

# Rikkipäästöjen hallinta

Nyt on kyse **kaasumaisista** päästöistä!



Tämä teos on lisensoitu Creative Commons Nimeä-EiKaupallinen-JaaSamoin 4.0 Kansainvälinen -lisenssillä.  
Tarkastele lisenssiä osoitteessa <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Kaupallinen käyttö sallittu vain KiertotalousAMK-hankkeen 2018–2020 (OKM rahoituspäätös OKM/302/523/2017) partnereille.

# Rikkipäästöt

- Rikki yksi yleisimpiä alkuaineita
- Savukaasujen rikki peräisin polttoaineesta
- Polton yhteydessä kaasumaiseksi (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>)
- Laskeutuu maahan sateen mukana
  - Rikin oksidit pysyvät ilmakehässä muutamia päiviä/viikkoja
  - Jos päästöt loppuisivat, ilma puhdistuisi nopeasti

# Rikin oksidit

- Tärkeimmät savukaasujen sisältämät rikkiyhdisteet: SO<sub>2</sub> (paljon enemmän) ja SO<sub>3</sub>
- Ärsyttävät hengitysteitä
- Happamoittavat (-> rikkihappoa)
- Muodostavat sekundäärihiukkasia (PM<sub>2,5</sub> ja PM<sub>10</sub>)

# Rikki polttoaineessa

- Kiinteät polttoaineet
  - Epäorgaaninen: pyriitti ( $\text{FeS}_2$ ), sulfaatti, alkuainerikki
  - Orgaaninen
- Nestemäiset polttoaineet (öljy)
  - Orgaaninen
- Kaasumaiset polttoaineet (maakaasu, NCG Noncondensable Gas)
  - Rikkivety ( $\text{H}_2\text{S}$ )
  - Metyylimerkaptaani (MM)
  - Dimetyylisulfidi (DMS)
  - Maakaasun rikkipitoisuus yleensä hyvin pieni

# Polttoaineiden rikkipitoisuus

- Kivihiili < 2 %
- Puu < 0,05 %
- Kuori 0,05 %
- Turve < 0,2 %
- Jäte 1 – 2 %
- Maakaasu ~ 0 %
- Kevyt pö < 0,05 %
- Raskas pö ~ 5 %
- Mustalipeä 4 – 10 %

# Pääreaktioita poltossa

- Polttoaine-S + O<sub>2</sub> -> SO<sub>2</sub>
- SO<sub>2</sub> + ½O<sub>2</sub> -> SO<sub>3</sub>,  
kun lämpötila > 1000 °C
- SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O -> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (tuloksena siis rikkihappo)

# Rikkipäästöjen vähentäminen

- Polttoaineen rikin hallinta
- Vähennys polton aikana
- Vähennys polton jälkeen

# Polttoaineen rikin hallinta

- Käsittely jalostamalla (öljy)
  - Hydrokrakkaus, rikki poistuu rikkivetynä
  - Parhaat tulokset kevyille öljy-laaduille
- Rikkivedyn poisto kaasusta
  - Yleisin Claus-prosessi
- Epäorgaaninen rikki kivihiilestä
  - Pyriitti ( $\text{FeS}_2$ ) hiiltä tiheämpää ja magneettista
    - > painovoimaerotus
    - > magneettinen erotus
- Orgaaninen rikki voidaan "pestä" hiilestä, samalla lämpöarvo kasvaa
- Jätepolttoaineen lajittelu (esim. kipsilevyt pois)

# Vähennys polton aikana

- Kalkilla (leijukerrospoltoissa)
- Natriumilla (mustalipeän poltto)
- Teho ei kovin hyvä -> ei sovellu suurille laitoksille, joilla tiukat päästörajat
  - Toisaalta voi olla muuten järkevää

# Kalkki-injektio tulipesään

- Muodostuva SO<sub>2</sub> sidotaan kalkkipohjaiseen sorbenttiin
  - Kalkkikivi CaCO<sub>3</sub>, sammutettu kalkki Ca(OH)<sub>2</sub> tai dolomiitti CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>
- Pölypoltossa palamisilman mukana
- Leijukerros-poltossa kalkkikiveä tai dolomiittia leijumateriaalin seassa

# Reaktiot

CaCO<sub>3</sub> kalkkikivi, kalsiumkarbonaatti  
CaO poltettu kalkki, kalsiumoksidi  
Ca(OH)<sub>2</sub> sammutettu kalkki, kalsiumhydroksidi  
CaSO<sub>4</sub> kalsiumsufaatti  
CaSO<sub>4</sub>+kidevettä kipsi

- Kalsinointi:

- $\text{CaCO}_3 (s) \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{CO}_2 (g) + 178 \text{ kJ/mol}$
- $\text{Ca(OH)}_2 (s) \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{H}_2\text{O} (g) - 63,3 \text{ kJ/mol}$
- $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{MgO} (s) + 2\text{CO}_2 (g)$

- Sulfatointi

- $\text{CaO} (s) + \text{SO}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 (s) - 500 \text{ kJ/mol}$
- $\text{CaO} (s) + \text{SO}_3 (g) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 (s)$

# Rikinpoistoaste

- Vaikuttaa:
  - Lämpötila
  - Viipymäaika sopivalla lämpötila-alueella
  - Alkalin partikkelikoko
    - Reaktio tapahtuu pinnalla
  - Alkalin reaktiivisuus
  - Savukaasun rikkipitoisuus
  - Ca / S moolisuhde
- Käytännössä
  - T<sub>max</sub> 1250 °C, jonka jälkeen CaSO<sub>4</sub> alkaa hajota
  - T<sub>min</sub> 700 °C, jonka alla reaktionopeus pieni

