

## **SORBENTY Z ODPADÓW**

Arkadiusz SZYMANEK, Przemysław SZYMANEK  
Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Atmosfery  
Katedra Ogrzewnictwa, Wentylacji i Ochrony Atmosfery

### **STRESZCZENIE**

W artykule zaprezentowano wyniki badań wykorzystania poprodukcyjnych odpadów wapiennych do odsiarczania spalin. Użyto odpady z bieżącej produkcji tlenku propylenu i ze składowiska. Ze względu na to, że odpady ze składowiska posiadały niskie właściwości sorpcyjne poddano je aktywacji elektromagnetycznej. Tak uzyskany sorbent podano do instalacji mokrego odsiarczania spalin.

#### **1. Wstęp**

Wzrost wymagań emisyjnych oraz nadmierne zużycie wapieni kopalnych wymuszają poszukiwanie nowych, tanich i wysokosprawnych sorbentów dwutlenku siarki. Szczególną grupą związków odpadowych są związki wapnia. Szacuje się, że w Polsce powstaje rocznie około 1,5 mln Mg odpadów wysokowapiowych. Może to być potencjalne źródło sorbentów, głównie dla przemysłu energetycznego.

W przeprowadzonych badaniach podjęto próbę przekształcenia odpadów wapiennych z przemysłu chemicznego w sorbenty ditlenku siarki. Wykorzystano odpady wapienne po produkcji tlenku propylenu z PCC Rokita. Odpad był w dwóch postaciach: jako placek pofiltracyjny bezpośrednio z produkcji oraz jako odpad zdeponowany na składowiskach. Dzięki temu, że zawartość wapnia w tych odpadach przekraczała 45%, to po odpowiedniej obróbce mogą one być cennym półproduktem do odsiarczania spalin. Ze względu na specyfikę powstawania tego odpadu jest on jednak mało reaktywny i należy go poddać obróbce przed wykorzystaniem.

Obok składowisk znajduje się instalacja mokrego odsiarczania spalin, w której można wykorzystać odpady wapienne. Dzięki obróbce wstępnej, odpad można wprowadzić do odsiarczania spalin, redukując emisję ditlenku siarki, jednocześnie przekształcając odpad w produkt rynkowy np. gips dwuwodny, po procesie odsiarczania spalin.

#### **2. Skład chemiczny i właściwości odpadów**

Ze względu na to, że odpady poprodukcyjne w PCC Rokita występują w wysokim stopniu uwodnienia oraz dostępna jest instalacja mokrego odsiarczania spalin, postanowiono po aktywacji użyć je do mokrego odsiarczania spalin. Oznaczono zawartości wilgoci w 105°C: badania wykazały ponad 70% jej zawartość w próbkach ze składowiska. Badania na odpadzie bezpośrednio po produkcji, jako „placka pofiltracyjnego”, wykazały 40% zawartość wilgoci. Oznaczono ponadto gęstość nasypową, która średnio wyniosła 0,51 g/cm<sup>3</sup>. Wykonano badania składu chemicznego wg PN-EN 196-2, 1996. Metale ciężkie oznaczono metodą ASA wg PN-ISO 8288, 2002. Wyniki badań składu chemicznego odpadu pokazano w tabeli 1, a wyniki badań zawartości metali ciężkich w tabeli 2.

Tabela 1. Średni skład chemiczny badanych próbek (sucha masa)

Lp.	Oznaczany składnik	Odpad ze składowiska	Placek pofiltracyjny
1	SiO <sub>2</sub>	3,5	3,2
2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	0,98
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,75	1,73
4	CaO	49,4	51,2
5	MgO	2,24	2,27
6	SO <sub>3</sub>	0,6	0,71
7	Strata prażenia	31,4	27,6

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w suchej masie

Lp.	Oznaczany składnik	Odpad ze składowiska	Placek pofiltracyjny
1	Miedź	0,003	0,003
2	Nikiel	0,012	0,013
3	Cynk	0,03	0,025
4	Chrom	0,001	0,001
5	Kadm	0,001	0,001
6	Mangan	0,056	0,053
7.	Ołów	0,12	0,13

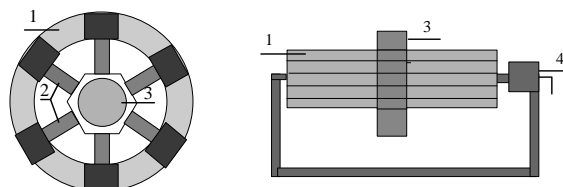
W badanych próbkach stwierdzono około 50% zawartość tlenku wapnia. W odpadzie ze składowiska w 70% był to węglan wapnia, pozostałą część stanowił wodorotlenek i tlenek wapnia. W przypadku placka pofiltracyjnego ponad 90% stanowił wodorotlenek wapnia. Wykonano ponadto badania właściwości sorpcyjnych. Określono wskaźnik reaktywności i sorpcji bezwzględnej dla suchej masy odpadu. Wskaźniki reaktywności i sorpcji bezwzględnej określono zgodnie z testem Alhstroma. Określono także stopień konwersji X. Stosunek molowy Ca/S, który uwzględnia zawartość Ca przed testem i zawartość S po teście nazywany jest wskaźnikiem reaktywności R<sub>i</sub>. Wskaźnik sorpcji bezwzględnej C<sub>i</sub>, zdefiniowany jest jako masa siarki [g] zaabsorbowanej przez kilogram testowanego sorbentu. Natomiast stopień konwersji zdefiniowano jako ilość moli Ca, którą przereagowała do CaSO<sub>4</sub>. Parametry te zdefiniowano w publikacjach [1-3]. Wyniki pokazano w tabeli 3. Próbki 1, 2, 3 odpowiadają próbką pobraną z różnych składowisk.

