

BADANIA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA ODPADÓW
WAPIENNYCH Z PROCESU PRODUKCJI SODY, JAKO SORBENTU
DO SUCHEGO I MOKREGO ODSIARCZANIA SPALIN

STANISŁAW SŁUPEK¹, ANDRZEJ BUCZEK¹, ANDRZEJ SADOWSKI²

Akademia Górniczo Hutnicza, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

¹ Zakład Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, ² Zakład Metalurgii Stopów Żelaza

Keywords: calcareous waste, soda ash, sorbent, desulfurization, combustion gasses.

INVESTIGATIONS OF UTILIZATION POSSIBILITIES OF CALCAREOUS WASTES
FROM SODA PRODUCTION PROCESS AS SORBENT FOR DRY AND WET
COMBUSTION GASSES DESULFURIZATION

The paper contains the investigations of physical and chemical parameters of calcareous wastes as residuals in the soda production process. The possibility of using these wastes as a sorbent for dry and wet desulfurization of combustion gases from power stations is the main aim of presented data. The reactivity properties of that sorbent for dry method of desulfurization were obtained by AP test, while for wet method by ABB Fläkt. On the basis of the obtained results high level of suitability of calcareous waste for wet desulfurization method was established (reactivity $SRm^* = 0.85$), for dry desulfurization method suitability of the sorbent is limited by its high consumption up to 5 kg/kgSO₂.

Streszczenie

Publikacja obejmuje badania parametrów fizykochemicznych odpadów wapiennych z procesu produkcji sody metodą Solvay'a. Szlam jako pozostałość procesu zawierający chlorek wapniowy stanowi uciążliwy odpad. Ocena możliwości wykorzystania tych odpadów jako sorbentu w instalacjach suchego i mokrego oczyszczania spalin odlotowych z kotłów parowych jest głównym celem prezentowanych badań obejmujących parametry chemiczne (skład pierwiastkowy i związkowy, straty prażenia oraz pH) i fizyczne (gęstość, powierzchnia właściwa i skład ziarnowy). Właściwości reakcyjne sorbentu dla odsiarczania suchego określano na podstawie testu Alhstrom Pyropower, natomiast dla odsiarczania mokrego wykorzystano metodę ABB Fläkt. W oparciu o uzyskane wyniki badań stwierdzono wysoką przydatność sorbentu dla odsiarczania mokrego (stopień reaktywności $SRm^* = 0,87$). Dla odsiarczania suchego przydatność sorbentu jest ograniczona wysokim zużyciem wynoszącym około 5 kg sorbentu na kg SO₂.

WPROWADZENIE

Proces produkcji sody jest źródłem dużej masy odpadów wapiennych deponowanych na składowiskach. Próby wykorzystania tych odpadów do celów rolniczych częściowo łagodzą problem dla bieżącej produkcji sody, pozostawiając jednakże

nie rozwiązany problem składowisk zakładów produkcyjnych oraz zakładów wyłączonych z eksploatacji jak Krakowskie Zakłady Sodowe „Solvay”, gdzie na dużej powierzchni terenu zdeponowano tysiące ton odpadów wapiennych. Metoda Solvaya polega na wprowadzeniu amoniaku i dwutlenku węgla do wodnego roztworu soli kuchennej NaCl, gdzie w wyniku zachodzących reakcji powstaje wodorowęglan sodowy NaHCO_3 . Wodorowęglan sodowy poddawany jest następnie kalcynacji i rozpada się na węglan sodowy, Na_2CO_3 oraz ług pokrystaliczny zawierający rozpuszczony chlorek amonu. Mieszanie ługu z mlekiem wapiennym pozwala na odzysk amoniaku i jego ponowne wykorzystanie, natomiast pozostały szlam zawierający głównie chlorek wapniowy stanowi uciążliwy odpad poprodukcyjny. Ocena możliwości wykorzystania odpadów wapiennych ze składowisk oraz z bezpośredniej produkcji sody w instalacji Solvay’a jako sorbentu w suchych i mokrych instalacjach odsiarczania spalin jest przedmiotem prezentowanych w artykule wyników badań.

MOŻLIWOŚĆ WYKORZYSTANIA ODPADÓW WAPIENNYCH JAKO SORBENTU

Metoda sucha

Teoretyczne podstawy kinetyki reakcji wiązania sorbentów były przedmiotem wielu badań i opracowań monograficznych [3, 5, 6].

