

December 31, 2004

Emisja chlorowodoru ze spalania węgla w kotle pyłowym

Marian Mazur

Robert Oleniacz

Przemysław Szczygłowski

Marek Bogacki

Marian Mazur*, Robert Oleniacz*, Przemysław Szczygłowski*, Marek Bogacki*

Emisja chlorowodoru ze spalania węgla w kotle pyłowym**

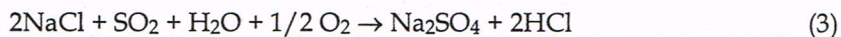
1. Wstęp

Chlorowódór (HCl) jest głównym produktem spalania nieorganicznych i organicznych związków chloru występujących w węglu. W stałych produktach spalania z reguły pozostaje mniej niż 5% chloru wprowadzonego wraz z węglem do paleniska [3, 9, 16]. W wyniku wysokotemperaturowego rozkładu tych związków w pierwszej fazie powstaje zwykle chlor cząsteczkowy. Ten jednak w obecności pary wodnej i SO₂ w większości przechodzi do HCl [17]:



W środowisku bogatym w tlen i w wysokiej temperaturze równowaga reakcji Deacona (1) przesunęta jest wprawdzie w kierunku tworzenia się Cl₂ [4, 17], ale chlor cząsteczkowy szybko dysocjuje do rodników Cl, co zachodzi już w temperaturze powyżej 400°C [2]. Tymczasem chlor atomowy łatwo wchodzi w reakcje z wodorem, tworząc z powrotem HCl [3, 10].

Reakcja (2) powodująca przemianę SO₂ do SO₃ ułatwia późniejsze ewentualne wiązanie siarki za pomocą CaO (wykorzystywanego w suchej metodzie odsiarczania spalin) [17]. Dwutlenek siarki, którego w procesie spalania węgla nie brakuje, odgrywa także istotną rolę w termicznym rozkładzie chlorków (w tym dominującego w węglu NaCl) [5]



* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska

** Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH, nr 11.11.150.171

Z uwagi na fakt, że zawartość chloru w polskich węglach może dochodzić do 0,4% (przeważnie waha się od ok. 0,01 do 0,3%) [7, 11, 16], emisja HCl do powietrza z procesu spalania węgla nie może być bagatelizowana, zwłaszcza w wypadku dużych elektrowni, elektrociepłowni i ciepłowni, nie wyposażonych w mokre instalacje odsiarczania spalin. Brak mokrego węzła oczyszczania spalin powoduje, że niemal cały strumień HCl unoszony z paleniska kotła emitowany jest do powietrza. W samych urządzeniach odpylających, którymi są najczęściej elektrofiltry, HCl może być zatrzymany tylko w przypadku wcześniejszego zaadsorbowania na powierzchni cząstek stałych lub wejścia w reakcje z innymi związkami (np. metalami ciężkimi), o ile produkty tych reakcji skondensują na pyłach przed elektrofiltrem (niektóre chlorki metali są związkami lotnymi również w temperaturach rzędu $130\div 170^{\circ}\text{C}$, występujących zwykle w rejonie elektrofiltrów). Szczególnie wysokie stężenia HCl obserwuje się w spalinach ze spalania mialu węglowego w paleniskach rusztowych, zwłaszcza w wypadku stosowania mialu drobnego o dużej zawartości chloru (chlor chlorkowy pochodzący z nieodpowiednio odmytej solanki odkłada się głównie na powierzchni zewnętrznej ziaren węgla, a ta jest tym większa, im mniejsze są rozmiary tych ziaren) [16].

