



# **ODSUMPORAVANJE DIMNIH GASOVA U INDUSTRIJI**



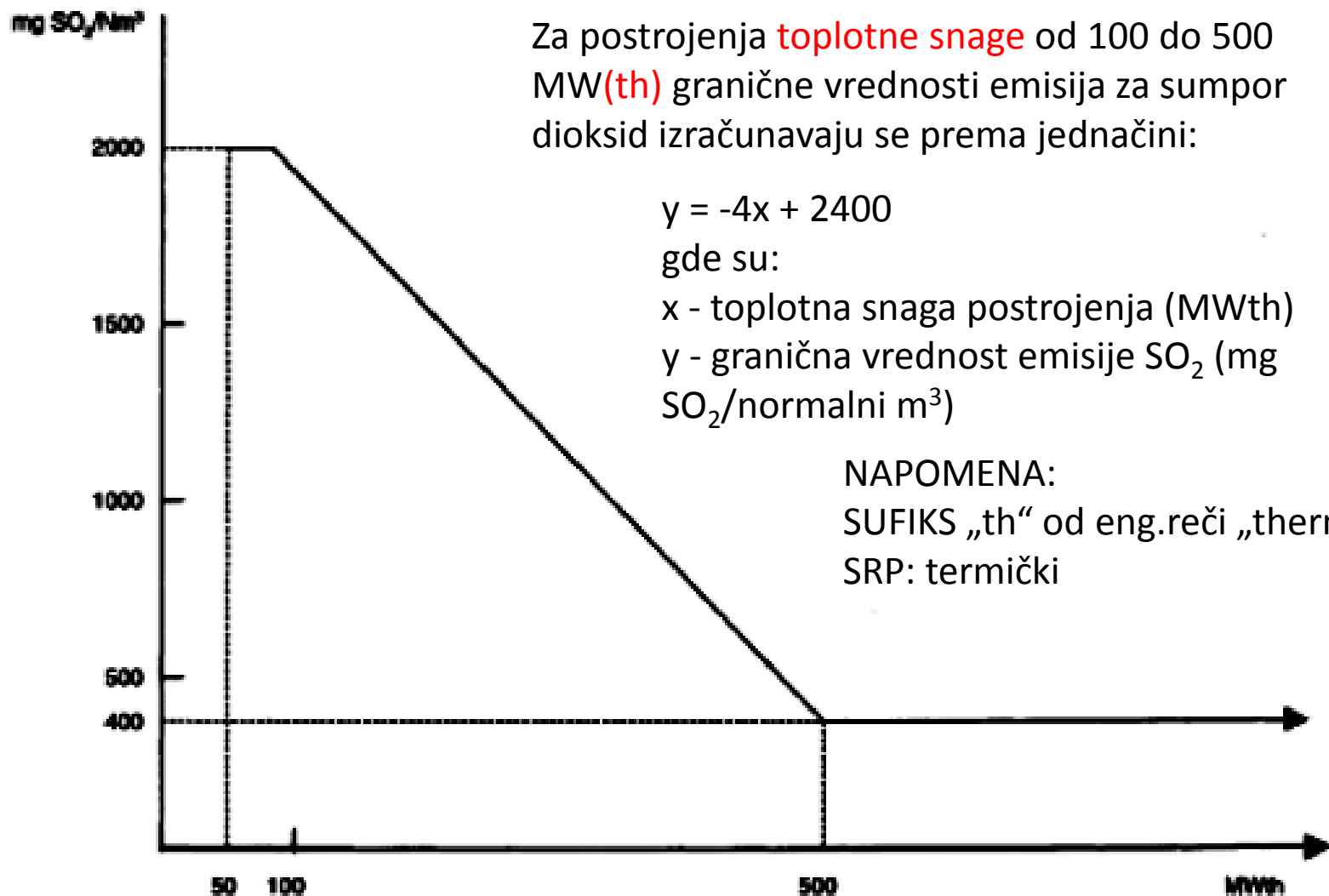
Predmetni profesor Dr Željko Despotović, dipl.el.inž.

# UVOD

- Oksidi sumpora  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  i oksidi azota  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$  su odavno prepoznati kao najčešći i najopasniji gasovi antropogenog porekla sa ozbiljnim negativnim uticajem na ljudsko zdravlje i vegetaciju.
- Najčešće nastaju u procesu sagorevanja uglja, nafte i naftnih derivata.
- Pri sagorevanju goriva koje sadrži sumpor, kao dominantan proizvod njegove oksidacije nastaje sumpor-dioksid  $\text{SO}_2$ , zatim sumpor-trioksid  $\text{SO}_3$  (u količini od nekoliko procenata stvorenog  $\text{SO}_2$ ), kao i drugi oksidi sumpora, koji nemaju neki veći značaj (pojavljuju se kao međuproizvodi u reakcijama oksidacije).
- Imajući u vidu štetan uticaj sumpornih oksida na čoveka, biljni i životinjski svet, kao i na građevinske objekte od posebnog je interesa da se njihove granične vrednosti emisija (GVE) svedu na prihvatljivu meru, a koja neće biti štetna po okolinu i zdravlje stanovništva.
- U našim uslovima GVE se definišu po nekoliko kriterijuma: (1) da li se radi o postrojenjima na čvrsta, tečna ili gasovita goriva, (2) da li se radi o malim, srednjim ili velikim postrojenjima (u pogledu snage), (3) da li se radi o starim ili novim postrojenjima (koja se iznova grade)
- U Republici Srbiji je od važnosti: **UREDBA O GRANIČNIM VREDNOSTIMA EMISIJA ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA U VAZDUHU IZ POSTROJENJA ZA SAGOREVANJE** ("Sl. glasnik RS", br. 6/2016)
  - a) Prilog 1-Deo I ove UREDBE se odnosi na „Granične vrednosti za sumpor-dioksid ( $\text{SO}_2$ )“ za stara postrojenja velike snage
  - b) Poglavlje V ove UREDBE se odnosi na GVE za nova postrojenja velike snage

## GVE za postrojenja na čvrsta goriva (stara postrojenja)

GVE za sumpor dioksid izražene u  $[\text{mg}/\text{normalni m}^3]$  (udeo  $\text{O}_2$  6%) koje se primenjuju na stara postrojenja velike snage, date su na grafikonu:



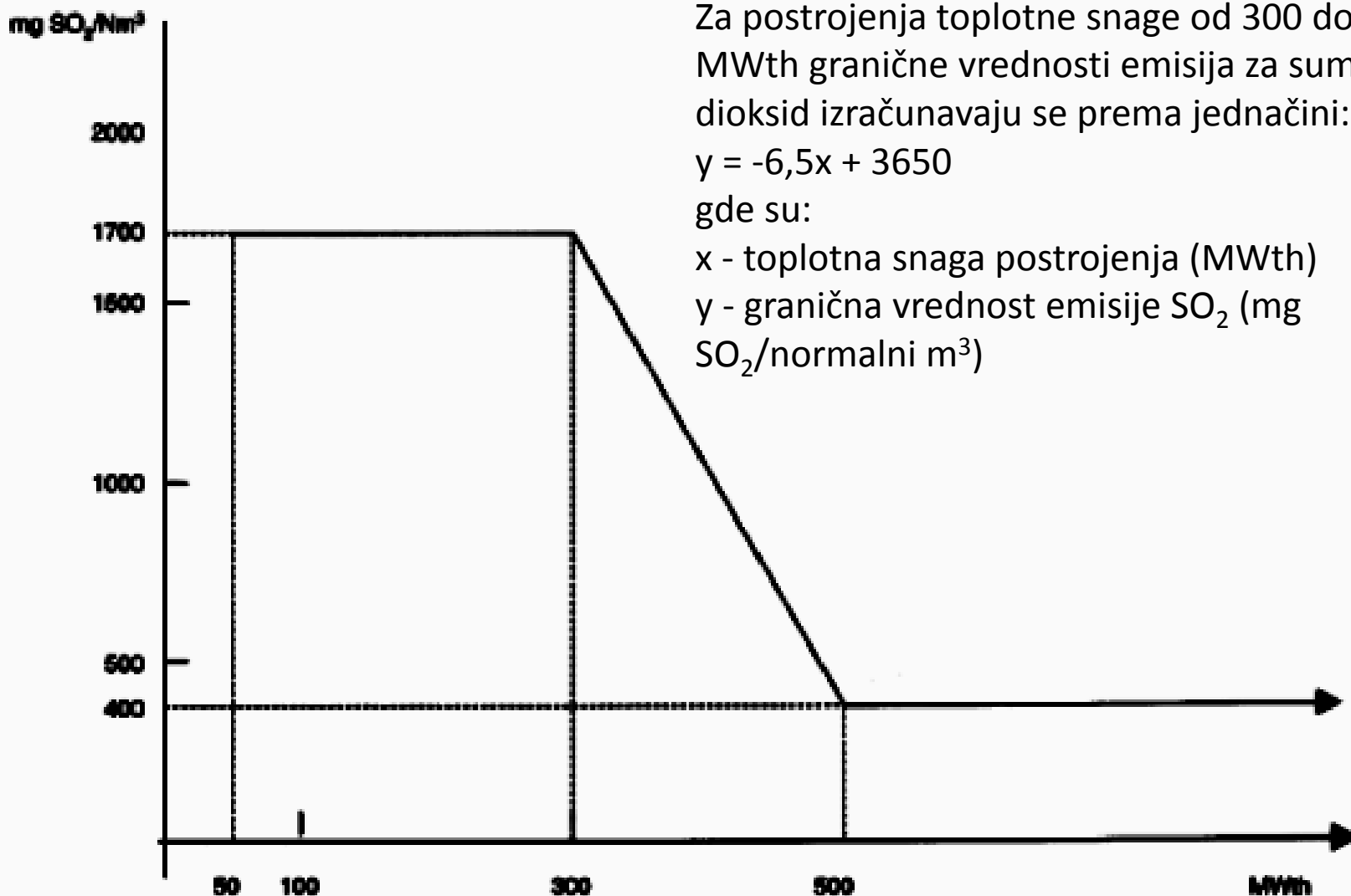
**Napomena za postrojenja na čvrsta goriva:** Ako se prethodno navedene granične vrednosti emisija ne mogu postići zbog specifičnosti karakteristika goriva (na primer ugalj lošijeg kvaliteta i sl.), moraju se postići sledeći stepen odsumporavanja:

