

TERESA ZAREMBA*, JAN HEHLMANN**, WOJCIECH MOKROSZ****,
GRZEGORZ STAPIŃSKI***, ANETA SZWALIKOWSKA***

Otrzymywanie i właściwości spoiw siarczynowych i anhydrytowych z odpadów z półsuchej metody odsiarczania spalin

Wprowadzenie

Odsiarczanie gazów odlotowych w największym stopniu związane jest z oczyszczaniem spalin z kotłów opalanych węglem, a więc w energetyce i ciepłownictwie. W 1994 roku, w wyniku podpisania przez polski rząd tzw. II Protokołu Siarkowego, określone zostały graniczne wielkości emisji SO_2 , które docelowo powinny zostać osiągnięte do roku 2010. W tym celu zainicjowany został między innymi program inwestycyjny budowy instalacji odsiarczania spalin w polskiej energetyce zawodowej. Zarówno w literaturze jak i w praktyce przemysłowej przyjęto podział metod odsiarczania gazów na mokre, suche i półsuche. Najpopularniejszą w świecie mokrą metodą odsiarczania gazów jest metoda wapniowo/wapienna, oparta na reakcji chemicznej SO_2 z mlekiem wapiennym lub zawiesiną kamienia wapiennego. Suche metody odsiarczania gazów oparte są na absorpcji SO_2 na sorbentach stałych, którymi są tlenki metali lub węgiel aktywowany (Kucowski i in. 1993; Warych 1994; Lysek 1997).

Mokra metoda odsiarczania spalin wapniowo-wapienna – pomimo swoich zalet odnośnie skuteczności odsiarczania oraz walorów produktu końcowego odsiarczania, jakim jest substytut gipsu naturalnego – jest metodą kosztowną. Odpowiedzią zapotrzebowania rynku na prostszy układ odsiarczania spalin o niższych kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych

* Dr inż., *** Mgr inż., Katedra Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice; e-mail: teresa.zaremba@polsl.pl

** Prof. dr hab. inż., **** Dr inż., Katedra Aparatury Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

niż mokra technologia odsiarczania jest półsucha metoda odsiarczania spalin. W metodzie tej gazy spalinowe są wprowadzane do absorbera z drobno rozpyloną zawiesiną alkalicznego sorbentu (proces suszenia rozpyłowego). Na kroplach zawiesiny następuje absorpcja SO_2 . Woda odparowywana jest ciepłem gazów spalinowych, zaś produkty odsiarczania i nieprzereagowany sorbent wydzielane są w postaci proszku. Odsiarczanie może być również prowadzone w złożu fluidalnym. Sorbentami w metodzie półsuchej mogą być roztwory Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH i Ca(OH)_2 . Roztwory związków sodu o stężeniu 4–5% zapewniają wyższą skuteczność odsiarczania niż mleko wapienne, ale z kolei produkty odsiarczania zawierają duże ilości dobrze rozpuszczalnych siarczanów(IV) i siarczanów(VI) sodu, co powoduje znaczne trudności przy ich utylizacji. Ze względu na znacznie niższe koszty oraz niską rozpuszczalność produktów odsiarczania w wodzie najszersze zastosowanie znalazł tlenek i wodorotlenek wapniowy (Kucowski i in. 1993; Warych 1994; Lysek 1997; Durych i in. 1985; Grzeszczyk 1995). Obecność chlorku wapnia CaCl_2 w zawieszinie wapna wpływa korzystnie na proces absorpcji ditlenku siarki SO_2 (Stein i in. 2002).

Zaletami metody półsuchej w porównaniu z metodą mokrą – oprócz niższych kosztów budowy instalacji i niższych kosztów eksploatacyjnych – jest m.in. mniejsze o około 50% zużycie wody oraz otrzymanie suchego odpadu. Do wad m.in. należy zaliczyć nieco niższą skuteczność odsiarczania (jednak w granicach około 90%), nieco niższe wykorzystanie sorbentu oraz niską jak dotychczas przydatność produktów odsiarczania gazów (Lysek 1997). Odpady z półsuchych technologii oczyszczania spalin ze względu na skład chemiczny i mineralny są bowiem znacznie trudniejsze w utylizacji aniżeli odpady z mokrych technologii czy suchych. O ile w przypadku nowej generacji mokrych metod wapiennych otrzymuje się czysty gips, który nie jest traktowany w krajach Unii Europejskiej ustawowo jako odpad, lecz jako surowiec wtórny (a jego stosowanie jest dotowane przez państwo), o tyle produkty odsiarczania z metod półsuchych są uznawane za odpady. Dla każdej instalacji odsiarczania w metodzie półsuchej, w zależności od istniejącego układu odpylania gazów, warunków eksploatacji instalacji oraz wahań stężenia SO_2 w spalinach zmienia się skład chemiczny i mineralny produktu odsiarczania. Tym niemniej odpad uzyskiwany podczas odsiarczania odpylonych gazów odlotowych metodą półsuchą składa się głównie z półwodnego siarczanu(IV) wapnia $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, niewielkich ilości siarczanu(VI) wapnia ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4), nieprzereagowanego sorbentu (którym jest zazwyczaj Ca(OH)_2), kalcytu CaCO_3 (karbonizowany sorbent) oraz hydratu chlorku wapnia CaCl_2 (Grzeszczyk 1995; Brylicki 1997; Brylicki i in. 1998; Garbacik, Spyrka 2000; Gawlicki, Roszczyński 2001; Utilization... 2002). Zawartość $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ w odpadach waha się od 15 do 75%, zawartość siarczanu(VI) wapnia od 2 do 30%, CaCO_3 od 1 do 30%, Ca(OH)_2 od 0 do 25%, $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ od 1 do 15%, zaś wilgoci od 1 do 10% (Utilization... 2002). W zależności od właściwości spalanych paliw, w produktach odsiarczania mogą występować akcesorycznie również inne składniki fazowe pochodzące ze strumienia

spalin, resorbujące się na składnikach stałych. Są to rozpuszczalne sole pierwiastków alkalicznych sodu i potasu oraz magnezu (chlorki, siarczany), azotany(III) i azotany(V) wapnia, jony metali ciężkich (np. Pb, Hg, Sr, Cd). Według duńskich badań (Laudyn 1992) w odpadzie z absorbera i w popiele z elektrofiltru w pól suchej metodzie odsiarczania spalin występują metale ciężkie w ilościach mieszczących się w granicach normy, nie wpływających w żaden sposób na jakość odpadu, który może być składowany w miejscach docelowych.

Jak dotąd prawie cała ilość odpadów powstających w metodzie pól suchej jest deponowana na składowiskach. Dotychczasowe osiągnięcia w dziedzinie utylizacji tych odpadów są niewielkie i dotyczą raczej skali laboratoryjnej i doświadczalnej. Liczba rozwiązań zastosowanych w skali przemysłowej jest znikoma. Dlatego wzrasta koszt odsiarczania metodą pól suchą (opłaty za produkcję odpadu), a metoda – mimo niewątpliwych zalet – okazuje się być mniej „ekologiczną” niż metoda mokra. Odpady z odsiarczania spalin metodą pól suchą wykorzystywane są głównie do wypełniania wyrobisk górniczych, niwelacji terenu, budowy dróg i stabilizacji gruntów w postaci produktu typu Cefill, uzyskiwanego przez zmieszanie popiołów lotnych z produktami odsiarczania i niewielkim dodatkiem cementu. Po dodaniu wody do mieszaniny otrzymany zostaje materiał samozestalający o wysokiej nośności i wytrzymałości na ściskanie oraz o niskiej przepuszczalności (Grzeszczyk 1995; Utilization... 2002).

