

STAŁE ODPADY CHELATOWEJ METODY
JEDNOCZESNEGO USUWANIA TLENKÓW SIARKI
I AZOTU Z GAZÓW ODLOTOWYCH

TOMASZ RACHWAŁ, TOMASZ T. SUCHECKI

Zakład Ochrony Powietrza, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk,
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41–819 Zabrze

Keywords: solid wastes, SO₂, NO_x, flue gases, chelate method.

SOLID WASTES FROM CHELATE TECHNOLOGY
OF SIMULTANEOUS CONTROL OF SULFUR
AND NITROGEN OXIDES

The chemical fundamentals of one variant of the chelate method of combined removal of sulfur and nitrogen oxides from flue gases were described. Special attention was paid for chemical reactions responsible for production of solid wastes. A flow sheet of the technology was presented and the operation of industrial installation of SO₂, NO_x and dust from combustion gases of two 29 MW_t grate boilers each was described. The material balance of the process was made and the quantity of solid wastes produced during 3 weeks test of the technology was presented.

Streszczenie

Opisano podstawy chemiczne jednego z wariantów chelatowej metody usuwania tlenków siarki i azotu z gazów odlotowych. Szczególną uwagę zwrócono na reakcje chemiczne prowadzące do powstawania odpadów stałych. Przedstawiono schemat technologiczny oraz omówiono działanie przemysłowej instalacji usuwania SO₂, NO_x i pyłu ze spalin z dwóch kotłów rusztowych o mocy 29 MW_t każdy. Dokonano bilansu materiałowego procesu oczyszczania gazów i na tej podstawie określono ilość odpadów stałych powstałych podczas 3-tygodniowych testów eksplatacyjnych technologii.

WSTĘP

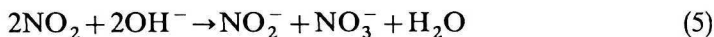
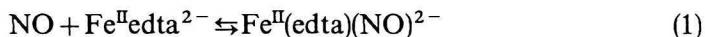
Postępujące w miarę upływu lat obostrzenia przepisów prawnych, regulujących dopuszczalne ilości substancji zanieczyszczających wprowadzanych do powietrza z energetycznego spalania węgla kamiennego, przyczyniają się do

poszukiwania nowych metod oczyszczania spalin lub modyfikowania istniejących. Ze względu na koszty ochrony powietrza, celowe wydaje się opracowanie takiej technologii, która umożliwi w tym samym urządzeniu jednoczesne usuwanie nie tylko dwutlenku siarki, ale również tlenków azotu i pyłów zawartych w przemysłowych gazach odlotowych. Jedną z takich metod, łączącą w sobie potrójny efekt oczyszczania spalin, może być metoda chelatowa. Pierwszym etapem tej metody jest jednoczesna absorpcja tlenków azotu i siarki w wodnym roztworze $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$, czyli chelacie jonu żelaza(II) z czterowartościowym anionem kwasu etylenodiaminotetraoctowego (edta). Pochłonięte w roztworze absorpcyjnym tlenki azotu i siarki ulegają przemianom chemicznym, które w zależności od przyjętego wariantu prowadzą do powstania różnych produktów stałych.

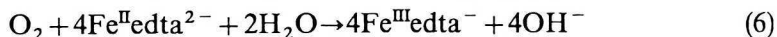
Opracowany w Zakładzie Ochrony Powietrza Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze wariant metody chelatowej wdrożono w Ciepłowni Miejskiej w Trzebini, należącej do Przedsiębiorstwa Energetyki Ciepłej w Chrzanowie. Ten rodzaj technologii prowadzi jednak do tworzenia się odpadów stałych, które zgodnie z polskim prawem powinny być gospodarczo wykorzystane lub w ostateczności bezpiecznie składowane [6]. W tej pracy dokonano bilansu materiałowego procesu oczyszczania gazów i na tej podstawie określono ilości odpadów stałych powstałych podczas 3-tygodniowych testów technologii.

