

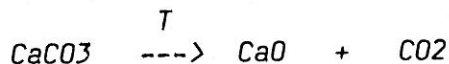
POSKUSI ODŽVEPLOVANJA DIMNIH PLINOV Z ADITIVNO  
METODO V SLOVENSKIH TERMOELEKTRARNAH

mag. Zalika RAJH-ALATIČ, dipl.ing.

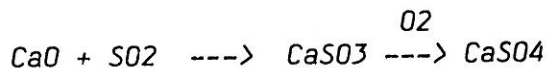
Posledice onesnaženosti zraka so v zadnjih petnajstih letih dosegle tako stopnjo, da je postalo varstvo okolja svetovni problem in izboljšanje stanja ne samo obveznost, ampak pogoj za preživetje. Pokazalo se je, da sta samo razredčevanje dimnih in drugih onesnaženih izhodnih plinov ter zaščita spodnjih zračnih plasti z visokimi dimniki premalo. Edini učinkovit ukrep za trajno zmanjšanje onesnaženosti zraka je zmanjšanje emisije škodljivih snovi. Tega so se člani DSVZE dobro zavedali, zaradi tega so sprejeli odžvepovanje dimnih plinov kot svojo prvenstveno nalogo. Že v naslednjem letu po formiranju DSVZE, to je v letu 1984, smo v okviru DSVZE izvedli prve poskuse odžvepovanja dimnih plinov v ljubljanski toplarni z aditivno metodo čiščenja SO<sub>2</sub> iz dimnih plinov.

1. OPIS ADITIVNE METODE ODŽVEPLOVANJA DIMNIH PLINOV

Osnova čiščenja dimnih plinov z aditivno metodo odžvepovanja je kemijska vezava SO<sub>2</sub> na aditivu. Celoten postopek poteka v več stopnjah. Aditiv, katerega glavni sestavni del je običajno apnenec CaCO<sub>3</sub>, dodajamo v kurišče kotla, kjer pod vplivom visoke temperature razpade:



Nastali CaO med procesom zgorevanja premoga reagira z SO<sub>2</sub> v CaSO<sub>3</sub>, ki se delno oksidira s prebitnim zrakom v sulfat:



Vse reakcije morajo poteči v silno kratkem času ob prehodu skozi kurišče med samim procesom zgorevanja. Nezareagirani aditiv in nastali produkti (zmes  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) se izločajo skupaj s pepelom in žlindro, zato se količina pepela in žlindre ustrezno poveča.

Za poskuse z aditivno metodo odžvepovanja smo se odločili predvsem zato, ker je v primerjavi z ostalimi metodami enostavna in poceni. Tehnološka izvedba ni zahtevna. Potrebno je le nekaj dodatne opreme za dodajanje aditiva. Kot aditiv se največ uporablja apnenčeva moka. Po tujih izkušnjah se lahko z dodajanjem apnenca doseže do 50 % zmanjšanje emisije  $\text{SO}_2$ , kar za popolno čiščenje  $\text{SO}_2$  iz dimnih plinov ne zadostuje. Zaradi enostavne tehnološke izvedbe pa aditivno metodo odžvepovanja dimnih plinov v svetu vendarle uporabljajo, in sicer za različne namene:

- odžvepovanje dimnih plinov v starih obratih, kjer se zaradi iztrošenosti ne splača več uvajati tehnologije popolnega čiščenja dimnih plinov,
- prehodno delno odžvepovanje dimnih plinov do začetka obratovanja čistilnih naprav z večjo učinkovitostjo čiščenja,
- v kombinaciji z drugimi postopki čiščenja, da se poveča stopnja odžvepovanja,
- pri moderni tehnologiji kotlov z vrtilčno plastjo, kjer se lahko veže na aditivu celo več kot 80 % žvepovega dioksida, ker je temperatura zgorevanja nižja, reakcijski čas pa daljši.

## 2. UČINKOVITOST ODŽVEPLOVANJA DIMNIH PLINOV Z ADITIVNO METODO

Na stopnjo vezave SO<sub>2</sub> pri aditivnem postopku vpliva cela vrsta faktorjev:

- vrsta premoga,
- fizikalne in kemijske lastnosti aditiva,
- količina aditiva,
- način dodajanja aditiva,
- temperatura v kurišču,
- konstrukcijske značilnosti in obremenitev kotla.

