

ANALIZA FIZYKO-CHEMICZNA WAPIENI STOSOWANYCH W TECHNOLOGIACH ODSIARCZANIA SPALIN ENERGETYCZNYCH

Elżbieta SZMIGIELSKA, Michał GŁOMBA
Zakład Ochrony Atmosfery, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska,
Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
Elzbieta.Szmigielska@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Czystość wapieni jest jednym z podstawowych parametrów decydujących o efektach odsiarczania spalin, przez które należy rozumieć dotrzymanie wymaganych poziomów stężenia ditlenku siarki w spalinach emitowanych do atmosfery, minimalizowanie ich zużycia w procesie odsiarczania spalin oraz jakość produktów odsiarczania spalin (syntetycznego gipsu). W pracy przedstawiono charakterystykę osiemnastu próbek wapieni wykorzystywanych w procesach odsiarczania spalin kotłowych metodami suchymi, półsuchymi i mokrymi. Próbkę do badań otrzymano od czterech polskich producentów sorbentów wapiennych.

1. Wstęp

Do sorbentów stosowanych w technologiach odsiarczania spalin zalicza się:

- sorbenty magnezowe – główną wadą metody odsiarczania przy ich użyciu jest duże zapotrzebowanie na energię oraz małe doświadczenie przy odsiarczaniu spalin w energetyce,
- sorbenty sodowe i amoniakalne – stosowanie ich ograniczone jest względami ekonomicznymi; duży koszt sorbentu i duże koszty eksploatacyjne instalacji, odniesione do osiąganych skuteczności oczyszczania spalin sprawiają, że metoda ta w energetyce nie znalazła szerszego zastosowania,
- sorbenty wapniowo-wapienne – mielony kamień wapienny, wapno hydratyzowane, wapno palone, mielone wapno palone i kreda to podstawowe reagenty stosowane w technologiach odsiarczania spalin kotłowych.

Sorbenty wytwarzane na bazie związków wapnia stanowią najliczniejszą grupę reagentów stosowanych w instalacjach odsiarczania spalin (IOS). W polskiej energetyce oparto na nich około 99% technologii odsiarczania spalin. Wynika to z ich dostępności, małych kosztów zakupu oraz łatwości utylizacji powstającego syntetycznego gipsu (dotyczy mokrej metody odsiarczania).

Do sorbentów wapniowych zalicza się: w suchych metodach odsiarczania – zmielone wapno palone i kamień wapienny, w półsuchych metodach odsiarczania – wapno hydratyzowane i zmielone wapno palone, a w mokrych metodach odsiarczania – zmielone wapno palone, zmielony kamień wapienny i kredę

W zależności od stosowanej metody odsiarczania sorbentowi stawia się różne wymagania pod względem jego czystości i składu chemicznego. W metodzie suchej odsiarczania wystarczający poziom czystości wapienia wynosi 90-93% CaCO_3 [1,2, 2], a w mokrej wapieniowej (10 lat temu) nie mniej niż 93%, a obecnie min. 95% [3, 4].

Metody półsuche i suche charakteryzują się mniejszymi nakładami inwestycyjnymi oraz mniejszą skutecznością odsiarczania spalin w porównaniu z metodami mokrymi.

Skuteczności te wynoszą odpowiednio: dla metod półsuchych 88-92%, a dla metod suchych do 35% [5].

Metody mokre odsiarczania spalin wymagają największych nakładów inwestycyjnych, gwarantują jednak dużą skuteczność odsiarczania spalin (90-99%) [6, 7] i uzyskanie produktu w postaci syntetycznego gipsu.