Analiza informacji zawartych w literaturze (Yasue i in. 1981; Yasue i in. 1983; Shiino i in. 1984; Grzeszczyk 1995; Brylicki 1997; Brylicki i in. 1998; Garbacik, Spyрка 2000; Utilization... 2002; Gawlicki, Roszczynialski 2001; Łagosz i in. 2006) wskazuje na potencjalne możliwości wykorzystania odpadów z pól suchych technologii oczyszczania spalin m.in. do następujących celów:

- regulacja czasu wiązania spoiw cementowych, gipsowych, anhydrytowych i wapiennych,
- surowiec do produkcji spoiw siarczynowych i anhydrytowych,
- surowiec do produkcji kruszyw lekkich,
- surowiec do produkcji kwasu siarkowego i oleum,
- jako nawóz sztuczny w celu zwiększenia zawartości siarki w glebie, szczególnie dla roślin wymagających siarki jako składnika pokarmowego.

W pracy przedstawione zostaną wyniki badań dwóch odpadów pochodzących z eksploatowanych w Polsce instalacji. Instalacje te pracują według różnych pól suchych technologii oczyszczania spalin i charakteryzują się odmiennymi produktami odsiarczania (Zespół Elektrociepłowni Łódź S.A., Elektrownia Siersza). Na podstawie dokonanej charakterystyki fizykochemicznej odpadów podjęto badania rozpoznawcze nad wykorzystaniem odpadów z wymienionych instalacji odsiarczania spalin metodą pól suchą do otrzymania materiałów wiążących, a mianowicie spoiw siarczynowych i anhydrytowych.

1. Część doświadczalna

1.1. Zakres badań

Badano próbki pochodzące z instalacji pracujących w Zespole Elektrociepłowni Łódź S.A. oraz w Elektrowni Siersza.

W pierwszej części pracy określono skład chemiczny, fazowy, ziarnowy i powierzchnię właściwą próbek oraz dokonano obserwacji ich mikrostruktury.

W drugiej części pracy przeprowadzono laboratoryjne badania warunków otrzymywania spoiw siarczynowych oraz anhydrytowych, prażąc odpady w temp. 350 i 600°C oraz modyfikując je dodatkiem popiołu lotnego z Elektrociepłowni Łódź. Zbadano zdolność hydratacji, wiązania i twardnienia wyprażonych odpadów, określając ich czas wiązania i wytrzymałość na ściskanie.

1.2. Metodyka badań

Analizę chemiczną odpadów wykonano stosując konwencjonalne metody. Oznaczanie zawartości SiO_2 (metoda wagowa) oraz Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO i MgO (metoda kompleksometryczna) prowadzono zgodnie z normą PN-76/B-04350 „Kamień wapienny i wapno niegaszone oraz hydratyzowane”. Zawartość siarczanów w przeliczeniu na SO_3 oznaczono metodą wagową według PN-78/B-04361 „Kamień gipsowy, anhydryt i spoiwa gipsowe. Analiza chemiczna”. Zawartość siarki całkowitej w przeliczeniu na SO_3 oznaczono również metodą wagową po wcześniejszym utlenieniu siarczanu(IV) bromem i kwasem azotowym(V) zgodnie z PN-EN 1744-1 „Badanie chemicznych właściwości kruszyw. Analiza chemiczna”. Zawartość siarki siarczanowej(IV) w przeliczeniu na SO_3 obliczano jako różnicę między zawartością siarki całkowitej i siarki siarczanowej(VI). Oznaczenie jonów Cl^- wykonano metodą Volharda według PN-EN 196-21 „Metody badania cementu. Oznaczanie zawartości chlorków, dwutlenku węgla i alkaliów w cemencie”. Zawartość aktywnego CaO określono rozpuszczając go w roztworze sacharozy i miareczkując kwasem chlorowodorowym w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika zgodnie z PN-EN 459-2 „Wapno budowlane. Część 2: Metody badań”.

Skład mineralny odpadów określono opierając się na wynikach analizy chemicznej i badaniach składu fazowego metodą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz jednoczesnej termicznej analizy różnicowej i analizy termogravimetrycznej.

Badania XRD przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego XRD 3003 TT firmy Seifert stosując promieniowanie CuK_α i filtr Ni. Napięcie lampy wynosiło 40 kV, zaś prąd anodowy 30 mA. Pomiarów wykonano w zakresie kątów ugięcia 10–70 2θ CuK_α . Do interpretacji dyfraktogramów rentgenowskich wykorzystano karty ICDD zawarte w bazie danych, stanowiącej element oprogramowania dyfraktometru.

Analizy DTA i TG wykonano w tyglach korundowych przy użyciu derywatografu typu OD-102 (MOM, Budapeszt), ogrzewając próbki z szybkością 10°C/min w zakresie temperatur 25–1000°C w atmosferze powietrza oraz azotu.

Badanie uziarnienia próbek wykonano za pomocą laserowego analizatora ziarnowego „Analysette 22” firmy Fritsch. Powierzchnię właściwą S_{BET} wyznaczono metodą nisko-temperaturowej adsorpcji azotu w aparacie ASAP 2000 firmy Micromeritics.

Badania morfologii ziaren i mikrostruktury odpadów wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym BS 340 firmy Tesla. W celu uzyskania przewodnictwa prądowego próbki zostały pokryte cienką warstwą złota w napyłarce próżniowej.

Prażenie próbek odpadów przeprowadzono w piecu muflowym w temperaturze 350°C przez 20, 60 i 180 minut oraz w temperaturze 600°C przez 60 minut. Skład fazowy wyprażonych próbek kontrolowano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz analizy termicznej.

Wpływ dodatku popiołu lotnego na właściwości otrzymanych spoiw zbadano przygotowując mieszaniny wyprażonych odpadów z popiołem w stosunku masowym 1:1. Określono czas wiązania sporządzonych zaczynów oraz wytrzymałość na ściskanie po 7 dniach twardnienia i wysuszeniu w temperaturze 40°C, stosując badania normowe, przewidziane dla spoiw gipsowych i anhydrytowych, zgodnie z PN-86/B-04360 „Spoiwa gipsowe. Metody badań. Oznaczanie cech fizycznych”.

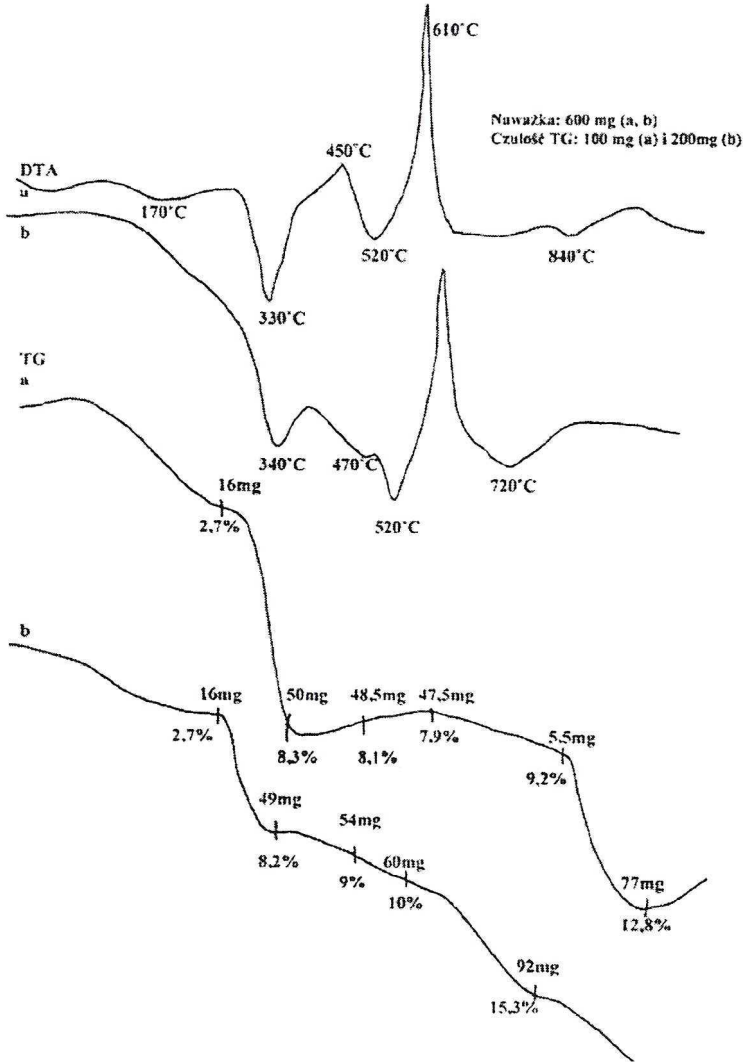
1.3. Charakterystyka fizykochemiczna odpadów z odsiarczania spalin

W tabeli 1 podano skład chemiczny i przybliżony skład mineralny obydwu odpadów oraz ich powierzchnię właściwą.

