wszystkie cząstki sorbetu przebywają w układzie ten sam okres czasowy i obserwowane jest stopniowe obniżanie stężenia materiału reakcyjnego zgodnie z kierunkiem przepływającego gazu. W reaktorze typu rurowego zakłada się brak występowania zjawiska akumulacji w układzie. Dodatkowo idealny reaktor o przepływie tłokowym cechuje się płaskim profilem prędkości, a składniki przepływającej mieszaniny są idealnie wymieszane, dlatego nie występuje zjawisko dyfuzji [101, 48].

W rzeczywistym układzie występuje przepływ turbulentny z uwagi na stosunkowo wysokie prędkości gazu w reaktorze – kanale spalin (kanał jest projektowany tak, aby gazy w warunkach nominalnych osiągały prędkość przepływu wynoszącą około 15m/s [10]). Profil prędkości przepływu turbulentnego jest stosunkowo jednorodny oprócz obszaru warstwy przyściennej, znajdującej się blisko ścianek kanału, gdzie występują wysokie wartości gradientu prędkości.

Charakterystyczną cechą przepływów turbulentnych jest wysokie wymieszanie składników przepływającego medium z uwagi na obecność wirów, co jest przyczyną ograniczenia występowania dyfuzji osiowej (w kierunku adwekcji). Potwierdzeniem także jest liczba Pecleta, której wartość jest znacznie większa niż jeden ($N_{Pe} \gg 1$) (dla dużych wartości liczby

Reynoldsa, $N_{Re} > 100\,000$, które są typowe dla rozpatrywanego układu), co oznacza dominujące znaczenie zjawiska adwekcji [102, 103].

Liczbę Pecleta można także wyznaczyć jako iloczyn liczby Reynoldsa, N_{Re} i liczby Schmidta, N_{Sc} :

$$N_{Pe} = N_{Re} N_{Sc} \quad (39)$$

$$N_{Re} = \frac{\rho w_x d_h}{\eta} \quad (40)$$

$$N_{Sc} = \frac{\eta}{\rho D} \quad (41)$$

Gdzie d_h oznacza zastępczą średnicę hydrauliczną (jednostka m), obliczaną dla kanałów prostokątnych za pomocą zależności $d_h = 4A/O$, w której A oznacza pole przekroju kanału (jednostka m^2), a O to obwód kanału (jednostka m). Prędkość gazów w przekroju opisano jako w (jednostka $m \cdot s^{-1}$), która obliczana jest z równania ciągłości (strumień objętościowy spalin = $A \cdot w$). Symbolami ρ i η oznaczono kolejno gęstość (jednostka $kg \cdot m^{-3}$) i lepkość dynamiczną spalin (jednostka $Pa \cdot s$). Wartość szybkości dyfuzji D (jednostka $m^2 \cdot s^{-1}$) została wyznaczona z równania na dyfuzję molekularną.

Współczynnik dyfuzji molekularnej, D_m reaktanta A (w obliczeniach SO_2 lub HCl) w gazie/spalinach (o symbolu G) otaczającym cząstkę stałą obliczono na podstawie metody opracowanej przez Fuller-Schettler-Giddings:

$$D_m = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_G} \right)^{\frac{1}{2}}}{P \left[\left(\sum \vartheta_i \right)_A^{\frac{1}{3}} + \left(\sum \vartheta_i \right)_G^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (42)$$

Gdzie symbolem T oznaczono temperaturę (jednostka Kelvin), P oznaczono wartość ciśnienia (jednostka atm), M_A i M_G to masa molowa odpowiednio czynnika A i G, a $(\sum \vartheta)_A$ i $(\sum \vartheta)_G$ to suma parametrów dyfuzji poszczególnych komponentów obu substancji. Wartości parametrów dyfuzji zostały przyjęte zgodnie z danymi literaturowymi [104].

Ostatecznie uwzględniając warunki panujące w kanale gazów spalinowych równanie zachowania masy obiera poniższą formę.

$$0 = - \frac{\delta y}{\delta z} - N_{Da} y \quad (43)$$

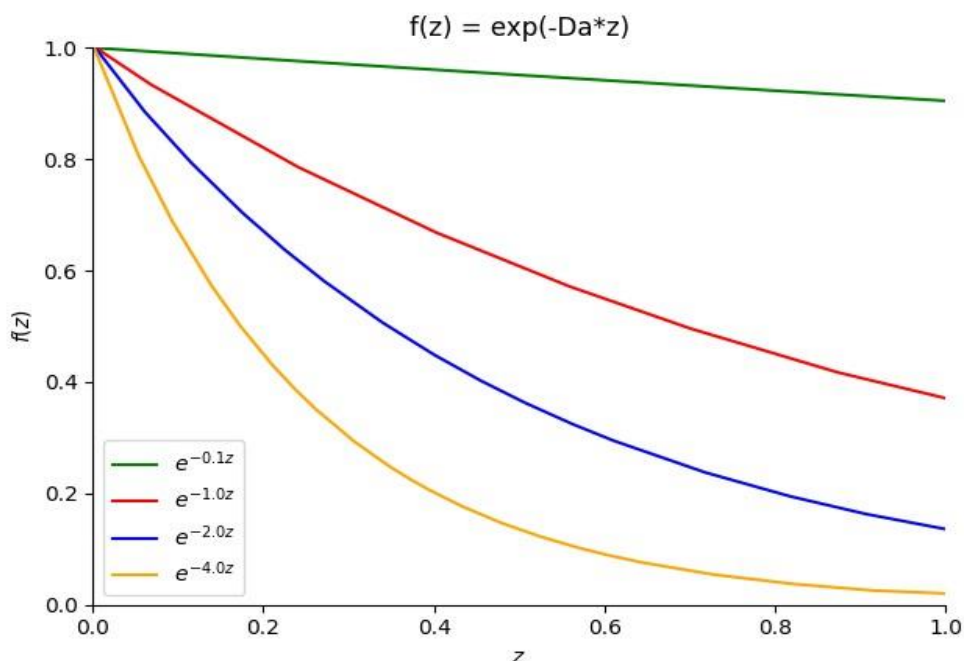
Dla warunków brzegowych:

$$y = 1 \text{ jeżeli } z = 0 \quad (44)$$

Funkcja opisująca zmianę stężenia kwasowego gazu w układzie:

$$y = e^{-N_{Da} \cdot z} \quad (45)$$

Wykres na poniższym rysunku (Rysunek 130) reprezentuje równanie (45) – obrazuje zmiany wartości stężenia analizowanej substancji podczas przepływu przez reaktor. Gdzie y jest stosunkiem pomiędzy wartością stężenia w analizowanym punkcie, C a wartością stężenia na wlocie do instalacji, C_{in} . Symbol z reprezentuje lokalizację analizowanego obszaru w odniesieniu do całkowitej długości reaktora, L . Wykres został sporządzony dla czterech różnych wartości liczby Damkohlera, przy założeniu stałej prędkości adwekcji oraz tej samej długości kanału spalin.



Rysunek 130 Wykres zmiany stężenia analizowanej substancji w układzie zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor przy różnych wartościach liczby Damkohlera.

Uzyskana forma równania dotycząca zmiany stężenia zanieczyszczenia wzdłuż przepływu przez reaktor jest zgodna z formą równania dla reaktora o przepływie tłokowym (jeżeli rozpatrywana reakcja jest I-rzędu). Dla założenia $x = L$ więc $z = 1$, $C = C_{out}$ więc $y = C_{out}/C_{in}$ oraz $N_{Da} = k \cdot t_L$ równanie (45) przybiera postać:

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = e^{-k \cdot t_L} \quad (46)$$

9.1.2 Warstwa pyłowa

Gazy procesowe obciążone pyłem lotnym pochodzącym z procesu spalania, ale także sorbentem wcześniej wtrysniętym do kanału spalin, przepływają przez powierzchnie filtracyjne, nazywane workami filtracyjnymi. Materiał stały niesiony przez spaliny zatrzymuje się na tkaninie tworząc złożę, natomiast gazy po odpyleniu przepływają dalej w kierunku komina przez wentylator wyciągowy spalin. Złożę utworzone z materiału pozostawionego na tkaninie filtracyjnej, jest porowate, a jego struktura jest uzależniona między innymi od prędkości gazu o kierunku prostopadłym do powierzchni filtracyjnej oraz zakumulowanego materiału. W tym rozdziale skupiono się głównie na aspektach powiązanych z reakcją sorbentu z kwasowymi zanieczyszczeniami, natomiast analiza oraz parametry procesu filtracji zostały zawarte w rozdziale 8.

Porównując procesy zachodzące w obu układach (kanał spalin – warstwa pyłowa) widać różnice w zakresie dominującego typu transportu masy. Gazy w filtrze workowym mają znacznie niższą prędkość, nawet po uwzględnieniu ograniczenia przepływu z uwagi na zalegający materiał. Niskie wartości liczby Reynoldsa warunkują niskie wartości liczby Pecleta, co ostatecznie wpływa na dominujący charakter zjawiska dyfuzji. Należy równocześnie podkreślić, że liczba Schmidta niezależnie czy proces jest prowadzony w kanale spalin czy w filtrze workowym jest taka sama, ponieważ nie uległy zmianie wartości temperatury, ciśnienia oraz główne parametry składu gazów procesowych (czyli: O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O).

W równaniu zachowania masy dla filtra workowego zamiast prędkości oznaczonej symbolem w_x jest wprowadzona prędkość filtracji, opisana symbolem A/C (z ang. Air-to-Cloth Ratio), czyli prędkość w kierunku prostopadłym (zgodnym z osią x) do powierzchni filtracyjnej, wyznaczana z równania:

$$(A/C) = \frac{Q}{A_f} \quad (47)$$

Gdzie Q oznacza strumień objętościowy gazów spalinowych (jednostka $m^3 \cdot s^{-1}$) a A_f to całkowite pole powierzchni filtracyjnej (jednostka m^2).

W celu wyznaczenia liczby Reynoldsa, która później zostanie wykorzystana do obliczenia liczby Pecelta, należy określić prędkość gazu pomiędzy cząstkami materiału stałego, w_i które tworzą złożę, a także wyliczyć zastępczą średnicę hydrauliczną złoża, $d_{h,bed}$:

$$w_i = \frac{(A/C)}{\varepsilon_{bed}} \quad (48)$$

$$d_{h,bed} = 2 \frac{V_{bed} \varepsilon_{bed}}{V_{bed} (1 - \varepsilon_{bed}) \frac{A_p}{V_p}} \quad (49)$$

$$N_{Re} = \frac{d_p (A/C) \rho}{3\eta (1 - \varepsilon_{bed})} \quad (50)$$

Symbolem ε_{bed} oznaczono porowatość złoża obliczaną na podstawie równania (18) z rozdziału 7. Objętość złoża to V_{bed} , a A_p i V_p to odpowiednio pole powierzchni i objętość cząstki o średniej średnicy sautera, d_p (równanie (19)). Wymiary cząstek tworzących złożę zostały podane w rozdziale 8.

Liczbę Pecleta dla złoża obliczono za pomocą równania opracowanego na podstawie empirycznych korelacji [105]:

$$N_{Pe} = \left[\frac{0,7 D_m}{L_{dust\ cake} w_i} + \frac{d_p}{L_{dust\ cake}} \frac{\varepsilon_{bed}}{0,18 + 0,008 N_{Re}^{0,59}} \right]^{-1} \quad (51)$$

Gdzie symbolem $L_{dust\ cake}$ oznaczono wysokość złoża, obliczaną na podstawie równania (21) z rozdziału 7.

Ponieważ gaz ciągle przepływają przez filtr workowy, pyłowa warstwa filtracyjna została uznana za reaktor ze złożem stałym, z przepływem ciągłym fazy gazowej. Dlatego w równaniu zachowania masy człon reprezentujący zjawisko akumulacji dla składników gazowych został wyzerowany (praca układu w warunkach ustalonych), a samo równanie zostało zapisane:

$$0 = \frac{1}{N_{Pe}} \frac{\delta^2 y}{\delta z^2} - \frac{\delta y}{\delta z} - N_{Da} y \quad (52)$$

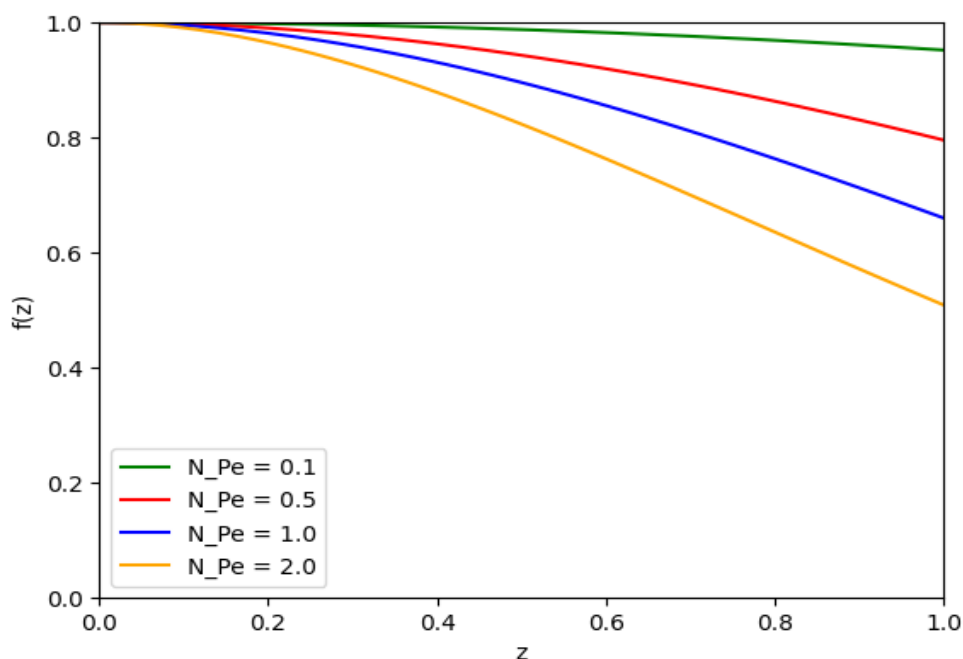
Dla warunków brzegowych:

$$y = 1 \text{ jeżeli } z = 0 \quad (53)$$

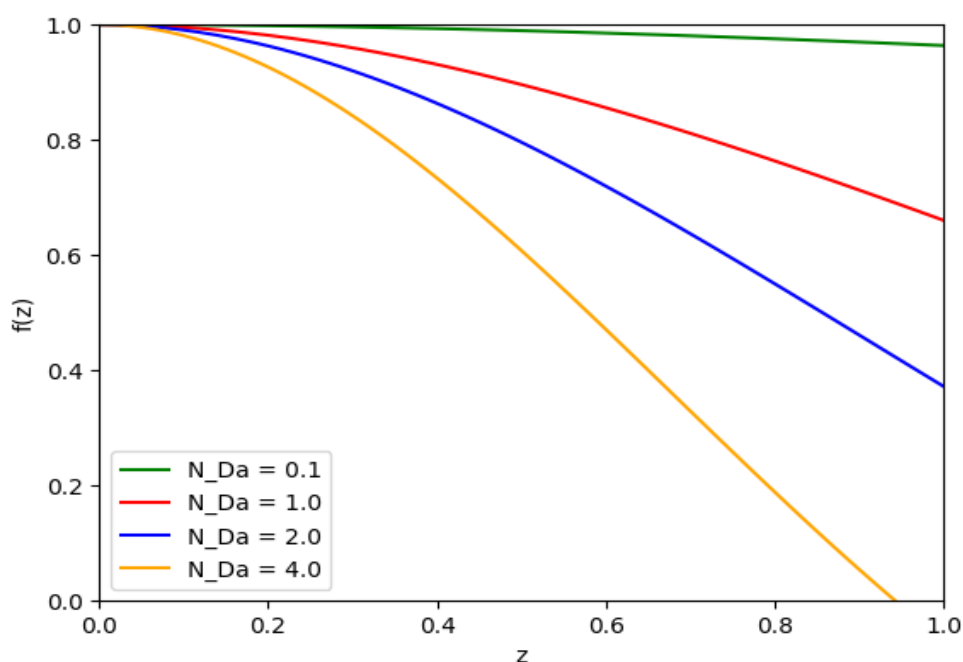
$$\left. \frac{\delta y}{\delta z} \right|_{z=1} = 0 \quad (54)$$

W celu przedstawienia przykładowych wyników naniesiono opracowaną zależność na wykresy obrazujące zmiany wartości stężenia analizowanej substancji podczas przepływu przez reaktor. Gdzie y jest stosunkiem pomiędzy wartością stężenia na wylocie z instalacji, C_{out} a wartością stężenia na wlocie do instalacji, C_{in} . Symbol z reprezentuje lokalizację analizowanego obszaru

w odniesieniu do całkowitej długości reaktora, $L_{dust\ cake}$. Wykres na rysunku (Rysunek 131) reprezentuje zależność dla stałej wartości liczby Damkohlera przy zmiennych wartościach liczby Pecleta. Natomiast kolejny wykres, przedstawiony na rysunku (Rysunek 132), obrazuje zależność przy założeniu zmiennych wartości liczby Damkohlera, ale stałej wartości liczby Pecleta.



Rysunek 131 Wykres zmiany stężenia analizowanej substancji w układzie zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor przy różnych wartościach liczby Pecleta oraz stałej wartości liczby Damkohlera ($N_{Da} = 1,0$).



Rysunek 132 Wykres zmiany stężenia analizowanej substancji w układzie zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor przy stałych wartościach liczby Pecleta ($N_{Pe} = 1,0$) oraz zmiennej wartości liczby Damkohlera.

9.2 Bilans zachowania energii

Na podstawie wzoru bilansu masy, do dalszej analizy wprowadzono bilans energii, uwzględniając ciepło doprowadzane, zużywane lub wytwarzane w badanym procesie. Typowy bilans cieplny uwzględnia następujące elementy:

- ciepło niesione przez substraty i produkty reakcji,
- ciepło pobierane lub generowane w wyniku przemian chemicznych (reakcja chemiczna) i/lub fizycznych (proces parowania, skraplania, itp.),
- ciepło pobierane lub dostarczane przez substancje nie biorące bezpośrednio udziału w procesie (np. wymienniki ciepła z medium znajdującym się w oddzielnej, szczelnej przestrzeni, co nie pozwala na wymieszanie z analizowanym czynnikiem),
- straty ciepła do środowiska zewnętrznego [106].

Na potrzeby analizy badanych obiegów należy przeanalizować każdą z powyższych pozycji w celu weryfikacji, czy powinna zostać uwzględniona.

Założono, że analizowane układy są adiabatyczne, czyli nie występuje wymiana ciepła pomiędzy badanymi ośrodkami a środowiskiem zewnętrznym. W rzeczywistości na badanych obiektach gazy procesowe przepływają przez izolowane kanały spalin (zalecany współczynnik izolacji to $150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1}$), dlatego wymiana ciepła pomiędzy gazem a otoczeniem jest nieznaczna (zmiana temperatury $< 5^\circ\text{C}$, co dla obiektów przemysłowych zazwyczaj jest pomijalnie niską wartością).

Głównym procesem wymiany energii w badanych układach jest występowanie wymienników ciepła na drodze gazów spalinowych. Czynnikiem ten występuje dla obiektów, na których testowano dozowanie suchego sorbentu do drugiego ciągu kotła, przed podgrzewaczami powietrza (rurowymi lub obrotowymi).

Problematiczną pozycją jest proces reakcji. Reakcja wapna hydratyzowanego z chlorowodorem, ditlenkiem siarki lub fluorowodorem jest reakcją egzotermiczną [28, 31], co oznacza, że w jej wyniku generowane jest ciepło. Jednak ewentualny wzrost temperatury będzie niewielki, praktycznie niemożliwy do wykrycia przez przemysłową aparaturę pomiarową, ze względu na stosunkowo niskie stężenie kwaśnych zanieczyszczeń w spalinach ($< 1\%$). Ostatecznie postanowiono uwzględnić zmiany energii w następstwie reakcji chemicznej.

Proces obliczeniowy jest prowadzony przy założeniu występowania stanu ustalonego, dlatego dla reaktora, który cechuje się ciągłym przepływem fazy gazowej, akumulacja zarówno masy, jak i energii wynosi zero.

Na podstawie powyższych informacji wzór (32) przyjmuje następującą postać [101]:

$$0 = \gamma_{\text{axial}} \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} - \gamma_{\text{radial}} \left(\frac{\delta T}{\delta r^2} + \frac{1}{r} \frac{\delta T}{\delta r} \right) - \frac{\rho w_x C_p}{M_G} \frac{\delta T}{\delta x} - k C (-\Delta H_{\text{RXN}}) - \frac{U A_{\text{HEX}} (T - T_c)}{A_{\text{reaktor}} \delta x} \quad (55)$$

Gdzie, A_{HEX} oznacza pole powierzchni wymiennika ciepła (w jednostce m^2), U oznacza współczynnik przenikania ciepła (w jednostce $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) do powietrza, które w opisywanym układzie jest czynnikiem chłodniejszym, pobierającym ciepło. Zamiast współczynnika dyspersji osiowej zastosowano osiowy współczynnik przewodzenia ciepła γ_{axial} (w jednostce $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Dodatkowo, ze względu na wymianę ciepła, w równaniu zachowania masy powinien zostać uwzględniony współczynnik dyspersji promieniowej, a w równaniu zachowania energii — radiacyjny współczynnik przewodzenia ciepła γ_{radial} (w jednostce $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Z uwagi na odbiór ciepła powstają gradienty temperaturowe, czyli obszary o wyższych lub niższych wartościach temperatur, co naturalnie wywołuje ruchy cząsteczek.

Ostatnim i najważniejszymi symbolami w podanym wzorze są T i T_c , które oznaczają odpowiednio temperaturę analizowanego medium oraz temperaturę czynnika przepływającego „po drugiej stronie” wymiennika ciepła. Obie wartości są w funkcji długości reaktora.

Wzór dla reaktora jako kanału spalin może zostać uproszczony poprzez usunięcie członu dyfuzji/przewodzenia ciepła, ponieważ zgodnie z informacjami z poprzedniego podrozdziału występuje przepływ turbulentny i głównie dominuje zjawisko adwekcji. Przepływ turbulentny charakteryzuje się intensywnym mieszaniem, które sprawia, że różnice temperatur i stężeń wzdłuż przekroju poprzecznego kanału są wyrównywane na tyle skutecznie, że przewodzenie ciepła (dyfuzja termiczna) i dyfuzja molekularna (w przypadku transportu masy) stają się mniej istotne w porównaniu do transportu adwekcyjnego.

Ostatecznie dla reaktora jako kanału spalin z wymiennikiem ciepła równanie zachowania energii ma następującą formę:

$$0 = \frac{\rho w_x C_p}{M_G} \frac{\delta T}{\delta x} - k C (-\Delta H_{RXN}) - \frac{U A_{HEX}}{A_{reaktor}} \frac{(T - T_c)}{\delta x} \quad (56)$$

Natomiast dla reaktora jako kanału spalin, bez wymiennika ciepła, równanie przyjmuje uproszczoną formę:

$$0 = \frac{\rho w_x C_p}{M_G} \frac{\delta T}{\delta x} - k C (-\Delta H_{RXN}) \quad (57)$$

W reaktorze jako warstwie pyłowej, czyli w filtrze workowym, nie występuje celowa wymiana ciepła np. z uwagi na zabudowanie w układzie wymiennika ciepła. Dodatkowo, zgodnie z założeniami, analizowany układ jest adiabatyczny, urządzenie odpylające jest zaizolowane, a ewentualna strata energii do otoczenia jest pomijalnie niska. Równanie zachowania energii wygląda następująco:

$$0 = \gamma_{axial} \frac{\delta^2 T}{\delta x^2} - \frac{\rho w_x C_p}{M_G} \frac{\delta T}{\delta x} - k C (-\Delta H_{RXN}) \quad (58)$$

W reaktorze ze złożem stałym, w tej pracy reprezentowanym przez pyłową warstwę filtracyjną, przepływ nie jest idealnie tłokowy; występuje mieszanie, które powoduje, że cząstki płynu mogą przemieszczać się zarówno w przód, jak i w tył względem kierunku głównego przepływu. Zjawisko to sprawia, że cząsteczki zanieczyszczeń lub ciepło są rozpraszane wzdłuż osi reaktora, zamiast być transportowane tylko w jednym kierunku z tą samą prędkością. Z uwagi na opisane warunki człon odpowiadający dyspersji osiowej i osiowemu przewodzeniu ciepła musi zostać uwzględniony.

9.3 Analiza cząstki sorbentu w procesie reakcji

W poniższym rozdziale opisano proces zmian jaki zachodzi w pojedynczej cząstce sorbentu o strukturze porowatej. Pojedyncza cząstka sorbentu zbudowana jest z ziaren, a przestrzeń pomiędzy ziarnami tworzy puste przestrzenie odzwierciedlające pory cząstki. W modelu ziarnowym zakłada się, że każde ziarno sorbentu przereagowuje niezależnie od pozostałych ziaren, dlatego istotne jest ustalenie pola powierzchni jak i całkowitej objętości wszystkich ziaren znajdujących się w układzie.

9.3.1 Objętość wszystkich ziaren w układzie

Przestrzeń w reaktorze wypełniona jest gazem oraz cząstkami stałymi, które dzielą się na cząstki sorbentu charakteryzujące się możliwością reagowania z kwasowymi gazami, a także na cząstki materiału inertnego, czyli cząstki popiołu lotnego oraz cząstki produktów poreakcyjnych. W opisywanym modelu założono, że produkt poreakcyjny staje się materiałem niereaktywnym w stosunku do kwasowych gazów.

Równania pozwalające na wyznaczenie objętości wszystkich ziaren znajdujących się w układzie:

$$V_{\text{reaktor}} = V_{\text{gaz}} + V_{\text{materiał stały}} \quad (59)$$

$$V_{\text{materiał stały}} = V_{\text{materiał inertny}} + V_{\text{sorbent}} \quad (60)$$

$$V_{\text{materiał inertny}} = V_{\text{popiół lotny}} + V_{\text{produkty poreakcyjne}} + V_{\text{zanieczyszczenia sorbentu}} \quad (61)$$

$$r_g = \frac{3}{\rho_s S_{\text{BET}}} \quad (62)$$

$$V_p = V_g n_g + V_{\text{pory}} \quad (63)$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_{\text{pory}}}{V_p} \quad (64)$$

$$V_p = \frac{V_g n_g}{1 - \varepsilon_p} \quad (65)$$

$$V_{\text{sorbent}} = V_p n_p \quad (66)$$

$$V_{\text{materiał stały}} = \frac{V_{\text{sorbent}}}{1 - \varepsilon_{\text{ms}}} \quad (67)$$

$$V_{\text{reaktor}} = \frac{V_{\text{materiał stały}}}{1 - \varepsilon_{\text{bed}}} \quad (68)$$

$$V_{\text{reaktor}} = \frac{V_g n_g n_p}{(1 - \varepsilon_p)(1 - \varepsilon_{\text{ms}})(1 - \varepsilon_{\text{bed}})} \quad (69)$$

Gdzie symbolem V oznaczono objętości (jednostka m^3) a indeksami dolnymi sprecyzowano jakie substancje/przestrzenie zostały opisane. W przypadku zastosowania pojedynczych liter w indeksie dolnym p oznacza pojedynczą cząstkę sorbentu, a g oznacza pojedyncze ziarno. Symbol S_{BET} to powierzchnia właściwa sorbentu (jednostka $\text{m}^2 \cdot \text{kg}$), a ρ_s oznacza gęstość właściwą sorbentu (jednostka $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). We wzorach wykorzystano także porowatości: porowatość złoża/reaktora – ε_{bed} , porowatość materiału stałego – ε_{ms} , porowatość cząstek sorbentu – ε_p . Obliczono także liczbę cząstek sorbentu w układzie n_p oraz liczbę ziaren w jednej cząstce sorbentu n_g .

9.3.2 Współczynnik pola powierzchni do objętości wszystkich ziaren w układzie

Proces sorpcji zachodzi na powierzchni nieprzereagowanego sorbentu, w modelu ziarnowym na powierzchni ziarna, które nie uległo przereagowaniu. Po wtrysnięciu sorbentu do układu jego stężenie ulega zmianie, tzn. zmniejszeniu im dłużej cząstki stałego materiału reakcyjnego przebywają w układzie. W celu wyznaczenia wymiarów rdzenia, na którym zachodzi proces reakcji chemicznej, czyli promienia nieprzereagowanego ziarna, r_c najpierw należy określić współczynnik przereagowania sorbentu, X_S .

$$X_S = \frac{(N_{\text{in}} - N_{\text{out}}) \cdot b}{N_{S_{\text{in}}}} \quad (70)$$

Współczynnik przereagowania sorbentu to zależność pomiędzy masą molową przereagowanego sorbentu lub iloczynem współczynnika stechiometrycznego, b i różnicy pomiędzy wartością molową zanieczyszczenia kwasowego na wlocie, N_{in} i wylocie, N_{out} do/z instalacji oczyszczania spalin, do początkowej masy molowej sorbentu znajdującego się w układzie $N_{S_{\text{in}}}$.

Promień nieprzereagowanego ziarna sorbentu można wyznaczyć na podstawie wzorów dla modelu ziarnowego [48]:

$$1 - X_S = \frac{\text{objętość nieprzereagowanych rdzeni ziaren}}{\text{objętość wszystkich ziaren}} \quad (71)$$

$$1 - X_S = \frac{\frac{4}{3} \pi r_c^3 n_g n_p}{\frac{4}{3} \pi r_g^3 n_g n_g} = \frac{r_c}{r_g} \quad (72)$$

$$r_c = (1 - X_S)^{\frac{1}{3}} r_g \quad (73)$$

Wzór określający powierzchnię, na której może zajść reakcja chemiczna w układzie (reaktorze):

$$A_{\text{sorbent}} = A_c n_g n_p \quad (74)$$

Gdzie A_c to pole powierzchni pojedynczego nieprzereagowanego ziarna.

Kolejnym istotnym wzorem wykorzystanym w dalszym etapie obliczeń jest pole powierzchni wszystkich ziaren zdolnych do reakcji (nieprzereagowanych) w odniesieniu do całkowitej objętości wszystkich ziaren sorbentu, które znajdują się w układzie:

$$S_{\text{total}} = \frac{A_{\text{sorbent}}}{V_{\text{reaktor}}} = \frac{A_c}{V_g} (1 - \varepsilon_p)(1 - \varepsilon_{ms})(1 - \varepsilon_{bed}) \quad (75)$$

9.3.3 Główny współczynnik szybkości reakcji

W modelu ziarnowym reakcja chemiczna ziarna reagenta z reaktantem gazowym jest analizowana indywidualnie, według modelu kurczącego się nieprzereagowanego rdzenia. Modelowany proces opisywany jest przez pięć (5) głównych kroków, jednak w przypadku reakcji nieodwracalnych w modelowaniu uwzględnia się tylko trzy kroki:

- Krok nr 1. Transport masy – gazowy reaktant A dyfunduje przez zewnętrzną cienką warstwę, która otacza całą cząstkę stałą, a następnie dyfunduje w głąb cząstki sorbentu przez jej pory.
- Krok nr 2. Dyfuzja przez produkt poreakcyjny – dyfuzja substratu gazowego A przez warstwę produktu poreakcyjnego, pod którą znajduje się nieprzereagowany materiał, czyli rdzeń.
- Krok nr 3. Reakcja chemiczna – reakcja pomiędzy reaktantem a reagentem (gazem a cząstką stałą) na powierzchni rdzenia.

Całkowity współczynnik szybkości reakcji jest sumą poszczególnych współczynników: współczynnika szybkości transportu przez zewnętrzną warstwę i pory cząstki, współczynnika szybkości dyfuzji przez produkty poreakcyjne oraz współczynnika szybkości reakcji chemicznej. Im wyższa wartość poszczególnego współczynnika szybkości danego procesu (a mniejsza wartość współczynnika oporu) tym czas zachodzenia analizowanego zjawiska trwa krócej, a w efekcie w mniejszym stopniu wpływa na całkowitą kinetykę reakcji. W celu określenia jaki proces jest kluczowy w danych warunkach (wymaga najdłuższego okresu czasowego) należy rozważyć każdy z opisanych kroków.

Stężenie gazowych reaktantów wewnątrz cząstki opisywane jest w ramach przybliżenia stanu pseudo-stałego. Założenie to wynika z proporcji między gęstościami molowymi ciała stałego i gazu, dlatego zmiana średnicy rdzenia (efekt reakcji) jest około 1000 razy mniejsza niż prędkość dyfuzji (współczynnik dyfuzji podzielony przez odległość). Dodatkowo zgodnie z równaniami od (1) do (4) (z rozdziału 1.3.2) dyfuzja w cząstce wapna hydratyzowanego

w czasie reakcji z kwasowymi gazami jest ekwiwalentna, co oznacza, że dyfuzja gazowego reaktanta i produktu jest jednakowa i równomierna w całej cząstce.

W modelu struktura ciała stałego jest makroskopowo jednolita i nie podlega wpływowi reakcji. Wpływ oporu dyfuzyjnego w warstwie produktu wokół pojedynczego ziarna jest pomijany ze względu na bardzo drobne wymiary ziarna.

9.3.3.1 Transport masy

Transport masowy gazowego reaktanta zachodzi pod wpływem występujących gradientów stężenia pomiędzy zewnętrzną powierzchnią cząstki sorbentu, a przepływającym gazem. Cząsteczka gazu substancji A dyfunduje z przepływającego płynu (otaczającego cząstkę stałą) w kierunku zewnętrznej powierzchni cząstki stałej przez warstwę graniczną, a następnie cząsteczka gazu dyfunduje wewnątrz cząstki stałej w jej głąb przez pory. Zewnętrzny transport masy zależy od powierzchni zewnętrznej cząstki sorbentu oraz zmian koncentracji w warstwie otaczającej. Dodatkowo do procesu modelowania tego zjawiska założono, że warstwa zewnętrzna okalająca cząstkę reagenta jest na tyle wąska, że pozwala na zaniedbanie możliwości akumulacji cząsteczek gazu substancji A [107].

Szybkość procesu transportu masowego reaktanta, $dN_A \cdot dt^{-1}$ (w jednostce $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) w zewnętrznej warstwie i porach jest określana równaniem:

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi R_p^2 k_g (C_g - C_p) \quad (76)$$

Gdzie k_g , jest współczynnikiem przenoszenia/transportu masy (jednostka $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) a $(C_g - C_p)$ różnica stężenia kwasowego gazu (jednostka $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) pomiędzy otoczeniem (gazami spalinowymi) a zewnętrzną powierzchnią cząstki sorbentu. Promień cząstki sorbentu został zapisany jako R_p (jednostka m).

W celu wyznaczenia współczynnika transportu masy wykorzystano w obliczeniach równanie dla liczby Sherwooda - N_{Sh} .

$$N_{Sh} = \frac{k_g 2R_p}{D_{EFF}} \quad (77)$$

Gdzie symbol D_{EFF} oznacza współczynnik dyfuzji. Liczba Sherwooda jest obliczana na podstawie równania opracowanego przez Froessling [48] na podstawie danych eksperymentalnych dotyczących parowania kropli.

$$N_{Sh} = 2 + 0.6 N_{Re}^{1/2} N_{Sc}^{1/3} \quad (78)$$

Podczas wyznaczania liczby Sherwooda pomija się udział przepływu lepkiego w procesie transportu masy w porach.

Współczynnik dyfuzji reaktanta kwasowego gazu przez warstwę zewnętrzną określany jest jako współczynnik dyfuzji molekularnej, D_m (równanie 41) czyli szybkość dyfundowania danej substancji gazowej w gazie otaczającym. Natomiast współczynnik dyfuzji przez pory oprócz dyfuzji molekularnej z uwagi na losową geometrie porów musi uwzględniać także dyfuzję Knudseną, D_K gdzie średnia droga swobodna dyfundujących cząstek ograniczana jest poprzez zderzenia ze ściankami porów. Wartość współczynnika dyfuzji Knudseny jest obliczana na podstawie równania z modelu zapyłonego gazu (z ang. dusty gas model) opisanego przez Mason i Malinauskas [108].

$$D_K = \frac{4}{3} \left(\frac{8 R_{gaz} T}{\pi M_A} \right)^{1/2} K_0 \quad (79)$$

$$K_0 = \left[\frac{128}{9} n_{g/p} r_g^2 \left(1 + \frac{\pi}{8} \right) \right]^{-1} \quad (80)$$

$$n_{g/p} = \frac{3(1 - \varepsilon_p)}{4\pi r_g^3} \quad (81)$$

Gdzie R_{gaz} to uniwersalna stała gazowa, symbol K_0 jest parametrem strukturalnym wyrażonym w jednostce długości, a $n_{g/p}$ oznacza liczbę ziaren przypadającą na jednostkę objętości cząstki sorbentu.

Całkowity współczynnik efektywnej dyfuzji (z ang. effective diffusion) jest obliczany za pomocą poniższego równia:

$$D_{EFF} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (82)$$

Gdzie τ oznacza krętość ośrodka porowatego (z ang. tortuosity), która wyznaczana jest na podstawie zależności opracowanej przez Millinton i Quirk:

$$\tau = \tau_0 \tau_{S_g} = \varepsilon_s^{1/3} S_g^{7/3} \quad (83)$$

Autorzy oznaczyli krętość ośrodka porowatego jako iloczyn krętości spowodowanej strukturą ośrodka porowatego, τ_0 oraz krętością w wyniku częściowego nasycenia, τ_{S_g} . W ośrodku ciała stałe – gaz pory ośrodka porowatego (cząstki sorbentu) są wypełnione całkowicie gazem. Dlatego symbol S_g oznaczający właśnie nasycenie gazem dla rozpatrywanych warunków wynosi 1 [109].

9.3.3.2 Dyfuzja przez produkty poreakcyjne

Kolejnym krokiem reakcji jest dyfuzja cząsteczki gazowego reaktanta A przez warstwę produktu poreakcyjnego w kierunku nieprzereagowanego rdzenia, na którego powierzchni zachodzi reakcja chemiczna.

Równanie zachowania masy dla warstwy produktów poreakcyjnych przy założeniu stanu pseudo-ustalonego (wartość szybkości dyfuzji jest znacznie większa niż wartość szybkości kurczenia rdzenia – założenie w równaniu braku reakcji; stała wartość wymiarów rdzenia sorbentu podczas przepływu cząstek gazowych przez warstwę produktów – założenie braku akumulacji w cząstce) i występowaniu równej co do liczby moli dyfuzji gazowych substratów i produktów w obu kierunkach.

$$0 = \frac{1}{R^2} \frac{\delta}{\delta R} \left(-D_s \frac{\delta C}{\delta R} R^2 \right) \quad (84)$$

Gdzie D_s oznacza współczynnik dyfuzji przez warstwę produktów poreakcyjnych (jednostka $m^2 \cdot s^{-1}$).

Szybkość procesu dyfuzji reaktanta, $dN_A \cdot dt^{-1}$ przez warstwę produktów poreakcyjnych jest określana równaniem:

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi D_s \frac{(C_p - C_c) R_p R}{R_p - R} \quad (85)$$

Korzystając z równania (64), szybkość procesu dyfuzji przez warstwę produktów poreakcyjnych można ostatecznie zapisać:

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi D_s \frac{(C_p - C_c) R_p r}{r_g - r} \quad (86)$$

9.3.3.3 Równanie reakcji chemicznej

Kolejnym opisywanym zjawiskiem jest reakcja chemiczna na powierzchni rdzenia, a szybkość procesu reakcji chemicznej pomiędzy reagentem a reaktantem, $dN_A \cdot dt^{-1}$ opisano równaniem:

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi r^2 n_g k_c C_c \quad (87)$$

Gdzie k_c oznacza współczynnik szybkości reakcji chemicznej (jednostka $m \cdot s^{-1}$).

Ponieważ efektem reakcji chemicznej jest zmiana wymiarów dostępnego rdzenia sorbentu, to szybkość procesu reakcji chemicznej pomiędzy reagentem a reaktantem w odniesieniu do zmiany liczby dostępnych moli sorbentu można zapisać:

$$N_S = V_c n_g \frac{\rho_s}{M_s} \quad (88)$$

$$\frac{dN_S}{dt} = 4\pi r^2 n_g \frac{\rho_s}{M_s} \frac{dr}{dt} \quad (89)$$

Gdzie symbolem V_c oznaczono objętość pojedynczego rdzenia (jednostka m^3), a M_s to masa molowa sorbentu w jednostce $g \cdot mol^{-1}$.

9.3.3.4 Główny współczynnik szybkości reakcji

Jeżeli wszystkie kroki reakcji zostaną uwzględnione to wzór na główny współczynnik szybkości reakcji, k_{total} w jednostce $m \cdot s^{-1}$ można zapisać równaniem:

$$k_{total} = \frac{1}{\frac{r^2 n_g}{k_g R_p^2} + \frac{(r_g - r) n_g}{D_s R_p} + \frac{1}{k_c}} \quad (90)$$

Zależność pomiędzy współczynnikiem szybkości reakcji, k w jednostce s^{-1} wyznaczonym w równaniu (24) a współczynnikiem szybkości reakcji, k_{total} z równania (90)(91):

$$k = k_{total} S_{total} = k_{total} \frac{A_{sorbent}}{V_{reaktor}} \quad (91)$$

9.3.4 Identyfikacja dominującego zjawiska

Podczas reakcji równocześnie zachodzi zmiana liczby moli kwasowych gazów i moli sorbentu, przy uwzględnieniu wartości współczynników stechiometrycznych reakcji. Opisaną zależność można zapisać równaniem:

$$\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dN_S}{dt} \quad (92)$$

Następnym krokiem jest podstawienie właściwego równania określającego zmianę molowej masy kwasowych gazów.

9.3.4.1 Reakcja chemiczna

Zakładając, że reakcja chemiczna jest procesem, który limituje czas całkowitej reakcji, równanie (92) może zostać zapisane:

$$-4\pi r^2 n_g k_c C = -\frac{1}{b} 4\pi r^2 n_g \frac{\rho_s}{M_s} \frac{dr}{dt} \quad (93)$$

Po skróceniu i uporządkowaniu równanie należy dwustronnie scałkować:

$$\int_0^t C dt = \int_{r_c}^{r_g} \frac{\rho_s}{M_s b k_c} dr \quad (94)$$

$$\int_0^t C dt = \frac{\rho_s r_g}{M_s b k_c} \left[1 - \frac{r_c}{r_g} \right] \quad (95)$$

Uwzględniając zależność z równania (72), ostatecznie równanie przyjmuje postać:

$$y = \left[1 - (1 - X_S)^{1/3} \right] \quad (96)$$

$$ax = \beta \int_0^t C dt \quad (97)$$

Znalezienie wartości a czyli β pozwala na znalezienie stałej szybkości reakcji chemicznej.

9.3.4.2 Dyfuzja przez warstwę produktów poreakcyjnych

Proces postępowania jest analogiczny jak w punkcie 9.3.4.1 tego podrozdziału. Zakładając, że dyfuzja przez warstwę produktów poreakcyjnych jest procesem, który limituje czas całkowitej reakcji, równanie (92) może zostać zapisane:

$$-4\pi D_s \frac{C R_p r}{r_g - r} = -\frac{1}{b} 4\pi r^2 n_g \frac{\rho_s}{M_s} \frac{dr}{dt} \quad (98)$$

Po skróceniu, wykorzystaniu wzoru (65) i uporządkowaniu równanie należy dwustronnie scałkować:

$$\int_0^t C dt = \frac{\rho_s R_p^2 (1 - \varepsilon_p)}{M_s b D_s} \int_{r_c}^{r_g} \frac{r(r_g - r)}{r_g^3} dr \quad (99)$$

$$\int_0^t C dt = \frac{\rho_s R_p^2 (1 - \varepsilon_p)}{6 M_s b D_s} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_g} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_g} \right)^3 \right] \quad (100)$$

Uwzględniając zależność z równania (72), ostatecznie równanie przyjmuje postać:

$$\beta \int_0^t C dt = \left[1 - 3(1 - X_S)^{2/3} + 2(1 - X_S) \right] \quad (101)$$

$$\beta = \frac{6 M_s b D_s}{\rho_s R_p^2 (1 - \varepsilon_p)} \quad (102)$$

Następnie należy sporządzić wykres przy założeniu:

$$y = \left[1 - 3(1 - X_S)^{2/3} + 2(1 - X_S) \right] \quad (103)$$

$$ax = \beta \int_0^t C dt \quad (104)$$

Znalezienie wartości a czyli β pozwala na znalezienie stałej dyfuzji przez warstwę produktów poreakcyjnych.

