

Андрејана Д. Симојановић*, Срђан В. Белошевић,
Бранислав Д. Спанковић, Ненад Ђ. Црномарковић,
Иван Д. Томановић, Владимир Б. Бељански

Лабораторија за термотехнику и енергетику,
Институт за нуклеарне науке „Винча”, Универзитет у Београду, Београд, Србија

Суви поступци одсумпоравања димних гасова котлова на спрашени угаљ Карактеристике и ефикасност

Оригинални научни рад

Ниво свесћии о зашћиићии живоћине средине у свећииу је порасћиао последњих година, а економистии предвиђају његов даљи, експлозиван расћии. Оваква предвиђања истаћичу у први план значај смањена утаћаја загаћивача ваздуха, воде и земље. Обласћии која је од посебноћ значаја је брића о могућностии формирања киселих киша услед издвајања SO_2 и азотних оксида током сагоревања фосилних горива. У тој смислу се истаћичу и програми одсумпоравања димних гасова који се спроводе дући низ година у електриранама широм свећаа, а последњих година и у нас. У овом раду су описани суви постаћуици одсумпоравања димних гасова котлова на спрашени угаљ – дирекћиним уношењем сорбенћаа у ложишћиие, уношењем сорбенћаа у канал иза загрејача ваздуха или у за то посебно пројекћован реакћор као и суви систем са расћиришавањем. Посебно се размаћира економски аспекћии и ефикасност редукције емисије SO_2 . Избор метода је честео заснован на порећењу цене примене метода. Стоћа су за описане технолоћије даћии просечни прошикови редукције емисије и истаћакнућиие оне најефикасније.

Кључне речи: суви постаћуици одсумпоравања, ефикасност, сорбенћии, котлао, спрашени угаљ

Увод

Сагоревањем фосилних горива у атмосферу се испуштају продукти сагоревања – гасови и несагореле честице. Ерозија земљишта, киселе кише, уништавање биљних врста, појава нових индустријских болести, само су неке од последица емисије загаћивача у атмосферу. Продукти сагоревања као што су чађ, SO_2 , азотни оксиди, угљен-моноксид, несагорели угљеводоници и угљен-диоксид тежиште су пажње научне мисли која се бави проблемом заштите животне средине. Термоелектране као највећи потрошачи угља представљају главне загаћиваче атмосфере SO_2 , па се због тога решавању проблематике уклањања SO_2 из димних гасова термоелектрана поклања највише пажње. Емитоване количине оксида сумпора директно зависе од његовог

* Одговорни аутор: електронска адреса: andrijana@vinca.rs

садржаја у гориву, режима сагоревања горива, као и коришћења система за одсумпоравање. Стандарди који утврђују граничне вредности емисије (ГВЕ) SO_2 постају све строжији широм света. Истраживање и развој технологија одсумпоравања се усмерава на побољшање ефикасности уклањања SO_2 и минимизирање потрошње воде и енергије. Један од начина за достизање високог степена одсумпоравања и истовременог смањења оперативних трошкова је контрола радних параметара. Сматра се [1], да је кључни начин у постизању високе ефикасности одсумпоравања побољшање искоришћења сорбента.

Укупна количина емитованог оксида сумпора, из тачкастих извора, на територији Србије током 2010. године је износила 380,5 kt [2]. Највећи извори овог полутапта су термоелектране „Никола Тесла А” и „Никола Тесла Б” у Обреновцу, термоелектрана и копови „Костолац Б” и „Костолац А” у Костолцу и Рударско топионичарски басен Бор – Топионица и рафинација бакра. У нашој земљи на снази је Уредба о ГВЕ из 2010. године, која је усаглашена са важећом ЕУ директивом, а нова Индустријска директива са још строжијим захтевима тек треба да се спроводи и у земљама ЕУ. Тиме су створене формалне националне обавезе за хармонизацију домаће и ЕУ праксе.

Постоји много метода којима се емисија SO_2 у атмосферу ограничава. Поред рационалне потрошње угља, избора угљева који садрже мали количину сумпора у свом саставу, издвајања сумпора из угља пре процеса сагоревања, основни принцип уклањања SO_2 – одсумпоравање, заснива се на хемијским реакцијама конверзије SO_2 из димних гасова одговарајућим једињењима, при чему се добија продукт који није штетан по околину и који је могуће лако издвојити. Материјал којим се везује SO_2 , сорбент, би требало да буде јефтин, доступан и ефикасан чиме се смањују трошкови експлоатације. Данашњи ниво техничко-технолошког знања пружа могућност решавања проблема емисије SO_2 са високом ефикасношћу, при чему се као ограничавајући фактор јављају велика инвестициона улагања и високи трошкови експлоатације.

Паралелно са проблемима смањења емисије SO_2 јавља се и проблем велике продукције нуспродукта који настаје процесом конверзије SO_2 . Једним делом тај проблем се решава регенерацијом материјала и враћањем поново у процес или превођењем SO_2 у облик који има употребну вредност. Међутим, поставља се питање економичности таквог процеса јер цена комерцијално добијених производа је обично много нижа од оних добијених процесом одсумпоравања.

У овом раду су описани суви поступци одсумпоравања димних гасова котлова на спрашени угаљ: одсумпоравање директним уношењем сорбента у ложиште котла, његове варијације са уношењем сорбента у канал иза загрејача ваздуха или за то посебно пројектован реактор као и суви поступак са распршивањем заснован на процесу апсорпције. Анализирана је њихова ефикасност и економичност у односу на остале поступке. Циљ је да се укаже на предности и недостатке сувих поступака одсумпоравања и помогне истраживачима и инжењерима у избору оптималних решења система за одсумпоравање код већ постојећих или нових термоелектрана. Описани поступци одсумпоравања представљају могуће јефтине технологије, које могу допринети продужењу радног века постојећих постројења. Највећа пажња у раду је посвећена сорбентима на бази калцијума (CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2) као најчешће коришћеним за одсумпоравање димних гасова из термоенергетских постројења.

Поступци одсумпоровања димних гасова котлова на спрашени угљ

Поступци одсумпоровања се, с обзиром на могућност употребе насталог производа при одсумпоровању, могу поделити на регенеративне и нерегенеративне поступке. Код нерегенеративних поступака, искоришћени сорбент се одлаже као отпад или користи као међупроизвод. Код регенеративних поступака, SO_2 се издваја из сорбента током његове регенерације, и он се даље може користити у процесу производње сумпорне киселине, елементарног сумпора или течног SO_2 . Никакав отпад не настаје применом регенеративних поступака. Регенеративни и нерегенеративни поступци се даље могу поделити на суве и мокре. Код мокрих поступака се као производ добија влажан муљ, а димни гасови који напуштају апсорбер су засићени водом. Код сувих поступака, као производ се добија суви отпадни материјал, а димни гасови који напуштају апсорбер нису засићени [3].

Док мокри поступци за одсумпоровање димних гасова имају предности као што је висока ефикасност уклањања, њихови релативно високи капитални трошкови их чине неатрактивним за оне примене када је пожељно минимизирати почетна улагања. Крајем седамдесетих, интересовање за развијање нових исплативих технологија је порасло када је једно америчко постројење утврдило да би комбинација 25% технологије за уклањање SO_2 и пречишћавање угља омогућило испуњење регулисаних ограничења о емисији [4].

Једна од првих метода за одсумпоровање димних гасова која је нашла комерцијалну примену била је одсумпоровање димних гасова у ложишту котла дозирањем кречњака као сорбента. На високим температурама долази до разградње кречњака и настајања калцијум-оксида који реагује са SO_2 из димног гаса и заједно са минералним негоривим делом угља одлази из ложишта у виду летећег пепела. Ефикасност одсумпоровања у ложишту директним уношењем сорбента, сем код одсумпоровања у флуидизованом слоју, не може да пређе вредност већу од 50%, што значи да велики део калцијум-оксида остаје неискоришћен. Да би се ефикасност одсумпоровања у котлу на изванредан начин увећала, уз што мања материјална улагања, развијена је метода одсумпоровања димних гасова у димном каналу која реактивацијом летећег пепела побољшава искоришћење сорбента. Истраживања су показала да ефикасност издвајања SO_2 директним уношењем сорбента у ложиште котла зависи од конструкције ложишта, режима рада котла, врсте угља као и од начина његовог убризавања [5].