Tymczasem obowiązujące w Polsce i całej Unii Europejskiej przepisy prawne nie zobowiązują dużych instalacji spalających węgiel do kontrolowania i ograniczania emisji chlorowodoru, jak to ma miejsce choćby w wypadku instalacji spalania odpadów [13, 14]. W efekcie często elektrownie, elektrociepłownie i ciepłownie opalane węglem emitują więcej HCl niż nowoczesne spalarnie odpadów (o analogicznej zdolności przerobowej), spełniające obowiązujące dla nich rygorystyczne standardy emisyjne. Bez względu na to, czy dla danej instalacji istnieje, czy nie standard emisyjny HCl, substancja ta może być brana pod uwagę w ocenach wpływu na jakość powietrza, a powodowane w powietrzu stężenia porównywane z określonymi dla niej wartościami odniesienia (1-godzinnym i średniorocznym) [12].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki pomiarów stężeń i strumieni masy HCl w spalinach emitowanych do powietrza z procesu spalania pyłu węgla kamiennego w jednym z kotłów pyłowych pracujących na terenie Elektrociepłowni „Kraków” S.A.

2. Obiekt i metodyka badań

Obiektem badań był kocioł parowy OP-430 z naturalną cyrkulacją wody w parowniku oraz odprowadzeniem żużla w stanie stałym, przystosowany do spalania pyłu węglowego w czterech palnikach szczelinowych pracujących w układzie narożnikowym (z zabudowanymi dyszami OFA – po cztery dysze na palnik), zasilanych przez cztery młyny węglowe pierścieniowo-kulowe (typu MKM-25). Pod-

stawowe parametry tego kotła zestawiono w tabeli 1. Komora paleniskowa zbudowana jest ze ścian membranowych, które tworzą powierzchnie opromieniowane kotła. Przegrzew pary realizowany jest w trzystopniowym przegrzewaczu pary. Podgrzewacz wody zainstalowany jest bezpośrednio za przegrzewaczami pary w II ciągu kotła, natomiast powietrze podgrzewane jest w dwóch regeneracyjnych obrotowych podgrzewaczach. System oczyszczania spalin unoszonych z kotła oparty jest na dwóch elektrofiltrach trójstrefowych produkcji ELWO Pszczyna (typu HE 2×45-2×750/3×3,27×9,6/300), odpylających spaliny odprowadzane dwoma oddzielnymi kanałami za pomocą wentylatorów typu BAB 120.

Tabela 1. Parametry techniczne badanego kotła (kocioł OP-430, nr 4)

Parametr	Jednostka	Wartość
Wydajność maksymalna trwała	MW	ok. 302
	t/h	430
Wydajność minimalna na węglu	t/h	230
Pojemność ruchowa kotła	t/h	90
Temperatura wody na wlocie do walczaka	°C	270
Temperatura nasycenia w walczaku	°C	340
Ciśnienie nominalne w walczaku	MPa	15,4
Ciśnienie pary na wylocie z kotła	MPa	13,8
Temperatura pary na wylocie z przegrzewacza III ^o	°C	540
Temperatura spalin na wylocie z kotła	°C	170
Stosunek nadmiaru powietrza w komorze paleniskowej	-	1,25
Ilość powietrza spalania ^{a)}	m ³ /h	380 000

^{a)} w warunkach odniesienia: temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa

Badania przeprowadzono dla trzech różnych rodzajów spalanego węgla (tab. 2): dotychczasowego („A”), niskozasiarczonego („B”) i dolnego granicznego („C”) oraz przy różnych wydajnościach kotła: minimalnej (65%), średniej (80%) i maksymalnej (95%). Dla każdego obciążenia kotła, po ustabilizowaniu jego pracy (uzyskaniu równowagi cieplnej), przeprowadzono po trzy pomiary 1-godzinne stężeń HCl w spalinach za elektrofiltrem. Równolegle mierzony był strumień objętości emitowanych spalin i odpowiednie parametry odniesienia. Zawartość chloru w spalanych partiach węgla podczas prowadzonych badań nie była oznaczana. Należy je jednak zaliczyć do węgla o stosunkowo niskiej zawartości chloru (znacznie poniżej 0,05% wag.). W okresie pomiarów kocioł prowadzony był przez obsługę z wykorzystaniem automatycznego systemu regulacji spalania i temperatury pary, a odsalanie i odmulanie było zamknięte.