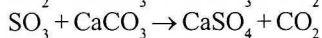
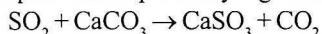
Podstawowym sorbentem suchej metody odsiarczania jest węglan wapnia, dolomit lub wodorotlenek wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Węglan wapnia CaCO_3 wprowadzony do komory rozkłada się na tlenek wapnia CaO i dwutlenek węgla CO_2 . Tlenek wapnia reaguje z dwutlenkiem siarki SO_2 , tworząc najpierw siarczyn, a następnie po utlenieniu siarczan wapnia. Natomiast wprowadzony do komory wodorotlenek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ulega dehydratacji rozpadając się na tlenek wapnia i wodę a następnie reaguje z dwutlenkiem siarki. W oparciu o przeprowadzone badania rentgenograficzne stwierdzono, że wapń w odpadach wapiennych związany jest w postaci węglanu czystego CaCO_3 , zmieszanego $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$, chlorku CaCl_2 oraz uwodnionych krzemianów wapnia. Wynika stąd, że odpady te mogą być wykorzystane jako sorbent w instalacjach odsiarczania metodą suchą.

Kinetyka procesu wiązania tlenków siarki ze spalin przez kamień wapienny lub inny wapniowy materiał stosowany jako sorbent zależy od jego parametrów chemicznych i fizycznych. Parametry chemiczne sorbentu obejmują przede wszystkim zawartości Ca i domieszek tlenkowych jak: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O , SrO , P_2O_5 , Fe_2O_3 związków chloru: NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 oraz krzemianów, siarczanów i węglanów Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 i Na_2CO_3 .

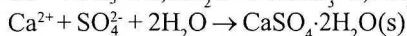
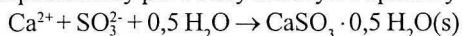
Do najważniejszych parametrów fizycznych wpływających na zdolność wiązania tlenków siarki ze spalin przez sorbent należy jego ziarnistość, powierzchnia właściwa oraz gęstość. Wpływ parametrów chemicznych i fizycznych na zdolność sorpcyjną określa reaktywność sorbentu definiowana jako stosunek masowy wapnia zawartego w sorbencie do związanej siarki, Ca/S. Metodyka pomiaru reaktywności obejmuje tzw. wskaźnik reaktywności RI jako stosunek molowy Ca/S uwzględniający zawartość Ca w sorbencie przed testem i zawartość siarki w materiale po teście odsiarczania oraz wskaźnik sorpcji względnej CI, definiowany jako stosunek masy związanej siarki do masy testowanego sorbentu. Oznaczenie reaktywności sorbentów zależy od przyjętej metody pomiarowej dostosowanej do składu ziarnowego sorbentu.

Metoda mokra

Metoda mokra odsiarczania spalin polega na reakcji wodnego roztworu węglanu wapnia z dwutlenkiem siarki zaabsorbowanym w wodzie. W wyniku tej reakcji powstają nierozpuszczalne produkty wg reakcji sumarycznych [4]:



Mając na uwadze wodne środowisko, jako produkt reakcji otrzymuje się nierozpuszczalny półwodny siarczyn wapniowy oraz gips.



Zakładając 20% nadmiar węglanu wapnia w stosunku do zapotrzebowania stechiometrycznego oraz stosowany w technice wapniak o czystości 95%, praktycznie zapotrzebowanie wapniaka wyniesie 1,97 kg $\text{CaCO}_3/\text{kg SO}_2$. Odpad z procesu oczyszczania gazów tą metodą składa się z półwodnego siarczynu wapniowego i gipsu oraz nie przereagowanego wapniaka i popiołu lotnego. W przypadku zastosowania odpadu wapiennego jako sorbentu w mokrej metodzie odsiarczania, należy się liczyć ze jego zwiększonym masowym zapotrzebowaniem w porównaniu z kamieniem wapiennym, ze względu na niższe zawartości wapnia w sorbencie, a w konsekwencji większą ilość odpadów z instalacji. Problem ten nie będzie miał większego znaczenia dla instalacji odsiarczania metodą bezodpadową tj. z produkcją gipsu, ponadto należy mieć na uwadze, że odpady wapienne stanowią odpad technologiczny i ich wykorzystanie zapobiegnie wydobyciu kamienia wapiennego i tworzeniu nowych odpadów.