Тачка засићења димних гасова је најважнији радни параметар за све суве поступке одсумпоровања осим за поступак директног убацивања сорбента. Наиме потребно је контролисати количину воде додату димном гасу да би се избегло њихово потпуно засићење. Код поступка директног убацивања сорбента у ложиште је најважнији радни параметар температура димног гаса у тачки контакта са сорбентом. Суви сорбент реагује са SO_2 на температурама од приближно 1000 °C. Ниже температуре умањују искоришћење сорбента, док више доводе до синтеровања сорбента што резултује деструкцијом пора и укупне површине честице сорбента [6].

Ради побољшања ефикасности процеса одсумпоровања, често се комбинују системи за директно уношење сорбента и убацивање сорбента у димни канал иза загрејача ваздуха, и то су тзв. хибридни системи [7]. Различите врсте пост-третмана димних гасова након изласка из ложишта могу бити примењене, као што је убацивање

друге врсте сорбента или овлаживање димних гасова у специјалном реактору. Ови системи могу достићи ефикасност од 90%.

Суви поступци одсумпоравања описани у овом раду су:

- поступак директног убацивања сорбента у ложиште (furnace sorbent injection),
- вишестепено одсумпоравање (staged desulphurization by direct sorbent injection),
- LIFAC (limestone injection into the furnace and activation of unreacted calcium) процес који подразумева конвенционално убацивање сорбента у ложиште при чему се нереаговани креч активира у посебној комори за овлаживање, тј. активационом реактору и прелази у хидратисани креч ради побољшаног уклањања SO₂,
- убацивање сорбента у димни канал иза загрејача ваздуха (in-duct sorbent injection), и
- суви системи са распршивањем (lime spray drying).

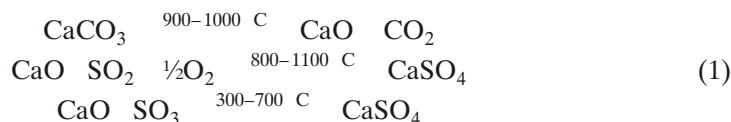
Суви поступци одсумпоравања димних гасова котлова на спрашени угаљ

Поступак директног убацивања сорбента у ложиште

Пречишћавање димних (отпадних) гасова се заснива на реакцији гасовитих полутаната (SO₂, HCl, HF, SO₃) са додатим спрашеним сувим сорбентом. Настали продукт се одстрањује као суве соли уз помоћ уређаја за отпрашивање. За ове сврхе се као сорбенти најчешће користе креч, кречњак и доломит. Додатак сорбента се остварује на два начина:

- додатком у гориво, и
- додатком у димне гасове у зони котла изнад пламена.

Када се примењује овај поступак, у ложишту истовремено долази до калцијације калцијум карбоната и до везивања SO₂ или SO₃ са калцијум-оксидом:



На ефикасност одсумпоравања утиче стехиометријски однос Ca/S. Овај однос се у зависности од жељеног степена одсумпоравања Σ_E, регулише додавањем сорбента CaCO₃. Степен одсумпоравања прорачунава се из поређења специфичног садржаја SO₂, сведеног на референтни садржај кисеоника у димним гасовима, са вредностима емисије са и без додатка сорбента:

$$E = \frac{\text{SO}_2^N - \text{SO}_{2D}^N}{\text{SO}_{2D}^N} 100\% \quad (2)$$

где су: SO_{2D}^N – садржај SO₂ у димним гасовима са додатком сорбента прорачунато на јединствени садржај кисеоника у димним гасовима од 7%, што одговара вишку ваздуха λ = 1,5, и SO₂^N – садржај SO₂ у димним гасовима без додатка сорбента.

Метода директног убацивања сорбента у ложиште има следећа ограничења:

- температура у ложишту не треба да прелази 1000–1100 °C јер код виших температура долази до синтеровања сорбента, тако да се он деактивира па не настаје реакција са SO₂, и

- велики садржај сумпора у угљу је други фактор који ограничава примену ове методе (висок садржај сумпора у угљу доводи до неповољних односа Ca/S).

С друге стране, проценат одсумпоравања не расте сразмерно са повећањем стехиометријског односа Ca/S тако да су за ефикасно одсумпоравање код великог садржаја сумпора у угљу неопходне велике количине кречњака, што је технолошки и економски неповољно [8].

Поступак директног убацивања сорбента у ложиште се примењује у пракси више од 20 година као ефикасан алат за редукцију нивоа киселих гасова. Првобитна примена ових система била је за контролу емисије SO_2 на малим постројењима која су сагоревала угљеве са ниским садржајем сумпора где мокри или суви системи одсумпоравања нису били исплативи. Скорије, ова технологија је изабрана као најповољнија за смањење емисије H_2SO_4 из електрана ради контроле ефекта познатог као „плава печурка”. У предности ове технологије се убрајају:

- мала почетна улагања,
- ниски оперативни трошкови и трошкови одржавања,
- једноставни су за коришћење,
- доказане перформансе, и
- лако се интегришу у постојеће системе за контролу ваздуха.

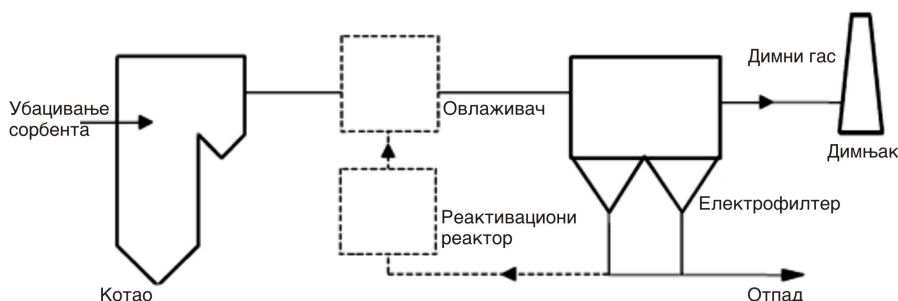
Babcock & Wilcox-ов систем за директно убацивање сорбента у ложиште може да користи различите реагенсе зависно од специфичне примене, постојеће опреме за контролу ваздуха, цене и корисног дејства реагенса и врсте загађивача који се контролишу:

- минерал (Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $2H_2O$) који се може наћи у природи за редукцију SO_2 , SO_3 и HCl ,
- натријум-бикарбоната за редукцију SO_2 и HCl ,
- хидратисани креч за редукцију SO_3 и HCl , и
- хидратисани креч и овлаживање за редукцију SO_2 и HCl .

Овај систем може постићи 80% ефикасности у уклањању SO_2 , 90% у уклањању HCl и 95% у уклањању SO_3 . У предности система се убрајају и флексибилност дизајна тј. да су системи за складиштење, руковање и транспорт конструисани тако да могу радити са различитим реагенсима-сорбентима, да би се искористила предност њихове цене. Могуће су различите локације убацивања сорбента у ложиште тако да одговарају намени и могуће је инсталирање у новим електранама или модификација постојећих [9].

Треба запазити да чак и за исте процесе одсумпоравања, разлике у ефикасности отклањања SO_2 међу експерименталним пилот-постројењима вероватно настају због варијација следећих параметара: температуре локације за убацивање, мешања чврстих честица са SO_2 гасовима, времена заостајања сорбента у котлу, брзине хлађења продуката сагоревања и својстава сорбената. Генерално, брзина турбуленције, поље температура, распоред концентрација честица и гаса као и реакције сулфатизације имају снажан ефекат на отклањање сумпора у котловима [10].

