

Možnosti zvýšení účinnosti zachytu SO₂ v rozprašovacím absorbéru

Jan Hrdlička, Tomáš Dlouhý

ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Technická 4, 166 07 Praha 6

jan.hrdlicka@fs.cvut.cz, tomas.dlouhy@fs.cvut.cz

Souhrn

Příspěvek je zaměřen na experimentální výzkum možnosti zvýšení účinnosti odsíření polosuché odsiřovací technologie v plném měřítku. Technologie je určena pro dva 130 t/h kotle spalující směs hnědého a černého uhlí s obsahem síry 1,83 % v hořlavině. Původní návrh technologie je pro dosažení emisního limitu SO₂ ve spalínách 1350 mg/Nm³, cílem experimentálních prací byl výzkum možnosti dosáhnout emisních cílů 500 a 200 mg/Nm³. Experimenty zahrnovaly určení korelačních křivek závislosti účinnosti odsíření na stechiometrickém poměru Ca/S a určení vlivu snížení rozdílu teploty v absorbéru a rosného bodu spalín Δt_{AD} na účinnost odsíření. Obecně, závislost účinnosti odsíření na poměru Ca/S má hladkou charakteristiku při účinnostech >90 %, které jsou vyžadovány pro dosažení cílové koncentrace SO₂ 200 mg/Nm³. V tomto případě snižování Δt_{AD} přináší pouze slabý efekt. V případě účinnosti odsíření okolo 80 %, potřebné pro dosažení cílové koncentrace SO₂ 500 mg/Nm³, přinese snížení Δt_{AD} o přibližně 7°C zvýšení účinnosti odsíření o cca 10 procentních bodů při stejném poměru Ca/S.

ÚVOD

V současnosti je aktuální implementace evropské směrnice Industrial Emission Directive (IED) pro stacionární zdroje znečišťování ovzduší nad 50 MW tepelného příkonu a Medium Combustion Plant directive pro střední zdroje od 1 MW do 50 MW do české národní legislativy, kterou je myšlen především zákon ovzduší [1]. Evropská směrnice IED [2] určuje implementaci nových emisních limitů do národních legislativ od roku 2021, tj. v této době by mělo dojít k novelizaci i zmíněného zákona o ovzduší a jeho prováděcí vyhlášky 415/2012 Sb. Navržené zpřísnění emisních limitů přináší významné nároky na provozovatele těchto stacionárních zdrojů, kteří budou muset přistoupit k rozhodnutí, jaké technologie zvolí pro splnění požadovaných emisních limitů. Logickou snahou je, zejména v případě oxidu siřičitého SO₂, zvyšovat účinnosti stávajících technologií, než rozhodnout o investici do technologií nových. Tento příspěvek prezentuje výsledky experimentálního výzkumu, který měl za cíl v plném měřítku ověřit možnosti zvýšení účinnosti technologie polosuchého odsíření spalín úpravou procesních parametrů.

POLOSUCHÁ TECHNOLOGIE ODSÍŘENÍ

Polosuchá metoda odsíření spalín je běžně používaná technologie odsiřování vedle mokré vápencové vypírky, používané pro největší zdroje a paliva s vyšším obsahem síry, a vedle přímé aditivní technologie, používané u kotlů s fluidní vrstvou. Polosuchá technologie se typicky nasazuje u kotlů střední velikosti, pokud se v nich využívá uhlí spíše s nižším obsahem síry [3]. Jádrem technologie je rozprašovací absorbér, do kterého je nastříkována suspenze hydroxidu vápenatého ve vodě (nazývaná také jako vápenné mléko). Reakční mechanismus je následující:



Produktem odsíření je směs siřičitanu a síranu vápenatého, nevhodná pro další použití, se kterou se nakládá jako s odpadem [4].