Skład chemiczny mączki kamienia wapiennego zamawianej dla IOS np. w Elektrowni Ostrołęka podano w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny mączki kamienia wapiennego zamawianego dla potrzeb IOS w Elektrowni Ostrołęka

Składnik wapienia	Jednostka	Wartość
CaCO ₃	% mas.	≥ 95
MgO	% mas.	< 1,50
NR + SiO ₂	% mas.	< 2,60
SiO ₂	% mas.	<2,10
Fe ₂ O ₃	% mas.	<0,25
Al ₂ O ₃	% mas.	<0,40
SO ₃	% mas.	< 0,30
Na ₂ O	% mas.	< 0,06
K ₂ O	% mas.	<0,10
Wilgotność	% mas.	<0,40
Pozostałość na sicie 0,075 mm	%	<10
Stopień białości (aparatury Minolta CR 14)	Y(Y,x,y)	>70

2. Część doświadczalna

2.1. Pochodzenie badanych próbek wapieni

Do badań wykorzystano osiemnaście próbek rozdrobnionego do rozmiarów mniejszych od 40 mm wapna palonego z wapieni (lub wapna palonego mielonego), sorbentu drobnoziarnistego, sorbentu gruboziarnistego oraz rozdrobnionego w młynach suchych do postaci mączki wapiennej, stosowanych w procesach odsiarczania spalin kotłowych metodami suchymi, półsuchymi i mokrymi. Próbki zostały udostępnione przez cztery krajowe zakłady wapiennicze zajmujące się m.in. produkcją sorbentów dla IOS w krajowej energetyce.

2.2. Metody analityczne stosowane w badaniach sorbentów wapiennych

Skład fizyko-chemiczny sorbentu (zmielonego kamienia wapiennego) stosowanego w technologii odsiarczania spalin według metody mokrej wapiennej ma duże znaczenie dla efektywności procesu odsiarczania spalin i jego oceny oraz dla przeprowadzenia obliczeń bilansowych dla każdej IOS. Wyznacza się go według normy PN-76/B-04350 „Kamień wapienny i wapno niegaszone oraz hydratyzowane. Analiza chemiczna”. W szczególności stosowano następujące metody oznaczeń:

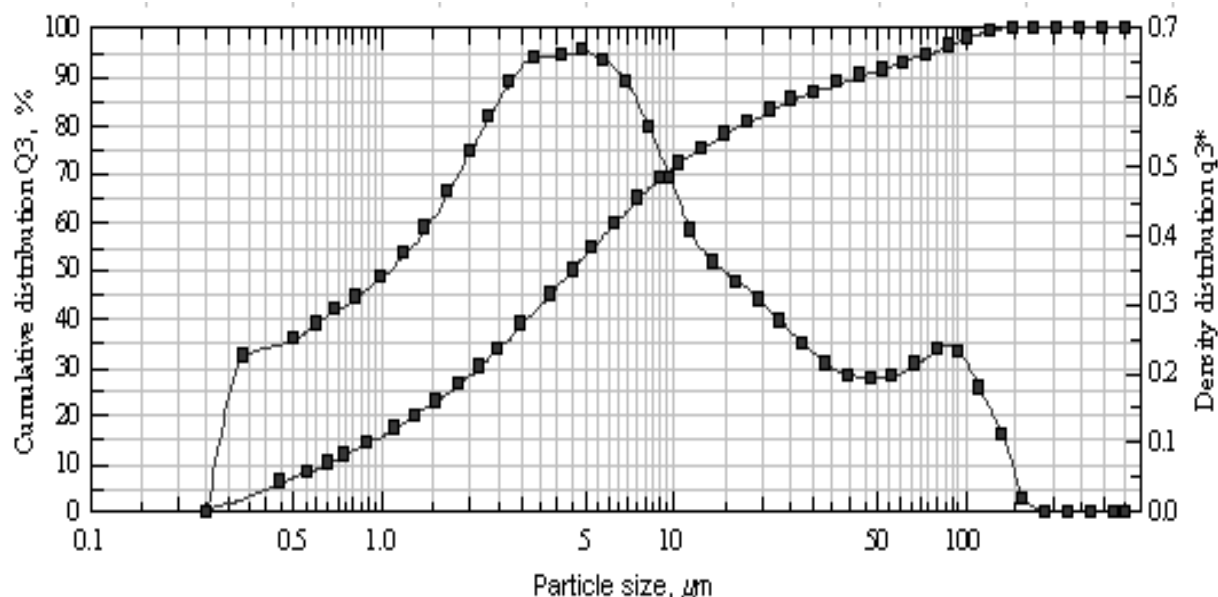
- oznaczenie wilgoci – metoda polegająca na oznaczaniu ubytku masy próbki suszonej w temperaturze 105-110 °C,
- oznaczenie CaCO_3 – wylicza się z oznaczenia CaO wykonanego metodą miareczkową z użyciem EDTA oraz ze strat prażenia,
- oznaczenie MgO – metoda instrumentalna z zastosowaniem spektrofotometru absorpcji atomowej AAS,
- oznaczenie $\text{NR}+\text{SiO}_2$ – metoda polegająca na ważeniu pozostałości po ługowaniu próbki kwasem solnym i wyprażaniu osadu w temperaturze 1150-1100 °C,
- oznaczenie SiO_2 – metoda polegająca na pomiarze różnicy masy osadu z oznaczenia $\text{NR}+\text{SiO}_2$ i osadu po odpędzeniu SiO_2 kwasem fluorowodorowym,
- oznaczenie Fe_2O_3 – metoda instrumentalna z zastosowaniem spektrofotometru emisyjnego ICP,
- oznaczenie Al_2O_3 – metoda instrumentalna z zastosowaniem spektrofotometru emisyjnego ICP,
- oznaczenie składu ziarnowego – metoda laserowa.