### 2.1 Vpliv vrste premoga na učinkovitost odžveplovanja dimnih plinov

Izmed naštetih faktorjev, ki vplivajo na učinkovitost odžveplovanja z aditivnim postopkom, ima premog odločilno vlogo. Aditivno odžveplovanje je uporabno samo za premoge z nižjo kalorično vrednostjo, pri katerih se v kurišču ne pojavlja previsoka temperatura. Aktivna snov, ki veže SO<sub>2</sub>, je CaO, ki nastaja pri termičnem razpadu CaCO<sub>3</sub> pri temperaturah, višjih od 825oC. V kuriščih kotlov pa nastopajo še višje temperature, ki negativno vplivajo na vezavo SO<sub>2</sub>. Pri temperaturah nad 1100oC postaja tudi CaO manj reaktiven, ker se na površini začne proces nataljevanja. Ta proces še poveča visoka vsebnost silikatov v nekaterih naših premogih. Začnejo se tvoriti zemljoalkalijski alumosilikati, ki imajo steklast značaj, površino zalijejo in s tem zmanjšajo aktivni del površine CaO. Optimalna temperatura za aditivno odžveplovanje z apnencem je zaradi tega temperatura okrog 850oC.

Velik vpliv ima na učinkovitost aditivnega odžveplovanja tudi vsebnost žvepla v premogu, predvsem pa molsko razmerje med zemljoalkalijskimi kovinami in žveplom, izraženo kot Ca/S. CaCO<sub>3</sub> in karbonati ostalih zemljoalkalijskih kovin,

ki so prisotni v premogu, namreč delujejo na enak način kot aditiv in že sami vežejo del  $\text{SO}_2$ . Zaradi tega je učinek aditiva seveda manjši. Molska razmerja Ca/S pri premogih iz Titovega Velenja in Trbovelj ne presegajo vrednosti 2, zato je odžvepovanje z aditivnim postopkom lahko uspešno, ker pri ustrezni izvedbi lahko zmanjšamo emisijo  $\text{SO}_2$ . Pri nekaterih premogih, na primer iz Kosova, aditivno odžvepovanje sploh ne bi učinkovalo, ker že zemljoalkalijske spojine iz premoga vežejo večji del  $\text{SO}_2$ .

## 2.2 Aditivi

Pri aditivnem odžvepovanju se v večini primerov uporablja apnenec, ker je najcenejši in nastopa kot odpadek v kamnolomih in jalovina pri proizvodnji apna. Navadno vsebuje apnenec tudi nekaj  $\text{MgCO}_3$ , ki reagira podobno kot  $\text{CaCO}_3$ , vendar je manj reaktiven. Najbolj reaktiven je kot aditiv natrijev karbonat ali bikarbonat, ki poveča stopnjo vezave  $\text{SO}_2$ , vendar je za redno uporabo predrag, pa tudi dodatne težave povzroči na odlagališčih pepela zaradi zelo alkalnih izcednih vod. Tudi apno kot  $\text{Ca(OH)}_2$  je dober aditiv, vendar je dražji kot apnenec. Pri naših poskusih smo uporabljali samo aditive na osnovi apnenca, podrobnejši podatki o uporabljenih aditivih pa so podani v tabelah 1, 3, 5 in 6.

Kot je bilo že omenjeno, lahko pri aditivnem odžvepovanju z apnencem pri optimalno vodenem procesu dosežemo do 50 % zmanjšanje emisije  $\text{SO}_2$  v dimnih plinih. Apnenčeva moka mora biti drobno zmleta, večina delcev naj bo manjših od 50 mikrometrov. Količina aditiva tudi vpliva na stopnjo vezave  $\text{SO}_2$ , vendar dodajati več kot 10 % aditiva na maso premoga ni več smiselno. Emisija  $\text{SO}_2$  se kljub tako velikemu dodatku apnenca ne manjša več v zadostni meri, zelo pa se poveča množina pepela in žlindre. Prevelik dodatek aditiva lahko povzroči tudi druge tehnične težave in negativno vpliva na zgorevanje, zaradi povečane abrazije pa bi se zmanjšala tudi življenjska doba kotlov.