Účinnost zachycení SO_2 v absorbéru je ovlivněna dvěma hlavními parametry – poměrem Ca/S, definovaného jako poměr látkového množství vápníku v aditivu, připadajícím na látkové množství síry přivedené v palivu, a teplotním rozdílem mezi skutečnou teplotou (teplotou suchého teploměru) a teplotou rosného bodu v absorbéru. Tento rozdíl je dále označován jako Δt_{AD} . Obecně platí, že nižší Δt_{AD} zvyšuje účinnost odsíření, zásadním omezením ovšem je, že v absorbéru nesmí nastat kondenzace, tj. veškerá voda, přivedená ve vápenném mléku, se musí v absorbéru odpařit [5], [6], [7]. Účinnost odsíření je definována následovně:

$$\eta = \frac{c(\text{SO}_{2,\text{in}}) - c(\text{SO}_{2,\text{out}})}{c(\text{SO}_{2,\text{in}})} \quad (4)$$

kde $c(\text{SO}_{2,\text{in}})$ je koncentrace SO_2 na vstupu a $c(\text{SO}_{2,\text{out}})$ na výstupu absorbéru. Korelaci mezi stechiometrickým poměrem Ca/S a účinností odsíření lze popsat následujícím vztahem [8]:

$$\eta = 1 - \exp(-K \cdot \text{Ca} / S) \quad (5)$$

Typickou slabinou využití rovnice (5) pro určení potřebné stechiometrie přídatku aditiva pro požadovanou účinnost odsíření je nutnost určit konstanty K. Ta závisí na řadě parametrů, jejichž korelace není možné explicitně definovat; jedná se především o závislosti na fyzikálně-chemických vlastnostech sorbentu a složení spalin. Konstantu K je proto nutné nejdříve určit experimentálně pro dané podmínky.

EXPERIMENTY

Prvním krokem experimentálních prací byla identifikace stávajícího provozního stavu absorbéru polosuché odsířovací technologie, který byl postaven v roce 1998 a je určen pro odsíření spalin dvou práškových kotlů spalující směs černého a hnědého uhlí (poměr 30:70 %), každý o parním výkonu 130 t/h. Technologie ve stávajícím stavu dosahuje cílové koncentrace SO_2 1350 mg/Nm³ při 6 % referenčního O_2 , což odpovídá účinnosti odsíření cca 55 %. Cílem experimentů bylo ověřit možnost dosažení cílové koncentrace SO_2 na výstupu z absorbéru na úrovni 500 a 200 mg/Nm³. Experimenty probíhaly dlouhodobě, měněn byl stechiometrický poměr Ca/S a Δt_{AD} s cílem ověření dosažitelnosti těchto emisních cílů.

Stávající provozní stav rozprašovacího absorbéru

Pro výkon kotle 130 t/h jsou typické provozní parametry absorbéru shrnuty v tabulce 1. Průtoky spalin a procesní vody jsou vztaženy na 1kg spáleného paliva. Některé hodnoty jsou měřeny přímo, typicky teplota, tlak a koncentrace. Ostatní hodnoty jsou počítány z provozních dat kotle.

Tabulka 1: Provozní parametry absorbéru

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota spalin na vstupu	165,3	°C
Teplota v absorbéru	83,3	°C
Teplota vápenného mléka	20	°C
Tlak v absorbéru	99,91	kPa
Průtok spalin na vstupu	7,836	Nm ³ /kg _{paliva}
Průtok spalin na výstupu	8,777 *)	Nm ³ /kg _{paliva}
Parciální tlak vodní páry	13,3	kPa

Rosný bod	51,5	°C
Koncentrace SO ₂ na vstupu	3051	mg/Nm ³ , 6 % O _{2ref}
Koncentrace SO ₂ na výstupu	1354	mg/Nm ³ , 6 % O _{2ref}
Koncentrace O ₂ na vstupu	8,99	% vol.
Koncentrace O ₂ na výstupu	9,80	% vol.
Spotřeba Ca(OH) ₂	478	kg/h
Průtok vody	0,336	kg/kg _{paliva}

*) spaliny na výstupu z absorbérů obsahují navíc vodní páru z odpaření vápenného mléka a přisátý falešný vzduch. Jeho množství je určeno na základě měření koncentrace kyslíku na vstupu a výstupu absorbérů

Aby bylo možné sestavit látkovou bilanci odsíření, je potřebné znát skutečný poměr Ca/S. Tuto hodnotu však není v procesu možné přímo měřit a bylo nutné ji stanovit na základě bilance procesu přípravy vápenného mléka. V procesu jsou měřeny tyto hodnoty:

- průtok vápna CaO
- průtok vody
- obsah sušiny ve vápenném mléce

Z těchto hodnot je možné vypočítat látkový tok Ca do absorbérů v přibližně hodinových průměrech, vyšší přesnosti nelze v reálném provozním měřítku dosáhnout. Látkový tok síry je vypočítán z provozních dat kotle a z měření koncentrace SO₂ na vstupu do absorbérů. Provozní data kotle byla rovněž použita pro výpočet teploty rosného bodu v absorbérů, který je uveden v tabulce 1. Experimentální validace tohoto výpočtu je uvedena v kapitole výsledků a diskuse.