3. Wyniki badań krajowych wapieni

3.1. Skład ziarnowy

Sorbenty stosowane w procesie odsiarczania spalin poddaje się badaniom pod względem ich składu ziarnowego i chemicznego. Przykładowy skład ziarnowy zmielonego na sucho wapienia, stosowanego w technologii odsiarczania spalin kotłowych w jednej z polskich elektrowni przedstawiono na rys. 1.

Analizę składu ziarnowego, obrazującą udziały poszczególnych frakcji cząstek i ich skumulowany rozkład, wykonano laserowym analizatorem wielkości cząstek HELOS BR firmy Sympatec [8].



Rys. 1. Skład ziarnowy zmielonego wapienia [8]

Analiza wykazała:

- średnice cząstek, których skumulowane udziały stanowią mniej niż 10-99% objętości wszystkich cząstek, wynoszą: $x_{10} = 0,66 \mu\text{m}$, $x_{16} = 1,03 \mu\text{m}$, $x_{50} = 4,50 \mu\text{m}$, $x_{84} = 23,90 \mu\text{m}$, $x_{90} = 44,59 \mu\text{m}$, $x_{99} = 121,54 \mu\text{m}$.

- średnia średnica powierzchniowa zbioru cząstek SMD = $1,94 \mu\text{m}$,

- średnia średnica objętościowa zbioru cząstek VMD = $14,63 \mu\text{m}$,

- powierzchnia właściwa cząstek odniesiona do ich objętości $S_v = 3,09 \text{ m}^2/\text{cm}^3$,

- powierzchnia właściwa cząstek odniesiona do ich masy $S_m = 11419,63 \text{ cm}^2/\text{g}$.

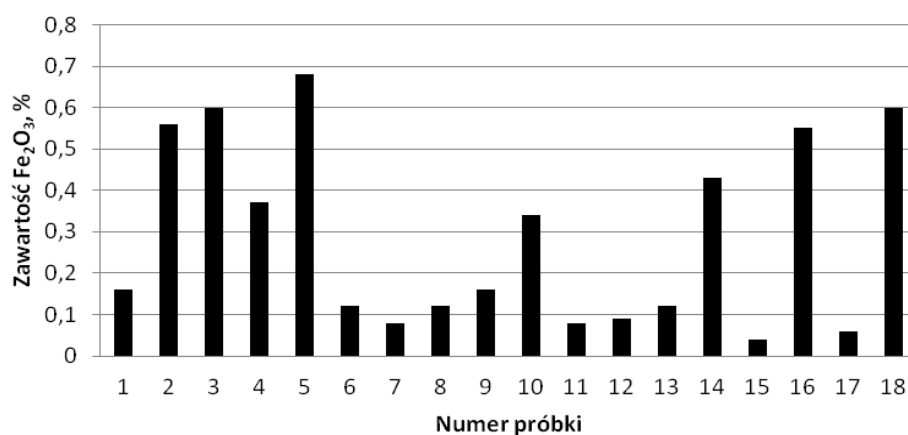
Oznaczono również gęstość tego wapienia i powierzchnię właściwą jego cząstek. Wynoszą one odpowiednio: $\rho = 2,710 \text{ g/cm}^3$ i $S = 11420 \text{ cm}^2/\text{g}$.