Głównymi tlenkami w analizowanych odpadach są CaO i SO₃. Analiza rentgenowska wykazała, że w odpadzie z Elektrociepłowni Łódź dominuje CaSO₃ · $\frac{1}{2}$ H₂O, obok którego występuje skarbonizowany sorbent w postaci kalcytu oraz nieprzereagowany sorbent Ca(OH)₂. Charakterystyczna jest obecność uwodnionego chlorku wapniowego (CaCl₂ · 4H₂O). Na dyfraktogramie rentgenowskim odpadu z Elektrowni Siersza zaznacza się bardzo wyraźnie obecność Ca(OH)₂. Metodą rentgenograficzną nie udało się jednoznacznie zidentyfikować chlorku wapniowego w próbce z uwagi na jego mniejszy udział w odpadzie z Elektrowni Siersza. Jak wynika z literatury (Bajnóczy i in. 1999; Kirk-Othmer 2004) w układzie CaCl₂-H₂O oprócz CaCl₂ · 4H₂O występują CaCl₂ · 6H₂O oraz CaCl₂ · 2H₂O. W odpadach z odsiarczania spalin metodą półsuchą zidentyfikowano CaCl₂ · 2H₂O (Laudyn 1992; Garbacik, Spyryka 2000; Utilization... 2002) oraz CaCl₂ · 4H₂O (Brylicki 1997; Brylicki i in. 1998).

Częściowe nakładanie się reakcji chemicznych podczas ogrzewania próbek odpadów z dostępem powietrza utrudnia ocenę ilościowego składu fazowego tych próbek metodą analizy termicznej. Powoduje to konieczność przeprowadzania dwóch uzupełniających się analiz termicznych – jedną w atmosferze powietrza, drugą – mającą na celu eliminację utlenienia CaSO₃ – w atmosferze gazu ochronnego (rys. 1 i 2).

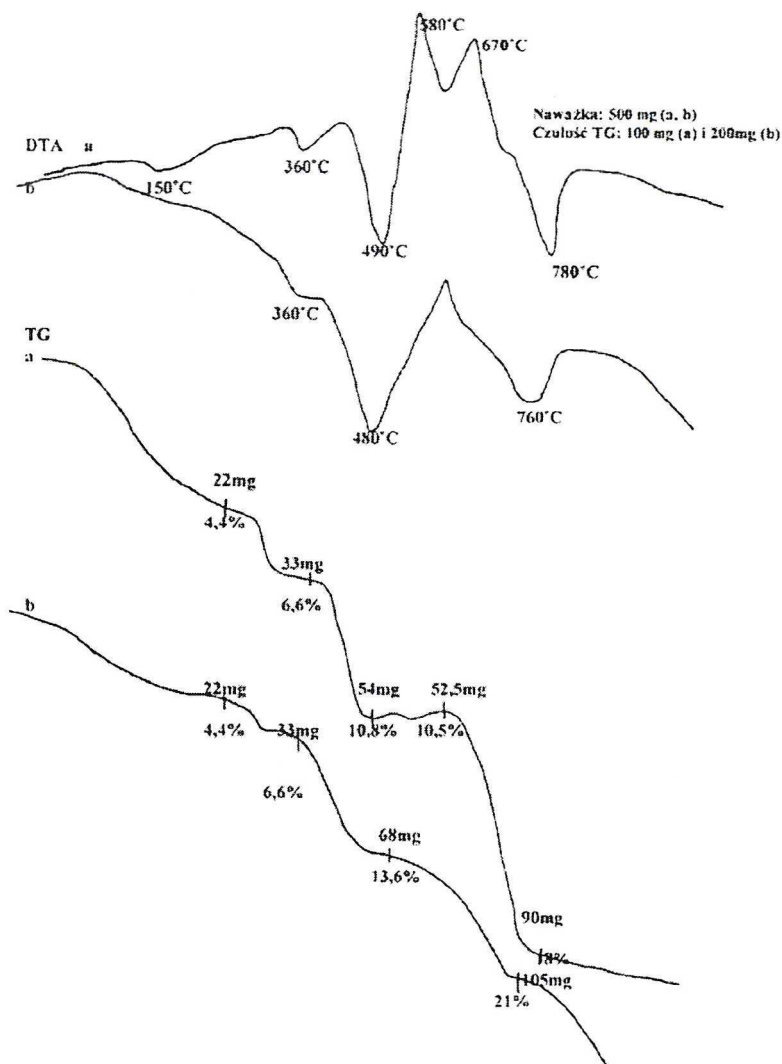
Zgodnie z przebiegiem krzywych termicznych próbek, w zakresie temperatur do 200°C następuje utrata wilgoci oraz wody chemicznie związanej przez uwodniony CaCl₂. Moż-



Rys. 1. Krzywe termicznej analizy różnicowej (DTA) i analizy termogravimetrycznej (TG) odpadu z Elektrociepłowni Łódź w atmosferze
a – powietrza, b – azotu

Fig. 1. DTA and TG curves of waste from Łódź power and heat station
a – in air, b – in nitrogen

liwa jest również utrata wody chemicznie związanej przez domieszki $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, jednakże rentgenograficznie nie stwierdzono obecności tych związków w próbkach. W temperaturze około 350°C następuje dehydratacja $\alpha \text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ z utworzeniem αCaSO_3 (Duval 1963; Arai i in. 1982). Efekty endotermiczne z maksimum



Rys. 2. Krzywe termicznej analizy różnicowej (DTA) i analizy termogravimetrycznej (TG) odpadu z Elektrowni Siersza w atmosferze
a – powietrza, b – azotu

Fig. 2. DTA and TG curves of waste from Siersza power plant
a – in air, b – in nitrogen

w wyższych temperaturach wynikają z dehydroksylacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz dekarbonatyzacji CaCO_3 . Wszystkie wymienione efekty endotermiczne występują na krzywych DTA rejestrowanych zarówno w atmosferze powietrza jak i azotu, oraz połączone są z ubytkami masy widocznymi na krzywych TG. Na krzywych DTA otrzymanych podczas analiz w atmosferze powietrza obserwuje się ponadto silny efekt egzotermiczny z maksimum w temperaturze około 600°C wynikający z utleniania się CaSO_3 do CaSO_4 . Związany z tym przyrost

masy próbek jest jednak zaniżony z uwagi na częściowe nakładanie się początkowego etapu utleniania CaSO_3 na końcowy etap rozkładu Ca(OH)_2 połączonego z ubytkiem masy.

Odpad z Elektrowni Siersza wykazuje większą powierzchnię właściwą niż odpad z Elektrociepłowni Łódź (tab. 1), co nie znajduje odzwierciedlenia w wynikach pomiarów uziarnienia obu odpadów (rys. 3 i 4). Prawdopodobnie podczas analizy składu ziarnowego próbki odpadu z Elektrowni Siersza nastąpiła agregatywacja ziaren.