Souhrn klíčových parametrů kotle a vlastností paliva je uveden v tabulce 2.

Tabulka 2: Provozní parametry kotle a vlastností paliva

Parametr	Hodnota	Jednotka
Výkon kotle	130	t/h
Tepelná účinnost	90,1	%
Spotřeba paliva	22,88	t/h
Q_i^r	15,93	MJ/kg
A^d	28,82	%
W^r	23,84	%
S^{daf}	1,83	%

Výsledkem bilance dat z tabulek 1 a 2 jsou následující parametry rozprašovacího absorbérů:

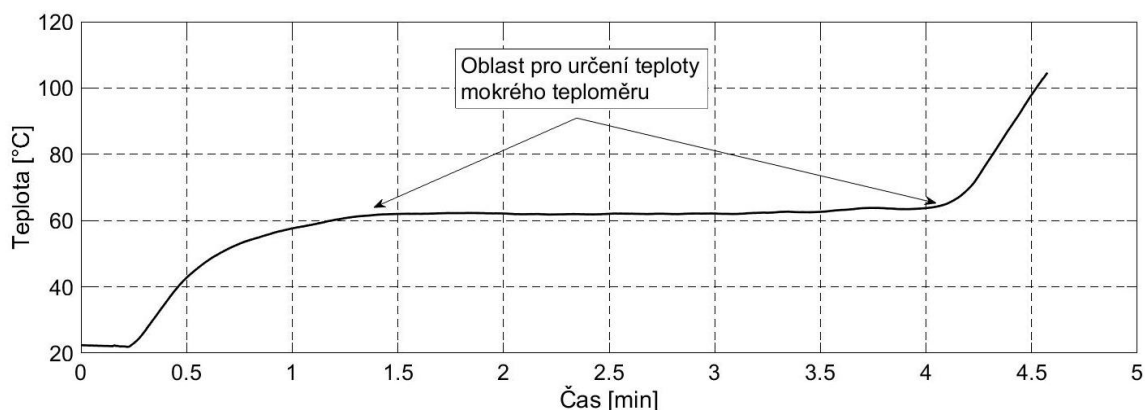
- molární poměr Ca/S: 1,52 mol/mol
- Δt_{AD} : 32,1°C

Experimenty dosažení cílových koncentrací SO₂ 500 a 200 mg/Nm³

Experimenty byly realizovány během běžného provozu kotle a odsiřovací jednotky. Odsiřovací jednotka byla převedena do manuálního řízení, aby bylo možné nastavit žádanou cílovou koncentraci SO₂ pomocí změny množství vstřikované suspenze (tj. změnou poměru Ca/S) a změny teploty v absorbéru pomocí změny průtoku vody. Celkové trvání experimentů s cílovou koncentrací 500 mg/Nm³ bylo 4 dny a pro koncentraci 200 mg/Nm³ 8 dní. V rámci těchto 8 dní proběhlo měření při dvou různých hodnotách Δt_{AD} , což bylo zajištěno provozem absorbéru při dvou různých teplotách – 82 a 77 °C.

V části identifikace procesu v předchozí kapitole byl parciální tlak vodní páry a rosný bod určeny na základě látkové a energetické bilance. V experimentální části proběhla validace tohoto postupu pomocí měření teploty rosného bodu za pomoci měření teploty suchého a mokrého teploměru na vstupu a výstupu absorbéru. Měření teploty mokrého teploměru bylo provedeno pomocí termočlánku typu K, který byl obalen sterilní tkaninou, nasycenou destilovanou vodou. Za teplotu mokrého teploměru byla považována střední hodnota stabilní části časového záznamu měření teploty, jak je ukázáno na následujícím obrázku.