Поступак директног уношења сорбента у ложиште изнад пламена омогућава, уз помоћ инјекционог система, хомогено мешање сорбента и димног гаса у оптималном опсегу температура (сл. 1). Као резултат високих температура (приближно 1000 °C) честице сорбента (најчешће калцијум-хидроксид, али понекад и калцијум-карбонат) се разлажу и постају порозне структуре према реакцији:



Слика 1. Шематски приказ поступка директног уношења сорбента у ложиште



SO_2 из димног гаса реагује са новонасталим CaO према реакцији:



Калцијум-сулфат као и било који преостали нереаговани сорбент, напуштају ложиште са димним гасовима. Код неких система, димни гас се овлажује после загревања ваздуха или се инсталира комора за влажење да би се побољшало искоришћење реагенса. Накнадна реактивација употребљеног сорбента (влажење) се такође користи повремено као саставни део овог система. Поново активиран сорбент се може накнадно убацивати у канал иза загрејача ваздуха. Оваква конфигурација би требало да се назове хибридна.

Систем дозирања се прилагођава типу котла који се користи. Важно је да се постигне фино распршивање честица и њихов добар контакт са димним гасом. Реакција са SO_2 је типа реакције чврсте материје са гасом и она у највећем делу зависи од следећих параметара [8]:

- (1) Температура димног гаса:
 - максималне температуре реакција за кречњак и креч су око $850\text{ }^\circ\text{C}$ док је оптимална температура за доломит између $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$. Сорбент се углавном додаје у температурно подручје између $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$. Због појаве синтеровања, а тиме и смањења ефикасности одсумпоравања, температура димног гаса не сме прећи $1250\text{ }^\circ\text{C}$ у нивоу убацивања сорбента, и
 - ретенционо време сорбента у гасу мора да буде најмање $1\text{--}2$ секунде у подручју радних температура одсумпоравања.
- (2) Тип сорбента и величина честица:
 - У поређењу са CaCO_3 , Ca(OH)_2 има већу специфичну површину и већу специфичну реактивност. Неповољна величина честица калцијум-хидроксида ($>5\text{ }\mu\text{m}$) и калцијум карбоната ($>20\text{ }\mu\text{m}$), као и њихова неравномерна расподела у котлу могу значајно умањити ефикасност процеса.
- (3) Количина сорбента:
 - Ефикасност одсумпоравања зависи од садржаја сумпора у угљу, додатка сорбента и рада котла. Моларни однос Ca/S код рада треба да је између $2\text{--}4,5$ да би се обезбедила ефикасност издвајања SO_2 од око 50% .

Повећање количине сорбента доводи до значајног пада температуре и ефикасности котла. Нус-производ који настаје код одсумпоровања се издваја уз помоћ електростатичког филтера, заједно са летећим пепелом. Његов састав се креће у границама приказаним у табл. 1.

Таблица 1. Састав нус-производа из система за одсумпоровање

Сорбент/Фаза	CaCO ₃ , [%]	Ca(OH) ₂ , [%]
Летећи пепео	20–40	25–50
CaCO ₃	10–20	5–10
CaSO ₄	20–25	25–30
CaO	25–30	25–35

Нус-производ који настаје у овом процесу се индустријски користи код:

- изградње путева,
- засипања земљишта, и
- као средство за неутрализацију у индустрији.

Одређивање позиција за убацивање сорбента је критично за уклањање сумпора из димних гасова у котлу за сагоревање спрашеног угља. Да би одредили оптималну позицију убацивања која води највишој ефикасности процеса одсумпоровања, неопходно је извести прорачуне засноване на моделима калцинације и сулфатизације за актуелне индустријске услове. Параметар који одређује оптималну позицију убацивања сорбента је ретенционо време t_r , време задржавања реактаната реакције сулфатизације-калцинације у ложишту. Високе температуре у ложиштима за сагоревање угљеног праха условљавају кратко време (1–2 секунде) задржавања реактаната што није довољно да се апсорбује издвојени SO₂. При температурама изнад 900 °C калцијум-сулфат се разлаже, а ефикасност одсумпоровања нагло опада. Зато је развијено неколико врста процеса одсумпоровања и изведено у експерименталним или индустријским котловима за сагоревање спрашеног угља. Процес убацивања кречњака при вишестепеном сагоревању код кога се кречњак додаје у два нивоа, високо-температурном (редукциона зона) и нискотемпературном (оксидациона зона), обично повећавају ефикасност одсумпоровања на 80–85% при $Ca/S = 2$. Детаљан опис овог поступка је дао *Makarytchev* [11]. Према термодинамичким прорачунима који су извршени применом овог метода, а за угљеве Вајоминг и Илиноис бр. 6 [12], установљено је да су услови који подстичу стварање две врсте чврстих производа калцијума: богата горива смеша при високим температурама ($T = 2000$ K) када се формира CaS(s) и услови сиромашне смеше горива и ваздуха при нижим температурама ($T = 1500$ K) када се формира CaSO₄(s). Овај метод подразумева сукцесивно уклањање сумпора у виду међу-производа CaS у високо-температурној редукционој зони и у виду коначног производа CaSO₄ у ниско-температурној зони оксидације.

Веома важан предмет изучавања бројних студија је побољшање карактеристика хидратисаног креча који се користи за суви поступак одсумпоровања. Сорбенти припремљени од хидратисаног креча и материјала који садрже силицијум, као што су летећи пепео или инфузоријска земља се сматрају реактивнијим са SO₂ него чисти хидратисани креч. Недавно су *Brodnax* и *Rochelle* [13] утврдили да се шљака (*iron blast*

furnace slag) може користити за припрему SO_2 реактивних сорбената. Ова врста шљаке се састоји од SiO_2 , Al_2O_3 и CaO и слична је по саставу летећем пепелу. Једино је њен садржај CaO виши. *Liu* и *Shih* [14] су такође потврдили да ова врста сорбента има веће специфичне површине и више реактивности у односу на хидратисани креч.

Liu и *Okazaki* [15] су изучавали карактеристике и механизме одсумпоравања при O_2/CO_2 сагоревању спрашеног угља коришћењем сопствених експерименталних података тј. кинетике реакција одсумпоравања и кинетике декомпозиције CaSO_4 . Утврђено је да је ефикасност система за одсумпоравање при овом сагоревању повећана четири до шест пута у односу на конвенционални начин сагоревања спрашеног угља и то углавном због:

- (1) времена заостајања SO_2 које је повећано, али он је обogaћен унутар котла због рецикулације димних гасова, и
- (2) CaSO_4 декомпозиција је убрзана због високе концентрације SO_2 . Ефикасност система за одсумпоравање са O_2/CO_2 сагоревањем спрашеног угља је задржала високе вредности у широком опсегу температура.

Највеће инвестиционо улагање у овај поступак одсумпоравања је у:

- системе за дозирање и убацивање сорбента,
- вентилаторе за гас,
- филтере, и
- инсталације за одлагање нус-производа.

Трошкови експлоатације постројења зависе у првом реду од цене сорбента (учествује са преко 50%) и цене одлагања (учествује са око 40%).

Са циљем побољшања реактивности сорбената за отклањање сумпора, ефикасно је побољшати њихова физичка својства контролисањем радних параметара у процесу припреме. Утврђено је да увођењем CO_2 у раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ добијамо CaCO_3 са површином од 10–70 m^2/g , који има већу способност одсумпоравања у односу на кречњак [16]. Када се раствор калцијум/лигносулфоната или етанол-воде користи за процес хидратације CaO , порозна структура калцијум-хидроксида је побољшана, а величина честице смањена што води бољој апсорпцији SO_2 [17]. Убацивање сорбента у емулзионој фази у котао побољшава уклањање сумпора умањењем синтерована сорбента због испаравања капи емулзије и редуковања величине честице сорбента [18].