3.2. Analiza składu chemicznego wapieni

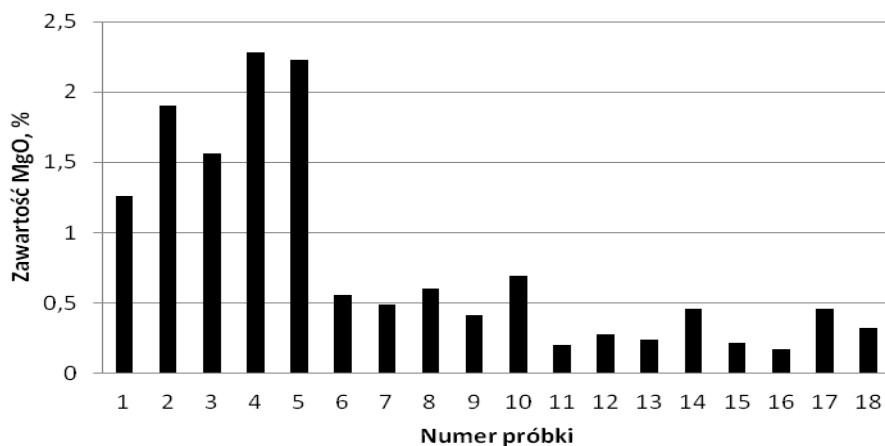
Analizę składu chemicznego badanych wapieni wykonano w Laboratorium Toksykologii i Badań Środowiskowych (LTBS) Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.

Analiza chemiczna sorbentów wykorzystywanych w technologiach odsiarczania spalin, ma na celu ustalić przede wszystkim zawartość tlenków: wapnia (CaO), magnezu (MgO), glinu (Al_2O_3), żelaza (Fe_2O_3), krzemionki (SiO_2).

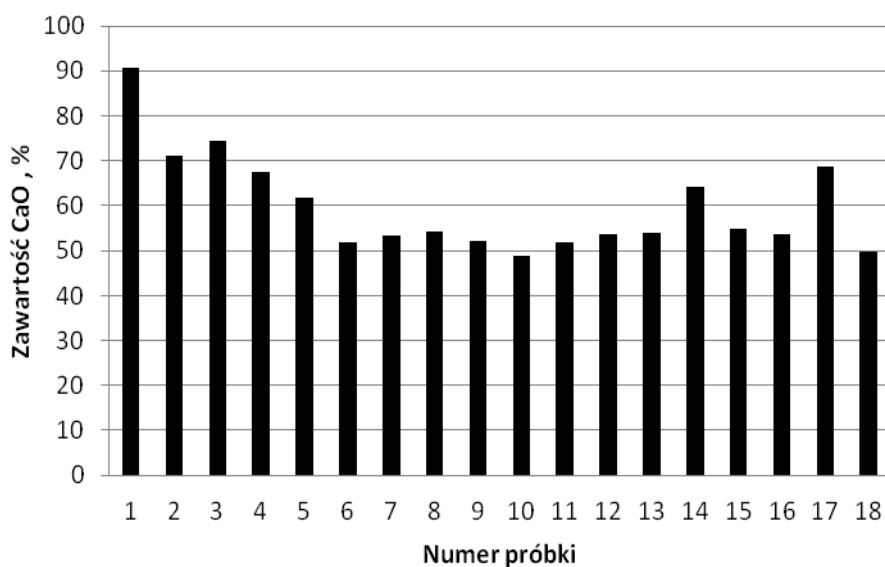
Oznaczono również zawartość części nierozpuszczalnych w kwasie solnym (NR), zawartość wilgoci oraz stratę masy [2]. Procentowe zawartości oznaczanych składników przedstawiono na rys. 2-9.