Dodajanje aditiva je lahko izvedeno na različne načine. Ponekod mešajo aditiv že med premog, da se potem še skupaj zmelje in dobro premeša, vendar je s tem izpostavljen najvišjim temperaturam v kurišču. Aditiv uvajajo tudi skupaj s sekundarnim zrakom ali direktno v kurišče. Pri vseh variantah je pomembno, da so delci aditiva v kurišču čim bolj enakomerno razporejeni med premogovim prahom, da je omogočen čim boljši kontakt med SO<sub>2</sub> in nastalim CaO, kar poveča reakcijski čas. Reakcijski čas določajo tudi drugi pogoji v kotlu, pa tudi obremenitev kotla, ki v veliki meri določa razmere v kurišču, kot na primer hitrosti in temperaturo in s tem tudi posredno vpliva na stopnjo odžvepovanja.

### 3. POSKUSI ODŽVEPLOVANJA DIMNIH PLINOV V TE-TO LJUBLJANA

V TE-TO Ljubljana smo izvedli prve poskuse odžvepovanja, in sicer v oktobru 1984. Za poskuse smo izbrali blok I z maksimalno proizvodnjo 180 t pare na uro. Poskuse odžvepovanja smo planirali tako, da bi pridobili čim več uporabnih podatkov, potrebnih za analizo rezultatov in poteka odžvepovanja. V dnevih trajanja poskusov smo zato spremljali obratovanje kotla (proizvodnjo pare, temperaturo v kurišču) in jemali urne vzorce premoga, pepela, žindre in vode za gašenje žindre. Vse vzorce je nato analiziral laboratorij REK Edvarda Kardelja v Trbovljah in poleg osnovnih karakteristik (kurilnost, gorljive snovi, vlaga in drugo) določil vsebnost žvepla in zemljoalkalijskih spojin. Spremljali smo tudi emisijske koncentracije SO<sub>2</sub> v dimnih plinih, in sicer s klasično absorpcijsko metodo (KIBK), in avtomatskim merilnikom za emisijske koncentracije SO<sub>2</sub> FSA 190 firme Meloy (HMZ).

Pri poskusih odžvepovanja dimnih plinov v TE-TOL smo uporabili 3 vrste aditivov:

1. Dolomit - dolomitni pesek iz kamnoloma
2. Kalcit - odpadni produkt dekalcinacije pri pripravi kotlovske vode
3. Nepeka - odpadek pri proizvodnji apna

Podatki o osnovni sestavi aditivov so podani v tabeli 1.

TABELA 1:

OSNOVNI SESTAV ADITIVOV PRI POSKUSIH V TE-TOL

	Dolomit	Kalcit	Nepeka
CaCO <sub>3</sub> %	37,5	97	58
MgCO <sub>3</sub> %	39,5	1	2,5
CaO %	-	-	27
ostalo%	23	2	12,5

Aditiv smo dodajali ročno na transportni trak za premog pred mletjem. Količino aditiva smo v posameznih primerih spreminjali, in sicer od 3,1 do 10,2 % aditiva na maso pokurjenega premoga. Izvedli smo več poskusov z vsakim aditivom. V tabeli 2 so zbrani podatki o poteku najbolj značilnih poskusov, ki so potekali pri enaki obremenitvi kotla (150 t pare na uro), temperatura v kurišču pa se je gibala med 1225 in 1160oC. V TE-TOL kurijo različne vrste premogov. Kakovost premogov se lahko zelo spreminja, prav tako tudi vsebnost žvepla v premogu in s tem tudi emisijske koncentracije SO<sub>2</sub> v dimnih plinih.

TABELA 2:

## GLAVNI PODATKI O POTEKU POSKUSOV V TE-TOL

Aditiv	dodatek aditiva na maso premoga %	skupno S v premogu	skupno mol.razm. Ca/S	emisijski koef. %
Dolomit	5,8	1,82	1,58	75
Dolomit	5,1	0,73	2,45	67
Dolomit	9,2	0,73	4,38	70
Kalcit	5,3	1,72	1,70	75
Kalcit	4,6	0,65	2,36	70
Kalcit	10,2	0,65	5,12	67
Nepeka	6,5	1,37	2,39	60
Nepeka	5,5	0,57	3,51	66
Nepeka	8,3	0,57	5,23	56

Zaradi zelo spremenljivih emisijskih koncentracij SO<sub>2</sub> smo rezultate težko obdelali in pri ocenah bolj upoštevali podatke o žveplu, vezanem v pepelu in žlindri.