ZASADY OPRACOWANEGO WARIANTU METODY CHELATOWEJ

Opracowany w Zakładzie Ochrony Powietrza i wdrożony wariant technologiczny metody chelatowej polegał na usuwaniu z gazów odlotowych tlenku azotu i siarki przez absorpcję w alkalicznym roztworze $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}^{2-}$. Absorpcja tlenków azotu i siarki przebiegała zgodnie z poniższymi reakcjami [7]:

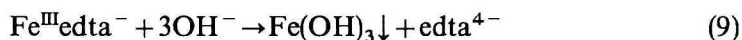


Tlen obecny w spalinach, który był także częściowo absorbowany w roztworze absorpcyjnym, powodował przebieg kolejnych reakcji:

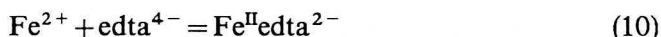


Jak wynika z reakcji (2) i (6), kompleks $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}^{2-}$ utlenia się do postaci $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}^-$. Wiadomo, iż ten ostatni związek nie przyłącza tlenu azotu. Dlatego roztwór absorpcyjny stopniowo traci zdolność usuwania NO i powinien być regenerowany.

Stwierdzono, iż alkalizacja roztworu zawierającego kompleks $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}^-$ powoduje natychmiastowe wytrącanie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [1]. Zatem, dodając do roztworu poabsorpcyjnego odpowiednie ilości jonów OH^- spowoduje się jego alkalizację i w konsekwencji rozbitcie kompleksu $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}^-$:



Trudno rozpuszczalny wodorotlenek żelazowy zostanie wytrącony z roztworu poabsorpcyjnego, a jon edta^{4-} pozostanie w roztworze. Aby przywrócić temu roztworowi zdolność usuwania tlenków azotu, należy ponownie utworzyć w nim kompleks $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}^{2-}$. Dlatego do roztworu należy dodać dobrze rozpuszczalną sól żelaza(II), np. FeSO_4 . Anion edta^{4-} tworzy wtedy ponownie aktywną, w odniesieniu do NO, postać kompleksu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}^{2-}$, zgodnie z poniższym równaniem:



Reakcje (1) – (8) opisują początkowy etap procesu usuwania tlenków azotu i siarki. W wyniku przebiegu kolejnych reakcji w roztworze poabsorpcyjnym powstają produkty gazowe (N_2O i N_2) oraz grupa związków azotowosiarkowych, oznaczanych umownie symbolem N-S [8]. Problem powstawania, identyfikacji oraz rozpuszczalności związków N-S w układach mokrych instalacji oczyszczania gazów odlotowych badały zespoły Changa i van Eldika [2, 3, 4]. W wyniku prowadzonych symulacji reakcji, zachodzących w rzeczywistych układach oczyszczania spalin, zidentyfikowano związki N-S powstające w tych warunkach: hydroksyamidodisulfoniany (HADS), hydroksyamidosulfoniany (HAMS), aminotrisulfoniany (ATS), aminodisulfoniany (ADS), nitrozosulfoniany, N-nitrozohydroksyloamino-N-sulfoniany (NHAS), imidodisulfoniany (IDS) oraz hydroksyimidodisulfoniany (HIDS). Stwierdzono, że sole potasowe powyższych związków azotowosiarkowych są o wiele trudniej rozpuszczalne w wodzie niż ich sole sodowe [5]. Użycie do regeneracji roztworu poabsorpcyjnego wodorotlenku wapniowego spowoduje, iż powstaną trudno rozpuszczalne wapniowe sole związków N-S, które zostaną jeszcze łatwiej wytrącone z roztworu.

Reakcje pomiędzy jonami wapniowymi a produktami absorpcji SO_2 w roztworze absorpcyjnym – jonami SO_3^{2-} i SO_4^{2-} spowodują wytrącenie się z roztworu poabsorpcyjnego siarczynu i siarczanu wapniowego:



Zatem, opracowany wariant metody chelatowej wspólnego usuwania tlenków siarki i azotu z gazów odlotowych powoduje powstawanie odpadów stałych, w skład których wchodzi: $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oraz sole wapniowe związków N-S.