Tabela 3. Wyniki badań wskaźnika reaktywności i sorpcji bezwzględnej oraz stopnia konwersji

Próbka	Ocena po teście reaktywności		
	R <sub>i</sub> [mol/mol]	C <sub>i</sub> [gS/kg]	X [%]
1	3,88	81	26
2	4,07	75	24
3	4,0	78	25
placek	3,55	97	29

### 3. Aktywacja odpadów wapiennych

Do aktywacji mechaniczno-chemicznej użyto młyna elektromagnetycznego. Dzięki dużej zawartości wilgoci w próbkach oraz podwyższonej temperaturze komory roboczej młyna (100-110°C), poza dezintegracją i homogenizacją próbek uzyskano dodatkowo efekt aktywacji, zwłaszcza dla próbek pobranych ze składowiska, a zawierających znaczne ilości węgla wapnia. Schemat młyna pokazano na rys. 1.



Rys.1. Schemat młyna elektromagnetycznego ; 1 – wzбудnik jawnobiegunowy, 2 – nabiegunniki, 3 – komora mielenia (rura), 4 – mechanizm regulacji kąta pochylecia [2]

Po przeprowadzeniu aktywacji określono ponownie właściwości sorpcyjne stosując te same procedury badawcze. Wyniki pokazano w tabeli 4.

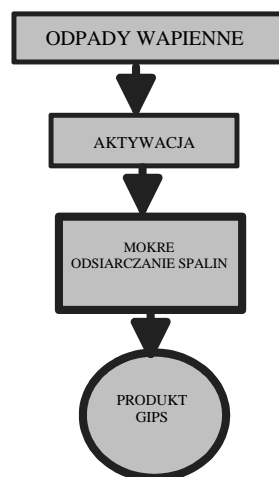
Tabela 4. Wyniki badań wskaźnika reaktywności i sorpcji bezwzględnej oraz stopnia konwersji próbek po aktywacji elektromagnetycznej

Próbka	Ocena po teście reaktywności		
	$R_i$ [mol/mol]	$C_i$ [gS/kg]	X [%]
1	2,91	101,25	34
2	2,89	97,50	35
3	2,76	102,18	36
placek	2,65	109,3	39
czysty wodorotlenek wapnia	2,23	129	45

We wszystkich badanych przypadkach zanotowano wzrost właściwości sorpcyjnych, który wynosił od 33 do 44%. Pomimo aktywacji nie udało się uzyskać reaktywności zbliżonej do reaktywności czystego wodorotlenku wapnia. Uzyskany wynik był niższy od 18 do 30%.

### 4. Próba przemysłowa

Próbkę przemysłową przeprowadzono na bazie odpadów ze składowisk. Zainstalowano młyn elektromagnetyczny przy zbiorniku mleka wapiennego dla instalacji mokrego odsiarczania spalin. Odpad dowożono ciężarówkami do młyna. Poddawano go aktywacji, a następnie wprowadzano bezpośrednio do zbiornika mleka wapiennego. Schemat i ideę próby odsiarczania spalin pokazano na rys. 2. Celem próby było uzyskanie niegorszych wyników odsiarczania spalin, niż z zastosowaniem mleka wapiennego, używanego standartowo do odsiarczania spalin w metodzie mokrej. Należało jednak założyć, że pomimo poprawy właściwości sorpcyjnych średnio o ponad 38%, w stosunku do odpadu nieaktywowanego, zużycie sorbentu będzie nieco wyższe, niż przy czystym mleku wapiennym. Powodem tego są właściwości sorpcyjne, które pomimo poprawy, średnio są gorsze o 24% od czystego wodorotlenku wapnia. Pomimo tego, mimo wszystko atrakcyjnym jest przeprowadzenie odpadu wapiennego w gips. Wyniki badań pokazano w tabeli 5.



Rys. 2. Schemat próby odsiarczania spalin

Tabela 5. Wyniki odsiarczania spalin z próby przemysłowej.

Lp.	Badany parametr	Układ stary	Próba
1.	Skuteczność odsiarczania spalin, %	74	75
2.	Zużycie mleka wapiennego, kg/s	0,22	0,26
3.	Obciążenie instalacji odsiarczania spalin, %	33	38
4.	Obciążenie kotła	Minimum techniczne	Minimum techniczne

## 5. Podsumowanie

Przeprowadzone próby pokazały, iż istnieje możliwość wykorzystania odpadów wapiennych do mokrego odsiarczania spalin. Dzięki poprawie właściwości sorpcyjnych zawyżenie strumienia w porównaniu z układem klasycznym wynosiło 20%. Ze względów technologicznych nie udało przeprowadzić się prób przy pełnym obciążeniu kotła (próbę przeprowadzano przy temperaturze zewnętrznej +18°C). Na obecnym etapie trwają prace przygotowawczo-badawcze, mające na celu przemysłowe wdrożenie instalacji utylizacji odpadów wapienych, z jednoczesnym wykorzystaniem ich do odsiarczania spalin.

## Literatura

1. Szymanek A., Nowak W.: Mechanically activated limestone, Chem. Process Eng., 2007, 287,127-137.
2. Szymanek A.: Mechaniczno-chemiczna aktywacja kamienia. Osiągnięcia w Nauce, Energetyce i Przemysle, POL-EMIS 2006, 2006, 211-214.
3. Szymanek A.: Sorbenty z popiołów. Cz. II. Mokre odsiarczanie spalin, Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 2008. nr 1, 17-24.