Tabela 2. Charakterystyka właściwości i ilości spalanych paliw [1, 15]

Parametr	Jednostka	Wartość średnia		
		I seria pomiarowa (węgiel „A”)	II seria pomiarowa (węgiel „B”)	III seria pomiarowa (węgiel „C”)
Wartość opałowa	MJ/kg	22,0	28,9	21,1
Zawartość popiołu	%	21,0	5,2	21,0
Zawartość wilgoci	%	9,9	5,4	10,2
Substancja palna	%	69,0	89,4	68,8
Zawartość siarki	%	0,66	0,44	0,67
Strumień masy:				
– obciążenie 65%	Mg/h	36,1	28,4	38,5
– obciążenie 80%	Mg/h	43,7	35,6	48,0
– obciążenie 95%	Mg/h	52,8	39,8	58,5
– średni dla serii	Mg/h	44,2	34,6	48,3

Pomiary zawartości HCl w spalinach prowadzono metodą kolorymetryczną [8]. Próbkę gazu po oczyszczeniu z cząstek stałych (zatrzymywanych na filtrze z włókna szklanego) przepuszczano ze stałą prędkością (ok. 50 dm³/h) przez dwie połączone szeregowo płuczki zawierające roztwór pochłaniający (0,01n roztwór NaOH). Z uwagi na niską temperaturę otoczenia (od 0 do 8°C), występującą podczas poboru próbek, nie stosowano dodatkowego chłodzenia roztworu pochłaniającego. Objętość gazu przepuszczona przez roztwór pochłaniający kontrolowana była za pomocą aspiratora typu ASP-2 (ZAM, Kęty). W analizie wykorzystuje się reakcję barwną zachodzącą pomiędzy jonami chlorkowymi a rodankiem srebra i ałunem żelazowym. Do oznaczeń kolorymetrycznych wykorzystano spektrofotometr typu Spekol 11 (Carl Zeiss Jena).

Równoległe pomiary strumienia objętości spalin prowadzone były zgodnie z PN-Z/04030-7:1994 na drodze wielopunktowego pomiaru ciśnień dynamicznych za pomocą mikromanometru „Recknagla” i rurki spiętrzającej typu „S” [15]. Pomiary wykonywane były w 28 punktach przekroju pomiarowego zlokalizowanego na poziomych odcinkach kanałów obydwu ciągów za elektrofiltrem. Skład spalin mierzony był w sposób ciągły z wykorzystaniem analizatorów firmy Rosemount, pomiary wilgotności spalin przeprowadzono metodą kondensacyjną. Temperaturę w przewodzie spalinowym mierzono wykorzystując termometry EMT-06 z czujnikami rezystancyjnymi Pt-100, a ciśnienie statyczne – za pomocą manometru różnicowego typu U-rurka.

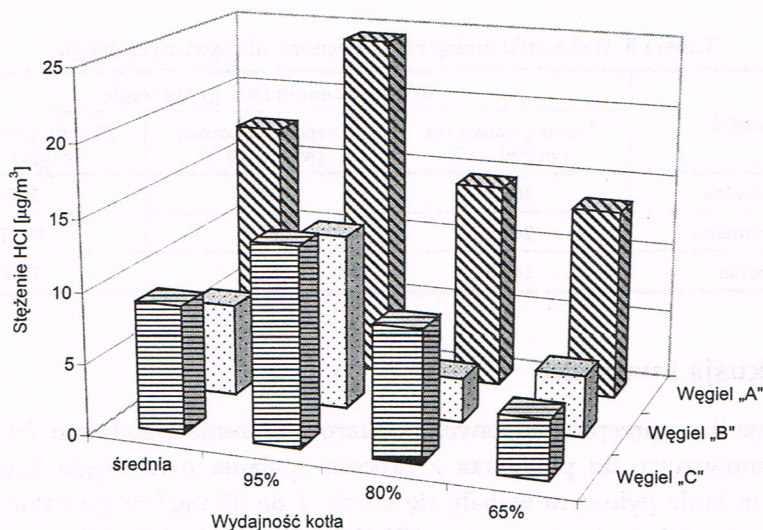
3. Wyniki badań

Wyniki przeprowadzonych pomiarów stężeń HCl w spalinach emitowanych do powietrza podczas spalania poszczególnych rodzajów węgla zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki pomiarów stężeń 1-godzinnych HCl w gazach odlotowych ze spalania badanych węgli