Obrázek 1: Ukázka časového záznamu měření teploty mokrého teploměru od okamžiku vložení teploměru do kouřovodu do vysušení obalové tkaniny



Teplota rosného bodu byla určena následujícím postupem. Prvním krokem je výpočet tlaku nasycených par vodní páry p_w^0 [kPa] s použitím naměřené teploty mokrého teploměru t_{Bw} [°C] a Antoineovy rovnice:

$$\ln(p_w^0) = A - \frac{B}{(t_{Bw} + 273,15) + C} \quad (6)$$

s konstantami $A = 16,2886$, $B = 3816,44$ a $C = -46,13$ [9]. V dalším kroku se vypočítá parciální tlak vodní páry ve spalínách p_w s použitím teplot suchého teploměru t_A a mokrého teploměru t_{Bw} , dosazených do psychrometrické rovnice [10]:

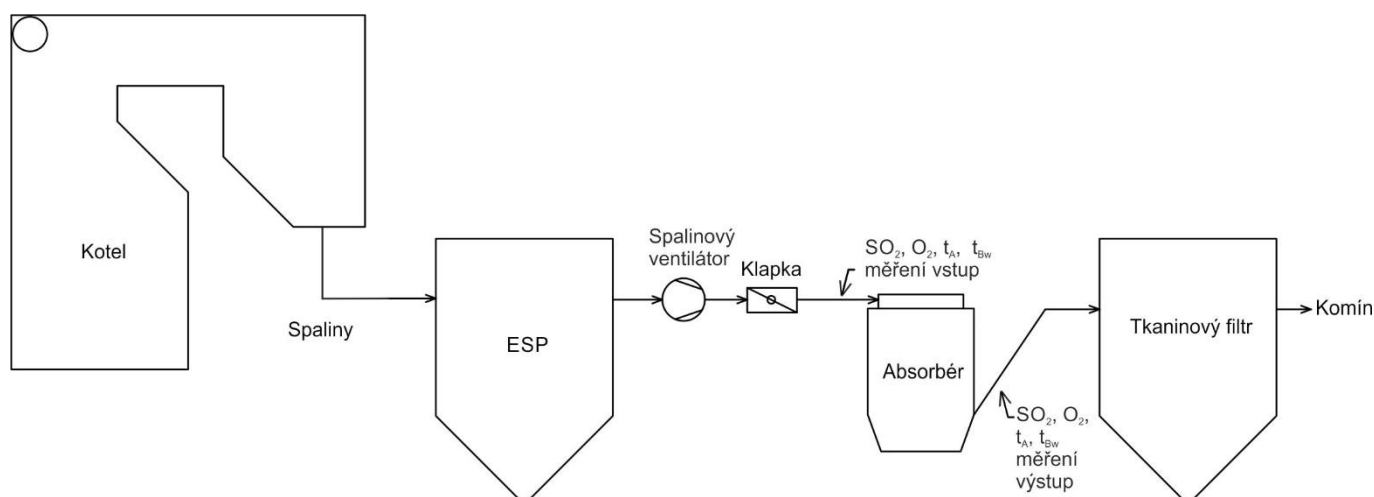
$$p_w = p_w^0 - A_p \cdot (t_A - t_{Bw}) \cdot p \quad (7)$$

kde A_p je psychrometrická konstanta $662 \cdot 10^{-6}$ [K⁻¹] a p [kPa] tlak v absorbéru. Jako poslední krok je dosažení vypočteného p_w zpět do rovnice (6). Hledaný teplotní rozdíl je pak vypočten podle vztahu:

$$\Delta t_{AD} = t_A - \frac{B}{A - \ln(p_w)} - C + 273,15 \quad (8)$$

Jako hodnoty uvnitř absorbéru byly považovány hodnoty t_A , t_{Bw} na výstupu z absorbéru. Korekce na zvýšení teploty rosného bodu vlivem přítomnosti SO₃ nebylo uvažováno, vzhledem k tomu, že v odsiřovací jednotce dojde k okamžitému zreagování veškerých kyselých složek (včetně SO₃) s vápenným mlékem a na rosný bod tak nemají vliv. Stejným způsobem je proto uvažováno chování HCl a HF, pokud jsou ve spalínách přítomny. Samotný efekt těchto kyselých plynů např. na reaktivitu vápenného mléka v rámci těchto experimentů řešen nebyl. Schéma měřicích bodů je uvedeno na následujícím obrázku.