- od najmanje 60% u postrojenjima sa toplotnom snagom od 100 MWth ili manjom,
- 75% za postrojenja sa toplotnom snagom većom od 100 MWth i manjom ili jednakom 300 MWth
- 90% za postrojenja sa toplotnom snagom većom od 300 MWth.

Za postrojenja sa toplotnom snagom većom od 500 MWth mora se postići stepen odsumporavanja od najmanje 94%.

## GVE za postrojenja na tečna goriva (stara postrojenja)

**GVE** za sumpor dioksid izražene u **[mg/normalni m<sup>3</sup>]** (udeo O<sub>2</sub> 3%) koje se primenjuju na stara postrojenja velike snage, date su na grafikonu:



Za postrojenja toplotne snage od 300 do 500 MWth granične vrednosti emisija za sumpor dioksid izračunavaju se prema jednačini:

$$y = -6,5x + 3650$$

gde su:

x - toplotna snaga postrojenja (MWth)

y - granična vrednost emisije SO<sub>2</sub> (mg SO<sub>2</sub>/normalni m<sup>3</sup>)

## GVE za postrojenja na gasovita goriva (stara postrojenja)

**GVE** za sumpor dioksid izražene u **[mg/normalni m<sup>3</sup>]** (udeo O<sub>2</sub> 3%) koje se primenjuju na stara postrojenja velike snage, date su u sledećoj tabeli:

Vrsta goriva	Granična vrednost emisije (mg/normalni m <sup>3</sup> )
gasovita goriva generalno	35
tečni naftni gas	5
gasovi niske toplotne moći iz procesa gasifikacije rafinerijskih ostataka, gas iz koksnihi peći, gas iz visokih peći	800
gas iz procesa gasifikacije uglja	(1)

*(1) vrednost će biti naknadno utvrđena*

# GRANIČNE VREDNOSTI EMISIJA SUMPOR DIOKSIDA (SO<sub>2</sub>), ZA NOVA VELIKA POSTROJENJA ZA SAGOREVANJE

Granične vrednosti emisije (GVE) izračunavaju se pri temperaturi od 273.15 K, pritisku od 101.3 kPa i nakon korekcije na sadržaj vodene pare u otpadnim gasovima i pri udelu kiseonika od 6% za čvrsta goriva, 3% za postrojenja za sagorevanje, osim gasnih turbina i gasnih motora koja koriste tečno i gasovito gorivo i 15% za gasne turbine i gasne motore.

U slučaju gasne turbine sa kombinovanim ciklusom sa dodatim plamenikom, udeo kiseonika može odrediti nadležni organ, vodeći računa o karakteristikama predmetnog postrojenja.

**GVE** za sumpor dioksid izražene u **[mg/normalni m<sup>3</sup>]** koje se primenjuju na postrojenja za sagorevanje koja koriste čvrsta ili tečna goriva, osim gasnih turbina i gasnih motora, date su u sledećoj tabeli:

<b>Ukupna toplotna snaga (MWth)</b>	<b>Ugalj i lignit i druga čvrsta goriva</b>	<b>Biomasa</b>	<b>Treset</b>	<b>Tečna goriva</b>
50-100	400	200	300	350
100-300	200	200	300 250 u slučaju sagorevanja u fluidizovanom sloju	200
> 300	150 200 u slučaju sagorevanja u cirkulacionom fluidizovanom sloju ili fluidizovanom sloju pod pritiskom	150	150 200 u slučaju sagorevanja u fluidizovanom sloju	150



**GVE** za sumpor dioksid izražene u **[mg/normalni m<sup>3</sup> ]** koje se primenjuju na postrojenja za sagorevanje koja koriste gasovita goriva, osim gasnih turbina i gasnih motora, date su u sledećoj tabeli:

Vrsta goriva	Granična vrednost emisije [mg/normalni m <sup>3</sup> ]
gasovita goriva generalno	35
tečni naftni gas	5
niskokalorični gasovi iz koksne peći	400
niskokalorični gasovi iz visoke peći	200

# TEHNIKE ZA SMANJENJE EMISIJA SO<sub>2</sub> u VAZDUHU

Uglavnom se ove tehnike svode na tri grupe:

- (1) Smanjenje emisije SO<sub>2</sub> korišćenjem goriva sa manjim sadržajem sumpora (postupci za smanjenje sumpora u gorivu → tzv. "čišćenje" goriva)
- (2) Primena tehnologija poboljšanog sagorevanja (ovo podrazumeva rekonstrukciju ili zamenu kotlovskog agregata)
- (3) Prečišćavanju dimnih gasova nakon sagorevanja, a pre njihovog ispuštanja u atmosferu.

U okviru ovog predavanja i kursa glavni akcenat je dat na grupi (3)!!!

# POSTUPCI ZA SMANJENJE SO<sub>2</sub> NAKON SAGOREVANJA

Svi postupci za smanjenje emisija sumpor-dioksida nakon sagorevanja se baziraju na fizičkim i(ili) hemijskim reakcijama aktivne materije i oksida sumpora.

Prema kriterijumu dobijenog agregatnog stanja jedinjenja nastalih reakcijom aktivne materije i sumpor-dioksida, postupci za smanjenje SO<sub>2</sub> se mogu podeliti na:

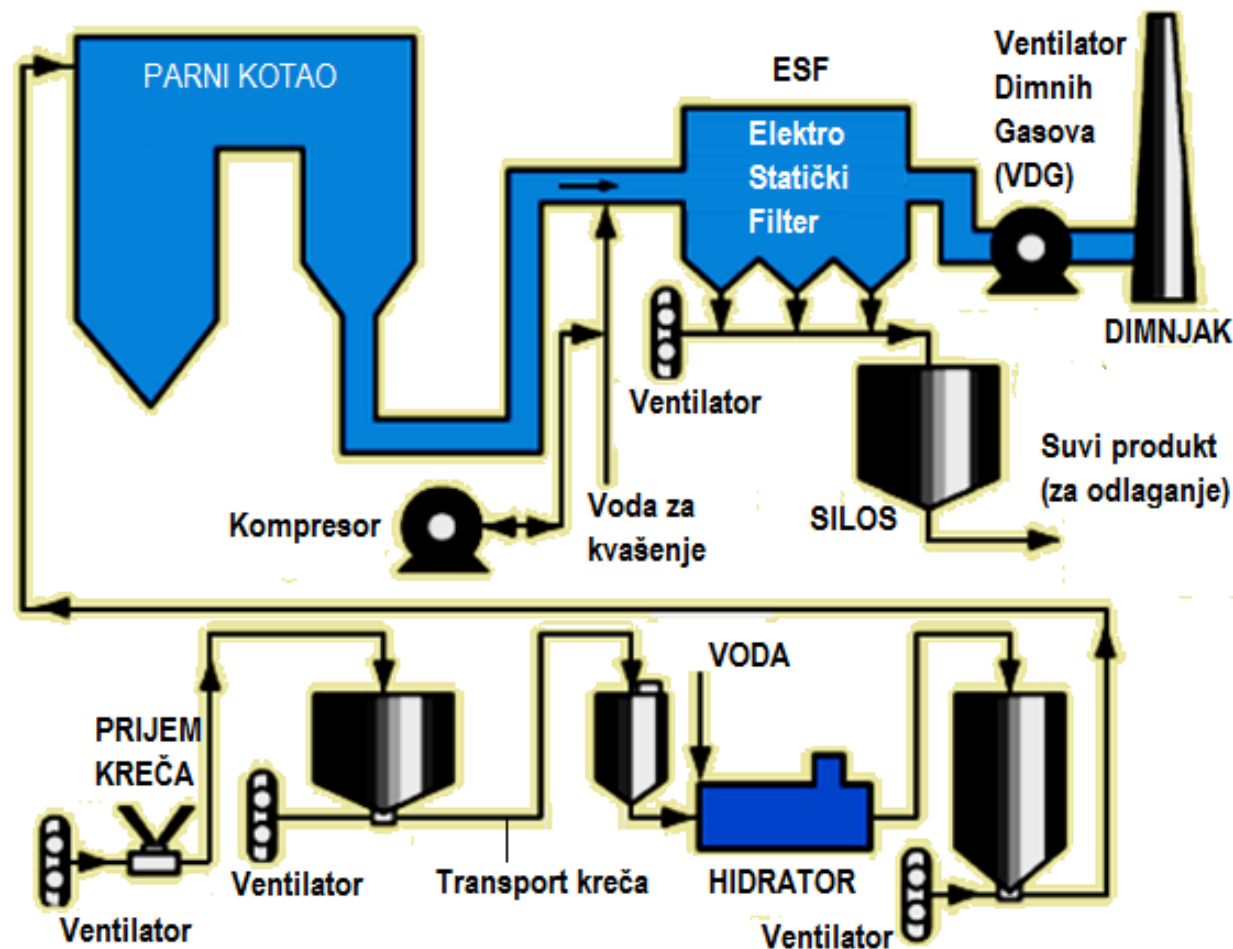
- (1) suve postupke
- (2) mokre postupke
- (3) postupci sa raspršivanjem

Sa aspekta obnavljanja aktivne materije, postupci za smanjenje SO<sub>2</sub> se mogu podeliti na :

- (1) regenerativne
- (2) neregenerativne

# Šema procesa dodavanja suvog sorbenta (hidratirani kreč)

ENG: Dry Sorbent Injection Process - DSIP



Sorbent (kreč) najčešće sastavljen od kalcijum karbonata ( $\text{CaCO}_3$ ), kalcijum oksida ( $\text{CaO}$ ) ili kalcijum hidroksida-  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , od prijema, se pneumatski transportuje u formi fine granulacije iz silosa, prolazi kroz sistem hidratizacije (u hidratoru) i nakon toga se ventilatorom ubrizgava u ložište (parni kotao). Ovo ubrizgavanje se vrši iznad sistema gorionika, čime se efikasno distribuira po celom ložištu. Krajnji proizvod ovog procesa se sastoji od praškastih materijala:

- (1) kalcijum oksida ( $\text{CaO}$ ),
- (2) kalcijum sulfata ( $\text{CaSO}_4$ ) i
- (3) kalcijum hlorida ( $\text{CaCl}_2$ ).

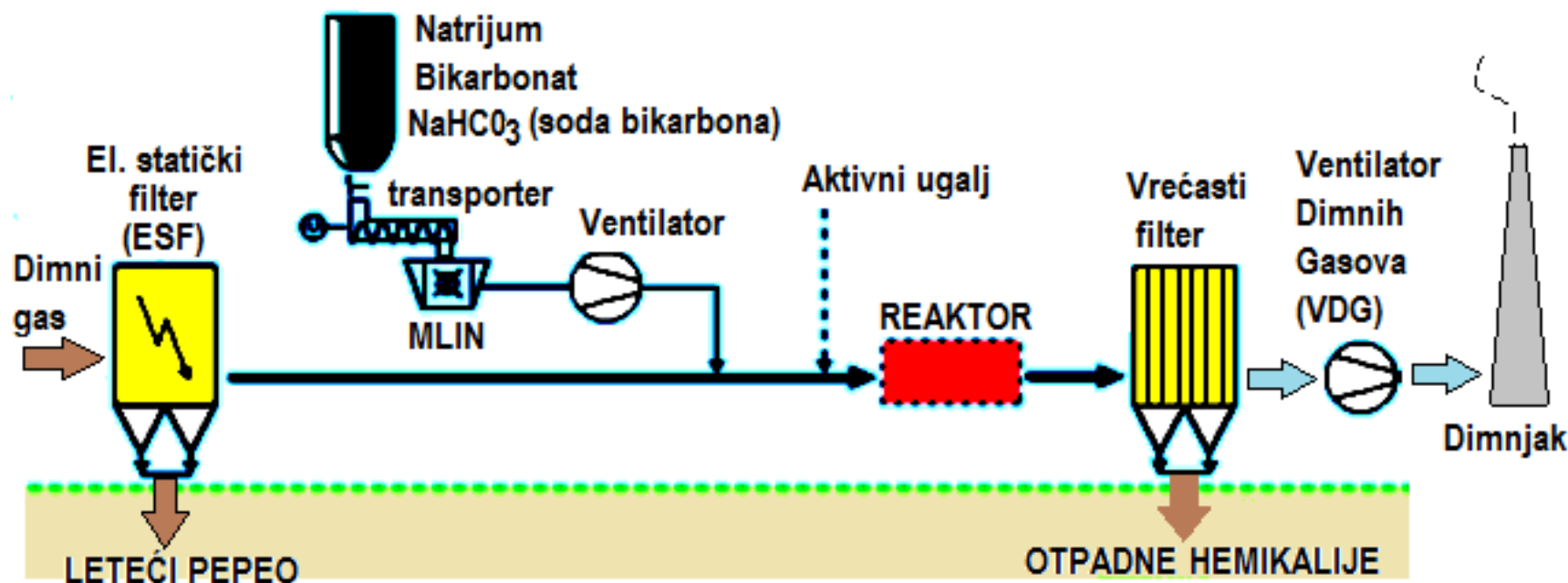
Ovaj praškasti sastav se uklanja se u elektrostatičkom filteru (ESF), zajedno sa letećim pepelom i obično pneumatski transportuje u silos.

Odvojeno skupljanje letećeg pepela i proizvoda reakcije nije moguće. Ova smeša se može nakon vlaženja vodom, odložiti na otvoreno odlagalište. Ovaj način se primenjuje za jedinice manjih snaga (<100MW). Na efikasnost ovog procesa utiču: tip goriva, finoća sorbenta, distribucija sorbenta u dimnom gasu, temperature reakcije i vreme zadržavanja u kotlu.