Зато што постоје поједине базне честице земље у пепелу угља, могуће је употребити их за припрему јефтиних сорбената за отклањање сумпора. Кључни проблем је како активирати ефективна једињења у пепелу угља процесом хидратације $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и пепела угља под променљивим притиском. Хидратација поспешује добијање калцијум-алуминат силиката што доводи до побољшане микроструктуре. Површина честице сорбента је линеарно зависна од односа пепела угља и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, времена хидратације и других радних параметара. Објављено је да однос честица пепела угља према честицама $\text{Ca}(\text{OH})_2$ има значајне ефекте на површину честице која варира у опсегу од 2,5–64,3 m^2/g као и на садржај калцијума који варира у опсегу од 6–748 mg/l , али има незнатан утицај на запремину поре која је приближно 1,1 cm^3/g [19].

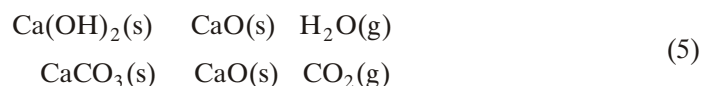
Сматра се да мање честице сорбента доводе до брже редукације SO_2 и конверзије CaO . Ефикасност отклањања сумпора од 50% може да се достигне процесом убацивања у котао са величином честице кречњака од 5–100 μm . Цена млевења и деструкције запремине поре, уколико су сорбенти добро самлевени, одређује минимални средњи пречник од приближно 5 μm [20]. Смањење средњег пречника честице кречњака од 10 на 1 μm поспешује апсорпцију SO_2 од 40–50% при $Ca/S = 2$. Сматра се да

је брзина реакције сулфатизације ултрафиних честица CaO ($d_p < 1 \mu\text{m}$) $5 \cdot 10^2$ – $5 \cdot 10^3$ пута већа од оне код честица уобичајених величина CaO ($d_p > 1 \mu\text{m}$) коришћених код сувог процеса убацивања сорбента [21]. У литератури је разматрана елиминација отпора дифузије унутар честице при њеној величини од 1–2 μm , и утврђено да даља редукција у величини честице не остварује додатно побољшање [16, 22].

Вишестепенано одсумпоравање

Метода која се користи за побољшање ефикасности уклањања сумпора код котлова за сагоревање спрашеног угља јесте вишестепенано одсумпоравање. Ова метода подразумева сукцесивно издвајање сумпора у облику CaS у високотемпературним редукционим зонама и у облику CaSO_4 у нискотемпературним зонама оксидације.

Утврђено је да вишестепенано убацивање сорбента повећава ефикасност одсумпоравања за 15–20%. Хидратисани креч или природни кречњак се користе у пракси. Оба се разлажу на CaO на температурама у котлу према реакцијама калцинације:



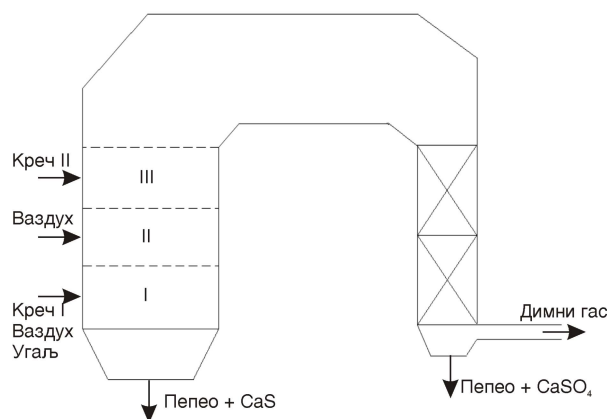
Новоформирани спрашени CaO апсорбује SO_2 према хетерогеним реакцијама сулфатизације:



Лабораторијска и искуства у пракси показују да је главни фактор који утиче на процес директног одсумпоравања време заостајања реактаната у строго дефинисаном температурском пољу. При температурама од 1100–700 °С, потребне су 2–3 секунде. Овакво време заостајања је тешко достићи у малим и постројењима средње величине. Како се CaSO_4 разлаже на температурама изнад 1100 °С, место убацивања сорбента мора да се налази у подручју где температура опада до задовољавајућег нивоа. Карактеристично време реакције калцинације-сулфатизације при овим температурама (1–2 секунде) може да се упореди са временом заостајања реактаната у котлу. Као резултат, ефикасност оваквог једноступеног процеса одсумпоравања је ниска и износи отприлике 50–60%.

Код вишеступеног одсумпоравања, горионик има три функционалне зоне (сл. 2). I је примарна зона сагоревања (испод нивоа за убацивање секундарног ваздуха); II је секундарна зона сагоревања (изнад нивоа за убацивање секундарног ваздуха и испод нивоа убацивања сорбента); III је зона одсумпоравања (изнад нивоа убацивања сорбента). Процеси који се јављају у оквиру сваке од зона су следећи: I – деволатизација угља, издвајање сумпора са волатилима у облику H_2S и потпуно сагоревање волатила; II – сагоревање коксног остатка, реакције између примарног димног гаса и секундарног ваздуха; III – калцинација и сулфатизација честица сорбента, сагоревање преосталог коксног остатка [11].

Температура гаса дуж котла опада линеарно од 1500 °С (пламен волатила) до 150 °С (димни гас у димњаку) са порастом времена боравка у котлу. Угаљ/примарни ваздух, секундарни ваздух и млазнице за убацивање сорбента су лоциране, респективно, при температурама од 1500, 1300 и 1100 °С. Гас и честице сорбента се налазе у



Слика 2. Зонски распоред модела котла за сагоревање спрашеног угља

термодинамичкој равнотежи. Температура површине честице коксног остатка који сагорева је за $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ виша од локалне температуре гаса.

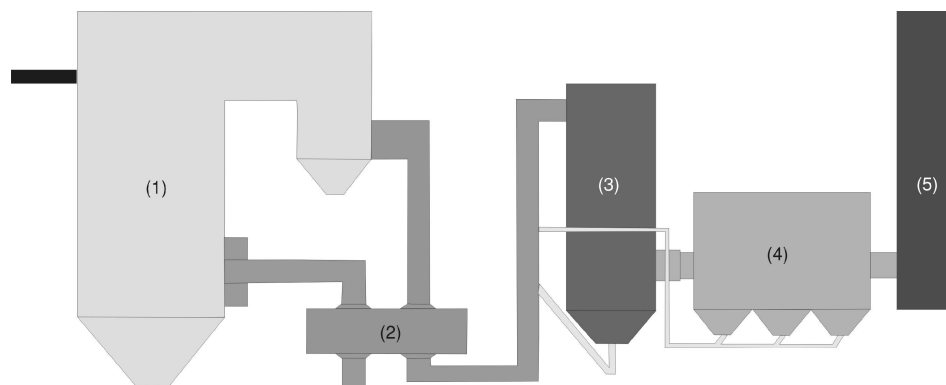
Експерименти са директним убацивањем сорбента у ложиште котла на спрашени угаљ указују на то да је дужина времена трајања реакције калцинације-сулфатизације основни ограничавајући фактор уклањања сумпора на нивоу од 50–60%. Могућа допуштена грешка је почетна апсорпција CaS у високотемпературној зони (први степен одсумпоравања). Затим се

калцијум-сулфид може делимично уклонити са пепелом и/или оксидовати до CaSO_4 у нискотемпературној зони (други степен). Ова техника је названа вишестепено одсумпоравање.

Вишестепено одсумпоравање је у пракси праћено техником вишестепеног сагоревања, која се уводи због редукције емисије NO_x из котлова на спрашени угаљ. Редуковани услови у примарној зони сагоревања код ступњевитог сагоревања су генерално одговарајући за високотемпературну апсорпцију сумпора у виду CaS. Међутим, ефективна редукција емисије NO_x и SO_x симултаним убацивањем ваздуха и сорбента може захтевати оптимизацију коефицијента вишка ваздуха за сваки ступањ и локације места за убацивање.

