

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234869**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **403027**

(51) Int.Cl.
B01D 53/60 (2006.01)
B01D 53/64 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **06.03.2013**

(54) **Sposób usuwania SO₂, NO_x i Hg ze spalin kotłowych zawierających więcej niż 5% tlenku wapnia w popiele i układ do stosowania sposobu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
15.09.2014 BUP 19/14

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.04.2020 WUP 04/20

(73) Uprawniony z patentu:

**PGE GÓRNICTWO I ENERGETYKA
KONWENCJONALNA SPÓŁKA AKCYJNA,
Bełchatów, PL
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MIECZYŚLAW ADAM GOSTOMCZYK,
Wrocław, PL
MARIA JĘDRUSIK, Wrocław, PL
JAN STANISŁAW JĘDRUSIK, Wrocław, PL
KRZYSZTOF RZEPECKI, Łagów, PL
ROBERT BIENIEK, Zgorzelec, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Halina Winogradnik

PL 234869 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób i układ do usuwania tlenku siarki, tlenków azotu oraz rtęci ze spalin kotłowych, zawierających więcej niż 5% tlenku wapnia w popiele, pochodzących z kotła fluidalnego.

Z polskiego patentu nr PL200482 znany jest sposób oczyszczania gazów spalinowych, zawierających dwutlenek siarki, pochodzących z urządzenia wyposażonego w cyrkulacyjne palenisko fluidalne. Węgiel, zawierający siarkę, w komorze spalania tego urządzenia, spala się z dodatkiem powietrza przy temperaturze od 700 do 950°. W złożu fluidalnym, tworzy się gaz spalinowy zawierający dwutlenek siarki, a do komory spalania doprowadza się środek sorpcyjny SO₂. Część popiołu powstającego przy spalaniu oraz część produktu reakcji powstającego przy reakcji środka sorpcyjnego SO₂ z dwutlenkiem siarki, a także część nieprzereagowanego środka sorpcyjnego wyprowadza się z komory spalania i doprowadza do urządzenia mieszającego. W urządzeniu mieszającym do popiołu, produktu reakcji i do nieprzereagowanego środka sorpcyjnego, doprowadza się wodę względnie wodny roztwór zawierający sól i z nimi miesza. Nieprzereagowany środek sorpcyjny-SO₂ przy temperaturze reakcji od 60° do 100° i przy ciśnieniu atmosferycznym przemienia się w produkt uwodniony, po czym popiół razem z produktem reakcji i produktem uwodornienia odprowadza się z urządzenia mieszającego do komory spalania urządzenia z paleniskiem fluidalnym, gdzie produkt uwodnienia, przy temperaturze komory spalania od 700° do 950°C, reaktywuje się w środek sorpcyjny-SO₂.

Suchy sposób oczyszczania spalin opisany w patencie nr PL188482 polega na tym, że do strumienia gorących spalin wprowadza się ozon, rozpyloną wodę i pylisty wodorotlenek wapnia, przy czym stosunek molowy dozowanego ozonu do sumy dwutlenku siarki i tlenku azotu, zawartych w spalinach utrzymuje się w granicach 0,5–2,0, stężenie dozowanego ozonu utrzymuje się w granicach 1–20 g/m³, natomiast stosunek molowy dozowanego wodorotlenku wapnia do sumy dwutlenku siarki i tlenku azotu zawartych w spalinach utrzymuje się w zakresie 0,5–2,0.

Półsuchy sposób oczyszczania spalin znany z patentu nr PL188484 polega na tym, że do odsiarczonych i nawilżonych spalin wprowadza się utleniacz, korzystnie ozon, przy czym spaliny odsiarcza się i nawilża wodną zawiesziną wodorotlenku wapnia, przy stosunku molowym dozowanego wodorotlenku do sumy dwutlenku siarki i tlenku azotu zawartych w spalinach w granicach od 0,5 do 2,0 oraz przy stosunku molowym dozowanego ozonu do tlenku azotu zawartego w spalinach w granicach od 0,5 do 2,0, utrzymując stężenie dozowanego ozonu od 1 do 20 g/m³ i utrzymując różnicę pomiędzy temperaturą spalin i temperaturą stanu ich nasycenia wilgocią poniżej 15 K.