Po pregledu rezultatov poskusov odžveplovanja dimnih plinov, ki smo jih izvedli v TE-TOL, smo ocenili, da so bili poskusi uspešni. Kot najbolj učinkovit aditiv se je pokazala nepeka. Zmanjšanje emisije SO<sub>2</sub> v dimnih plinih sicer ni bilo veliko, stopnja vezanega SO<sub>2</sub> se je gibala med 17 in 25%, vendar smo dobili množico dragocenih podatkov in izkušnje, ki smo jih s pridom uporabili pri naslednjih poskusih.

#### 4. POSKUSI ODŽVEPLOVANJA DIMNIH PLINOV V TE TRBOVLJE

V TE Trbovlje smo izvedli poskuse odžveplovanja dimnih plinov z aditivno metodo decembra 1985. Ti poskusi v TET so sledili prvim poskusom, izvedenim oktobra 1984 v TE-TOL.

Kot aditiv smo uporabili mleto apnenčevo moko iz kamnoloma Zidani most. Sestav uporabljenega aditiva je podan v tabeli 3.

TABELA 3:

#### ANALIZA ADITIVA IZ ZIDANEGA MOSTA

	fina frakcija	groba frakcija
CaO (CaCO <sub>3</sub> ) %	54,4	54,33
MgO %	0,34	0,42
SiO <sub>2</sub> %	0,98	0,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,64	0,88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,03	0,02
SO <sub>3</sub> %	0,54	0,56
žarotguba %	43,06	43,12

Apnenčevo moko smo dodajali ročno v kanal za dovod zgorevalnega zraka na bloku 4. Izvedli smo 3 poskuse z različno količino aditiva, kot je prikazano v tabeli 4.



TABELA 4:

## POSKUSI ODŽVEPLOVANJA V TET

Poskus	dodatek aditiva t/h	znižanje polurnih emisijskih koncentracij SO <sub>2</sub> %
1	6,6	10
2	13,2	29
3	5,3	16

Poskuse odžveplovanja smo spremljali z meritvami emisijskih koncentracij SO<sub>2</sub>, ki smo jih neprekinjeno merili z avtomatskim merilnikom Meloy FSA 190. V času poskusov smo jemali polurne vzorce premoga, polurne vzorce fine in grobe frakcije elektrofilterskega pepela in žlindre za nadaljnje analize, ki jih je izvedel laboratorij REK Edvarda Kardelja Trbovlje.

## Osnovne ugotovitve poskusov v TET

Analiza rezultatov je pokazala, da je potekalo odžveplovanje kljub pomankljivemu ročnemu dodajanju aditiva v pričakovanih mejah. Poprečne polurne koncentracije SO<sub>2</sub> v dimnih plinih so se med odžveplovanjem znižale od 10 do 29 %, kratkotrajne koncentracije SO<sub>2</sub> pa tudi za 45 %. V priloženem diagramu je prikazan potek 1. poskusa odžveplovanja. Analize vzorcev pepela so pokazale, da so glavni del SO<sub>2</sub> vezali najfinejši delci, ker se je v času dodajanja aditiva močno povečala količina žvepla v finem elektrofilterskem pepelu, v primeru poskusa 2 celo za 91 %.

Vsebnost žvepla v grobi frakciji pepela in v žlindri se zelo malo spreminja. Med odžvepovanjem je ostala praktično na enakem nivoju. Iz rezultatov vseh treh poskusov lahko sklepamo, da je za stopnjo vezanega SO<sub>2</sub> velikost delcev aditiva izredno pomembna, v določenih mejah celo bolj kot množina aditiva.

#### 5. POSKUSI ODŽVEPLOVANJA DIMNIH PLINOV V TE ŠOŠTANJ

Z aditivno metodo smo v TE Šoštanj odžveplovali dimne pline v aprilu 1986 na bloku 5, moči 345 MW, in v oktobru 1986 na drugem kotlu tretjega bloka, moči 75 MW. Poskusi v TEŠ so bili tako pripravljene, da bi pridobili čim več uporabnih podatkov za izvedbo kontinuiranega odžvepovanja dimnih plinov z aditivno metodo na blokih 1-3, kjer razmere dopuščajo takojšnjo uvedbo rednega obratovanja aditivnega odžvepovanja.