Уношење сорбената у реактор иза загрејача ваздуха и испред филтера за честице

LIFAC је процес одсумпоравања који је развила компанија *Tempella* (сл. 3). Током овог процеса, креч који није одреаговао се активира у посебној комори за овлаживање – активационом реактору. Укупна редукција емисије SO_2 је 70%. Процес захтева опрему за убацивање кречњака у котло и активациони реактор који је инсталиран између котла и електростатичког филтера. У првој фази процеса, фино спрашени кречњак се пнеуматски допрема и убацује у горњи део котла где су температуре у опсегу од $980\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ове температуре су довољно променљиве да спрече топљење или растварање кречњака, али довољно високе за разлагање кречњака на CaO и CO_2 . Убацивање кречњака се постиже преко шест отвора, распоређених у два различита нивоа котла. Сваки низ од шест отвора садржи четири места на зиду наспрам врха котла и по један отвор на сваком суседном зиду. Количина кречњака која се убацује је одређена садржајем сумпора у угљу и моларног односа Ca/S ради лакше контроле емисије SO_2 . Приближно 25% од укупне апсорпције SO_2 се јавља када SO_2 реагује са CaO пролазећи кроз котло чиме се формира калцијум-сулфит (CaSO_3), који оксидира дајући калцијум сулфат (CaSO_4).



Слика 3. Шематски приказ LIFAC-овог поступка одсумпоравања:
(1) – котлао, (2) – загрејач ваздуха, (3) – активациони реактор,
(4) – електристатички филтросложник, (5) – димњак

Димни гас, нереаговани CaO, и пепео излазе из котла, пролазе кроз загрејач ваздуха, и улазе у LIFAC-ов активациони реактор. LIFAC-ов активациони реактор се састоји из низа двоструких млазница које се налазе при самом врху и вертикалне коморе за овлаживање и хлађење долазећег димног гаса. Овлаживање активира CaO који реагује дајући калцијум хидроксид – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или хидратисани креч – због побољшања апсорпције SO_2 , исто као и хлађење струје димног гаса до температуре zasiћења. Температура zasiћења је тачка при којој се вода и киселина из димног гаса кондензује и више се не враћа у процес [23].

Убацивање сорбената у канал иза загрејача ваздуха

Ефикасност поступка директног уношења сорбента у ложиште се може повећати уколико би се део неизреагованог калцијум-оксида, који се налази у летећем пепелу, могао искористити. Један од начина за његово искоришћење је влажење димног гаса у димном каналу иза загрејача ваздуха, при чему се ствара активна средина за везивање SO_2 и побољшано деловање електростатичког филтра. Осим реактивације летећег пепела, као начин за додатно повећање ефикасности процеса одсумпоравања може се у димни канал додавати хидратисани креч због својих добрих физичко-хемијских особина.

Искоришћење сорбента може да се повећа додавањем адитива постојећем сорбенту. Суштински проблем комерцијалне примене ових технологија је развој процеса овлаживања, док је одлучујући фактор укупне цене процеса искоришћење сорбента.

Према начину убризгавања сорбента у димни канал разликују се две основне методе:

- убризгавање суспензије сорбента (једноставно убризгавање), и
- посебно убризгавање сорбента, а посебно воде (двостепено убризгавање).

Процеси са једноставним убризгавањем сорбента се према конструкцији распршивача даље деле на:

- *Bechtel CZD* процес у коме се суспензија сорбента убризгава двофлуидним распршивачем, и
- *General Electric ISD* процес у коме се сорбент убризгава ротационим распршивачем.

Consumers Power Company у сарадњи са *Pennsylvania Electric Company* развила је *Bechtel Confined Zone Disperzion, CZD* (сужена зона дисперзије) процес, у коме се распршена суспензија креча инјектира у димни канал, аксијално низ ток димног гаса између загрејача ваздуха и филтера. Убачени сорбент се конусно шири и меша са димним гасом. За сушење капљица је потребан праволинијски димни канал са временом боравка од 1–2 секунде, што при просечној брзини струјања димног гаса од 15 m/s одговара дужини од 15–30 m [5].

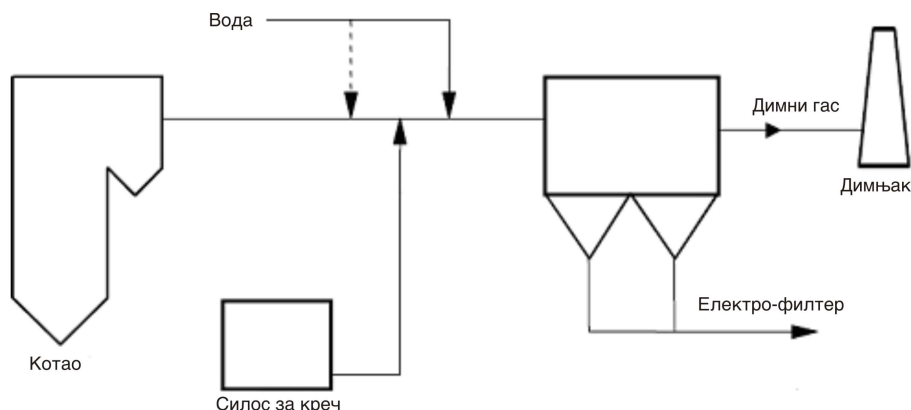
Под управом *General Electric Company* у сарадњи са *Ohio Power Company* развијен је *IDS (in the duct scrubbing* – испаравање у димном каналу) процес који се заснива на убризгавању кречне суспензије ротационим распршивачем у димни канал између загрејача ваздуха и филтера при чему је време задржавања гаса било око 1,5 секунде. Продужење времена није било могуће јер је долазило до таложења сорбента на површини канала. Мењањем брзине протока суспензије вариран је стехиометријски однос Ca/S од 0,16–1,3 при чему је уклањање SO_2 директно зависило од стехиометријског односа. Међутим, како је концентрација суспензије била скоро константна, приближење адијабатском засићењу смањивало се како се повећавао стехиометријски однос. Највеће издвајање SO_2 било је 47% за стехиометријски однос 1,5 и $\Delta t = 25$ °C уз искоришћење сорбента од 35% [5, 24].

Процеси са двостепеним убризгавањем сорбента се базирају на принципу мешања финих диспергованих честица сорбента са димним гасом. Вода се може додати независно од сорбента било после или пре убацивања сувог сорбента, а да би се димни гас овлажио. Сорбенти кречњака су нереактивни при температурама од 60 °C до 175 °C, температурног опсега који је од значаја за ову технологију [25]. Док системи засновани на натријуму могу бити ефективни, могућност топљења добијених соли ограничава њихову употребу. Као и код одсумпоравања директним уношењем сорбента у котло, врста сорбента, порекло, специфична површина и порозност значајно утичу на одсумпоравање у димном каналу.

Сорбенти кречњака могу бити убачени у виду сувог праха или као муљ, али у било ком случају, овлаживање димних гасова је потребно да би се достигла температура засићења димног гаса ради ефикасности процеса. Потреба за ефективним комплетним квази-испаривањем додате воде чини неопходним потребу за дугим правим каналом или за модификацијом излазних гасова због потребног времена заостајања. Као последица, дужина/величина канала зависи од достигнутог степена атомизације. Наравно, отпашивач или *ESP (electrostatic precipitator)* који се користи за сакупљање честица мора бити адекватно димензионисан због повећаног пуњења честицама прашине. Сакупљени пепео ће садржати мешавину нереагованог хидратисаног креча и летећег пепела, заједно са добијеним крајњим производима-калцијум-сулфитом и калцијум-сулфатом [26].

Conoco Coal Research Division је установио *Coolside* технологију уз коришћење *Coolside* хидратисаног креча и летећег пепела, који је настао одсумпоравањем директним уношењем кречњака у котло, као сорбената, (сл. 4). Овај процес подразумева технологију одсумпоравања димног гаса убризгавањем/овлаживањем сувог сорбента у димном каналу. Ова технологија може обезбедити ниску цену контроле емисије SO_2 уз могућност примене у различитим условима сагоревања угља. Технички захтеви

процеса су мали пошто димни канал иза загрејача и сабирни систем (врећаста филтер или електростатички одвајач прашине) обезбеђују довољан реакциони простор за везивање SO_2 [27].