Opisany w innym patencie nr PL188485 suchy sposób oczyszczania spalin polega na tym, że proces utleniania, nawilżania i chłodzenia spalin prowadzi się jednocześnie przez wtrysk wodnego roztworu podchlorynu sodu i wody do strumienia gorących spalin, utrzymując wilgotność względną spalin powyżej 50% i różnicę pomiędzy temperaturą spalin i temperaturą stanu ich nasycenia wilgocią mniejszą niż 15 K. Stosunek molowy dozowanego podchlorynu sodu do sumy dwutlenku siarki i tlenku azotu zawartych w spalinach utrzymuje się w granicach 1,5–3,5, natomiast stężenie dozowanego roztworu podchlorynu sodu utrzymuje się w zakresach 5–15% masowych, zaś stosunek molowy dozowanego wodorotlenku wapnia do sumy dwutlenku siarki i tlenku azotu, zawartych w spalinach, utrzymuje się w zakresie 0,5–2,0.

Z patentu nr PL192995 znany jest suchy sposób oczyszczania spalin, który polega na tym, że do nawilżonych i schłodzonych do temperatury 323–353 K spalin wprowadza się ozon i drobnoziarnisty, suchy sorbent alkaliczny, korzystnie w postaci wodorotlenku wapnia, przy czym stosunek molowy dozowanego ozonu do sumy tlenków azotu zawartych w spalinach utrzymuje się w granicach 1,1–1,4, stężenie dozowanego ozonu utrzymuje się w granicach 1–20 g/m³, natomiast stosunek molowy dozowanego wodorotlenku wapnia do sumy dwutlenku siarki i tlenków azotu, zawartych w spalinach, utrzymuje się w zakresie 1,0–1,3.

Ze zgłoszenia w trybie PCT nr WO 03/076051 znany jest sposób usuwania rtęci z gazów spalinowych zawierających rtęć i stałe cząstki, emitowanych z instalacji wytwarzania energii z paliw kopalnych i przepuszczanych przez kanał gazów spalinowych. Sposób obejmuje a) doprowadzenie do kontaktu rtęci w gazach spalinowych z roztworem przynajmniej jednej soli zawierającej rtęć, rozpuszczonej w rozpuszczalniku przez wtryskiwanie roztworu do kanału gazów spalinowych w miejscu wtryskiwania, w celu utleniania rtęci do HgCl₂, b) ogrzewanie roztworu przed lub po etapie a) do temperatury równej przynajmniej 300°C i c) usuwanie utlenionej rtęci z gazów spalinowych przy pomocy urządzenia do usuwania stałych cząstek z gazów spalinowych.

W znanym z innego zgłoszenia PCT nr WO 2006/096993, sposobie oczyszczania strumienia gazów spalinowych ze związków SO_x i NO_x oraz innych substancji zanieczyszczających powietrze, połączono operację oczyszczania na sucho i operację oczyszczania na mokro. W operacji suchego wtryskowego oczyszczania strumień gazów spalinowych, kontaktuje się z sorbentem w celu usunięcia zasadniczo wszystkich związków SO_x i NO_x obecnych w tym strumieniu. Operacja oczyszczania na mokro obejmuje kontaktowanie strumienia dla usunięcia pozostałości związków SO_x i NO_x oraz innych substancji zanieczyszczających powietrze zawartych w tym strumieniu.

Ze zgłoszenia patentowego nr P.369911, znany jest sposób usuwania NO_x i SO_2 ze spalin, polegającego na iniekcji do ochłodzonych spalin, o wilgotności 15–35%, strumienia drobnych cząstek pyłu, o wielkości $\leq 60 \mu\text{m}$, stanowiącego mieszaninę alkalicznego sorbentu w postaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i utleniacza w postaci $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Produkty oczyszczania i nieprzereagowany sorbent usuwa się ze spalin przy pomocy filtrów tkaninowych, a część usuniętych produktów i sorbentów, ponownie wprowadza się do spalin.