9.3.4.3 Transport masy

Zakładając, że transport masy zewnątrz i przez pory cząstki sorbentu jest procesem, który limituje czas całkowitej reakcji, równanie (92) może zostać zapisane:

$$-4\pi R_p^2 k_g C = -\frac{1}{b} 4\pi r^2 n_g \frac{\rho_s}{M_s} \frac{dr}{dt} \quad (105)$$

Po skróceniu, wykorzystaniu wzoru (65) i uporządkowaniu równanie należy dwustronnie scałkować:

$$\int_0^t C dt = \frac{\rho_s R_p (1 - \varepsilon_p)}{M_s b k_g} \int_{r_c}^{r_g} \frac{r^2}{r_g^3} dr \quad (106)$$

$$\int_0^t C dt = \frac{\rho_s R_p (1 - \varepsilon_p)}{3M_s b k_g} \left[1 - \left(\frac{r_c}{r_g} \right)^3 \right] \quad (107)$$

Uwzględniając zależność z równania (72), ostatecznie równanie przyjmuje postać:

$$\beta \int_0^t C dt = X_s \quad (108)$$

$$\beta = \frac{3M_s b k_g}{\rho_s R_p (1 - \varepsilon_p)} \quad (109)$$

Następnie należy sporządzić wykres przy założeniu:

$$y = X_s \quad (110)$$

$$x = \beta \int_0^t C dt \quad (111)$$

Znalezienie wartości a czyli β pozwala na znalezienie stałej szybkości transportu masy.

10 Parametry kinetyki reakcji

W poniższym rozdziale opisano wyniki z analizy parametrów kinetyki reakcji pomiędzy wapnem hydratyzowanym a kwasowymi gazami (SO_2 i HCl). Proces wychwytu zanieczyszczeń z gazów spalinowych zachodził w kanale spalin oraz na złożu w postaci warstwy filtracyjnej na powierzchni worków zawieszonych w filtrze workowym.

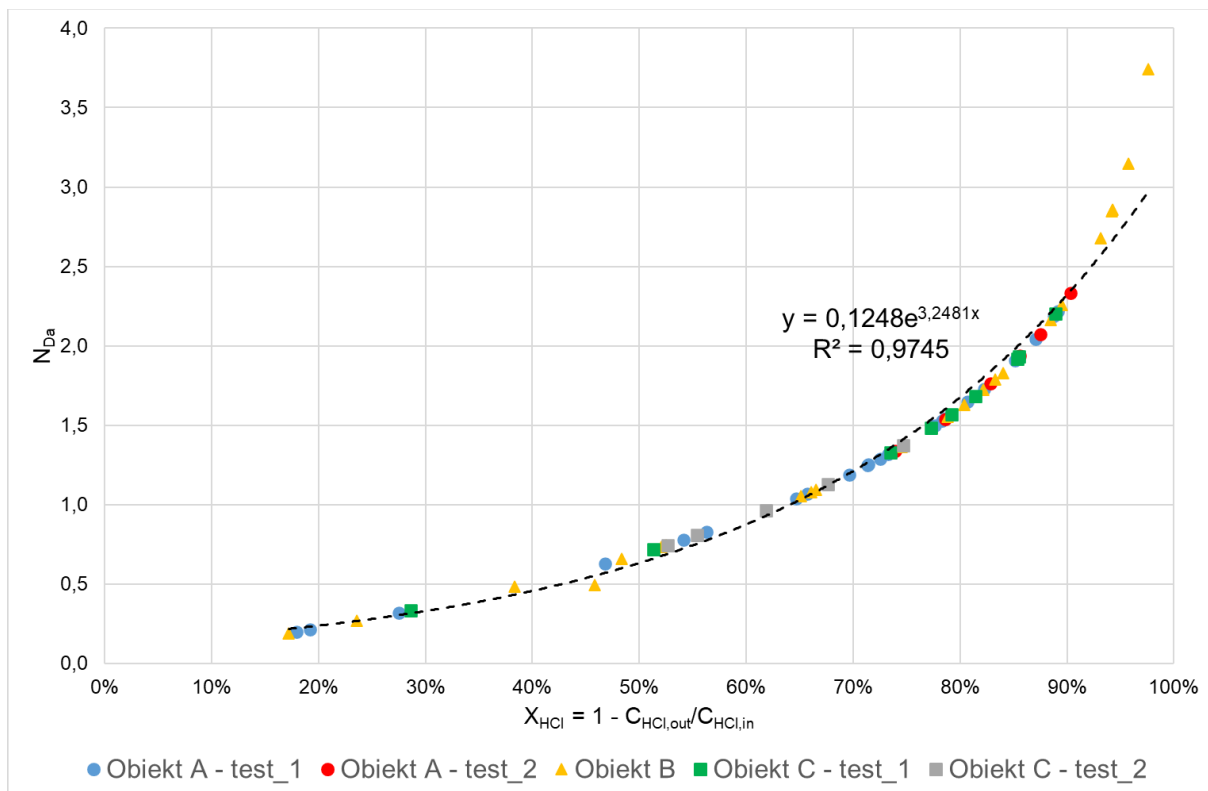
10.1 Reaktor

10.1.1 Kanał spalin

Podczas analizy reaktora jako kanału spalin głównie skoncentrowano się na reakcji chlorowodoru z wapnem hydratyzowanym, ponieważ zauważono, że występuje silna zależność pomiędzy procentową redukcją HCl z gazów spalinowych a efektywnością usuwania SO_2 , co opisano w rozdziale 6.1. Występowanie korelacji pomiędzy gazami pozwala na estymację emisji ditlenku siarki bez prowadzenia analiz i obliczeń jak dla chlorowodoru.

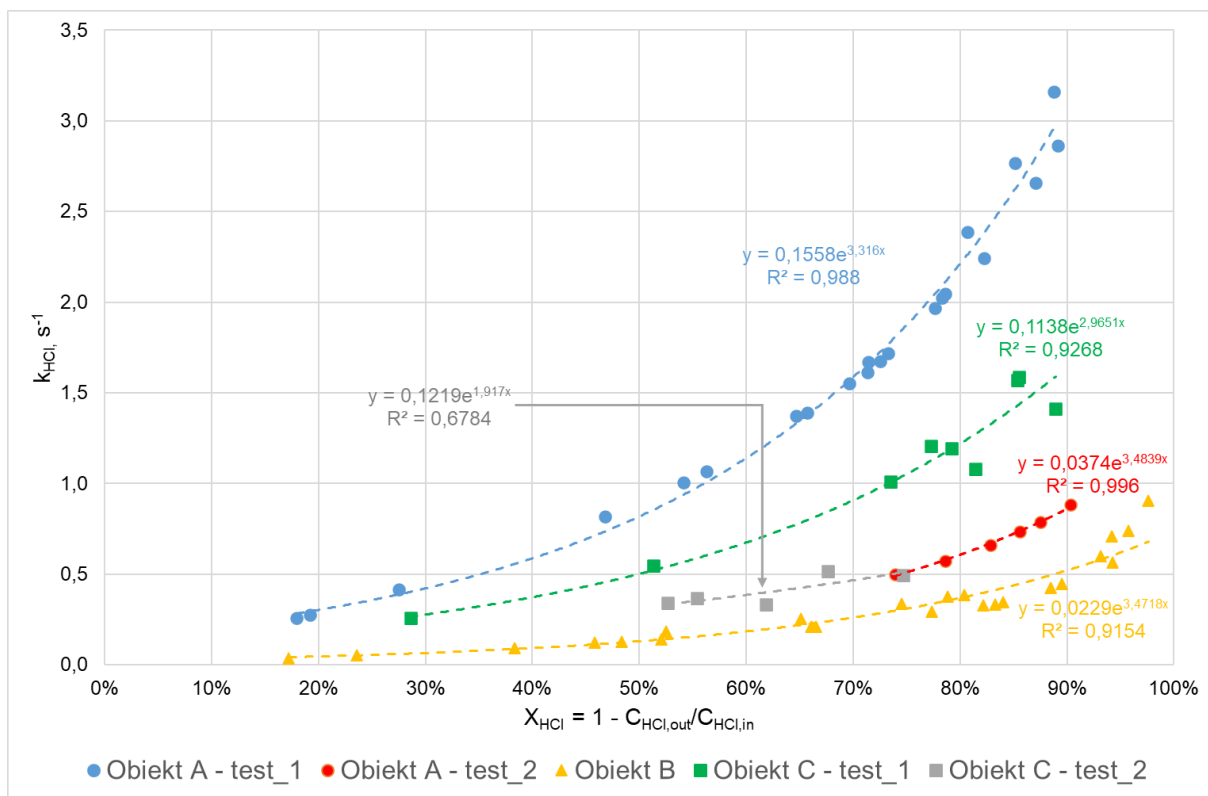
Proces obliczeniowy podzielono na dwa etapy, w pierwszej części obliczenia wykonano przy założeniu warunków izotermicznych. Natomiast w drugim etapie założono, że układ jest jedynie adiabatyczny (brak wymiany ciepła i masy z otoczeniem), natomiast występują zmiany temperatury z uwagi na zachodzące reakcje oraz ewentualny odbiór ciepła przez powietrze przepływające przez zabudowany w układzie podgrzewacz powietrza.

Na podstawie równania (46), (37) i (35) z rozdziału 9.1, dla każdego z punktów pomiarowych, obliczono liczbę Damkohlera. Poniżej na rysunku (Rysunek 133) przedstawiono wszystkie uzyskane wyniki w zależności od gazowego stopnia redukcji, X_{HCl} . Zestawienie danych umożliwia określenie liczby Damkohlera w zależności od wymaganego stopnia redukcji kwasowego zanieczyszczenia ze spalin, co w następnej kolejności pozwala na poznanie pozostałych parametrów reakcji.

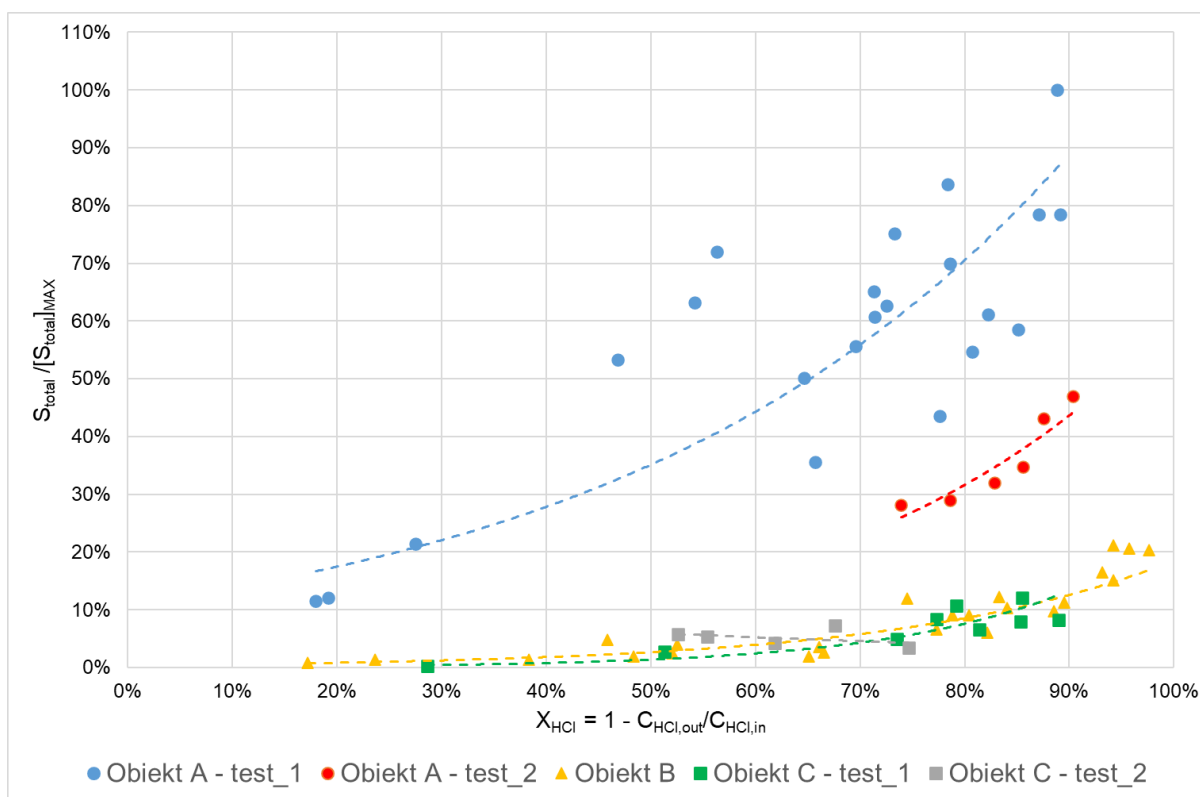


Rysunek 133 Wartości liczby Damkohlera w zależności od wymaganej redukcji kwasowego zanieczyszczenia dla wszystkich badanych obiektów w konfiguracji DSI i ESP.

Na dalszym etapie analizy liczbę Damkohlera podzielono przez całkowity czas przebywania cząstek sorbentu w układzie (uzyskując współczynnik szybkości reakcji – równanie (35) i (37)). Poniżej przedstawiono wyniki na wykresie (Rysunek 134). Ewidentnie widać silną zależność współczynnika szybkości reakcji, k (w jednostce s^{-1}) od stopnia redukcji zanieczyszczenia gazowego. Jednak każdy z obiektów cechuje się inną charakterystyką, co jest wynikiem różnych temperatur w których zachodzi reakcja (porównanie wyników z obiektu A w czasie testu 1 i testu 2, w czasie testu 1 dozowano sorbent do kanału spalin za kotłem, natomiast w czasie testu 2 przed podgrzewaczem powietrza), a także różnych wartości stężeń zanieczyszczeń gazowych w miejscu dozowania sorbentu (porównanie wyników z obiektu A test 1 z wynikami z obiektu C test 1, gdzie w obu przypadkach sorbenty były dozowane do kanału spalin za kotłem, czyli warunki temperaturowe były podobne, natomiast na obiekcie C zarejestrowano znacznie wyższe bazowe emisje HCl niż na obiekcie A). Według równania Arrheniusa im wyższa temperatura, w której zachodzi reakcja to współczynnik szybkości reakcji także jest wyższy, dzięki temu reakcja w wyższych temperaturach powinna zachodzić szybciej. Dodatkowo im większe stężenie chlorowodoru tym większe prawdopodobieństwo zetknięcia cząstek sorbentu z cząsteczkami zanieczyszczeń, co skutkuje także wyższą wartością współczynnika szybkości reakcji. Biorąc pod uwagę powyższe informacje wartości na wykresie mogą wydawać się niezgodne z opisywanym zjawiskiem fizycznym. Natomiast uwzględniając fakt, że na ostateczną wartość współczynnika szybkości reakcji ma także wpływ współczynnik powierzchni cząstek sorbentu zdolnych do reakcji w stosunku do objętości wszystkich cząstek sorbentu znajdujących się w układzie w momencie wtrysku, S_{total} (w jednostce m^{-1}) (według równania (75)), można wyciągnąć wniosek, że współczynnik S_{total} na obiekcie A w czasie testu 1 był znacznie wyższy niż w czasie pozostałych testów (tak samo S_{total} dla obiektu C w czasie testu 1 był wyższy niż w czasie testu 2, itp.), co równocześnie oznacza niższy stopień przereagowania sorbentu oraz/lub większy strumień dozowanego sorbentu w stosunku do wartości stężeń zanieczyszczenia. Powyżej opisane rozważania zostały potwierdzone poprzez wykreślenie zależności współczynnika S_{total} i stopnia redukcji HCl, X_{HCl} co przedstawiono na rysunku (Rysunek 135). Ponieważ współczynnik S_{total} został obliczony według wzoru (75) z rozdziału 9.3.2 (przy uwzględnieniu równań (62), (69) i (74)), jego ostateczna wartość zależy także od powierzchni właściwej sorbentu (wyznaczonej na podstawie metody BET – badania opisane w rozdziale 4.5), która powoduje fluktuacje wartości analizowanego parametru (w zależności od typu stosowanego sorbentu w czasie testów).



Rysunek 134 Wartości współczynnika szybkości reakcji k , (w jednostce s^{-1}) w zależności od wymaganej redukcji kwasowego zanieczyszczenia dla wszystkich badanych obiektów w konfiguracji DSI i ESP.



Rysunek 135 Wartości współczynnika S_{total} , (w jednostce m^{-1}) w zależności od wymaganej redukcji kwasowego zanieczyszczenia dla wszystkich badanych obiektów w konfiguracji DSI i ESP.

W celu ustalenia jaka jest wartość współczynnika szybkości reakcji k_{total} , ale w jednostce $m \cdot s^{-1}$, teoretycznie wystarczy podzielić współczynnik k (w jednostce s^{-1}) przez współczynnik S_{total} . Jednak należy uwzględnić fakt, że wartość współczynnika S_{total} jest uzależniona od stopnia przereagowania sorbentu, który zmienia się w czasie postępowania reakcji. Wartości podanego współczynnika S_{total} na wykresie (Rysunek 135) zostały podane tylko w celu informacyjnym i nie mogą być wzięte bezpośrednio do procesu obliczeniowego, ponieważ odnoszą się tylko do momentu zakończenia reakcji. Jeżeli wartość współczynnika k zostałaby bezpośrednio podzielona przez wyliczony pod koniec reakcji współczynnik S_{total} to wartość współczynnika k_{total} mogłaby być za wysoka poprzez brak uwzględnienia faktu, że na samym początku procesu wartości stężenia zanieczyszczenia oraz udziały dostępnych do reakcji cząstek sorbentu są najwyższe.

Ponieważ nie można bezpośrednio obliczyć współczynnika szybkości reakcji k_{total} z wcześniej wyznaczonych wartości opracowano program, który umożliwia znalezienie szukanych parametrów przy równoczesnym wykorzystaniu numerycznych metod pozwalających na obliczenie równań różniczkowych (np. metoda Rungego-Kutty 4 rzędu) oraz iteracyjnym poszukiwaniu wartości, które pozwolą na otrzymanie wartości emisji zbieżnych z wartościami mierzonymi.

W programie współczynnik S_{total} zapisano w innej formie, łatwiejszej do zaimplementowania w czasie obliczeń (na podstawie równań (73), (88), (65), (66), (67), (68)):

$$S_{total} = \frac{A_{sorbent}}{V_{reaktor}} = \frac{3(1 - X_S)^{\frac{2}{3}}}{r_g} \frac{C_{S,in} M_S}{\rho_S 1000} \quad (112)$$

$$S_{total} = \frac{3 \left(\frac{C_S}{C_{S,in}} \right)^{\frac{2}{3}}}{r_g} \frac{C_{S,in} M_S}{\rho_S 1000} \quad (113)$$

Gdzie C_S i $C_{S, in}$ to stężenie sorbentu w analizowanym momencie i na wlocie do układu (w jednostce $mol \cdot m^{-3}$), natomiast pozostałe symbole zostały opisane we wcześniejszych rozdziałach.

Ostatecznie równanie szybkości reakcji, które posłużyło do wyliczenia zamiany stężenia sorbentu i kwasowego zanieczyszczenia na wylocie z układu, przybrało następującą postać:

$$\frac{dC_A}{dt} = - C_A k_{total} S_{total} \quad (114)$$

$$\frac{dC_A}{dt} = - C_A k_{total} \frac{3 \left(\frac{C_S}{C_{S,in}} \right)^{\frac{2}{3}}}{r_g} \frac{C_{S,in} M_S}{\rho_S 1000} \quad (115)$$

Z programu obliczono wartości współczynnika szybkości reakcji, k_{total} . A następnie w celu ustalenia wartości energii aktywacji, przeprowadzono obliczenia na podstawie przekształconego wzoru Arrheniusa:

$$\ln \left(\frac{k_{total,2}}{k_{total,1}} \right) = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (116)$$

Innym sposobem na znalezienie wartości energii aktywacji jest wykreślenie zależności pomiędzy logarytmem naturalnym k_{total} a wartością temperatury (w postaci $1/T$). A następnie wyznaczenie współczynnika kierunkowego, który równocześnie będzie równy $-E_a/R$, co pozwoli na wyznaczenie energii aktywacji, E_a .

Do procesu obliczeń wytypowano przypadki, w których proces redukcji chlorowodoru zachodził w podobnych warunkach, tzn. wartości stężeń chlorowodoru i sorbentu na wlocie do reaktora (w lokalizacji dozowania sorbentu) były takie same, natomiast wartości temperatur w jakich zachodziły reakcje były różne. Pomimo dużej liczby zebranych danych (sumarycznie 63 punkty) znalezienie przypadków spełniających wszystkie wyszczególnione kryteria nie było łatwe, przyczyną były, już wcześniej wspomniane, różnice w zakresie parametrów w jakich zachodził proces usuwania kwasowych gazów. Jeżeli stężenie HCl było na wlocie do obu układów na tym samym poziomie, to najczęściej stosowano więcej sorbentu na obiekcie, w którym była niższa temperatura, aby osiągnąć te same poziomy emisji co na obiekcie, gdzie reakcja zachodziła w wyższych temperaturach. Ostatecznie do analizy wybrano 3 pary punktów. Poniżej w tabeli (Tabela 19) zaprezentowano dane jak i wyniki z procesu obliczeń:

Tabela 19 Obliczenia energii aktywacji

	para nr 1		para nr 2		para nr 3	
k_{total}, ms^{-1}	0,01048	0,02150	0,01077	0,02199	0,00911	0,01956
T, K	421,4	587,8	421,4	595,9	421,4	589,7
$E_a, J \cdot mol^{-1}$	8 886		8 532		9 370	
$A, m \cdot s^{-1}$	0,132		0,123		0,132	

Podane w tej pracy wartości energii aktywacji są zbliżone do wcześniej podawanych przez innych badaczy (Tabela 20), jednak znajdują się bliżej dolnego przedziału raportowanego zakresu. Prawdopodobną przyczyną jest sposób prowadzenia badań. Opisanie w literaturze dane są uzyskiwane na podstawie testów laboratoryjnych, które zazwyczaj są przeprowadzone z wykorzystaniem nieruchomego złoża, gdzie nie występuje mieszanie gazów z cząstkami sorbentu. Dodatkowo w literaturze nie ma podawanych jednoznacznych informacji na temat porowatości badanego złoża, tzn. czy złoże zostało „luźno” usypane, czy lekko „ubite”, co może powodować zmniejszenie pustych przestrzeni pomiędzy cząstkami i pogorszoną dystrybucję gazu pomiędzy materiałem stałym. Natomiast w opisaniej pracy cząstki sorbentu zostają zawieszone w strudze przepływającego gazu, dzięki temu materiał reakcyjny może reagować całą swoją powierzchnią, co wpływa na poprawę procesu reakcji skutkując niższą obliczeniową wartością energii aktywacji.

Tabela 20 Wartość energii aktywacji dla reakcji sorbentu wapniowego z chlorowodorem. Dane literaturowe.

Sorbent wapniowy	Energia aktywacji	Dominujące zjawisko	Autor
Ca(OH) ₂	Reakcja chemiczna: 12,1 ÷ 13,2 kJ·mol ⁻¹ Dyfuzja: 73,5 ÷ 73,9 kJ·mol ⁻¹ Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 38,8 kJ·mol ⁻¹	Dyfuzja przez produkty poreakcyjne	[32]
Ca(OH) ₂	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 10 ÷ 15 kJ·mol ⁻¹	Dyfuzja przez produkty poreakcyjne	[26]
Ca(OH) ₂	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 19 kJ·mol ⁻¹	Na początku redukcja chemiczna a później	[51]

		dyfuzja przez produkty poreakcyjne	
CaO	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 22 kJ·mol ⁻¹	Dyfuzja przez produkty poreakcyjne	[110]
CaO	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 28,1 kJ·mol ⁻¹	Dyfuzja przez produkty poreakcyjne	[27]
CaO	Reakcja chemiczna: 45 kJ·mol ⁻¹ Dyfuzja: 37 kJ·mol ⁻¹		[93]

Na dalszym etapie usunięto założenie, że układ jest izotermiczny i wprowadzono do programu wzór pozwalający na obliczenie zmiany temperatury układu, wzór (56) i (57) z rozdziału 9.2. Dodatkowo uwzględniono fakt, że także sama wartość współczynnika k_{total} zmienia się podczas reakcji z uwagi na zmiany temperatury, dlatego współczynnik k_{total} zapisano za pomocą wzoru Arrheniusa:

$$k_{total} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (117)$$

Podstawiając dane uzyskane z obliczeń zestawionych w tabeli (Tabela 19), jako wartości średnie ze wszystkich trzech wyników otrzymano:

$$k_{total} = 0,15597 e^{\frac{-8\,991}{RT}} \quad (118)$$

Gdzie, energia aktywacji E_a wynosi 8991 J·mol⁻¹, a wartość czynnika przed wykładniczego A jest równa 0,15597. Na podstawie obliczeń, poprzez uśrednienie danych z tabeli (Tabela 19) wynika, że wartość czynnika A powinna wynosić 0,129. Jednak z uwagi na fakt, że obliczenia zostały wykonane tylko dla ograniczonej liczby punktów, postanowiono sprawdzić wartość czynnika A dla pozostałych danych. W tym celu podzielono współczynnik szybkości reakcji k_{total} przez $e^{-8\,991/(R \cdot T)}$ a następnie wyciągnięto średnią arytmetyczną ze wszystkich punktów pomiarowych.

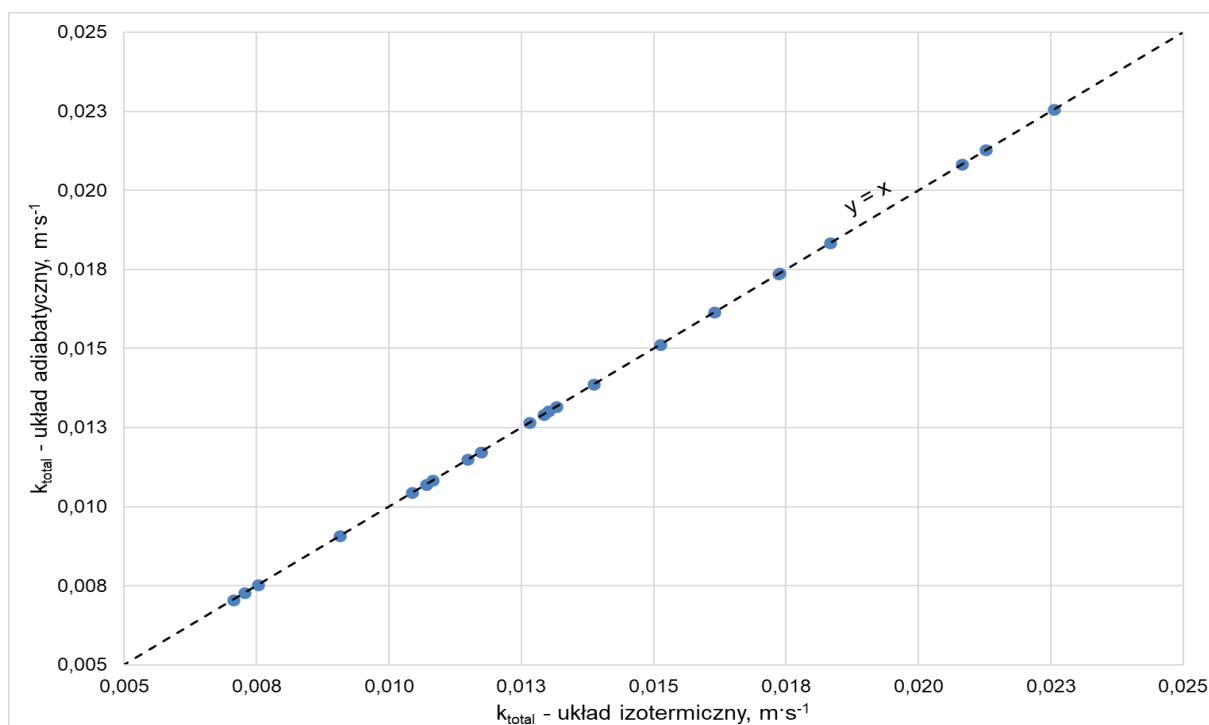
Zgodnie z teorią zderzeń (która dotyczy reakcji gazów lub ewentualnie roztworów), wartość czynnika A jest związana z częstotliwością zderzeń cząsteczek, czynnikami sterycznymi (orientacyjnymi) oraz innymi parametrami wpływającymi na szybkość reakcji. Czynnikiem ten, zwany również czynnikiem częstości, odzwierciedla częstotliwość zderzeń między cząsteczkami bez uwzględnienia ich energii. Jednak w praktyce, przy zmiennym stężeniu reagentów w układzie, liczba i częstotliwość zderzeń molekularnych mogą się zmieniać, co bezpośrednio wpływa na wartość A . Dodatkowo, warunki takie jak temperatura mogą modyfikować energię cząsteczek i ich orientację podczas zderzeń, co prowadzi do dalszych zmian tego parametru [111, 112]. W związku z tym, przyjęcie wartości średniej ze wszystkich punktów pomiarowych jako reprezentatywnej dla całego procesu jest uzasadnione.

Czas potrzebny na przepłynięcie gazów przez reaktor, według równania ciągłości, jest uzależniony od strumienia objętościowego spalin, którego wartość ulega zmianie w zależności od zmiany temperatury lub ciśnienia (równanie Clapeyrona), dlatego postanowiono uzależnić analizowane wartości od długości reaktora. Finalnie równanie wykorzystane do badania zmiany stężenia kwasowego gazu w układzie zostało przekształcone do poniższej formy:

$$\frac{dC_A}{dz} = - \frac{F_A}{Q_{wlot}} \frac{T_{wlot}}{T} A e^{\frac{-E_a}{RT}} \left(\frac{F_S}{Q_{wlot}} \frac{T_{wlot}}{T} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{3 C_{S,in} M_S}{r_g \rho_S 1000} \frac{A_{reaktor} T_{wlot}}{Q_{wlot} T} \quad (119)$$

Gdzie symbolem F opisano strumienie molowe obu substratów (w jednostce $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), dolnym indeksem A oznaczono HCl, natomiast dolnym indeksem S sorbent. Strumień objętościowy spalin zapisano przez Q_{wlot} (w jednostce $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Pole przekroju kanału spalin lub drugiego ciągu z wymiennikiem ciepła zapisano za pomocą symbolu $A_{reaktor}$ (w jednostce m^2).

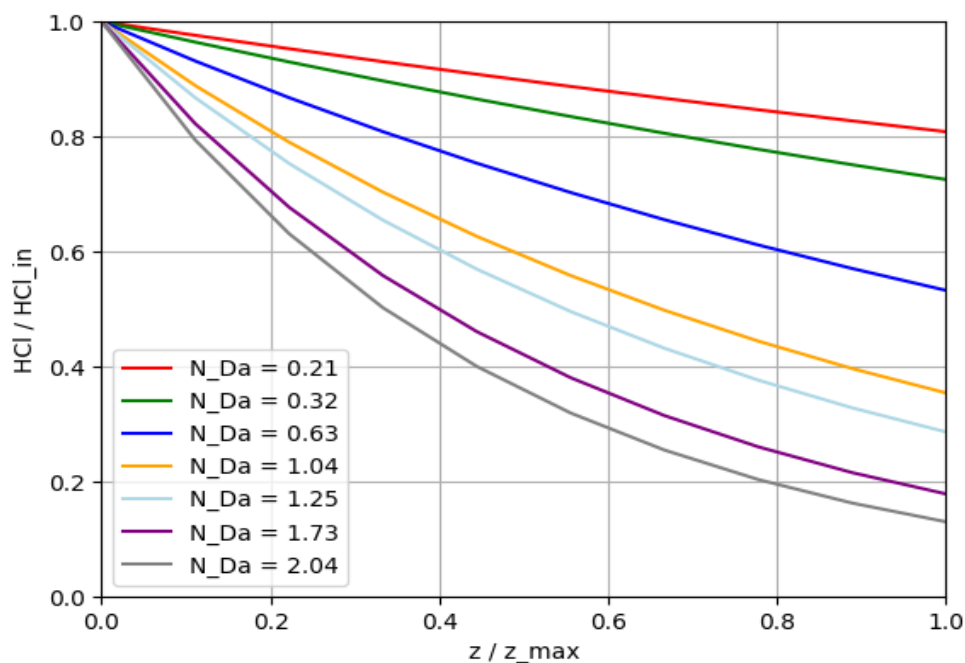
Dodatkowo postanowiono sprawdzić różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami k_{total} dla układu izotermicznego a dla układu adiabatycznego w przypadku, gdy nie ma na ścieżce spalin wymiennika ciepła. Celem było sprawdzenie czy w przypadku prowadzenia analiz innych układów, w których nie ma odbioru ciepła (np. w dalszej części tej pracy dla reaktora jako filtra workowego) można zastosować uproszczony model. Na rysunku (Rysunek 136) przedstawiono omawianą zależność. Widać, że wszystkie punkty znajdują się na krzywej $y = x$ to oznacza, brak różnicy dla obliczonych wartości k_{total} , dlatego jest możliwe stosowanie uproszczonej wersji modelu obliczeniowego (bez uwzględniania zmiany temperatury).



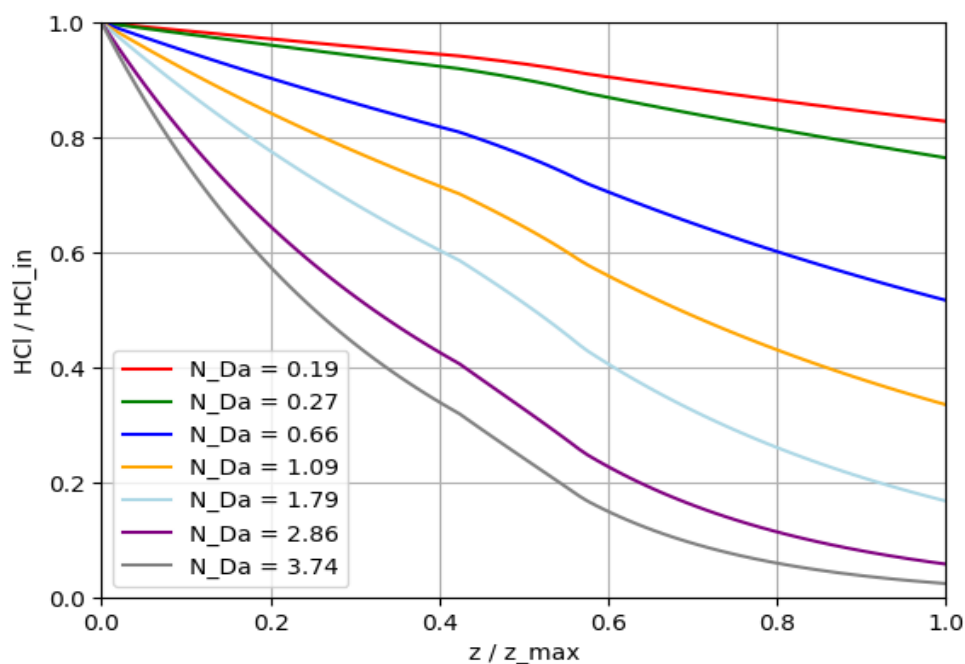
Rysunek 136 Porównanie wyników wartości współczynnika szybkości reakcji k_{total} dla założenia, że układ jest izotermiczny i układ jest adiabatyczny, dla przypadków bez wymiennika ciepła.

W dalszej kolejności określono przebieg zmiany stężenia chlorowodoru w czasie przepływu przez reaktor, wyznaczony za pomocą programu obliczeniowego. Przykładowe wyniki przedstawiono na poniższych rysunkach (Rysunek 137, Rysunek 138). Wartość stężenia opisano symbolem y , który jest równy stosunkowi pomiędzy stężeniem HCl w analizowanym punkcie (symbol C_{HCl}) a stężeniem HCl na wlocie do układu (symbol $C_{HCl,in}$). Symbol z reprezentuje odległość pomiędzy wtryskiem sorbentu a lokalizacją analizowanego punktu w odniesieniu do całkowitej długości reaktora. Zobrazowane na wykresie (Rysunek 137) wyniki zostały opracowane na podstawie danych pochodzących z wybranych punktów testowych uzyskanych w czasie dozowania sorbentu do kanału spalin za kotłem, przed urządzeniem odpylającym. Natomiast charakterystyki wskazane na kolejnym wykresie

(Rysunek 138) uzyskano poprzez analizę danych pochodzących z obiektów, gdzie sorbent wtryskiwano do obszaru drugiego ciągu, przed podgrzewaczem powietrza. W momentach przepływu gazów z pustego odcinka kanału spalin ($z/z_{max} = 0,4$) do obszaru, gdzie znajduje się wymiennik ciepła, a na końcu ponownie do pustego kanału spalin ($z/z_{max} = 0,6$) widać lekkie zaburzenie wartości stężeń, które są spowodowane zmianą wymiarów przekroju poprzecznego obszaru w którym przepływają spaliny.

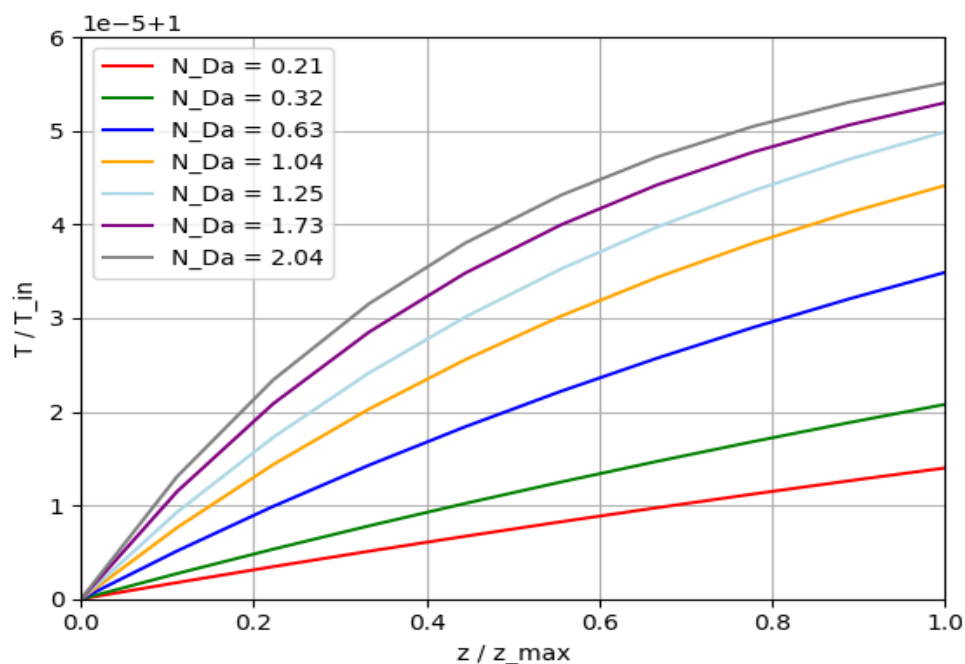


Rysunek 137 Wykres zmiany stężenia chlorowodoru w układzie zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor dla różnych punktów pomiarowych dla badań przeprowadzonych przy wtrysku sorbentu do kanału spalin za kotłem. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartością liczby Damkohlera.

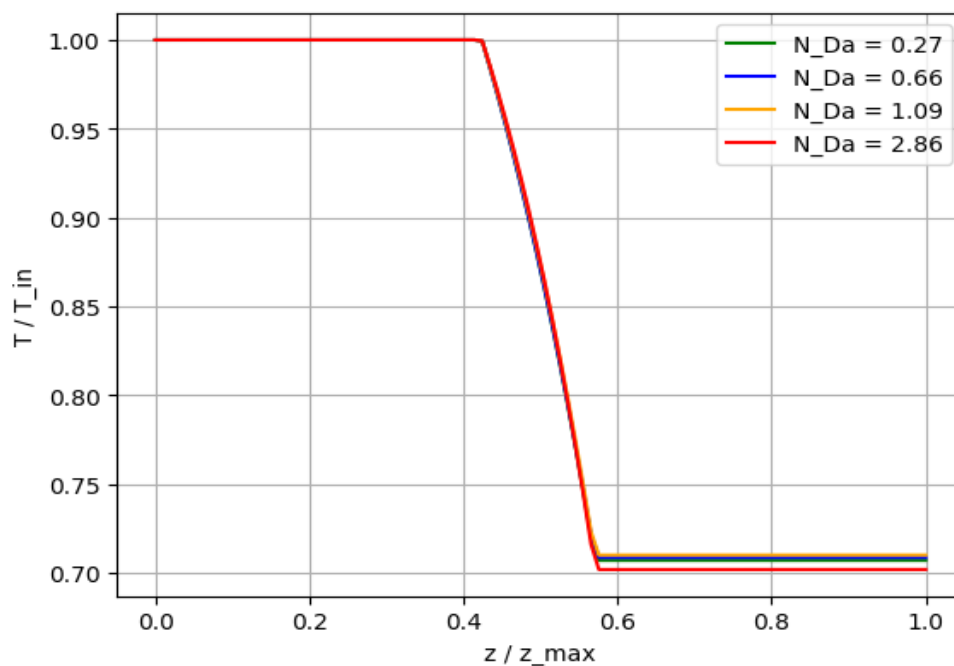


Rysunek 138 Wykres zmiany stężenia chlorowodoru w układzie zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor dla różnych punktów pomiarowych dla badań przeprowadzonych przy wtrysku sorbentu do drugiego ciągu, przed podgrzewaczem powietrza. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartościom liczby Damkohlera.

W czasie analizy sprawdzono także zmiany wartości temperatury gazów wynikające z zachodzącej reakcji, ale także z procesu odbioru ciepła dla przypadków, gdzie sorbent był wtryskiwany do obszaru drugiego ciągu, przed podgrzewaczem powietrza. Wykresy zmiany stosunku pomiędzy wartością temperatury w danym punkcie, T a wartością temperatury w miejscu dozowania, T_{in} dla przypadków, gdzie gazy nie miały odbioru ciepła, czyli nie przepływały przez wymienniki ciepła (założono, że układ jest adiabatyczny, nie ma wymiany pomiędzy otoczeniem a układem) zostały przedstawione na rysunku (Rysunek 139). Natomiast dla punktów, gdzie występował odbiór ciepła wynikający z pracy wymiennika ciepła, charakterystykę zmiany temperatury przedstawiono w zależności od badanej lokalizacji na wykresie (Rysunek 140). W stosunku do pozostałych wykresów zredukowano liczbę punktów, z uwagi na skalę którą i tak pozwala jedynie na zaobserwowanie procesu wymiany ciepła. Weryfikacja poprawności działania programu dla procesu reakcji jest możliwa poprzez analizę wykresu dla przypadków bez wymiennika ciepła, z którego widać, że według modelu reakcja jest egzotermiczna - wartość temperatury na wylocie z reaktora (kanału spalin) jest wyższa niż w punkcie początkowym (lokalizacji dozowania sorbentu).



Rysunek 139 Wykres zmiany wartości temperatury układu zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor dla różnych punktów pomiarowych dla badań przeprowadzonych przy wtrysku sorbentu do kanału spalin za kotłem. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartościom liczby Damkohlera.



Rysunek 140 Wykres zmiany wartości temperatury układu zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor dla różnych punktów pomiarowych dla badań przeprowadzonych przy wtrysku sorbentu do drugiego ciągu, przed podgrzewaczem powietrza. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartościom liczby Damkohlera.