Слика 4. Шематски приказ поступка директног уношењем сорбента у канал

Анализа *Coolside* технологије послужила је да идентификује механизме и лимитирајући степен брзине реакције везивања SO_2 у димном каналу као и у електростатичком филтру (ЕСО). Анализе показују да је уклањање у ЕСО-у лимитирано ниским нивоом масеног трансфера SO_2 до сорбента на врећама електростатичког филтера.

Суви системи са распршивањем засновани на ајсорпцији

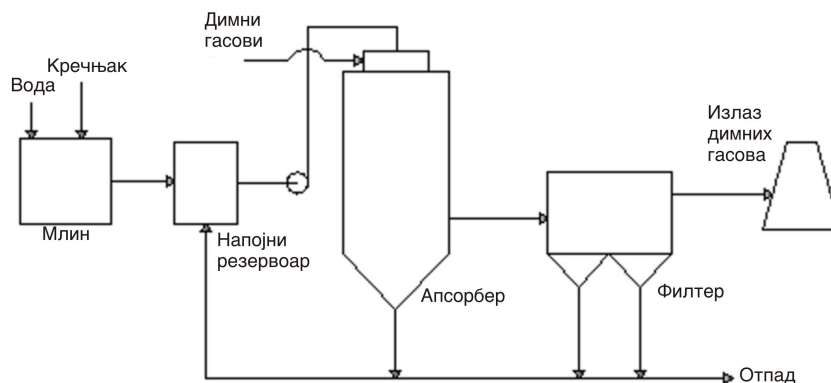
Суви системи са распршивањем се заснивају на процесу апсорпције којим се везује SO_2 , а који се одвија у специјалним реакторским просторима, апсорпционим колонама, где долази до физичко-хемијског контакта између струје димног гаса и апсорбента, при чему ток може бити истрострујни или супрострујни. Да би између два флуида дошло до што бољег контакта, а тиме и до већег приноса реакције, апсорпциони флуид се распршава у врло fine капи. Систем за распршивање је уједно и најважнији део опреме.

Код сувих система за одсумпоравање димних гасова не постоји контакт влажне и суве фазе на унутрашњим површинама, лепљење и запушавање се не јављају. Величина и цена врећастог филтера или електрофилтера значајно се смањују, јер се први степен одвајања јавља у самом апсорберу (10–30%). Како се ови филтери налазе на крају самог система, обезбеђена је врло мала емисија честица у атмосферу.

Инвестициона цена и цена рада су мање него код мокрих система. Већина елемената система не захтева посебне конструкцијске материјале, нити било какве облоге. Систем ради са малим падом притиска тако да омогућава избор вентилатора са мањом снагом. Предност је и то, што се вентилатор налази у струји сувог чистог гаса.

Проблеми у раду сувих система везани су највише за примену пулпе и систем манипулације пепелом. Како се ради о пулпи са високом садржајем чврсте фазе и великом вискозношћу понекад долази до запушавања на усисним деловима пумпи, стварања наслага на зидовима резервоара, запушавања сита на линијским деловима канала итд.

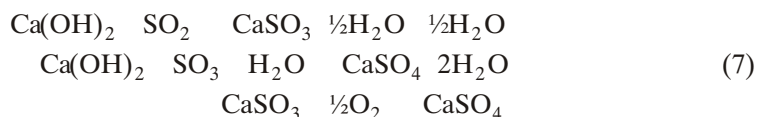
Babcock-ов суви систем са распршивањем [28] користи распршивач под називом *Niro-atomizer*, (сл. 5).



Слика 5. Шема постројења са сувим системом за распршивање

Отпадни гас прво долази у апсорбер. На врху апсорбера је лоциран *Niro* ротациони атомизер који фино распршује високо алкалну пулпу. SO_2 се сакупља контактом финих капљица распршене пулпе и проточног гаса. Један атомизер се обично користи на $34.000\text{--}34.000.000\text{ m}^3/\text{h}$. После апсорбера, проточни гас одлази у електрични или врећаст филтер.

Док је достизање тачке засићења потребно ради високе ефикасности уклањања SO_2 , потпуно засићење онемогућава рад апсорбера због влажних честица које приањају на зидове реактора и у филтру. Основне реакције у апсорберу су:



Опсег коришћења база у апсорберу је ограничен временом њиховог застојања у реакцији гас-чврсте честице. Уобичајено време застојања у апсорберу је 8–12 секунди. Са циљем повешања искоришћења сорбента, део сувих чврстих честица са дна апсорбера и левка за сакупљање пепела из филтера се одводе у резервоар за рециклирање чврстих честица из раствора. Рециркулисани раствор садржи делимично реаговане базе из претходних токова кроз систем. Додатно излагање сорбента SO_2 у које се јавља због рецикулације доводи до побољшаног искоришћења сорбента [29].

Пренос масе током процеса у апсорберу се одвија у две одвојене фазе: влажној и сувој. Током влажне фазе, SO_2 дифундује из гаса до влажне површине честице креча и реагује са раствореним кречом. Производ реакције се таложи на површини честице креча. Током суве фазе, SO_2 дифундује кроз производе реакције између креча и SO_2 и доводи до реакције гасно-чврсто стање при чему језгро честице креча не реагује. Истраживања указују да је већина задржаног SO_2 у апсорберу настала током влажне фазе. Било које продужење трајања влажне фазе ће стога повећати количину задржаног SO_2 [29].

Ефикасност и економски ефекти поступака одсумпоравања димних гасова у котловима на угљени прах директним уношењем сорбента

Многи постојећи котлови на угаљ због своје величине, дугог радног века и ограничења у простору не дозвољавају инсталирање великих система за одсумпоравање. За овакве котлове се предлаже систем за директно убацивање сорбента у ложиште. На пример, *Babcock & Wilcox*-ов систем за директно убацивање сорбента у ложиште је показао да може уклонити 50% SO_2 коришћењем фино самлевеног креча и са обилним овлаживањем димних гасова. Убацивање креча уместо кречњака повећава ефикасност уклањања SO_2 до 61% и није потребно обилно овлаживање. Комора за влажење има велики утицај на ефикасност система као и на сакупљање честица у електро-филтеру. Она се састоји из низа млазница смештених у/на хоризонталном делу цевовода. Компанија *LIFAC* је демонстрирала свој систем за директно одсумпоравање у електрани *Whitewater Valley* у Ричмонду, Индијана, САД. Током процеса одсумпоравања, кречњак апсорбује извесну количину SO_2 из димног гаса током преласка у горњи део ложишта. Вертикална комора за овлаживање после ложишта задржава додатни SO_2 током низа хемијских реакција. Овај систем може уклонити преко 70% SO_2 . Компактна, јефтина технологија омогућава овој електрани са ограниченим простором коришћење угља са високим садржајем сумпора [30].

У САД су изведена три различита постројења са системом за убацивање сорбента у канал. И ови системи за одсумпоравање су погодни за постројења са ограниченим простором. Уместо кречњака, систем се базира на сорбентима као што су креч, креч са адитивима на бази натријума или само сорбентима од натријума. Корпорација *Bechtel* је уградила свој систем у електрану *Seward Station* од 147 MW_e у Пенсилванији, САД. Овим процесом, којим се у канал убацује фино атомизирани (распршени) раствор креча који формира зону капљица у средини цевовода смештену у омоту од топлих димних гасова, се може уклонити до 50% SO_2 . Из табл. 2, а на основу података које је објавила америчка агенција за заштиту животне средине, се може уочити ефикасност и основни параметри појединих поступака одсумпоравања.

Побољшани процес убацивања сорбента у канал, тзв. *Coolside* процес је демонстриран на електрани *Ohio Edison*. Овај процес користи као сорбент суви креч са адитивима на бази натријума, а комора за овлаживање која се налази после локације убацивања сорбента, обезбеђује високу концентрацију водене паре. *Coolside* процес постиже ефикасност од 70% у уклањању SO_2 коришћењем комерцијално доступног хидратисаног креча.