METODYKA BADAŃ

Zastosowanie odpadu wapiennego z procesu produkcji sody jako sorbentu w procesie odsiarczania gazów spalinowych wymagało określania jego podstawowych parametrów fizyko-chemicznych:

- zawartość związków chemicznych w wapnie: CaO , MgO , CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , NaCl , CaCl_2 , H_2O ,
- skład pierwiastkowy: Ca, Mg, Si, Al, Fe, Na, Cl (jon chlorkowy), Ti, S,
- straty prażenia, pH, gęstość, powierzchnia właściwa, skład ziarnowy,
- reaktywność sorbentu suchego i mokrego.

Do oznaczeń powyższych parametrów zastosowano metody analityczne zgodne z odpowiednimi normami. Wykonano:

- analizę derywatograficzną odpadów wapiennych wykorzystując analizator termiczny TA Instruments model SDT 2960 sprzężony z kwadropolowym spektrometrem Balzers;
- analizę dyfraktometryczną odpadów wapiennych za pomocą analizatora rentgenowskiego. Wyniki badań rejestrowano w postaci widma rentgenowskiego tj. położenia pików w zależności od kąta – widmo podstawowe;
- analizę chemiczną odpadów wapiennych stosując do oznaczenia składu pierwiastkowego odpadów wapiennych mokrą analizę chemiczną, kolorymetryczną oraz metodę absorpcji atomowej;

- oznaczenie zawartości wilgoci i strat prażenia odpadów wapiennych wykorzystując metodę suszarkową oraz metodę przez wygrzewanie;
- oznaczenie objętość CO_2 podczas prażenia odpadów wapiennych metodą objętościową przez wygrzewanie;
- oznaczenie pH odpadów wapiennych metodę wskaźnikową;
- oznaczenie gęstość odpadów wapiennych za pomocą piknometru helowego AccuPyc;
- oznaczenie powierzchni właściwej odpadów wapiennych za pomocą wielofunkcyjnej automatycznej aparatury ASAP 2010 wykorzystującej metodę BET niskotemperaturowej adsorpcji fizycznej azotu w temperaturze ciekłego azotu;
- określenie składu ziarnowego odpadów wapiennych przez pomiar intensywności miękkiego promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez naczynie wypełnione cieczą z sedymentującymi ziarnami w analizatorze rentgenowskim Sedigraph;
- wyznaczenie reaktywność sorbentu odpadów wapiennych dla odsiarczania suchego metodą oceny reaktywności na podstawie testu Ahlstrom Pyropower [7]. Sorbentem do analizy chemicznej i testu reaktywności jest frakcja o uziarnieniu od 0,125 mm do 0,250 mm;
- wyznaczenie reaktywności sorbentu odpadów wapiennych dla odsiarczania mokrego metodą BB Fläkt, polegającą na miareczkowaniu wodnej zawiesiny zawierającej 1,5% CaO, roztworem kwasu solnego do pH = 4 i obliczeniu stopnia reaktywności wg odpowiednich zależności.

ZESTAWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Tabela 1. Skład chemiczny odpadów wapiennych
Chemical composition of calcareous wastes

Pierwiastek, element	W suchej masie, dry mass %	W mokrej masie, wet mass %	Tlenek, oxide	W suchej masie, dry mass %
Ca	30,03	13,12	CaO	42,04
Mg	2,87	1,25	MgO	4,78
Si	4,48	1,96	SiO ₂	9,58
Al	1,92	0,84	Al ₂ O ₃	3,62
Fe	1,21	0,53	Fe ₂ O ₃	1,73
Na	2,13	0,93	Na ₂ O	2,87
Cl	8,86	3,87	-	-
Ti	0,22	0,096	TiO ₂	0,37
S	0,02	0,008	SO ₃	0,05

Tabela 2. Reaktywność odpadów wapiennych o ziarnistości 0,15–0,25 mm do odsiarczania suchego
 Reactivity of calcareous wastes of 0,15–0,25 mm graininess for dry desulphurisation

Próbka, sample	Zawartość przed testem, Composition before test		Reaktywności po teście, reactivity after test			
	Ca %	S %	Masa końcowa, final mass	S %	Ca/S mol/mol	Absorpcja, absorption g S/kg
1	28,78	0,04	1,1512	4,4	6,9	33
2	28,53	0,05	1,1398	3,9	7,9	29
3	28,67	0,05	1,1442	4,1	7,5	31
Średnio, average	28,66	0,05	1,1450	4,1	7,4	31