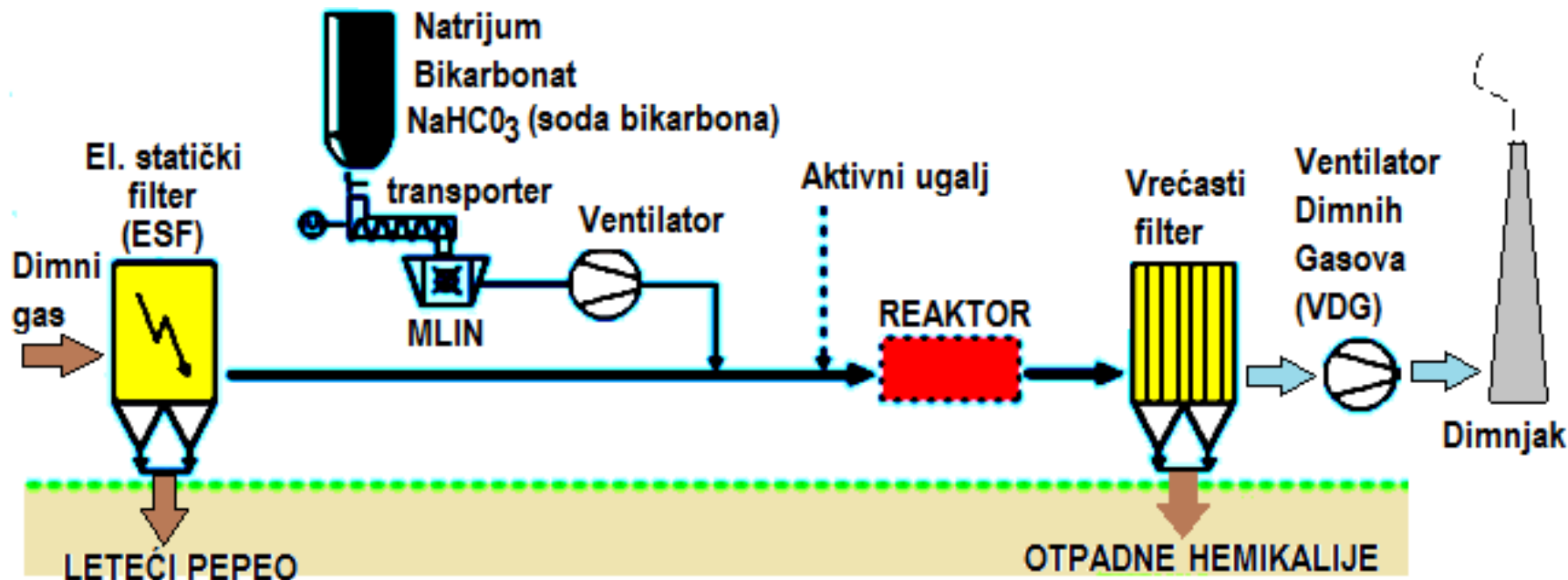
## Hibridni sistem dodavanja suvog sorbenta (natrijum bikarbonata)

*ENG: Hybrid Sorbent Injection Process - HSIP*

- Proces dodavanja suvog sorbenta može imati i modifikaciju u procesu ubrizgavanja hibridnog sorbenta - sekundarnim ubrizgavanjem sorbenta u struju dimnog gasa nakon elektrostatičkog filtera (ESF)
- Tako je ovaj postupak kombinacija ubrizgavanja sorbenta u ložište i sistema ubrizgavanja drugog sorbenta u dimni kanal, sa ciljem da se postigne veća iskoristivost sorbenta i veća eliminacija  $\text{SO}_2$ .
- Pored kreča (za ložište) za drugo ubrizgavanje u kanal, mogu se koristiti i jedinjenja natrijuma (konkretno Natrijum bikarbonat-  $\text{NaHCO}_3$ ).
- Suvi proces sa Na-bikarbonatom, poznat pod komercijalnim nazivom NEUTREC proces, razvijen od strane firme Solvay,

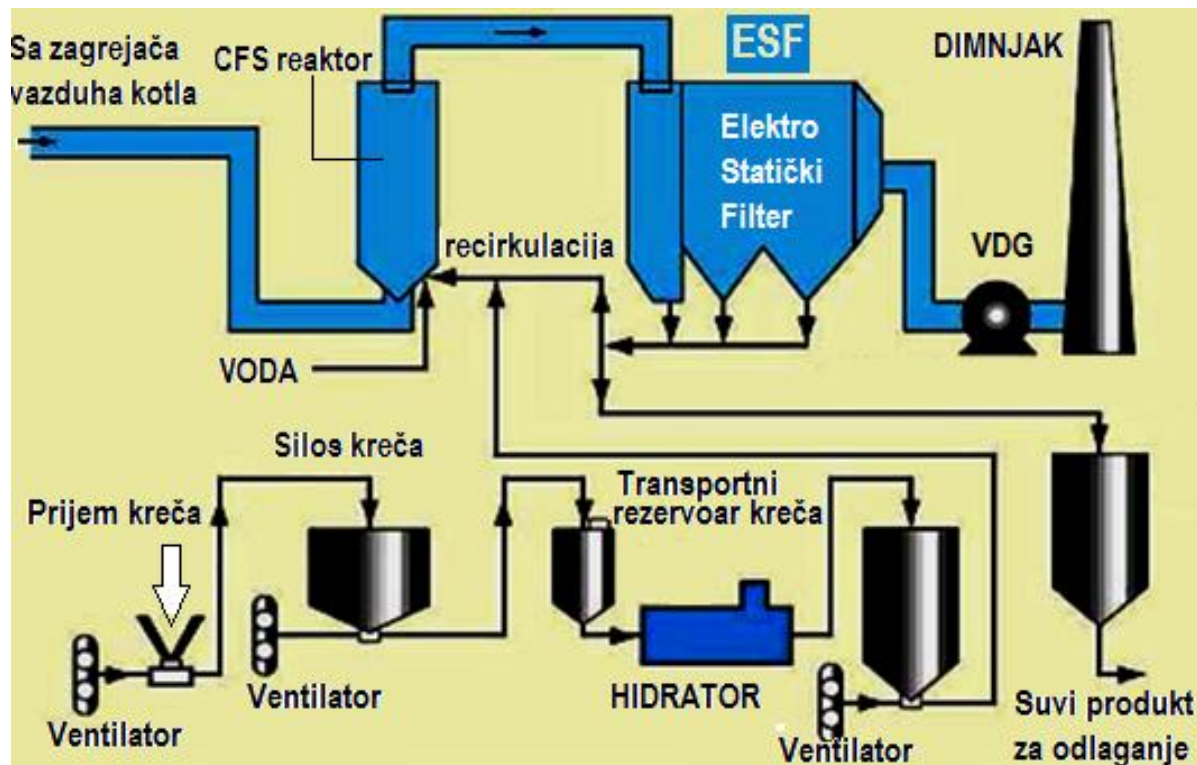


*Hibridni suvi proces sa dodavanjem Na-Bikarbonata*



NEUTREC proces se zasniva na ubrizgavanju suvog fino usitnjenog sorbenta, odnosno natrijum-bikarbonata (sode bikarbene) u dimni gas, koji treba prečistiti. Pri tome se natrijum-bikarbonat skladišti u silosima ili velikim vrećama, zatim se transportuje, melje na optimalnu granulaciju i preko ventilatora ubrizgava u dimne gasove iza ESF. Gasovi su u tački ubrizgavanja na temperaturi  $>130^{\circ}\text{C}$ . Da bi se osiguralo vreme zadržavanja reagensa u gasu koristi se kontaktni reaktor. Zbog visoke reaktivnosti natrijum bikarbonata ( $\text{NaHCO}_3$ ) nije potrebno ubrizgavanje vode, tj. proces može da teče kao potpuno suvi proces. Krajnji proizvodi prečišćavanja dimnog gasa (soli natrijuma i leteći pepeo, u odsustvu ESF) ostaju u vrećastom filteru, sakupljaju se i deponuju u silose ili velike vreće. Prednost NEUTREC procesa je velika efikasnost na relativno visokim temperaturama dimnog gasa, bez potrebe za vodom. Nedostaci su problemi sa odlaganjem nus produkata i visoka cena sorbenta. Glavno područje primene ovog procesa su postrojenja za spaljivanje otpada ( u ovim sistemima se značajno više koristi nego na termoelektranama).