Wydajność kotła, %	Nr pomiaru	Stężenie HCl, mg/m ³ ^{a)}		
		I seria pomiarowa (węgiel „A”)	II seria pomiarowa (węgiel „B”)	III seria pomiarowa (węgiel „C”)
65	1	8,2	3,0	3,8
	2	16,5	5,3	4,2
	3	15,9	4,6	4,3
	średnia	13,5	4,3	4,1
80	1	13,8	1,4	2,7
	2	11,7	2,8	18,2
	3	18,3	5,0	6,6
	średnia	14,6	3,1	9,2
95	1	34,9	13,7	25,8
	2	25,4	9,2	9,6
	3	13,0	14,3	5,6
	średnia	24,4	12,4	13,9
średnia		17,5 ±8,1	6,6 ±4,7	9,0 ±7,9

^{a)} w gazie suchym w warunkach odniesienia: temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, 6% tlenu



Rys. 1. Porównanie średnich stężeń HCl w spalinach emitowanych do powietrza uzyskanych dla poszczególnych serii pomiarowych (w gazie suchym w warunkach odniesienia: temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, 6% tlenu)

Z kolei na rysunku 1 porównano ze sobą uzyskane dla różnych wydajności kotła średnie wartości tych stężeń.

Obliczona dla badanych wydajności kotła średnia emisja HCl przedstawiona została w tabeli 4, a minimalne, maksymalne oraz średnie wskaźniki emisji HCl odniesione do ilości spalanego węgla – w tabeli 5. Łączne dla obu ciągów kotła (przekrojów pomiarowych) średnie strumienie objętości spalin suchych (w przeliczeniu na warunki odniesienia: temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, przy rzeczywistej zawartości tlenu) w zależności od obciążenia kotła utrzymywały się w zakresie:

- 380÷543 tys. m³/h podczas spalania węgla „A”,
- 356÷535 tys. m³/h podczas spalania węgla „B”,
- 393÷548 tys. m³/h podczas spalania węgla „C”.

Tabela 4. Średnia wielkość emisji HCl dla poszczególnych wydajności kotła

Wydajność kotła, %	Emisja HCl, kg/h		
	I seria pomiarowa (węgiel „A”)	II seria pomiarowa (węgiel „B”)	III seria pomiarowa (węgiel „C”)
65	4,1	1,2	1,4
80	4,6	0,9	3,6
95	10,7	5,4	6,5
średnia	6,2	2,3	3,6

Tabela 5. Wskaźniki emisji HCl obliczone dla spalanych węgli

Wartość	Wskaźnik emisji HCl, g/Mg węgla		
	I seria pomiarowa (węgiel „A”)	II seria pomiarowa (węgiel „B”)	III seria pomiarowa (węgiel „C”)
minimalna	104,9	25,7	35,8
maksymalna	201,8	135,1	111,1
średnia	140,3	67,9	73,8

4. Dyskusja i wnioski

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów, stężenia 1-godzinne HCl w spalinach emitowanych do powietrza z procesu spalania pyłu węgla kamiennego w badanym kotle pyłowym wahały się od ok. 1 do 35 mg/m³ (w gazie suchym, w warunkach odniesienia: temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, 6% tlenu) w zależności od rodzaju spalanego węgla i wydajności kotła. Najwyższe wartości stężeń i strumieni masy HCl w emitowanych gazach wystąpiły w przypadku spalania węgla „A” (dotychczasowego), a najniższe – węgla „B” (niskozasiarczonego). Zaobserwowane w przypadku węgla „B” zmniejszenie stężeń i wielkości emisji dla wydajności kotła 80% w porównaniu z wydajnością 65% może wynikać z niejed-

norodności poszczególnych partii spalanego węgla. Okresowe wahania zawartości chloru w spalonym węglu niskozasiarczonym były bardzo prawdopodobne z uwagi na fakt, że testowano węgle pochodzące od różnych dostawców.