OBIEKT BADAN

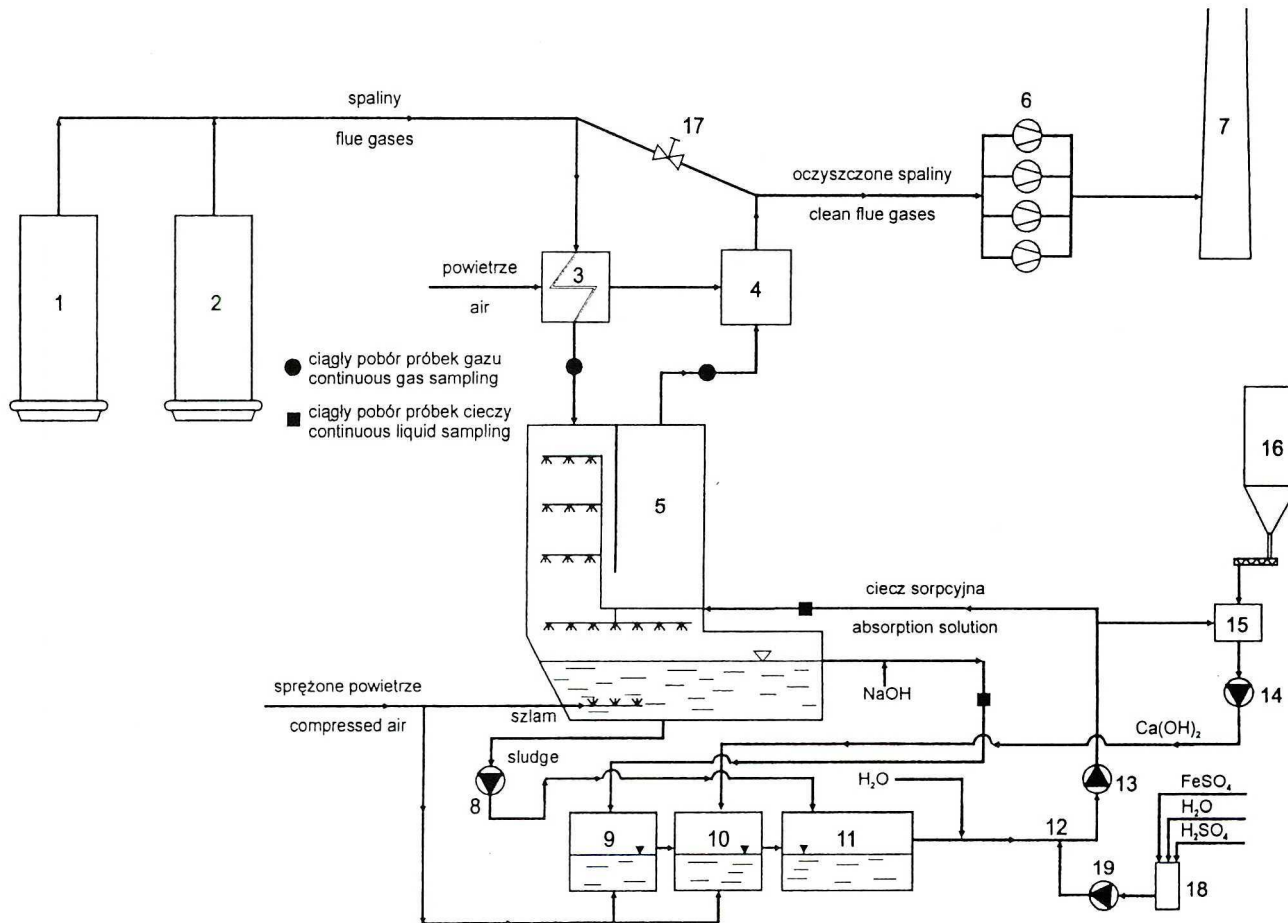
W Ciepłowni Miejskiej w Trzebini znajdowały się dwa kotły parowe typu WR-25, o mocy 29 MW_t każdy, z rusztem ruchomym. Spalany pod kotłami węgiel charakteryzował się: średnią wartością opałową od 19 000 do 23 000 kJ/kg, średnią zawartością siarki całkowitej od 0,8 do 2,5% oraz popiołu od 15 do 25%. Natężenie przepływu spalin, w zależności od obciążenia kotła, wynosiło od 50 000 do 70 000 Nm³/h, temperatura spalin za kotłem od 130 do 160°C. Zawartość tlenu w spalinach przed skruberm była zmienna i wynosiła od 11 do 14%.