Wyniki analizy SEM wskazują zasadniczo na drobniejszą uziarnienie odpadu z Elektrowni Siersza (rys. 6) w porównaniu z odpadem z Elektrociepłowni Łódź (rys. 5). Na rysunkach 5 i 6 widoczna jest również tekstura i morfologia obydwu produktów odsiarczania. W odpadzie z Elektrociepłowni Łódź dominują nieregularne agregaty obłych ziaren oraz o płaskich powierzchniach. W odpadzie z Elektrowni Siersza wśród agregatów ziarnowych złożonych z drobnych ziaren widoczne są duże kryształy płytkowe, przypominające dobrze wykształcone kryształy portlandytu Ca(OH)_2 lub gipsu czy anhydrytu (Laboratorium... 2003).

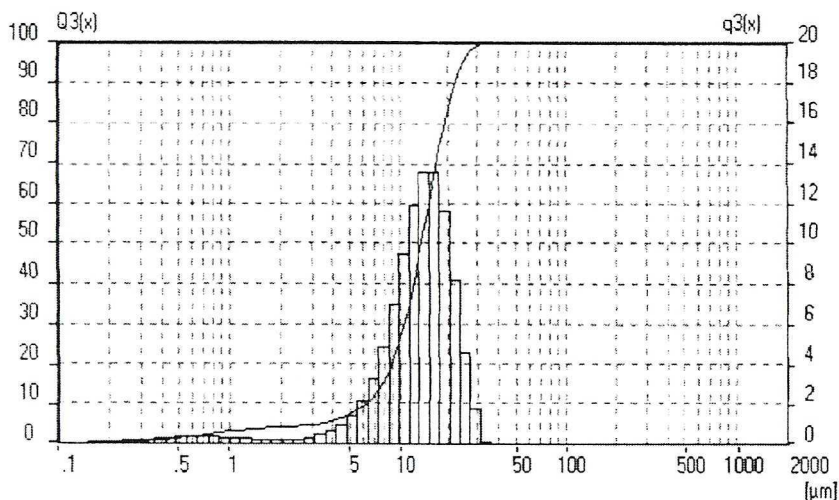
TABELA I

Skład chemiczny, mineralny i powierzchnia właściwa odpadów z odsiarczania

TABLE I

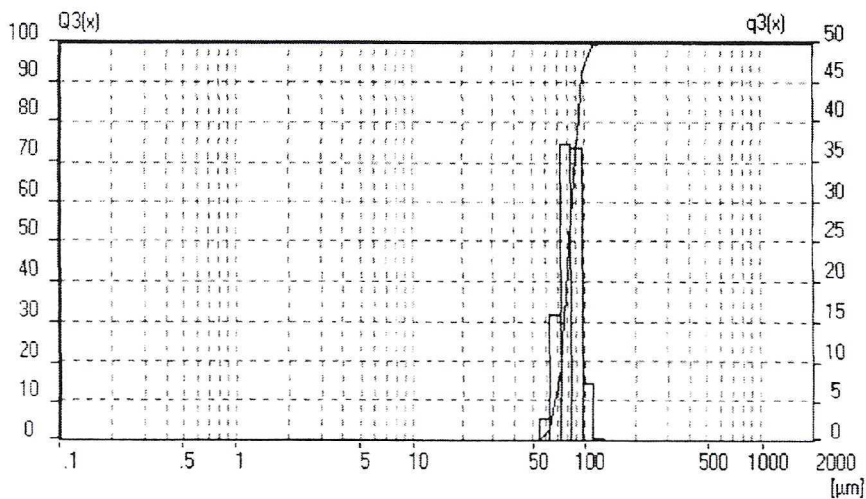
Specific surface, mineralogical and chemical composition of the desulfurization wastes

Oznaczenie	Odpad z IOS Elektrociepłownia Łódź	Odpad z IOS Elektrownia Siersza
Skład chemiczny [% masowych]:		
SiO_2	0,3	2,1
Al_2O_3	0,4	1,3
Fe_2O_3	0,3	0,7
CaO całkowite	47,3	51,4
CaO aktywne	5,5	20,9
MgO	0,8	0,2
SO_3 całkowite	36,6	21,1
SO_3 siarczany(VI)	1,6	2,2
SO_3 siarczany(IV)	35,0	18,9
Cl^-	5,1	2,5
Przybliżony skład mineralny [% masowych]:		
$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	56,5	30,5
CaSO_4	2,7	3,7
Ca(OH)_2	7,3	27,6
CaCO_3	21,6	24,5
CaCl_2	7,9	3,9
Powierzchnia właściwa S_{BET} [m^2/g]	1,36	5,33