Aditiv smo dozirali iz pripravljenega silosa pnevmatsko, vpihovali smo ga neposredno v kurišče. Preizkusili smo 3 vrste aditiva, in sicer:

- mleto apnenčevo moko iz kamnoloma Zidani most,
- apnenčevo moko iz vrečastih filtrov iz kamnoloma Pirešica,
- žgano apno iz IGM Zagorja.

Sestav aditivov je podan v tabeli 5, sejalna analiza pa v tabeli 6.

TABELA 5:

## ANALIZA ADITIVOV

		apn. moka PIREŠICA	apn. moka ZIDANI MOST	apno ZAGORJE
SiO <sub>2</sub>	%	2,38	0,67	2,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	1,16	1,43	1,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,29	0,25	0,41
CaO	%	47,24	53,40	79,59
MgO	%	5,08	0,64	1,29
SO <sub>3</sub>	%	0,34	0,37	0,57
žaroizg.	%	42,61	42,62	12,77
vlaga	%	0,20	0,22	0,03

TABELA 6:

## SEJALNA ANALIZA ADITIVOV

	apn. moka PIREŠICA %	apn. moka ZIDANI MOST %	apno ZAGORJE %
+ 500 mikronov	0,09	0,01	0,84
500-400 "	0,09	0,03	0,63
400-315 "	0,10	0,05	0,44
315-200 "	0,84	7,35	4,36
- 200 "	98,88	92,56	93,73

V času poskusov odžvepovanja smo spremljali obremenitev kotla in temperature kurišča, jemali in pripravljali vzorce premoga, pepela in žlindre za nadaljnje analize, ki jih je izvršil laboratorij REK EK Trbovlje. Ker smo pri vseh prejšnjih poskusih imeli velike težave z meritvami emisijskih koncentracij SO<sub>2</sub>, smo pri zadnjih poskusih odžvepovanja v oktobru 1986 uporabili merilno opremo Monitor Labs, ki meri emisijske koncentracije ob primerni razredčitvi z merilniki za imisijske meritve in se s tem izogne velikim pomanjkljivostim, ki običajno nastopajo pri izokinetičnem zajemu vzorcev dimnih plinov. Vzporedno smo merili emisijske koncentracije SO<sub>2</sub> z merilnikom Meloy FSA

190 in obratnim IR merilnikom SO<sub>2</sub> iz bloka 5. Pri tem smo ugotovili, da so se meritve z opremo Monitor Labs in Meloyevim merilnikom dobro ujemale. V času poskusov odžvepovanja smo spremljali tudi vrednosti O<sub>2</sub> in koncentracije trdnih delcev v dimnih plinih.

#### Rezultati poskusov odžvepovanja dimnih plinov v TEŠ

S poskusi odžvepovanja dimnih plinov z aditivnim postopkom v TEŠ smo dobili zadovoljive rezultate. Aditivno odžvepovanje je potekalo učinkovito posebno na bloku 5, kjer so se poprečne polurne emisijske koncentracije SO<sub>2</sub> v času dodajanja apnenčeve moke znižale do 36 %. Poskusi odžvepovanja na bloku 3 so bili manj uspešni. Emisijske koncentracije SO<sub>2</sub> so se med odžvepovanjem znižale od 10 - 30 %. Glavni razlog za manj uspešno odžvepovanje na bloku 3 so težave, ki so se pojavile pri dodajanju aditivov. Ker bi se lahko zamašile dovodne cevi za aditiv, smo morali dodajanje aditiva večkrat prekiniti, zato nam ni uspelo vzpostaviti ugodnih pogojev odžvepovanja.