Uzyskane wyniki pomiarów stężeń HCl w gazach odlotowych nie odbiegają znacząco od wyników poprzednich pomiarów przeprowadzonych w EC „Kraków” SA (dawniej „Łęg”) w roku 1989 dla kotłów parowych OP-380 (nr 2) i OP-430 (nr 3) [6]. Zawartość HCl otrzymano wówczas na poziomie ok. $9,1 \pm 3,7 \text{ mg/m}^3$ (kocioł OP-380, średnia z 6 pomiarów) oraz $9,0 \pm 3,4 \text{ mg/m}^3$ (kocioł OP-430, średnia z 6 pomiarów). Analogiczne pomiary wykonane dla wybranych kotłów parowych pracujących w Elektrowni „Skawina”, spalających węgiel pochodzący z innych kopalń, wykazały jeszcze niższe stężenia HCl w spalinach za elektrofiltrami, wynoszące odpowiednio: $6,9 \pm 2,8 \text{ mg/m}^3$ (kocioł PK-10P nr 2, średnia z 8 pomiarów) oraz $2,7 \pm 1,1 \text{ mg/m}^3$ (kocioł OP-210 nr 10, średnia z 6 pomiarów).

Największy wskaźnik emisji chlorowodoru, rzędu $0,1 \div 0,2$ (średnio 0,14) kg/Mg spalanego paliwa, zanotowano dla węgla dotychczasowego (węgiel „A”); w przypadku pozostałych badanych węgli wskaźnik ten był dużo niższy i wynosił średnio 0,07 kg/Mg spalanego paliwa. Wartości te są stosunkowo niskie w porównaniu z wynikami uzyskiwanymi dla innych kotłów pyłowych, spalających węgiel o wyższej zawartości chloru [7]. Odpowiadają one zawartości chloru w węglu poniżej 0,02% w przypadku węgla „A” oraz poniżej 0,01% w przypadku węgla „B” i „C”.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski ogólne.

1. Wraz ze wzrostem wydajności kotła, a tym samym ilości spalanego węgla oraz strumienia objętości powstających spalin, przeważnie zwiększała się nie tylko emisja HCl, ale także i zawartość chlorowodoru w emitowanych spalinach, przy czym wartości uzyskiwane przy maksymalnej wydajności kotła (95%) z reguły znacznie odbiegały od wartości uzyskiwanych przy obciążeniu 65 i 80%.
2. Średnie stężenie HCl podczas spalania węgla dotychczasowego (węgiel „A”) uzyskano na poziomie $17,5 \pm 8,1 \text{ mg/m}_u^3$ (gaz suchy, temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, 6% tlenu), co po przeliczeniu na zawartość tlenu 11% daje wartość ok. $11,7 \pm 5,4 \text{ mg/m}_u^3$, wskazującą na możliwość występowania stężeń HCl przekraczających średniodobowy standard emisyjny obowiązujący dla nowych instalacji spalania odpadów (wynoszący 10 mg/m_u^3 przy 11% O_2) [14]. A zatem, gdyby dla instalacji spalania węgla kamiennego obowiązywał ten sam standard emisyjny, jak dla instalacji spalania odpadów, w przypadku badanego węgla dotychczasowego standard ten mógłby być niedotrzymany.

3. W wypadku zastosowania w Elektrociepłowni „Kraków” S.A. węgla o jeszcze niższej niż dotychczas zawartości chloru, np. węgla niskozasiarczonego (węgiel „B”) lub dolnego granicznego (węgiel „C”), uzyska się ok. dwukrotny spadek ilości emitowanego do powietrza chlorowodoru i osiągnięcie poziomu dużo niższego od wspomnianego standardu emisyjnego z nowych instalacji spalania odpadów, bez potrzeby zabudowy mokrego węzła oczyszczania spalin.
4. Wskazane wydaje się wprowadzenie odpowiedniego standardu emisyjnego HCl z instalacji spalania paliw stałych (węgla kamiennego i brunatnego oraz koksu i biomasy), przynajmniej dla instalacji o nominalnej mocy cieplnej nie mniejszej niż 50 MW. Standard ten mógłby być jednak nieco wyższy od standardu obowiązującego dla nowych instalacji spalania odpadów. W przypadku braku instalacji odsiarczania spalin zaleca się stosowanie węgla o niskiej zawartości chloru, w tym węgla odpowiednio uzdatnionego (po skutecznym splukaniu solanki).