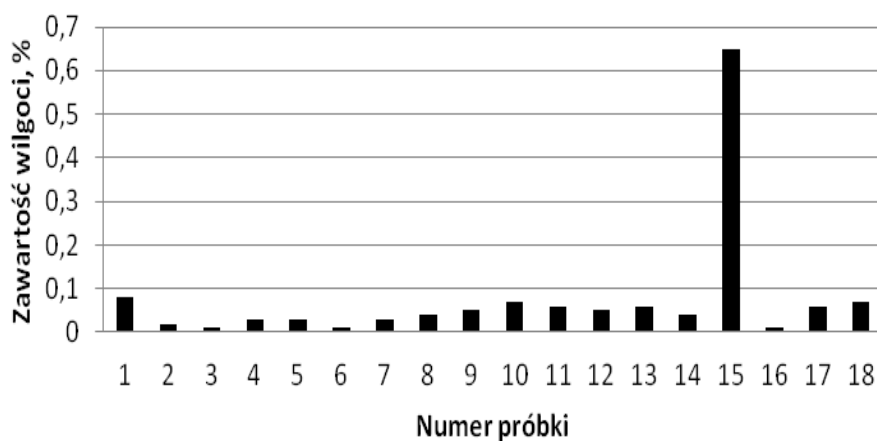
Rys. 2. Zawartość Fe_2O_3 w badanych próbkach wapieni



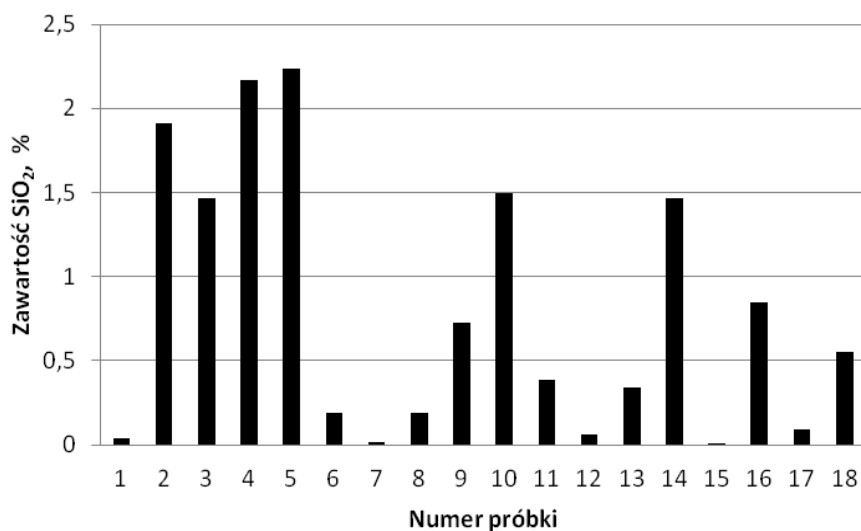
Rys. 3. Zawartość MgO w badanych próbkach wapieni



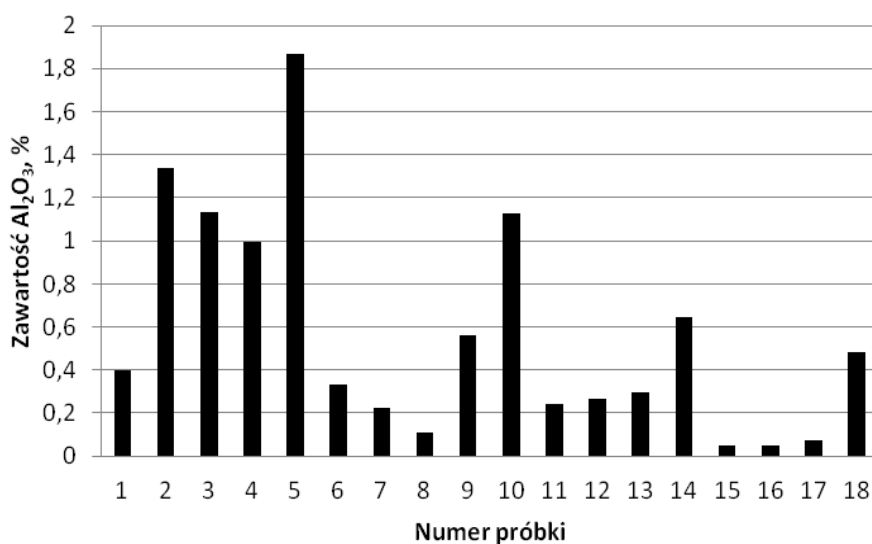
Rys. 4. Zawartość CaO w badanych próbkach wapieni