Цена улагања у системе за одсумпоравање који користе мокри скруберски поступак, директно убацивање сорбента у ложиште и убацивање сорбента у канал је представљена у табл. 3, за постројења величине од 100–500 MW_e . Постројења користе угаљ топлотне моћи од 27,7 MJ/kg који садржи 2,50% сумпора и 10,77% пепела. Цена почетних трошкова је слична за угљеве који садрже 1,5 и 3,5% сумпора с обзиром да се величина основне опреме много не разликује. Супротно од релативне независности цене почетних трошкова у односу на садржај сумпора у гориву, годишња нивелисана цена ($\$/t$ уклоњеног SO_2) која је одраз радног века електране варира значајно са променом садржаја сумпора. Из ове таблице се може уочити да док цена по тони уклоњеног SO_2 опада са порастом садржаја сумпора, овај пад је много значајнији код мокрих поступака одсумпоравања него код поступка директног убацивања сорбента у

Таблица 2. Преглед технологија одсумпоравања [31]

Технологија	Процес	Просечна ефикасност	Опис
Мокри скруберски поступак	Креч/кречњак	80–95%	Применљив за горива са високим садржајем сумпора
	Натријум-карбонати	80–98%	5–430 милиона Btu/h опсег примене, висока цена реагенса
	Магнезијум-оксид/ /хидроксид	80–95%	Сорбент може бити регенерисан
	Базе	90–96%	Користи креч за регенерисање натријумових течности
Суви системи са распршивањем	Кречно млеко испарава у реактору за распршивање	70–90%	Примењује се за горива са ниским и средњим садржајем сумпора, дају суви остатак
Директно уношење сорбента у ложиште	Суви креч/или хидратисани	25–50%	Мања постројења (до 300 MW), за горива са ниским или средњим садржајем сумпора
Убацивање сорбента у канал иза загрејача ваздуха	Убацивање сувог сорбента у канал, понекад у комбинацији са водом	25–50%	Још увек није комерцијално доступан

Таблица 3. Економски параметри процеса одсумпоравања

Технологија	Почетна улагања [\$/kW]	Величина постројења [MW _e]	Просечна годишња цена по \$/t уклоњеног SO ₂ (угаљ са 1,5% S)	Просечна годишња цена по \$/t уклоњеног SO ₂ (угаљ са 2,5% S)
Директно уношење сорбента у ложиште	80, 60, 40, 25	100, 150, 250, 500	700, 600, 500, 400	520, 490, 480, 480
Уношење сорбента у канал иза загрејача ваздуха	120, 100, 85, 60	100, 150, 250, 500	800, 700, 650, 450	650, 550, 510, 490
Мокри скруберски поступак	250, 190, 140, 100	100, 150, 250, 500	1250, 1000, 750, 600	720, 550, 490, 470

ложиште. Основни разлог за то је боље искоришћење сорбента код мокрых поступака. Анализе показују да су из истог разлога поступци директног убацивања сорбента у ложиште прихватљивији за старије, мање електране где се захтевају променљиве вредности редукције SO₂ [26].

Следећа значајна ставка која се може уочити из таблице је и виша цена процеса одсумпоравања са убацивањем сорбента у канал у односу на директни поступак убацивања сорбента у ложиште. То је због цене коштања и одржавања великог компресора потребног за фино распршивање капљица суспензије воде са честицама димног гаса да би они достигли температуру zasiћења.

Прорачуни цене редукције емисије SO₂ се међусобно значајно разликују. Чак и анализе једне исте технологије дају различите резултате. То се може објаснити као ефекат специфичности ситуације: техничких или економских услова, локације термоелектране, старости термоелектране као и интереса инвеститора. У раду [32] су размотрене различите могућности за одсумпоровање димних гасова као што су: претходна припрема угља, модернизација котлова, прелазак на другу технологију сагоревања и одсумпоровање димних гасова. Установљено је да су цене припреме угља сличне ценама одсумпоровања, међутим један од основних фактора који утичу на избор методе за редукцију емисије SO₂ је цена произведене енергије. Упоредивањем просечне цене произведене енергије за различите опције за услове у САД, тј. коришћењем угљева са малим садржајем сумпора, мешавина горива као и припрема угља се сматрају јефтинијим у односу на технике одсумпоровања димних гасова за податке из деведесетих година. Једну од најпоузданијих процена цене коштања метода за одсумпоровање је израдио *EPR* при чему је упоређено двадесет осам различитих технологија одсумпоровања. Процене су урађене за термоелектрану од 300 MW_e, која користи угаљ са 2,6% сумпора, а подаци за изабране технологије су дати у табл. 4.

Таблица 4. Трошкови одсумпоровања [32]

Технологија одсумпоровања	Ефикасност уклањања SO ₂ [%]	Просечна цена уклањања SO ₂ [\$/kW]	Укупни трошкови [\$/t] (САД 1990)
Мокри скрубери			
Мокри скруберски поступак (убрзана оксидација)	90	216	476
Мокри скруберски поступак са кречњаком (са гипсом)	90	243	476
Мокри скруберски поступак са кречњаком (прекинута оксидација)	90	234	476
Мокри скруберски поступак са двобазичном киселном као адитивом	90	211	463
Мокри скруберски поступак са магнезијумом обогаћеним кречом као сорбентом	90	196	421
Скрубер са сувим распршивањем који користи креч као сорбент	90	173	439
Суви поступак убацивања сорбента			
Директно убацивање сорбента у ложиште	50	94	751
Убацивање сорбента у канал иза загрејача ваздуха	50	98	768
Сушење сорбента у каналу	50	83	623
<i>LIFAC Tempella</i>	80	239	820

Закључак

Контрола емисије SO₂ из котлова за сагоревање фосилних горива је нагло повећана у последњих 25 година. Зато је развијен читав низ технологија за уклањање сумпорних оксида од којих су мокри поступци одсумпоравања најефикаснији и достижу ефикасност уклањања SO₂ до 99%. Међутим, због великих почетних улагања у ова постројења и велике количине насталог секундарног производа (гипс) који се мора додатно третирати, често се решења траже у примени сувих поступака одсумпоравања, самостално, или у различитим комбинацијама. У раду су приказане карактеристике и дати подаци у вези ефикасности и економичности више сувих поступака одсумпоравања, који примењују сорбенте на бази калцијума. Поједини суви поступци одсумпоравања (као што је поступак са директним убацивањем сорбента у ложиште) посебно су економични, односно не изискују велика почетна улагања и исплативији су за термоенергетска постројења мањих снага. Стога могу бити погодни приликом модернизације постојећих котлова за сагоревање угљеног праха у циљу продужења радног века постројења. Са одређеним модификацијама, применом сувих поступака може се достићи ефикасност одсумпоравања од 80%, као нпр. са вишестепеним убацивањем сорбента (што се може комбиновати са вишестепеним уношењем загрејаног ваздуха и тако истовремено постићи и редукација емисије азотних оксида). Инсталирањем реактора за активацију непрореагованог калцијум-оксида код LIFAC поступка постиже се ефикасност одсумпоравања и до 70%.

Свака од метода редукације SO₂ има предности и недостатке, и није лако наћи технологију која ће најбоље одговарати одређеном термоенергетском постројењу. Избор треба заснивати на детаљној анализи специфичних услова рада кон- кретног постројења.

Захвалница

Рад је настао као резултат истраживања на пројекту „Повећање енергетске и еколошке ефикасности процеса у ложишту за угљени прах и оптимизација излазне зрејне површине енергетског парног котла применом софтверских алата” – ТР 33018, Министарства просвете и науку Републике Србије.