Sposób przeznaczony jest do oczyszczania spalin z kotłów fluidalnych, w których stężenia NO_x wynoszą około $300 \text{ mg NO}_2/\text{m}_n^3$, a stężenia SO_2 przy racjonalnym stosunku $\text{Ca/S} = 3$ są rzędu $400 \text{ mg SO}_2/\text{m}_n^3$. Procesy spalania w kotłach fluidalnych zachodzą w niskiej temperaturze spalania 800–900°C, do strefy spalania w stosowanych technologiach wprowadza się CaCO_3 aby usunąć SO_2 . Najlepsze efekty uzyskuje się metodą iniekcji CaCO_3 do kotła fluidalnego, ale nawet wtedy nie udaje się uzyskać stabilnych stężeń $\text{NO}_x < 250 \text{ mg NO}_2/\text{m}_n^3$.

W istniejących technologiach stosowany jest nadmiar CaCO_3 w stosunku do zawartości siarki w węglu ($\text{Ca/S} = 3$), w niesionym przez spaliny popiele znajdują się cząsteczki CaO i CaSO_4 , temperatura spalin przed elektrofiltrem wynosi 160°C, a w tych warunkach spaliny zawierające cząsteczki CaO i SO_2 nie reagują ze sobą. W celu aktywacji cząstek CaO , stosuje się specjalne reaktory w których następuje nawilżenie spalin i obniżenie ich temperatury. W temperaturach $< 100^\circ\text{C}$ zachodzą następujące reakcje: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$, $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Najważniejsza i decydująca o skuteczności usuwania SO_2 jest reakcja prowadząca do powstania kwasu siarkawego, której wydajność zależy od temperatury. Im niższa temperatura tym więcej cząstek H_2SO_3 znajduje się w reaktorze i tym więcej powstaje siarczynu wapnia, w wyniku reakcji z wodorotlenkiem wapnia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Niesiony przez spaliny pył zawiera CaSO_4 , który na ściankach reaktora tworzy warstwę osadu, stwarzającą zagrożenie ograniczenia przepływu spalin przez reaktor. Zmniejszenie temperatury spalin do około 50–70°C i zwiększenie ich wilgotności w reaktorze, uniemożliwia ich filtrację, dlatego w stosowanych sposobach podgrzewa się spaliny przed odpylaczem, mieszając je z gorącym powietrzem. Sposób ten jest wprawdzie skuteczny, ale skutkuje zwiększeniem strumienia spalin przed odpylaczem i zmniejszeniem wydajności cieplnej kotła.

Z polskiego opisu patentowego Nr 166181 znany jest reaktor do oczyszczania gazów spalinowych z gazowych związków siarki, ale w tym reaktorze nie ma możliwości usuwania tlenków azotu oraz rtęci i jej lotnych związków.

Istota sposobu według wynalazku polega na tym, że ze strumienia spalin, wyprowadzanych z kotła fluidalnego, wydziela się do oczyszczania 20 do 80% spalin, z których usuwa się nieusunięte w kotle fluidalnym SO_2 i NO_2 , przy pomocy sorbenta w postaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Przy czym $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uzyskuje się poprzez iniekcję do spalin, kropli o średnicach nie większych niż $100 \mu\text{m}$ ścieków lub roztworów wodnych, aktywujących cząsteczki CaO niesione z popiołem, następnie ze strumienia, ochłodzonego do temperatury 50–90°C, usuwa się NO i Hg , przy użyciu utleniacza, w postaci wody utlenionej lub ozonu lub tlenochloru. Ponadto H_2O_2 wprowadza się w postaci kropel o średnicach nie większych niż $100 \mu\text{m}$ i stężeniu 3–80%, ozon (O_3) w postaci mieszaniny z tlenem lub powietrzem o stężeniu 1–20% objętościowych, zaś ClO_2 o stężeniu 1–20% objętościowych, wprowadza się w postaci kropel o średnicach nie większych niż $100 \mu\text{m}$. Oczyszczone spaliny miesza się z tą częścią spalin, które nie były oczyszczane i poddaje się filtracji w celu usunięcia pyłu i soli wapniowych takich jak siarczyny, siarczany oraz azotany.