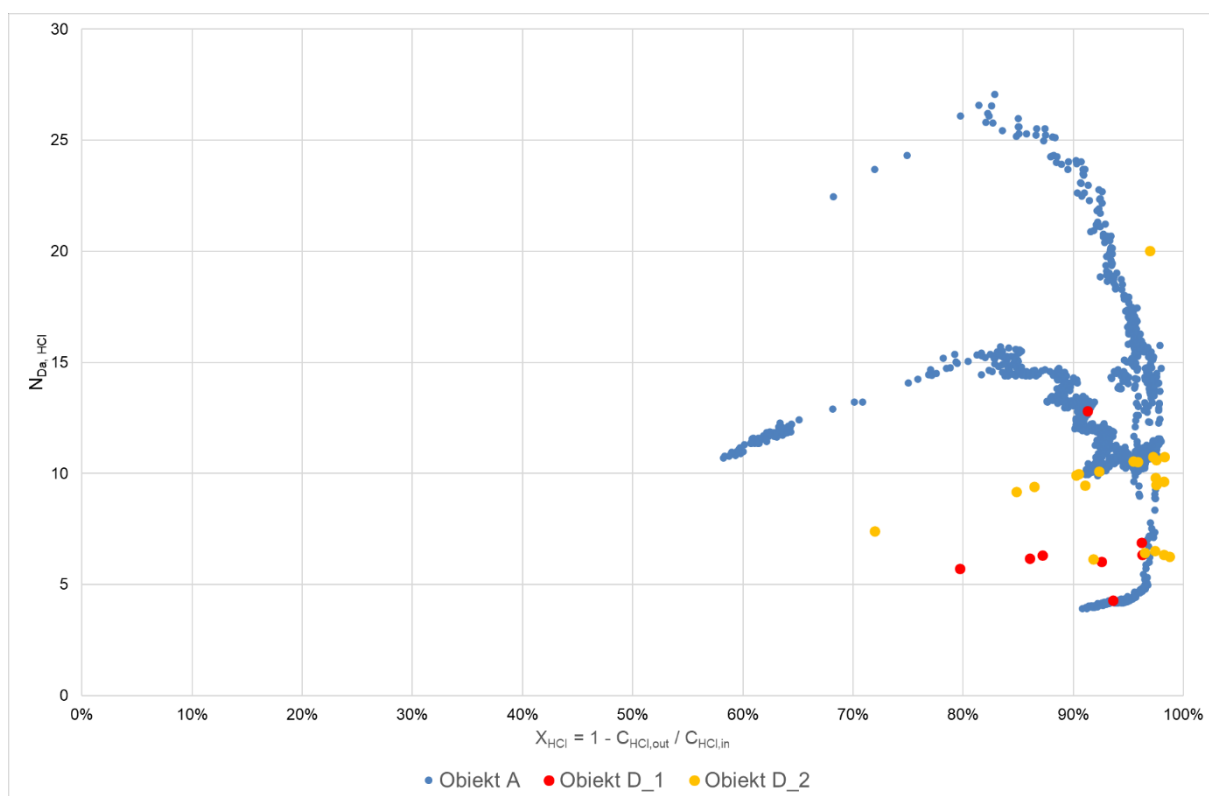
Przedstawione powyżej zależności są zgodne z założeniami odnośnie charakterystyki pracy reaktora tłokowego oraz procesem wymiany ciepła, co wskazuje, że zjawiska są poprawnie odwzorowane przez program.

10.1.2 Pyłowa warstwa filtracyjna

Uwzględniając wnioski z rozdziału 6.1 i 6.2, analiza reakcji na pyłowej warstwie, która pozwoli w następnym kroku na odwzorowania badanego zjawiska, wymaga uwzględnienia parametrów kinetyki reakcji dla obu kwasowych gazów, chlorowodoru oraz ditlenku siarki. W przeciwieństwie do reakcji, która odbywa się w kanale spalin lub w drugim ciągu kotła wzajemna relacja pomiędzy efektywnością usuwania HCl a SO₂ ze spalin jest uzależniona od stosunku pomiędzy zawartością sorbentu i produktów poreakcyjnych a zawartością popiołu lotnego w układzie. Według obserwacji istnieje silna korelacja pomiędzy udziałami masowymi obu składników produktu poreakcyjnego, czyli CaOHCl i CaSO₃. Dodatkowo, jeżeli materiał głównie składa się z produktów poreakcyjnych, uzyskiwane są wyższe redukcje ditlenku siarki z gazów procesowych. Natomiast rozrzedzenie produktów poreakcyjnych poprzez dodanie do układu popiołu lotnego, jako materiału inertnego, wpływa na zależność pomiędzy wartościami redukcji obu kwasowych gazów.

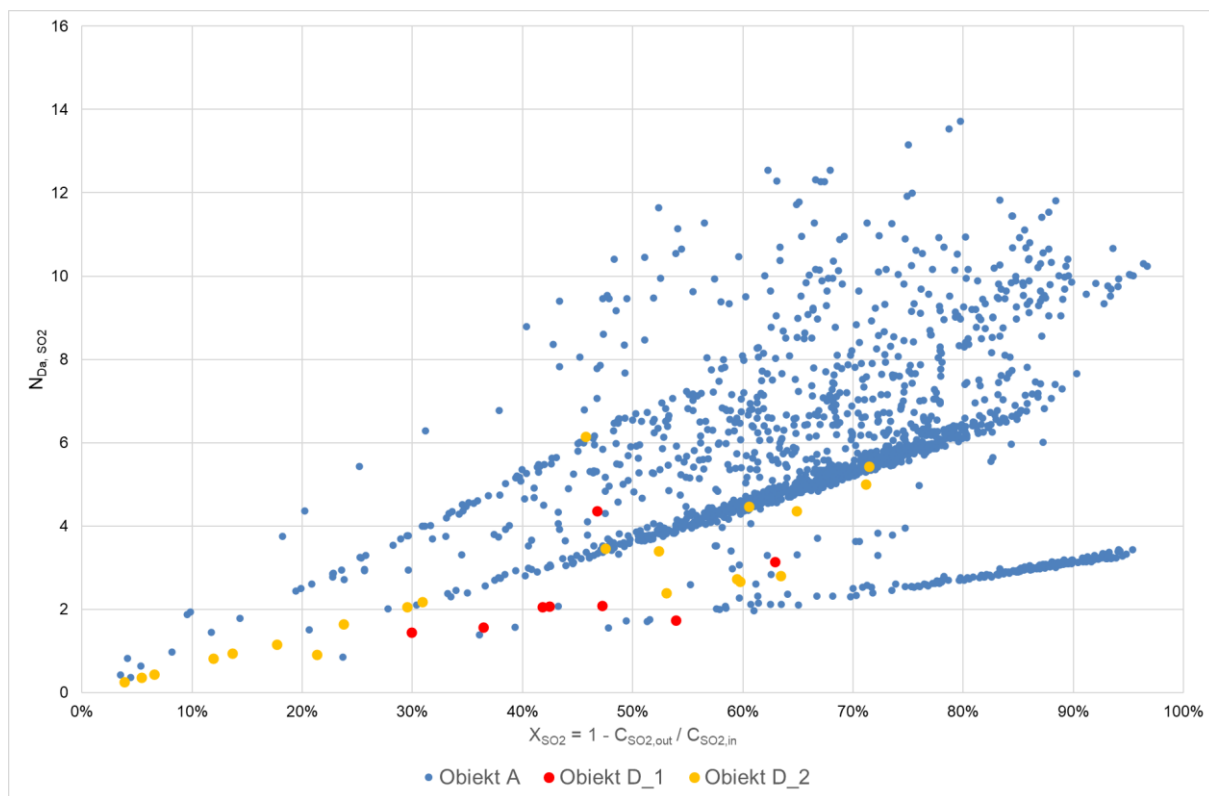
Proces analizy danych dla reaktora w formie pyłowej warstwy zakładał wykonanie podobnych kroków, jak w rozdziale dotyczącym reaktora jako kanału spalin (rozdział 10.1.1). Główną różnicę stanowiło dodanie rozpoznania parametrów kinetyki reakcji pomiędzy ditlenkiem siarki a sorbentem oraz założenie, że układ jest izotermiczny. Ostatnie uproszczenie wprowadzono po uzyskaniu charakterystyki zmiany temperatury podczas przepływu gazów przez kanał spalin w układzie bez wymiennika ciepła oraz po porównaniu wartości współczynników szybkości reakcji uzyskanych z analiz dla układu izotermicznego i adiabatycznego (Rysunek 136).

Na początku obliczono wartości liczby Damkohlera na podstawie równania (52) oraz warunków brzegowych (53) i (54). Ponieważ we wzorze opisującym przepływ przez reaktor uwzględniono dyspersję osiową, liczba Damkohlera została uzależniona nie tylko od zmiany stężeń gazów, ale także od grubości oraz porowatości złoża. Wykresy zależności pomiędzy wartościami liczby Damkohlera ($N_{Da,HCl}$, N_{Da,SO_2}), a procentową redukcją chlorowodoru (X_{HCl}) oraz ditlenku siarki (X_{SO_2}) z gazów spalinowych przedstawiono na rysunkach (Rysunek 141, Rysunek 142). Na wykresach zaprezentowano jedynie dane z okresu normalnej pracy systemu dozowania sorbentu oraz filtra workowego, pomijając momenty, kiedy nie podawano sorbentu lub czyszczono filtr workowy w trybie off-line, czyli z odstawionym jednym przedziałem.



Rysunek 141 Zależności pomiędzy wartościami liczby Damkohlera a procentową redukcją chlorowodoru z gazów procesowych.

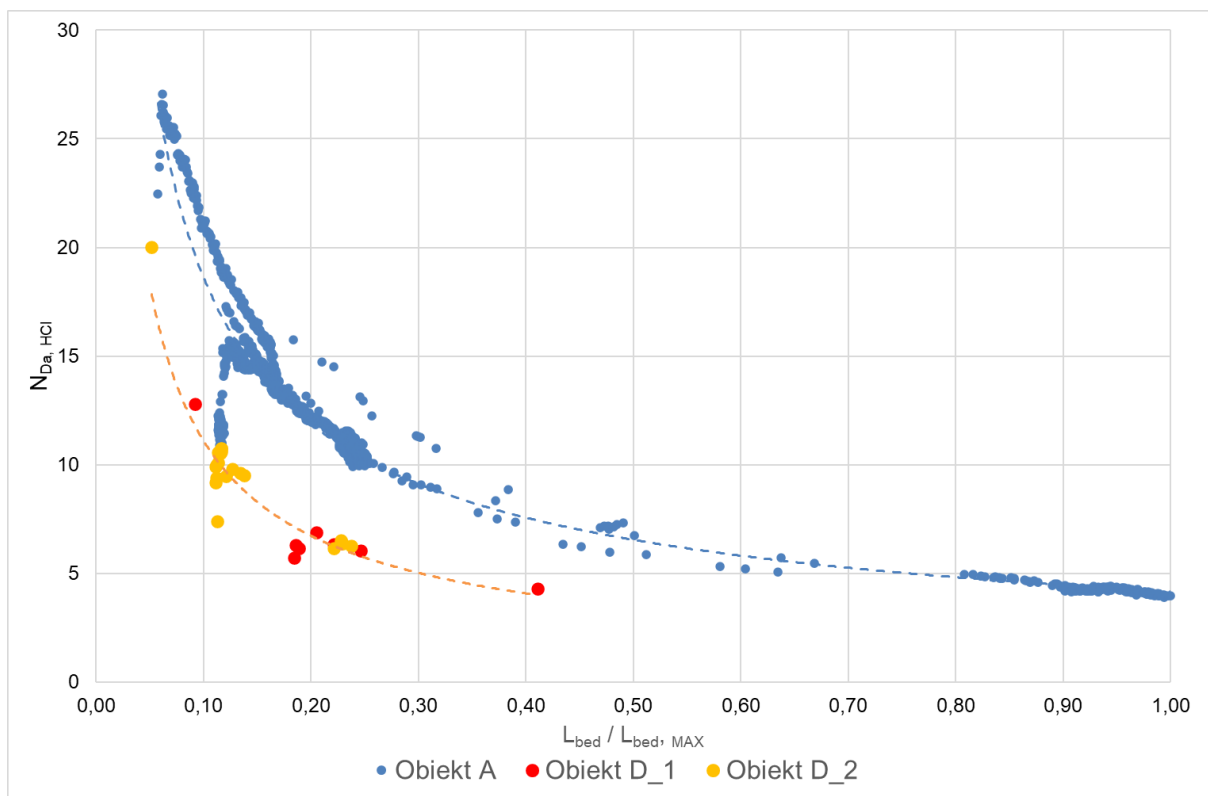
Podczas analizy zauważono, że wartości liczby Damkohlera dla reaktora jako warstwy pyłowej są znacznie wyższe niż dla reaktora jako kanału spalin, co jest jednocześnie powiązane z uzyskaniem niższych wartości emisji na wylocie z układu. Natomiast nie zauważono jednoznacznej zależności pomiędzy stopniem redukcji chlorowodoru z gazów a wartościami liczby Damkohlera. W czasie procesu budowania złoża (co jest widoczne dla obiektu A – niebieskie punkty tworzące poziome linie na wykresie) widać, że stopień redukcji HCl rośnie wraz z rosnącą wartością $N_{Da,HCl}$, jednak nie oznacza to, że zawsze ta sama wartość liczby Damkohlera przekłada się na tę samą wartość redukcji kwasowego gazu. Ten wniosek jest również widoczny dla obiektu D, gdzie podane punkty są wartościami uśrednionymi z dłuższych okresów czasowych, reprezentujących stabilną pracę układu, ale przy różnych wartościach redukcji gazów. Im więcej dozowano sorbentu tym uzyskiwano wyższe wartości X_{HCl} , co można również interpretować jako budowanie grubszego złoża.



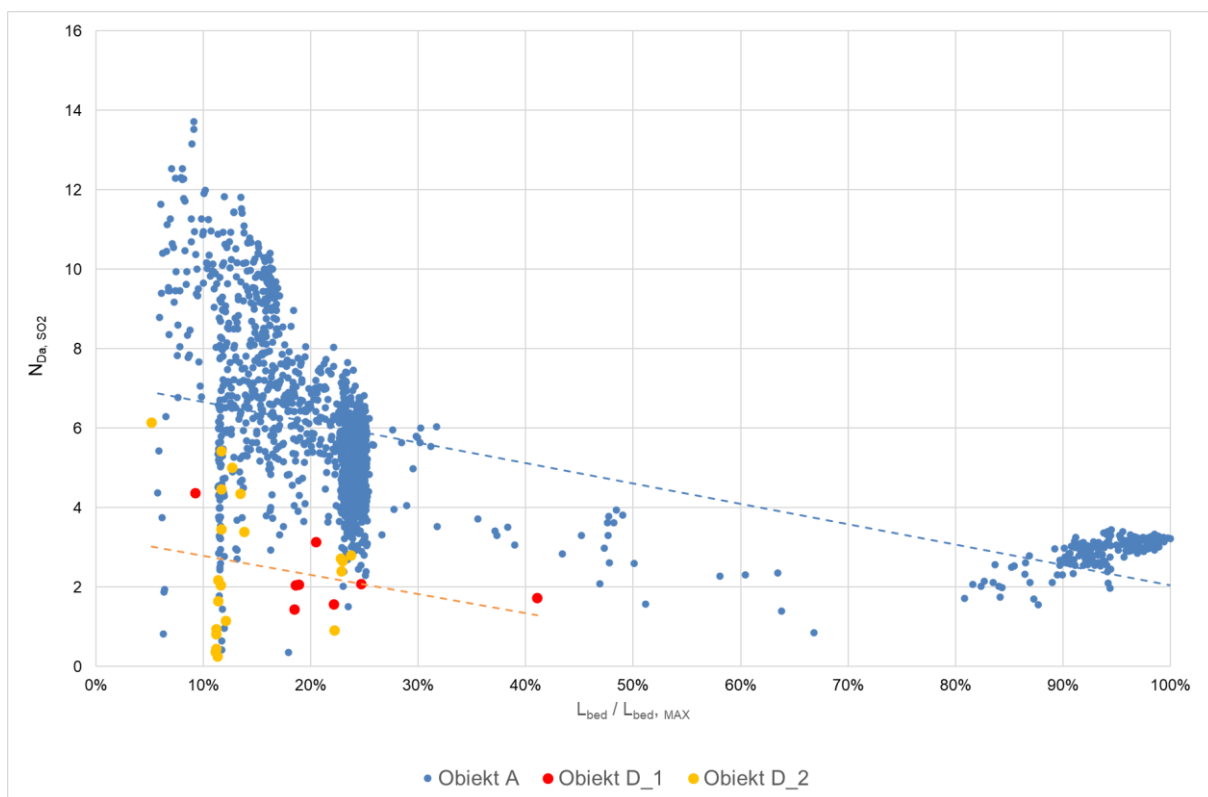
Rysunek 142 Zależności pomiędzy wartościami liczby Damkohlera a procentową redukcją ditlenku siarki z gazów procesowych.

Ponieważ dane przedstawione na wykresach nie pozwalają na wyciągnięcie spójnych i jednoznacznych wniosków, postanowiono zweryfikować zależność liczby Damkohlera od parametrów związanych z warstwą pyłową. Pierwszym analizowanym parametrem była grubość warstwy pyłowej na powierzchni filtracyjnej (Rysunek 143). Ewidentnie istnieje silna zależność pomiędzy grubością warstwy pyłowej a liczbą Damkohlera dla chlorowodoru – im grubsza warstwa, tym rejestrowane są niższe wartości liczby Damkohlera. Jednak rozproszenie danych dla obu obiektów pokazuje, że na tę zależność mogą również wpływać inne czynniki, jednak główny trend pozostaje wyraźny i zgodny z podanym opisem.

Zależność liczby Damkohlera dla ditlenku siarki od grubości pyłowej warstwy przedstawiono na kolejnym wykresie (Rysunek 144). Widoczny jest podobny trend jak dla analizy chlorowodoru czyli im grubsza warstwa tym niższa wartość N_{Da,SO_2} . Jednak korelacja ta nie jest jednoznaczna, szczególnie dla niskich wartości grubości warstwy pyłowej. W tym obszarze, przy tych samych wartościach grubości warstwy, zakres wartości liczby Damkohlera jest znaczący.

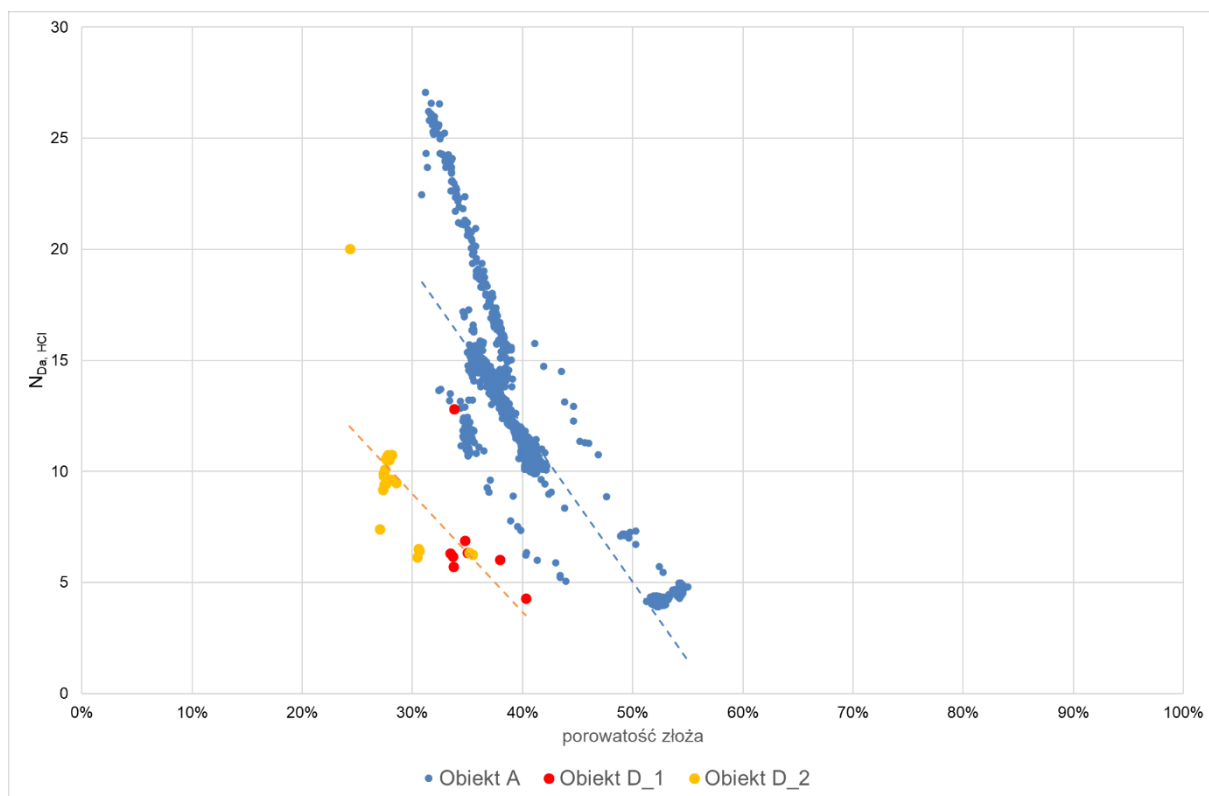


Rysunek 143 Zależności pomiędzy wartościami liczby Damkohlera dla chlorowodoru a grubością pyłowej warstwy filtracyjnej.

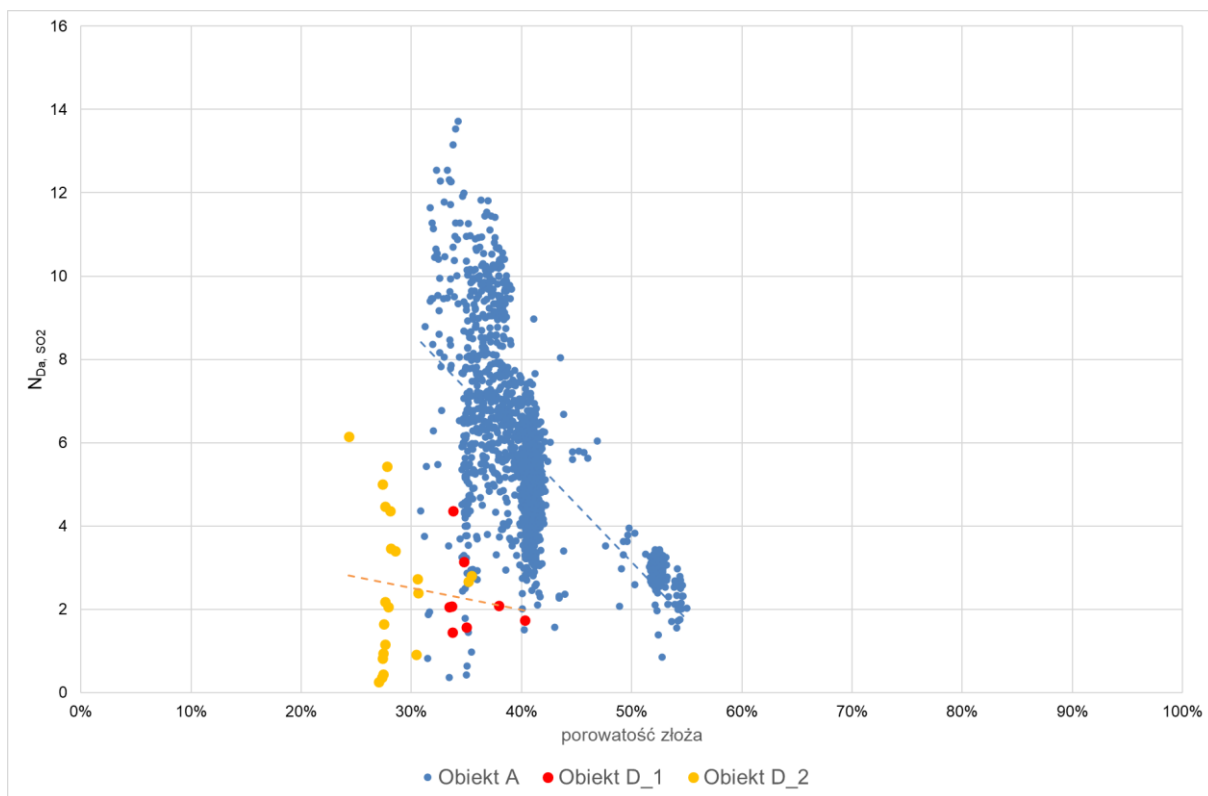


Rysunek 144 Zależności pomiędzy wartościami liczby Damkohlera dla ditlenku siarki a grubością pyłowej warstwy filtracyjnej.

Kolejnym parametrem, który sprawdzano pod kątem wpływu na wartość liczby Damkohlera, była porowatość złoża. Wykresy zależności pomiędzy wartościami liczby Damkohlera dla HCl i SO₂ a porowatością złoża przedstawiono na rysunkach (Rysunek 145, Rysunek 146). Podobnie jak grubość złoża, jego porowatość ma większy wpływ na wartości liczby Damkohlera dla chlorowodoru, natomiast dla ditlenku siarki korelacja jest obecna, ale mniej wyraźna.



Rysunek 145 Zależności pomiędzy wartościami liczby Damkohlera dla chlorowodoru a porowatością pyłowej warstwy filtracyjnej.



Rysunek 146 Zależności pomiędzy wartościami liczby Damkohlera dla ditlenku siarki a porowatością pyłowej warstwy filtracyjnej.

Podsumowując dotychczasową analizę, wartości liczby Damkohlera dla chlorowodoru wykazują szczególnie silną korelację z grubością pyłowej warstwy filtracyjnej. Im cieńsza i bardziej porowata jest warstwa pyłowa, tym wyższa wartość $N_{Da,HCl}$ jest wymagana do osiągnięcia zadanej redukcji tego kwasowego gazu. Oznacza to, że podczas procesu tworzenia warstwy lub gdy warstwa pyłowa jest słabo rozwinięta, proces redukcji chlorowodoru nie zachodzi w optymalnych warunkach. Konieczne jest zwiększenie dawkowania świeżego sorbentu, aby zapewnić odpowiednio wysoką wartość liczby Damkohlera poprzez zwiększenie współczynnika S_{total} , ponieważ czas przepływu przez pyłową warstwę jest krótki (ze względu na jej parametry). Dlatego jednym z kluczowych aspektów współpracy filtra workowego i systemu DSI jest ustalenie właściwych poziomów spadku ciśnienia na filtrze, aby umożliwić przyrost odpowiednio grubej warstwy pyłowej. Kolejnym ważnym aspektem jest odpowiednia zawartość $Ca(OH)_2$ w materiale znajdującym się na workach filtracyjnych. Można to zapewnić poprzez właściwą sekwencję czyszczenia, w której worki oczyszczane są w pierwszej kolejności te, które nie były czyszczone przez najdłuższy czas, co oznacza, że mają najwięcej przereagowanego materiału. Dodatkowo, regularne czyszczenie przy utrzymywaniu stałych, zadanych wartości spadku ciśnienia na całym filtrze workowym sprawia, że proces tworzenia nowej warstwy filtracyjnej zachodzi tylko w momencie wyłączenia całej jednostki i usunięcia materiału z worków. Z kolei prowadzenie filtra workowego pomiędzy dwoma wartościami nastaw – wyższą, która uruchamia proces czyszczenia, oraz niższą, która go wyłącza – powoduje, że warstwa będzie głównie składać się z przereagowanego materiału, jeśli przez dłuższy czas nie zostanie osiągnięta wysoka wartość nastawy (np. z powodu niskiego

obciążenia jednostki kotłowej). Natomiast po przeprowadzeniu procesu czyszczenia konieczne będzie odbudowanie złoża, co wiąże się ze zwiększonym zużyciem świeżego sorbentu.

Wartość liczby Damkohlera dla ditlenku siarki wykazuje znaczącą zależność od stopnia redukcji tego gazowego zanieczyszczenia ze spalin. Widać również korelację z parametrami pyłowej warstwy filtracyjnej, jednak nie jest ona tak wyraźna, jak w przypadku liczby Damkohlera dla chlorowodoru.

W kolejnym etapie analizy przygotowano program obliczeniowy pozwalający na uzyskanie wartości współczynnika szybkości reakcji k_{total} (w jednostce s^{-1}). Następnie, analogicznie jak w przypadku reaktora pracującego jako kanał spalin, starano się wybrać przypadki, które działały w odpowiednich warunkach, tj. miały te same wartości stężeń zanieczyszczeń gazowych oraz sorbentu na wlocie do układu, przy czym temperatura medium była w dwóch przypadkach wyraźnie inna. Niestety, ze względu na zupełnie inną charakterystykę pracy obu układów – obiekt A pracował głównie na materiale złożonym z samego sorbentu oraz produktów poreakcyjnych, podczas gdy na obiekcie D zawartość popiołu lotnego stanowiła nawet 90% całej masy pyłowej warstwy filtracyjnej. Ostatecznie, na obiekcie A stężenia sorbentu w układzie były podobne jak na obiekcie D, ale jedynie w momencie budowania złoża. Ewentualne zestawienie wymagałoby porównania wartości współczynnika k_{total} uzyskanego dla obiektu D i obiektu A jako wartości chwilowej. Jednak biorąc pod uwagę efekt regularnego czyszczenia, wartości chwilowe zmieniały się dynamicznie, co utrudnia jednoznaczną interpretację wyników. Z uwagi na powyższe informacje postanowiono skorzystać z danych laboratoryjnych przedstawionych w literaturze przedmiotu i zaimplementować wyniki badań innych autorów do budowanego programu.

Ostatecznie wartość energii aktywacji dla reakcji pomiędzy chlorowodorem a wapnem hydratyzowanym została wzięta z wcześniejszego rozdziału (rozdział 10.1.1). Natomiast wartość energii aktywacji dla reakcji ditlenku siarki z $Ca(OH)_2$ zaczerpnięto z literatury (Tabela 21). Czynniki przedwykładnicze obliczono analogicznie jak w poprzednim podrozdziale jako średnią z uzyskanych wartości po podzieleniu k_{total} przez $e^{-Ea/(R \cdot T)}$. Poniżej przedstawiono ostateczną formę uzyskanych wzorów, k_{total} dla reakcji sorbentu z chlorowodorem, jeżeli sorbent i produkty poreakcyjne stanowią główny skład pyłowej warstwy filtracyjnej:

$$k_{total,HCl} = 2,010 \cdot 10^{-4} e^{\frac{-8\,991}{RT}} \quad (120)$$

k_{total} dla reakcji sorbentu z chlorowodorem, jeżeli pyłowa warstwa filtracyjna składa się głównie z popiołu lotnego:

$$k_{total,HCl} = 3,557 \cdot 10^{-3} e^{\frac{-8\,991}{RT}} \quad (121)$$

k_{total} dla reakcji sorbentu z ditlenkiem siarki, jeżeli sorbent i produkty poreakcyjne stanowią główny skład pyłowej warstwy filtracyjnej:

$$k_{total,SO_2} = 6,533 \cdot 10^{-2} e^{\frac{-32\,000}{RT}} \quad (122)$$

k_{total} dla reakcji sorbentu z ditlenkiem siarki, jeżeli pyłowa warstwa filtracyjna składa się głównie z popiołu lotnego:

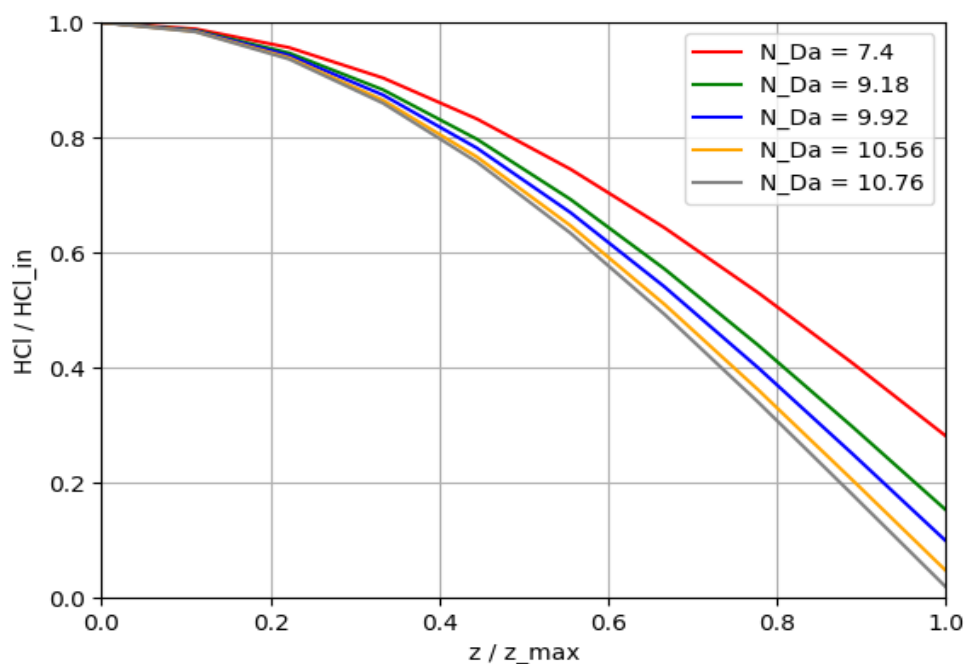
$$k_{total,SO_2} = 5,445 \cdot 10^{-1} e^{\frac{-32\,000}{RT}} \quad (123)$$

Tabela 21 Wartość energii aktywacji dla reakcji sorbentu wapniowego z ditlenkiem siarki. Dane literaturowe.

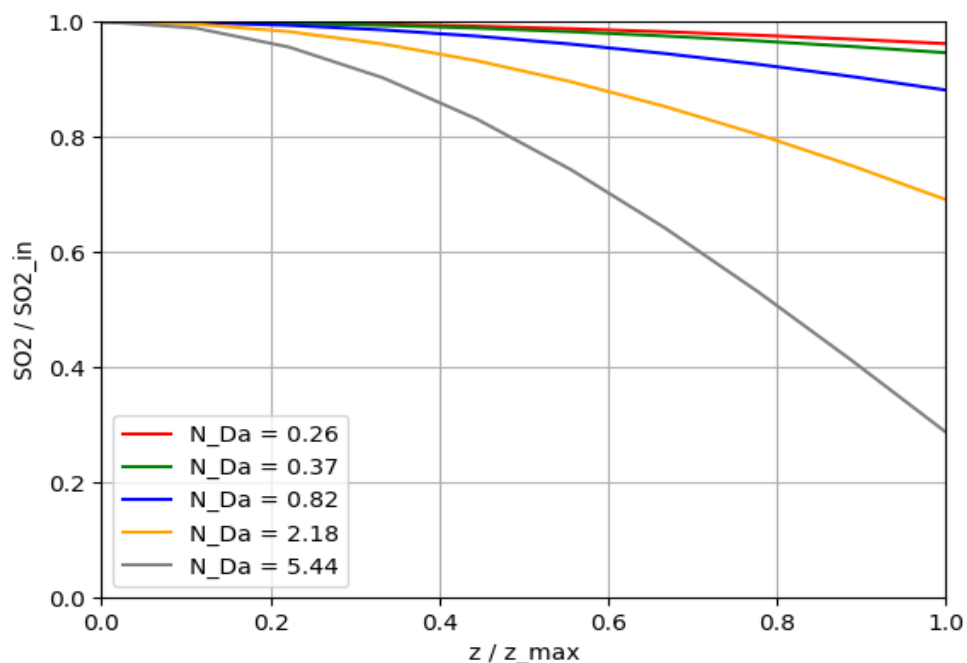
Sorbent wapniowy	Energia aktywacji	Dominujące zjawisko	Autor
Ca(OH) ₂	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 32 kJ·mol ⁻¹		[113]
Ca(OH) ₂	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 12 kJ·mol ⁻¹	Dla niskiej wilgotności względnej kontrola przez transport masy. Dla wysokiej wilgotności względnej kontrola przez reakcje chemiczną.	[114]
Ca(OH) ₂	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 25 kJ·mol ⁻¹	Mechanizm mieszany	[115]
Ca(OH) ₂	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 75 kJ·mol ⁻¹	Reakcja chemiczna	[116]
Ca(OH) ₂ z popiołem lotnym	Całkowity/główny współczynnik szybkości reakcji: 82,3 ÷ 89,0 kJ·mol ⁻¹		[98]

Do programu wybrano średnią wartości energii aktywacji, ponieważ na badanych obiektach, po wtrysku materiału do kanału spalin, sorbent ma możliwość wymieszania z gazami spalinowymi. Dopiero na późniejszym etapie osiada na workach i tworzy złożę / pyłową warstwę. Natomiast z drugiej strony, należy wziąć pod uwagę fakt, że reakcja sorbentów wapniowych z ditlenkiem siarki jest bardzo silnie zależna od zawartości wilgoci [49], nawet jeżeli proces odbywa się w wysokich temperaturach [117]. Zauważono, że najniższe wartości energii aktywacji były odnotowywane dla wysokich zawartości wilgoci w gazach procesowych (nawet > 40%). Na badanych obiektach zawartość wilgoci nie przekraczała 15%, dlatego założono, że energia aktywacji dla reakcji wodorotlenku wapnia z ditlenkiem siarki powinna być w środkowych zakresach podawanych w literaturze, z uwagi na wcześniejszy kontakt zanieczyszczenia z zawieszonymi w strudze gazu cząstkami sorbentu, ale niską zawartością wilgoci w spalinach.

Poniżej przedstawiono przykładowe charakterystyki zmiany stężenia wzdłuż złoża, tzn. pyłowej warstwy filtracyjnej (Rysunek 147, Rysunek 148) korzystając z programu obliczeniowego.



Rysunek 147 Wykres zmiany stężenia chlorowodoru w układzie zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor (pyłową warstwę) dla różnych punktów pomiarowych dla badań przeprowadzonych przy wtrysku sorbentu do kanału spalin przed filtrem workowym. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartości liczby Damkohlera.

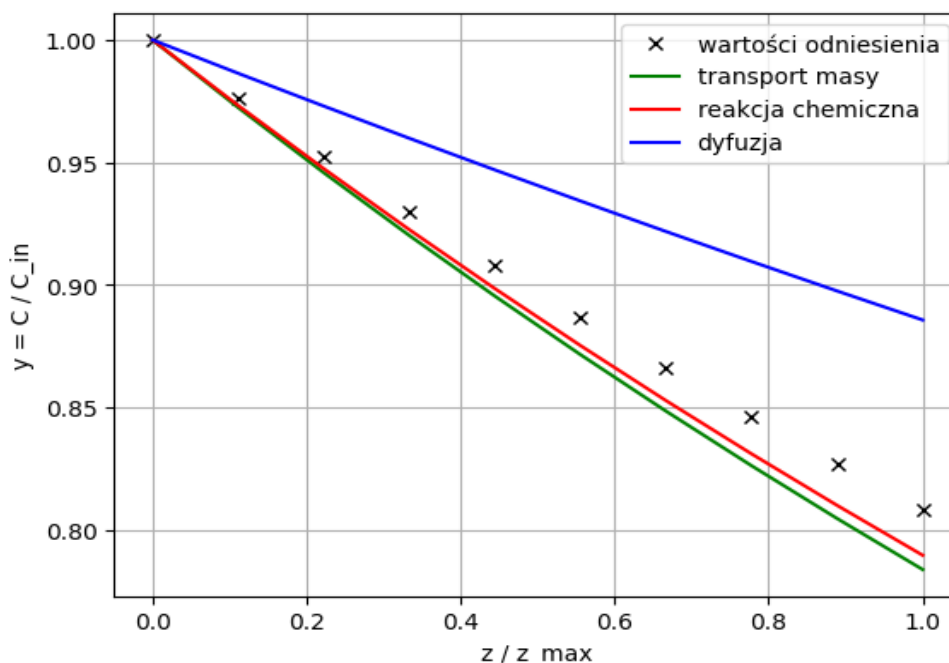


Rysunek 148 Wykres zmiany stężenia ditlenku siarki w układzie zgodnie z kierunkiem przepływu gazów procesowych przez reaktor (pyłową warstwę) dla różnych punktów pomiarowych dla badań przeprowadzonych przy wtrysku sorbentu do kanału spalin przed filtrem workowym. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartości liczby Damkohlera.

10.2 Analiza cząstki sorbentu w procesie reakcji

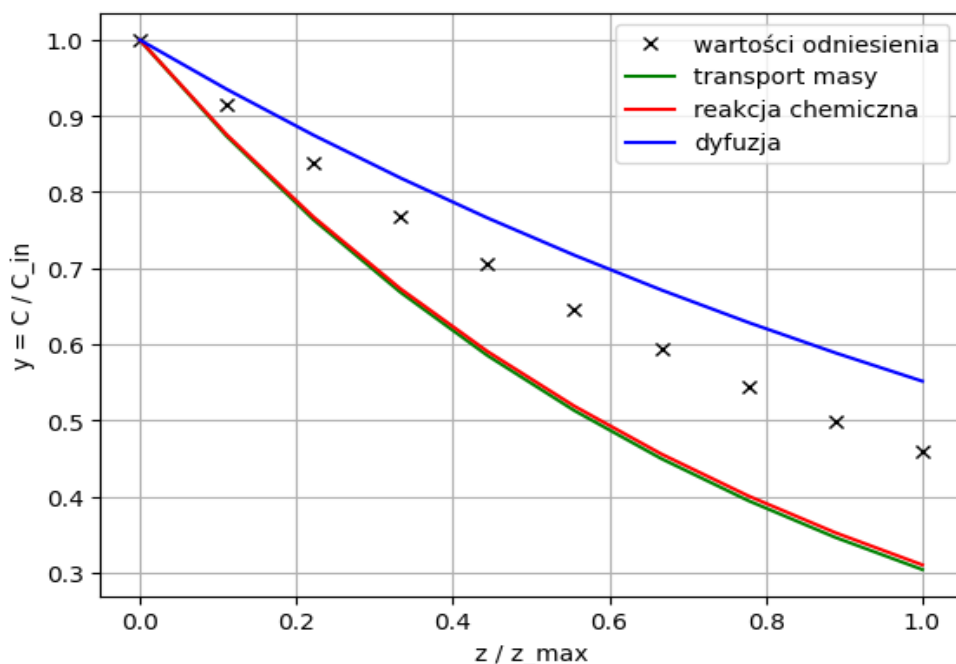
W celu ustalenia, które zjawisko ma decydujący wpływ na szybkość reakcji pomiędzy sorbentem a zanieczyszczeniami gazowymi, wykorzystano wzory podane w rozdziale 9.3.4. Ponieważ podczas testów mierzono jedynie emisję zanieczyszczeń na wlocie i wylocie z układu, z tego powodu nie dysponowano danymi dotyczącymi stężeń w określonych odległościach od miejsca dozowania sorbentu. Dlatego jako wartości odniesienia w analizie wykorzystano stężenia chlorowodoru uzyskane poprzez obliczenia w programie, uwzględniając wcześniej wyznaczone współczynniki szybkości reakcji k_{total} . Należy zaznaczyć, że stężenia wylotowe HCl wyznaczone przez program dla współczynników k_{total} były poprawnie dopasowane do wartości zmierzonych (stosunek 1:1).

Jeżeli reakcja pomiędzy chlorowodorem a wapnem hydratyzowanym zachodziła w reaktorze pełniącym funkcję kanału spalin, bez wymiennika ciepła, i dodatkowo przebiegała w warunkach niskich stężeń sorbentu w układzie, to zjawiskiem o najwyższym oporze była reakcja chemiczna lub transport masy. W takich warunkach uzyskiwano maksymalnie 20% redukcji gazowego zanieczyszczenia z układu (Rysunek 149).



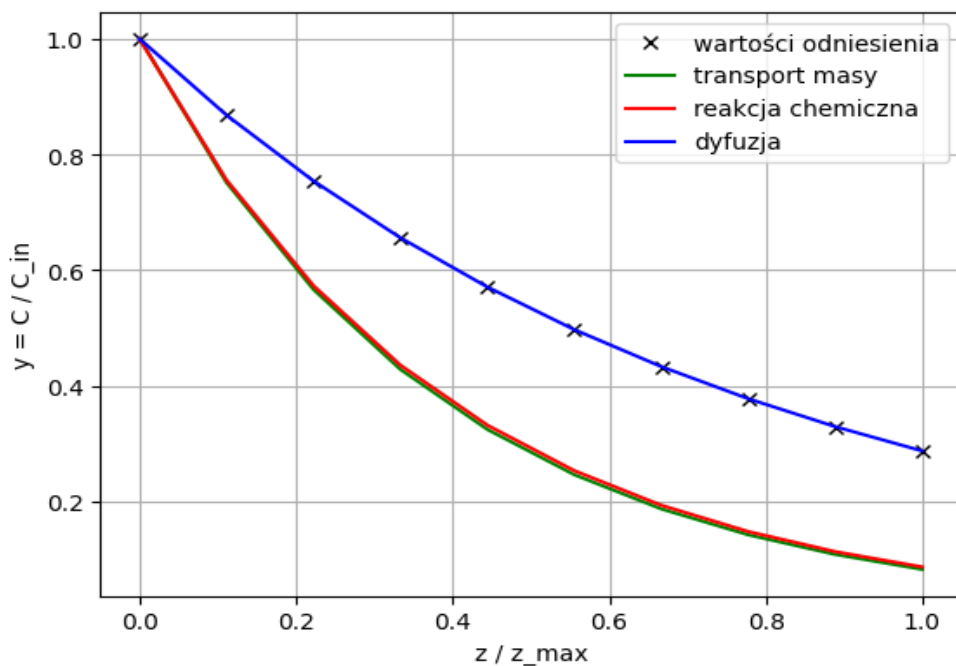
Rysunek 149 Identyfikacja dominującego zjawiska procesu reakcji pomiędzy wodorotlenkiem wapnia a chlorowodorem. Proces reakcji zachodził w kanale spalin (jako reaktorze) bez wymiennika ciepła. Wartości redukcji zanieczyszczenia około 20%.