W celu przeprowadzenia testów usuwania tlenków siarki i azotu zmodyfikowano istniejącą tam instalację mokrego oczyszczania spalin z dwutlenku siarki. Istniejące węzły technologiczne dostosowano do potrzeb metody chelatowej. Schemat blokowy zmodyfikowanej instalacji przedstawiono na rys. 1.

Spaliny z kotłów (1) i (2) przepływają przez wymiennik spaliny – powietrze (3), a następnie wprowadzane są do skrubera natryskowego (5) zraszanego cieczą sorpcyjną. W skruberze następuje absorpcja SO_2 i NO_x ze spalin. Temperatura gazów spada do 45–50°C, a oczyszczone spaliny przepływają do komory mieszania (4), gdzie zachodzi ich wymieszanie z gorącym powietrzem, ogrzanym w wymienniku spaliny – powietrze (3). Następnie spaliny za pomocą wentylatorów wyciągowych (6) kierowane są do komina (7). Roztwór reakcyjny zraszający skruber (5) krąży w obiegu zamkniętym: pompa obiegowa (13), dysze skrubera (5), zbiornik napowietrzający (9), zbiornik, do którego dozowana jest zawiesina $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (10), poletko osadowe (11), węzeł rozpuszczania FeSO_4 (18 i 19).

Roztwór cyrkulacyjny opuszczający absorber jest napowietrzany sprężonym powietrzem w zbiorniku (9). Następuje tu dalsze utlenienie siarczynów i wodorosiarczynów do siarczanów, zgodnie z reakcjami (7) i (8) oraz całkowita konwersja pozostałych jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} (reakcja 6).

Wapno palone z silosu (16) transportowane jest podajnikiem ślimakowym do zbiornika przygotowania mleka wapiennego (15), do którego doprowadza się także roztwór cyrkulacyjny. Otrzymaną zawiesinę mleka wapiennego dozuje się pompą (14) do zbiornika (10). Stałe produkty reakcji chemicznych biegnących w roztworze reakcyjnym osadzają się głównie na poletku osadowym (11) oraz w mniejszym stopniu na dnie absorbera (5). Pompa szlamowa (8) służy do transportu tych osadów na poletko osadowe (11). Gromadzące się tam osady są usuwane w sezonie letnim. Do obiegu cieczy absorpcyjnej bezpośrednio przed absorberem dozowany jest w sposób ciągły roztwór siarczanu żelaza FeSO_4 , przygotowywany w zbiorniku (18).



Rys. 1. Schemat instalacji oczyszczania spalin w Ciepłowni Miejskiej w Trzebinii

1 – kocioł WR-25 Nr 1; 2 – kocioł WR-25 Nr 2; 3 – wymiennik ciepła spaliny – powietrze; 4 – komora zmieszania; 5 – skruber; 6 – wentylatory wyciągowe; 7 – komin; 8 – pompa szlamowa; 9 – zbiornik napowietrzający; 10 – zbiornik; 11 – poletko osadowe; 12 – dozowanie roztworu FeSO_4 ; 13 – pompa obiegowa cieczy sorpcyjnej; 14 – pompa zawiesiny $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 15 – zbiornik zawiesiny $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 16 – silos CaO ; 17 – żaluzja by-passu spalin; 18 – zbiornik przygotowania roztworu FeSO_4 ; 19 – pompa