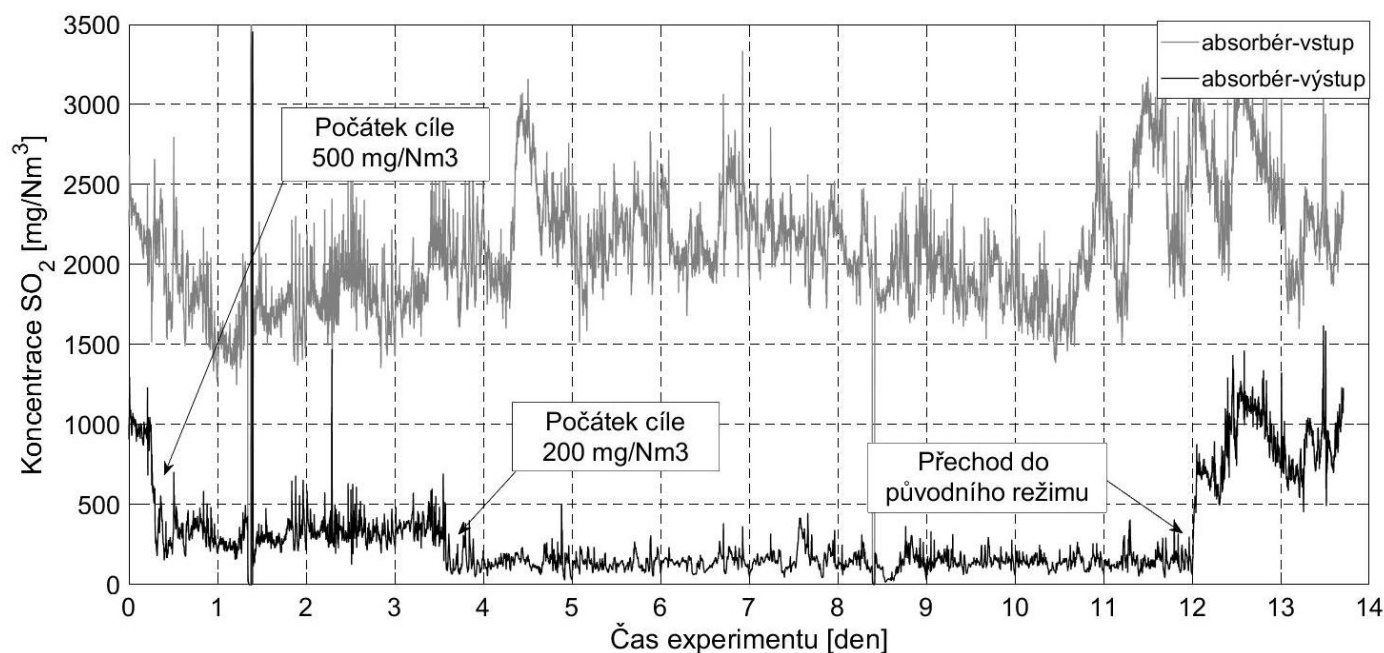
Obrázek 2: Schéma měření



VÝSLEDKY A DISKUSE

Záznam průběhu koncentrace SO_2 za celou dobu trvání experimentu je uveden na obrázku 3. Znázorňuje průběh skutečně dosahované koncentrace SO_2 , měřené na výstupu z absorbérů, a z měření na vstupu do absorbérů rovněž výkyvy ve vstupní koncentraci SO_2 , které byly způsobeny změnou obsahu síry ve spalovaném uhlí. V experimentálním dni 3 lze dobře identifikovat přechod mezi jednotlivými emisními cíli 500 a 200 mg/Nm^3 SO_2 zvýšením poměru Ca/S . V experimentální dni 9 proběhla současná změna snížení Δt_{AD} zvýšení nástřiku vody do absorbérů a snížení poměru Ca/S tak, aby byla zachována cílová koncentrace SO_2 . Změna proběhla velmi hladce, na záznamu není zjevný žádný výkyv.

Obrázek 3: Časový záznam koncentrace SO_2 po dobu experimentu



Validace rosného bodu

Validace výpočtu rosného bodu měření je klíčovým bodem pro věrohodnost celkové bilance odsíření v rozprašovacím absorbérů. Jak je zmíněno výše, teplota rosného bodu byla měřena metodou

teploty suchého a mokrého teploměru na vstupu a výstupu absorbéru. Validace proběhla v původním provozním režimu před započítáním snižování emisí SO₂. Výsledky měření a validace jsou uvedeny v následující tabulce.