Korzystnie ze strumienia spalin, wyprowadzanych z kotła fluidalnego, wydziela się do oczyszczania taką część spalin, aby całkowity strumień spalin po połączeniu ze strumieniem oczyszczonym, nie zawierał SO_2 , NO_x i Hg o stężeniu wyższym niż zezwalają na to aktualne normy emisji zanieczyszczeń.

Korzystnie również filtracji poddaje się połączone oczyszczone i nie oczyszczone spaliny o temperaturze co najmniej 80°C.

Układ według wynalazku zawiera reaktor, w którym wlot spalin usytuowany jest w dolnej części, a pod wlotem spalin znajduje się lej zsypowy do odbioru cząstek pyłu. W dolnej części reaktora, ponad wlotem spalin, korzystnie w odległości od osi wlotu spalin wynoszącej 1/5 odległości pomiędzy osią wlotu spalin, a osią wylotu spalin z reaktora, umieszczone są dysze dwustrumieniowe do rozpy-

lania ścieków i roztworów wodnych na bardzo drobne krople, korzystnie o średnicy $< 100 \mu\text{m}$. Przy czym dysze połączone są rurociągiem ze źródłem sprężonego powietrza oraz ze zbiornikiem ścieków lub roztworów wodnych poprzez pompę i zawór regulacyjny. W górnej części reaktora, poniżej wylotu spalin z reaktora usytuowane są dysze utleniacza, połączone rurociągiem ze źródłem sprężonego powietrza oraz ze zbiornikiem lub generatorem utleniacza, poprzez pompę i zawór regulacyjny.

Korzystnie zawór regulacyjny na rurociągu utleniacza połączony jest z układem analizatorów spalin, rejestrujących aktualne stężenia SO_2 i/lub NO_x i sterujący ilością dozowanego utleniacza.

Sposób i układ nadają się do stosowania w istniejących kotłach z urządzeniami odpylającymi takimi jak elektrofiltr lub filtr tkaninowy, przed którymi można zainstalować reaktor oraz w nowo budowanych instalacjach kotłowych. Zaletą sposobu jest, że oczyszczając tylko część całkowitego strumienia spalin, których ilość reguluje się tak, aby w gazach odprowadzanych do atmosfery, zawartość SO_2 , NO_x i Hg dostosowana była do aktualnych norm emisji, znacznie zmniejsza się koszty eksploatacyjne, przy jednoczesnym zagwarantowaniu ograniczenia emisji zanieczyszczeń do niezbędnego poziomu. Ponadto nie zwiększa się strumienia popiołów, których odbiór jest dodatkowym problemem. Ważną cechą rozwiązania, jest fakt, że pozwala na zmniejszenie zużycia CaCO_3 , przy zadawalających efektach ograniczenia stężeń SO_2 do poziomu $< 200 \text{ mg SO}_2/\text{m}_n^3$.

Przedmiot wynalazku uwidoczniiony jest w przykładach realizacji i na rysunku, przedstawiającym schemat układu do stosowania sposobu usuwania SO_2 , NO_x i Hg ze spalin.

Przykład 1

Sposób usuwania SO_2 , NO_x i Hg ze spalin zawierających więcej niż 5% CaO w popiele, polega na tym że strumień spalin z kotła OP-650 w temperaturze 160°C i przepływie $900\,000 \text{ m}_n^3/\text{h}$, zawierający $300 \text{ mg SO}_2/\text{m}_n^3$, $200 \text{ mg NO}/\text{m}_n^3$ i $20\,000 \text{ mg pyłu}/\text{m}_n^3$ zawierającego 6% CaO, dzieli się na 2 strumienie po $450\,000 \text{ m}_n^3/\text{h}$.