## Šema suvog procesa sa pripremom ; ENG: (Conditioned Dry Process -CDP)



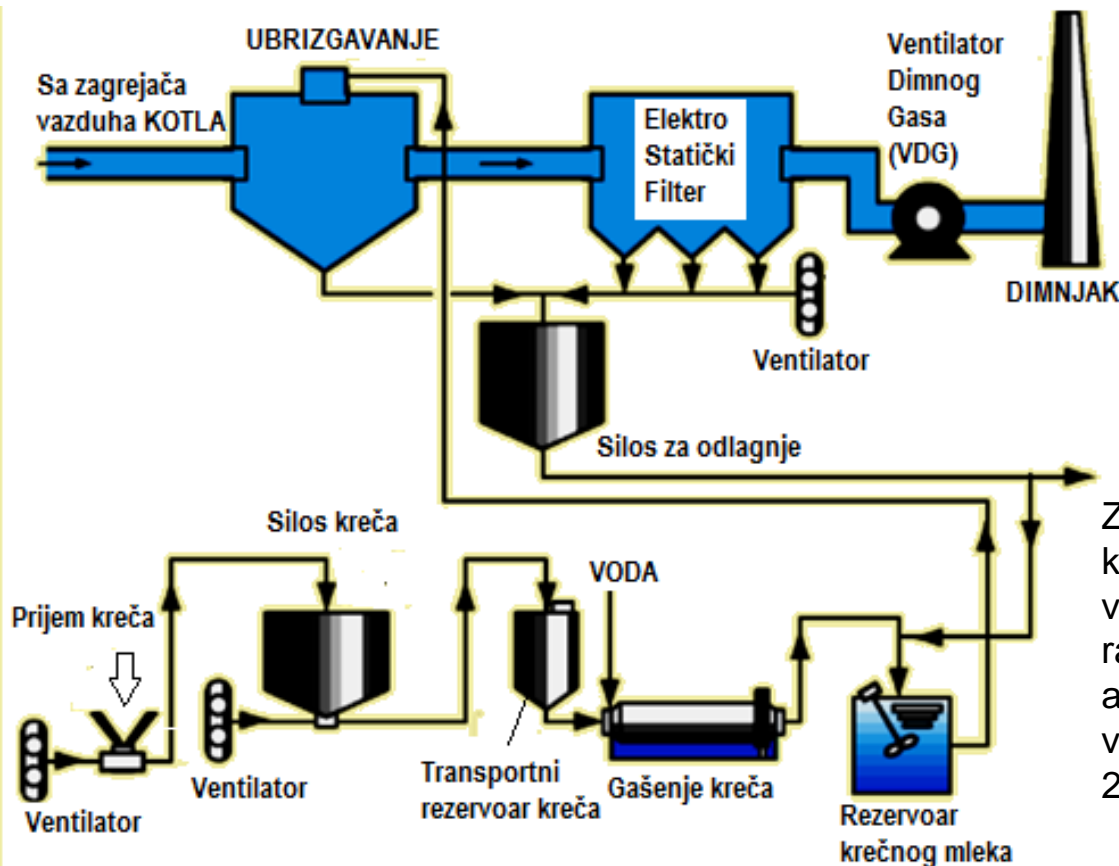
Kod kondicioniranog suvog procesa sa pripremom, sorbent (obično gašeni kreč  $\text{Ca(OH)}_2$ ) dolazi u vidu suvog praška u dodir sa dimnim gasom. Površine čestica sorbenta vežu zagađivače koji se sakupljaju u filteru (najpovoljniji je vrećasti filter). Budući da je izdvajanje kiselih gasova ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ) bolje na niskim temperaturama, dimni gas iz kotla se hladi vodom na oko  $120^\circ\text{C}$  pre ubrizgavanja suvog sorbenta, što redukuje potrošnju sorbenta.

Produkti reakcije se sakupljaju u vrećastom filteru (u nekim slučajevima se koristi elektrostatički filter-ESF). Čisti gas se ispušta kroz dimnjak preko ventilatora dimnih gasova (VDG). Krajnji proizvod je u formi suvog praška, sa stavljenog od raznih soli kalcijuma, ostatka letećeg pepela i nereagovanog kalcijum-hidroksida. Deo ove smeše se može reciklirati, sa ciljem povećanja stepena iskorišćenja kreča. Modifikacija opisanog suvog procesa koristi cirkulizacioni fluidizovani sloj (CFS), kako bi se apsorbovao  $\text{SO}_2$ . Reaktor sa fluidizovanim slojem je postavljen između kotla i filtera. Odvajanje letećeg pepela iz fluidizovanog sloja potrebno je jedino u specifičnim slučajevima (ako je neophodno odvojeno odlaganje letećeg pepela i produkta reakcije). U suprotnom, potreban je samo jedan filter iza CFS reaktora, što je i poželjno, sa aspekta većih prostornih zahteva kombinovanog odvajanja  $\text{SO}_2$  i čestica.

Variranjem količine kreča i koeficijenta recirkulacije dobijene smese, može se postići relativno širok opseg efikasnosti izdvajanja  $\text{SO}_2$ !!!.



# Šema procesa sa raspršivanjem (ENG: Spray Dryer Process – SDP)



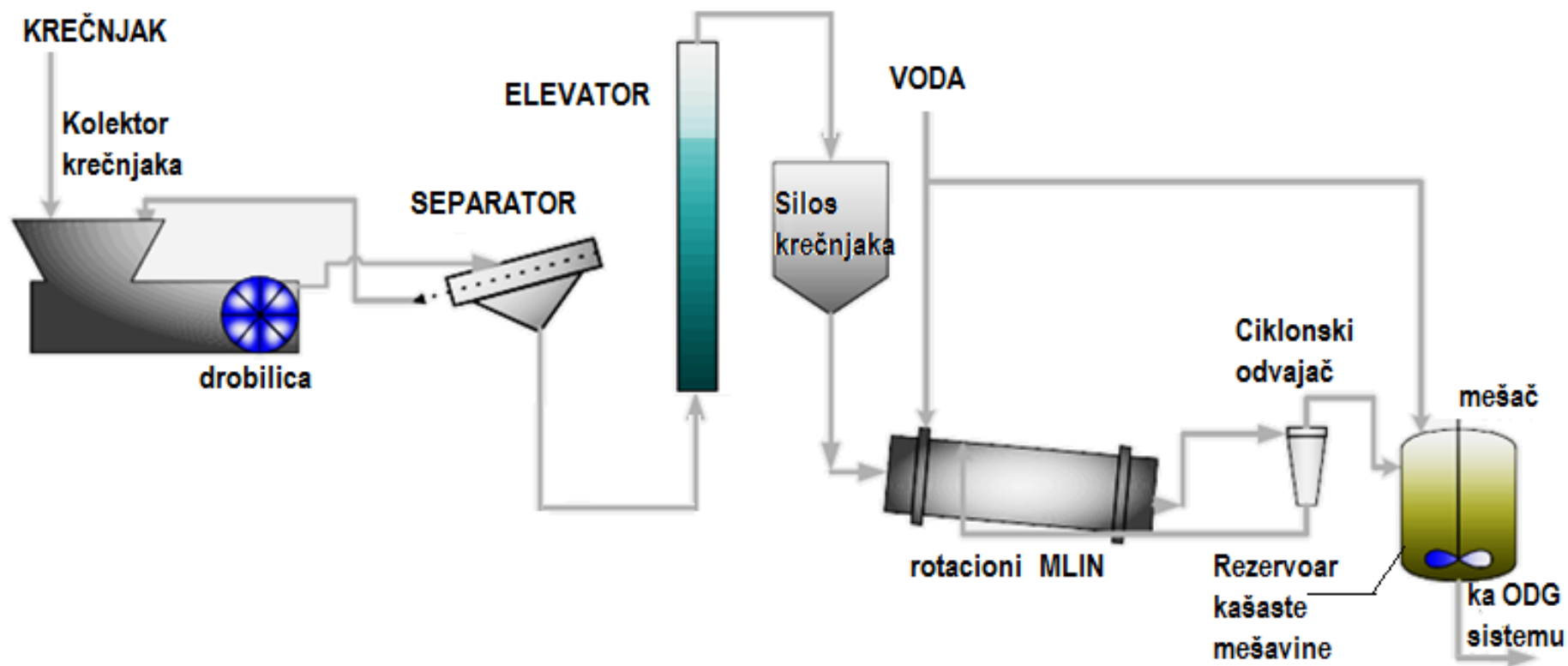
Dimni gas se iz kotla dovodi u apsorber postrojenja za odsumporavanje dimnog gasa (ODG postrojenje). Preko uređaja za raspršivanje, suspenzija sorbenta čija je aktivna komponenta gašenog kreča  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , uvodi se u tok dimnog gasa. Voda iz suspenzije isparava pri čemu se komponente dimnog gasa  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{HCl}$  i  $\text{HF}$  vežu u vidu soli kalcijuma.

Za raspršivanje apsorbujućeg agensa, koriste se ili dvojne mlaznice (za sabijeni vazduh i suspenziju) ili centrifugalni raspršivači. Temperatura reakcije u apsorberu se kontroliše količinom isparene vode, tako da ona ima vrednost oko  $15-20^\circ\text{C}$  iznad tačke rose.

Ovo dovodi do stvaranja suvog produkta (sličnog prašini) mešavine sulfita i sulfata. Ovaj suvi produkt se delimično ispušta kroz levak apsorbera, a delimično transportuje dimnim gasom do vrećastog ili elektrostatičkog filtera, kao što pokazuje slika. Krajnji proizvod, nakupljen u apsorberu i filteru, se pneumatskim i mehaničkim sistemima za prenos, transportuje do silosa za odlagaje (skladištenje). Nakon prolaska kroz filter (ESF ili vrećasti) prečišćeni dimni gas se ispušta kroz dimnjak pomoću ventilatora dimnog gasa (VDG). Suspenzija kreča koja se ubrizgava u apsorber sastoji se od dve komponente: (1) suspenzije kreča, koja se proizvodi gašenjem krečnjaka sa rastvorom vode do sadržaja čvrste materije od oko 20 % i recirkulisano krajnjeg produkta, koji se uzima iz silosa i meša se sa vodom u drugoj slično konfigurisanoj liniji za tretman sa oko 30 % čvrste suspenzije. Ova druga suspenzija čini glavnu komponentu sorbenta i meša se sa suspenzijom kreča u zajedničkom rezervoaru pre ubrizgavanja u apsorber.