Rys. 3. Wykres analizy ziarnowej próbki odpadu z Elektrociepłowni Łódź

Fig. 3. Particle – size distribution of waste from Łódź power and heat station

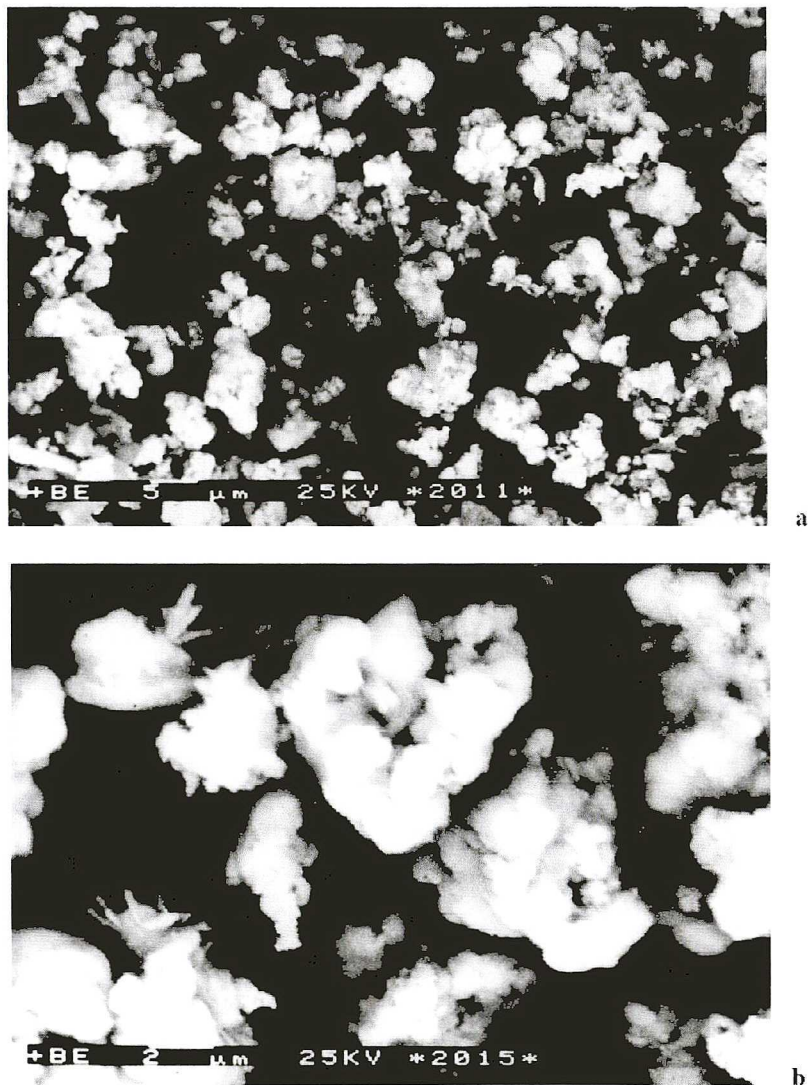


Rys. 4. Wykres analizy ziarnowej próbki odpadu z Elektrowni Siersza

Fig. 4. Particle – size distribution of waste from Siersza power plant

1.4. Spoiwa z produktów odsiarczania spalin i popiołu lotnego

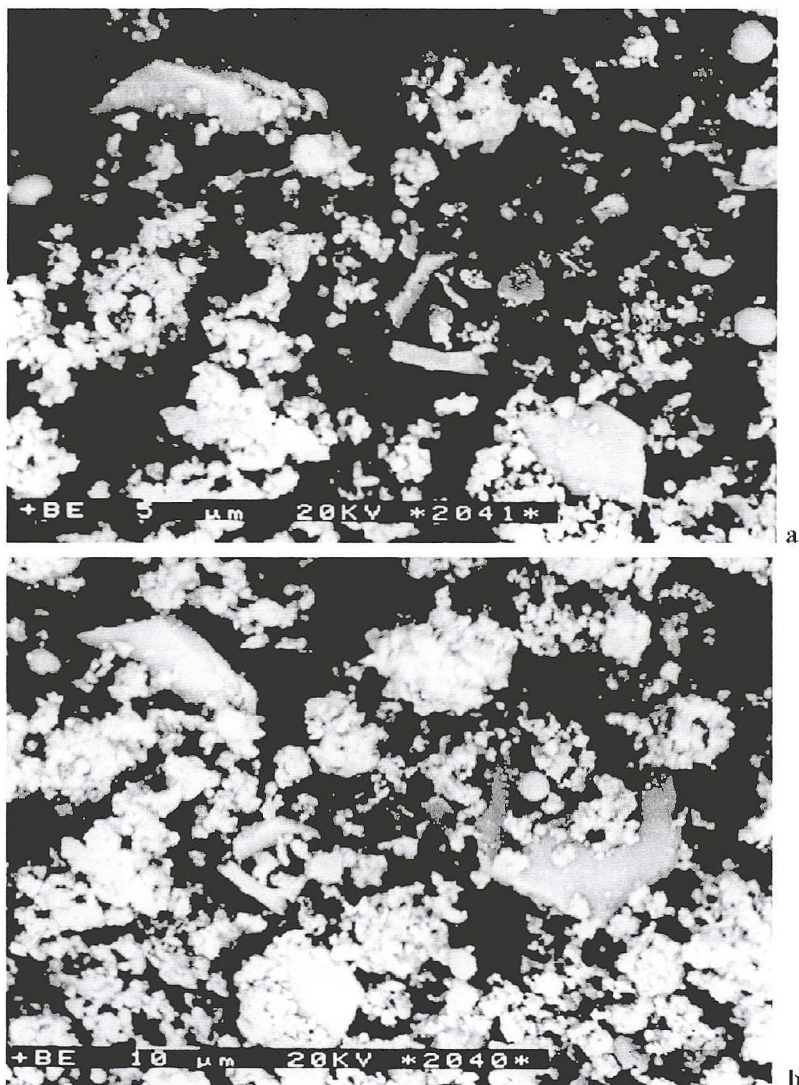
Analiza termiczna i analiza rentgenowska próbek odpadów wyprażonych w temperaturze 350°C wykazała dehydratację $\alpha \text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ do αCaSO_3 , całkowitą lub częściową,



Rys. 5. Obrazy SEM odpadu z Elektrociepłowni Łódź przy powiększeniu
a – powiększenie 3000x, b – powiększenie 10000x

Fig. 5. SEM micrographs of waste from Łódź power and heat station
a – magn. x 3000 , b – magn. x 10000

zależnie od czasu prażenia. Gdy czas prażenia wynosił 20 minut, w próbkach pozostał jeszcze α $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ obok powstałego bezwodnego α CaSO_3 . W przypadku odpadu z Elektrowni Siersza wyprażonego w czasie 60 minut nastąpiła całkowita dehydratacja, w przypadku odpadu z Elektrociepłowni Łódź – przy czasie dłuższym od 60 minut. Inne fazy takie jak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 pozostały bez zmian. Próbkę po prażeniu nie wykazywały



Rys. 6. Obrazy SEM odpadu z Elektrowni Siersza przy powiększeniu
a – powiększenie 3000x, b – powiększenie 2000x

Fig. 6. SEM micrographs of waste from Siersza power plant
a – magn. x 3000 , b – magn. x 2000

symptomów spiekania. Ich mikrostruktura (rys. 7 i 8) nie różniła się w istotny sposób od próbek odpadów nie prażonych.

Jak wykazała analiza termiczna i analiza rentgenowska, w próbkach odpadów wyprażonych w temperaturze 600°C, obok niewielkiej pozostałości nieutlenionego CaSO_3 dominował anhydryt CaSO_4 oraz nierozłożony CaCO_3 ; natomiast Ca(OH)_2 uległ dehy-

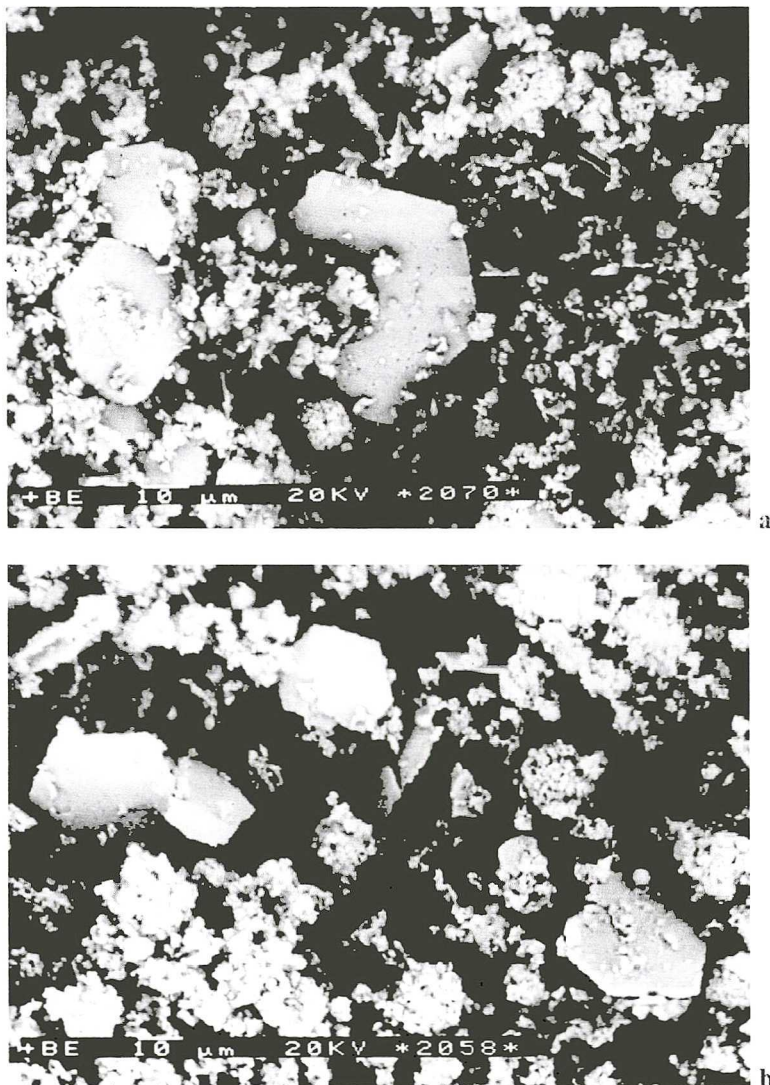


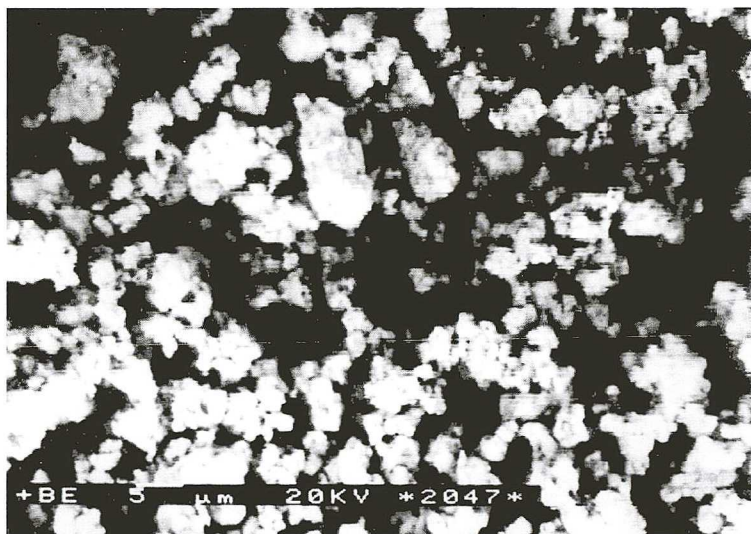
Fig. 7. Obrazy SEM odpadu z Elektrowni Siersza wyprażonego w temperaturze 350°C
 a – przez 20 minut, powiększenie 1500x; b – przez 60 minut, powiększenie 1500x