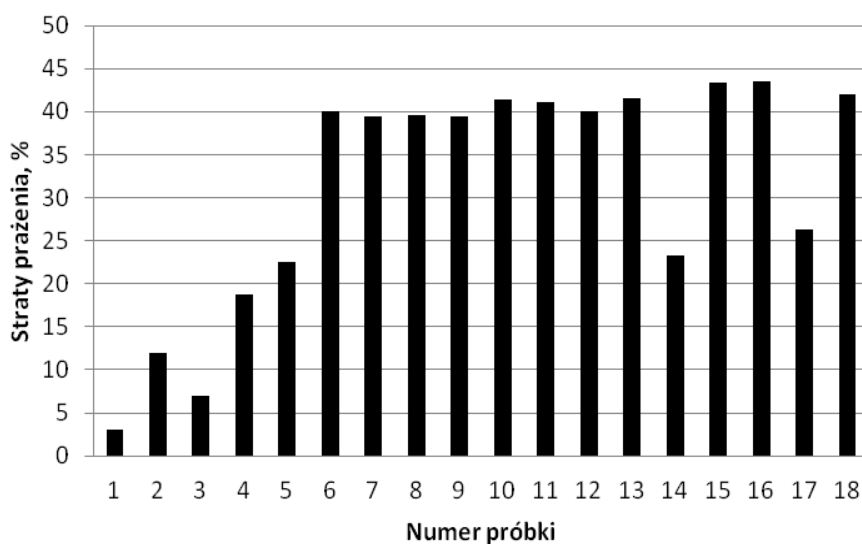
Rys. 5. Zawartość wilgoci w badanych próbkach wapieni



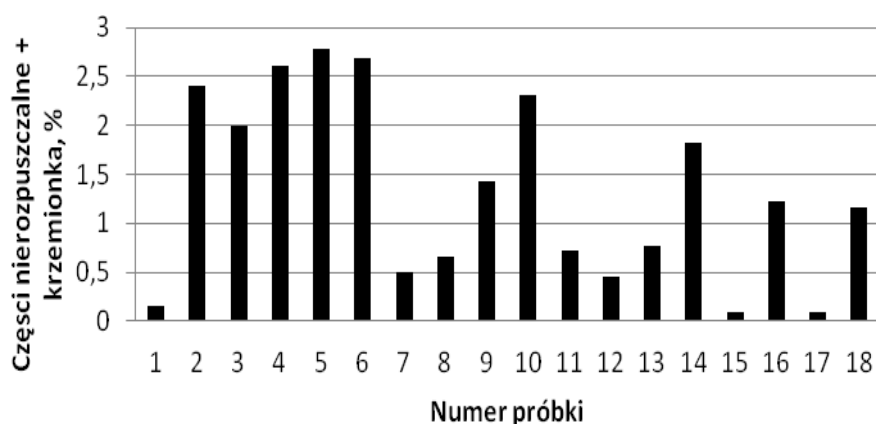
Rys. 6. Zawartość SiO₂ w badanych próbkach wapieni



Rys. 7. Zawartość Al₂O₃ w badanych próbkach wapieni



Rys. 8. Straty prażenia w badanych próbkach wapieni



Rys. 9. Zawartość części nierozpuszczalnych i krzemionki w badanych próbkach wapieni

Udziały tlenku wapnia (CaO) i sumaryczne udziały substancji zanieczyszczających próbki badanych wapieni przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Udziały czystego tlenku wapnia i sumaryczne udziały substancji zanieczyszczających.