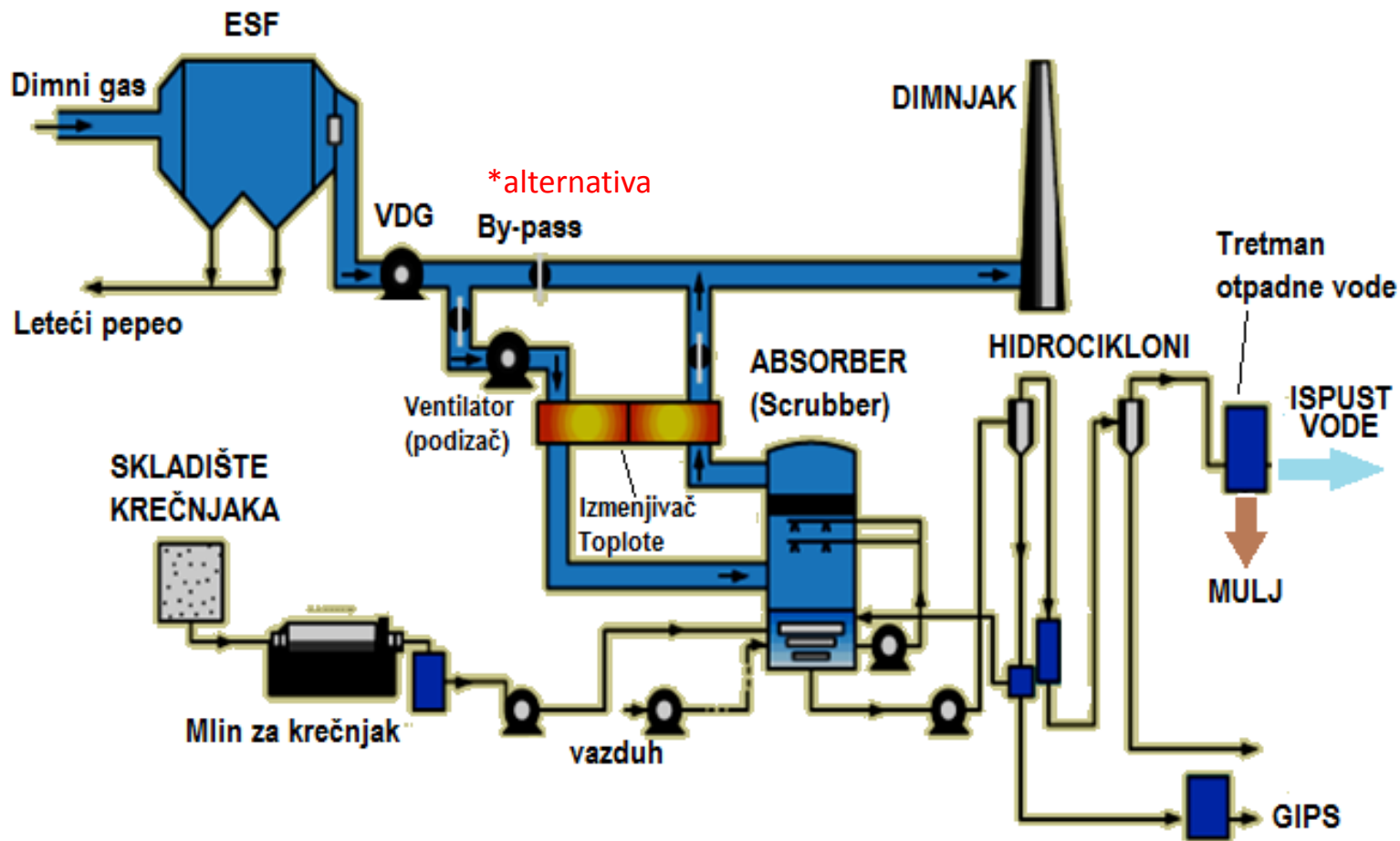


# Mlevenje krečnjaka i priprema suspenzije



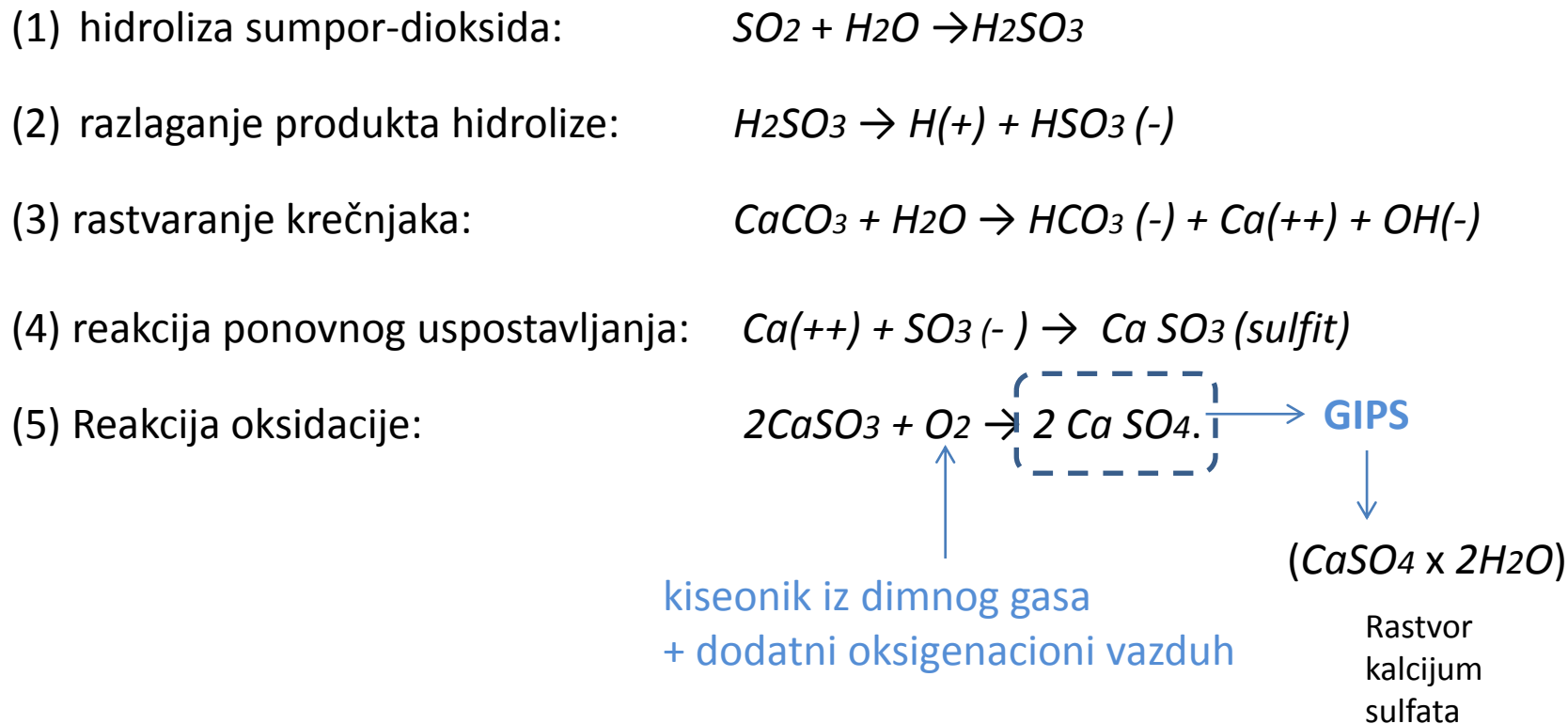
Na termoelektranama su **sistemi za odsumporavanje dimnog gasa (ODG)** uglavnom bazirani na mokrim postupcima, odnosno mokrim procesom sa krečnjakom, koji koristi suspenziju kreča kao sorbent, **a proizvodi gips kao nusprodukt**. Pri ovom procesu krečnjak ( $\text{CaCO}_3$ ), koji se koristi kao sorbent, reaguje sa  $\text{SO}_2$  i kiseonikom da bi stvorio gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ). Pre upotrebe u procesu odsumporavanja dimnog gasa, krečnjak se drobi i priprema se njegova suspenzija za uvođenje u apsorber. Proces odsumporavanja se vrši u apsorberu ("Scrubber,-u), gde  $\text{SO}_2$  iz dimnog gasa u reakciji sa reagensom u vidu suspenzije stvara kalcijum-sulfit i kalcijum-sulfat. Da bi se završila oksidacija u sulfat, dodatno se u apsorber uduvava vazduh (*forsirana oksidacija*). Suspenzija u apsorberu recirkuliše i dolazi do približno adijabatskog hlađenja dimnog gasa. Na taj način dimni gas prima određenu količinu vode koja ispari iz sorbenta.