Tabulka 3: Validace rosného bodu

Parametr	Jednotka	Absorbér - vstup	Absorbér - výstup
teplota mokrého teploměru t_{Bw}	°C	52,8	53,5
teplota suchého teploměru t_A	°C	164,0	82,1
p_w^0	kPa	14,14	14,50
p_w	kPa	6,9	12,60
rosný bod – měření	°C	38,7	50,4
rosný bod – výpočet	°C	42,5	49,6
relativní odchylka výpočet-měření		+ 9,8 %	-1,6 %

Tabulka 3 ukazuje, že rozdíl mezi měřenou a vypočítanou hodnotou rosného bodu z látkové a energetické bilance se velice dobře shoduje. Lze proto konstatovat, že výpočet byl měřením validován a lze jej považovat za spolehlivý. Větší rozdíl mezi hodnotami na vstupu do absorbéru je s nejvyšší pravděpodobností způsoben na straně měření teploty mokrého teploměru, kde vyšší koncentrace SO₂, který se rozpouští v destilované vodě použité pro nasycení tkaniny teploměru, způsobuje změnu rychlosti odpařování a teploty odpařování. Důležitější je ovšem bilance na výstupu absorbéru, kde byla zjištěna relativní odchylka pouze 1,6 %.

Proces odsířování

V následující tabulce jsou uvedeny výsledky měření jako denní průměry, uvedeny jsou hodnoty stechiometrického poměru Ca/S, účinnosti odsíření a Δt_{AD} .

Tabulka 4: Výsledky měření

	Den	Ca/S [mol/mol]	účinnost odsíření [%]	Δt_{AD} [°C]
cíl 500 mg/Nm ³ SO ₂	1	2.00	80.8	34.1
	2	2.09	78.9	34.3
	3	1.87	83.0	33.9
	4	2.28	83.2	32.9
cíl 200 mg/Nm ³ SO ₂ Δt_{AD} jako při běžném provozu	5	2.82	93.4	33.5
	6	2.50	93.4	33.3
	7	2.82	93.1	34.0
	8	2.73	91.9	33.3
cíl 200 mg/Nm ³ SO ₂ Δt_{AD} snižené	9	2.34	90.4	26.2
	10	2.40	91.9	26.3
	11	2.69	91.9	26.6
	12	2.65	93.5	26.7

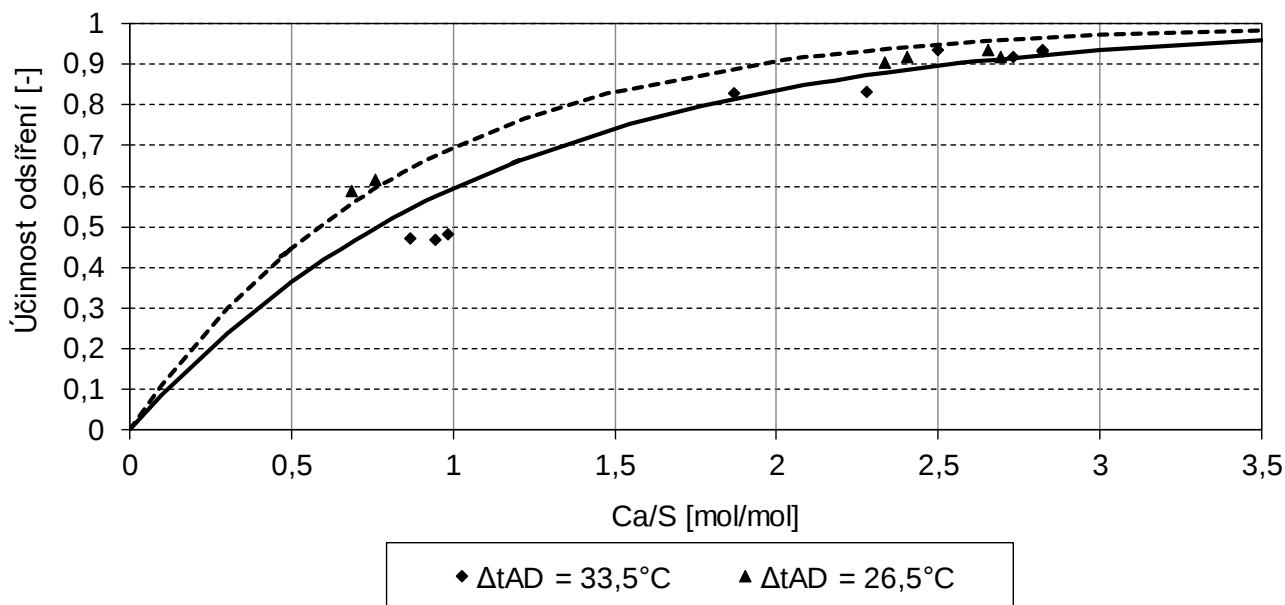
Normální provoz, odsíření na 1350 mg/Nm ³ SO ₂	13	0.76	61.4	25.9
	14	0.69	58.7	27.1
	15	0.84	46.9	31.4
	16	0.87	47.2	34.1
	17	0.94	46.7	34.8
	18	0.98	48.3	34.6