Tabela 3. Reaktywność odpadów wapiennych dla odsiarczania mokrego
 Reactivity of calcareous wastes for wet desulphurisation

Sorbent surowy, crude sorbent				Sorbent suchy; dry sorbent		
pH	V _{HCl} , cm ³	SR	SO ₂ , kg/kg sorb.	V _{HCl} , cm ³	SR	SO ₂ , kg /kg sorb.
8	4,1	0,076	0,087	4,4	0,082	0,094
7	5,0	0,093	0,107	6,0	0,112	0,128
6	5,9	0,110	0,126	7,4	0,138	0,158
5	6,6	0,123	0,140	9,3	0,174	0,199
4	8,85	0,165	0,188	19,2	0,358	0,409

Tabela 4. Średnia gęstość, powierzchnia właściwa i skład ziarnowy suchych odpadów wapiennych
 Average density, specific surface and granulation of dry calcareous wastes

Gęstość, density g/cm ³	2,43
Powierzchnia właściwa, specific surface, m ² /g	33,34
Skład ziarnowy, granulation	
Średnia (mediana) średnica ziarna, average(median) diameter of grain, μm	7,12
Średnia (mediana) średnica ziarna obliczona z powierzchni właściwej, average(median) diameter of grain calculated based on specific surface, μm	3,05

INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ

Analiza chemiczna odpadów wapiennych

Zawartość CaCO_3 i MgCO_3 oraz innych faz wapiennych i magnezowych obliczono wykorzystując zawartość CO_2 w próbce, określoną z analizy termograwimetrycznej. Ponieważ dwutlenek węgla wydzielany jest jednocześnie ze wszystkich faz węglanowych niemożliwe jest rozdzielanie występującej ilości jonów węglanowych, a tym samym CaCO_3 i MgCO_3 . W oparciu o wyniki badań wydzielania się CO_2 podczas prażenia założono, że:

- wydzielony CO_2 powstał wyłącznie z CaCO_3 , a magnez pozostaje w postaci Mg(OH)_2 lub MgO ;
- wydzielony CO_2 powstał z CaCO_3 i MgCO_3 , przy czym cała ilość magnezu występowała w postaci MgCO_3 ;
- wydzielony CO_2 powstał z CaCO_3 i MgCO_3 a połowa obecnego w preparacie magnezu jest w postaci MgCO_3 . Pozostała część magnezu jest w postaci Mg(OH)_2 .

Badane odpady wapienne zawierają znaczną ilość chlorków, blisko 9%, a rentgenogramy materiału prażonego wykazują obecność krystalicznego NaCl . Sodiu jest jednak o wiele za mało, aby związać wszystkie jony Cl . Zawartość NaCl w suchej masie może maksymalnie wynosić 5,42%, a 62% chloru obecnego w wapie musi być związane z innymi kationami, prawdopodobnie wapiennymi lub magnezowymi.

Odczyn pH zawiesin wodnych odpadów wapiennych

W zakresie stężeń zawiesiny 150–400 g/dcm³ wody, pH praktycznie nie zmienia się pozostając w granicach 13,0–12,7. Przy większych rozcieńczeniach następuje niewielki liniowy spadek pH. Przy stężeniu 3,12 g/dcm³ wynosi 12,0. Poniżej stężenia około 2 g/dcm³ następuje gwałtowny spadek pH aż do wartości 8,0 przy stężeniu 0,32 g/dcm³. Odczyn pH = 11–12 jest charakterystyczny dla roztworów nasyconych Ca(OH)_2 .

Gęstość, powierzchnia właściwa i skład ziarnowy odpadów wapiennych

Uzyskane wyniki powtarzalnych oznaczeń pozwalają na pełną ocenę przydatności odpadów wapiennych jako sorbentu do odsiarczania. Gęstość odpadów wynosi $\rho = 2,43 \text{ g/cm}^3$, a skład ziarnowy wykazuje około 99% frakcji poniżej 100 μm . Średnia zmierzona średnica ziarna (mediana) wynosi $d_m = 7,12 \mu\text{m}$, a średnia wartość średnicy określona w oparciu o powierzchnię właściwą odpadów równą $F_p = 33,3 \text{ m}^2/\text{g}$ wynosi $d_p = 3,05 \mu\text{m}$. Określona średnica ziaren jak i powierzchnia właściwa są parametrami spełniającymi warunki fizyczne sorbentów stosowanych w suchej i mokrej metodzie odsiarczania.