Schematic diagram of flue gases purification installation at the Town Heating Plant of Trzebinia

1 – WR-25 boiler № 1; 2 – WR-25 boiler № 2; 3 – air – flue gases heat exchanger; 4 – mixing cell; 5 – scrubber; 6 – exhaust fans; 7 – stack; 8 – sludge pump; 9 – oxidation tank; 10 – tank; 11 – deposition field; 12 – FeSO_4 solution dosing; 13 – pump of absorptive solution; 14 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry pump; 15 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry tank; 16 – CaO silo; 17 – flue gases by-pass; 18 – tank for preparing FeSO_4 solution; 19 – pump

Instalacja posiadała system ciągłego monitoringu stężeń SO_2 i NO , który mierzył i rejestrował stężenia tych gazów na wlocie i wylocie z absorbera.

BILANS ODPADÓW STAŁYCH

Opisywany przemysłowy test wspólnego usuwania tlenków siarki i azotu z gazów odlotowych trwał 3 tygodnie. Instalacja kotłowa pracowała wtedy ze średnim obciążeniem 33 GJ/h. Średnie natężenie przepływu spalin, przeliczone na warunki normalne, wynosiło $51561 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Roztwór cieczy sorpcyjnej krążył w obiegu instalacji w ilości $183 \text{ m}^3/\text{h}$.

Przebieg testów przedstawiono na rys. 2. W początkowym okresie eksperymentu absorpcja tlenków siarki i azotu odbywała się w roztworze $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ i NaOH . W późniejszym okresie dozowano do roztworu absorpcyjnego zawiesinę $\text{Ca}(\text{OH})_2$. W czasie trwania testu do roztworu absorpcyjnego wprowadzono ilości reagentów, przedstawione w tabeli 1.

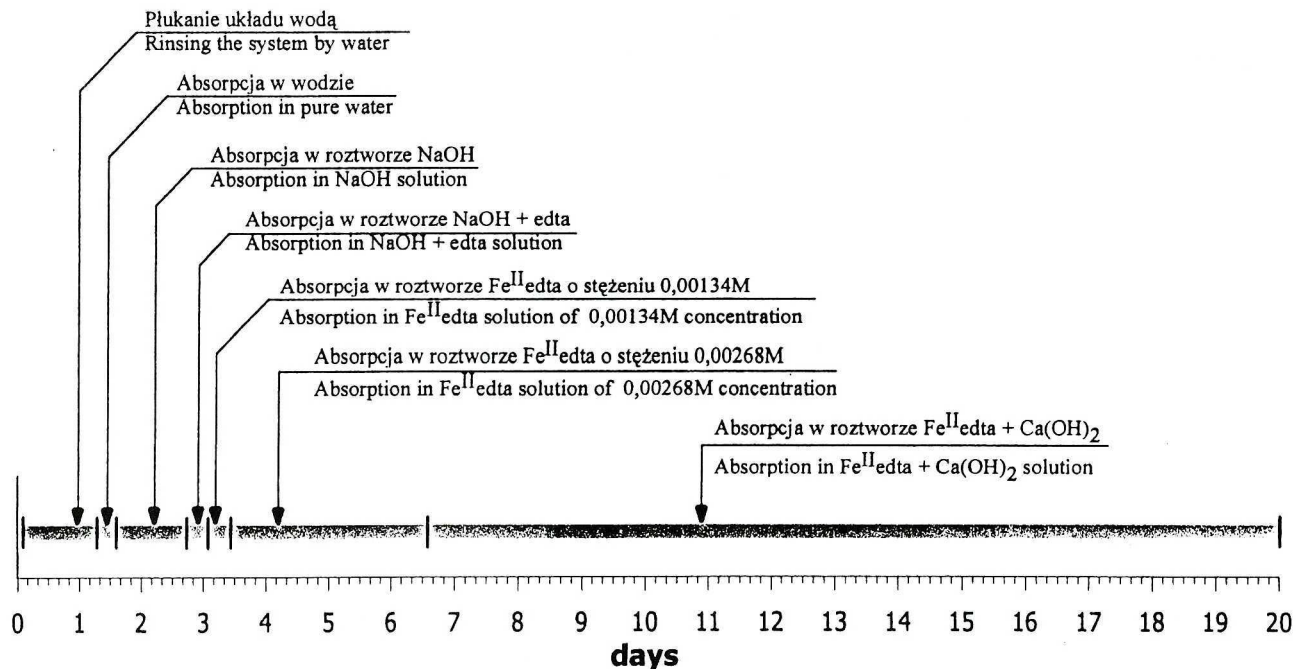
Tabela 1. Masy całkowite i strumienie masowe reagentów dodawanych do roztworu absorpcyjnego