Fig. 7. SEM micrographs of waste from Siersza power plant, after thermal treatment at temperature of 350°C
 for different time period

a – 20 minutes , magn. x 1500; b – 60 minutes, magn. x 1500

droksylacji. Nastąpiły zmiany w mikrostrukturze (rys. 9), dotyczy to szczególnie próbki odpadu z Elektrociepłowni Łódź, która uległa silnemu spieczeniu.

Wyniki badań podstawowych właściwości stwardniałych zaczynów na bazie wyprażonych odpadów przedstawiono w tabeli 2. Stosowano popiół lotny o następującym składzie chemicznym: SiO₂ – 56,0%; Al₂O₃ – 22,4%; Fe₂O₃ – 7,0%; CaO – 4,8%; K₂O – 2,8%; MgO – 2,4%; Na₂O – 1,3%; TiO₂ – 1,0%; CaO_{wolne} – 0,5%.



Rys. 8. SEM odpadu z Elektrociepłowni Łódź wyprażonego w temperaturze 350°C przez 60 minut; powiększenie 3000x

Fig. 8. SEM micrograph of waste from Łódź power and heat station, after thermal treatment at temperature of 350°C for 60 minutes; magn. x 3000

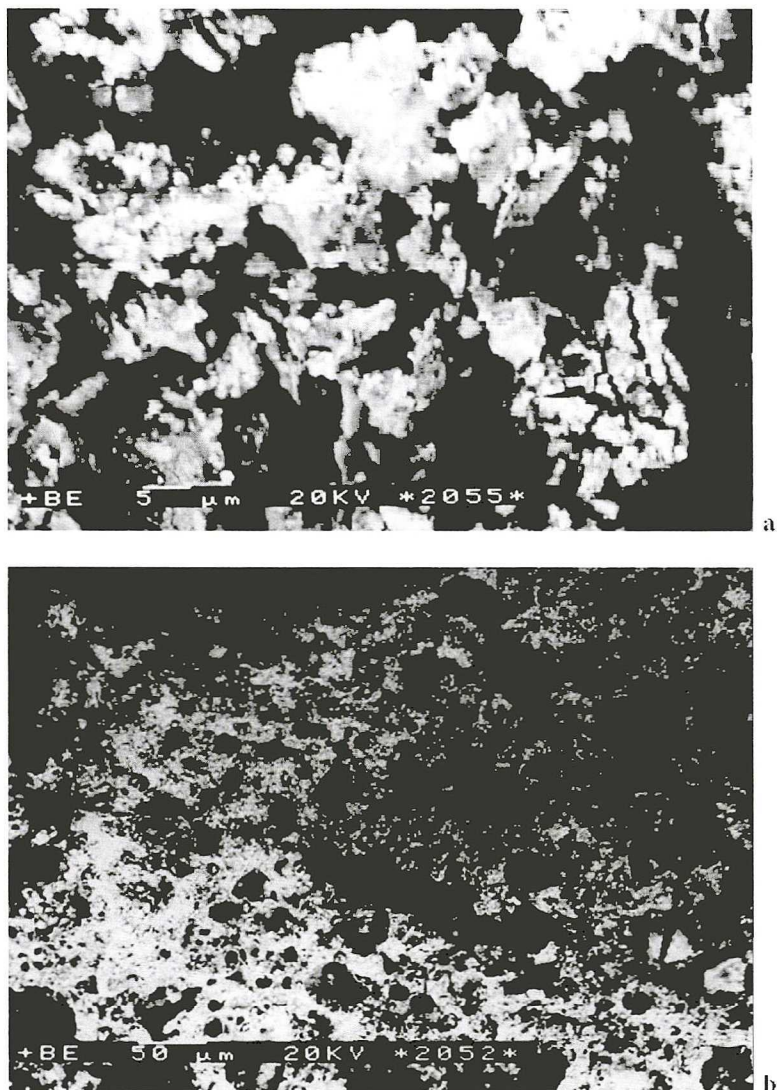
TABELA 2

Podstawowe właściwości zaczynów

TABLE 2

Basic properties of pastes

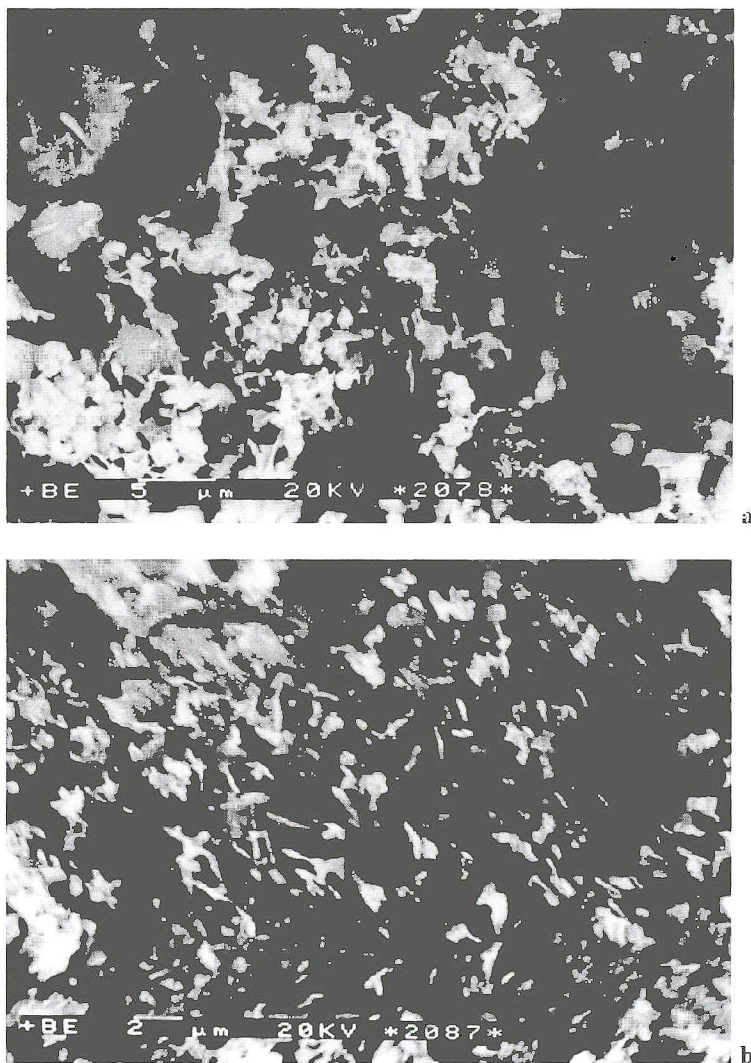
Próbka	Warunki prażenia odpadu		Współczynnik W/S	Czas wiązania [h ^{min}]		Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
	temp. [°C]	czas [min]		początek	koniec	
Siersza	350	20	0,91	3 ⁴⁵	>27 ⁰⁰	0,2
Siersza + popiół	350	20	0,61	4 ⁰⁰	>27 ⁰⁰	0,6
Siersza	350	60	0,91	1 ³⁰	6 ⁰⁰	1,4
Siersza + popiół	350	60	0,61	2 ⁴⁵	24 ⁰⁰	1,7
Siersza	600	60	0,46	0 ⁰⁵	10 ³⁰	1,9
Siersza + popiół	600	60	0,31	5 ³⁰	27 ⁰⁰	5,1
Łódź	350	20	0,80	1 ³⁰	5 ³⁰	0,6
Łódź + popiół	350	20	0,50	1 ⁴⁵	8 ⁰⁰	0,2
Łódź	350	60	0,80	0 ⁴⁵	2 ³⁰	3,2
Łódź + popiół	350	60	0,50	1 ³⁰	7 ¹⁵	4,3
Łódź	350	180	0,72	4 ¹⁵	21 ³⁰	2,7
Łódź + popiół	350	180	0,44	4 ³⁰	8 ⁴⁵	2,6