Numer próbki wapienia	Udział czystego CaO	Udział substancji zanieczyszczających (Fe ₂ O ₃ + MgO + Al ₂ O ₃ + SiO ₂ + NR)
	%	%
1	90,78	1,90
2	71,12	3,82
3	74,37	3,31
4	67,65	3,67
5	61,86	4,81
6	51,93	1,02
7	53,29	0,82
8	54,20	0,87
9	52,19	1,18
10	48,80	2,23
11	51,96	0,58
12	53,58	0,69
13	54,01	0,72
14	64,27	1,58
15	54,81	0,96
16	53,80	0,78
17	68,67	0,65
18	49,76	1,47

Przedziały wartości udziałów oznaczanych składników w analizowanych próbkach wapieni przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Zawartość oznaczanych składników w analizowanych próbkach wapieni

Rodzaj oznaczanego składnika	Zawartość oznaczanego składnika % mas.
Fe ₂ O ₃	0,04 - 0,68
MgO	0,17 - 2,28
CaO	48,8 - 90,8
Al ₂ O ₃	0,05 - 1,87
SiO ₂	0,02 - 2,24
Zawartość wilgoci	0,01 - 0,65
Straty prażenia	3,01 - 43,6
NR + SiO ₂	0,10 - 2,78

Z porównania składu chemicznego próbek badanych wapieni ze składem wapienia, który miałby być dostarczony dla IOS w Elektrowni Ostrołęka wynika, że nie wszystkie badane wapienie spełniają podane przez zamawiającego wartości udziałów poszczególnych składników.

Jak widać, postawiony warunek co do składu chemicznego wapienia, który miałby w IOS spełnić rolę sorbentu SO₂, nie jest łatwo spełnić.

4. Podsumowanie i wnioski

W zależności od stosowanej metody odsiarczania sorbentowi stawia się różne wymagania pod względem jego czystości i składu chemicznego.

Na podstawie uzyskanych wyników analizy składu chemicznego badanych wapieni można stwierdzić, że:

- największym udziałem CaO charakteryzuje się próbka nr 1 (90,78%), najmniejszym próbka nr 10 (48,8%),
- największym udziałem Fe₂O₃ charakteryzuje się próbka nr 5 (0,68%), najmniejszym próbka nr 15 (0,04%),
- największym udziałem MgO charakteryzuje się próbka nr 4 (2,28%), najmniejszym próbka nr 16 (0,17%),
- największym udziałem Al₂O₃ charakteryzuje się próbka nr 5 (1,867%), najmniejszym próbka nr 16 (0,05%),
- największym udziałem SiO₂ charakteryzuje się próbka nr 5 (2,24%), najmniejszym próbka nr 7 (0,02%),
- największym udziałem NR + SiO₂ charakteryzuje się próbka nr 5 (2,78%), najmniejszym próbka nr 15 (0,1%),
- największą zawartością wilgoci charakteryzuje się próbka nr 15 (0,65%), najmniejszą próbki nr 3, 6 i 16 (0,01%),
- największym udziałem substancji zanieczyszczających wapienie (Fe₂O₃ + MgO + Al₂O₃ + SiO₂ + NR) charakteryzuje się próbka nr 5 (4,81%), najmniejszym próbka nr 11 (0,58%).

Wyniki analizy pod względem charakterystycznych właściwości fizyko-chemicznych wapieni oraz znajomość wpływu parametrów procesu odsiarczania prowadzonego wg metody mokrej wapiennej na jego skuteczność (wartość pH zawiesiny, stopień przemiału wapienia),

pozwalają na: zwiększenie szybkości roztwarzania sorbentów, przyśpieszenie wzrostu pH, zmniejszenie objętości roboczej zbiornika zawiesiny absorpcyjnej [9] i zmniejszenie wartości stosunku L/G (*liquid-to-gas ratio*) zraszania przekroju skrubera oraz obniżenie kosztów eksploatacyjnych i inwestycyjnych instalacji odsiarczania spalin (IOS).

