

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 wartościom 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 korelację 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 zredukowanego 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 spalnego 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.