## Mokri proces izdvajanja SO<sub>2</sub> sa krečnjakom (ENG: Wet Process with Limestone - WPL)



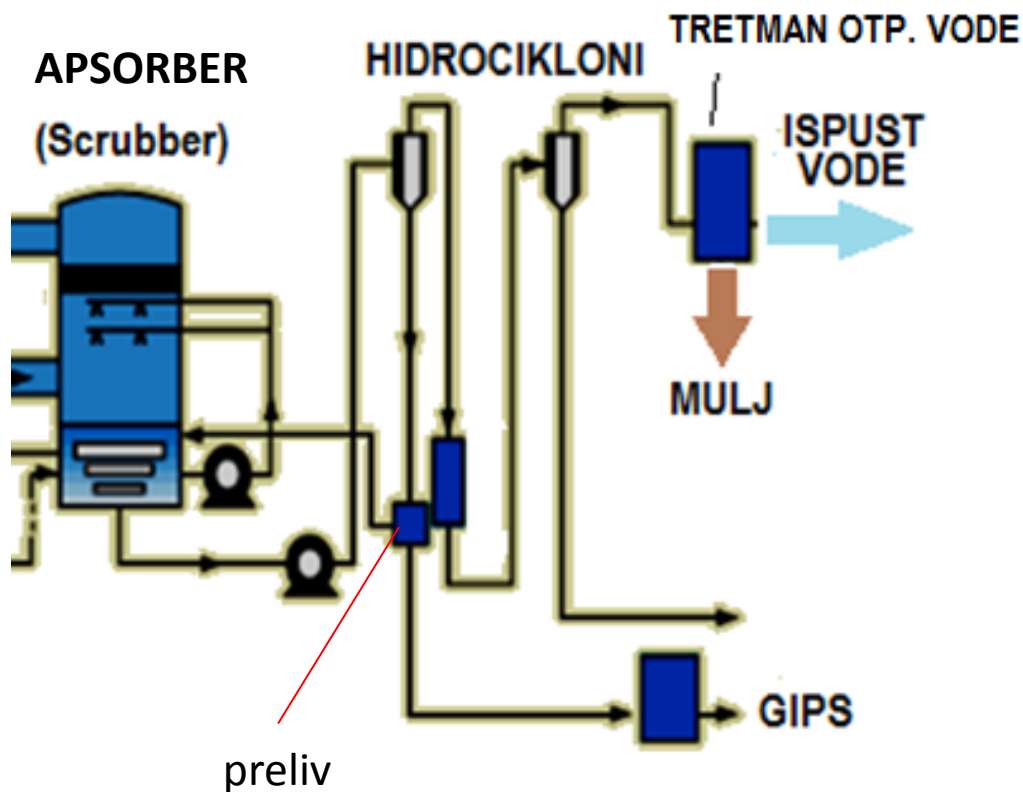
Kao što je prikazano na slici, dimni gas kruži iz elektrostatičkog filtera do izmjenjivača toplote. Dimni gas se hladi čistim gasom koji dolazi iz apsorbera (scrubber-a). Ohlađeni dimni gas ulazi u apsorber, gde struji u smeru suprotnom od toka strujanja suspenzije. Istovremeno, dimni gas se hladi do temperature adijabatskog zasićenja. Reakcija odsumporavanja se odvija u absorberu, pri čemu SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> iz dimnog gasa i suspenzija reaguju i stvaraju kalcijum sulfat ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) i kalcijum sulfat ( $\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ). Razmatrani proces takođe eliminiše i kisele komponente u dimnom gasu, prvenstveno hlorovodoničnu kiselinu (HCl) i fluorovodoničnu kiselinu (HF).

# HEMIJSKE REAKCIJE U VLAŽNOM POSTUPKU i nastanak GIPSA



I sulfiti i gips su slabo rastvorljivi produkti i nalaze se u određenoj koncentraciji u suspenziji u rezervoaru apsorbera. Njihova koncentracija se održava konstantnom odvođenjem (odmuljavanjem) odgovarajuće količine ugušćene suspenzije iz ciklusa. Ova količina odvojene suspenzije iz ciklusa vodi se dalje u grupu hidrociklona, u kojima se odvija dalje ugušćavanje (naredni slajd-detalj hidrocikloni)

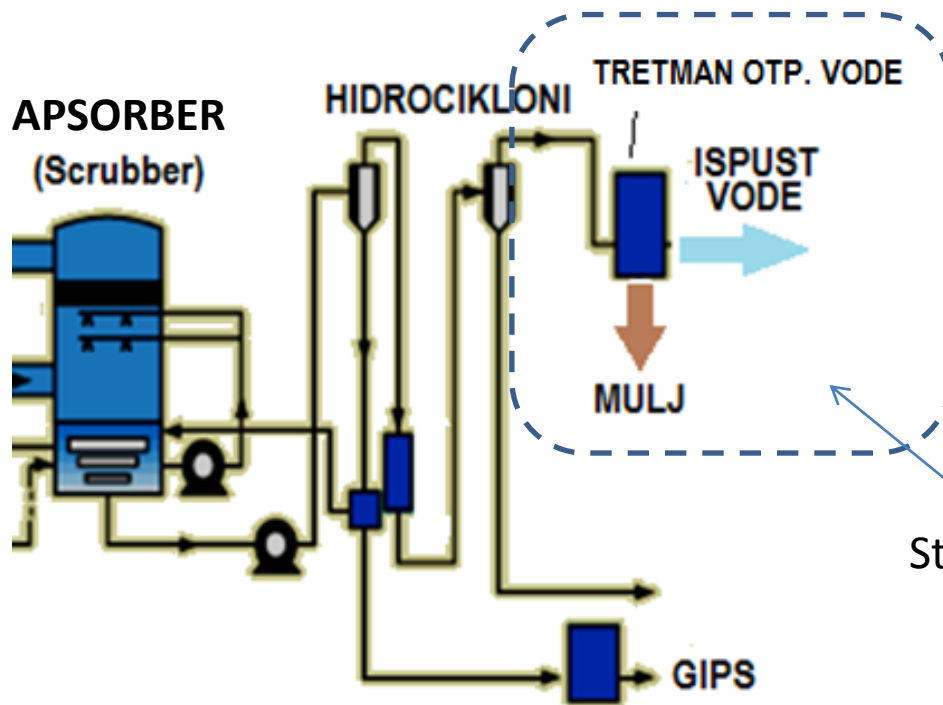
# DETALJ POSTROJENJA ZA UGUŠĆIVANJE HIDROCIKLONIMA



- Sorbent, koji se koristi u apsorberu, konstantno se nadopunjuje dodavanjem sveže suspenzije
- Količina koja se dodaje zavisi od količine  $\text{SO}_2$  u dimnom gasu i  $\text{pH}$  vrednosti suspenzije.

- Manji kristali gipsa i ostaci sulfita se prelivom vraćaju u apsorber.
- Veliki kristali gipsa ulaze u postrojenje za odstranjenje vode iz gipsa (zavojni filter ili centrifuga).
- Tokom procesa isušivanja, kalcijum-hlorid i drugi rastvorljivi sastojci se izdvajaju iz gipsa.
- Tako dobijeni gips, koji ima zaostali sadržaj vlage od oko 10 %, privremeno se vraća u silos.
- Kao jedna od opcija je tzv. dodatna faza procesa pri čemu se može dobiti suvi i kompaktni gips, s ciljem njegovog boljeg i kvalitetnijeg skladištenja i odlaganja.

# DETALJ –STANICA ZA ISUŠIVANJE GIPSA



Da bi se otklonili rastvoreni sastojci (npr. hloridi), otpadna voda se odvodi iz stanice za isušivanje gipsa. Ova otpadna voda obično mora da se u skladu sa važećim propisima prerađuje u prostrojenju za preradu otpadne vode.