Im więcej sorbentu znajdowało się w układzie (poprzez zwiększanie strumienia dozowanego sorbentu), tym wyższa była redukcja chlorowodoru z gazów spalinowych. Równocześnie zauważono, że zjawisko decydujące o szybkości reakcji nie jest możliwe do jednoznacznego zdefiniowania, gdy stosunek pomiędzy stężeniem wylotowym a wlotowym wynosił około 50%. Na wykresie (Rysunek 150), widać, że wartości odniesienia znajdują się pomiędzy krzywymi odzwierciedlającymi stężenia HCl dla reżimu dyfuzji oraz reakcji chemicznej lub transportu masy.



Rysunek 150 Identyfikacja dominującego zjawiska procesu reakcji pomiędzy wodorotlenkiem wapnia a chlorowodorem. Proces reakcji zachodził w kanale spalin (jako reaktorze) bez wymiennika ciepła. Wartości redukcji zanieczyszczenia około 50%.

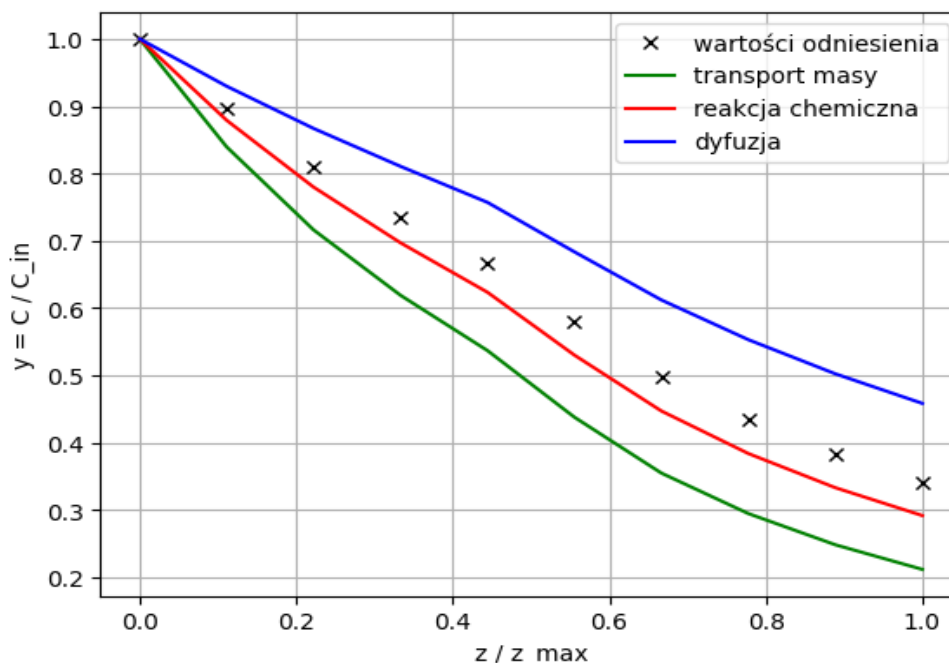
W warunkach, gdy uzyskiwano redukcję HCl z gazów spalinowych 60% i więcej, zjawiskiem o najniższej szybkości była dyfuzja przez produkty poreakcyjne (Rysunek 151).



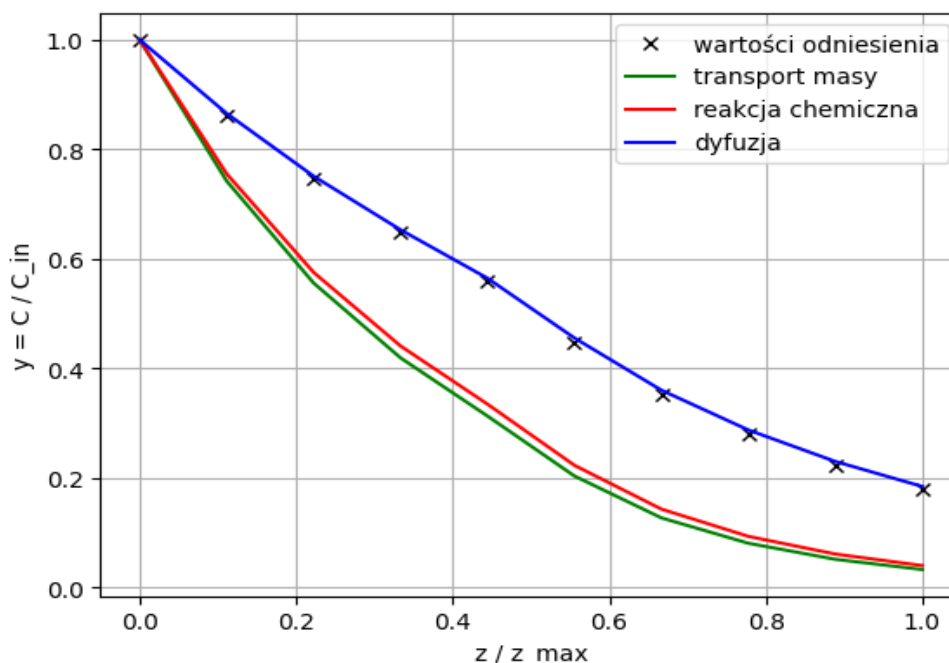
Rysunek 151 Identyfikacja dominującego zjawiska procesu reakcji pomiędzy wodorotlenkiem wapnia a chlorowodorem. Proces reakcji zachodził w kanale spalin (jako reaktorze) bez wymiennika ciepła. Wartości redukcji zanieczyszczenia powyżej 60%.

Podobne charakterystyki uzyskano dla reaktora jako kanału spalin z wymiennikiem ciepła. Jednak końcowe wartości C/C_{wlot} musiały być niższe niż dla wcześniej opisywanego

przypadku, aby reakcja była zdeterminowana procesem dyfuzji przez produkty poreakcyjne (zamiast około 60% redukcja musiała wynosić 80% - Rysunek 152, Rysunek 153).



Rysunek 152 Identyfikacja dominującego zjawiska procesu reakcji pomiędzy wodorotlenkiem wapnia a chlorowodorem. Proces reakcji zachodził w kanale spalin (jako reaktorze) z wymiennika ciepła. Wartości redukcji zanieczyszczenia około 60%.



Rysunek 153 Identyfikacja dominującego zjawiska procesu reakcji pomiędzy wodorotlenkiem wapnia a chlorowodorem. Proces reakcji zachodził w kanale spalin (jako reaktorze) z wymiennika ciepła. Wartości redukcji zanieczyszczenia około 80%.

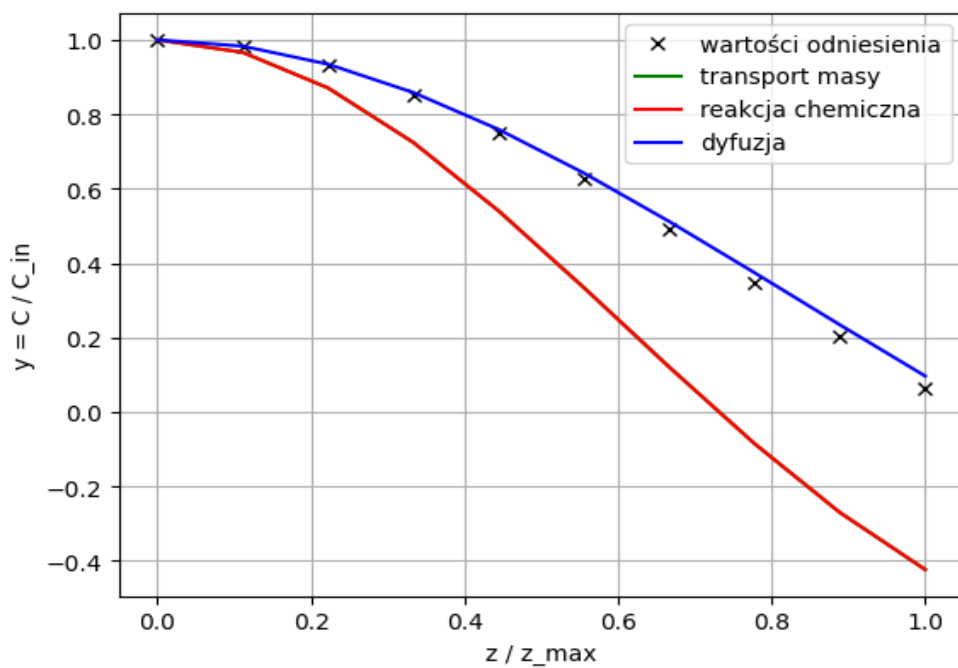
Wszystkie przypadki dla danego typu reaktora (kanał spalin, drugi ciąg / kanał spalin z wymiennikiem ciepła) pochodzą z badań na tym samym obiekcie, a ponieważ pracowano ciągle przy stałym obciążeniu kotła oraz spalając tą samą mieszkankę paliwową, strumień objętościowy spalin był taki sam. W efekcie wymagany czas na przepłynięcie gazów przez

reaktor oraz czas retencji sorbentu w układzie były stałe. Jediną zmienną był strumień dozowanego sorbentu. Dodatkowo powtarzano badania dla danych punktów, aby uzyskać wskazane w powyższych opisach redukcje kilkakrotnie, a rezultaty były bardzo zbliżone. Jeżeli jest niska wartość redukcji HCl z gazów to równocześnie oznacza to, że reakcja chemiczna ma decydujące znaczenie. Natomiast jeżeli występuje wysoka wartość redukcji HCl to dochodzi do zmiany decydującego procesu z reakcji chemicznej na dyfuzję przez warstwę produktów poreakcyjnych.

W literaturze inni autorzy [26, 27, 32, 51, 110] także pisali o zmianie zjawiska, które ma decydujące znaczenie na przebieg reakcji. Według Fonseca et al. [51] na początku reakcja głównie jest ograniczana przez proces reakcji chemicznej, natomiast w późniejszym okresie najwolniejszym zjawiskiem była dyfuzja przez produkty poreakcyjne. Duo et al. [118] z kolei wskazuje, że etap ograniczający szybkość reakcji zmienia się w czasie zgodnie z sekwencją: kontrola reakcji chemicznej, mechanizm łączony, kontrola dyfuzji warstwy produktu i ponownie kontrola reakcji chemicznej.

Jednak przedstawiony w tej pracy przypadek jest inny, ponieważ zmiana nie zaszła z uwagi na czas przebywania sorbentu w układzie, ale z uwagi na stężenie sorbentu w układzie. Dodatkowo, w okresie, kiedy uzyskiwano najniższe wartości redukcji HCl z gazów, według obliczeń stopień konwersji sorbentu (jako odwrotność nadmiaru stechiometrycznego) był najwyższy. Ostatecznie można stwierdzić, że przedstawione w tym rozdziale wyniki są spójne z wynikami z rozdziału 6.2, gdzie sprawdzano nadmiar stechiometryczny w stosunku do stopnia redukcji kwasowego zanieczyszczenia ze spalin. Dla niskich końcowych wartości $y = C/C_{wlot}$ determinującym zjawiskiem staje się dyfuzja, która równocześnie powoduje, że osiągnięcie niższych wartości stężeń na wylocie wymaga coraz większego nadmiaru stechiometrycznego, a w rezultacie, stopień utylizacji sorbentu jest coraz niższy. Natomiast jeżeli temperatura jest wyższa lub jest wyższe stężenie chlorowodoru na wlocie do układu to nadmiar stechiometryczny jest niższy dla tych samych wartości redukcji HCl z gazów i także dłużej utrzymuje się reżim reakcji chemicznej. Ostatecznie, niezależnie od temperatury, w której zachodzi reakcja oraz wartości stężeń chlorowodoru na wlocie do układu, charakterystyki zależności nadmiaru stechiometrycznego a stopniem redukcji stają się w końcowych odcinkach coraz bardziej równoległe do osi x, i także w tych punktach reakcja jest zdeterminowana przez proces dyfuzji.

Dla przypadków, gdy reaktorem jest pyłowa warstwa filtracyjna zjawiskiem decydującym jest dyfuzja przez warstwę produktów poreakcyjnych (Rysunek 154). Z uwagi na wysokie wartości stężenia sorbentu w układzie rejestrowane redukcje HCl były bardzo wysokie, minimalne wartości zarejestrowane w czasie stabilnej pracy filtra workowego, wynosiły 70%, dla układu, gdzie warstwa filtracyjna w min. 85% składa się z popiołu lotnego. Natomiast dla układu pracującego z pyłową warstwą filtracyjną głównie składającą się z sorbentu i produktów poreakcyjnych, minimalna wartość redukcji chlorowodoru wynosiła 90%, wyłączając okresy budowania złoża. A jeżeli została utworzona odpowiednia gruba warstwa redukcje były nawet powyżej 99%. Stopień utylizacji sorbentu pomimo wysokich nadmiarów stechiometrycznych (uwzględniając materiał na workach) wynosił średnio 40% – 50%, co oznacza, że efektywne wykorzystanie materiału reakcyjnego jest zależne od jego czasu przebywania w układzie.



Rysunek 154 Identyfikacja dominującego zjawiska procesu reakcji pomiędzy wodorotlenkiem wapnia a chlorowodorem. Proces reakcji zachodził na pyłowej warstwie (jako reaktorze). Wartości redukcji zanieczyszczenia ponad 90%.

11 Program obliczeniowy

Końcowym efektem podsumowującym wszystkie prace wykonane w ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy” było przygotowanie programu obliczeniowego, który pozwala na określenie parametrów pracy całej instalacji oczyszczania spalin znajdującej się za kotłem z Fluidalnym Złożem Cyrkulacyjnym. W skład instalacji oczyszczania spalin wchodzi systemy redukcji kwasowych gazów – system wtrysku suchego sorbentu oraz urządzenia redukujące zapylenie. W zależności od wartości stężeń zanieczyszczeń za kotłem oraz od wymaganych do spełnienia limitów emisji instalacja może być złożona nawet z kilku systemów dozowania suchego sorbentu za którymi (na ścieżce spalin) znajdują się urządzenia odpylające jak elektrofiltry. Natomiast ostatnim etapem w procesie oczyszczania gazów procesowych jest system wtrysku sorbentu współdziałający z filtrem workowym i właśnie ten krok pozwala na osiągnięcie niskich wartości emisji kwasowych zanieczyszczeń gazowych (nawet poniżej obecnie ustawowo wymaganych wartości) jak i zanieczyszczeń w formie cząstek stałych.

Cały program obliczeniowy jest podzielony na trzy (3) pod-programy pozwalające na zaprojektowanie odpowiedniego ciągu technologicznego. Pierwsza część programu pozwala na realizację pierwszego kroku projektowania, czyli analizę parametrów paliwa i określeniu kluczowych danych do następnego etapu procesu. Następnie, w zależności od planowanej konfiguracji systemów, analizowana jest praca systemu DSI wraz z elektrofiltrem, za co odpowiada druga część programu lub/albo/oraz praca systemu DSI z filtrem workowym, realizowana przez ostatni, trzeci pod-program. W zależności od decyzji użytkownika programy mogą być używane jako odwzorowanie osobnych procesów lub mogą być połączone w całość, tworząc właściwy ciąg procesowy.

W rozdziale opisano szczegółowo każdą z trzech części programu:

- Program – analiza parametrów paliwa,
- Program – analiza pracy systemu DSI,
- Program – analiza pracy systemu DSI w konfiguracji z filtrem workowym.

11.1 Program – analiza parametrów paliwa

Użytkownik do programu wprowadza podstawowe dane paliwowe oraz procesowe kotła tak, aby uzyskać parametry spalin na wylocie z kotła CFB.

Dane paliwowe:

- Wartość ciepła spalania;
- Zawartość poszczególnych pierwiastków: H_2O , Popiół, C, H, N, S, Cl;

Dane procesowe dla kotła:

- Moc kotła dostarczana w paliwie (może być obliczana jako moc termiczna po uwzględnieniu sprawności kotła);
- Nadmiar powietrza wymagany do spalania (dla kotłów CFB zalecana wstępna wartość przy pracy ze 100% obciążeniem wynosi 1,2);
- Strumień dozowanych addytywów do komory paleniskowej (strumień masowy kamienia wapiennego – $CaCO_3$, lub piasku);
- Procentowy rozdział całkowitego powstałego w czasie spalania popiołu na popiół lotny i popiół denny (w zależności od sprawności separatorów cząstek stałych współtworzących zewnętrzną pętlę cyrkulacyjną kotła);

Na podstawie powyższych danych użytkownik uzyskuje z programu poniższe parametry:

- Strumień gazów procesowych;
- Skład podstawowy gazów procesowych, czyli H_2O , O_2 , CO_2 , N_2 ;

- Emisje, czyli zapylenie, SO₂, HCl.

Następnie parametry spalin mogą być wykorzystywane w kolejnych częściach programu.

Skrypt programu znajduje się w dokumencie Załącznik A.

Redukcje SO₂ w komorze paleniskowej jak i redukcje HCl w drugim ciągu są zaimplementowane do programu w formie funkcji. Opisane funkcje nie zostały upublicznione, ponieważ głównie bazują na wiedzy i doświadczeniu firmy SFW, a w mniejszym stopniu na wynikach opisanych w tej pracy.

11.2 Program – analiza pracy systemu DSI

Program pozwala na obliczenie stężeń emisji na wylocie z reaktora (jako kanału spalin lub drugiego ciągu z zabudowanym podgrzewaczem powietrza do procesu spalania) na podstawie zaimplementowanych danych:

- Strumień gazów procesowych;
- Skład podstawowy gazów procesowych, czyli H₂O, O₂, CO₂, N₂;
- Emisje, czyli zapylenie, SO₂, HCl;
- Temperatura gazów procesowych w miejscu wtrysku sorbentu;
- Wymiary reaktora:
 - Kanał spalin: pole przekroju kanału, długość kanału spalin;
 - Drugi ciąg: pole przekroju drugiego ciągu, długość drugiego ciągu;
 - Wymiennik ciepła: pole powierzchni wymiennika ciepła, temperatura powietrza (czynnika chłodzącego) na wylocie z wymiennika ciepła.
- Strumień wtryskiwanego sorbentu lub wartości emisji na wylocie z reaktora.

Program pozwala na złożenie kilku konfiguracji technologicznych dla ścieżki spalin:

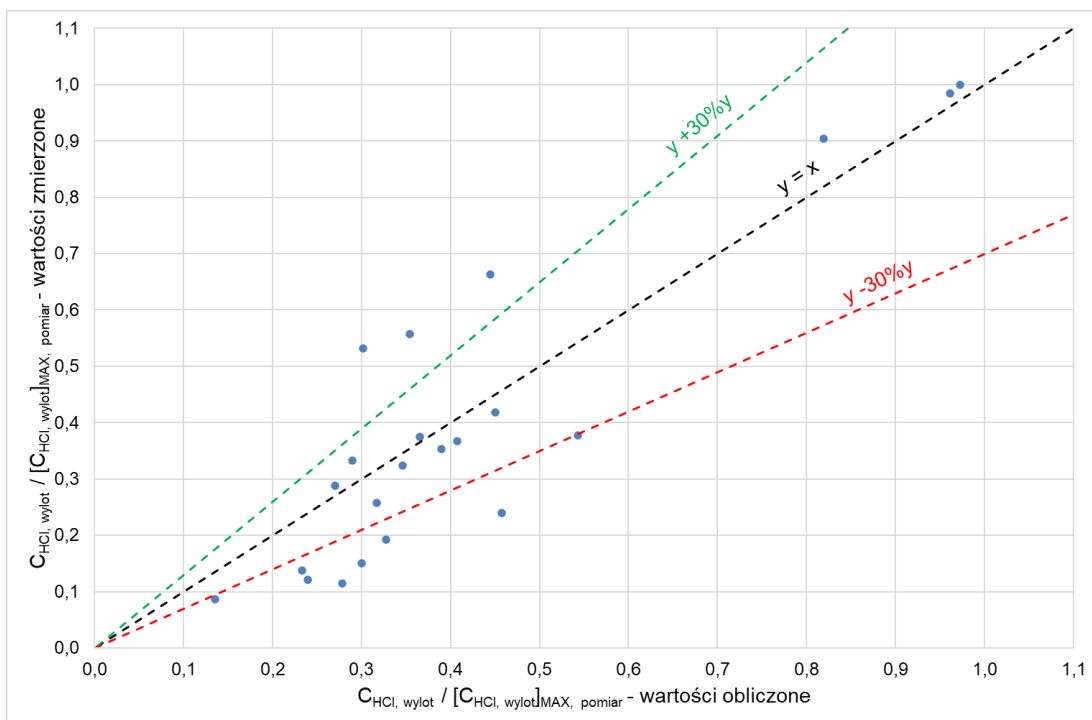
- Wtrysk sorbentu do kanału spalin;
- Wtrysk sorbentu zaraz przed wymiennikiem ciepła, a następnie przepływ gazów przez (pusty) kanał spalin;
- Wtrysk sorbentu do kanału spalin, a dopiero w dalszej kolejności przepływ gazów do obszaru z wymiennikiem ciepła i ostatecznie do końcowej części reaktora, która ponownie jest kanałem spalin;

Po zakończeniu obliczeń użytkownik może wprowadzić zmiany odnośnie wartości strumienia sorbentu, tak aby uzyskać odpowiednią wartość stężeń kwasowych zanieczyszczeń gazowych na wylocie z reaktora. Innym trybem pracy jest wprowadzenie wymaganych limitów emisji na wylocie z reaktora, a program w procesie iteracyjnym dobiera optymalny strumień sorbentu w lokalizacji wtrysku. Jednak opisywany drugi tryb pracy wymaga większej liczby obliczeń oraz analizy procesów i czas zwrócenia wyników trwa odpowiednio dłużej.

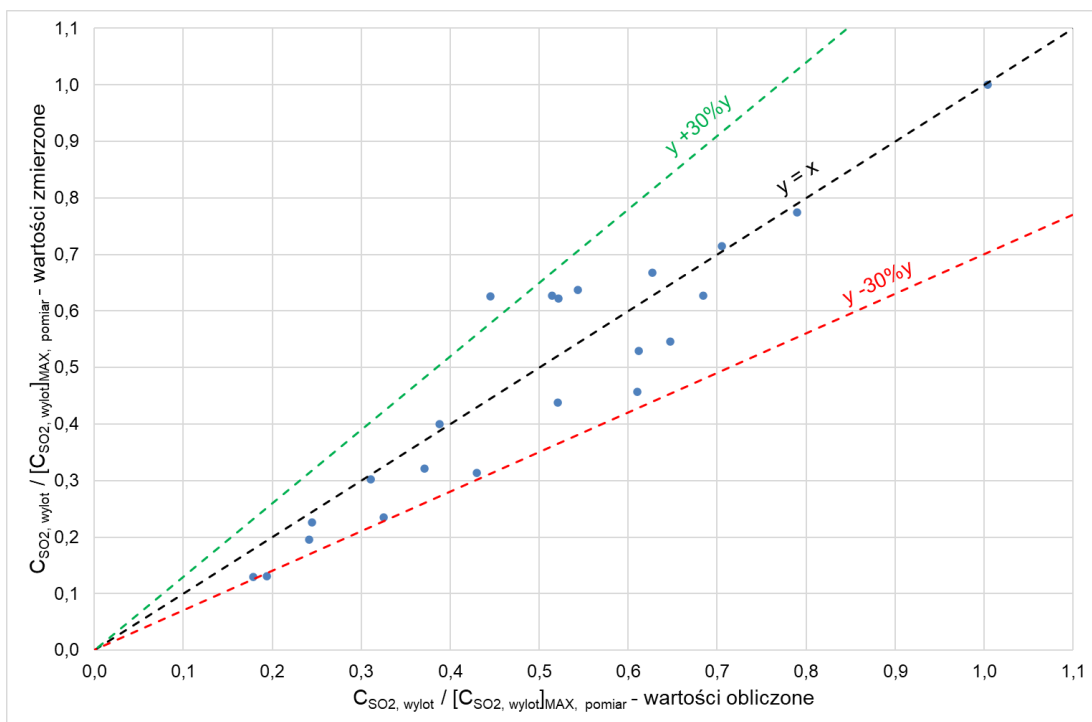
Skrypt programu znajduje się w dokumencie Załącznik B. Wszystkie wzory użyte w programie zostały opisane w rozdziałach 9 i 10.

Poniżej przedstawiono korelacje pomiędzy uzyskiwanymi wynikami przez program obliczeniowy oraz rzeczywistymi, czyli zmierzonymi wartościami stężeń (obliczenia wsteczne dla danych, na podstawie których uzyskano parametry kinetyki reakcji zaimplementowane w programie).

Dla kanału spalin bez wymiennika ciepła obliczeniowe stężenia na wylocie z układu w porównaniu do zmierzonych wartości zaprezentowano na poniższych wykresach (Rysunek 155, Rysunek 156).

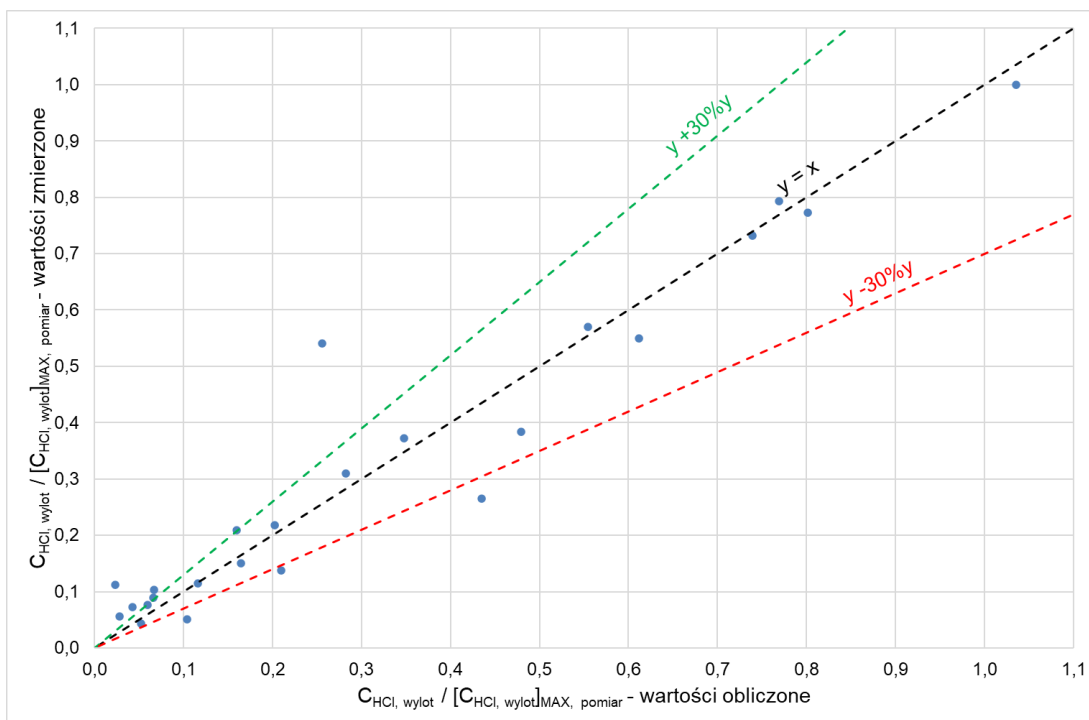


Rysunek 155 Porównanie zmierzonych wartości z wynikami uzyskanymi z programu obliczeniowego, pozwalającego na estymację stężeń chlorowodoru za reaktorem jako kanałem spalin, bez wymiany ciepła.

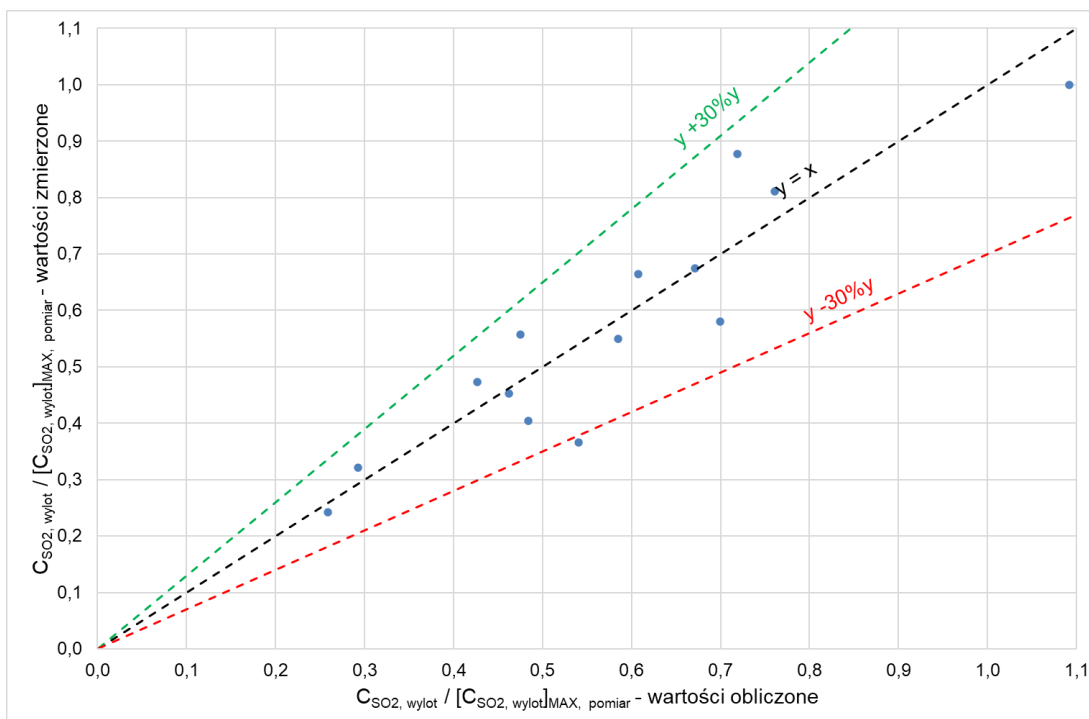


Rysunek 156 Porównanie zmierzonych wartości z wynikami uzyskanymi z programu obliczeniowego, pozwalającego na estymację stężeń ditlenku siarki za reaktorem jako kanałem spalin, bez wymiany ciepła.

Porównanie pomiędzy wartościami zmierzonymi a wartościami obliczeniowymi dla reaktora jako kanału spalin z wymiennikiem ciepła znajduje się na wykresach (Rysunek 157, Rysunek 158).



Rysunek 157 Porównanie zmierzonych wartości z wynikami uzyskanymi z programu obliczeniowego, pozwalającego na estymację stężeń chlorowodoru za reaktorem jako kanałem spalin, w którym występuje wymiana ciepła.



Rysunek 158 Porównanie zmierzonych wartości z wynikami uzyskanymi z programu obliczeniowego, pozwalającego na estymację stężeń ditlenku siarki za reaktorem jako kanałem spalin, w którym występuje wymiana ciepła.

Po analizie przedstawionych wykresów można zauważyć, że opracowany program generuje dane obarczone stosunkowo wysokim błędem względnym — wiele punktów znajduje się poza liniami wyznaczającymi błąd względny $\pm 30\%$. Należy jednak zauważyć, że większość wartości znajdujących się poza tym obszarem dotyczy niskich lub bardzo niskich stężeń (szczególnie

stężenia chlorowodoru). Podczas badań z wykorzystaniem instalacji DSI uzyskiwano emisje HCl na wylocie z układów poniżej wartości wymaganych przez rozporządzenie dla istniejących obiektów, a nawet osiągnęto wartości niższe niż limity dla nowych obiektów energetycznego spalania. Oznacza to, że wartości emisji na wylocie były nawet na poziomie $< 6 \text{ mg/m}^3$. Dla takiego przypadku, jeżeli program zwraca wartość np. 8 mg/m^3 zamiast 6 mg/m^3 , wynik ten wykracza poza zakres błędu względnego $\pm 30\%$. Warto również podkreślić, że im wyższe były mierzone wartości emisji na wylocie z układu, tym bardziej wyniki uzyskiwane z programu zbliżały się do linii $y = x$, czyli linii wartości idealnych.

Na dalszym etapie, aby poprawić dokładność zwracanych wyników, należy rozważyć możliwość skorelowania wartości czynnika przedwykładniczego A z innymi parametrami na wlocie do reaktora. Obecnie czynnik ten jest wprowadzany do programu jako wartość stała.

11.3 Program – analiza pracy systemu DSI w konfiguracji z filtrem workowym

Ostatnią częścią całego programu jest pod-program pozwalający na obliczenie stężeń zanieczyszczeń za filtrem workowym, który jest wykorzystywany jako reaktor, a także określenie najważniejszych parametrów pracy filtra czyli, spadku ciśnienia spowodowanego tworzeniem pyłowej warstwy filtracyjnej na powierzchni worków lub ewentualnie wskazanie wymaganego czasu czyszczenia powierzchni filtracyjnych.

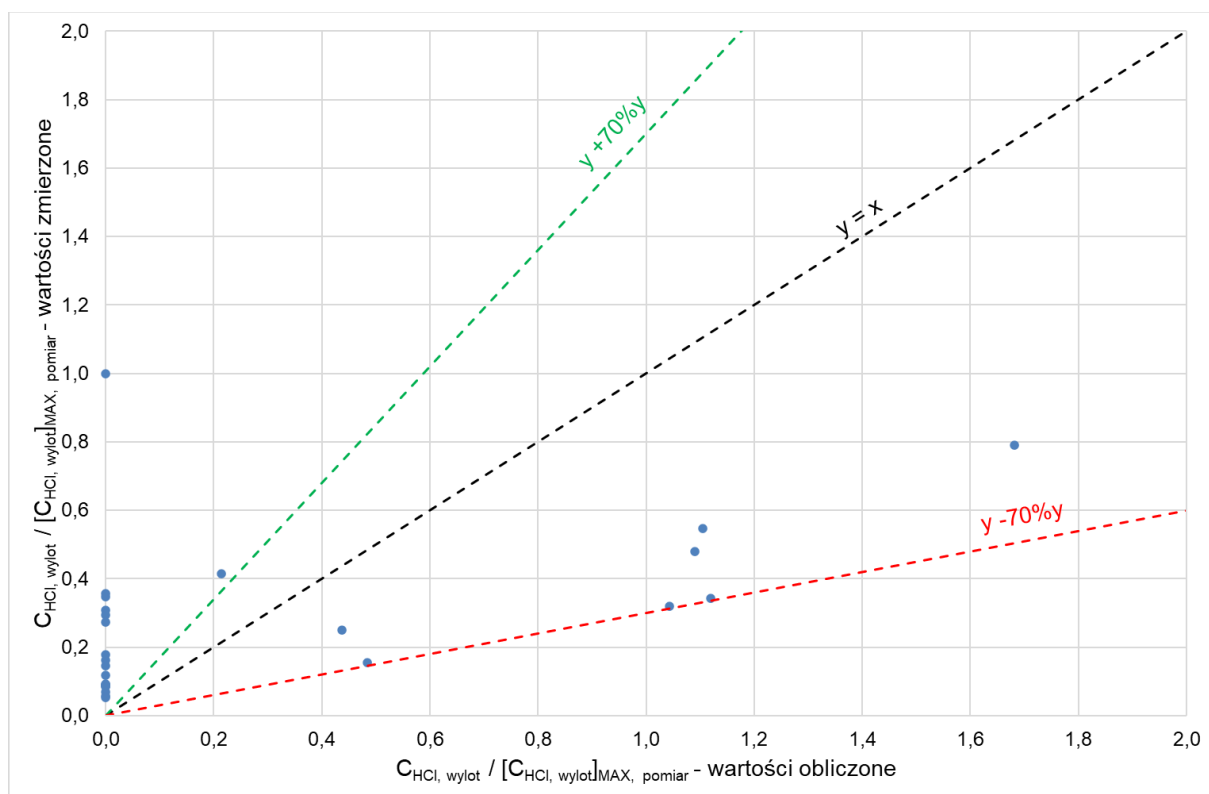
Dane wymagane do implementacji:

- Strumień gazów procesowych;
- Skład podstawowy gazów procesowych, czyli H_2O , O_2 , CO_2 , N_2 ;
- Emisje, czyli zapylenie, SO_2 , HCl;
- Temperatura gazów procesowych w miejscu wtrysku sorbentu;
- Strumień wtryskiwanego sorbentu lub wartości emisji na wylocie z reaktora;
- Maksymalny dopuszczalny spadek ciśnienia w przedziałach filtra workowego (czyli sumaryczny, maksymalny spadek ciśnienia spowodowany przepływem gazu przez tkaninę filtracyjną oraz przez zebrany materiał) lub wymagany najdłuższy czas czyszczenia.

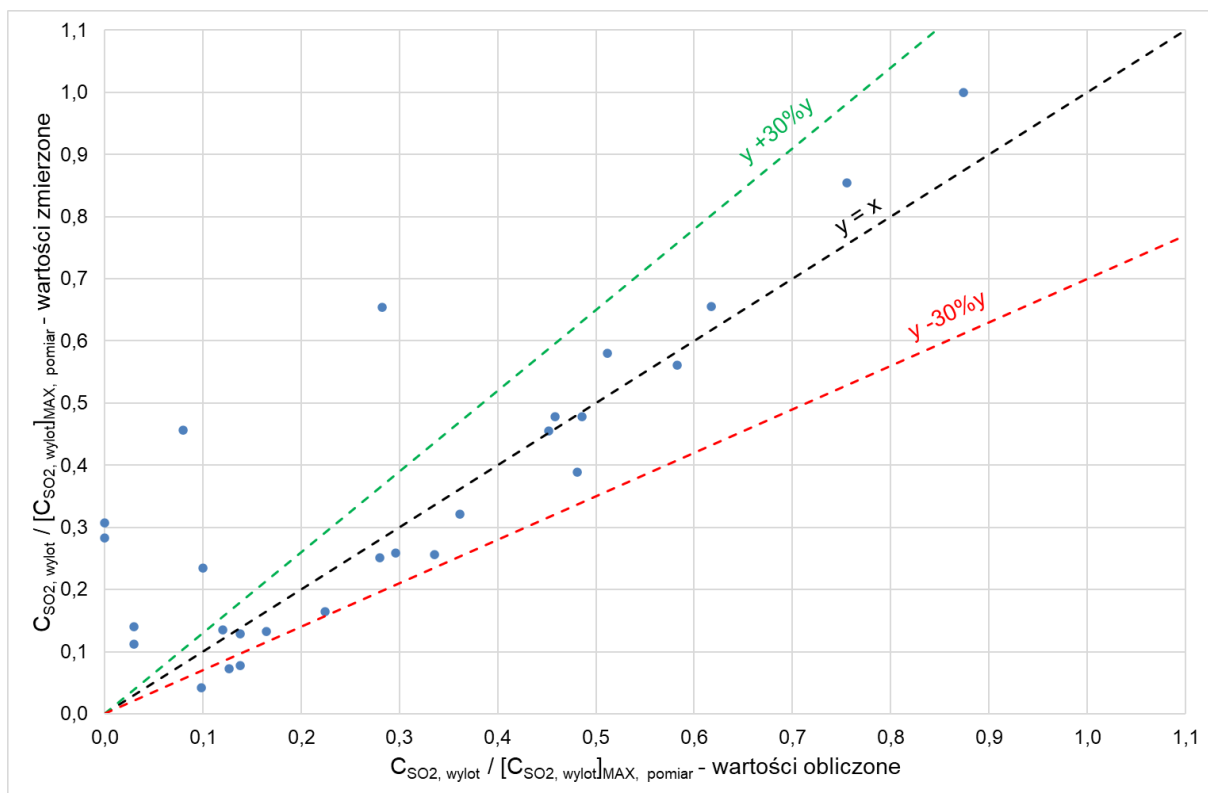
Użytkownik także ma możliwość zmiany parametrów bazowych tkaniny filtracyjnej, które uzyskiwane są od dostawców worków.

Na podstawie zależności opisanych w rozdziale 7 i 8, czyli porowatości złoża i współczynnika uwzględniającego opór pyłowej warstwy filtracyjnej i lepkości dynamicznej obliczana jest wstępna wartość spadku ciśnienia. Następnie po obliczeniach parametrów filtra workowego algorytm przechodzi do równań pozwalających na określenie stężenia kwasowych gazów na wylocie z filtra workowego na podstawie równań z rozdziału 9 i 10. Program powtarza obliczenia aż do momentu ustabilizowania wartości. Jeżeli użytkownik postanowił wybrać tryb, w którym podaje strumień dozowanego sorbentu, algorytm wykona mniej iteracji, ponieważ wartość emisji na wylocie będzie wynikowa, a strumień dopływającego materiału stałego jest założony jako niezmienny. Wtedy głównym parametrem wprowadzającym różnice do wcześniej wyliczonych danych będzie sumaryczna gęstość właściwa produktów poreakcyjnych, która wpływa na wysokość warstwy pyłowej a tym samym na ostateczny spadek ciśnienia. Natomiast jeżeli użytkownik będzie oczekiwać uzyskania odpowiedniej wartości stężeń zanieczyszczeń na wylocie z reaktora, program na początku zakłada strumień sorbentu równy wartości wynikającej ze stechiometrii reakcji, a w procesie będzie ją modyfikował (dla wapna hydratyzowanego wymagane jest więcej sorbentu niż wynika to ze stechiometrii, dlatego wartość będzie zwiększana). Ponieważ zmiana strumienia dozowanego sorbentu wpływa na parametry pracy filtra, czyli spadek ciśnienia, algorytm za każdym razem wraca do części związanej z filtrem workowym. Skrypt programu znajduje się w załączniku C.