Total masses and mass flows of the reagents added to absorptive solution

| Reagent Reagent | Masa całkowita Total mass kg | Strumień masowy Mass flow kg/h |
|--------------------|------------------------------------|---|
| NaOH | 4100 | 28,5 |
| FeSO_4 | 4374 | 7,6 |
| CaO | 20 170 | 70 |
| edta | 200 | jednorazowo na początku testu – once, in the beginning of the test |

Znając średnie natężenie przepływu spalin oraz średnie stężenia dwutlenku siarki i tlenku azotu na wlocie i na wylocie z absorbera, obliczono ilość SO_2 i NO , pochłonięte w roztworze absorpcyjnym. Średnia ilość zatrzymanego w absorberze SO_2 wynosiła $506 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, a NO – $23 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ spalin. Przy podanej powyżej średniej wielkości natężenia przepływu spalin, w ciągu 3 tygodni testów, usunięto 11 902 kg dwutlenku siarki oraz 541 kg tlenku azotu.

Na podstawie wykonanych analiz chemicznych ustalono, że stosunek zawartości $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w osadzie wynosił 0,4. Zatem, zakładając całkowitą przemianę zaabsorbowanego SO_2 do siarczynu i siarczynu wapniowego, można założyć, iż powstało 40 527 kg mieszaniny $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wydaje się, iż zwiększając sprawność węzła utleniania siarczynów, można otrzymać osad z mniejszą zawartością siarczynu



Rys. 2. Przebieg testu usuwania SO₂ i NO_x metodą chelatową
 Test of SO₂ and NO_x removal by the chelate method

wapniowego, który jest łatwiejszy do dalszego wykorzystania albo składowania.

W celu przywrócenia zdolności absorpcyjnej roztworu pochłaniającego, do układu dozowano wodny roztwór siarczanu żelazawego. W sumie wprowadzono do układu 4374 kg FeSO_4 . Przy założeniu całkowitego przejścia jonów żelaza do postaci nierozpuszczalnego wodorotlenku żelazowego można przyjąć, że powstało 3079 kg Fe(OH)_3 .

Średnia sprawność usuwania pyłu w instalacji usuwania tlenków azotu i siarki wynosiła 99,6%. Pył ze spalin kotłowych usunięty w absorberze sedymentował z roztworu cyrkulacyjnego przede wszystkim na poletku osadowym. Na podstawie znajomości sprawności usuwania pyłu w absorberze obliczono masę usuniętego pyłu, która wynosiła 2013 kg.

Dodając masy wszystkich wyszczególnionych powyżej nierozpuszczalnych produktów reakcji chemicznych zachodzących w roztworze cyrkulacyjnym oraz pyłu, otrzymano całkowitą masę odpadów powstałych podczas eksperymentu – 45 619 kg.