Jeden strumień przesyła się bezpośrednio kanałem do elektrofiltru, a drugi strumień kieruje się do dolnej części reaktora, w której usuwa się SO_2 wykorzystując zawarty w popiele CaO. Przy czym w sposobie według wynalazku w celu aktywacji CaO do Ca(OH)_2 oczyszczane spaliny nawilża się ściekami rozpylanymi przez dysze na krople o średnicy równej $100 \mu\text{m}$, a tworzące się cząsteczki Ca(OH)_2 wykorzystuje się do sorpcji SO_2 , zmniejszając stężenie SO_2 w spalinach do $50 \text{ mg SO}_2/\text{m}_n^3$. Nawilżone i ochłodzone do 50°C spaliny przepływające do górnej części reaktora poddaje się działaniu ozonu, w ilości 130 kg/h O_3 , zmieszanego z tlenem. W wyniku utleniania tlenu azotu, stężenie NO w spalinach redukuje się do zawartości $50 \text{ mg NO}/\text{m}_n^3$.

Wyprowadzone z reaktora oczyszczone spaliny zawierające SO_2 w ilości $50 \text{ mg}/\text{m}_n^3$ i NO w ilości $50 \text{ mg}/\text{m}_n^3$ o temperaturze 50°C , miesza się z częścią spalin nieoczyszczonych i poddaje się filtracji w elektrofiltrze. Po wymieszaniu strumienia pierwszego i drugiego, temperatura spalin przed elektrofiltrem wynosi około 100°C , a odpowiednie stężenia SO_2 około $175 \text{ mg}/\text{m}_n^3$ oraz NO około $125 \text{ mg}/\text{m}_n^3$, czyli około $192 \text{ mg NO}_2/\text{m}_n^3$ i 6% O_2 .

Przykład 2

Sposób jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że Ca(OH)_2 uzyskuje się poprzez iniekcję roztworów wodnych do spalin, a krople mają średnicę równą $90 \mu\text{m}$. Natomiast proces usuwania NO prowadzi się przy pomocy H_2O_2 wprowadzanego w ilości $92 \text{ kg H}_2\text{O}_2/\text{h}$ w postaci kropeł o średnicach równej $100 \mu\text{m}$. Stężenia SO_2 i NO w spalinach oczyszczonych są podobne i wynoszą $175 \text{ mg SO}_2/\text{m}_n^3$ oraz około $192 \text{ mg NO}_2/\text{m}_n^3$ i 6% O_2 .

Przykład 3

Sposób jak w przykładzie 1 z tą różnicą, że proces usuwania NO prowadzi się przy pomocy 92 kg/h ClO_2 wprowadzanego w postaci kropeł o średnicach $80 \mu\text{m}$. Stężenia SO_2 i NO w spalinach oczyszczonych wynoszą $175 \text{ mg SO}_2/\text{m}_n^3$ oraz około $192 \text{ mg NO}_2/\text{m}_n^3$ i 6% O_2 .

Przykład 4

Układ zawiera reaktor 1 z wlotem spalin 2 w dolnej części reaktora. Pod wlotem spalin 2 znajduje się lej zsypany 3 do odbioru cząstek pyłu o większych rozmiarach. W dolnej części reaktora 1 w odległości od osi wlotu spalin A, wynoszącej 1/5 odległości pomiędzy osią wlotu spalin A, a osią wylotu spalin z reaktora B, umieszczone są dysze dwustrumieniowe 4. Dysze 4 połączone są rurociągiem ze zbiornikiem 5 ścieków lub roztworów wodnych poprzez pompę 6 oraz ze sprężarką powietrza 7, rurociąg zaopatrzony jest w zawór 8, regulujący dopływ ścieków lub roztworów wodnych do reaktora 1. W górnej części reaktora, poniżej wylotu spalin z reaktora usytuowane są dysze utleniacza 9, połączone rurociągiem ze zbiornikiem utleniacza 10 w postaci H_2O_2 , lub ClO_2 , poprzez pompę 11 i zawór regulacyjny 12 oraz ze sprężarką powietrza 13.