Kot smo že omenili, smo preizkusili 3 različne aditive, vendar med njimi nismo opazili nobene posebne razlike. Dodajali smo 4 - 8 % aditiva na maso pokurjenega premoga pri polni obremenitvi kotla, vendar se niso pojavile nobene motnje pri obratovanju kotla, pa tudi pri delovanju elektrofiltrov ni bilo opaziti sprememb. Meritve emisijskih koncentracij SO<sub>2</sub> so pokazale, da se emisijske koncentracije SO<sub>2</sub> lahko zelo spreminjajo. Izmerili smo koncentracije med 5 in 8 g SO<sub>2</sub> na m<sup>3</sup> dimnih plinov, kar je sorazmerno visoko. Priloženi diagram prikazuje potek poskusa odžvepovanja na bloku 5. Analize vzorcev premoga, pepela in žlindre so potrdile ugotovitve poskusov iz TET, da se glavni del SO<sub>2</sub> veže na najfinejših delcih pepela, ki vsebuje tudi ostanke aditiva. Grobe frakcije pepela (pred grelnikom zraka) in žlindra vsebujejo praktično konstantno množino žvepla, zato pri naslednjih poskusih ni več potrebno analizirati takega števila vzorcev kot doslej. Za analizo grobega pepela in žlindre zadostujeta le vzorca med odžvepovanjem in v času izven dodajanja aditiva.

## 6. ZAKLJUČEK

Poskusi odžvepovanja dimnih plinov z aditivno metodo, ki smo jih izvedli v ljubljanski toplarni in termoelektrarnah Trbovlje in Šoštanj, so nam dokazali, da je tudi v naših razmerah, z našimi premogi, smiselno uporabljati aditivno metodo odžvepovanja. To pomeni, da bi lahko tudi pri nas tako kot v svetu zaradi enostavne izvedbe z aditivnim postopkom delno odžveplovali dimne pline v starih obratih, kjer se zaradi iztrošenosti ne splača uvajati popolnega čiščenja, in na ostalih blokih v prehodnem obdobju, do začetka obratovanja čistilnih naprav z večjo učinkovitostjo čiščenja.

Pri poskusih odžvepovanja smo dosegli od 10 do 36 % vezavo  $SO_2$  oziroma znižanje emisijskih koncentracij  $SO_2$  v zelo preprostih, improviziranih pogojih, zato lahko pričakujemo v tehnični izvedbi boljše rezultate. Ker ima aditivna metoda odžvepovanja v tehnologiji kotlov z vrtinčno plastjo še velike perspektive, bi morali s poskusi še nadaljevati.