OCENA ODPADÓW WAPIENNYCH JAKO SORBENTU W PROCESIE
ODSIARCZANIA SPALIN

Przydatność odpadów wapiennych do odsiarczania suchego

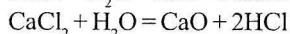
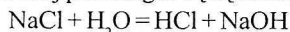
Zdolność sorbentu wapiennego do wiązania tlenków siarki ze spalin w procesie spalania fluidalnego lub wdmuchiwanie pyłu sorbentu do komory spalania kotła parowego zależy

od wielu czynników jak: pochodzenie sorbentu (krystaliczny czy amorficzny), skład chemiczny, porowatość ziarna, średnica ziarna, warunki cieplne i przepływowe w komorze spalania kotła.

Dla danego sorbentu jego zdolność do odsiarczania określa się przez pomiar reaktywności RI. Dla odpadów wapiennych wykonano oznaczenie RI dla 4-ch zakresów ziarnistości 50–10 μm , 70–50 μm , 100–70 μm , 0,15–0,25 mm. W tabeli 4 zestawiono dane dla najmniejszej frakcji tj. 50–10 μm . Oznaczenia wykazały stosunkowo niską reaktywność, średnio $\text{Ca/S} = 7,4$. Należy oczekiwać, że reaktywność odpadów wapiennych będzie znacznie wyższa, gdyż dla średniej średnicy ziarna oraz powierzchni właściwej (Tab. 4), wapno charakteryzuje się wysoką porowatością. Brak znormalizowanej metody wyznaczania wskaźników reaktywności dla sorbentów o głębokim rozdrobieniu ($< 10 \mu\text{m}$) nie pozwala na bezpośrednią ocenę reaktywności wapna nawozowego. Jednakże wyniki wielu prac naukowo-badawczych prowadzonych w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych pozwalają na szacunkową ocenę wpływu ziarnistości sorbentu na zdolność wiązania tlenków siarki [2, 4, 8]. Zgodnie z teoretycznymi podstawami procesu odsiarczania wiadomo, że o kinetyce reakcji wiązania SO_2 decyduje reakcja kalcynacji CaCO_3 . W czasie kalcynacji wzrasta powierzchnia właściwa, a w konsekwencji jego reaktywność. O szybkości reakcji kalcynacji decyduje średnia średnica ziarna sorbentu. Doświadczalnie [6] stwierdzono, że ziarno CaCO_3 o średnicy 1 mm uległo całkowitej kalcynacji w czasie < 20 s, a ziarno o średnicy 90 μm po upływie 90 s skalcyowało w 60%. Badania reakcji kalcynacji kamienia wapiennego o zawartości 99% CaCO_3 wykazały wyraźny wzrost reaktywności wraz ze wzrostem temperatury procesu i zmniejszeniem średnicy ziarna [7]. Badania przeprowadzono dla ziaren o średnicach 2–45 μm . Podobne zjawisko zaobserwowano w badaniach w kotle węglowym 200 MW [6] gdzie do komory spalania wdmuchiowano mączkę wapienną o zawartości 95% CaCO_3 , średniej średnicy powierzchniowej ziarna 6,6 μm i średniej średnicy geometrycznej 5,1 μm .

Dla wskaźnika reaktywności $\text{Ca/S} = 2,5$ skuteczność odsiarczania w porównaniu z sorbentem o średnicy ziarna 500 μm wzrosła od około 41 do 61%. Podobne badania przeprowadzone w kotłach fluidalnych z warstwą stałą i cyrkulacyjną [8] nie wykazały takiej tendencji, badania prowadzono w zakresie średnic ziarna od 45 μm do 2 mm. Analizując wyniki badań odsiarczania z ultradrobny sorbentem [6] można założyć, że dla odpadów wapiennych uzyskać można podobne efekty tj. skuteczność odsiarczania około 45% dla stosunku stechiometrycznego $\text{Ca/S} = 2,5$ oraz skuteczność odsiarczania około 60% dla $\text{Ca/S} = 4,6$. Wymagana skuteczność odsiarczania powinna być około 75%. Dla zawartości tlenków wapnia i magnezu w odpadach wapiennych około 50% (Tab. 3) dla skuteczności odsiarczania około 60% i stosunku $\text{Ca/S} = 2,5$, zużycie wapna będzie stosunkowo wysokie i wyniesie $G_{\text{wn}} = 2,5 \times 1/0,505 = 4,9$ kg odpadów wapiennych /kg SO_2 , gdyż 1 kg odpadów zwiąże 0,505 kg SO_2 .