# Happokastepiste

- Alhaisissa lämpötiloissa (~ 120 – 150 °C) SO<sub>3</sub> muodostaa kaasumaista rikkihappoa, joka voi tiivistyä pinnoille, joiden lämpötila on alle seoksen kastepisteen
- Seurauksena laitteiden syöpyminen
- Pidettävä huolta, ettei savukaasu joudu tekemisiin kylmien pintojen kanssa

# Vähennys polton jälkeen

- Märkäpesuri
  - Kivihiili, jätteenpoltto, prosessiteollisuus
- Kuivapesuri
  - Kivihiili

# Rikki poltinpoltossa

- Rikki reagoi SO<sub>2</sub>:ksi jos riittävästi ilmaa
- Ali-ilmassa H<sub>2</sub>S ja COS (karbonyylisulfidi)
- Osa rikistä reagoi jo pesässä SO<sub>3</sub>:ksi
- Päästöjen vähennys polton jälkeen
  - FGD Flue Gas Desulphurisation

# Savukaasupesuritekniikat

- Regeneratiiviset
  - Kuiva; aktiivihiihi
  - Märkä; Wellman-Lord, DESONOX
- Ei regeneratiiviset
  - Kuiva;
  - Puolikuiva;
  - Märkä; kalkki, kalkkikivi, natrium, ammoniakki
- Periaatteessa olisi mahdollista myös ottaa rikin oksidit talteen ja tuottaa rikkihappoa.
  - Pitoisuudet savukaasuissa liian pieniä, jotta olisi kannattavaa

# Regeneratiiviset menetelmät

- Absorboiva aine regeneroidaan
- Hyvin vähän kaupallisia sovelluksia
- Wellman – Lord
  - absorbentti  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (natriumsulfiitti)
  - välituote  $\text{NaHSO}_3$
  - lopputuote esim. rikkihappo

# Ei-regeneratiiviset menetelmät

- Absorboiva aine reagoi lopputuotteeksi
- 80% Euroopan rikinpoistokapasiteetista märkäpesua
- kalkki/kalkkikivi (yleisin)
  - absorbentti  $\text{CaO}$  tai  $\text{CaCO}_3$
  - välituote  $\text{CaSO}_3$
  - lopputuote  $\text{CaSO}_4$
  - rikinpoiston hyötysuhde 92 ... 98 %

# Ei-regeneratiiviset...

- Alkali/kalkki (dual-menetelmä)
  - absorbentti NaOH ja Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>
  - välituote NaHSO<sub>3</sub>
  - lopputuote ?
- Kuivamenetelmässä kalkki yleisin
  - absorbentti Ca(OH)<sub>2</sub>
  - lopputuote CaSO<sub>4</sub>
  - rikinpoiston hyötysuhde 85 ... 92 %

# Ei-regeneratiiviset...

- Puolikuivassa menetelmässä absorbentti ruiskutetaan pesän yläosaan (esim. Tampellan kehittämä LIFAC)
  - absorbentti  $\text{CaCO}_3$  tai  $\text{Ca(OH)}_2$
  - lopputuote  $\text{CaSO}_4$  ja  $\text{CaSO}_3$  lentotuhkaan sekoittuneena (soveltuu maanrakennukseen)
  - rikinpoiston hyötysuhde 50 ... 90 %
- Käytetty vesimäärä niin pieni, ettei synny jätevesiä

# Savukaasupesuri - alkali

- Tyypillinen alkalipesuri käyttää NaOH:ia
  - $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
  - $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{NaOH} + \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
  - $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_3$

# Biokattilan päästöt

- Leijukerrospoltto on arinapolttoon verrattuna tehokas polttomenetelmä, jossa myös päästöt pysyvät kurissa
- Rikkipäästöjä vähennetään lisäämällä leijukerrokseen kalkkikiveä

	Arina	Leiju
Palamattomat (CO), ppm	200	50
SO <sub>2</sub> , ppm	130	15
TRS (H <sub>2</sub> S), ppm	<1	<1
Pölypitoisuus, mg/m <sup>3</sup> n	50	50
Typpioksidit (NO), ppm	150	<100

# Rikin sitoutuminen kalkkiin leijussa

- Kalkki hyvin huokoista, kaasun helppo tunkeutua
- Sulfatoitunut osa 'kaasutiivis', pääasiassa pintareaktio, etenee kalkkihiukkasen sisään hitaasti
- Liika kuumuus sintraa kalkin
- Kalsiumsulfaatti ei pysyvä pelkistävässä oloissa
- Optimi lämpötila 830 – 880 °C
- Kuplapedissä osa rikistä karkaa kaasutilaan
- Tärkeitä annostella kalkkia sopivan kokoisena jakeena

# Selluteollisuuden rikkipäästöt

- Sellutehtaiden ympäristöinvestoinnit mittavia
- Keiton muutokset ovat vaikuttaneet tehtaiden toimintaan
- Rikin oksidit lähinnä mustalipeän poltosta
- Erilaiset pelkistyneet (haju)rikkiyhdisteet esim. keitosta
  - TRS total Reduced Sulphur

# Talteenoton kaasumaiset päästöt

	Määrä	kg S/ts
Soodakattilan savukaasut	9000 m <sup>3</sup> n/ts	0.1
Kuorikattilan savukaasut	1700 m <sup>3</sup> n/ts	0.01
Meesauunin savukaasut	1200 m <sup>3</sup> n/ts	0.1
Mäntyöljykeittämön höngät	200 m <sup>3</sup> n/ts	0.2
Liutinsäiliön höngät	500 m <sup>3</sup> n/ts	0.02
Likaislauhteiden strippaus	20 m <sup>3</sup> n/ts	0.7
Haihduuttamon lauhtum.	3 m <sup>3</sup> n/ts	0.5