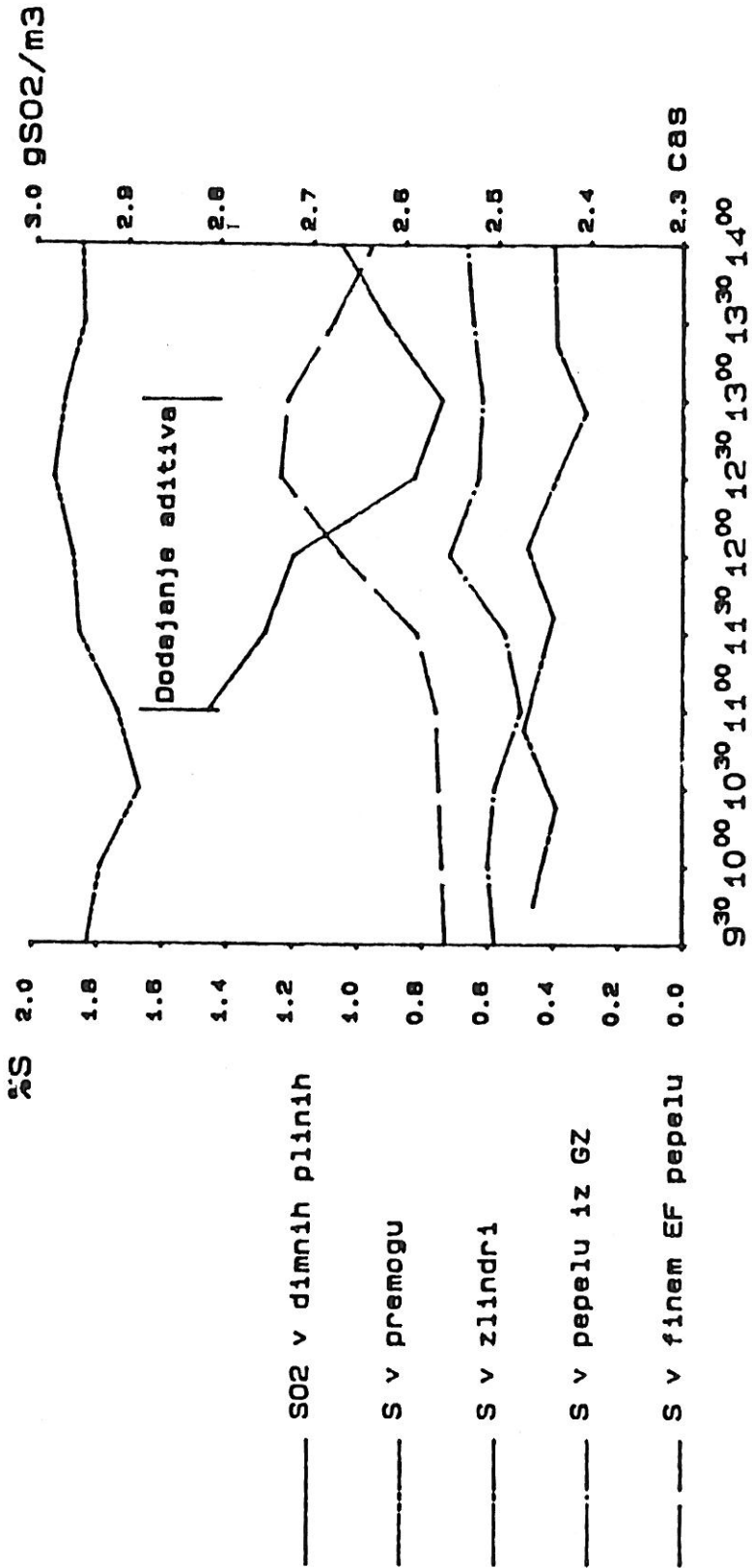
Zavedati se moramo, da delno odžvepovanje z aditivno metodo pri kotlih s tehnologijo zgorevanja v letu ni dokončna rešitev. Zaradi kritične onesnaženosti zraka in velikih posledic, že povsod vidnih, pa bi tudi takojšnje delno zmanjšanje emisije  $SO_2$  predstavljalo velik prispevek k izboljšanju stanja.

## VIRI

1. OECD materiali
2. DSVZE: Odžveplovalni poskusi z aditivno metodo v Toplarni Ljubljana, Elektroinštitut "Milan Vidmar", Ljubljana 1984.
3. Paradiž B.: Upotrebljivost i optimizacija aditivne metode odšumpuravanja dimnih gasova termoelektrana u Sloveniji. *Zaštita atmosfere*, 13 (2) 47-50, 1985.
4. Rajh-Alatič Z., J. Dermol, F. Slavič: Poskusi odžveplovanja dimnih plinov in meritve emisije SO<sub>2</sub> in NO<sub>x</sub> v TE Šoštanj, 1986.
5. Rajh-Alatič Z., A. Šušteršič, M. Vengust: Poskusi odžveplovanja dimnih plinov in emisijske meritve v TET, Ljubljana 1987.
6. Žuža T.: Prispevek za boljše določanje emisije iz velikih kurišč. REK Edvarda Kardelja, Trbovlje 1984.