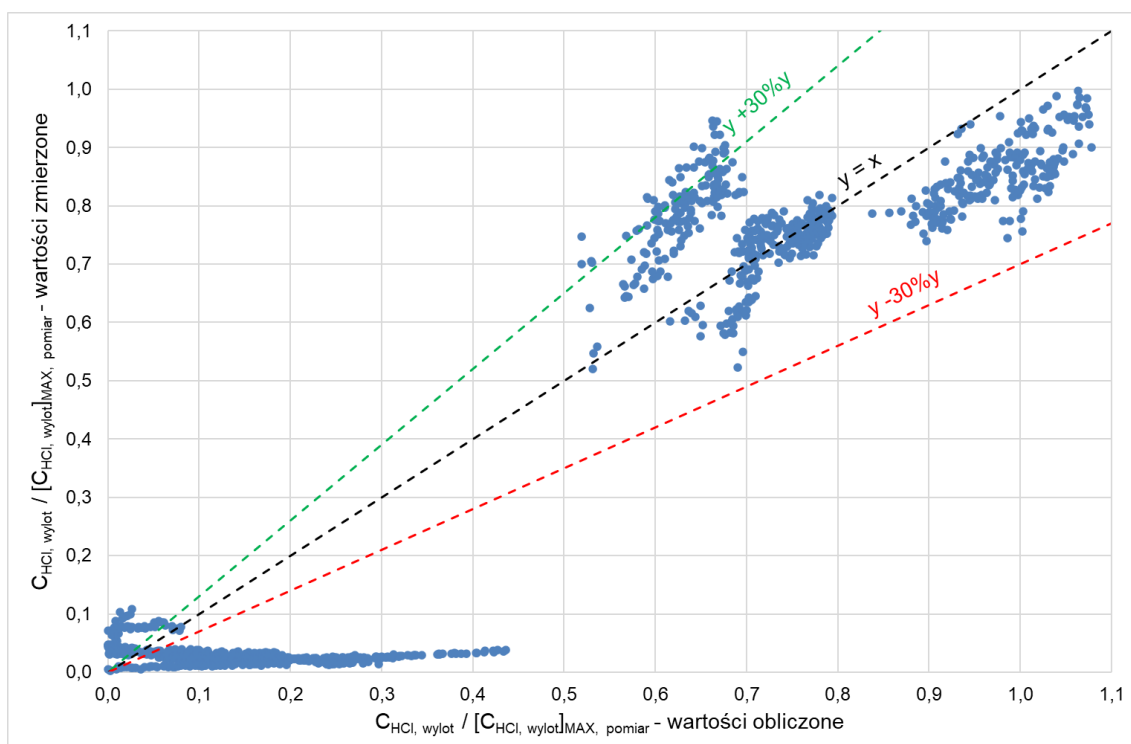
Poniżej przedstawiono dokładność programu poprzez odniesienie do wartości zmierzonych:



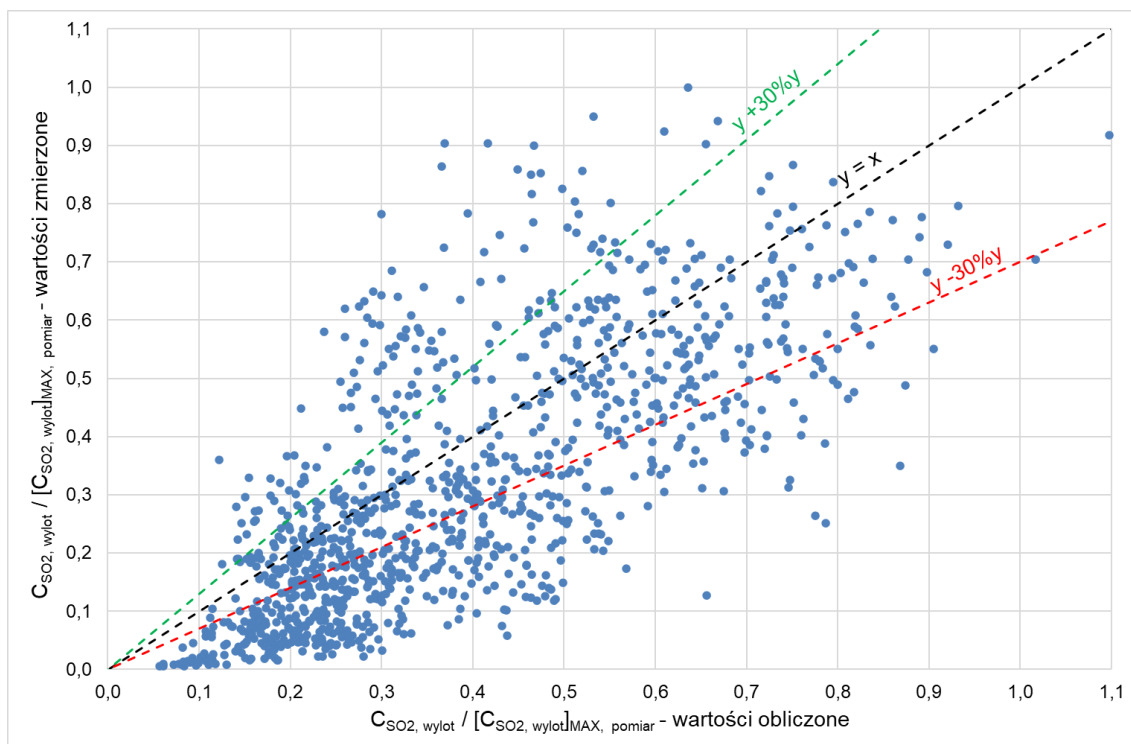
Rysunek 159 Porównanie zmierzonych wartości z wynikami uzyskanymi z programu obliczeniowego, pozwalającego na estymację stężeń chlorowodoru za reaktorem jako pyłową warstwą, która głównie zbudowana jest z popiołu lotnego.



Rysunek 160 Porównanie zmierzonych wartości z wynikami uzyskanymi z programu obliczeniowego, pozwalającego na estymację stężeń ditlenku siarki za reaktorem jako pyłową warstwą, która głównie zbudowana jest z popiołu lotnego.



Rysunek 161 Porównanie zmierzonych wartości z wynikami uzyskanymi z programu obliczeniowego, pozwalającego na estymację stężeń chlorowodoru za reaktorem jako pyłową warstwą, która głównie zbudowana jest z sorbentu i produktów poreakcyjnych.



Rysunek 162 Porównanie zmierzonych wartości z wynikami uzyskanymi z programu obliczeniowego, pozwalającego na estymację stężeń ditlenku siarki za reaktorem jako pyłową warstwą, która głównie zbudowana jest z sorbentu i produktów poreakcyjnych.

Program obliczeniowy dla obiektu, w którym warstwa pyłowa w ponad 85% składa się z popiołu lotnego, niestety charakteryzuje się bardzo niską dokładnością, szczególnie gdy jest wykorzystywany do określenia emisji chlorowodoru. Wartości czynnika przedwykładniczego A są w każdym przypadku bardzo zróżnicowane, co sprawia, że zastosowanie jednej, uśrednionej wartości nie pozwala na poprawne wyliczenie emisji HCl za instalacją oczyszczania spalin. Z kolei wyniki uzyskiwane z programu dla obiektu, w którym warstwa pyłowa składa się z sorbentu i produktów poreakcyjnych, pozwalają na oszacowanie emisji chlorowodoru ze stosunkowo dużą dokładnością. Przypadki, w których program zwraca dane wykraczające znacznie poza zakres błędu względnego $\pm 30\%$, dotyczą bardzo niskich wartości emisji, rzędu około 2 mg/m^3 .

12 Podsumowanie

A. W ramach prac prowadzonych w projekcie Doktorat Wdrożeniowy przebadano cztery jednostki kotłowe z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym, wyposażone w instalacje oczyszczania spalin. Na trzech z badanych obiektów, które były wyposażone w elektrofiltry jako urządzenia odpylające, zastosowano metodę wtrysku suchego sorbentu z wykorzystaniem wapna hydratyzowanego, realizowaną za pomocą mobilnej instalacji. Dozowanie materiału reakcyjnego prowadzono w różnych lokalizacjach na ścieżce spalin: w drugim ciągu kotła, przed podgrzewaczem powietrza oraz do kanału spalin za kotłem, przed urządzeniem kontrolującym zapylenie. Rezultaty przeprowadzonych badań z wykorzystaniem tymczasowej instalacji potwierdziły możliwość dotrzymania wymaganych limitów emisji – wszystkie emisje gazowe mierzone na emitorze zostały dotrzymane (uzyskano również wartości stężeń zanieczyszczeń znacznie niższe niż wymagane konkluzjami BAT) na dwóch (obiekt A i B) z trzech obiektów. Jednak po uwzględnieniu przewidywanych kosztów eksploatacyjnych (strumienia dozowanego materiału reakcyjnego) instalacja wtrysku suchego sorbentu, z wtryskiem realizowanym przed elektrofiltrem, pomimo niskich kosztów inwestycyjnych, okazała się nieuzasadniona ekonomicznie.

Na obiekcie C, z uwagi na bardzo wysokie stężenia chlorowodoru na wlocie oraz charakter instalacji dozowania sorbentu (brak systemu magazynowania sorbentu, np. silosu – materiał znajdował się w big bagach, które należało wymieniać po opróżnieniu), nie udało się odpowiednio zwiększyć strumienia dozowanego sorbentu, przez co limity emisji nie zostały dotrzymane, pomimo wysokiej redukcji HCl z gazów.

Na obiekcie A ostatecznie zainstalowano docelową instalację dozowania sorbentu, jednak obiekt wyposażono również w dodatkowe urządzenie odpylające – filtr workowy. Na ostatnim obiekcie D (z dwoma bliźniaczymi jednostkami kotłowymi) zaimplementowano metodę wtrysku suchego sorbentu przed istniejącymi filtrami workowymi. Opisana konfiguracja (DSI wraz z filtrem workowym) zwiększyła efektywność wykorzystania sorbentu poprzez wydłużenie kontaktu pomiędzy zanieczyszczeniami gazowymi a materiałem wtrysniętym przed urządzeniem odpylającym. Wprowadzony do kanału spalin sorbent osiadał na workach i wraz z popiołem lotnym tworzył porowatą warstwę, przez którą przepływały spaliny.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

1. Najważniejsze (bezpośrednie) obserwacje zarejestrowane w czasie badań metody DSI za kotłami CFB:
 - Wartość emisji chlorowodoru za kotłami z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym zależy od stopnia przereagowania zanieczyszczenia w drugim ciągu kotła. HCl reaguje z tlenkiem wapnia, który nie został w pełni wykorzystany w procesie reakcji z dwutlenkiem siarki w komorze paleniskowej. Efekt ten jest jednak obserwowany, gdy powierzchnie wymiany ciepła w drugim ciągu kotła przez dłuższy czas nie są czyszczone. Natomiast bezpośrednio po procesie czyszczenia stężenie chlorowodoru wzrasta, a jego wartość odpowiada wartością obliczeniowym określonym na podstawie składu paliwa.
 - Stężenie fluorowodoru na wylocie z kotłów CFB jest bardzo niskie z uwagi na reakcje gazowego zanieczyszczenia z tlenkiem wapnia. Należy podkreślić, że zawartość fluoru w węglu kamiennym lub biomasie jest niższa niż zawartość chloru, a dodatkowo tlenek wapnia jest bardziej reaktywny w stosunku do HF.

- Na obiektach wyposażonych w filtry workowe zauważono wpływ stosowanych wartości nastaw spadku ciśnienia na efektywność metody DSI. Im wyższa wartość ciśnienia tym redukcja SO_2 (w przypadku warstwy filtracyjnej złożonej jedynie z sorbentu i produktów poreakcyjnych) lub HCl (w przypadku warstwy filtracyjnej utworzonej głównie z popiołu lotnego) z gazów procesowych była wyższa i otrzymywano niższe wartości emisji na wylocie z instalacji.
2. Korelacja pomiędzy redukcją kwasowych gazów:
- Potwierdzono tezę postawioną na początku pracy, że występuje wzajemna zależność pomiędzy stopniem usuwania SO_2 i HCl z gazów, która nie zależy od innych czynników (stężeń zanieczyszczeń na wlocie, temperatur, itp.) Znając jedynie procentową wartość redukcji jednego z zanieczyszczeń, jest możliwe określenie stopnia procentowej wartości redukcji drugiego zanieczyszczenia. Opisana teza obowiązuje dla reakcji zachodzących w reaktorze, przez który przepływa gaz niosący sorbent, czyli dla procesu odbywającego się w kanale spalin/drugim ciągu kotła.
 - Dla reaktora jako filtra workowego także występuje wzajemna zależność usuwania SO_2 i HCl jednak jest ona także skorelowana z innymi czynnikami jak skład pyłowej warstwy oraz sekwencja czyszczenia worków.
 - Dla reakcji na pyłowej warstwie potwierdzono także występowanie pseudorównowagi pomiędzy produktami poreakcyjnymi, czyli CaOHCl i CaSO_3 .
3. Zależność pomiędzy nadmiarem stechiometrycznym a stopniem redukcji emisji kwasowych gazów:
- Im więcej dozowano materiału reakcyjnego do układu (czyli im wyższa była wartość współczynnika nadmiaru stechiometrycznego), tym uzyskiwano niższe emisje wylotowe zanieczyszczeń. Jednak wartości nadmiarów stechiometrycznych nie są wyłącznie zależne od stopnia redukcji HCl z gazów. Na podstawie sporządzonych charakterystyk zależności współczynnika nadmiaru stechiometrycznego od stopnia redukcji HCl stwierdzono, że współczynniki te zależą przede wszystkim od mierzonych wartości emisji na wlocie do instalacji.
 - Dodatkowo zauważono, że jeżeli sorbent miał możliwość akumulacji w układzie, to także powodowało obniżenie wartości współczynników nadmiaru stechiometrycznego.
 - Jeżeli reakcja zachodziła na pyłowej warstwie filtracyjnej to nie występowała zależność pomiędzy nadmiarem stechiometrycznym obliczonym na podstawie strumienia dozowanego świeżego sorbentu a stopniem redukcji SO_2 z układu. Natomiast jeżeli współczynnik nadmiaru stechiometrycznego bazował na nieprzereagowanym sorbencie w układzie (z uwzględnieniem sorbentu osiadłego na workach) to opisywana korelacja obowiązywała niezależnie od składu pyłowej warstwy.
 - Natomiast okazało się, że dla chlorowodorów jest odwrotnie niż dla ditlenku siarki. Analizowana zależność od procentowej wartości

redukcji obowiązywał jedynie jeżeli współczynnik nadmiaru stechiometrycznego był liczony na podstawie świeżego sorbentu.

4. Wpływ zastosowanego sorbentu na przebieg reakcji:

- Badanie porównawcze było prowadzone tylko dla obiektów wyposażonych w elektrofiltry jako urządzenia odpylające.
- W czasie prowadzonych badań nie zaobserwowano wpływu stosowanego sorbentu na efektywność redukcji HCl z układu. Zwiększenie powierzchni właściwej sorbentu z 20 m²/g na 40 m²/g (oznaczanej według metody BET) nie spowodowało uzyskania niższych stężeń chlorowodoru na wylocie z instalacji.
- Natomiast zmiana typu sorbentu powoduje zmianę efektywności redukcji ditlenku siarki ze spalin. Im wyższa wartość powierzchni właściwej to przy tych samych wartościach redukcji HCl uzyskiwane są wyższe wartości redukcji SO₂.

B. W dalszej części pracy skupiono się nad dokładnym przebadaniu filtra workowego oraz na uzyskaniu zależności parametrów kinetyki reakcji, w celu opracowania programu obliczeniowego.

1. Filtr workowy:

- a. Początkowo ustalono charakterystykę przepływu gazów przez filtr workowy w celu weryfikacji równomiernego obciążenia urządzenia.
 - Na podstawie badań laboratoryjnych materiałów worków filtracyjnych, symulacji numerycznych oraz danych odczytach z urządzeń pomiarowych (lokalnych i zdalnych) ustalono kierunek przepływu spalin w przedziałach filtra workowego. Ustalono, że gazy głównie przepływają przez worki znajdujące się najbliżej przedniej ściany przedziału oraz ściany bocznej, po której znajduje się wylot z filtra workowego. Przyczyną zaobserwowanej tendencji jest geometria filtra, która zakłada, że klapy wlotowe jak i wylotowe z przedziału znajdują się na tej samej ścianie (wlotowa od dołu, wylotowa od góry).

W celu optymalnego wykorzystania powierzchni filtracyjnych, należy w projekcie takich filtrów zakładać, że głębokość przedziału (wymiar zgodny z przepływem spalin) nie może być zbyt rozbudowany. Innym sposobem jest przemyślenie rozwiązania, gdzie klapa wlotowa i wylotowa znajdują się na przeciwnych ścianach.
 - Dodatkowo określono wpływ głębokości wprowadzenia łanc sorbentu do kanału spalin na stopień obciążenia materiałem stałym każdego z przedziałów filtra workowego.
- b. Ponieważ, dla reaktora jako warstwy pyłowej ważny jest udział produktów poreakcyjnych jak i nieprzereagowanego sorbentu, w programie należało uwzględnić proces czyszczenia worków, w tym jego efektywność. Na podstawie analiz laboratoryjnych oraz w szczególności wyników z analiz materiału spod filtra workowego ustalono efektywność czyszczenia worków, która zależy od wartości stężenia masowego materiału na powierzchni worków.

- c. Głównym analizowanym parametrem charakteryzującym pracę filtra workowego jest spadek ciśnienia spowodowany parametrami tkaniny filtracyjnej oraz pyłowej warstwy filtracyjnej. Dlatego w dalszej kolejności obliczono współczynnik przepuszczalności warstwy filtracyjnej oraz jej porowatości w zależności od masowego stężenia materiału na workach filtracyjnych. Na tej podstawie w dalszej części można było przygotować program, który pozwolił na określenie najważniejszego parametru pracy filtra workowego, czyli spadku ciśnienia.

2. Parametry kinetyki reakcji

a. Dla reaktora jako kanału spalin:

- Korzystając z wcześniej opracowanych wniosków – występowanie zależności między procentową redukcją HCl a efektywnością usuwania SO_2 - przeprowadzono analizę parametrów kinetyki reakcji dla chlorowodoru.
- Proces obliczeniowy podzielono na dwa etapy. Pierwszy zakłada warunki izotermiczne, podczas gdy drugi traktuje układ jako adiabatyczny (bez wymiany ciepła i masy z otoczeniem), ale z uwzględnieniem zmian temperatury wynikających z zachodzących reakcji oraz odbioru ciepła przez powietrze w podgrzewaczu (który znajdował się w drugim ciągu). Do tego celu wprowadzono równania wymiany ciepła.
- Na podstawie przeprowadzonych obliczeń ustalono wartość energii aktywacji dla reakcji pomiędzy wodorotlenkiem wapna a chlorowodore. Czynniki przedwykładnicze A obliczono jako wartość uśrednioną z przeprowadzonych testów.

b. Dla reaktora jako pyłowej warstwy:

- Zauważono, że im cieńsza i bardziej porowata jest pyłowa warstwa, tym wyższa wartość liczby Damkohlera jest potrzebna, aby skutecznie zredukować ilość chlorowodoru. Jeżeli warstwa jest słabo uformowana np. w wyniku ponownego procesu tworzenia warstwy z uwagi na proces czyszczenia worków, redukcja chlorowodoru nie odbywa się w optymalnych warunkach. Co w efekcie wymaga zwiększenia dawki świeżego sorbentu, aby spełnić limity emisji. Dlatego kluczowym aspektem w pracy filtra workowego i systemu DSI jest ustalenie odpowiedniego poziomu spadku ciśnienia na filtrze oraz wprowadzenie właściwej sekwencji czyszczenia, która pozwoli na jak najrzadsze oczyszczanie powierzchni filtracyjnych (przy zachowaniu pozostałych parametrów).
- Kolejnym istotnym parametrem jest odpowiednia zawartość Ca(OH)_2 w materiale znajdującym się na workach filtracyjnych, co można zoptymalizować poprzez wprowadzenie poprawnych nastaw i sekwencji.
- Natomiast zależność pomiędzy parametrami pyłowej warstwy oraz wartościami liczby Damkohlera a procentową redukcją dwutlenku

siarki także występują, jednak nie są one tak wyraźne, jak dla chlorowodoru.

- W dalszym etapie próbowano obliczyć energię aktywacji dla reakcji sorbentu wapniowego z HCl oraz SO₂, jednak z uwagi na zupełnie inną charakterystykę pracy obu badanych obiektów okazało się to niemożliwe (badane obiekty pracowały w różnych warunkach temperaturowych, dlatego podjęto próbę znalezienia punktów, które cechują się tym samym stężeniem zanieczyszczeń na wlocie a także stężeniem nieprzereagowanego sorbentu na wlocie). Ostatecznie do programu przyjęto wartość energii aktywacji pomiędzy Ca(OH)₂ a HCl wyliczoną w rozdziale poświęconym reaktorowi jako kanałowi spalin. A energię aktywacji pomiędzy wodorotlenkiem wapna i ditlenkiem siarki na podstawie danych literaturowych.
 - c. Na koniec procesu analizy, zidentyfikowano dominujące zjawisko w procesie reakcji pomiędzy chlorowodorem a wodorotlenkiem wapnia. Okazało się, że proces, który decyduje o efektywności przereagowania sorbentu jest uzależniony od jego stężenia w układzie. Jeżeli były dozowane niskie wartości strumienia sorbentu to uzyskiwano niskie wartości redukcji HCl z układu, ale stopień wykorzystania sorbentu był znacznie wyższy niż kiedy zwiększono dozowanie materiału reakcyjnego. Dla niskich wartości redukcji HCl z układu proces był determinowany przez reakcję chemiczną, natomiast im więcej sorbentu było w układzie i wartość redukcji HCl była wysoka to przechodzono do obszaru zdeterminowanego przez proces dyfuzji przez pyłową warstwę produktu poreakcyjnego. Dodatkowo, na moment przejścia z jednego obszaru do drugiego, ma wpływ temperatura, wartość emisji zanieczyszczeń na wlocie do układu oraz czas przebywania sorbentu w układzie.
- C. W końcowym rozdziale opisano program opracowany na podstawie badań z poprzednich rozdziałów. Podano korelacje pomiędzy wartościami jakie były mierzone na badanych obiektach a jakie zostają wyliczone przez program.

Załącznik A

Program – analiza parametrów paliwa

Import bibliotek:

```
pip install molmass
```

```
import math as m
from molmass import Formula
import numpy as np
```

Wprowadzenie stałych:

```
R = scipy.constants.R #universal gas constant, J/(mol*K)
```

```
T_n = 273.15 #K
```

```
p_n = 101325 #Pa
```

```
V_n = T_n * R / p_n #m^3/mol
```

```
mm_caoh2 = Formula('Ca(OH)2').mass #molar mass Ca(OH)2, g/mol
```

```
mm_cl = Formula('Cl').mass #atomic mass Cl, g/mol
```

```
mm_hcl = Formula('HCl').mass #molar mass HCl, g/mol
```

```
mm_f = Formula('F').mass #atomic mass F, g/mol
```

```
mm_hf = Formula('HF').mass #molar mass HF, g/mol
```

```
mm_s = Formula('S').mass #atomic mass S, g/mol
```

```
mm_so2 = Formula('SO2').mass #molar mass SO2, g/mol
```

```
mm_c = Formula('C').mass #atomic mass C, g/mol
```

```
mm_co2 = Formula('CO2').mass #molar mass CO2, g/mol
```

```
mm_h = Formula('H').mass #atomic mass H, g/mol
```

```
mm_n2 = Formula('N2').mass #molar mass, g/mol
```

```
mm_o2 = Formula('O2').mass #molar mass O2, g/mol
```

```
mm_ar = Formula('Ar').mass #atomic mass Ar, g/mol
```

```
mm_h2o = Formula('H2O').mass #molar mass H2O, g/mol
```

Dane – parametry otoczenia:

```
site_elevation = 260 #m above sea level
```

```
temperature_atmospheric = 20 #C degree
```

```
relative_humidity = 60 #%
```

Dane – parametry paliwa:

mass_flow = 6.814 #kg/s

H₂O = 40 #%

ASH = 18 #%

C = 18.670 #%

H = 3.570 #%

N = 0.900 #%

S = 0.480 #%

Cl₂ = 0.720 #%

F₂ = 0.020 #%

O = 100 - (H₂O + ASH + C + H + N + S + Cl₂ + F₂) #%

Dane – dane procesowe:

fly_ash_ratio = 35.3 #%

bottom_ash_ratio = 100 - fly_ash_ratio #%

excess_air = 1.20

CaCO₃ = 4.25 #kg/s

Obliczenia:

#####

#ASH BALANCE

total_ash = ((ASH / 100) * mass_flow + CaCO₃) * 3600 #kg/h

fly_ash = (fly_ash_ratio / 100) * total_ash #kg/h

bottom_ash = (bottom_ash_ratio / 100) * total_ash #kg/h

#####

#CARBON BALANCE C + O₂ = CO₂

Carbon = (C / 100) / mm_c * mass_flow * 3600 #kmol/h

CO₂ = Carbon * mm_co2 #kg/h

#####

#SULFUR BALANCE S + O₂ = SO₂

Sulfur_all_in_all_out = (S / 100) / mm_s * mass_flow * 3600 #kmol/h

Sulfur = Sulfur_all_in_all_out * SO₂_reduction(CaCO₃) #kmol/h

SO₂ = Sulfur_all_in_all_out * mm_so2 #kg/h

#####

#CHLORINE, FLUORINE and HYDROGEN BALANCE

#H₂ + Cl₂ = 2HCl

Chlorine = (Cl₂ / 100) / (mm_cl * 2) * mass_flow * 3600 #kmol/h

HCl = Chlorine * 2 * mm_hcl #kg/h

#H2 + F2 = 2HF

Fluorine = (F2 / 100) / (mm_f * 2) * mass_flow * 3600 #kmol/h

HF = Fluorine * 2 * mm_hf #kg/h

#H2 + 1/2 O2 = H2O

Hydrogen_fuel = (H / 100) / (mm_h * 2) * mass_flow * 3600 #kmol/h

Hydrogen = Hydrogen_fuel - (Chlorine + Fluorine) #kmol/h

H2O_Hydrogen = Hydrogen * mm_h2o #kg/h

#####

#OXYGEN BALANCE

Oxygen_fuel = (O / 100) / mm_o2 * mass_flow * 3600 #kmol/h

Required_Theoretical_Oxygen = Hydrogen / 2 + Sulfur_all_in_all_out + Carbon -
Oxygen_fuel #kmol/h

Required_Theoretical_Air = Required_Theoretical_Oxygen * 100 / 21 #kmol/h

Required_Total_Oxygen = Required_Theoretical_Oxygen * excess_air #kmol/h

Required_Total_Air = Required_Total_Oxygen * 100 / 21 #kmol/h

Oxygen = Required_Total_Oxygen - Required_Theoretical_Oxygen #kmol/h

O2 = Oxygen * mm_o2 #kg/h

#####

#NITROGEN BALANCE

Nitrogen_fuel = (N / 100) / mm_n2 * mass_flow * 3600 #kmol/h

Nitrogen_air = Required_Total_Air * 78 / 100 #kmol/h

Nitrogen = Nitrogen_fuel + Nitrogen_air #kmol/h

N2 = Nitrogen * mm_n2 #kg/h

#####

#ARGON BALANCE

Argon = Required_Total_Air * 1 / 100 #kmol/h

Ar = Argon * mm_ar #kg/h

#####

#MOISTURE BALANCE

Moisture_fuel = (H2O / 100) / mm_h2o * mass_flow * 3600 #kmol/h

H2O_fuel = Moisture_fuel * mm_h2o #kg/h

#source: https://www.engineeringtoolbox.com/air-altitude-pressure-d_462.html

pressure_atmospheric = 101325 * (1 - 2.25577 * 10**(-5) *

site_elevation)**(5.2558) / 10**(5) #bar

if temperature_atmospheric >= 0:

water_stauration_pressure = 610.5 * m.exp(17.269 * temperature_atmospheric / (237.3 +
temperature_atmospheric)) / 10**(5) #bar

else:

$\text{water_stauration_pressure} = 610.5 * \text{m.exp}(21.875 * \text{temperature_atmospheric} / (265.5 + \text{temperature_atmospheric})) / 10^{**}(5)$ #bar

$\text{partial_pressure_water_vapor} = \text{water_stauration_pressure} * \text{relative_humidity} / 100$ #bar

$\text{mm_dry_air} = 0.21 * \text{mm_o2} + 0.78 * \text{mm_n2} + 0.01 * \text{mm_ar}$ #g/mol

$\text{humidity_ratio} = (\text{mm_h2o} / \text{mm_dry_air}) * (\text{partial_pressure_water_vapor} / (\text{pressure_atmospheric} - \text{partial_pressure_water_vapor}))$ #kg H2O / kg dry air

$\text{H2O_air} = \text{humidity_ratio} * (\text{Required_Total_Air} * \text{mm_dry_air})$ #kg/h

$\text{Moisture_air} = \text{H2O_air} / \text{mm_h2o}$ #kmol/h

$\text{Moisture} = \text{Moisture_air} + \text{Moisture_fuel} + \text{Hydrogen}$ #kmol/h

$\text{H2O_gas} = \text{Moisture} * \text{mm_h2o}$ #kg/h

#####

#SUM

$\text{sum_gas} = \text{H2O_gas} + \text{CO2} + \text{N2} + \text{Ar} + \text{O2} + \text{SO2} + \text{HCl} + \text{HF}$

$\text{sum_gas_mol} = \text{Moisture} + \text{Carbon} + \text{Nitrogen} + \text{Argon} + \text{Oxygen} + \text{Sulfur} + \text{Chlorine} * 2 + \text{Fluorine} * 2$

$\text{sum_gas_mol_dry} = \text{Carbon} + \text{Nitrogen} + \text{Argon} + \text{Oxygen} + \text{Sulfur} + \text{Chlorine} + \text{Fluorine}$
 $\text{V_n} = \text{V_n} * 10^{**}3$ #m³/kmol

$\text{sum_gas_m3} = \text{Moisture} * \text{V_n} + \text{Carbon} * \text{V_n} + \text{Nitrogen} * \text{V_n} + \text{Argon} * \text{V_n} + \text{Oxygen} * \text{V_n} + \text{Sulfur} * \text{V_n} + \text{Chlorine} * 2 * \text{V_n} + \text{Fluorine} * 2 * \text{V_n}$

Wyniki:

$\text{substance} = [\text{'Gas Composition'}, \text{'H2O'}, \text{'CO2'}, \text{'N2'}, \text{'Ar'}, \text{'O2'}, \text{'SO2'}, \text{'HCl'}, \text{'HF'}, \text{'Dust'}]$

$\text{values_mass} = [\text{'kg/h'}, \text{H2O_gas}, \text{CO2}, \text{N2}, \text{Ar}, \text{O2}, \text{SO2}, \text{HCl}, \text{HF}, \text{fly_ash}]$

$\text{values_mass_percent} = [\text{'\%'}, \text{H2O_gas} / \text{sum_gas} * 100, \text{CO2} / \text{sum_gas} * 100, \text{N2} / \text{sum_gas} * 100, \text{Ar} / \text{sum_gas} * 100, \text{O2} / \text{sum_gas} * 100, \text{SO2} / \text{sum_gas} * 100, \text{HCl} / \text{sum_gas} * 100, \text{HF} / \text{sum_gas} * 100, \text{fly_ash}]$

$\text{values_mol} = [\text{'kmol/h'}, \text{Moisture}, \text{Carbon}, \text{Nitrogen}, \text{Argon}, \text{Oxygen}, \text{Sulfur}, \text{Chlorine} * 2, \text{Fluorine} * 2]$

$\text{values_mol_percent} = [\text{'\%-wet'}, \text{Moisture} / \text{sum_gas_mol} * 100, \text{Carbon} / \text{sum_gas_mol} * 100, \text{Nitrogen} / \text{sum_gas_mol} * 100, \text{Argon} / \text{sum_gas_mol} * 100, \text{Oxygen} / \text{sum_gas_mol} * 100, \text{Sulfur} / \text{sum_gas_mol} * 100, \text{Chlorine} * 2 / \text{mm_hcl} / \text{sum_gas_mol} * 100, \text{Fluorine} * 2 / \text{sum_gas_mol} * 100]$

$\text{values_mol_percent_dry} = [\text{'\%-dry'}, \text{Carbon} / \text{sum_gas_mol_dry} * 100, \text{Nitrogen} / \text{sum_gas_mol_dry} * 100, \text{Argon} / \text{sum_gas_mol_dry} * 100, \text{Oxygen} / \text{sum_gas_mol_dry} * 100, \text{Sulfur} / \text{sum_gas_mol_dry} * 100, \text{Chlorine} * 2 / \text{mm_hcl} / \text{sum_gas_mol_dry} * 100, \text{Fluorine} * 2 / \text{sum_gas_mol_dry} * 100]$

$\text{values_m3} = [\text{'Nm3/h'}, \text{Moisture} * \text{V_n}, \text{Carbon} * \text{V_n}, \text{Nitrogen} * \text{V_n}, \text{Argon} * \text{V_n}, \text{Oxygen} * \text{V_n}, \text{Sulfur} * \text{V_n}, \text{Chlorine} * 2 * \text{V_n}, \text{Fluorine} * 2 * \text{V_n}]$

Załącznik B

Program – analiza pracy systemu DSI

Import bibliotek:

```
pip install molmass
```

```
from molmass import Formula
```

```
import pandas as pd
```

```
import scipy
from scipy.constants import R
from scipy import integrate
from scipy.integrate import quad
from scipy.integrate import odeint
```

```
import math as m
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
```

```
import thermochem.janaf
from thermochem.janaf import Janafdb
db = Janafdb()
```

Wprowadzenie stałych:

```
R = scipy.constants.R #universal gas constant, J/(mol*K)
```

```
T_n = 273.15 #K
```

```
p_n = 101325 #Pa
```

```
V_n = T_n * R / p_n #m^3/mol
```

```
#####
```

```
mm_caoh2 = Formula('Ca(OH)2').mass #molar mass Ca(OH)2, g/mol
```

```
mm_hcl = Formula('HCl').mass #molar mass HCl, g/mol
```

```
mm_caohcl = Formula('CaOHCl').mass #molar mass CaOHCl, g/mol
```

```
mm_so2 = Formula('SO2').mass #molar mass SO2, g/mol
```

```
mm_caso3 = Formula('CaSO3').mass #molar mass CaSO3, g/mol
```

```
mm_co2 = Formula('CO2').mass #molar mass CO2, g/mol
```

```
mm_n2 = Formula('N2').mass #molar mass N2, g/mol
```

```
mm_o2 = Formula('O2').mass #molar mass O2, g/mol
```

```
mm_h2o = Formula('H2O').mass #molar mass H2O, g/mol
```

```
#####
density_caoh2 = 2240 #specific density Ca(OH)2, kg/m^3
density_caohcl = 2350 #specific density CaOHCl, kg/m^3
density_caso3 = 2520 #specific density CaSO3, kg/m^3

#####
#insert substance names to download their parameters from the NIST-JANAF
Thermochemical Tables:
O2 = db.getphasedata(formula='O2')
N2 = db.getphasedata(formula='N2')
H2O = db.getphasedata(formula='H2O', phase='g')
CO2 = db.getphasedata(formula='CO2', phase='g')
HCl = db.getphasedata(formula='HCl', phase='g')
SO2 = db.getphasedata(formula='OS2', phase='g')
HL = db.getphasedata(formula='H2CaO2', phase='cr')

#####
#Ca(OH)2
#Allal, K. M.; Dolignier, J. C.; Martin, G. (1997).
#Determination of Thermodynamical Data of Calcium Hydroxichloride.
#Revue de l'Institut Français du Pétrole, 52(3), 361–368. doi:10.2516/ogst:1997046

a_CaOHCl = 18.181
b_CaOHCl = 8.345 * 10**(-3)
c_CaOHCl = -0.216 * 10**6
d_CaOHCl = 0.166 * 10**(-6)
dHf_CaClOH = -217.700 * 4.18679994088238 #kJ/mol #in 298.15K
#Cp_CaClOH = (a_CaOHCl + b_CaOHCl * T + c_CaOHCl * T**(-2) + d_CaOHCl * T**2)
* 4.18679994088238 / 1000 #J/mol/K

#####
#CaSO3
#Thermochemical Data of Pure Substances, Ihsan Barin, Third Edition

a_CaSO3_h = 0.0000242683852726912
b_CaSO3_h = 0.0772387582659437
c_CaSO3_h = -25.185646152368
a_CaSO3_cp = 0.0485343899941664
b_CaSO3_cp = 77.240738187727
dHf_CaSO3 = -1159.386 #kJ/mol #in 298.15K
#Cp_CaSO3 = a_CaSO3_cp * T + b_CaSO3_cp #J/mol/K
#H_H_298 = a_CaSO3_h * T**2 + b_CaSO3_h * T + c_CaSO3_h #kJ/mol
```

Implementacja danych z pliku Excel:

```
from google.colab import drive
drive.mount('/content/gdrive')
dane = pd.read_excel(r'/content/gdrive/MyDrive/ESP/DSI+ESP - A1 - test -
baza_wyniki_actual_k_11.08.2024.xlsx')
zakres = dane.index
```

Wczytanie danych oraz obliczenia wstępne:

```
for a in zakres:
```

```
    #flue gas flow
```

```
    gas_flow_normal_dry_ref = dane.loc[a, 'przepływ spalin, m3USR/h']
```

```
    #flue gas temp + pressure
```

```
    p = dane.loc[a, 'ciśnienie, wlot FGT, Pa']
```

```
    t_in = dane.loc[a, 'temperatura wlotowa - H, °C']
```

```
    T_in = t_in + T_n #K
```

```
    #flue gas base composition
```

```
    o2_dry = dane.loc[a, 'O2, dry, %']
```

```
    co2_dry = dane.loc[a, 'CO2, dry, %']
```

```
    h2o = dane.loc[a, 'H2O, %']
```

```
    o2 = o2_dry * (100 - h2o) / 100
```

```
    co2 = co2_dry * (100 - h2o) / 100
```

```
    n2 = 100 - (o2 + co2 + h2o)
```

```
    #emissions
```

```
    hcl_in = dane.loc[a, 'HCl - wlot, mg/m3USR']
```

```
    so2_in = dane.loc[a, 'SO2 - wlot, mg/m3USR']
```

```
    #sorbent
```

```
    HL_in_kg_h = dane.loc[a, 'dozowanie HL, kg/h']
```

```
    HL_purity = dane.loc[a, 'czystość HL, %']
```

```
    density_caoh2_bulk = dane.loc[a, 'gęstość HL, kg/m3']
```

```
    #fly ash
```

```
    dust_in_kg_h = dane.loc[a, 'zapylenie, kg/h']
```

```
    density_inert_bulk = dane.loc[a, 'gęstość produktu poreakcyjnego, kg/m3']
```

```
    #reactor dimensions
```

```
    #duct
```

```
    x_1 = dane.loc[a, 'a_1, m']
```

```
    y_1 = dane.loc[a, 'b_1, m']
```

```
    L_1 = dane.loc[a, 'L_1, m']
```

```
    #heat exchanger
```

```

x_2 = dane.loc[a, 'a_2, m']
y_2 = dane.loc[a, 'b_2, m']
L_2 = dane.loc[a, 'L_2, m']
#duct
x_3 = dane.loc[a, 'a_3, m']
y_3 = dane.loc[a, 'b_3, m']
L_3 = dane.loc[a, 'L_3, m']

##### flue gas flow #####
gas_flow_normal_dry = gas_flow_normal_dry_ref * (21 - 6) / (21 - o2_dry) #m^3US/h
gas_flow_normal = gas_flow_normal_dry / (100 - h2o) * 100 #m^3US/h
gas_flow_in = gas_flow_normal * T_in/T_n * p_n/p #m^3/h

dane.loc[a, 'przepływ spalin, m3US/h'] = gas_flow_normal_dry
dane.loc[a, 'przepływ spalin, m3U/h'] = gas_flow_normal
dane.loc[a, 'przepływ spalin_in, m3/h'] = gas_flow_in

##### reactor #####
#reactor dimensions A = x*y, V = A*L
#duct
if x_1 == 0 or y_1 == 0 or L_1 == 0:
    A_reactor_1 = 0
    V_reactor_1 = 0
    time_in_reactor_1_in = 0
    velocity_1_in = 0
else:
    A_reactor_1 = x_1 * y_1 #m^2
    V_reactor_1 = A_reactor_1 * L_1 #m^3
    time_in_reactor_1_in = V_reactor_1 / (gas_flow_in / 3600) #s
    velocity_1_in = (gas_flow_in / 3600) / A_reactor_1 #m/s

dane.loc[a, 'A_reactor_1, m2'] = A_reactor_1
dane.loc[a, 'V_reactor_1, m2'] = V_reactor_1

#heat exchanger
if x_2 == 0 or y_2 == 0 or L_2 == 0:
    A_reactor_2 = 0
    V_reactor_2 = 0
    time_in_reactor_2_in = 0
    velocity_2_in = 0
else:
    A_reactor_2 = x_2 * y_2 #m^2
    V_reactor_2 = A_reactor_2 * L_2 #m^3
    time_in_reactor_2_in = V_reactor_2 / (gas_flow_in / 3600) #s

```

```

velocity_2_in = (gas_flow_in / 3600) / A_reactor_2 #m/s

dane.loc[a, 'A_reactor_2, m2'] = A_reactor_2
dane.loc[a, 'V_reactor_2, m2'] = V_reactor_2

#duct
if x_3 == 0 or y_3 == 0 or L_3 == 0:
    A_reactor_3 = 0
    V_reactor_3 = 0
    time_in_reactor_3_in = 0
    velocity_3_in = 0
else:
    A_reactor_3 = x_3 * y_3 #m^2
    V_reactor_3 = A_reactor_3 * L_3 #m^3
    time_in_reactor_3_in = V_reactor_3 / (gas_flow_in / 3600) #s
    velocity_3_in = (gas_flow_in / 3600) / A_reactor_3 #m/s

dane.loc[a, 'A_reactor_3, m2'] = A_reactor_3
dane.loc[a, 'V_reactor_3, m2'] = V_reactor_3

V_reactor_all = V_reactor_1 + V_reactor_2 + V_reactor_3 #m^3
total_time_in_reactor_in = time_in_reactor_1_in + time_in_reactor_2_in +
    time_in_reactor_3_in #s

##### material in reactor #####
V_gas_in = gas_flow_in / 3600 * total_time_in_reactor_in #m^3

#V_material = V_inert + V_sorbent
V_sorbent_in = HL_in_kg_h * (HL_purity / 100) / density_caoh2_bulk /
    3600 * total_time_in_reactor_in #m3
V_inert_in = ((dust_in_kg_h + HL_in_kg_h * (100 - HL_purity)/100) /
    density_inert_bulk / 3600 * total_time_in_reactor_in) #m3
V_material_in = V_sorbent_in + V_inert_in #m3

#V_reactor = V_material + V_gas
V_reactor_in = V_material_in + V_gas_in #m3

dane.loc[a, 'V_gas_in, m3'] = V_gas_in
dane.loc[a, 'V_material_in, m3'] = V_material_in
dane.loc[a, 'V_sorbent_in, m3'] = V_sorbent_in
dane.loc[a, 'V_inert_in, m3'] = V_inert_in
dane.loc[a, 'V_reactor_in, m3'] = V_reactor_in

##### density #####

```

```

density_normal_mass_all = (o2 * mm_o2 + h2o * mm_h2o + co2 * mm_co2
                           + n2 * mm_n2)/100 / V_n / 1000 #kg/m^3U
density_mass_all_in = density_normal_mass_all * T_n * p / T_in / p_n #kg/m^3

density_normal_mol_all = 1 / V_n / 1000 #kmol/m^3U
density_mol_all_in = density_normal_mol_all * T_n * p / T_in / p_n #kmol/m^3

dane.loc[a, 'density_normal_mass_all, kg/Nm3'] = density_normal_mass_all
dane.loc[a, 'density_normal_mol_all, kmol/Nm3'] = density_normal_mol_all
dane.loc[a, 'density_mass_all_in, kg/m3'] = density_mass_all_in
dane.loc[a, 'density_mol_all_in, kmol/m3'] = density_mol_all_in

##### inert gas #####
F_gas_in = (gas_flow_in/3600) * density_mol_all_in*1000 # mol/s

F_o2_in = F_gas_in * (o2 / 100) #mol/s
F_n2_in = F_gas_in * (n2 / 100) #mol/s
F_co2_in = F_gas_in * (co2 / 100) #mol/s
F_h2o_in = F_gas_in * (h2o / 100) #mol/s

dane.loc[a, 'F_gas_in, mol/s'] = F_gas_in
dane.loc[a, 'F_o2_in, mol/s'] = F_o2_in
dane.loc[a, 'F_n2_in, mol/s'] = F_n2_in
dane.loc[a, 'F_co2_in, mol/s'] = F_co2_in
dane.loc[a, 'F_h2o_in, mol/s'] = F_h2o_in

##### main reaction gas #####
def emission_mol_s(emission_mg_m3, gas_flow, mm):
    value_mol_s = emission_mg_m3 * (gas_flow/3600) / mm / 10**3
    return value_mol_s

F_hcl_in = emission_mol_s(hcl_in, gas_flow_normal_dry_ref, mm_hcl) #mol/s
F_so2_in = emission_mol_s(so2_in, gas_flow_normal_dry_ref, mm_so2) #mol/s
dane.loc[a, 'F_hcl_in, mol/s'] = F_hcl_in
dane.loc[a, 'F_so2_in, mol/s'] = F_so2_in

##### sorbent #####
F_HL_in = HL_in_kg_h * (HL_purity / 100) / mm_caoh2 * 1000 / 3600 #mol/s
dane.loc[a, 'F_HL_in, mol/s'] = F_HL_in

```

Obliczenia wymiennika ciepła:

for b in zakres:

```
t_H_in = dane.loc[b, 'temperatura wlotowa - H, °C']
```

```

if t_H_in > 200:
    T_ref = 25 + T_n #K

#heat exchanger
A_heat_exchanger = dane.loc[b, 'A_heat_exchanger, m2']

#gas: temp - HOT
t_H_in = dane.loc[b, 'temperatura wlotowa - H, °C']
#temp after heat exchanger, without reaction
t_H_out = dane.loc[b, 'temperatura wylotowa - H, °C']
T_H_in = t_H_in + T_n #K
T_H_out = t_H_out + T_n #K
T_H_Cp = (T_H_in + T_H_out)/2 #K

#gas: flow - HOT
F_gas_H = dane.loc[b, 'F_gas_in, mol/s']
F_o2_H = dane.loc[b, 'F_o2_in, mol/s']
F_n2_H = dane.loc[b, 'F_n2_in, mol/s']
F_co2_H = dane.loc[b, 'F_co2_in, mol/s']
F_h2o_H = dane.loc[b, 'F_h2o_in, mol/s']

#gas: Cp - HOT
Cp_o2_H = O2.cp(T_H_Cp)/1000 #kJ/mol/K
Cp_n2_H = N2.cp(T_H_Cp)/1000 #kJ/mol/K
Cp_co2_H = CO2.cp(T_H_Cp)/1000 #kJ/mol/K
Cp_h2o_H = H2O.cp(T_H_Cp)/1000 #kJ/mol/K
Cp_gas_H = Cp_o2_H * (F_o2_H/F_gas_H) + Cp_n2_H * (F_n2_H/F_gas_H) +
            Cp_co2_H * (F_co2_H/F_gas_H) + Cp_h2o_H * (F_h2o_H/F_gas_H)
            #kJ/mol/K

#gas: C - HOT
C_HOT = F_gas_H * Cp_gas_H #kJ/(s*K)
dane.loc[b, 'C_HOT, kJ/s/K'] = C_HOT

#gas: temp - COLD
t_C_in = dane.loc[b, 'temperatura wlotowa - C, °C']
t_C_out = dane.loc[b, 'temperatura wylotowa - C, °C']
T_C_in = t_C_in + T_n #K
T_C_out = t_C_out + T_n #K
T_C_Cp = (T_C_in + T_C_out)/2 #K

#gas: Cp - COLD
Cp_o2_C = O2.cp(T_C_Cp)/1000 #kJ/mol/K
Cp_n2_C = N2.cp(T_C_Cp)/1000 #kJ/mol/K