Stosowanie odpadów wapiennych jako sorbentu w suchej instalacji odsiarczania lub w kotle fluidalnym wymaga ponadto rozważenia wpływu zawartości chloru w odpadach na dopuszczalny wskaźnik emisji chlorowodoru HCl do atmosfery. Badania TG potwierdziły, że chlorki sodu i wapnia zaczynają sublimować powyżej około 700°C. W spalinach, w obecności pary wodnej przebiegać będą reakcje, które w uproszczony sposób można przedstawić jako:



W wyniku tych reakcji cały chlor zawarty w wapnie przejdzie do spalin w postaci gazowego HCl i zostanie wyemitowany do atmosfery. Stopień odsiarczania byłby wówczas limitowany dopuszczalną emisją HCl. Stosowanie odpadów wapiennych do suchego

odsiarczania wymaga ponadto opracowania wysokosprawnej metody osuszania surowych odpadów wapiennych do wilgotności około 0,3%.

Przydatność odpadów wapiennych do odsiarczania mokrego

Jak już stwierdzono miarą reaktywności sorbentu odpadów wapiennych są obliczone wartości SR przy $\text{pH} = 4$ w oparciu o wyniki oznaczeń laboratoryjnych (Tab. 3). Dla surowych odpadów wapiennych wartość SR wynosi 0,165 co oznacza, że 16,5% odpadów stanowi część aktywną. W przypadku odpadów suchych część aktywna wynosi 35,8%. Natomiast na podstawie oznaczonych zawartości składników aktywnych (suma węglanów oraz tlenków wapnia i magnezu w przeliczeniu na CaO) wynoszących w odpadach surowych 18,9% i w odpadach suchych 45,3% można obliczyć stopień przereagowania zawartych w odpadów wapiennych wszystkich składników aktywnych. Wynosi on:

$$\text{dla odpadów suchych} \quad - \text{SRs}^* = 0,358/0,4532 = 0,79$$

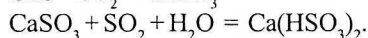
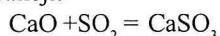
$$\text{dla odpadów surowych} \quad - \text{SRm}^* = 0,165/0,1895 = 0,87$$

W oparciu o wyznaczony stopień reaktywności można ocenić przydatność sorbentu dla procesu mokrego odsiarczania spalin. Jeżeli część aktywna sorbentu wynosi około 20%, ($\text{SR} = 0,2$), sorbent nadaje się do wykorzystania.

Reaktywności odpadów wapiennych względem SO_2

W celu oceny reaktywności odpadów wapiennych względem dwutlenku siarki przeprowadzono (zgodnie z przyjętą metodyką badań) absorpcję SO_2 w wodnej zawiesinie odpadów o zawartości fazy stałej 1,5%. Przebieg reakcji oceniano na podstawie stwierdzonej analitycznie ilości SO_2 zaabsorbowanego (oznaczano zawartość jonów SO_3^{2-} i SO_4^{2-} w fazie ciekłej i stałej) po procesie absorpcji prowadzonej do $\text{pH} = 4$. Wynik badań dla odpadów surowych i suchych podawano w kg SO_2 na kg odpadów. Określono także masę osadu pozostałego po procesie i jego skład.

Porównując uzyskane rzeczywiste ilości dwutlenku siarki związanego w wyniku absorpcji w zawiesinie odpadów wapiennych z teoretycznymi, wyznaczonymi na podstawie wartości SR w metodzie miareczkowej, należy zwrócić uwagę na możliwość dwustopniowego wiązania SO_2 wg reakcji:



Na podstawie wyznaczonej, rzeczywistej zdolności absorpcyjnej wodnej zawiesiny odpadów wapiennych można stwierdzić, że może ono znaleźć zastosowanie jako sorbent w mokrych metodach odsiarczania spalin.