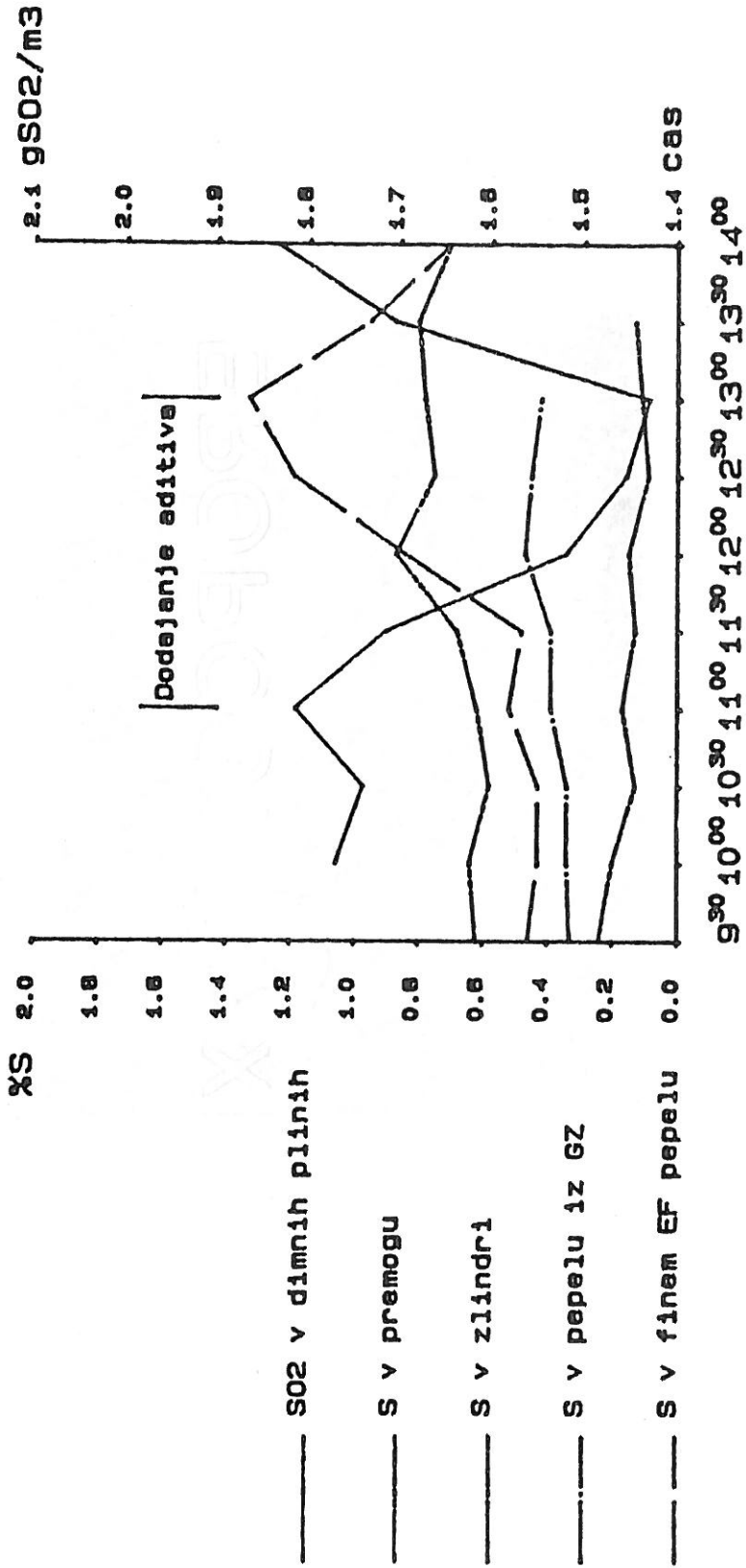
# Odzveplovanje v TE Trbovlje

Poekus 1, 26. 12. 1985



# Odzveplovanje v TE, Sostanj

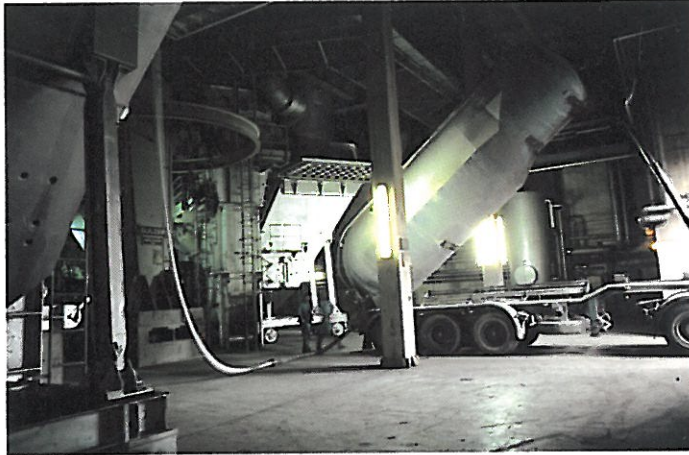
Poskus 1. 11. 4. 1986







Slika A: Začetni poskusi odžveplovanja dimnih plinov  
z ročnim doziranjem aditiva



Slika B in C: Izpopolnjeno pnevmatsko doziranje aditiva