```

```
Cp_gas_C = Cp_o2_C * 0.21 + Cp_n2_C * 0.79 #kJ/mol/K
```

```
#gas: flow - COLD
```

```
Q = C_HOT * (T_H_in - T_H_out) #kJ/s
```

```
F_gas_C = Q / (T_C_out - T_C_in) / Cp_gas_C #mol/s
```

```
#gas: C - COLD
```

```
C_COLD = F_gas_C * Cp_gas_C #kJ/(s*K)
```

```
dane.loc[b, 'C_COLD, J/s/K'] = C_COLD
```

```
#C_MIN, C_MAX, C_R
```

```
if C_COLD > C_HOT:
```

```
    C_MAX = C_COLD
```

```
    C_MIN = C_HOT
```

```
else:
```

```
    C_MAX = C_HOT
```

```
    C_MIN = C_COLD
```

```
C_R = C_MIN / C_MAX
```

```
dane.loc[b, 'C_MAX, J/s/K'] = C_MAX
```

```
dane.loc[b, 'C_MIN, J/s/K'] = C_MIN
```

```
dane.loc[b, 'C_R, J/s/K'] = C_R
```

```
#epsilon
```

```
epsilon = C_HOT * (T_H_in - T_H_out) / (C_MIN * (T_H_in - T_C_in))
```

```
dane.loc[b, 'epsilon'] = epsilon
```

```
#NTU - Number of Transfer Units
```

```
#E = (2/epsilon - (1 + C_R)) / (1 + C_R**2)**(1/2)
```

```
#NTU = -(1 + C_R**2)**(-1/2) * m.log((E-1)/(E+1))
```

```
NTU = 1/(C_R-1)* m.log((epsilon - 1)/(epsilon * C_R - 1))
```

```
dane.loc[b, 'NTU'] = NTU
```

```
#U, W/m2/K
```

```
U = C_MIN * NTU / A_heat_exchanger #kW/m^2/K
```

```
W = U * A_heat_exchanger #W/K
```

```
dane.loc[b, 'U, kW/m2/K'] = U
```

```
dane.loc[b, 'W, kW/K'] = W
```

Obliczenia:

```
step = 10
```

```
for c in zakres:
```

```
    T_all_A_Ea = np.zeros((c+1, step))
```

```

HCl_all_A_Ea = np.zeros((c+1, step))
SO2_all_A_Ea = np.zeros((c+1, step))
HL_all_A_Ea = np.zeros((c+1, step))
L_all_A_Ea = np.zeros((c+1, step))

for c in zakres:
    #temp
    t_in = dane.loc[c, 'temperatura wlotowa - H, °C']
    T_in = t_in + T_n #K
    T_ref = 25 + T_n #K

    #heat exchanger
    if T_in > (200+273.15):
        t_C_out = dane.loc[c, 'temperatura wylotowa - C, °C']
        T_out_C = t_C_out + T_n #K

        C_COLD = dane.loc[c, 'C_COLD, J/s/K']
        C_HOT = dane.loc[c, 'C_HOT, kJ/s/K']

        A_heat_exchanger = dane.loc[c, 'A_heat_exchanger, m2']
        U = dane.loc[c, 'U, kW/m2/K']
        L_2 = dane.loc[c, 'L_2, m']
        W_mod = A_heat_exchanger / L_2 #m

    #reactor dimensions
    A_reactor_1 = dane.loc[c, 'A_reactor_1, m2']
    A_reactor_2 = dane.loc[c, 'A_reactor_2, m2']
    A_reactor_3 = dane.loc[c, 'A_reactor_3, m2']

    L_1 = dane.loc[c, 'L_1, m']
    L_2 = dane.loc[c, 'L_2, m']
    L_3 = dane.loc[c, 'L_3, m']
    L_total = L_1 + L_2 + L_3

    #flue gas flow, reactor volume
    V_gas = dane.loc[c, 'V_gas_in, m3']
    V_reactor = dane.loc[c, 'V_reactor_in, m3']
    gas_flow_in = dane.loc[c, 'przepływ spalin_in, m3/h'] / 3600

    #sorbent
    type_of_sorbent = dane.loc[c, 'type of sorbent, -']
    r_g = dane.loc[c, 'r_g']
    C_HL_base = C_HL_in * V_gas / V_reactor

```

```

#inlet – mol/s
F_o2_in = dane.loc[c, 'F_o2_in, mol/s']
F_n2_in = dane.loc[c, 'F_n2_in, mol/s']
F_co2_in = dane.loc[c, 'F_co2_in, mol/s']
F_h2o_in = dane.loc[c, 'F_h2o_in, mol/s']
F_hcl_in = dane.loc[c, 'F_hcl_in, mol/s']
F_so2_in = dane.loc[c, 'F_so2_in, mol/s']
F_HL_in = dane.loc[c, 'F_HL_in, mol/s']

#SO2 function:
def so2_removal(HCl_removal):
    if type_of_sorbent == 'HS':
        SO2_removal = a4_HS * HCl_removal**4 + a3_HS * HCl_removal**3 +
            a2_HS * HCl_removal**2 + a0_HS
    if type_of_sorbent == 'SP':
        SO2_removal = a4_SP * HCl_removal**4 + a3_SP * HCl_removal**3 +
            a2_SP * HCl_removal**2 + a1_SP * HCl_removal + a0_SP
    return SO2_removal

length = np.linspace(0, L_total, step)

Ea = 8991
A = 0.15597

def function(C, z):
    T = C[0]
    F_HL = C[1]
    F_hcl = C[2]

    C_HL = F_HL / gas_flow_in
    C_hcl = F_hcl / gas_flow_in

#####
    h_HCl = quad(lambda x: HCl.cp(x)/1000, T_ref, T)[0]
        + HCl.DeltaH(T_ref) / 1000 #kJ/mol
    h_SO2 = quad(lambda x: SO2.cp(x)/1000, T_ref, T)[0]
        + SO2.DeltaH(T_ref) / 1000 #kJ/mol
    h_HL = quad(lambda x: HL.cp(x)/1000, T_ref, T)[0]
        + HL.DeltaH(T_ref) / 1000 #kJ/mol
    h_H2O = quad(lambda x: H2O.cp(x)/1000, T_ref, T)[0]
        + H2O.DeltaH(T_ref) / 1000 #kJ/mol
    h_CaOHCl = (a_CaOHCl * (T - T_ref) + b_CaOHCl * (T**2 - T_ref**2)/2 +
        c_CaOHCl * (T**(-1) - T_ref**(-1)) / (-1) +
        d_CaOHCl * (T**3 - T_ref**3)/3) * 4.18679994088238 / 1000

```

$$+ dHf_CaClOH \text{ \#kJ/mol}$$

$$h_RXN_HCl = h_H2O - h_HCl - h_HL + h_CaOHCl \text{ \#kJ/mol}$$

$$Cp_O2_out = O2.cp(T) / 1000 \text{ \#kJ/mol/K}$$

$$Cp_N2_out = N2.cp(T) / 1000 \text{ \#kJ/mol/K}$$

$$Cp_CO2_out = CO2.cp(T) / 1000 \text{ \#kJ/mol/K}$$

$$Cp_H2O_out = H2O.cp(T) / 1000 \text{ \#kJ/mol/K}$$

$$Cp_HCl_out = HCl.cp(T) / 1000 \text{ \#kJ/mol/K}$$

$$Cp_SO2_out = SO2.cp(T) / 1000 \text{ \#kJ/mol/K}$$

$$Cp_HL_out = HL.cp(T) / 1000 \text{ \#kJ/mol/K}$$

$$F_Cp_o2 = F_o2_in * Cp_O2_out \text{ \#kJ/s/K}$$

$$F_Cp_n2 = F_n2_in * Cp_N2_out \text{ \#kJ/s/K}$$

$$F_Cp_co2 = F_co2_in * Cp_CO2_out \text{ \#kJ/s/K}$$

$$F_Cp_h2o = F_h2o_in * Cp_H2O_out \text{ \#kJ/s/K}$$

$$F_Cp_hcl = F_hcl_in * Cp_HCl_out \text{ \#kJ/s/K}$$

$$F_Cp_so2 = F_so2_in * Cp_SO2_out \text{ \#kJ/s/K}$$

$$F_Cp_HL = F_HL_in * Cp_HL_out \text{ \#kJ/s/K}$$

$$F_Cp_all = F_Cp_o2 + F_Cp_n2 + F_Cp_co2 + F_Cp_h2o + F_Cp_hcl + F_Cp_so2 + F_Cp_HL \text{ \#kJ/s/K}$$

#####

if L_1 > 0 and L_2 == 0 and L_3 == 0:

$$\begin{aligned} \text{rate_HCl} = & - (C_hcl * (T_in/T) * A * m.exp(-Ea/(R*T))) * 3 * \\ & ((C_HL * (T_in/T))/C_HL_in)**(2/3) * \\ & C_HL_base * mm_caoh2 * A_reactor_1) / \\ & (r_g * density_caoh2 * 1000 * gas_flow_in * (T/T_in)) \\ dFdz_HCl = & \text{rate_HCl} * gas_flow_in * (T/T_in) \\ dFdz_HL = & \text{rate_HCl} * sr_hcl * gas_flow_in * (T/T_in) \\ dTdz = & + (\text{rate_HCl} * h_RXN_HCl) * (A_reactor_1) / (F_Cp_all) \end{aligned}$$

elif L_2 > 0 and L_3 == 0:

if z < L_1:

$$\begin{aligned} \text{rate_HCl} = & - (C_hcl * (T_in/T) * A * m.exp(-Ea/(R*T))) * 3 * \\ & ((C_HL * (T_in/T))/C_HL_in)**(2/3) * \\ & C_HL_base * mm_caoh2 * A_reactor_1) / \\ & (r_g * density_caoh2 * 1000 * gas_flow_in * (T/T_in)) \\ dFdz_HCl = & \text{rate_HCl} * gas_flow_in * (T/T_in) \\ dFdz_HL = & \text{rate_HCl} * sr_hcl * gas_flow_in * (T/T_in) \\ dTdz = & + (\text{rate_HCl} * h_RXN_HCl) * (A_reactor_1) / (F_Cp_all) \end{aligned}$$

elif z >= L_1:

$$\text{rate_HCl} = - (C_hcl * (T_in/T) * A * m.exp(-Ea/(R*T))) * 3 *$$

```

        ((C_HL * (T_in/T))/C_HL_in)**(2/3) *
        C_HL_base * mm_caoh2 * A_reactor_2) /
        (r_g * density_caoh2 * 1000 * gas_flow_in * (T/T_in))
dFdz_HCl = rate_HCl * gas_flow_in * (T/T_in)
dFdz_HL = rate_HCl*sr_hcl * gas_flow_in * (T/T_in)
T_c = T_out_C - C_HOT/C_COLD * (T_in - T)
dTdz = + (rate_HCl * h_RXN_HCl - U*W_mod / A_reactor_2 * (T - T_c)) *
        (A_reactor_2) / (F_Cp_all)

elif L_3 > 0:
    if z < L_1:
        rate_HCl = - (C_hcl * (T_in/T) * A * m.exp(-Ea/(R*T)) * 3 *
            ((C_HL * (T_in/T))/C_HL_in)**(2/3) *
            C_HL_base * mm_caoh2 * A_reactor_1) /
            (r_g * density_caoh2 * 1000 * gas_flow_in * (T/T_in))
        dFdz_HCl = rate_HCl * gas_flow_in * (T/T_in)
        dFdz_HL = rate_HCl*sr_hcl * gas_flow_in * (T/T_in)
        dTdz = + (rate_HCl * h_RXN_HCl) * (A_reactor_1) / (F_Cp_all)
    elif z >= L_1 and z <= (L_1 + L_2):
        rate_HCl = - (C_hcl * (T_in/T) * A * m.exp(-Ea/(R*T)) * 3 *
            ((C_HL * (T_in/T))/C_HL_in)**(2/3) *
            C_HL_base * mm_caoh2 * A_reactor_2) /
            (r_g * density_caoh2 * 1000 * gas_flow_in * (T/T_in))
        dFdz_HCl = rate_HCl * gas_flow_in * (T/T_in)
        dFdz_HL = rate_HCl*sr_hcl * gas_flow_in * (T/T_in)
        T_c = T_out_C - C_HOT/C_COLD * (T_in - T)
        dTdz = + (rate_HCl * h_RXN_HCl - U*W_mod/A_reactor_2 * (T - T_c)) *
            (A_reactor_2) / (F_Cp_all)
    elif z > (L_1 + L_2):
        rate_HCl = - (C_hcl * (T_in/T) * A * m.exp(-Ea/(R*T)) * 3 *
            ((C_HL * (T_in/T))/C_HL_in)**(2/3) *
            C_HL_base * mm_caoh2 * A_reactor_3) /
            (r_g * density_caoh2 * 1000 * gas_flow_in * (T/T_in))
        dFdz_HCl = rate_HCl * gas_flow_in * (T/T_in)
        dFdz_HL = rate_HCl*sr_hcl * gas_flow_in * (T/T_in)
        dTdz = + (rate_HCl * h_RXN_HCl) * (A_reactor_3) / (F_Cp_all)

return[dTdz, dFdz_HL, dFdz_HCl]

y_calculated = odeint(function, [T_in, F_HL_in, F_hcl_in], length)
T = y_calculated[:,0]
F_HL = y_calculated[:,1]
F_hcl = y_calculated[:,2]
F_so2 = (1 - so2_removal((F_hcl_in - F_hcl)/F_hcl_in)) * F_so2_in

```

```
dane.loc[c, 'F_hcl_out - A_Ea, mol/s'] = F_hcl[step-1]
dane.loc[c, 'F_so2_out - A_Ea, mol/s'] = F_so2[step-1]
```

```
T_all_A_Ea[b, :] = T / T_in
HCl_all_A_Ea[b, :] = F_hcl / F_hcl_in
SO2_all_A_Ea[b, :] = F_so2 / F_so2_in
HL_all_A_Ea[b, :] = F_HL / F_HL_in
L_all_A_Ea[b, :] = length / L_total
```

Wyniki – wykres:

```
plt.plot(L_all_A_Ea[0,:], T_all_A_Ea [0,:], color = 'red', label = '0')
plt.plot(L_all_A_Ea[1,:], T_all_A_Ea [1,:], 'x', color = 'green', label = '1')
plt.plot(L_all_A_Ea[2,:], T_all_A_Ea [2,:], 'x', color = 'blue', label = '2')
```

```
plt.xlabel('z / z_max')
plt.ylabel('T / T_in')
plt.legend()
plt.xlim(0, 1)
plt.ylim(0, 1)
plt.grid()
plt.show()
```

```
#####
```

```
plt.plot(L_all_A_Ea[0,:], HCl_all_A_Ea[0,:], color = 'red', label = '0')
plt.plot(L_all_A_Ea[1,:], HCl_all_A_Ea[1,:], 'x', color = 'green', label = '1')
plt.plot(L_all_A_Ea[2,:], HCl_all_A_Ea[2,:], 'x', color = 'blue', label = '2')
```

```
plt.xlabel('z / z_max')
plt.ylabel('HCl / HCl_in')
plt.legend()
plt.xlim(0, 1)
plt.ylim(0, 1)
plt.grid()
plt.show()
```

```
#####
```

```
plt.plot(L_all_A_Ea[0,:], SO2_all_A_Ea[0,:], color = 'red', label = '0')
plt.plot(L_all_A_Ea[1,:], SO2_all_A_Ea[1,:], 'x', color = 'green', label = '1')
plt.plot(L_all_A_Ea[2,:], SO2_all_A_Ea[2,:], 'x', color = 'blue', label = '2')
```

```
plt.xlabel('z / z_max')
plt.ylabel('SO2 / SO2_in')
plt.legend()
```

```
plt.xlim(0, 1)
plt.ylim(0, 1)
plt.grid()
plt.show()

#####

plt.plot(L_all_A_Ea[0:], HL_all_A_Ea [0:], color = 'red', label = '0')
plt.plot(L_all_A_Ea[1:], HL_all_A_Ea [1:], 'x', color = 'green', label = '1')
plt.plot(L_all_A_Ea[2:], HL_all_A_Ea [2:], 'x', color = 'blue', label = '2')

plt.xlabel('z / z_max')
plt.ylabel('HL / HL_in')
plt.legend()
plt.xlim(0, 1)
plt.ylim(0, 1)
plt.grid()
plt.show()
```

Załącznik C

Program – analiza pracy systemu DSI w konfiguracji z filtrem workowym

Import bibliotek:

```
pip install molmass
```

```
from molmass import Formula
```

```
import pandas as pd
```

```
import scipy
```

```
from scipy.constants import R
```

```
from scipy import integrate
```

```
from scipy.integrate import quad
```

```
from scipy.integrate import odeint
```

```
import math as m
```

```
import numpy as np
```

```
import matplotlib.pyplot as plt
```

Wprowadzenie stałych:

```
R = scipy.constants.R #universal gas constant, J/(mol*K)
```

```
T_n = 273.15 #K
```

```
p_n = 101325 #Pa
```

```
V_n = T_n * R / p_n #m^3/mol
```

```
#####
```

```
mm_caoh2 = Formula('Ca(OH)2').mass #molar mass Ca(OH)2, g/mol
```

```
mm_hcl = Formula('HCl').mass #molar mass HCl, g/mol
```

```
mm_caohcl = Formula('CaOHCl').mass #molar mass CaOHCl, g/mol
```

```
mm_so2 = Formula('SO2').mass #molar mass SO2, g/mol
```

```
mm_caso3 = Formula('CaSO3').mass #molar mass CaSO3, g/mol
```

```
mm_hf = Formula('HF').mass #molar mass HF, g/mol
```

```
mm_caf2 = Formula('CaF2').mass #molar mass CaF2, g/mol
```

```
mm_co2 = Formula('CO2').mass #molar mass CO2, g/mol
```

```
mm_caco3 = Formula('CaCO3').mass #molar mass CaCO3, g/mol
```

```
mm_n2 = Formula('N2').mass #molar mass N2, g/mol
```

```
mm_o2 = Formula('O2').mass #molar mass O2, g/mol
```

```
mm_h2o = Formula('H2O').mass #molar mass H2O, g/mol
```

```
#####
density_caoh2 = 2240 #specific density Ca(OH)2, kg/m^3
density_caohcl = 2350 #specific density CaOHCl, kg/m^3
density_caso3 = 3010 #specific density CaSO3, kg/m^3
density_caf2 = 3180 #specific density CaF2, kg/m^3
density_caco3 = 2710 #specific density CaCO3, kg/m^3
density_inert = 3100 #specific density - inert, kg/m^3

#####
#sutherland constants
c_o2 = 136.961376768627
c_n2 = 119.305946079954
c_co2 = 270.127931927335
c_h2o = 1005.30039611964
```

Implementacja danych z pliku Excel:

```
from google.colab import drive
drive.mount('/content/gdrive')
dane = pd.read_excel(r'/content/gdrive/MyDrive/FF - 07.2024/dane - FF - obiekt D - 13.08.2024.xlsx')
zakres = dane.index
```

Wczytanie danych oraz obliczenia wstępne:

```
for a in zakres:
```

```
    #flue gas flow
```

```
    gas_flow_normal = dane.loc[a, 'flue gas flow, m3N/h']
```

```
    #flue gas temp + pressure
```

```
    p_in = dane.loc[a, 'pressure, Pa']
```

```
    t_in = dane.loc[a, 'temperature, °C']
```

```
    T_in = t_in + T_n #K
```

```
    #flue gas base composition
```

```
    o2_dry_ref = 6 #%
```

```
    o2 = dane.loc[a, 'O2, wet, %']
```

```
    co2 = dane.loc[a, 'CO2, wet, %']
```

```
    h2o = dane.loc[a, 'H2O, %']
```

```
    o2_dry = o2 / (100 - h2o) * 100
```

```
    co2_dry = co2 / (100 - h2o) * 100
```

```
    n2 = 100 - (o2 + co2 + h2o)
```

#emissions

```
hcl_in = dane.loc[a, 'HCl - inlet, mg/dNm3, ref']  
so2_in = dane.loc[a, 'SO2 - inlet, mg/dNm3, ref']
```

#sorbent

```
HL_in_kg_h = dane.loc[a, 'fresh HL, kg/h']  
HL_purity = dane.loc[a, 'purity HL, %']  
density_caoh2_bulk = dane.loc[a, 'bulk density HL, kg/m3']  
d_p_HL = dane.loc[a, 'D_p - HL, m']  
BET = 40
```

#fly ash

```
dust_in = dane.loc[a, 'dust - inlet, mg/dNm3, ref']
```

#parameters - FF

```
Filtration_Area = dane.loc[a, ' Filtration Area, m2']  
x_fibres = dane.loc[a, ' x_fibres, m']  
k_fibres = dane.loc[a, ' k_fibres, 1/m2']  
cleaning_time = dane.loc[a, 'cleaning time, min']
```

#total material on bags

```
d_p_all = dane.loc[a, 'D_p - all, m']  
density_material = dane.loc[a, 'density - all, kg/m3']
```

flue gas flow

```
gas_flow_normal_dry = gas_flow_normal * (100 - h2o) / 100 #dNm^3/h  
gas_flow_normal_dry_ref = gas_flow_normal_dry / (21 - o2_dry_ref) *  
                        (21 - o2_dry) #dNm^3/h @ O2 ref  
gas_flow = gas_flow_normal * T_in/T_n * p_n/p_in #m^3/h
```

```
dane.loc[a, 'flue gas flow, Nm3/h dry'] = gas_flow_normal_dry  
dane.loc[a, 'flue gas flow, Nm3/h dry, O2 ref'] = gas_flow_normal_dry_ref  
dane.loc[a, 'flue gas flow, m3/h'] = gas_flow
```

density

```
density_normal_mass_all = (o2 * mm_o2 + h2o * mm_h2o + co2 * mm_co2 +  
                        n2 * mm_n2)/100 / V_n / 1000 #kg/m^3U  
density_mass_all = density_normal_mass_all * T_n * p_in / T_in / p_n #kg/m^3  
  
density_normal_mol_all = 1 / V_n / 1000 #kmol/m^3U  
density_mol_all = density_normal_mol_all * T_n * p_in / T_in / p_n #kmol/m^3
```

```
dane.loc[a, 'density_normal_mass_all, kg/Nm3'] = density_normal_mass_all  
dane.loc[a, 'density_normal_mol_all, kmol/Nm3'] = density_normal_mol_all
```

```
dane.loc[a, 'density_mass_all, kg/m3'] = density_mass_all
dane.loc[a, 'density_mol_all, kmol/m3'] = density_mol_all
```

```
##### dynamic_viscosity #####
```

```
#dynamic_viscosity = dynamic_viscosity_ref * (T_ref + c_i)/(T + c_i)(T/T_ref)^(3/2)
dynamic_viscosity_o2 = 0.0191433/10**(3) * ((T_n + c_o2)/
      (T_in + c_o2))*(T_in/T_n)**(3/2)
dynamic_viscosity_n2 = 0.0166287/10**(3) * ((T_n + c_n2)/
      (T_in + c_n2))*(T_in/T_n)**(3/2)
dynamic_viscosity_co2 = 0.0137093/10**(3) * ((T_n + c_co2)/
      (T_in + c_co2))*(T_in/T_n)**(3/2)
dynamic_viscosity_h2o = 0.0122322/10**(3) * (((T_n + 100) + c_h2o)/
      (T_in + c_h2o))*(T_in/(T_n + 100))**(3/2)
```

```
def mix(mm, dynamic_viscosity):
```

```
    mix_i_o2 = ((8**(-1/2)) * (1 + mm / mm_o2)**(-1/2) *
      (1 + (dynamic_viscosity /dynamic_viscosity_o2)**(1/2) *
      (mm_o2/ mm)**(1/4))**2) * o2/100
    mix_i_n2 = ((8**(-1/2)) * (1 + mm / mm_n2)**(-1/2) *
      (1 + (dynamic_viscosity /dynamic_viscosity_n2)**(1/2) *
      (mm_n2/ mm)**(1/4))**2) * n2/100
    mix_i_co2 = ((8**(-1/2)) * (1 + mm / mm_co2)**(-1/2) *
      (1 + (dynamic_viscosity /dynamic_viscosity_co2)**(1/2) *
      (mm_co2/ mm)**(1/4))**2) * co2/100
    mix_i_h2o = ((8**(-1/2)) * (1 + mm / mm_h2o)**(-1/2) *
      (1 + (dynamic_viscosity /dynamic_viscosity_h2o)**(1/2) *
      (mm_h2o/ mm)**(1/4))**2) * h2o/100
    mix = mix_i_o2 + mix_i_n2 + mix_i_co2 + mix_i_h2o
    return mix
```

```
mix_o2 = mix(mm_o2, dynamic_viscosity_o2)
mix_n2 = mix(mm_n2, dynamic_viscosity_n2)
mix_co2 = mix(mm_co2, dynamic_viscosity_co2)
mix_h2o = mix(mm_h2o, dynamic_viscosity_h2o)
```

```
dynamic_viscosity_all = (dynamic_viscosity_o2 * o2 / mix_o2
      + dynamic_viscosity_h2o * h2o / mix_h2o
      + dynamic_viscosity_co2 * co2 / mix_co2
      + dynamic_viscosity_n2 * n2 / mix_n2) / 100
```

```
dane.loc[a, 'dynamic_viscosity_all, Pa*s'] = dynamic_viscosity_all
```

```
##### molecular diffusivity #####
```

```
molar_mass_all = o2/100 * mm_o2 + h2o/100 * mm_h2o + co2/100 * mm_co2 +
```

$$n_2/100 * mm_{n_2} \text{ \#kg/kmol}$$

#Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer; 5th Edition; Welty, Wicks, Wilson, Rorrer

$$\text{diffusion_volumes_all} = o_2/100 * 16.6 + h_2o/100 * 12.7 + co_2/100 * 26.9 + n_2/100 * 17.9 \text{ \#cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{diffusion_volumes_so}_2 = 41.1 \text{ \#cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{diffusion_volumes_co}_2 = 26.9 \text{ \#cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{diffusion_volumes_hcl} = 19.5 + 1.98 \text{ \#cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{diffusion_volumes_hf} = 14.7 + 1.98 \text{ \#cm}^3/\text{mol}$$

$$\text{pressure} = p_{in} / 101325 \text{ \#atm}$$

$$M_{so_2_g} = 2 / (1/\text{molar_mass_all} + 1/mm_{so_2})$$

$$D_{M_so_2} = 0.001 * T_{in}^{1.75} * ((1/\text{molar_mass_all} + 1/mm_{so_2}))^{1/2} / (\text{pressure} * (\text{diffusion_volumes_all})^{1/3} + \text{diffusion_volumes_so}_2^{1/3})^2 / 10^4 \text{ \#m}^2/\text{s}$$

$$M_{co_2_g} = 2 / (1/\text{molar_mass_all} + 1/mm_{co_2})$$

$$D_{M_co_2} = 0.001 * T_{in}^{1.75} * ((1/\text{molar_mass_all} + 1/mm_{co_2}))^{1/2} / (\text{pressure} * (\text{diffusion_volumes_all})^{1/3} + \text{diffusion_volumes_co}_2^{1/3})^2 / 10^4 \text{ \#m}^2/\text{s}$$

$$M_{hcl_g} = 2 / (1/\text{molar_mass_all} + 1/mm_{hcl})$$

$$D_{M_hcl} = 0.001 * T_{in}^{1.75} * ((1/\text{molar_mass_all} + 1/mm_{hcl}))^{1/2} / (\text{pressure} * (\text{diffusion_volumes_all})^{1/3} + \text{diffusion_volumes_hcl}^{1/3})^2 / 10^4 \text{ \#m}^2/\text{s}$$

$$M_{hf_g} = 2 / (1/\text{molar_mass_all} + 1/mm_{hf})$$

$$D_{M_hf} = 0.001 * T_{in}^{1.75} * ((1/\text{molar_mass_all} + 1/mm_{hf}))^{1/2} / (\text{pressure} * (\text{diffusion_volumes_all})^{1/3} + \text{diffusion_volumes_hf}^{1/3})^2 / 10^4 \text{ \#m}^2/\text{s}$$

$$\text{dane.loc[a, 'D_M_so}_2, \text{ m}^2/\text{s}'] = D_{M_so_2}$$

$$\text{dane.loc[a, 'D_M_co}_2, \text{ m}^2/\text{s}'] = D_{M_co_2}$$

$$\text{dane.loc[a, 'D_M_hcl, m}^2/\text{s}'] = D_{M_hcl}$$

$$\text{dane.loc[a, 'D_M_hf, m}^2/\text{s}'] = D_{M_hf}$$

inert gas

$$F_{gas} = (\text{gas_flow}/3600) * \text{density_mol_all} * 1000 \text{ \# mol/s}$$

$$F_{o_2_in} = F_{gas} * (o_2 / 100) \text{ \#mol/s}$$

$$F_{n_2_in} = F_{gas} * (n_2 / 100) \text{ \#mol/s}$$

$$F_{co_2_in} = F_{gas} * (co_2 / 100) \text{ \#mol/s}$$

$$F_{h_2o_in} = F_{gas} * (h_2o / 100) \text{ \#mol/s}$$

```

dane.loc[a, 'F_gas_in, mol/s'] = F_gas
dane.loc[a, 'F_o2_in, mol/s'] = F_o2_in
dane.loc[a, 'F_n2_in, mol/s'] = F_n2_in
dane.loc[a, 'F_co2_in, mol/s'] = F_co2_in
dane.loc[a, 'F_h2o_in, mol/s'] = F_h2o_in

##### main reaction gas #####
def emission_mol_s(emission_mg_m3, gas_flow, mm):
    value_mol_s = emission_mg_m3 * (gas_flow/3600) / mm / 10**3
    return value_mol_s

F_hcl_in = emission_mol_s(hcl_in, gas_flow_normal_dry_ref, mm_hcl) #mol/s
F_so2_in = emission_mol_s(so2_in, gas_flow_normal_dry_ref, mm_so2) #mol/s

dane.loc[a, 'F_hcl_in, mol/s'] = F_hcl_in
dane.loc[a, 'F_so2_in, mol/s'] = F_so2_in

C_hcl_in = F_hcl_in / (gas_flow / 3600) #mol/m^3
C_so2_in = F_so2_in / (gas_flow / 3600) #mol/m^3

dane.loc[a, 'C_hcl_in, mol/m3'] = C_hcl_in
dane.loc[a, 'C_so2_in, mol/m3'] = C_so2_in

##### sorbent #####
F_HL_in = HL_in_kg_h * (HL_purity / 100) / mm_caoh2 * 1000 / 3600 #mol/s
dane.loc[a, 'F_HL_in, mol/s'] = F_HL_in

R_p = d_p_HL / 2
r_g = 3 / (BET * 1000) / density_caoh2
dane.loc[a, 'r_g, m'] = r_g

##### material #####
dust = dust_in * (gas_flow_normal_dry_ref/3600) / 10**6 #kg/s

M_HL = HL_in_kg_h * (HL_purity/100) / 3600 #kg/s
M_HL_injected = HL_in_kg_h * (HL_purity/100) / 3600 #kg/s

material_all = dust + M_HL #kg/s
material_inert = dust #kg/s

p_dust = dust / material_all
p_HL = M_HL / material_all

```

```

material_bags = material_all * (cleaning_time*60)
material_inert_bags = material_inert * (cleaning_time*60)
M_HL_injected_bags = M_HL_injected * (cleaning_time*60)

dust_bags = material_bags * p_dust
M_HL_bags = material_bags * p_HL

dane.loc[a, 'dust, kg/s'] = dust

dane.loc[a, 'dust_bags, kg'] = dust_bags
dane.loc[a, 'M_HL_bags, kg'] = M_HL_bags
dane.loc[a, 'M_HL_injected_bags, kg'] = M_HL_injected_bags

##### reactor #####
Air_to_Cloth_ratio = gas_flow / 3600 / Filtration_Area
dane.loc[a, 'Air_to_Cloth_ratio, m/s'] = Air_to_Cloth_ratio

#clean fabric
alfa_fibres = 1 / k_fibres
S_fibres = dynamic_viscosity_all * x_fibres * alfa_fibres
dP_fibres = S_fibres * Air_to_Cloth_ratio

dane.loc[a, 'S_fibres, kg/m2s'] = S_fibres
dane.loc[a, 'dP_fibres, Pa'] = dP_fibres

#dust cake
W_dust = material_all * (cleaning_time*60) / Filtration_Area #kg/m2
porosity_BED = a_porosity * W_dust**b_porosity
L_dust = W_dust / ((1 - porosity_BED) * density_material)

dane.loc[a, 'W_dust, kg/m2'] = W_dust
dane.loc[a, 'porosity_BED, -'] = porosity_BED
dane.loc[a, 'L_dust, m'] = L_dust

#pressure drop – dust cake
step = 100
l = np.linspace(0, L_dust, step)

def function_dp(dP, l, x):
    dP += (150 * ((1-x)**2 * dynamic_viscosity_all * Air_to_Cloth_ratio) /
           (x**3 * d_p_all**2) + 1.75 * ((1-x) * density_mass_all * Air_to_Cloth_ratio**2) /
           (x**3 * d_p_all))
    return dP
dP_dust = odeint(function_dp, [0], l, args=(porosity_BED,))

```

```

dP_total = dP_dust[step-1] + dP_fibres

dane.loc[a, 'dP_dust, Pa'] = dP_dust[step-1]
dane.loc[a, 'dP_total, Pa'] = dP_total

#reactor
V_reactor = L_dust * Filtration_Area #m^3
dane.loc[a, 'V_reactor, m3'] = V_reactor

#velocity in reactor
velocity_interstitial = Air_to_Cloth_ratio / porosity_BED
A_p = 4 * m.pi * (d_p_all/2)**2
V_p = 4/3 * m.pi * (d_p_all/2)**3
d_p_h = 2 * (V_reactor * porosity_BED) / (V_reactor * (1 - porosity_BED) * A_p/V_p)
N_Re = d_p_h * velocity_interstitial * density_mass_all / dynamic_viscosity_all
N_Re_check = d_p_all * Air_to_Cloth_ratio * density_mass_all / dynamic_viscosity_all /
            (1 - porosity_BED) / 3

R_p_all = d_p_all / 2
N_Pe_axial_hcl = ((0.7 * D_M_hcl)/(L_dust * velocity_interstitial) +
                (2 * R_p_all)/(L_dust) * porosity_BED /
                (0.18 + 0.008 * N_Re**0.59))**(-1)
N_Pe_axial_so2 = ((0.7 * D_M_so2)/(L_dust * velocity_interstitial) +
                (2 * R_p_all)/(L_dust) * porosity_BED /
                (0.18 + 0.008 * N_Re**0.59))**(-1)

dane.loc[a, 'velocity_interstitial, m/s'] = velocity_interstitial
dane.loc[a, 'N_Re'] = N_Re
dane.loc[a, 'N_Pe_axial_hcl'] = N_Pe_axial_hcl
dane.loc[a, 'N_Pe_axial_so2'] = N_Pe_axial_so2

#gas in reactor
V_gas = V_reactor * porosity_BED #(gas_flow * 3600) * time_in_reactor #m^3
time_in_reactor = V_gas / (gas_flow / 3600) #s

dane.loc[a, 'time_in_reactor, s'] = time_in_reactor
dane.loc[a, 'V_gas, m3'] = V_gas

#sorbent in reactor
C_HL_in = (M_HL_bags / mm_caoh2 * 1000 + F_HL_in * time_in_reactor) / V_gas
C_HL_injected = (M_HL_injected_bags / mm_caoh2 * 1000 + F_HL_in * time_in_reactor)
                / V_gas
dane.loc[a, 'C_HL_in, mol/m3'] = C_HL_in
dane.loc[a, 'C_HL_injected, mol/m3'] = C_HL_injected

```

```
##### reaction #####
time = np.linspace(0, time_in_reactor, step)
length = np.linspace(0, L_dust/L_dust, step)
C_HL_base = C_HL_injected * V_gas/V_reactor * (mm_caoh2 / (density_caoh2 * 1000))

D_hcl = (velocity_interstitial * L_dust) / (N_Pe_axial_hcl)
D_so2 = (velocity_interstitial * L_dust) / (N_Pe_axial_so2)

A_hcl = 3.557 * 10**(-3)
Ea_hcl = 8991
A_so2 = 5.445 * 10**(-1)
Ea_so2 = 32000

k_hcl_mass_balance = A_hcl * m.exp(-Ea_hcl / (R*T_in))
k_so2_mass_balance = A_so2 * m.exp(-Ea_so2 / (R*T_in))

def function_C(find, length, k):
    C_hcl, y_hcl, C_so2, y_so2, C_HL, y_HL = find
    k_hcl, k_so2 = k

    f = [y_hcl,
          -(Air_to_Cloth_ratio * L_dust) / (porosity_BED * D_hcl) * y_hcl - L_dust**2 / (porosity_BED * D_hcl) * (C_hcl * ((C_HL/C_HL_injected)**(2/3) * 3 / r_g * C_HL_base) * k_hcl),
          y_so2,
          -(Air_to_Cloth_ratio * L_dust) / (porosity_BED * D_so2) * y_so2 - L_dust**2 / (porosity_BED * D_so2) * (C_so2 * ((C_HL/C_HL_injected)**(2/3) * 3 / r_g * C_HL_base) * k_so2),
          y_HL,
          -(Air_to_Cloth_ratio * L_dust) / (porosity_BED * D_hcl) * y_hcl - L_dust**2 / (porosity_BED * D_hcl) * (C_hcl * ((C_HL/C_HL_injected)**(2/3) * 3 / r_g * C_HL_base) * k_hcl) +
          -(Air_to_Cloth_ratio * L_dust) / (porosity_BED * D_so2) * y_so2 - L_dust**2 / (porosity_BED * D_so2) * (C_so2 * ((C_HL/C_HL_injected)**(2/3) * 3 / r_g * C_HL_base) * k_so2)]

    return f

find_0 = [C_hcl_in, 0, C_so2_in, 0, C_HL_in, 0]
k = k_hcl_mass_balance, k_so2_mass_balance
y_calculated = odeint(function_C, find_0, length, args=(tuple(k),))
y_new_hcl = y_calculated[:,0]
y_new_so2 = y_calculated[:,2]
y_new_HL = y_calculated[:,4]
```

```
dane.loc[a, 'C_hcl_out, mol/m3'] = y_new_hcl[step-1]
dane.loc[a, 'C_so2_out, mol/m3'] = y_new_so2[step-1]
```

Obliczenia:

for b in zakres:

#gas

```
gas_flow = dane.loc[b, 'flue gas flow, m3/h'] / 3600
density_mass_all = dane.loc[b, 'density_mass_all, kg/m3']
dynamic_viscosity_all = dane.loc[b, 'dynamic_viscosity_all, Pa*s']
D_M_so2 = dane.loc[b, 'D_M_so2, m2/s']
D_M_hcl = dane.loc[b, 'D_M_hcl, m2/s']
```

#parameters - FF

```
dust = dane.loc[b, 'dust, kg/s']
d_p_all = dane.loc[b, 'D_p - all, m']
density_material = dane.loc[b, 'density - all, kg/m3']
cleaning_time = dane.loc[b, 'cleaning time, min']
```

#reactor dimensions

```
Filtration_Area = dane.loc[b, 'Filtration_Area, m2']
```

#sorbent

```
HL_in_kg_h = dane.loc[b, 'fresh HL, kg/h']
HL_purity = dane.loc[b, 'purity HL, %']
F_HL_in = dane.loc[b, 'F_HL_in, mol/s']
```

#emissions

```
C_hcl_in = dane.loc[b, 'C_hcl_in, mol/m3']
C_so2_in = dane.loc[b, 'C_so2_in, mol/m3']
F_hcl_in = dane.loc[b, 'F_hcl_in, mol/s']
F_so2_in = dane.loc[b, 'F_so2_in, mol/s']
```

```
accuracy = 100
```

```
while accuracy > 0.0001:
```

```
    C_hcl_out = dane.loc[b, 'C_hcl_out, mol/m3']
    C_so2_out = dane.loc[b, 'C_so2_out, mol/m3']
    F_hcl_out = C_hcl_out * gas_flow #mol/s
    F_so2_out = C_so2_out * gas_flow #mol/s
```

```
def reduction(inlet, outlet):
```

```
    if inlet > outlet:
```

```
        removal = inlet - outlet
```

```

if inlet < outlet or inlet == 0:
    removal = 0
    return removal

hcl_removed = reduction(F_hcl_in, F_hcl_out)
so2_removed = reduction(F_so2_in, F_so2_out)

##### material #####
M_HL_fresh_in = HL_in_kg_h * (HL_purity/100) / 3600 #kg/s
M_HL_injected = M_HL_fresh_in #kg/s

M_HL = (M_HL_fresh_in - (so2_removed + hcl_removed)/10**3 * mm_caoh2) #kg/s
M_CaSO3 = so2_removed * mm_caso3 /10**3 #kg/s
M_CaOHCl = hcl_removed * mm_caohcl /10**3 #kg/s

material_all = (dust + M_HL + M_CaSO3 + M_CaOHCl) #kg/s
material_inert =(dust + M_CaSO3 + M_CaOHCl) #kg/s

p_dust = dust / material_all
p_HL = M_HL / material_all
p_HL_injected = M_HL_injected / material_all

material_bags = material_all * (cleaning_time*60)
material_inert_bags = material_inert * (cleaning_time*60)
material_HL_injected_bags = M_HL_injected * (cleaning_time*60)

dust_bags = material_bags * p_dust
M_HL_bags = material_bags * p_HL
M_HL_injected_bags = material_bags * p_HL_injected

dane.loc[b, 'dust_bags, kg'] = dust_bags
dane.loc[b, 'M_HL_bags, kg'] = M_HL_bags
dane.loc[b, 'M_HL_injected_bags, kg'] = M_HL_injected_bags

##### reactor #####
Air_to_Cloth_ratio = dane.loc[b, 'Air_to_Cloth_ratio, m/s']

#clean fabric
S_fibres = dane.loc[b, 'S_fibres, kg/m2s']
dP_fibres = dane.loc[b, 'dP_fibres, Pa']

#dust cake
W_dust = material_all * (cleaning_time*60) / Filtration_Area #kg/m2
porosity_BED = a_porosity * W_dust**b_porosity