Literatura

- [1] *Badania dystrybucji rtęci w procesie spalania węgla w kotle energetycznym OP-430 w Elektrociepłowni „Kraków” S.A.* Praca zbiorowa pod kierunkiem M. Mazura, Kraków, AGH, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska, Zakład Kształtowania i Ochrony Środowiska, grudzień 2003
- [2] Froese K.L., Hutzinger O.: *Mechanisms of the Formation of Polychlorinated Benzenes and Phenols by Heterogeneous Reactions of C₂ Aliphatics*. Environ. Sci. Technol., vol. 31, No. 2, 1997, 542–547
- [3] Julien S., Brereton C.M.H., Lim C.J., Grace J.R., Anthony E.J.: *The Effect of Halides on Emissions from Circulating Fluidized Bed Combustion of Fossil Fuels*. Fuel, vol. 75, No. 14, 1996, 1655–1663
- [4] Kanters J., Louw R.: *Thermal and catalysed halogenation in combustion reactions*. Chemosphere, vol. 32, No. 1, 1996, 89–97
- [5] Kaufmann H., Nussbaumer T.: *Bildung und Eigenschaften von Chlorverbindungen bei der Verbrennung biogener Brennstoffe*. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 59, Nr 7/8, 1999, 266–272
- [6] *Kompleksowa analiza emisji zanieczyszczeń do powietrza atmosferycznego na obszarze województwa krakowskiego. Etap IA: Poszerzenie bilansowanych emisji w zakładach energetyczno-przemysłowych o węglowodory, fluor, chlorowodor i metale ciężkie w pyłe*. Praca zbiorowa pod kierunkiem E. Garści, Kraków, AGH, Instytut Kształtowania i Ochrony Środowiska, Zakład Ochrony Powietrza, październik 1989

- [7] Koniecznyński J., Górka P., Pasoń A.: *Emisja chlorowodoru z procesu spalania węgla*. Ochrona Powietrza, nr 5, 1993, 86–88
- [8] Leithe W.: *Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen*. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH 1974
- [9] Luckoś A.: *Emisja związków chloru w procesie spalania węgla w kotłach pyłowych i fluidalnych*. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, nr 3, 1995, 10–15
- [10] Oleniacz R.: *Spalanie odpadów chloroorganicznych z produkcji chlorku winylu jako źródło emisji zanieczyszczeń powietrza*. Półrocznik AGH Inżynieria Środowiska, t. 8, z. 2, 2003, 187–206
- [11] Roga B., Wnękowska L.: *Analiza węgla i koksu*. Warszawa, WNT 1966
- [12] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu. Dz.U. Nr 1, poz. 12, 2003
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 czerwca 2003 r. w sprawie wymagań w zakresie prowadzenia pomiarów wielkości emisji. Dz.U. Nr 110, poz. 1057, 2003
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 sierpnia 2003 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji. Dz.U. Nr 163, poz. 1584, 2003
- [15] Sprawozdanie z pomiarów emisji zanieczyszczeń spalin i oceny pracy kotła OP-430 nr 4 przy spalaniu trzech rodzajów węgla w Elektrociepłowni Kraków S.A. ZPBE Energopomiar Sp. z o.o. Gliwice, styczeń 2004
- [16] Urbanek A., Konopka R.: *Chlorowodór w spalinach – wzrastające zagrożenie dla powietrza i instalacji energetycznych*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, vol. 33, nr 1, 1999, 19–24
- [17] Xie W., Pan W-P., Riley J.T.: *Behavior of Chloride during Coal Combustion in an AFBC System*. Energy & Fuels, vol. 13, No. 3, 1999, 585–591