WNIOSKI

1. Badania przydatności odpadów wapiennych jako sorbentu w suchej metodzie odsiarczania spalin pozwoliły na ocenę wskaźnika reaktywności RI i wskaźnika sorpcji bezwzględnej frakcji 0,12–0,25 mm, dla której reaktywność jest niska, średnio wynosi 7,4 Ca/S.
2. Odpady wapienne charakteryzują się wysoką dyspersją: średnia średnica ziarna $d_m = 7,1$ mm, średnia średnica powierzchniowa ziarna $d_p = 3,05$ mm, oraz powierzchnia właściwa $F_p = 33,34$ m²/g. W oparciu o opublikowane dane doświadczalne prowadzone

- w warunkach rzeczywistych, dla sorbentów o ziarnistości podobnej do ziarnistości odpadów wapiennych, można określić zużycie sorbentu dla skuteczności odsiarczania spalin metodą suchą równą 60% na około 4,9 kg odpadów wapiennych /kg SO₂.
3. Zawartość związków chloru w odpadach około 14% (9% chloru Cl⁻) ogranicza stosowanie odpadów wapiennych w instalacjach suchych i w kotłach fluidalnych ze względu na emisję chlorowodoru do atmosfery.
 4. Wyznaczony stopień reaktywności pozwala na wysoką ocenę przydatności odpadów wapiennych dla procesu mokrego odsiarczania spalin. Badane odpady wapienne posiadają reaktywność: $SR_s^* = 0,79$ dla masy suchej oraz $SR_m^* = 0,87$ dla masy surowej, a za dolną granicę reaktywności sorbentu uznaje się $SR = 0,2$ tj 20% części aktywnej.
 5. Na podstawie wyznaczonej rzeczywistej zdolności absorpcyjnej wodnej zawiesiny odpadów wapiennych, stwierdzono, że może ono znaleźć zastosowanie jako sorbent w mokrych instalacjach odsiarczania spalin, przy średniej zdolności wiązania dwutlenku siarki równą 0,27 kg SO₂/kg odpadów wapiennych surowych i 0,58 kg SO₂/kg odpadów wapiennych suchych.
 6. Uzyskane wyniki badań powinny być zweryfikowane w istniejących instalacjach mokrego odsiarczania spalin oraz w kotłach fluidalnych i instalacjach odsiarczania suchego.

Prezentowane wyniki badań są wynikiem realizacji badań własnych, Wydział Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Akademii Górniczo-Hutniczej, Zakład Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, prowadzonych w roku 2001 i kontynuowanych w roku 2002, finansowanych przez Komitet Badań Naukowych w ramach umowy nr 10 10 110 399

LITERATURA

1. Durych A., T. Kaczyńska, J. Koniecznyński, H. Laszuk, I. Walus: *Badanie półtechniczne nad usuwaniem SO₂ z mokrych gazów metodą wapniową*, Ochrona Powietrza, 3, 51, (1985).
2. Hajaliol M. R., J.P. Longwell, A. F. Sarofim: *Analysis and Modelling of the Direct Sulfation of CaCO₃*, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 12, (1988).
3. Koniecznyński J.: *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1993.
4. Lyngfelt A., B. Lackner: *Sorbent size reduction conversion versus particle in fluidised boilers*, Conference on Fluidized Bed Combustion, session 2B, London 1991.
5. Murphy K. R., N.Z. Shilling, H. Pennline: *In dust scrubbing pilot study*, JAPCA, 36, 8, 953-960 (1986).
6. Nowak W., Z. Bis, J. Mroziński, R. Wallowiak: *Sorbent w procesach odsiarczania spalin*, Mat. Krajowej Konf. Energetycznej, 69-73, Poznań 1995.
7. Nowak W., A. Szymanek: *Stosowanie nowych sorbentów do odsiarczania spalin*, II Symp. Fluidalne Spalanie Węgla w Energetyce, 119, Częstochowa 1998.
8. Nowak W., Z. Bis, W. Muskała, A. Szymanek: *Możliwości zwiększenia suchego odsiarczania spalin*, Mat. Konf. POL'IMIS 96, Szklarska Poręba 1996.

Wpłynęło: 5 grudnia 2002, zaakceptowano do druku: 18 września 2003.