Rys. 9. Obrazy SEM wyrażonych w temperaturze 600°C odpadów
 a – z Elektrowni Siersza, powiększenie 3000x; b – z Elektrociepłowni Łódź, powiększenie 450x

Fig. 9. SEM micrographs of wastes after thermal treatment at temperature of 600°C
 a – waste from Siersza power plant, magn. x 3000; b – waste from Łódź power and heat station, magn. x 450

Jak wynika z tabeli 2, najwyższe wytrzymałości na ściskanie uzyskano dla stwardniałych zaczynów na bazie odpadu z Elektrociepłowni Łódź wyrażonego w temperaturze 350°C oraz na bazie odpadu z elektrowni Siersza wyrażonego w temperaturze 600°C. W obu przypadkach stosowano dodatek popiołu lotnego do spoiwa właściwego. Popiół lotny powoduje obniżenie wodożądności zaczynów, wydłuża zasadniczo ich czas wiązania oraz ma korzystny wpływ na wytrzymałość zaczynów, co wynika z jego właściwości pucolanowych.



Rys. 10. Obrazy SEM stwardniałych zaczynów na bazie odpadów wyprażonych w temperaturze 350°C oraz popiołu lotnego

a – odpad z Elektrociepłowni Łódź, pow. 5000x; b – odpad z Elektrociepłowni Siersza, pow. 8000x

Fig. 10. SEM micrographs of hardened pastes produced on hydration of thermally treated (350°C) wastes and untreated fly ash mixture

a – Łódź power and heat station waste, magn. x 5000; b – Siersza power plant waste, magn. x 8000

Najlepsze właściwości wytrzymałościowe wykazały spoiwa siarczynowe uzyskane w wyniku 60 minutowego prażenia odpadów. Dłuższy czas prażenia odpadu z Elektrociepłowni Łódź (180 minut), mimo że umożliwił osiągnięcie pełnej dehydratacji $\alpha\text{-CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ spowodował, że stwardniały zaczyn wykazał niższą wytrzymałość. Tak więc w przy-

padku otrzymywania spoiw siarczynowych w wyniku prażenia odpadów w temperaturze 350°C prawdopodobnie niekonieczna, a nawet niepożądana jest pełna dehydratacja półwodnego siarczanu(IV) wapnia. Prawdopodobnie ziarna $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ mogą spełniać rolę zarodków krystalizacji po zarobieniu wodą wyprażonych proszków. Proces wiązania omawianych spoiw siarczynowych polega bowiem na uwodnieniu bezwodnego CaSO_3 do $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, co wykazała przeprowadzona analiza termiczna i analiza rentgenowska związanych próbek, których mikrostrukturę pokazano na rysunku 10.

Nie badano cech użytkowych spoiwa anhydrytowego na bazie odpadu z Elektrociepłowni Łódź, gdyż odpad ten w wyniku prażenia uległ bardzo silnemu spieczeniu. Jest to wynikiem większej zawartości CaCl_2 w tym odpadzie (w porównaniu z odpadem z Elektrowni Siersza), co sprzyja prawdopodobnie powstawaniu niskotopliwych eutektyków chlorkowych jak i również chlorkowo-siarczanowych (Brylicki 1997; Brylicki i in. 1998). Spiek charakteryzował się dużą twardością i jego rozdrobnienie – nawet przy użyciu młynka wibracyjnego – było bardzo utrudnione.

Podsumowanie

Odpady uzyskane podczas odsiarczania gazów metodą półsuchą składają się głównie z półwodnego siarczanu(IV) wapnia $\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, nieprzereagowanego sorbentu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, kalcytu CaCO_3 oraz niewielkich ilości siarczanu(VI) wapnia. Analizowane odpady zawierały również chlorek wapnia. Półwodny siarczan(IV) wapnia w zakresie temperatur 320–380°C traci wodę chemicznie związaną tworząc bezwodny siarczan(IV) wapnia, który można zastosować do otrzymywania powietrznych spoiw siarczynowych. W wyniku utleniania siarczanu(IV) wapnia do siarczanu(VI) wapnia w temperaturze około 600°C uzyskuje się produkt o właściwościach zbliżonych do naturalnego anhydrytu. Stwierdzono korzystny wpływ dodatku popiołu lotnego na kształtowanie się wytrzymałości omawianych spoiw. Zakładając, że przyjęte w badaniach parametry – temperatura i czas prażenia odpadów oraz stosunek masowy zawartości odpadu z odsiarczania spalin do zawartości popiołu lotnego równy 1:1 – nie były optymalne, można wnioskować, że istnieje możliwość modyfikacji spoiw oraz że uzyskane wartości wytrzymałości nie są ostateczne.

Autorzy pragną wyrazić podziękowanie Pani dr inż. Teresie Buczek za pomoc przy obserwacjach mikroskopowych SEM.

LITERATURA

- Arai Y., Yasue T., Nagata N., Shiino H., 1982 – Structures and phase relationships for new phases of calcium sulfite. *Gypsum & Lime* no. 177, p. 3–12.
- Bajnóczy G., Gagyí Pálffy E., Prépósfy E., Zöld A., 1999 – Heat storage by two-grade phase change material. *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.* v. 43, no 2, p. 137–147.
- Brylicki W., 1997 – Ocena możliwości utylizacji i bezpiecznego deponowania odpadu z półsuchej metody odsiarczania gazów DRYPAC. *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN/O Kraków, Ceramika* t. 54, s. 479–487.
- Brylicki W., Małolepszy J., Łagosz A., 1998 – Właściwości fizykochemiczne odpadów powstających w metodzie półsuchej odsiarczania gazów i kierunki ich wykorzystania. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* t. 5, nr 10, s. 835–847.
- Durych A., Laszuk A., Wiechowski A., 1985 – Dry scrubbing nowa technika odsiarczania gazów spalinowych. *Ochrona powietrza* nr 3, s. 45–50.
- Duval C., 1963 – *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. Amsterdam, Elsevier Publ. Comp.
- Garbacik A., Spyrka J., 2000 – Wykorzystanie do produkcji cementu odpadów z odsiarczania spalin z energetyki. *Cement – Wapno – Beton* nr 1, s. 8–14.
- Gawlicki M., Roszczyniański W., 2001 – Zmiany w technikach spalania paliw i odsiarczania a wykorzystywanie odpadów elektrowniowych w przemyśle materiałów wiążących. *Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN/O Kraków, Ceramika* t. 66, s. 393–401.
- Grzeszczyk S., 1995 – Spoiwa z popiołów lotnych i odpadów z odsiarczania spalin metodą półsuchą. *Cement – Wapno – Gips* nr 1, s. 8–12.
- Kirk-Othmer, 2004 – *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. IV: Bi-Ca. New York, Hoboken.
- Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., 1993 – *Energetyka a ochrona środowiska*. Warszawa, WN-T. Laboratorium materiałów wiążących. Red. W. Nocuń-Wezelik. Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, 2003.
- Laudyn D., 1992 – Instalacja odsiarczania spalin w duńskiej Elektrowni Studstrup. *Energetyka* nr 1, s. 5–7.
- Lysek N., 1997 – Sorbenty do odsiarczania gazów. *Produkcja i zastosowanie*. Tarnów Opolski, Opolwap S.A.
- Łagosz A., Małolepszy J., Garrault S., 2006 – Hydration of tricalcium aluminate in the presence of various amounts of calcium sulphite hemihydrate: Conductivity Tests. *Cement and Concrete Research* v. 36, p. 1016–1022.
- Shiino H., Yasue T., Arai Y., 1984 – Effect of calcium sulfite on setting of portland cement. *Gypsum & Lime* no. 188, p. 17–26.
- Stein J., Kind M., Schlunder E.-U., 2002 – The influence of HCl on SO₂ Absorption in the Spray Dry Scrubbing Process. *Chemical Engineering Journal* v. 86, p. 17–23.
- Utilization of Semi Dry Absorption Product (SDAP). *Materiały Konf. Ustroń 2001*. Essen, VGB PowerTech, 2002.
- Warych J., 1994 – *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*. Warszawa, WN-T.
- Yasue T., Mihara M., Arai Y., 1981 – Synthesis and characteristics of new compound in the system CaO-Al₂O₃-CaSO₃·nH₂O. *Gypsum & Lime* no. 173, p. 5–15.
- Yasue T., Nagata N., Kishida J., Arai Y., 1983 – Hydration and hardening calcium sulfite. *Gypsum & Lime* no. 182, p. 3–11.