Stanica za isušivanje gipsa

Mokri proces, sa gipsom ili kalcijum sulftima/sulfatima kao krajnjim produktom, najčešće je korišćeni proces u industriji (oko 80 % udela na postrojenjima širom sveta). Na primer, ovakva postrojenja za odsumporavanje dimnih gasova (ODG) Nemačkoj su instalisana na blokovima ukupne snage više od 40.000 MW. Od svih procesa odsumporavanja, za mokri proces na bazi krečnjaka postoji najviše praktičnog iskustva i veliki broj naučnih i stručnih radova.

-Maksimalni stepen odsumporavanja koji se trenutno garantuje je do 97 %!!!!

-U praksi, a u zavisnosti od kvalitete suspenzije sorbenta koji cirkuliše u absorberu, moguće je postići efikasnost i do 98 %!!!

# INVESTICIONI TROŠKOVI



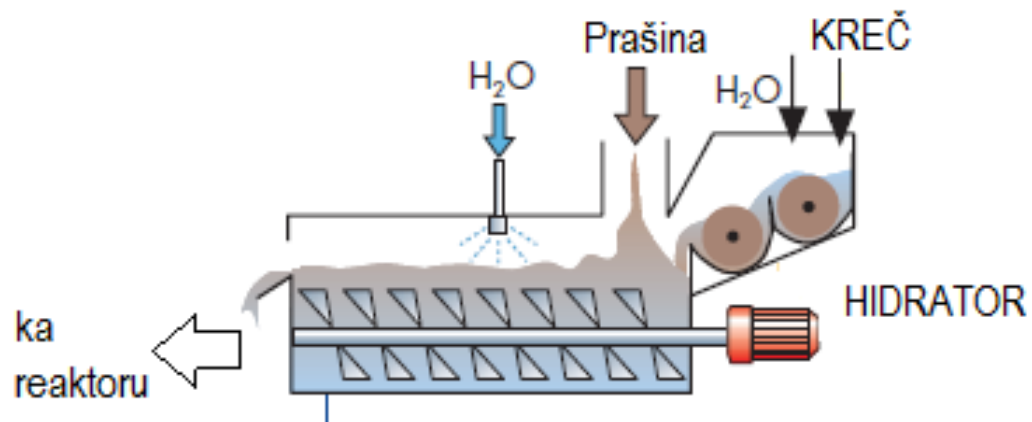
Investicioni troškovi, kao i ostali stalni i promenljivi troškovi kod korišćenja mokrih postupaka sa krečom/krečnjakom, a u zavisnosti od snage termoelektrane, sadržaja sumpora u gorivu i same efikasnosti uklanjanja sumpora :

- (1) za već postojeće termoelektrane (TE) iznose 130 -240 *EUR/kW*
- (2) za nova postrojenja iznose 100-190 *EUR/kW*,
- (3) promenljivi troškovi eksploatacije i održavanja za postojeću TE iznose od 0.5 do 1.2 *EURcenta/KWh*.

Za ugradnju na već postojeća postrojenja potrebno je izdvojiti minimum 2 meseca.



## NEKI PRAKTIČNI PRIMERI-izgled hidratora



Izgled NID miksera i hidratora sa recirkulacionim rotacionim dodavačem (feeder-om)- **ALSTOM** proizvodnje

# NEKI PRAKTIČNI PRIMERI

## -izgled skrubera

The [G. G. Allen Steam Station](#)  
IZGLED SKRUBERA







Izgled rotacionog mlina FTN

# NEKI PRAKTIČNI PRIMERI

## -izgled ALSTOM postrojenja

<https://pl.pinterest.com/korespondencjac/flue-gas-desulphurisation-in-power-plants/>

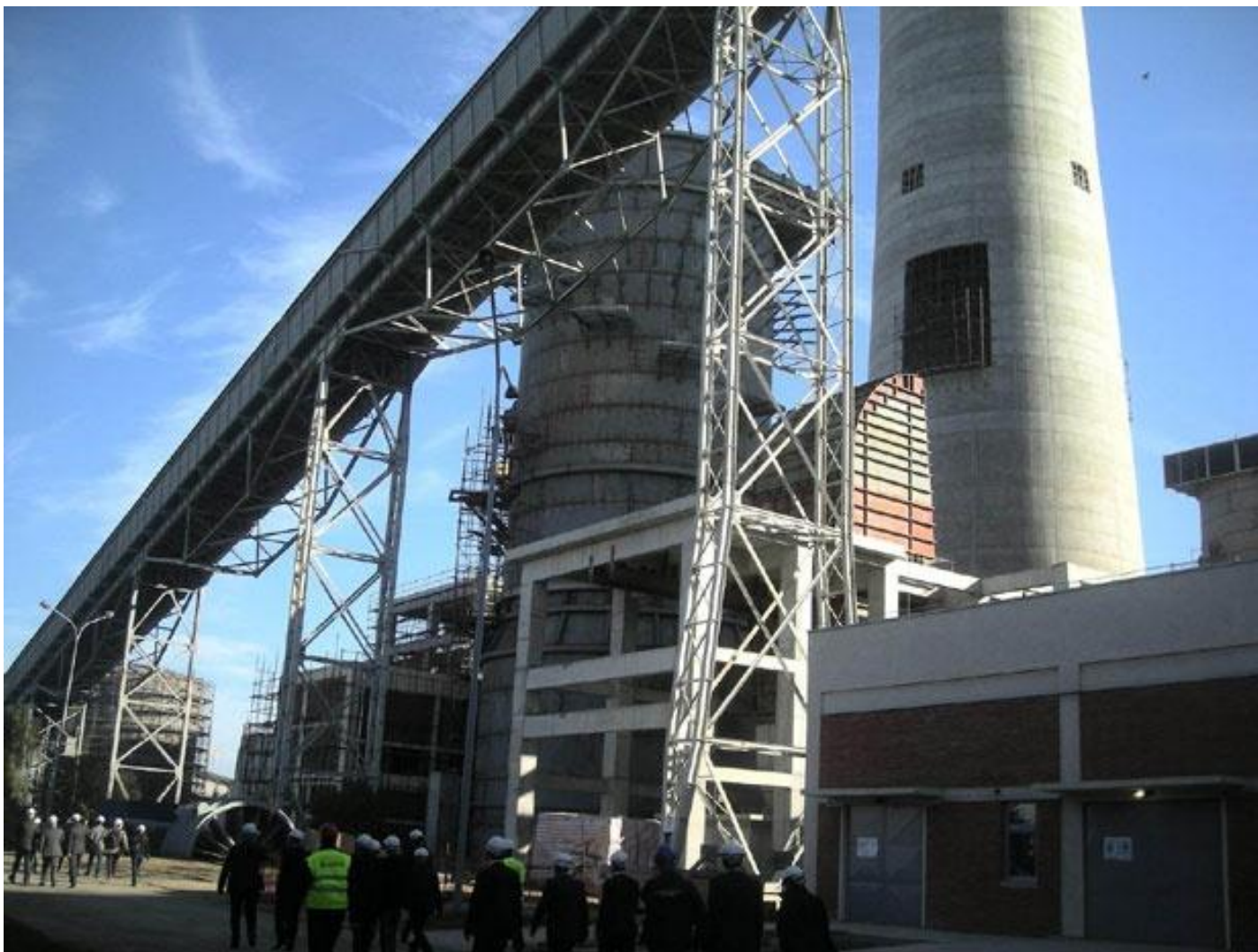


## Izgradnja sistema za odsumporavanje dimnih gasova u RiTE Ugljevik





## Sistem za odsumporavanje dimnih gasova u TE-KO „Kostolac“



# LITERATURA - za dalje proučavanje

- [1] Z.N.Milovanović, Termoenergetska postrojenja, B.Luka, 2011.
- [2] "The NID System State-of-the-art flue gas desulfurization"-ALSTOM Environmental Control Systems; Copyright © 2005 ALSTOM Power Inc
- [3] Attar, A., Chemistry, „Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulfur in Coal-Gas Reactions, A Review“, *Fuel*, 57 (1978), 201–210.
- [4] Garcia-Labiano, F., Hampartsoumian, E., Williams, A., „*Determination of Sulfur Release and Its Kinetics in Rapid Pyrolysis of Coal*“, *Fuel*, 74 (1995), 7, 1072–1079.
- [5] J.Celecky, J.Mazurek, S.Osicki, „*Iskustva firme RAFAKO u projektovanju i izgradnji postrojenja za odsumporavanje dimnih gasova objekata industrijske energetike*“, TERMOTEHNIKA, 0350-218X, 30 (2004), 1-4, 105–120

# HVALA NA PAŽNJI!!!!



Beograd  
April 2020