W pracy [9] podano sposób opracowania równania korelacyjnego, umożliwiającego obliczanie pojemności roboczej zbiornika zawiesiny absorpcyjnej. Ma ono postać

$$V_{zb} = pH^{-3,4455} k^{-1,5416} D_{32}^{0,587} \quad (1)$$

Z tego równania wynika, że pojemność zbiornika-reaktora V_{zb} zmniejsza się wraz ze zwiększaniem średnicy cząstek zmielonego wapienia D_{32} , a największy wpływ na pojemność zbiornika ma wartość pH gromadzonej w nim zawiesiny absorpcyjnej. Wraz ze wzrostem pH zawiesiny i szybkości rozpuszczania sorbentu k pojemność zbiornika maleje.

Przy zmianie dostawcy wapienia-sorbentu dla IOS podane równanie umożliwia ustalić najbardziej pożądaną dla prowadzonego procesu odsiarczania spalin wartość pH zawiesiny absorpcyjnej i stopień przemiału wapienia.

Wszystkie badane i scharakteryzowane w niniejszej pracy wapienie w najbliższym czasie przejdą przez cykl badań laboratoryjnych, których celem będzie określenie szybkości ich rozpuszczania w zawieszynie absorpcyjnej. Niektóre z nich będą testowane w warunkach pracy instalacji ułamkowo-technicznej.

Badania współfinansowane ze środków MNiSZW w ramach realizacji grantu promotorskiego 7439/B/T02/2011/40

Literatura

1. Cielecki J., Mazurek J.: Przegląd technologii odsiarczania spalin. Materiały konferencyjne. Akonferencja: Technologie Odsiarczania Spalin. Słok k. Bełchatowa 10-11 marca 2005 r., 1-15.
2. Szymanek A.: Odsiarczanie spalin metodami suchymi, www.plan-rozwoju.pcz.pl.
3. Głomba M., Mazurek J.: Badania modelowe i obiektowe nad procesem odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną. Materiały konferencyjne. Konferencja: Instalacje odsiarczania spalin, rozwój technologii i doświadczenia eksploatacyjne. Słok k. Bełchatowa, 6-7 marca 2008 r., 143-154.
4. Śpiewak-Biezuńska I. i in.: Realizacja instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną z mokrym kominem w Elektrowni OSTROŁĘKA B. Materiały konferencyjne. Konferencja: Instalacje odsiarczania spalin, rozwój technologii i doświadczenia eksploatacyjne. Słok k. Bełchatowa, 6-7 marca 2008 r., 57-74.
5. Kucowski J.: Energetyka a ochrona środowiska, WNT, Warszawa 1997.
6. Głomba M., Mazurek J.: Wpływ parametrów pracy instalacji na skuteczność odsiarczania spalin według mokrej metody wapiennej, w: Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego, pod red. A. Musialik-Piotrowskiej i J. Rutkowskiego, PZLiTS, Sekcja Główna Inżynierii Ochrony Atmosfery, Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław 2010, 99-108.
7. Głomba M., Mazurek J., Krahl S.: Badania nad modelem odsiarczania spalin-rozwoj modelu obliczeniowego. Materiały konferencyjne. Konferencja: Usuwanie

szkodliwych substancji stałych i gazowych ze spalin kotłowych. Słok k. Bełchatowa, 4-5 marca 2010 r., s. 121-140.

8. Głomba M., Szmigielska E.: Impact of limestone grinding degree on the volume of the absorption suspension tank in flue gas desulphurization systems, *Environment Protection Engineering*. 2011, vol. 37, nr 2, 99-107.
9. Głomba M., Szmigielska E.: Wpływ stopnia przemiału wapienia na wartość pH i objętość zbiornika zawiesiny absorpcyjnej w IOS według mokrej metody wapiennej, w: *Współczesne osiągnięcia w ochronie powietrza atmosferycznego*, pod red. A. Musialik-Piotrowskiej i J. Rutkowskiego, PZliTS, Sekcja Główna Inżynierii Ochrony Atmosfery, Oficyna Wydawnicza PWr, Wrocław 2010, 109-118.