Литература

- [1] Dou, B., *et al.*, Prediction of SO₂ Removal Efficiency for Wet Flue Gas Desulphurization, *Energy Conversion and Management*, 50 (2009), 10, 2457-2553
- [2] ***, Агенција за заштиту животне средине, Годишњи извештај о стању квалитета ваздуха у Републици Србији 2010. године, Република Србија, Министарство животне средине и просторног планирања, Београд, 2011.
- [3] Baukal, Jr. C. E., *Industrial Combustion Pollution and Control*, Marcel Dekker, 2004
- [4] ***, Basic Information of SO₂, EPA USA Environmental Protection Agency, Available: <http://www.epa.gov> [Accessed May 09, 2012]
- [5] Стефановић, Г., Одсумпоравање димних гасова коришћењем летећег пепела као сорбента, Магистарски рад, Ниш, 1994.
- [6] Srivastava, R. K., Jozewicz, W., Singer, C., SO₂ Scrubbing Technologies: A Review, *Environmental Progress*, 20 (2001), 4, 219-228
- [7] ***, Sorbent Injection System for SO₂ Control, IEA Clean Coal Centre, U. K., Available: <http://www.bepress.com/ijcre/vol6/R2> [Accessed June 06, 2012]
- [8] Ђуковић, Ј., Бојанић, В., Аерозагађење, појам, стање, извори, контрола и технолошка решења, Бања Лука, Д. П. Институт заштите и екологије, Бања Лука, 2000

- [9] Babcock & Wilcox Power Generation Group, Inc., Dry Sorbent Injection Systems for Acid Gas Control, Brochures – Environmental Equipment, USA, 2010. Available: http://www.babcock.com/products/environmental_equipment/so2_control.html, [Accessed: 12, Jan 2012]
- [10] Cheng, J., *et al.*, Sulfur Removal at High Temperature during Coal Combustion in Furnaces: A Review, *Progress in Energy and Combustion Science*, 29 (2003), 5, 381-405
- [11] Makarytchev, S. V., Cen, C. F., Luo, Z. Y., Staged Desulphurization by Direct Sorbent Injection in Pulverized-Coal Boilers, *Energy*, 19 (1994), 9, 947-956
- [12] Li, S., *et al.*, NO_x and SO_x Emissions of a High Sulfur Self-Retention Coal During Air Staged Combustion, *Fuel*, 87 (2008), 6, 723-731
- [13] Brodnax, L. F., Rochelle, G. T., Preparation of Calcium Silicate Absorbent from Iron Blast Furnace Slag, *Journal of Air and Waste Management Association* 50, (2000), 1655-1662
- [14] Liu, C.-F., Shih, S.-M., Kinetics of the Reaction of Iron Blast Furnace Slag/Hydrated Lime Sorbents with SO₂ at Low Temperatures: Effects of Sorbent Preparation Conditions, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004), 1001-1008
- [15] Liu, H., Okazaki, K., Simultaneous Easy CO₂ Recovery and Drastic Reduction of SO_x and NO_x in O₂/CO₂ Coal Combustion with Heat Recirculation, *Fuel*, 82 (2003), 11, 1427-1436
- [16] Wei, S., H., *et al.*, High Surface Area Calcium Carbonate > Pore Structural Properties and Sulfation Characteristics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997), 6, 2141-2148
- [17] Adanez, J., *et al.*, Study of Modified Calcium Hydroxides for Enhancing SO₂ Removal during Sorbent Injection in Pulverized Coal Boilers, *Fuel*, 76 (1997), 3, 257-265
- [18] Damle, A. S., Modeling a Furnace Sorbent Slurry Injection Process, *J Air Waste Manage Assoc*, 44 (1994), 1, 21-30
- [19] Garea, A., *et al.*, Fly Ash/Calcium Hydroxide Mixtures for SO₂ Removal: Structural Properties and Maximum Yield, *Chem. Eng. J.*, 66 (1997), 3, 171-179
- [20] Nelson, S. J., Zhang, C., Low-Capital Cost Technology for SO₂ Control, *Proceedings, Air and Waste Management Association's Annual Meeting and Exhibition*, vol. 11, Pittsburgh, Penn., USA, 1996
- [21] Sadakata, M., *et al.*, Removal of SO₂ from Flue Gas Using Ultrafine CaO Particles, *J Chem. Eng. Jpn.*, 27 (1994), 4, 550-552
- [22] Muzio, L. J., Offen, G. R., Assessment of Dry Sorbent Emission Control Technologies Part I: Fundamental Processes, *J Air Pollution Control Assoc*, 37 (1987), 5, 642-654
- [23] ***, LIFAC North America, Project Performance Summary, Clean Coal Technology Demonstration Program, 2004
- [24] ***, General Electric Company, Environmental Products, Available: <http://www.geenergy.com>, [Accessed 08, May 2012]
- [25] Srivastava, R. K., Controlling SO₂ Emissions: A Review of Technologies, U. S. Environmental Protection Agency, Washington DC, 2000
- [26] Nolan, P. S., Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal-Fired Power Plants, *Proceedings, Coal-Tech International Conference*, November 13-14, 2000, Jakarta, Indonesia
- [27] Bielawski, G., Der, V. K., McDowell, J. C., Clean Coal Technology Reports: Project Performance Summaries, Post Project Assessments & Topical Reports, Environmental Control Devices, Project Fact Sheets, 2003, Available online: <http://www.netl.doe.gov> [Accessed: March 04, 2012]
- [28] ***, Babcock & Wilcox Power Generation Group, Inc. Brochures – Environmental Equipment, Spray Dry Flue Gas Desulphurization Systems, 2009, USA, Available: http://www.babcock.com/products/environmental_equipment/so2_control.html, [Accessed: January 09, 2012]
- [29] Singer, J. G., Combustion Fossil Power, a Reference Book on Fuel Burning and Steam Generation, Combustion Engineering, Inc., Windsor, Conn., USA, 1991, 15-32
***, U. S. Department of Energy, Clean Coal Technology, The Investment Pays Off, A Report by the Assistant Secretary for Fossil Energy, November 1999., Available online: <http://www.fossil.energy.gov> [Accessed Dec.12 2011.]
- [30] ***, U. S. Department of Energy, Clean Coal Technology, The Investment Pays Off, A Report by the Assistant Secretary for Fossil Energy, November 1999, Available online: <http://www.fossil.energy.gov> [Accessed December 12, 2011]
- [31] ***, AP-42, Vol. I, CH1: External Combustion Sources, U.S. Environmental Protection Agency, Available: <http://www.epa.gov/ttn>
- [32] Kaminski, J., Technologies and Costs of SO₂ Emissions Reduction for the Energy Sector, *Applied Energy*, 75 (2003), 3, 165-172

Abstract**Dry Flue Gas Desulfurization Technologies for
Pulverized Coal Fired Boilers
Characteristics and Efficiency**

by

*Andrijana D. STOJANOVIĆ**, *Srdjan V. BELOŠEVIĆ*,
Branislav D. STANKOVIĆ, *Nenad Dj. CRNOMARKOVIĆ*,
Ivan D. TOMANOVIĆ, and *Vladimir B. BELJANSKI*

**Laboratory for Thermal Engineering and Energy,
Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia**

Recent years have seen an increase worldwide in the awareness of environmental protection, while its dramatic growth is forecast as well. Such predictions highlight the importance of reducing the impact of pollutants, contaminating air, water, and soil. An area of particular importance regards the potentials for acid rain formation due to the emission of sulfur dioxide and nitrogen oxides during the combustion of fossil fuels. Particularly notable are the programs of flue gas desulfurization that have been carried out in power plants worldwide for decades now and also in our country in recent years. Dry flue gas desulfurization technologies for pulverized coal fired boilers are described in this paper, such as: furnace direct sorbent injection, duct sorbent injection, application of activation reactor and lime spray drying process. In addition, the economic aspects and the efficiency of sulfur dioxide emission reduction are specially considered in the paper. The choice of desulfurization method is often based on the comparison of costs associated with the application of a particular method. Therefore, for the technologies described, the average emission reduction costs are presented and the most effective methods are highlighted.

Key words: *dry desulfurization technologies, efficiency, sorbent, boiler, pulverized coal*

* Corresponding author: e-mail: andrijana@vinca.rs

Рад примљен: 2. априла 2012.
Ред ревидиран: 11. јула 2012.
Рад прихваћен: 13. јула 2012.