Z przeprowadzonych rozważań wynika, iż podczas oczyszczania gazów odlotowych metodą chelatową otrzymuje się odpady podobne pod względem składu jakościowego, jak w mokrych wapiennych metodach usuwania dwutlenku siarki. Odpady różnią się tylko tym, że w pierwszym przypadku obecne są związki żelaza trójwartościowego, ślady edta i związki N-S. Należy przeprowadzić dalsze badania, aby stwierdzić, czy zawartość tych związków nie będzie utrudniać gospodarczego wykorzystania lub składowania powstałych odpadów stałych.

Rozporządzenie [6] w sprawie klasyfikacji odpadów nie zalicza odpadów z elektrowni i innych zakładów energetycznego spalania paliw, takich jak: popioły lotne z węgla kamiennego, stałe odpady z wapniowych metod odsiarczania spalin, inne odpady stałe z oczyszczania spalin oraz produkty z wapniowych metod odsiarczania spalin odprowadzane w postaci szlamu, do odpadów niebezpiecznych. Rozporządzenie nie wspomina jednak o odpadach z modyfikowanych metod oczyszczania spalin, które zawierają w swoim składzie szereg innych związków. O ile wiadomo, że kompleksy $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}^{2-}$ i $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}^-$ nie są toksyczne, to w literaturze brak danych na temat szkodliwości związków N-S. W myśl dzisiejszego prawa nie jest więc jednoznacznie określony status tych odpadów.

PODSUMOWANIE

Przedstawiono wariant chelatowej metody wspólnego usuwania tlenków azotu i siarki oraz pyłu z gazów odlotowych, który opracowano w Zakładzie Ochrony Powietrza Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrze. Opisano schemat technologiczny tej metody, którą wdrożono w skali technicznej w Ciepłowni Miejskiej w Trzebini. Dokonano bilansu odpadów stałych powstałych w ciągu 3 tygodni testów eksploatacyjnych technologii.

PODZIĘKOWANIA

Autorzy składają podziękowania Panu prof. M.A. Gostomczykowi za konsultacje przy przygotowywaniu planu eksperymentów oraz za udział w ich wykonaniu. Dziękujemy także Dyrekcji Przedsiębiorstwa Energetyki Ciepłej w Chrzanowie za finansowanie projektu oraz za pomoc w wykonaniu pracy. Praca została wykonana w ramach projektu celowego KBN nr 1800/C/T07-7/97.

LITERATURA

- [1] Dziechciarczyk B., E. Strzelecka-Jastrząb., T.T. Suchecki: *The Preparation Method of the Fe^{III} edta Aqueous Solutions at Different pH Values*, *Archiwum Ochrony Środowiska*, **18**, 3–4, 17–20, 1992.
- [2] Littlejohn D., S.G. Chang: *Determination of Nitrogen-Sulfur Compounds by Ion Chromatography*, *Anal. Chem.*, **58**, 158–160, 1986.
- [3] Littlejohn D., S.G. Chang: *Identification of Species in a Wet Flue Gas Desulfurization and Denitrification System by Laser Raman Spectroscopy*, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 305–310, 1984.
- [4] Littlejohn D., S.G. Chang: *Modeling of the Chemistry of Wet Limestone Flue Gas Desulfurization Systems*, *Energy & Fuels*, **5**, 249–254, 1991.
- [5] Littlejohn D., S.G. Chang: *Solubility of the Potassium Salts of Nitrogen-Sulfur Compounds in Aqueous Solution*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2350–2352, 1991.
- [6] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z 24 grudnia 1997 roku w sprawie klasyfikacji odpadów, Dz. U. nr 162, poz. 1135.
- [7] Sada E., H. Kumazawa, H. Hikosaka, *A Kinetic Study of Absorption of NO into Aqueous Solutions of Na₂SO₃ with Added Fe(II)EDTA Chelate*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 386–390, 1986.
- [8] Suchecki T.T.: *Regeneracja roztworów poabsorpcyjnych chelatowej metody usuwania tlenków azotu i siarki z gazów odlotowych*, Ossolineum, Wrocław 1995.