**OTRZYMYWANIE I WŁAŚCIWOŚCI SPOIW SIARCZYNOWYCH I ANHYDRYTOWYCH Z ODPADÓW
Z PÓLSUCHEJ METODY ODSIARCZANIA SPALIN**

Słowa kluczowe

Odsiarczanie spalin, metoda półsucha, wykorzystanie produktów odsiarczania spalin, spoiwa siarczynowe, spoiwa anhydrytowe

Streszczenie

W Polsce jednym z głównych źródeł zanieczyszczenia atmosfery jest energetyka zawodowa, emitująca ditlenek siarki, powodujący w środowisku największe zmiany. W 1994 roku, w wyniku podpisania przez polski rząd tzw. II Protokołu Siarkowego określone zostały graniczne wielkości emisji SO_2 , które docelowo powinny zostać osiągnięte do roku 2010. W tym celu zainicjowany został między innymi program inwestycyjny budowy instalacji odsiarczania spalin w polskiej energetyce zawodowej. Ciągły rozwój technik spalania paliw i odsiarczania stosowanych w elektrowniach i elektrociepłowniach powoduje powstawanie nowych rodzajów odpadów.

Półsucha metoda rozpyłowa należy obok mokrej metody wapieniowej odsiarczania spalin do najczęściej stosowanych na skalę techniczną technologii usuwania SO_2 z gazów odlotowych. W metodzie mokrej sorbentem jest mleko wapienne lub zawiesina kamienia wapiennego, a w metodzie półsuchej wapno. O ile w przypadku nowej generacji mokrych metod wapiennych otrzymuje się czysty gips, który nie jest traktowany jako odpad, lecz jako surowiec wtórny, zastępujący stopniowo naturalny gips, o tyle produkty odsiarczania z metody półsuchej są uznawane za odpady, znacznie trudniejsze w utylizacji. Dla każdej instalacji w metodzie półsuchej w zależności od istniejącego układu odpylania gazów, warunków eksploatacji instalacji odsiarczania oraz wahań stężenia SO_2 w strumieniu gazów zmienia się skład chemiczny i mineralny produktu odsiarczania.

W pracy przedstawiono wyniki badań składu chemicznego i fazowego, mikrostruktury oraz powierzchni właściwej i uziarnienia odpadów z półsuchej metody odsiarczania spalin (Elektrownia Siersza, Elektrociepłownia Łódź). Odpady są drobnoziarniste, przypominają popiół lotny i zawierają głównie $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (nieprzereagowany sorbent), CaCO_3 (skarbonatyzowany sorbent), CaSO_4 i $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na podstawie charakterystyki fizykochemicznej zaproponowano możliwość ich wykorzystania w produkcji materiałów budowlanych (spoiwa siarczynowe i anhydrytowe).

Dla oceny możliwości otrzymania spoiw, odpady poddano prażeniu w temperaturze 350 i 600°C, a następnie określono ich zmiany składu fazowego i mikrostruktury. Przeprowadzono standardowe badania czasu wiązania i wytrzymałości na ściskanie zaczynów na bazie odpadów niemodyfikowanych oraz modyfikowanych dodatkiem popiołu lotnego. Badania próbek laboratoryjnych wykazały, że wytrzymałość na ściskanie zaczynów z mieszaniny odpadu z Elektrowni Siersza i popiołu lotnego osiąga wartość 5 MPa po 7 dniach twardnienia.

Z odpadu z półsuchej metody odsiarczania spalin po przeprażeniu w temperaturze 350° można otrzymywać spoiwa siarczynowe o właściwościach podobnych do właściwości spoiw gipsowych stosowanych w budowlanych robotach wykończeniowych. W wyniku utlenienia siarczynu(IV) wapnia do siarczynu(VI) wapnia w zakresie temperatur 500–600°C uzyskuje się produkt o właściwościach zbliżonych do naturalnego anhydrytu.

A STUDY ON UTILIZATION OF WASTES FROM THE SEMI-DRY FGD INSTALLATIONS FOR SULFITE AND ANHYDRITE BINDERS PRODUCTION

Key words

Flue gas desulfurization, semi-dry flue gas desulfurization technology, utilization of flue gas desulfurization wastes, sulfite binders, anhydrite binders

Abstract

In Poland the power industry is the major source of pollution into the atmosphere resulting largest changes in environment. In 1994 as a result of signing by Polish Republic's Government document called "second Sulfur Protocol" the limit values of SO_2 in 2010 were settled. In order to achieve this target the investment program for flue gas desulfurization (FGD) installations in Polish power industry was initiated. Sustainable development of FGD installations as well as implementation of fluidized bed combustion furnaces in electric and thermal power plants led to the production of new type of wastes.

After wet lime/limestone flue gas desulfurization with gypsum as and product, the semi-dry FGD process using lime as sorbent is the most used FGD technology in industry. While for the wet FGD process there already existed a market demand for gypsum and the FGD by-product could gradually replace the use of natural gypsum, the

establishment of recycling and utilization of semi-dry FGD product has been more difficult. For each installation in the semi-dry method depending on the existing dust removal system, operation conditions of desulfurization installation and SO_2 concentration variations in a stream of gases the chemical and mineralogical composition of desulfurization products change.

In this paper the examination results of chemical and phase composition, microstructure, specific surface as well as wastes grain size composition from the semi-dry flue gas desulfurization (Siersza power plant, Łódź power and heat station) have been presented. Wastes are fine-grained like a fly ash and contain mainly $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (unreacted sorbent), CaCO_3 (carbonized sorbent), CaSO_4 and $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Basing on the chemical, mineralogical and physical characterization of wastes, the possibilities of utilization in building materials production are proposed.

Wastes were subjected to calcination at the temperature of 350 and 600°C in order to assess the opportunity to obtain sulfite and anhydrite binders. The phase composition and microstructure changes after thermal treatment of the samples have been determined. The setting time and compressive strength of the standard wastes slurries, unmodified and modified with fly ash, were carried out. The laboratory tests on the waste from Siersza with an addition of fly ash have given 5 MPa compression strength after 7 days of hardening.

The semi-dry FGD by-product after thermal treatment at the temperature of 350°C can be used to manufacture the sulfite binders of properties similar to properties of gypsum binders used in finishing construction works. As a result of thermal oxidizing of the calcium sulfite to form calcium sulfate, e.g. at 500 to 600°C, one obtains product with properties similar to natural anhydrite.