Przykład 5

Układ jak w przykładzie 4 z tą różnicą, że dysze utleniacza 9, połączone są rurociągiem z generatorem ozonu 10. Ponadto zawór regulacyjny 12 zaopatrzony jest w układ analizatorów spalin, rejestrujących aktualne stężenia SO_2 i/lub NO_x , sterujący ilością dozowanego utleniacza.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania SO_2 , NO_x i Hg ze spalin kotłowych, zawierających więcej niż 5% CaO w popiele, polegający na usuwaniu tych zanieczyszczeń ze spalin emitowanych z kotłów fluidalnych, przy użyciu roztworów wodnych oraz utleniaczy, **znamienny tym**, że ze strumienia spalin wyprowadzanych z kotła fluidalnego, wydziela się do oczyszczania 20 do 80% spalin, z których usuwa się SO_2 i NO_2 , przy pomocy $\text{Ca}(\text{OH})_2$, uzyskanego z cząsteczek CaO niesionego z popiołem, na drodze iniekcji do spalin ścieków lub roztworów wodnych, korzystnie w kroplach o średnicy nie większej niż 100 μm , następnie ze strumienia, ochłodzonego do temperatury 50–90°C, usuwa się NO i Hg, przy użyciu utleniacza, w postaci wody utlenionej lub ozonu lub tlenochlorku, przy czym H_2O_2 o stężeniu 3–80%, wprowadza się w postaci kropeł o średnicy co najwyżej 100 μm , ozon (O_3) w postaci mieszaniny z tlenem lub powietrzem o stężeniu 1–20% objętościowych, zaś ClO_2 o stężeniu 1–20% objętościowych, wprowadza się w postaci kropeł o średnicy co najwyżej 100 μm , tak oczyszczone spaliny miesza się z tą częścią spalin, które nie były oczyszczane i poddaje się filtracji w celu usunięcia pyłu oraz soli wapniowych takich jak siarczyny, siarczany oraz azotany.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ze strumienia spalin, wyprowadzanych z kotła fluidalnego, wydziela się do oczyszczania taką część spalin, aby całkowity strumień spalin po połączeniu z oczyszczonymi nie zawierał SO_2 , NO_x i Hg o stężeniu wyższym niż zezwalają na to aktualne normy emisji zanieczyszczeń.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że filtracji poddaje się połączone oczyszczone i nie oczyszczone spaliny o temperaturze co najmniej 80°C.
4. Układ do usuwania SO_2 , NO_x i Hg ze spalin kotłowych, zawierających więcej niż 5% CaO w popiele, **znamienny tym**, że zawiera reaktor (1), w którym wlot spalin (2) usytuowany jest w dolnej części, a pod wlotem spalin znajduje się lej zsypany (3), ponadto ponad wlotem spalin (2), umieszczone są dysze dwustrumieniowe (4) do rozpylania ścieków i roztworów wodnych na bardzo drobne krople, które połączone są rurociągiem ze źródłem sprężonego powietrza (7) oraz ze zbiornikiem (5) ścieków lub roztworów wodnych, poprzez pompę (6) i zawór regulacyjny (8), przy czym w górnej części reaktora (1), poniżej wylotu spalin z reaktora usytuowane są dysze utleniacza (9), połączone rurociągiem ze źródłem sprężonego powietrza (13) oraz ze zbiornikiem lub generatorem utleniacza (10), poprzez pompę (11) i zawór regulacyjny (12).
5. Układ, według zastrz. 4, **znamienny tym**, że dysze dwustrumieniowe (4) do rozpylania ścieków i roztworów wodnych oraz dysze utleniacza (9), zdolne są do rozpylania cząstek mediów na krople nie większe niż 100 μm .
6. Układ, według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zawór regulacyjny (12) połączony jest z układem analizatorów spalin, rejestrujących aktualne stężenia SO_2 i/lub NO_x i sterujący ilością dozowanego utleniacza.

Rysunek