```

```
L_dust = W_dust / ((1 - porosity_BED) * density_material)
```

```
dane.loc[b, 'W_dust, kg/m2'] = W_dust
dane.loc[b, 'porosity_BED, -'] = porosity_BED
dane.loc[b, 'L_dust, m'] = L_dust
```

```
#pressure drop – dust cake
```

```
step = 100
```

```
l = np.linspace(0, L_dust, step)
```

```
def function_dp(dP, l, x):
```

```
    dP += (150 * ((1-x)**2 * dynamic_viscosity_all * Air_to_Cloth_ratio) /
           (x**3 * d_p_all**2) + 1.75 * ((1-x) * density_mass_all * Air_to_Cloth_ratio**2) /
           (x**3 * d_p_all))
```

```
    return dP
```

```
dP_dust = odeint(function_dp, [0], l, args=(porosity_BED,))
```

```
dP_total = dP_dust[step-1] + dP_fibres
```

```
dane.loc[b, 'dP_dust, Pa'] = dP_dust[step-1]
```

```
dane.loc[b, 'dP_total, Pa'] = dP_total
```

```
#reactor
```

```
V_reactor = L_dust * Filtration_Area #m^3
```

```
dane.loc[b, 'V_reactor, m3'] = V_reactor
```

```
#velocity in reactor
```

```
velocity_interstitial = Air_to_Cloth_ratio / porosity_BED
```

```
A_p = 4 * m.pi * (d_p_all/2)**2
```

```
V_p = 4/3 * m.pi * (d_p_all/2)**3
```

```
d_p_h = 2 * (V_reactor * porosity_BED) / (V_reactor * (1 - porosity_BED) * A_p/V_p)
```

```
N_Re = d_p_h * velocity_interstitial * density_mass_all / dynamic_viscosity_all
```

```
N_Re_check = d_p_all * Air_to_Cloth_ratio * density_mass_all / dynamic_viscosity_all
              / (1 - porosity_BED) / 3
```

```
R_p_all = d_p_all / 2
```

```
N_Pe_axial_hcl = ((0.7 * D_M_hcl)/(L_dust * velocity_interstitial)
                  + (2 * R_p_all)/(L_dust) * porosity_BED /
                  (0.18 + 0.008 * N_Re**0.59))**(-1)
```

```
N_Pe_axial_so2 = ((0.7 * D_M_so2)/(L_dust * velocity_interstitial)
                  + (2 * R_p_all)/(L_dust) * porosity_BED /
                  (0.18 + 0.008 * N_Re**0.59))**(-1)
```

```
dane.loc[b, 'velocity_interstitial, m/s'] = velocity_interstitial
```

```
dane.loc[b, 'N_Re'] = N_Re
```

```

dane.loc[b, 'N_Pe_axial_hcl'] = N_Pe_axial_hcl
dane.loc[b, 'N_Pe_axial_so2'] = N_Pe_axial_so2

#gas in reactor
V_gas = V_reactor * porosity_BED #m^3
time_in_reactor = V_gas / (gas_flow) #s

dane.loc[b, 'time_in_reactor, s'] = time_in_reactor
dane.loc[b, 'V_gas, m3'] = V_gas

#sorbent in reactor
C_HL_in = (M_HL_bags / mm_caoh2 * 1000 + F_HL_in * time_in_reactor) / V_gas
C_HL_injected = (M_HL_injected_bags / mm_caoh2 * 1000 + F_HL_in *
                 time_in_reactor) / V_gas
dane.loc[b, 'C_HL_in, mol/m3'] = C_HL_in
dane.loc[b, 'C_HL_injected, mol/m3'] = C_HL_injected

##### reaction #####
time = np.linspace(0, time_in_reactor, step)
length = np.linspace(0, L_dust/L_dust, step)
C_HL_base = C_HL_injected * V_gas/V_reactor * (mm_caoh2 / (density_caoh2 * 1000))

D_hcl = (velocity_interstitial * L_dust) / (N_Pe_axial_hcl)
D_so2 = (velocity_interstitial * L_dust) / (N_Pe_axial_so2)

A_hcl = 3.557 * 10**(-3)
Ea_hcl = 8991
A_so2 = 5.445 * 10**(-1)
Ea_so2 = 32000

k_hcl_mass_balance = A_hcl * m.exp(-Ea_hcl / (R*T_in))
k_so2_mass_balance = A_so2 * m.exp(-Ea_so2 / (R*T_in))

def function_C(find, length, k):
    C_hcl, y_hcl, C_so2, y_so2, C_HL, y_HL = find
    k_hcl, k_so2 = k

    f = [y_hcl,
          -(Air_to_Cloth_ratio * L_dust) / (porosity_BED * D_hcl) * y_hcl - L_dust**2
          / (porosity_BED * D_hcl) * (C_hcl * ((C_HL/C_HL_injected)**(2/3) * 3 / r_g * C_HL_base)
          * k_hcl),
          y_so2,
          -(Air_to_Cloth_ratio * L_dust) / (porosity_BED * D_so2) * y_so2 - L_dust**2
          / (porosity_BED * D_so2) * (C_so2 * ((C_HL/C_HL_injected)**(2/3) * 3 / r_g *
          C_HL_base) * k_so2),

```

```

    y_HL,
    -(Air_to_Cloth_ratio * L_dust) /(porosity_BED * D_hcl) * y_hcl - L_dust**2
/(porosity_BED * D_hcl) * (C_hcl * ((C_HL/C_HL_injected)**(2/3) * 3 / r_g * C_HL_base)
* k_hcl)+
    -(Air_to_Cloth_ratio * L_dust) /(porosity_BED * D_so2) * y_so2 - L_dust**2
/(porosity_BED * D_so2) * (C_so2 * ((C_HL/C_HL_injected)**(2/3) * 3 / r_g *
C_HL_base) * k_so2)]
    return f

find_0 = [C_hcl_in, 0, C_so2_in, 0, C_HL_in, 0]
k = k_hcl_mass_balance, k_so2_mass_balance
y_calculated = odeint(function_C, find_0, length, args=(tuple(k),))
y_new_hcl = y_calculated[:,0]
y_new_so2 = y_calculated[:,2]
y_new_HL = y_calculated[:,4]

dane.loc[b, 'C_hcl_out, mol/m3'] = y_new_hcl[step-1]
dane.loc[b, 'C_so2_out, mol/m3'] = y_new_so2[step-1]

accuracy = (C_hcl_out - y_new_hcl[step-1])**2 * 10**16

```

Spis tabel

TABELA 1 SPIS ZASTOSOWANYCH SKRÓTÓW	6
TABELA 2 SPIS ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH	6
TABELA 3 SPIS SYMBOLI WYKORZYSTANYCH W RÓWNANIACH – CZĘŚĆ 1.	6
TABELA 4 SPIS SYMBOLI WYKORZYSTANYCH W RÓWNANIACH – CZĘŚĆ 2.	9
TABELA 5 ZESTAWIENIE WZORÓW POZWALAJĄCYCH NA OBLICZENIE PARAMETRÓW PYŁOWEJ WARSTWY FILTRACYJNEJ NA PODSTAWIE DANYCH LITERATUROWYCH.....	27
TABELA 6 NORMY I METODY STOSOWANE DO ANALIZY PARAMETRÓW PALIW.	49
TABELA 7 NORMY I METODY STOSOWANE DO ANALIZY PARAMETRÓW POPIOŁU LOTNEGO.	49
TABELA 8 NORMY I METODY STOSOWANE DO ANALIZY PARAMETRÓW KAMIENIA WAPIENNEGO.	50
TABELA 9 NORMY I METODY STOSOWANE DO ANALIZY PARAMETRÓW WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	50
TABELA 10 PARAMETRY STOSOWANYCH NA OBIEKCIE A SORBENTÓW, PODCZAS TESTÓW A_T1_20/40 ORAZ A_T2_40.	52
TABELA 11 PARAMETRY STOSOWANEGO NA OBIEKCIE A SORBENTU, PODCZAS TESTU A_D_40.	52
TABELA 12 PARAMETRY SORBENTÓW STOSOWANYCH NA OBIEKCIE B.....	75
TABELA 13 PARAMETRY SORBENTÓW STOSOWANYCH NA OBIEKCIE C.....	86
TABELA 14 PARAMETRY SORBENTU STOSOWANEGO NA OBIEKCIE D.....	102
TABELA 15 PARAMETRY CZYSTEJ TKANINY	131
TABELA 16 OBIEKT A, PARAMETRY ZAPYLONEJ TKANINY – GRAMATURA (W JEDNOSTCE $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$).	131
TABELA 17 OBIEKT D, PARAMETRY ZAPYLONEJ TKANINY – GRAMATURA (W JEDNOSTCE $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$).	136
TABELA 18 SKŁAD MATERIAŁU ZNAJDUJĄCEGO SIĘ NA WORKACH FILTRACYJNYCH PO 5000 MINUT PRACY FILTRA WORKOWEGO USTALONY NA PODSTAWIE OBLICZEŃ W PROGRAMIE Z ZAIMPLEMENTOWANĄ KORELACJĄ EFEKTYWNOŚCI CZYSZCZENIA. WERYFIKACJA WARTOŚCI NA PODSTAWIE WYNIKÓW Z ANALIZY LABORATORYJNEJ MATERIAŁU POBRANEGO SPOD FILTRA WORKOWEGO PO TYM SAMYM OKRESIE CZASOWYM.	147
TABELA 19 OBLICZENIA ENERGII AKTYWACJI	171
TABELA 20 WARTOŚĆ ENERGII AKTYWACJI DLA REAKCJI SORBENTU WAPNIOWEGO Z CHLOROWODOREM. DANE LITERATUROWE.....	171
TABELA 21 WARTOŚĆ ENERGII AKTYWACJI DLA REAKCJI SORBENTU WAPNIOWEGO Z DITLENKIEM SIARKI. DANE LITERATUROWE.....	184

Spis rysunków

RYSUNEK 1 MATERIAŁ TKANY - SPLOT W KSZTAŁCIE SZACHOWNICY [59].	24
RYSUNEK 2 PROCES FILTRACJI NA MATERIALE TKANYM [59].	24
RYSUNEK 3 PROCES FILTRACJI NA MATERIALE NIETKANYM [59].	25
RYSUNEK 4 MOBILNA INSTALACJA TYMCZASOWA NA OBIEKCIE A, CZĘŚĆ 1.	34
RYSUNEK 5 MOBILNA INSTALACJA TYMCZASOWA NA OBIEKCIE A, CZĘŚĆ 2.	34
RYSUNEK 6 PIERWSZA LOKALIZACJA DOZOWANIA SORBENTÓW NA OBIEKCIE A - PRZED URZĄDZENIEM ODPYLAJĄCYM – ELEKTROFILTREM.	35
RYSUNEK 7 DRUGA LOKALIZACJA DOZOWANIA SORBENTÓW NA OBIEKCIE A - PRZED RUROWYM PODGRZEWACZEM POWIETRZA.	36
RYSUNEK 8 LOKALIZACJA DOZOWANIA SORBENTU DLA INSTALACJI DOCELOWEJ, NA OBIEKCIE A.	36
RYSUNEK 9 ESTYMOWANY CZAS PRZEBYWANIA CZĄSTEK SORBENTU W KANALE SPALIN, PRZED WŁOTEM DO FILTRA WORKOWEGO, OKREŚLONY NA PODSTAWIE OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH KANALU SPALIN ORAZ WŁOTÓW DO PRZEDZIAŁÓW FILTRA WORKOWEGO.	37
RYSUNEK 10 KONSTRUKCJA FILTRA WORKOWEGO NA OBIEKCIE A. PO LEWEJ STRONIE WIDOK FILTRA Z ZEWNĄTRZ, PO PRAWEJ STRONIE WIDOK PRZEKROJU FILTRA (POWIERZCHNIA PRZEKROJU POPROWADZONA PRZESZRODEK FILTRA).	37
RYSUNEK 11 SCHEMAT LOKALIZACJI DOZOWANIA SORBENTU NA OBIEKCIE B.	39
RYSUNEK 12 MOBILNA INSTALACJA TYMCZASOWA NA OBIEKCIE C, CZĘŚĆ 1.	40
RYSUNEK 13 MOBILNA INSTALACJA TYMCZASOWA NA OBIEKCIE C, CZĘŚĆ 2.	40
RYSUNEK 14 LOKALIZACJA DOZOWANIA SORBENTU NA OBIEKCIE C.	41
RYSUNEK 15 SYSTEM DOZOWANIA SORBENTU NA OBIEKCIE D.	43
RYSUNEK 16 OPOMIAROWANIE FILTRA WORKOWEGO NA OBIEKCIE A. W KOLORZE CZERWONYM OZNACZONO POMIARY ZDALNE, A W KOLORZE ZIELONYM POMIARY LOKALNE. DEFINICJA SKRÓTÓW: PCS TO SYSTEM CZYSZCZENIA WÓRKÓW, Z ANG. PULSE CLEANING SYSTEM, CLEAN TO OBSZAR PRZEDZIAŁU PRZEZ KTÓRY PRZEPŁYWAJĄ OCZYSZCZONE Z PYŁU GAZY, DUST LOADED TO OBSZAR PRZEDZIAŁU W KTÓRYM GAZY SĄ ZAPYLONE, PI TO POMIAR ANALOGOWY CIŚNIENIA, PDI TO POMIAR RÓŻNICOWY CIŚNIENIA, TI TO POMIAR ANALOGOWY TEMPERATURY, LS TO POMIAR BINARNY POZIOMU MATERIAŁU.	46
RYSUNEK 17 OPOMIAROWANIE FILTRA WORKOWEGO NA OBIEKCIE B. W KOLORZE CZERWONYM OZNACZONO POMIARY ZDALNE, A W KOLORZE ZIELONYM POMIARY LOKALNE. DEFINICJA SKRÓTÓW: PCS TO SYSTEM CZYSZCZENIA WÓRKÓW, Z ANG. PULSE CLEANING SYSTEM, CLEAN TO OBSZAR PRZEDZIAŁU PRZEZ KTÓRY PRZEPŁYWAJĄ OCZYSZCZONE Z PYŁU GAZY, DUST LOADED TO OBSZAR PRZEDZIAŁU W KTÓRYM GAZY SĄ ZAPYLONE, PI TO POMIAR ANALOGOWY CIŚNIENIA, PDI TO POMIAR RÓŻNICOWY CIŚNIENIA, TI TO POMIAR ANALOGOWY TEMPERATURY, LS TO POMIAR BINARNY POZIOMU MATERIAŁU.	48
RYSUNEK 18 TEST A_t1_20, DZIEŃ 1: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA SO ₂ NA WŁOCIE I WYŁOCIE DO/Z IOS ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	53
RYSUNEK 19 TEST A_t1_20, DZIEŃ 2: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA SO ₂ NA WŁOCIE I WYŁOCIE DO/Z IOS ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	54
RYSUNEK 20 TEST A_t1_20, DZIEŃ 3: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA SO ₂ NA WŁOCIE I WYŁOCIE DO/Z IOS ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	54
RYSUNEK 21 TEST A_t1_20, DZIEŃ 1: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ EMISJE SO ₂ (SO ₂ – PALIWO) WYLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA.	55

RYSUNEK 22 TEST A_T1_20, DZIEŃ 2: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ EMISJE SO ₂ (SO ₂ – PALIWO) WYLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA.	56
RYSUNEK 23 TEST A_T1_20, DZIEŃ 3: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ EMISJE SO ₂ (SO ₂ – PALIWO) WYLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA.	56
RYSUNEK 24 TEST A_T1_20, DZIEŃ 1: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA HCl PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA HCl NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	57
RYSUNEK 25 TEST A_T1_20, DZIEŃ 2: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA HCl PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA HCl NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	58
RYSUNEK 26 TEST A_T1_20, DZIEŃ 3: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA HCl PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA HCl NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	58
RYSUNEK 27 TEST A_T1_40, DZIEŃ 1: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA SO ₂ NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	59
RYSUNEK 28 TEST A_T1_40, DZIEŃ 2: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA SO ₂ NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	60
RYSUNEK 29 TEST A_T1_40, DZIEŃ 3: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA SO ₂ NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	60
RYSUNEK 30 TEST A_T1_40, DZIEŃ 1: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ EMISJE SO ₂ (SO ₂ – PALIWO) WYLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA.	61
RYSUNEK 31 TEST A_T1_40, DZIEŃ 2: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ EMISJE SO ₂ (SO ₂ – PALIWO) WYLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA.	62
RYSUNEK 32 TEST A_T1_40, DZIEŃ 3: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ EMISJE SO ₂ (SO ₂ – PALIWO) WYLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA.	62
RYSUNEK 33 TEST A_T1_40, DZIEŃ 1: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA HCl PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA HCl NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	63
RYSUNEK 34 TEST A_T1_40, DZIEŃ 2: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA HCl PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA HCl NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	64
RYSUNEK 35 TEST A_T1_40, DZIEŃ 3: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA HCl PRZED I ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA HCl NA WLOCIE I WYLOCIE	

DO/Z IOS, WARTOŚĆ EMISJI HCL (HCL – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	64
RYSUNEK 36 TEST A_T2_40: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA SO ₂ ZA DOZOWANIEM SORBENTU, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I Ca(OH) ₂ DOZOWANEGO DO KANAŁU SPALIN ORAZ EMISJE SO ₂ (SO ₂ – PALIWO) WYLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA.	66
RYSUNEK 37 TEST A_T2_40: MIERZONE CHWILOWE STĘŻENIA HCL ZA DOZOWANIEM SORBENTU, UŚREDNIONE WARTOŚCI STĘŻENIA HCL NA WLOCIE I WYLOCIE DO/Z IOS, WARTOŚĆ EMISJI HCL (HCL – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	66
RYSUNEK 38 TEST A_D_40, TEST NR 1: STĘŻENIE HCL PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN W CZASIE PRZYGOTOWANIA INSTALACJI DO ROZPOCZĘCIA DOZOWANIA SORBENTU.	68
RYSUNEK 39 TEST A_D_40, TEST NR 1: STĘŻENIE SO ₂ PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN W CZASIE PRZYGOTOWANIA INSTALACJI DO ROZPOCZĘCIA DOZOWANIA SORBENTU.	69
RYSUNEK 40 TEST A_D_40, TEST NR 1: STĘŻENIE SO ₂ ORAZ HCL PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. STRUMIEŃ DOZOWANEGO DO UKŁADU WAPNA HYDRATYZOWANEGO - HL.	70
RYSUNEK 41 TEST A_D_40, TEST NR 1: STĘŻENIE SO ₂ ORAZ HCL PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.	71
RYSUNEK 42 TEST A_D_40, TEST NR 2: STĘŻENIE SO ₂ ORAZ HCL PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. STRUMIEŃ DOZOWANEGO DO UKŁADU WAPNA HYDRATYZOWANEGO - HL.	72
RYSUNEK 43 TEST A_D_40, TEST NR 2: STĘŻENIE SO ₂ ORAZ HCL PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.	72
RYSUNEK 44 TEST A_D_40, TEST NR 3: STĘŻENIE SO ₂ ORAZ HCL PRZED INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. STRUMIEŃ DOZOWANEGO DO UKŁADU WAPNA HYDRATYZOWANEGO - HL.	73
RYSUNEK 45 TEST A_D_40, TEST NR 3: STĘŻENIE SO ₂ PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.	74
RYSUNEK 46 TEST A_D_40, TEST NR 3: STĘŻENIE HCL ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.	74
RYSUNEK 47 TEST B_T_20, DZIEŃ 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO...	76
RYSUNEK 48 TEST B_T_20, DZIEŃ 2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO...	77
RYSUNEK 49 TEST B_T_20, DZIEŃ 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO) ORAZ WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	78
RYSUNEK 50 TEST B_T_20, DZIEŃ 2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO) ORAZ WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	79
RYSUNEK 51 TEST B_T_20, DZIEŃ 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCL NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI HCL WYLICZONEJ NA PODSTAWIE	

SKŁADU PALIWA (HCL – PALIWO) ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	80
RYSUNEK 52 TEST B_T_20, DZIEŃ 2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCL NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI HCL WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (HCL – PALIWO) ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	80
RYSUNEK 53 TEST B_T_40, DZIEŃ 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO...	82
RYSUNEK 54 TEST B_T_40, DZIEŃ 2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO...	82
RYSUNEK 55 TEST B_T_40, DZIEŃ 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO) ORAZ WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	83
RYSUNEK 56 TEST B_T_40, DZIEŃ 2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO) ORAZ WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	84
RYSUNEK 57 TEST B_T_40, DZIEŃ 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCL NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI HCL WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (HCL – PALIWO) ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	85
RYSUNEK 58 TEST B_T_40, DZIEŃ 2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCL NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI HCL WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (HCL – PALIWO) ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	85
RYSUNEK 59 TEST C_T1_20, TEST NR 1+2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO), WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I STRUMIENIA DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO, WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	88
RYSUNEK 60 TEST C_T1_20, TEST NR 1+2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	88
RYSUNEK 61 TEST C_T1_20, TEST NR 3: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO), WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I STRUMIENIA DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO, WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	89
RYSUNEK 62 TEST C_T1_20, TEST NR 3: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	89
RYSUNEK 63 TEST C_T1_20, TEST NR 1+2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCL NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚĆ EMISJI HCL (HCL – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.....	90
RYSUNEK 64 TEST C_T1_20, TEST NR 3: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCL NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚĆ EMISJI HCL (HCL – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.....	91

RYSUNEK 65 TEST C_t1_40, TEST NR 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO), WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I STRUMIENIA DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO, WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	92
RYSUNEK 66 TEST C_t1_40, TEST NR 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	92
RYSUNEK 67 TEST C_t1_40, TEST NR 2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO), WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I STRUMIENIA DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO, WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	93
RYSUNEK 68 TEST C_t1_40, TEST NR 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	93
RYSUNEK 69 TEST C_t1_40, TEST NR 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCl NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.....	94
RYSUNEK 70 TEST C_t1_40, TEST NR 2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCl NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.....	95
RYSUNEK 71 TEST C_t2_20, TEST NR 1+2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO), WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I STRUMIENIA DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO, WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	96
RYSUNEK 72 TEST C_t2_20, TEST NR 1+2: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCl NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.....	96
RYSUNEK 73 TEST C_t2_20, TEST NR 3+4: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO), WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I STRUMIENIA DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO, WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	97
RYSUNEK 74 TEST C_t2_20, TEST NR 3+4: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	97
RYSUNEK 75 TEST C_t2_20, TEST NR 3+4: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCl NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.....	98
RYSUNEK 76 TEST C_t2_40, TEST NR 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO ₂ – PALIWO), WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO ₃ DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I STRUMIENIA DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO, WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S.	99
RYSUNEK 77 TEST C_t2_40, TEST NR 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	99
RYSUNEK 78 TEST C_t2_40, TEST NR 2+3+4+5: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE SO ₂ NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚCI EMISJI SO ₂ WYLICZONEJ NA	

PODSTAWIE SKŁADU PALIWA (SO_2 – PALIWO), WARTOŚCI STRUMIENIA CaCO_3 DOZOWANEGO DO KOMORY PALENISKOWEJ I STRUMIENIA DOZOWANEGO WAPNA HYDRATYZOWANEGO, WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA Ca/S	100
RYSUNEK 79 TEST C_T2_40, TEST NR 1: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCl NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.....	101
RYSUNEK 80 TEST C_T2_40, TEST NR 2+3+4+5: STĘŻENIE CHWILOWE I ŚREDNIE HCl NA WYLOCIE Z INSTALACJI OCZYSZCZANIA SPALIN, WARTOŚĆ EMISJI HCl (HCl – PALIWO) OBLICZONE NA PODSTAWIE SKŁADU PALIWA ORAZ STRUMIEŃ DOZOWANEGO SORBENTU.	101
RYSUNEK 81 TEST D_D_1, TEST NR 1: STĘŻENIE SO_2 ORAZ HCl PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. STRUMIEŃ DOZOWANEGO DO UKŁADU WAPNA HYDRATYZOWANEGO - HL. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.....	103
RYSUNEK 82 TEST D_D_2, TEST NR 1: STĘŻENIE SO_2 ORAZ HCl PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. STRUMIEŃ DOZOWANEGO DO UKŁADU WAPNA HYDRATYZOWANEGO - HL. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.....	103
RYSUNEK 83 TEST D_D_1, TEST NR 2: STĘŻENIE SO_2 ORAZ HCl PRZED INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. STRUMIEŃ DOZOWANEGO DO UKŁADU WAPNA HYDRATYZOWANEGO - HL.	104
RYSUNEK 84 TEST D_D_1, TEST NR 2: STĘŻENIE SO_2 ORAZ HCl ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.	105
RYSUNEK 85 TEST D_D_2, TEST NR 2: STĘŻENIE SO_2 ORAZ HCl PRZED INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. STRUMIEŃ DOZOWANEGO DO UKŁADU WAPNA HYDRATYZOWANEGO - HL.	105
RYSUNEK 86 TEST D_D_2, TEST NR 2: STĘŻENIE SO_2 ORAZ HCl ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.	106
RYSUNEK 87 TEST D_D_2, TEST NR 2: STĘŻENIE HCl ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.	106
RYSUNEK 88 TEST D_D_1, TEST NR 3: STĘŻENIE SO_2 ORAZ HCl PRZED I ZA INSTALACJĄ OCZYSZCZANIA SPALIN. STRUMIEŃ DOZOWANEGO DO UKŁADU WAPNA HYDRATYZOWANEGO - HL. SPADEK CIŚNIENIA GAZÓW PRZEPLYWAJĄCYCH PRZES FILTR WORKOWY.....	107
RYSUNEK 89 WYKRES KORELACJI POMIĘDZY PROCENTOWĄ WARTOŚCIĄ REDUKCJI EMISJI SO_2 A PROCENTOWĄ WARTOŚCIĄ REDUKCJI EMISJI HCl DLA OBIEKTÓW, NA KTÓRYCH SORBENT WTRYSKIWANY BYŁ PRZES ELEKTROFILTEM.	109
RYSUNEK 90 WYKRES KORELACJI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI SO_2 A POZIOMEM REDUKCJI EMISJI HCl DLA OBIEKTÓW, NA KTÓRYCH SORBENT WTRYSKIWANY BYŁ PRZES FILTREM WORKOWYM.....	110
RYSUNEK 91 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY UDZIAŁAMI CaSO_3 I CaOHCl W PRODUKCIE POREAKCYJNYM DLA OBIEKTÓW, NA KTÓRYCH SORBENT WTRYSKIWANY BYŁ PRZES FILTREM WORKOWYM. WARTOŚCI ZOSTAŁY PODZIELONE PRZES WARTOŚĆ MAKSYMALNEGO SUMARYCZNEGO UDZIAŁU CaSO_3 I CaOHCl W PRODUKCIE POREAKCYJNYM.	111
RYSUNEK 92 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI HCl A WARTOŚCIĄ WZGLĘDNĄ WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU STECHIOMETRYCZNEGO DLA WSZYSTKICH BADANYCH OBIEKTÓW, GDZIE WTRYSKIWANO SORBENT PRZES ELEKTROFILTEM.	112
RYSUNEK 93 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI HCl A WARTOŚCIĄ WZGLĘDNĄ WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU STECHIOMETRYCZNEGO DLA OBIEKTU A Z	

UWZGLĘDNIENIEM PROWADZENIA TESTÓW W RÓŻNYCH KONFIGURACJACH TECHNICZNYCH, W TYM ZASTOSOWANIE DWÓCH TYPÓW WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	113
RYSUNEK 94 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI HCL A WARTOŚCIĄ WZGLĘDNĄ WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU STECHIOMETRYCZNEGO DLA OBIEKTU B Z UWZGLĘDNIENIEM PROWADZENIA TESTÓW W RÓŻNYCH KONFIGURACJACH TECHNICZNYCH, W TYM ZASTOSOWANIE DWÓCH TYPÓW WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	113
RYSUNEK 95 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI HCL A WARTOŚCIĄ WZGLĘDNĄ WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU STECHIOMETRYCZNEGO DLA OBIEKTU C Z UWZGLĘDNIENIEM PROWADZENIA TESTÓW W RÓŻNYCH KONFIGURACJACH TECHNICZNYCH, W TYM ZASTOSOWANIE DWÓCH TYPÓW WAPNA HYDRATYZOWANEGO.	114
RYSUNEK 96 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI HCL A WARTOŚCIĄ WZGLĘDNĄ WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU STECHIOMETRYCZNEGO A DLA OBIEKTÓW, GDZIE WTRYSKIWANO SORBENT PRZED FILTREM WORKOWYM.	115
RYSUNEK 97 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI SO ₂ A WARTOŚCIĄ WZGLĘDNĄ WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU STECHIOMETRYCZNEGO DLA OBIEKTÓW, GDZIE WTRYSKIWANO SORBENT PRZED FILTREM WORKOWYM.	116
RYSUNEK 98 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI SO ₂ A WARTOŚCIĄ WZGLĘDNĄ ZMODYFIKOWANEGO WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU STECHIOMETRYCZNEGO DLA OBIEKTÓW, GDZIE WTRYSKIWANO SORBENT PRZED FILTREM WORKOWYM.	117
RYSUNEK 99 WYKRES ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI HCL A WARTOŚCIĄ WZGLĘDNĄ ZMODYFIKOWANEGO WSPÓŁCZYNNIKA NADMIARU STECHIOMETRYCZNEGO DLA OBIEKTÓW, GDZIE WTRYSKIWANO SORBENT PRZED FILTREM WORKOWYM.	118
RYSUNEK 100 MAKSYMALNY STOPNIEN PRZEREAGOWANIA CAO W CZASIE W ZALEŻNOŚCI OD POCZĄTKOWEJ POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ MIERZONEJ METODĄ BET.	119
RYSUNEK 101 WYKRES KORELACJI POMIĘDZY POZIOMEM REDUKCJI EMISJI SO ₂ A POZIOMEM REDUKCJI EMISJI HCL DLA OBIEKTÓW, NA KTÓRYCH SORBENT BYŁ WTRYSKIWANY PRZED ELEKTROFILTREM, PRZY PODZIALE WYNIKÓW W ZALEŻNOŚCI OD STOPNIA ROZWINIĘCIA POWIERZCHNI MATERIAŁU REAKCYJNEGO.	120
RYSUNEK 102 DANE Z SYSTEMU DCS, KOLOR RÓŻOWY TO WARTOŚCI EMISJI ZAPYLENIA. PROCES CZYSZCZENIA WORKÓW Z UWAGI NA NISKIE OBCIĄŻENIE KOTŁA (OKOŁO 40%MCR) BYŁ ZAŁĄCZANY W ZALEŻNOŚCI OD WARTOŚCI NASTAWY CZASOWEJ WYNOŚĄCEJ 4-5 MINUT.	126
RYSUNEK 103 WARTOŚCI SPADKU CIŚNIENIA W KAŻDYM Z PRZEDZIAŁÓW FILTRA WORKOWEGO, OBIEKT D_D_2. WARTOŚCI SPADKU CIŚNIENIA ZAZNACZONO NA ŻÓŁTO.	127
RYSUNEK 104 USYPANY SORBENT NA DNE KANAŁU SPALIN, NA POCZĄTKU KANAŁU WLOTOWEGO DO FILTRA WORKOWEGO, PRZY NIEODPOWIEDNIM USTAWIENIU LAN C DOZUJĄCYCH. BRAK WIDOCZNYCH POZOSTAŁOŚCI MATERIAŁU W KOŃCOWYM ODCINKU KANAŁU NA WLOCIE DO FILTRA WORKOWEGO.	128
RYSUNEK 105 DNO KANAŁU SPALI BEZPOŚREDNIO POD LAN CAMI, DLA PRZYPADKU Z NIEODPOWIEDNIM USTAWIENIU LAN C DOZUJĄCYCH.	128
RYSUNEK 106 KIERUNEK PRZEPŁYWU SORBENTU NIESIONEGO PRZEZ STRUGĘ SPALIN PO PODNIESIENIU LAN C DOZUJĄCYCH. WIDOCZNE NALOTY SORBENTU NA BOCZNEJ I GÓRNEJ ŚCIANIE KANAŁU SPALIN.	129
RYSUNEK 107 POZOSTAŁOŚĆ USYPANEGO SORBENTU W OKOLICY WLOTÓW DO OSTATNICH NA ŚCIEŻCE SPALIN PRZEDZIAŁÓW FILTRA, BĘDĄCYCH NA KOŃCU KANAŁU WLOTOWEGO DO FILTRA WORKOWEGO.	129
RYSUNEK 108 WARTOŚCI SPADKU CIŚNIENIA W POSZCZEGÓLNYCH PRZEDZIAŁACH, W PRZYPADKU NIEODPOWIEDNIEGO USTAWIENIA LAN C DOZOWANIA SORBENTU.	130
RYSUNEK 109 LOKALIZACJA POBRANYCH DO BADANIA WORKÓW FILTRACYJNYCH Z FILTRA WORKOWEGO PRACUJĄCEGO NA OBIEKCIE A. CYFRĄ 1 OKREŚLONO WORKI POBRANE PO 12 MIESIĄCACH PRACY (1.1 TO WOREK OKREŚLONY JAKO PRÓBKA NR 1, A 1.2 TO WOREK	

OKREŚLONY JAKO PRÓBKA NR 2), NATOMIAST CYFRĄ 2 WORKI POBRANE PO 24 MIESIĄCACH PRACY (2.1 TO WOREK OKREŚLONY JAKO PRÓBKA NR 1, A 2.2 TO WOREK OKREŚLONY JAKO PRÓBKA NR 2), A CYFRĄ 3 WORKI POBRANE PO 36 MIESIĄCACH PRACY (3.1 TO WOREK OKREŚLONY JAKO PRÓBKA NR 1, A 3.2 TO WOREK OKREŚLONY JAKO PRÓBKA NR 2)	133
RYSUNEK 110 WYNIKI SYMULACJI NUMERYCZNYCH – PRĘDKOŚĆ GAZU PRZEPLYWAJĄCEGO PRZEZ PRZEDZIAŁY FILTRA WORKOWEGO.	134
RYSUNEK 111 PRZEKRÓJ POPRZECZNY PRZEZ WOREK FILTRACYJNY PRACUJĄCY NA OBIEKCIE A.	135
RYSUNEK 112 LOKALIZACJA POBRANYCH DO BADANIA WORKÓW FILTRACYJNYCH USZITYCH Z TEJ SAMEJ TKANINY CO NA OBIEKCIE D. CYFRĄ 1 OKREŚLONO WORKI POBRANE PO 1 MIESIĄCU PRACY, CYFRĄ 2 WORKI POBRANE PO 24 MIESIĄCACH PRACY, A 3 WORKI POBRANE PO 36 MIESIĄCACH PRACY.	137
RYSUNEK 113 PRZEKRÓJ POPRZECZNY PRZEZ WOREK FILTRACYJNY, KTÓRE ZOSTAŁY USZYTE Z TEJ SAMEJ TKANINY, CO WORKI FILTRACYJNE NA OBIEKCIE D. CZERWONA KROPKOWANA LINIA OZNACZA GRANICĘ POMIĘDZY WŁÓKNAMI, KTÓRE PRZECHWYCIŁY CZĄSTKI MATERIAŁU STAŁEGO A WŁÓKNAMI CZYSTYMI.....	138
RYSUNEK 114 ROZKŁAD OBJĘTOŚCIOWY ORAZ ZIARNOWY CZĄSTEK SORBENTU NA OBIEKCIE A. $D[v,10] = 1,947 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 16,682 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 76,778 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 6,017 \mu\text{m}$	139
RYSUNEK 115 ROZKŁAD OBJĘTOŚCIOWY ORAZ ZIARNOWY CZĄSTEK PRODUKTU POREAKCYJNEGO NA OBIEKCIE A. $D[v,10] = 2,368 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 27,288 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 154,980 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 7,629 \mu\text{m}$	140
RYSUNEK 116 ETAP 1. WYKRES ZALEŻNOŚCI WARTOŚCI SPADKU CIŚNIENIA OD CZASU.....	141
RYSUNEK 117 ETAP 1. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY WARTOŚCIĄ SPADKU CIŚNIENIA W SAMYM PRZEDZIALE A STĘŻENIEM MASOWYM CZĄSTEK STAŁYCH PRZYPADAJĄCYM NA POWIERZCHNI FILTRACYJNĄ.	141
RYSUNEK 118 ETAP 2. WYKRES ZALEŻNOŚCI WARTOŚCI SPADKU CIŚNIENIA OD CZASU.....	142
RYSUNEK 119 ETAP 2. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY WARTOŚCIĄ SPADKU CIŚNIENIA W SAMYM PRZEDZIALE A STĘŻENIEM MASOWYM CZĄSTEK STAŁYCH PRZYPADAJĄCYM NA POWIERZCHNI FILTRACYJNĄ.	143
RYSUNEK 120 ETAP 3. WYKRES ZALEŻNOŚCI WARTOŚCI SPADKU CIŚNIENIA OD CZASU.....	144
RYSUNEK 121 ETAP 3. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY WARTOŚCIĄ SPADKU CIŚNIENIA W SAMYM PRZEDZIALE A STĘŻENIEM MASOWYM CZĄSTEK STAŁYCH PRZYPADAJĄCYM NA POWIERZCHNI FILTRACYJNĄ.	144
RYSUNEK 122 ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY PARAMETRAMI ZŁOŻA / PYŁOWEJ WARSTWY FILTRACYJNEJ A MASOWYM STĘŻENIEM MATERIAŁU NA POWIERZCHNI WORKÓW. DLA WSZYSTKICH BADANYCH ETAPÓW, DLA OBIEKTU A.	145
RYSUNEK 123 ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY EFEKTYWNOŚCIĄ PROCESU CZYSZCZENIA WORKÓW A STĘŻENIEM MASOWYM MATERIAŁU STAŁEGO NA POWIERZCHNI WORKÓW.	146
RYSUNEK 124 ROZKŁAD OBJĘTOŚCIOWY ORAZ ZIARNOWY CZĄSTEK MATERIAŁU SPOD FILTRA WORKOWEGO NA OBIEKCIE D_1. $D[v,10] = 4,105 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 36,003 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 88,821 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 11,626 \mu\text{m}$	148
RYSUNEK 125 ROZKŁAD OBJĘTOŚCIOWY ORAZ ZIARNOWY CZĄSTEK SORBENTU NA OBIEKCIE D_1. $D[v,10] = 1,884 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 26,788 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 85,978 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 6,670 \mu\text{m}$	148
RYSUNEK 126 ROZKŁAD OBJĘTOŚCIOWY ORAZ ZIARNOWY CZĄSTEK MATERIAŁU SPOD FILTRA WORKOWEGO NA OBIEKCIE D_2. $D[v,10] = 5,681 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 32,541 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 76,400 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 13,773 \mu\text{m}$	149
RYSUNEK 127 ROZKŁAD OBJĘTOŚCIOWY ORAZ ZIARNOWY CZĄSTEK SORBENTU NA OBIEKCIE D_2. $D[v,10] = 1,809 \mu\text{m}$, $D[v,50] = 19,865 \mu\text{m}$, $D[v,90] = 74,403 \mu\text{m}$, $D[3,2] = 5,862 \mu\text{m}$	149

RYSUNEK 128 ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY PARAMETRAMI ZŁOŻA / PYŁOWEJ WARSTWY FILTRACYJNEJ A MASOWYM STĘŻENIEM MATERIAŁU NA POWIERZCHNI WORKÓW, DLA OBIEKTU D.....	150
RYSUNEK 129 POGLĄDOWY RYSUNEK RÓWNANIA ZACHOWANIA MASY (UKŁAD 1-D).....	152
RYSUNEK 130 WYKRES ZMIANY STĘŻENIA ANALIZOWANEJ SUBSTANCJI W UKŁADZIE ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR PRZY RÓŻNYCH WARTOŚCIACH LICZBY DAMKOHLEA.....	155
RYSUNEK 131 WYKRES ZMIANY STĘŻENIA ANALIZOWANEJ SUBSTANCJI W UKŁADZIE ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR PRZY RÓŻNYCH WARTOŚCIACH LICZBY PECELETA ORAZ STAŁEJ WARTOŚCI LICZBY DAMKOHLEA ($N_{DA} =$ $1,0$).....	157
RYSUNEK 132 WYKRES ZMIANY STĘŻENIA ANALIZOWANEJ SUBSTANCJI W UKŁADZIE ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR PRZY STAŁYCH WARTOŚCIACH LICZBY PECELETA ($N_{PE} = 1,0$) ORAZ ZMIENNEJ WARTOŚCI LICZBY DAMKOHLEA.....	157
RYSUNEK 133 WARTOŚCI LICZBY DAMKOHLEA W ZALEŻNOŚCI OD WYMAGANEJ REDUKCJI Kwasowego zanieczyszczenia dla wszystkich badanych obiektów w konfiguracji DSI i ESP.	167
RYSUNEK 134 WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA SZYBKOSTI REAKCJI K , (w jednostce s^{-1}) w ZALEŻNOŚCI OD WYMAGANEJ REDUKCJI Kwasowego zanieczyszczenia dla wszystkich badanych obiektów w konfiguracji DSI i ESP.	169
RYSUNEK 135 WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA S_{TOTAL} , (w jednostce m^{-1}) w ZALEŻNOŚCI OD WYMAGANEJ REDUKCJI Kwasowego zanieczyszczenia dla wszystkich badanych obiektów w konfiguracji DSI i ESP.	169
RYSUNEK 136 PORÓWNANIE WYNIKÓW WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKA SZYBKOSTI REAKCJI K_{TOTAL} DLA ZAŁOŻENIA, ŻE UKŁAD JEST IZOTERMICZNY I UKŁAD JEST ADIABATYCZNY, DLA PRZYPADKÓW BEZ WYMIENNIKA CIEPŁA.	173
RYSUNEK 137 WYKRES ZMIANY STĘŻENIA CHLOROWODORU W UKŁADZIE ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR DLA RÓŻNYCH PUNKTÓW POMIAROWYCH DLA BADAŃ PRZEPROWADZONYCH PRZY WTRYSKU SORBENTU DO KANAŁU SPALIN ZA KOTŁEM. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartością liczby DAMKOHLEA.....	174
RYSUNEK 138 WYKRES ZMIANY STĘŻENIA CHLOROWODORU W UKŁADZIE ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR DLA RÓŻNYCH PUNKTÓW POMIAROWYCH DLA BADAŃ PRZEPROWADZONYCH PRZY WTRYSKU SORBENTU DO DRUGIEGO CIĄGU, PRZED PODGRZEWACZEM POWIETRZA. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartością liczby DAMKOHLEA.	175
RYSUNEK 139 WYKRES ZMIANY WARTOŚCI TEMPERATURY UKŁADU ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR DLA RÓŻNYCH PUNKTÓW POMIAROWYCH DLA BADAŃ PRZEPROWADZONYCH PRZY WTRYSKU SORBENTU DO KANAŁU SPALIN ZA KOTŁEM. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartością liczby DAMKOHLEA.	176
RYSUNEK 140 WYKRES ZMIANY WARTOŚCI TEMPERATURY UKŁADU ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR DLA RÓŻNYCH PUNKTÓW POMIAROWYCH DLA BADAŃ PRZEPROWADZONYCH PRZY WTRYSKU SORBENTU DO DRUGIEGO CIĄGU, PRZED PODGRZEWACZEM POWIETRZA. Na wykresie przedstawiono punkty odpowiadające różnym wartością liczby DAMKOHLEA.	176
RYSUNEK 141 ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WARTOŚCIAMI LICZY DAMKOHLEA A PROCENTOWĄ REDUKCJĄ CHLOROWODORU Z GAZÓW PROCESOWYCH.....	178