Z tabulky 4 je dobře zřejmý, vedle efektu změny Ca/S, vliv snížení Δt_{AD} na účinnost odsíření. Konkrétně, pro dosažení cíle 200 mg/Nm³SO₂ je při původní $\Delta t_{AD} = 33,5$ °C potřebný stechiometrický poměr Ca/S = 2,72, zatímco při $\Delta t_{AD} = 26,5$ °C dostačuje na stejnou koncentraci SO₂ poměr Ca/S = 2,50. Na základě měřených dat byla sestavena korelační křivka Ca/S a účinnosti odsíření s použitím rovnice (5). Korelační křivky jsou znázorněny na obrázku 4, vypočtené konstanty K korelační křivky v tabulce 5.

Tabulka 5: Hodnoty K rovnice (5)

Δt_{AD} [°C]	K [-]
33,5	0,90
26,5	1,19

Obrázek 4: Korelační křivky účinnosti odsíření a poměru Ca/S



Z křivek na obrázku 4 plyne, že efekt snížení Δt_{AD} je výraznější při nižších účinnostech odsíření. Pro toto konkrétní uhlí je tento efekt zajímavý především pro dosažení vyššího emisního cíle 500 mg/Nm³SO₂, což odpovídá přibližně 80 % účinnosti odsíření. V tomto bodě snížení Δt_{AD} o 7°C zvýší při daném poměru Ca/S účinnost odsíření o přibližně 10 procentních bodů. Pro emisní cíl 200 mg/Nm³SO₂ je potřebná účinnost odsíření nad 93 %, kde je efekt vlivu snížení Δt_{AD} je výrazně nižší.

V tabulce 6 jsou pro dva stavy v rámci experimentu s emisním cílem 200 mg/Nm³SO₂ dále porovnány skutečné hodnoty stechiometrického poměru Ca/S, získané z bilance, a hodnoty určené pomocí rovnice (5) s použitím hodnot K z tabulky 5. Použity jsou střední hodnoty za všechny dny daného experimentu, konkrétně dny 5-8 pro vyšší Δt_{AD} a dny 9-12 pro nižší Δt_{AD} . Nutnost této analýzy spočívá v tom, že aproximační křivky mohou v případě vysokých účinností odsíření (>90 %) vykazovat příliš vysokou

odchylku. Je to z toho důvodu, že pro relativně malou změnu účinnosti odsíření je v této oblasti potřeba relativně velké změna stechiometrického poměru Ca/S.

Tabulka 6: Naměřené a vypočtené hodnoty Ca/S

Δt_{AD} [°C]	Ca/S [mol/mol]	účinnost odsíření [%]	Ca/S – rovnice (5) [mol/mol]	relativní odchylka
26,5	2,34	92	2,13	- 9 %
33,5	2,82	93	2,95	+ 4,6 %

Tabulka 6 ukazuje, že výsledek analýzy je odchylka menší než 10 % relativně, což lze považovat vzhledem k dlouhodobosti a rozsahu měření za uspokojivé. Z tabulky rovněž plyne, že rovnice (5) podhodnocuje poměr Ca/S při nižším teplotním rozdílu Δt_{AD} .