RYSUNEK 142 ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WARTOŚCIAMI LICZY DAMKOHLEA A PROCENTOWĄ REDUKCJĄ DITLENKU SIARKI Z GAZÓW PROCESOWYCH.	179
RYSUNEK 143 ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WARTOŚCIAMI LICZBY DAMKOHLEA DLA CHLOROWODORU A GRUBOŚCIĄ PYŁOWEJ WARSTWY FILTRACYJNEJ.	180
RYSUNEK 144 ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WARTOŚCIAMI LICZBY DAMKOHLEA DLA DITLENKU SIARKI A GRUBOŚCIĄ PYŁOWEJ WARSTWY FILTRACYJNEJ.	180
RYSUNEK 145 ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WARTOŚCIAMI LICZBY DAMKOHLEA DLA CHLOROWODORU A POROWATOŚCIĄ PYŁOWEJ WARSTWY FILTRACYJNEJ.	181
RYSUNEK 146 ZALEŻNOŚCI POMIĘDZY WARTOŚCIAMI LICZBY DAMKOHLEA DLA DITLENKU SIARKI A POROWATOŚCIĄ PYŁOWEJ WARSTWY FILTRACYJNEJ.	182
RYSUNEK 147 WYKRES ZMIANY STĘŻENIA CHLOROWODORU W UKŁADZIE ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR (PYŁOWĄ WARSTWĘ) DLA RÓŻNYCH PUNKTÓW POMIAROWYCH DLA BADAŃ PRZEPROWADZONYCH PRZY WTRYSKU SORBENTU DO KANAŁU SPALIN PRZED FILTREM WROKOWYM. NA WYKRESIE PRZEDSTAWIONO PUNKTY ODPOWIADAJĄCE RÓŻNYM WARTOŚCIĄ LICZBY DAMKOHLEA.	185
RYSUNEK 148 WYKRES ZMIANY STĘŻENIA DITLENKU SIARKI W UKŁADZIE ZGODNIE Z KIERUNKIEM PRZEPŁYWU GAZÓW PROCESOWYCH PRZEZ REAKTOR (PYŁOWĄ WARSTWĘ) DLA RÓŻNYCH PUNKTÓW POMIAROWYCH DLA BADAŃ PRZEPROWADZONYCH PRZY WTRYSKU SORBENTU DO KANAŁU SPALIN PRZED FILTREM WROKOWYM. NA WYKRESIE PRZEDSTAWIONO PUNKTY ODPOWIADAJĄCE RÓŻNYM WARTOŚCIĄ LICZBY DAMKOHLEA.	185
RYSUNEK 149 IDENTYFIKACJA DOMINUJĄCEGO ZJAWISKA PROCESU REAKCJI POMIĘDZY WODOROTLENKIEM WAPNIA A CHLOROWODOREM. PROCES REAKCJI ZACHODZIŁ W KANAŁE SPALIN (JAKO REAKTORZE) BEZ WYMIENNIKA CIEPŁA. WARTOŚCI REDUKCJI ZANIECZYSZCZENIA OKOŁO 20%.	186
RYSUNEK 150 IDENTYFIKACJA DOMINUJĄCEGO ZJAWISKA PROCESU REAKCJI POMIĘDZY WODOROTLENKIEM WAPNIA A CHLOROWODOREM. PROCES REAKCJI ZACHODZIŁ W KANAŁE SPALIN (JAKO REAKTORZE) BEZ WYMIENNIKA CIEPŁA. WARTOŚCI REDUKCJI ZANIECZYSZCZENIA OKOŁO 50%.	187
RYSUNEK 151 IDENTYFIKACJA DOMINUJĄCEGO ZJAWISKA PROCESU REAKCJI POMIĘDZY WODOROTLENKIEM WAPNIA A CHLOROWODOREM. PROCES REAKCJI ZACHODZIŁ W KANAŁE SPALIN (JAKO REAKTORZE) BEZ WYMIENNIKA CIEPŁA. WARTOŚCI REDUKCJI ZANIECZYSZCZENIA POWYŻEJ 60%.	187
RYSUNEK 152 IDENTYFIKACJA DOMINUJĄCEGO ZJAWISKA PROCESU REAKCJI POMIĘDZY WODOROTLENKIEM WAPNIA A CHLOROWODOREM. PROCES REAKCJI ZACHODZIŁ W KANAŁE SPALIN (JAKO REAKTORZE) Z WYMIENNIKA CIEPŁA. WARTOŚCI REDUKCJI ZANIECZYSZCZENIA OKOŁO 60%.	188
RYSUNEK 153 IDENTYFIKACJA DOMINUJĄCEGO ZJAWISKA PROCESU REAKCJI POMIĘDZY WODOROTLENKIEM WAPNIA A CHLOROWODOREM. PROCES REAKCJI ZACHODZIŁ W KANAŁE SPALIN (JAKO REAKTORZE) Z WYMIENNIKA CIEPŁA. WARTOŚCI REDUKCJI ZANIECZYSZCZENIA OKOŁO 80%.	188
RYSUNEK 154 IDENTYFIKACJA DOMINUJĄCEGO ZJAWISKA PROCESU REAKCJI POMIĘDZY WODOROTLENKIEM WAPNIA A CHLOROWODOREM. PROCES REAKCJI ZACHODZIŁ NA PYŁOWEJ WARSTWIE (JAKO REAKTORZE). WARTOŚCI REDUKCJI ZANIECZYSZCZENIA PONAD 90%.	190
RYSUNEK 155 PORÓWNANIE ZMIERZONYCH WARTOŚCI Z WYNIKAMI UZYSKANymi Z PROGRAMU OBLICZENIOWEGO, POZWALAJĄCEGO NA ESTYMACJĘ STĘŻEŃ CHLOROWODORU ZA REAKTOREM JAKO KANAŁEM SPALIN, BEZ WYMIANY CIEPŁA.	193

RYSUNEK 156 PORÓWNANIE ZMIERZONYCH WARTOŚCI Z WYNIKAMI UZYSKANymi Z PROGRAMU OBLICZENIOWEGO, POZWALAJĄCEGO NA ESTYMACJĘ STĘŻEŃ DITLENKU SIARKI ZA REAKTOREM JAKO KANAŁEM SPALIN, BEZ WYMIANY CIEPŁA.....	193
RYSUNEK 157 PORÓWNANIE ZMIERZONYCH WARTOŚCI Z WYNIKAMI UZYSKANymi Z PROGRAMU OBLICZENIOWEGO, POZWALAJĄCEGO NA ESTYMACJĘ STĘŻEŃ CHLOROWODORU ZA REAKTOREM JAKO KANAŁEM SPALIN, W KTÓRYM WYSTĘPUJE WYMIANA CIEPŁA.	194
RYSUNEK 158 PORÓWNANIE ZMIERZONYCH WARTOŚCI Z WYNIKAMI UZYSKANymi Z PROGRAMU OBLICZENIOWEGO, POZWALAJĄCEGO NA ESTYMACJĘ STĘŻEŃ DITLENKU SIARKI ZA REAKTOREM JAKO KANAŁEM SPALIN, W KTÓRYM WYSTĘPUJE WYMIANA CIEPŁA.	194
RYSUNEK 159 PORÓWNANIE ZMIERZONYCH WARTOŚCI Z WYNIKAMI UZYSKANymi Z PROGRAMU OBLICZENIOWEGO, POZWALAJĄCEGO NA ESTYMACJĘ STĘŻEŃ CHLOROWODORU ZA REAKTOREM JAKO PYŁOWĄ WARSTWĄ, KTÓRA GŁÓWNIE ZBUDOWANA JEST Z POPIOŁU LOTNEGO.	196
RYSUNEK 160 PORÓWNANIE ZMIERZONYCH WARTOŚCI Z WYNIKAMI UZYSKANymi Z PROGRAMU OBLICZENIOWEGO, POZWALAJĄCEGO NA ESTYMACJĘ STĘŻEŃ DITLENKU SIARKI ZA REAKTOREM JAKO PYŁOWĄ WARSTWĄ, KTÓRA GŁÓWNIE ZBUDOWANA JEST Z POPIOŁU LOTNEGO.	197
RYSUNEK 161 PORÓWNANIE ZMIERZONYCH WARTOŚCI Z WYNIKAMI UZYSKANymi Z PROGRAMU OBLICZENIOWEGO, POZWALAJĄCEGO NA ESTYMACJĘ STĘŻEŃ CHLOROWODORU ZA REAKTOREM JAKO PYŁOWĄ WARSTWĄ, KTÓRA GŁÓWNIE ZBUDOWANA JEST Z SORBENTU I PRODUKTÓW POREAKCYJNYCH.	197
RYSUNEK 162 PORÓWNANIE ZMIERZONYCH WARTOŚCI Z WYNIKAMI UZYSKANymi Z PROGRAMU OBLICZENIOWEGO, POZWALAJĄCEGO NA ESTYMACJĘ STĘŻEŃ DITLENKU SIARKI ZA REAKTOREM JAKO PYŁOWĄ WARSTWĄ, KTÓRA GŁÓWNIE ZBUDOWANA JEST Z SORBENTU I PRODUKTÓW POREAKCYJNYCH.	198

Literatura

- [1] R. Domke, „Ekologia i Ochrona Środowiska W Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej,” *Humanities and Social Sciences* (dawna nazwa: *Ekonomia i Nauki Humanistyczne*), pp. 31 - 50, 2018.
- [2] R. Alberski, *Polityka Ochrony Środowiska W Polsce*, Wrocław: Wydawnictwo Prawo Ochrony Środowiska, 1996.
- [3] M. Nowicki, „Fundacja Instytutu na rzecz Ekorozwoju,” 06 2020. [Online]. Available: <https://www.pine.org.pl/wp-content/uploads/2020/06/2Nowicki-HISTORIA.pdf>. [Data uzyskania dostępu: 29 08 2024].
- [4] *Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola)*.
- [5] W. o. Emisjach.pl, „Wszytsko o Emisjach.pl,” [Online]. Available: <https://wszystkooemisjach.pl/554/zmiana-dyrektywy-o-emisjach-przemyslowych-2024>. [Data uzyskania dostępu: 29 08 2024].
- [6] *Decyzja Wykonawcza Komisji (UE) 2021/2326 z dnia 30 listopada 2021 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania*.
- [7] D. Kunii i O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, Second Edition, Butterworth-Heinemann , 2014.
- [8] P. Basu, *Circulating Fluidized Bed Boilers. Design, Operation and Maintenance*, Cham, Springer, 2015.
- [9] Z. Bis, *Kotły fluidalne : teoria i praktyka*, Częstochowa: Wydaw. Politechniki Częstochowskiej, 2010.
- [10] S. SHI, *Manual*.
- [11] L. Kipinoinen, A. Kettunen, M. Lyytikäinen i K. Myohanen, „Emission improvements in CFB boilers - model predictions and field validations,” w *12th International Conference on Fluidized Bed Technology*, Kraków, (2017).
- [12] N. W. J. S. Błaszczuk A., „Effects of operating conditions on deNOx system efficiency in supercritical circulating fluidized bed boilers,” *Journal of Power Technologies*, tom 93, nr 1, pp. 1 - 8, (2013).
- [13] A. Szymanek, *Odiarczanie Spalin Metodami Suchymi*, Publikacja współfinansowana ze środków UNII EUROPEJSKIEJ w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.
- [14] S. A. N. Y. S. E. Zhang L., „Partitioning of sulfur and calcium during pyrolysis and combustion of high sulfur coals impregnated with calcium acetate as the desulfurization sorbent,” *Fuel*, tom 83, nr 7 - 8, pp. 1039 - 1053, (2004).
- [15] E. Bramer, „Chapter 2 Flue Gas Emissions from Fluidized Bed Combustion,” w *Atmospheric Fluidized Bed Coal Combustion: Research, Development and Application*, Elsevier, (1995), pp. 97 - 98.
- [16] *PN-EN 14961-1 Biopaliwa stałe -- Specyfikacje paliw i klasy -- Część 1: Wymagania ogólne*, (2010).
- [17] J. Wandrasz i A. Wandrasz, *Paliwa Formowanie - biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych*, Warszawa: Seidel-Przywecki, (2006).

- [18] S. J. W. S. Herzig J., „Charakterystyka zasolenia wybranych pokładów węgla Górnośląskim Zagłębiu Węglowym na podstawie badań roztworów porowych,” *Kwartalnik Geologiczny*, tom 28, nr 3/4, pp. 569 - 588, (1984).
- [19] K. Dziedzic, M. P. Jurczyk i M. Mikus, „Flue Gas Cleaning in Municipal Waste-to-Energy Plants - Part II,” *Infrastructure and Ecology of Rural Areas*, pp. 1309 - 1321, 2016.
- [20] N. Pawelec, „Dostosowanie Istniejących Kotłów CFB do Wymogów Emisyjnych. Redukcja HCl i HF metodą wtysku suchego sorbentu,” Bełchatów, 2019.
- [21] A. Szymanek, „Wpływ reaktywności sorbentów na skuteczność odsiarczania w suchej metodzie FSI,” *Gigawat Energia*, 2008.
- [22] S. Kalisz, R. Wejkowski, I. Maj i P. Garbacz, „A novel approach to the dry desulfurization process by means of sodium bicarbonate: A full-scale study on SO₂ emission and geochemistry of fly ash,” *Energy*, tom 279, 2023.
- [23] M. Schantz, J. Allen, C. Biehn, S. Glesmann, G. Hunt, J. Lehmkuhler, J. Norman, D. Park, C. Senior, T. Siedhoff i T. Silva, „Dry Sorbent Injection for Acid Gas Control: Process chemistry, waste disposal and plant operational impacts,” INSTITUTE OF CLEAN AIR COMPANIES, 2016.
- [24] W. Jozewicz i B. K. Gullett, „Mechanisms of Dry Ca-Based Sorbents with Gaseous HCl,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 34, nr 2, pp. 607-612, 1995.
- [25] Q. Lao, *The removal HCl from hot gases with calcium compounds*, 1992.
- [26] C. E. Weinell, P. I. Jensen, K. Dam-Johansen i H. Livbjerg, „Hydrogen Chloride Reaction with Lime and Limestone: Kinetics and Sorption Capacity,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 31, pp. 164-171, 1992.
- [27] B. K. Gullett, W. Jozewicz i L. A. Stefanski, „Reaction Kinetics of Dry Ca-Based Sorbents with HCl,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 31, nr 11, pp. 2437-2446, 1992.
- [28] K. M. Allal, J. C. Dolignier i G. Martin, „Reaction Mechanism of Calcium Hydroxide with Gaseous Hydrogen Chloride,” *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, tom 53, nr 6, pp. 871-880, 1998.
- [29] F. Bodéan i P. Deniard, „Characterization of flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes,” *Chemosphere*, tom 51, nr 5, pp. 335-347, 2003.
- [30] M. Bausach, G. Krammer i F. Cunill, „Reaction of Ca(OH)₂ with HCl in the presence of water vapour at low temperatures,” *Thermochimica Acta*, tom 421, nr 1-2, pp. 217-223, 2004.
- [31] T. Chin, R. Yan i D. T. Liang, „Study of the Reaction of Lime with HCl under Simulated Flue Gas Conditions Using X-ray Diffraction Characterization and Thermodynamic Prediction,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 44, nr 23, pp. 8730-8738, 2005.
- [32] A. Dal Pozzo, R. Moricone, G. Antonioni, A. Tugnoli i V. Cozzani, „Hydrogen Chloride Removal from Flue Gas by Low-Temperature Reaction with Calcium Hydroxide,” *Energy & Fuels*, tom 32, pp. 747-756, 2018.
- [33] J. Partanen, . P. Backman, R. Backman i M. Hupa, „Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part II: importance of calcium hydroxychloride,” *Fuel*, tom 84, pp. 1674-1684, 2005.
- [34] W. Jozewicz, J. C. S. Chang i C. B. Sedman, „Bench-scale evaluation of calcium sorbents for acid gas emission control,” *Environmental Progress*, tom 9, nr 3, pp. 137-142, 1990.

- [35] Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltengineering & Beratung mbH, *Basic features of the dry absorption process for flue gas treatment systems in waste incineration*, ETE.A, (2015).
- [36] P. N. Chisholm i G. T. Rochelle, „Dry Absorption of HCL and SO₂ with Hydrated Lime from Humidified Flue Gas,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 38, nr 10, pp. 4068-4080, 1999.
- [37] H. Pawlak-Kruczek, M. Baranowski i M. Tkaczuk-Serafin, „Impact of SO₂ in the Presence of Steam on Carbonation and Sulfation of Calcium Sorbents,” *Chemical Engineering Technology*, tom 36, pp. 1 - 8, 2013.
- [38] Z.-S. Liu, M.-Y. Wey i C.-L. Lin, „Reaction characteristics of Ca(OH)₂, HCl and SO₂ at low temperature in a spray dryer integrated with a fabric filter,” *Hazard Mater*, tom 95, nr 3, pp. 291-304, 2002.
- [39] S. Kiil, H. Nygaard i J. E. Johnsson, „Simulation studies of the influence of HCl absorption on the performance of a wet flue gas desulphurisation pilot plant,” *Chemical Engineering Science*, tom 57, nr 3, pp. 347-354, 2002.
- [40] A.A. Silva, A. Krout i C. Biehn, „HCl Control Using Hydrated Lime Dry Sorbent Injection,” w *Power Plant Air Pollutant Control “MEGA” Symposium*, Baltimore, Maryland, U.S.A., 2012.
- [41] D. Guglielmi, G. Antonioni, C. Stramigioli i V. Cozzani, „Investigation of Performance of Different Sorbents in a Twostage Flue Gas Dry Treatment of a MSWI,” *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*, tom 36, pp. 187 - 192, 2014.
- [42] F. Gutiérrez Ortiz i P. Ollero, „Modeling of the in-duct sorbent injection process for flue gas desulfurization,” *Separation and Purification Technology*, tom 62, nr 3, pp. 571 - 581, 2008.
- [43] M. Schantz, *Dry Sorbent Injection for Industrial Applications*, Institute of Clean Air Companies, 2015.
- [44] M. Sewell i J. Hunt, „Discuss the optimisation of dry sorbent injection technology to achieve HCl or SO₂ reductions within the cement industry,” *World Cement*, 2015.
- [45] H. FITZGERALD, „Hydrated Lime DSI - Solution for Acid Gas Control (SO₃, HCl, and HF),” w *MARAMA-ICAC SO₂ & HCl Control Technologies Webinar*, 2012.
- [46] Y. Kong, „Dry Sorbent Injection of Trona or Sodium Bicarbonate for Air Pollution Control,” w *MARAMA-ICAC SO₂ & HCl Control Technologies Webinar*, 2012.
- [47] R. H. Karpf, *Basic features of the dry absorption process for flue gas treatment systems in waste incineration*, etc.a Ingenieurgesellschaft für Energie- und Umweltengineering & Beratung mbH, 2015.
- [48] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Third Edition, John Wiley & Sons, 1999.
- [49] G. Wielgosiński i R. Zarzycki, *Technologie i procesy ochrony powietrza*, Warszawa: PWN, 2018.
- [50] A. M. Fonseca, J. J. Órfão i R. L. Salcedo, „A new approach to the kinetic modeling of the reaction of gaseous HCl with solid lime at low temperatures,” *Chemical Engineering Science*, tom 58, pp. 3499-3506, 2003.
- [51] A. M. Fonseca, J. J. Órfão i R. L. Salcedo, „Kinetic Modeling of the Reaction of HCl and Solid Lime at Low Temperatures,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 37, nr 12, pp. 4570 - 4576, 1998.
- [52] N. Wang i B. Teng, „Modeling of SO₂ removal in fabric filter,” *Fuel Processing Technology*, tom 90, nr 5, pp. 636 - 642, 2009.

- [53] S. Uchida, S. Kageyama, M. Nogi, H. Karakida, T. Kakizaki i K. Tsukagoshi, „Reaction Kinetics of HCl and Limestone,” *Journal of The Chinese Institute of Chemical Engineering*, tom 10, pp. 45 - 49, 1979.
- [54] I. D. Tomanović, S. Belosevic, A. Milicevic i D. Tucakovic, „Modeling of calcium-based sorbent reactions with sulfur dioxide,” *Journal of the Serbian Chemical Society*, tom 80, nr 4, pp. 549 - 562, 2015.
- [55] W. Duo, J. P. K. Seville, N. F. Kirkby i R. Clift, „Prediction of Dry Scrubbing Process Performance,” *Gas Cleaning at High Temperatures*, pp. 644 - 662, 1993.
- [56] G. Antonioni, . A. Dal Pozzo, . D. Guglielmi, A. Tugnoli i V. Cozzani, „Enhanced modelling of heterogeneous gas–solid reactions in acid gas removal dry processes,” *Chemical Engineering Science*, tom 148, pp. 140 - 154, 2016.
- [57] J. Szekely, J. W. Evans and H. Y. Sohn, *Gas-solid Reactions*, Elsevier, 1976.
- [58] M. Croom, *Filter Dust Collectors: Design and Application*, New York: McGraw-Hill, 1995.
- [59] „Lesson 4 - Fabric Filter Material,” [Online]. Available: <https://www.neundorfer.com/wp-content/uploads/2016/05/Baghouse-KnowledgeBase-04-Fabric-Filter-Material.pdf>.
- [60] O. Filtertechnik, *Katalog produktów*.
- [61] M. E. D. Leith, „Theory for Penetration in a Pulse-Jet Cleaned Fabric Filter,” *Journal of the Air Pollution Control Association* , tom 30, nr 8 , pp. 877 - 881, 1980.
- [62] C. Kanaoka, „Fine particle filtration technology using fiber as dust collection medium,” J-STAGE, 2018.
- [63] M. L. A. L. X. Ito, „A study of the porosity of gas filtration cakes,” *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, tom 26, pp. 307 - 315, 2009.
- [64] J. H. Choi, S. J. Ha i H. J. Jang, „Compression properties of dust cake of fine fly ash from a fluidized bed coal combustor on a ceramic filter,” *Powder Technology*, tom 140, p. 106 – 115, 2004.
- [65] S. -. J. H. Y. -. C. B. Y. -. O. P. J. - H. Choi, „Particle size effect on the filtration drag of fly ash from a coal power plant,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, tom 19, nr 6, pp. 1085 - 1090, 2002.
- [66] S. H. Y. P. J.H. Choi, „The effect of particle shape on the pressure drop across the dust cake,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, tom 19, nr 4, p. 711 – 717, 2002 .
- [67] D. C. D. Y. P. Y. Endo, „Effects of particle polydispersity and shape factor during dust cake loading on air filters,” *Powder Technology* , tom 98 , pp. 241 - 249, 1998.
- [68] K. H. Cheng i C. J. Tsai, „Factors influencing pressure drop through a dust cake during filtration,” *Aerosol Science and Technology*, tom 29, pp. 315 - 328, 1998.
- [69] Y. Chen i S. Hsiau, „Cake formation and growth in cake filtration,” *Powder Technology*, tom 192, pp. 217 - 224, 2009.
- [70] Y. -. W. J. K. - J. Jeon, „A simulation study on the compression behavior of dust cakes,” *Powder Technology*, tom 141, pp. 1 - 11, 2004.
- [71] S. -. S. H. Y. - S. Chen, „Influence of filtration superficial velocity on cake compression and cake formation,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, tom 48, pp. 988 - 996, 2009.

- [72] M. R.-G. B. A.-F. F. J. G. O. M. Lupion, „Investigation into the parameters of influence on dust cake porosity in hot gas filtration,” *Powder Technology*, tom 264, pp. 592 - 598, 2014.
- [73] G. K. M. S. T. M. Saleem, „The effect of operating conditions on resistance parameters of filter media and limestone dust cake for uniformly loaded needle felts in a pilot scale test facility at ambient conditions,” *Powder Technology*, tom 228, pp. 100 - 107, 2012.
- [74] C. Tsai, M. Tsai i H. Lu, „Effect of filtration velocity and filtration pressure drop on the bag-cleaning performance of a pulse-jet baghouse,” *Sep. Sci. Technol.*, tom 35, pp. 211 - 216, 2000.
- [75] H. Lu i C. Tsai, „Influence of different cleaning conditions on cleaning performance of pilot-scale pulse-jet baghouse,” *J. Environ. Eng. Sci.*, pp. 811 - 818, September 2003.
- [76] C. P. Laird, K. J. Smith i B. Looney, „Results of Dry Sorbent Injection Testing to Reduce HCl,” CARMEUSE.
- [77] B. Zach, M. Pohořelý, M. Šyc, K. Svoboda i M. Punčochář, „Comparison of sodium and calcium based sorbents for the dry treatment of flue gas from waste-to-energy plants,” w *the 2nd International Conference on Energy Production and Management, WIT Conferences*, 2016.
- [78] R. Yan, T. Chin, D. T. Liang, K. Laursen, W. Y. Ong, K. Yao i J. H. Tay, „Kinetic Study of Hydrated Lime Reaction with HCl,” *Environmental Science & Technology*, tom 37, nr 11, pp. 2556-2562, 2003.
- [79] T. Chin, R. Yan, D. T. Liang i J. H. Tay, „Hydrated Lime Reaction with HCl under Simulated Flue Gas Conditions,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 44, nr 10, pp. 3742 - 3748, 2005.
- [80] A. Pakrasi, *Kinetic Studies on the Removal of Hydrogen Chloride from Flue Gas by Hydrated Lime Powders in a Bench Scale Fixed Bed Reactor.*, The University of Tennessee, Knoxville, TN, 1992.
- [81] M. J. Renedo i J. Fernández-Ferreras, „Preparation, Characterization, and Calcium Utilization of Fly Ash/Ca(OH)₂ Sorbents for Dry Desulfurization at Low Temperature,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, tom 41, pp. 2412 - 2417, 2002.
- [82] „Lesson 3 - Fabric Filter Design Variables,” [Online]. Available: <https://www.neundorfer.com/wp-content/uploads/2016/05/Baghouse-KnowledgeBase-03-Fabric-Filter-Design-Variables.pdf>.
- [83] S. Ripperger, W. Gösele, C. Alt i T. Loewe, „Filtration, 1. Fundamentals,” w *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013.
- [84] . B. E. Poling, J. M. Prausnitz i J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth Edition, The McGraw-Hill Companies, 2004.
- [85] D. W. Green i R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 8th Edition, The McGraw-Hill Companies, 2008.
- [86] A. Mukhopadhyay i A. K. Choudhary, „Characterization of Dust Particles Emitted Through Pulse-Jet Fabric Filters During Industrial Pollution Control,” *Particulate Science And Technology*, tom 31, nr 6, 2013.
- [87] Y. H. J. J. S. H. P. W. G. S. S. Park, "Non-uniform filtration velocity of process gas passing through a long bag filter," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 365, pp. 440 - 447, 2019.

- [88] X. Simon, S. Chazelet, D. Thomas, D. Bémer i R. Régnier, „Experimental study of pulse-jet cleaning of bag filters supported by rigid rings,” *Powder Technology*, tom 172, nr 2, pp. 67 - 81, 2007.
- [89] R. Allen, H. Goyder i K. Morris, „Modelling Media Movement During Cleaning of Pulse-Jet Fabric Filters,” *Chemical Engineering Research and Design*, tom 77, nr 3, pp. 223 - 230, 1999.
- [90] B. H. Park, S. B. Kim, M. Y. Jo i M.-H. Lee, „Filtration Characteristics of Fine Particulate Matters in a PTFE/Glass Composite Bag Filter,” *Aerosol and Air Quality Research*, tom 12, pp. 1030 - 1036, 2012.
- [91] J.-H. Kim, Y. Liang, K.-M. Sakong i J.-H. Choi, „Temperature effect on the pressure drop across the cake of coal gasification ash formed on a ceramic filter,” *Powder Technology*, tom 181, nr 1, pp. 67 - 73, 2008.
- [92] K. Jeżowiecka-Kabsch i H. Szewczyk, *Mechanika Płynów*, Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2001.
- [93] G. Mura i M. Lallai, „On the kinetics of dry reaction between calcium oxide and gas hydrochloric acid,” *Chemical Engineering Science*, tom 47, nr 9 - 11, pp. 2407 - 2411, 1992.
- [94] I. Fernández a1, A. Garea a1 i A. Irabien, „SO₂ reaction with Ca(OH)₂ at medium temperatures (300–425°C): Kinetic behaviour,” *Chemical Engineering Science*, tom 53, nr 10, pp. 1869 - 1881, 1998.
- [95] L. J. Muzio i G. R. Often, „Assessment of Dry Sorbent Emission Control Technologies Part I. Fundamental Processes,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, tom 37, nr 5, pp. 642 - 654, 1987.
- [96] G. A. Simons, A. R. Garman i A. A. Boni, „The kinetic rate of SO₂ sorption by CaO,” *American Institute of Chemical Engineers*, tom 33, nr 2, pp. 211 - 217, 1987.
- [97] A. Garea, J. Viguri i A. Irabien, „Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (31) sorbent behaviour,” *Chemical Engineering Science*, tom 52, nr 5, pp. 715 - 732, 1997.
- [98] W. Nowak, W. Muskała, A. Szymanek, A. Al-Shawabkeh, H. Matsuda i M. Hasatani, „Aktywacja sorbentów wapiennych lotnymi popiołami z kotłów fluidalnych i pyłowych,” *Ochrona Środowiska*, pp. 33 - 36, 1996.
- [99] M. Barczyk, „Model dyfuzyjno - adwekcyjny rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w kanałach otwartych,” [Online]. Available: <https://private.igf.edu.pl/~mkalinow/Monika/doc/ModelDyfAdv.pdf>. [Data uzyskania dostępu: 08 05 2022].
- [100] Ministerstwo Edukacji i Nauki, „Zintegrowana Platforma Edukacyjna Ministerstwa Edukacji i Nauki,” [Online]. Available: <https://zpe.gov.pl/a/przeczytaj/D14tnabro>. [Data uzyskania dostępu: 30 01 2024].
- [101] A. Burghardt i G. Bartelmus, *Inżynieria Reaktorów Chemicznych*, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 2001.
- [102] J. M. Sawicki, *Migracja Zanieczyszczeń*, 1 red., Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2003.
- [103] B. Cushman-Roisin, „<https://cushman.host.dartmouth.edu/courses/engs43/>,” 24 02 2021. [Online]. Available: <https://cushman.host.dartmouth.edu/courses/engs43/Chapter2.pdf>. [Data uzyskania dostępu: 2024 01 30].

- [104] E. N. Fuller, P. D. Schettler i J. C. Giddings, „NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS,” *Industrial & Engineering Chemistry*, tom 58, nr 5, pp. 18-27, 1966.
- [105] S. O. Rastegar i T. Gu, „Empirical correlations for axial dispersion coefficient and Peclet number in fixed-bed columns,” *Journal of Chromatography A*, pp. 133-137, 2017.
- [106] A. Zielińska-Jurek, „Wydział Chemiczny Politechnika Gdańska,” [Online]. Available: https://chem.pg.edu.pl/documents/175333/26527272/wyklad_5.pdf. [Data uzyskania dostępu: 05 09 2024].
- [107] J. H. Harker, J. F. Richardson i J. R. Backhurst, *Chemical Engineering Volume 2*, 5th red., Butterworth-Heinemann, 2002.
- [108] K. Dam-Johansen, P. F. B. Hansen i K. Ostergaard, „High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - III. A grain-micrograin model and its verification,” *Chemical Engineering Science*, tom 46, nr 3, pp. 847-853, 1991.
- [109] K. H. Clifford i W. W. Stephen, „Part 1: Processes and Models,” w *Gas Transport in Porous Media*, Springer, 2006, pp. 5 - 244.
- [110] M. Daoudi i J. Walters, „A thermogravimetric study of the reaction of hydrogen chloride gas with calcined limestone: Determination of kinetic parameters,” *The Chemical Engineering Journal*, tom 47, nr 1, pp. 1 - 9, 1993.
- [111] „Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej,” [Online]. Available: https://chem.pg.edu.pl/documents/175260/14212622/chf_tch_i_wykl_021b.pdf. [Data uzyskania dostępu: 05 09 2024].
- [112] „Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie Wydział Chemii,” [Online]. Available: <https://phavi.umcs.pl/at/attachments/2022/0510/133843-cw-41.pdf>. [Data uzyskania dostępu: 05 09 2024].
- [113] J. F. Izquierdo, C. Fité, F. Cunill, M. Iborra i J. Tejero, „Kinetic study of the reaction between sulfur dioxide and calcium hydroxide at low temperature in a fixed-bed reactor,” *Journal of Hazardous Materials*, tom 76, nr 1, pp. 113 - 123, 2000.
- [114] R. Ruiz-Alsop i G. T. Rochelle, „Effect Of Relative Humidity and Additives On The Reaction Of Sulfur Dioxide With Calcium Hydroxide,” National Service Center for Environmental Publications (NSCEP), 1988.
- [115] C. Jorgensen, J. C. S. Chang i T. G. Brna, „Evaluation of sorbents and additives for dry SO₂ removal,” *Environmental Progress*, tom 6, nr 1, pp. 26 - 32, 1987.
- [116] A. Irabien, F. Cortabitarte i M. I. Ortiz, „Kinetics of flue gas desulfurization at low temperatures: nonideal surface adsorption model,” *Chemical Engineering Science*, tom 47, nr 7, pp. 1533 - 1543, 1992.
- [117] R. Zarzycki, R. Kobylecki, M. Kratofil, M. Ścisłowska, D. Pawłowski i Z. Bis, „Analiza procesu odsiarczania spalin powstałych podczas oxy-spalania w warunkach przedpaleniska cyklonowego,” *Polityka Energetyczna*, tom 17, nr 3, pp. 333 - 340, 2014.
- [118] W. Duo, N. F. Kirkby, J. K. Seville i R. Clift, „Alteration with reaction progress of the rate limiting step for solid-gas reactions of Ca-compounds with HCl,” *Chemical Engineering Science*, tom 50, nr 13, pp. 2017 - 2027, 1995.

Streszczenie

Kotły o cyrkulacyjnym złożu fluidalnym (CFB, z ang. Circulating Fluidized Bed), spalające paliwa kopalne oraz odnawialne, dotychczas nie wymagały pozakotłowych metod usuwania zanieczyszczeń gazowych (NO_x i SO_x). Jednak od sierpnia 2021 roku nowe i istniejące kotły CFB muszą zostać dostosowane do poziomów emisji chlorowodoru zgodnych z konkluzjami BAT. Według aktualnych danych wiele obecnie eksploatowanych jednostek uzyskało zgodę na odstępstwa od obowiązujących limitów emisyjnych, co sprawia, że kwestia doposażenia istniejących obiektów w instalacje oczyszczania spalin pozostaje aktualna.

Niskie dopuszczalne limity zanieczyszczeń pochodzących z obiektów energetycznych wymagają wyposażenia jednostek kotłowych w urządzenia odpylające, które nie tylko umożliwiają spełnienie niskich limitów emisji cząstek stałych, takich jak popioły lotne czy metale ciężkie, ale również zwiększają efektywność systemów usuwania emisji gazowych. Optymalnym rozwiązaniem, które spełnia powyższe wymagania, jest zastosowanie metody wtrysku suchego sorbentu (z ang. Dry Sorbent Injection, DSI) w połączeniu z filtrem workowym.

W ramach projektu „Doktorat Wdrożeniowy” przeprowadzono badania na czterech jednostkach kotłowych z cyrkulacyjnym złożem fluidalnym, wyposażonych w instalacje oczyszczania spalin. Trzy z tych jednostek wyposażone były w elektrofiltry (obiekty A, B i C), natomiast dwie – w filtr workowy (obiekty A i D). W każdym z tych obiektów zastosowano instalację do wtrysku suchego sorbentu (DSI) z wykorzystaniem wapna hydratyzowanego.

Pomiary emisji prowadzone w sposób ciągły za jednostkami kotłowymi oraz analizy laboratoryjne składu próbek paliw, a także popiołów lotnych pozwoliły na rozszerzenie wiedzy w zakresie procesów zachodzących w kotłach fluidalnych. Zaobserwowano, że praktycznie nie występuje zależność pomiędzy zawartością fluoru w składzie paliwa a emisją fluorowodoru na wylocie z kotła CFB. Niezależnie od zawartości fluoru w paliwie emisja HF za kotłami CFB utrzymywała się poniżej wymaganych limitów. Natomiast stężenie chlorowodoru za kotłami, w których spalane są mieszanki paliwowe mające niewielki udział substancji wapniowych, są bardzo zbliżone do wartości wynikających z obliczeń stechiometrycznych paliw. Ewentualna redukcja HCl spowodowana reakcją z tlenkiem wapnia pochodzącym z dozowanego do komory paleniskowej CaCO_3 , który nie został całkowicie wykorzystanych w czasie procesu odsiarczania w komorze paleniskowej, może zachodzić w drugim ciągu ze względu na odpowiednie wartości temperatury. Jednak efektywność tej reakcji zależy przede wszystkim od ilości materiału zebranego na powierzchni wymienników ciepła znajdujących się w drugim ciągu kotła. Zauważono, że zaraz po przeprowadzeniu procesu czyszczenia mierzone emisje HCl za kotłami były równe wartością uzyskanych z obliczeń przeprowadzonych na podstawie składu paliwa.

W dalszej części pracy skupiono się na parametrach pracy Instalacji Oczyszczania Spalin. Na podstawie analizy wyników stwierdzono występowanie korelacji między stopniem usuwania SO_2 a HCl, która jest niezależna od innych parametrów, takich jak temperatura czy stężenie obu kwasowych gazów na wlocie. Należy podkreślić, że ta zależność, bez wpływu innych czynników, obowiązuje jedynie kiedy reakcja zachodzi w reaktorze jako kanale spalin i do tej pory nie została opisana przez innych badaczy. Główną zaletą zaproponowanej korelacji jest możliwości przewidzenia stopnia redukcji jednego zanieczyszczenia na podstawie redukcji drugiego z gazów procesowych. W przypadku filtrów workowych zależność pomiędzy stopniem usuwania ditlenku siarki i chlorowodoru jest dodatkowo uzależniona od składu pyłowej warstwy oraz sekwencji czyszczenia worków filtracyjnych. Dodatkowo potwierdzono, że dla reakcji która zachodzi w obrębie złoża stałego (np. na tkaninie filtracyjnej), występuje

pseudo równowaga pomiędzy produktami poreakcyjnymi, a ta korelacja nie zależy od pozostałych czynników.

Na podstawie zebranych danych określono korelacje pomiędzy wartościami współczynnika nadmiaru stechiometrycznego a procentowym stopniem redukcji zanieczyszczeń. Im większa była dawka sorbentu wprowadzana do układu (czyli reakcja zachodziła przy wyższej wartości współczynnika nadmiaru stechiometrycznego), tym wyższe uzyskiwano procentowe redukcje zanieczyszczeń. Jednak porównując charakterystyki z różnych okresów testowych, zauważono, że istotnym parametrem była również wartość emisji redukowanego zanieczyszczenia na wlocie do Instalacji Oczyszczania Spalin. Im niższe było stężenie kwasowego gazu na wlocie do instalacji, tym trudniej było uzyskać pożądane procentowe wartości redukcji, a wartość współczynnika nadmiaru stechiometrycznego była wyraźnie wyższa niż w przypadku, gdy emisja zanieczyszczenia na wlocie była wysoka.

Zweryfikowano także wpływ typu stosowanego sorbentu na efektywność usuwania zanieczyszczeń kwasowych. Porównując uzyskane efekty podczas stosowania dwóch typów wapna hydratyzowanego (o standardowej i podwyższonej powierzchni właściwej) nie zaobserwowano wpływu na efektywność redukcji chlorowodoru ze spalin. Natomiast okazało się, że sorbent o wyższej powierzchni właściwej pozwala na uzyskiwanie wyższych wartości redukcji emisji SO_2 .

W dalszej analizie skupiono się na parametrach pracy filtra workowego, zwłaszcza na wartości spadku ciśnienia spowodowanego warstwą pyłową. Na tej podstawie określono zależności między porowatością i współczynnikiem przepuszczalności warstwy a masowym stężeniem materiału stałego na powierzchni worków filtracyjnych.

Uwzględniając dane laboratoryjne dotyczące badanych worków oraz składu chemicznego materiału zebranego spod filtra workowego, ustalono doświadczalne wartości efektywności procesu czyszczenia w zależności od masowego stężenia materiału osiadłego na workach. Ustalono także wpływ geometrii urządzenia odpylającego oraz głębokości wprowadzenia lanc dozujących sorbent do kanału spalin na równomierne obciążenie filtra workowego materiałem stałym.

Następnie przeanalizowano dane dotyczące systemu wtrysku suchego sorbentu, aby ustalić wartości energii aktywacji dla reakcji sorbentu z HCl . Zweryfikowano również wpływ grubości i porowatości warstwy pyłowej na powierzchni worków filtracyjnych na parametry kinetyki reakcji. Określono, który z procesów (transport masy, dyfuzja przez produkty poreakcyjne, reakcja chemiczna) ma decydujące znaczenie dla całego procesu. Stwierdzono, że dominujący proces zależy od stężenia sorbentu w układzie oraz stopnia redukcji zanieczyszczeń gazowych.

Na koniec zebrano wszystkie uzyskane dane i stworzono program w języku Python, który pozwala na obliczenie kompozycji spalin za kotłem CFB w zależności od składu spalanego paliwa, określenie stężeń zanieczyszczeń na wylocie z IOS lub wymaganego strumienia dozowanego sorbentu w celu uzyskania zadanych wartości emisji oraz parametrów pracy filtra workowego (wartości spadku ciśnienia), uwzględniając wpływ metody DSI.

Abstract

Circulating Fluidized Bed (CFB) boilers, which burn fossil and renewable fuels, have so far not required post-combustion methods for the removal of gaseous pollutants (NO_x and SO_x). However, since August 2021, new and existing CFB boilers must be adapted to the hydrogen chloride emission levels in accordance with BAT conclusions. According to current data, many of the operating units have been granted exemptions from the applicable emission limits, which makes the issue of modernization of existing facilities with flue gas cleaning systems still relevant.

Low allowable limits for pollutants from energy facilities require the installation of dust removal equipment in boiler units, which not only ensures compliance with low emission limits for particulate matter, such as fly ash or heavy metals, but also increases the efficiency of systems for removing gaseous emissions. The optimal solution to meet these requirements is the use of the Dry Sorbent Injection (DSI) method in combination with a fabric filter.

As part of the "Doktorat Wdrożeniowy" project, researches were conducted on four CFB boiler units equipped with flue gas cleaning systems. Three of these units were equipped with electrostatic precipitators (units A, B, and C), while two were equipped with fabric filters (units A and D). In each of these units, a dry sorbent injection (DSI) system using hydrated lime was applied.

Continuous emission measurements behind the boiler units, as well as laboratory analyses of fuel samples and fly ash composition, allowed for the development of knowledge regarding the processes occurring in fluidized bed boilers. It was observed that there is practically no correlation between the fluorine content in the fuel and the hydrogen fluoride emissions at the CFB boiler outlet. Regardless of the fluorine content in the fuel, HF emissions from CFB boilers remained below the required limits. However, the hydrogen chloride concentrations behind boilers burning fuel blends with low calcium content were very close to the values calculated from the stoichiometry of the fuels. Any reduction in HCl, caused by the reaction with calcium oxide derived from CaCO_3 introduced into the combustion chamber, which was not fully utilized during the desulfurization process, may occur in the second pass of the boiler due to appropriate temperature values. However, the efficiency of this reaction mainly depends on the amount of material collected on the surface of the heat exchangers in the second pass. It was noted that immediately after the cleaning process, the measured HCl emissions behind the boilers were equal to the values obtained from calculations based on the fuel composition.

In the next section of the thesis, the focus was on the operating parameters of the Flue Gas Cleaning Installation. Based on the analysis of the results, a correlation between the removal efficiency of SO_2 and HCl was identified, which is independent of other parameters such as temperature or the concentration of both acidic gases at the inlet. It should be emphasized that this correlation, without the influence of other factors, applies only when the reaction occurs in the reactor as a flue gas channel, and has not been described by other researchers so far. The main advantage of the proposed correlation is the ability to predict the reduction of one pollutant based on the reduction of the other process gas. In the case of bag filters, the relationship between the removal efficiency of sulfur dioxide and hydrogen chloride is additionally influenced by the composition of the dust layer and the cleaning sequence of the filter bags. Furthermore, it was confirmed that for the reaction occurring within the solid bed (e.g., on the filter fabric), a pseudo-equilibrium exists between the post-reaction products, and this correlation is independent of other factors.

Based on the collected data, correlations between the values of the stoichiometric excess ratio and the percentage reduction of pollutants were determined. The larger the dose of sorbent introduced into the system (i.e., the reaction occurred at a higher stoichiometric excess ratio),

the higher the percentage reductions of pollutants were achieved. However, when comparing characteristics from different test periods, it was observed that an important parameter was also the concentration of the reduced pollutant at the inlet to the Flue Gas Cleaning Installation. The lower the concentration of acidic gas at the Flue Gas Cleaning Installation inlet, the more difficult it was to achieve the desired percentage reduction, and the stoichiometric excess ratio was noticeably higher than in cases where the inlet pollutant concentration was high.

The impact of the type of sorbent used on the efficiency of acidic pollutant removal was also verified. Comparing the effects obtained when using two types of hydrated lime (with standard and increased specific surface area), no impact on the efficiency of HCl reduction from flue gases was observed. However, it was found that the sorbent with a higher specific surface area allowed for higher reductions in SO₂ emissions.

In the further analysis, attention was focused on the operating parameters of the bag filter, particularly the pressure drop caused by the dust layer. Based on this, the relationships between the porosity and permeability coefficient of the layer and the mass concentration of solid material on the surface of the filter bags were determined.

Considering the laboratory data on the tested filter bags and the chemical composition of the material collected from under the bag filter, experimental values of the cleaning process efficiency were determined depending on the mass concentration of the material settled on the bags. Additionally, the influence of the geometry of the dust removal device and the depth of the sorbent lance insertion into the flue gas channel on the even load of solid material on the bag filter was determined.

Next, data related to the dry sorbent injection system were analyzed to determine the activation energy values for the reaction of the sorbent with hydrogen chloride. For the reaction occurring on the surface of the filter bags, the effect of the thickness and porosity of the dust layer on the kinetics of the reaction was also verified. It was determined which process (mass transfer, diffusion through post-reaction products, or chemical reaction) is crucial for the process. It was found that the dominant process depends on the concentration of sorbent in the system and the degree of gas pollutant reduction.

Finally, all the collected data were compiled, and a program in Python was developed, which allows for calculating the composition of flue gases behind a CFB boiler based on the fuel composition, determining the concentrations of pollutants at the Flue Gas Cleaning Installation outlet, or the required stream of sorbent injected into the system to achieve the desired emission values at the Flue Gas Cleaning Installation outlet, as well as the operating parameters of the fabric filter (pressure drop) while considering the impact of the DSI method.