Je také potřebné zdůraznit několik dalších pozorování z experimentů pro dosažení emisního cíle 200 mg/Nm³SO₂. Tento cíl je obecně možné dosáhnout, při účinnosti odsíření >93 %, i když původní technický návrh odsiřovací jednotky byl 55 % účinnosti odsíření. Nicméně není reálné plně a dlouhodobě tento způsob provozu udržet, zejména proto, že technologie není příliš flexibilní v reakcích na změny vstupní koncentrace SO₂ z kotle a na změny v průtoku spalin. Hlavním omezením je zejména technologie přípravy vápenného mléka, které je dávkově připravováno ve větším množství, a není tak možné flexibilně měnit obsah sušiny ve vápenném mléce, a tím i flexibilně měnit poměr Ca/S. Druhé omezení u tohoto emisního cíle vyplývá z obrázku 4, kdy v oblasti nad 90 % účinnosti odsíření i její malá změna vyžaduje velkou změnu poměru Ca/S, přičemž efekt změny Δt_{AD} je malý.

ZÁVĚR

Provedené dlouhodobé experimenty v plném měřítku na reálném zařízení polosuché technologie odsíření validovaly teoreticky uvažované vztahy mezi účinností odsíření a stechiometrií aditiva, a ukázaly, že technologie je schopna dosáhnout podstatně vyšších účinností odsíření, než byla původní návrhová hodnota. Experimenty rovněž potvrdily významný vliv provozních podmínek absorbérů na účinnost odsíření, zejména teploty v absorbérů. Experimentálně byl ověřen vliv změny Δt_{AD} , tedy rozdílu teploty v absorbérů a teploty rosného bodu. Změna Δt_{AD} o 7°C je v rozsahu účinnosti odsíření cca 50 – 85 % schopna zvýšit účinnost odsíření o cca 10 procentních bodů.

Experimenty rovněž poukázaly na slabé stránky technologie, které je nutné vzít v úvahu. Pokud je požadována účinnost odsíření >90 %, polosuchá technologie je méně flexibilní v reakci na změny v průtoku spaliny a změny vstupní koncentrace SO₂, neboť charakteristika závislosti účinnosti odsíření na Ca/S je v této oblasti velmi plochá. Druhou slabou stránkou, limitující provoz s vysokými účinnostmi odsíření, je nemožnost flexibilně měnit obsah sušiny ve vápenném mléce. Obecným technologickým omezením provozu rozprašovacího absorbérů ve vysokých účinnostech odsíření je přetížení linky přípravy vápenného mléka a větší zátěž na systém dopravy tuhých produktů odsíření.

LITERATURA

- [1] Zákon o ochraně ovzduší 201/2012. Sbírka zákonů České republiky. 2012.
- [2] EU Industrial Emission Directive. [Online] [Citováno: 2 8 2017.] <http://ec.europa.eu/environment/industry/stationary/ied/legislation.htm>.
- [3] Zheng, Y., et al. Use of spray dry absorption product in wet flue gas desulphurization plants: pilot scale experiments. Fuel. 2002, Vol. 82, pp. 1899-1905.
- [4] Córdoba, P. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs. Fuel. 2015, Vol. 144, pp. 274-286.
- [5] Rahimi, A., et al. Non-isothermal modeling of the flue gas desulphurization process using a semi-dry spouted bed reactor. Chemical Engineering Research and Design. 2011, Vol. 89, pp. 777-784.

- [6] Zhang, X. and Wang, N. Effect of Humidification Water on Semi-dry Flue Gas Desulfurization. *Energy Procedia*. 2012, Vol. 14, pp. 1659-1664.
- [7] Guiterrez Ortis, F.J. and Ollero, P. Modeling of the in-duct sorbent injection process for flue gas desulfurization. *Separation and Purification Technology*. 2008, Vol. 62, pp. 571-581.
- [8] Tomeczek, J. *Coal Combustion*. Malabar : Krieger publishing company, 1994. ISBN 0-89464-651-6.
- [9] Perry, R.H. *Perry's chemical engineers' handbook*. — 7th ed. McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-049841-5.
- [10] Parish, O.O. and Putnam, T.W. *Equations for the determination of humidity from dewpoint and psychrometric data*. Washington D.C. : NASA, 1977.