

# WPLYW STOPNIA PRZEMIAŁU WAPIENIA NA WARTOŚĆ pH I OBJĘTOŚĆ ZBIORNIKA ZAWIESINY ABSORPCYJNEJ W IOS WEDŁUG MOKREJ METODY WAPIENNEJ

Michał GŁOMBA, Elżbieta SZMIGIELSKA  
Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechnika Wrocławska  
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, [michal.glomba@pwr.wroc.pl](mailto:michal.glomba@pwr.wroc.pl)

## STRESZCZENIE

W pracy omówiono wpływ stopnia przemiału reagenta (wapienia), szybkości rozpuszczania go w zawieszynie absorpcyjnej i wartości pH przygotowanej w IOS (Instalacji Odsiarczania Spalin) zawiesiny absorpcyjnej na objętość roboczą zbiornika – reaktora, występującego w węźle absorpcji SO<sub>2</sub> ze spalin kotłowych. Podano równanie korelacyjne, które można stosować do obliczania objętości roboczej zbiornika-reaktora.

### 1. Wstęp

Zgodnie z zasadami prowadzenia procesu odsiarczania spalin kotłowych według mokrej metody wapiennej, do zbiornika pod absorberem doprowadza się wodną zawieszinę zmielonego wapienia (zwanego też wapniakiem, kamieniem wapiennym). W tym zbiorniku oprócz reagenta (CaCO<sub>3</sub>) znajdują się cząstki tworzącego się syntetycznego gipsu, wydzielonego w absorberze popiołu lotnego, a także nierozpuszczalnych w cieczy absorpcyjnej zanieczyszczeń wapienia.

Ilość dozowanego reagenta (zmielonego wapienia) do zbiornika zawiesiny absorpcyjnej zależy od jego czystości (zawartości CaCO<sub>3</sub>), stężenia SO<sub>2</sub> oraz HCl i HF w odsiarczanych spalinach, strumienia ich objętości na wlocie do absorbera, czasu retencji zawiesiny absorpcyjnej w zbiorniku pod absorberem i wartości pH tej zawiesiny.

Czas retencji zawiesiny absorpcyjnej w zbiorniku zależy od strumienia jej objętości pobieranej i następnie rozpylanej w absorberze (z kolei strumień ten zależy od stężenia SO<sub>2</sub> i strumienia objętości spalin na wlocie do absorbera) i objętości roboczej zbiornika. Na sprawność odsiarczania spalin duży wpływ ma wartość pH zawiesiny, rozpylanej w absorberze.

Zbyt mała objętość zbiornika może być przyczyną stosowania nadmiernej cyrkulacji zawiesiny absorpcyjnej w węźle absorpcji SO<sub>2</sub> (zwiększenia stosunku L/G), a tym samym powodować zwiększenie zapotrzebowania na energię elektryczną, pobieraną przez silniki pomp cyrkulacyjnych, i zbyt małego stopnia wykorzystania zmielonego wapienia w zawieszynie absorpcyjnej. Zbyt duża objętość zbiornika wpływa na zwiększenie kosztów inwestycyjnych i na zapotrzebowanie przestrzeni na jego zlokalizowanie w instalacji odsiarczania spalin. Czas przetrzymania zawiesiny w zbiorniku i objętość zbiornika, współpracującego z absorberem, muszą być ze sobą odpowiednio zintegrowane.

Na podstawie analizy zachodzących w zbiorniku procesów jednostkowych (rozpuszczanie zmielonego wapienia, utlenianie siarczynów w zawieszynie, krystalizacja siarczanu wapnia – sztucznego gipsu) i wniosków wynikających z praktyki odsiarczania spalin, można stwierdzić, że stopień odsiarczania zależy od szeregu czynników, takich jak rozmiar kropeł rozpylanej zawiesiny absorpcyjnej, czas przebywania kropeł w strefie absorpcji, ilość zawiesiny spływającej po ścianach, rozkład prędkości spalin w absorberze, skład chemiczny spalin i zawiesiny rozpylanej w absorberze, stężenie SO<sub>2</sub> i tlenu w spalinach,

stężenie jonów sodu i magnezu w cieczy oraz parametrów wpływających na wartość pH zawiesiny absorpcyjnej (stopień rozdrobnienia wapienia, szybkość jego rozpuszczania się w cieczy i reaktywność względem SO<sub>2</sub>, zawartość CaCO<sub>3</sub> oraz czas przetrzymania wapienia w zbiorniku-reaktorze i temperatura procesu).

## 2. Rozdrabnianie kamienia wapiennego

Rozdrabnianie jest to proces rozdzielania ciał stałych na części, a nawet cząstki, za pomocą użycia siły zewnętrznej niszczącej ich wewnętrzną spójność. Celem rozdrabniania wapienia jest najczęściej zwiększenie powierzchni właściwej fazy stałej, co ma przyspieszyć np. procesy odsiarczania spalin kotłowych prowadzonych według metody suchej lub mokrej. Mechanicznego rozdrabniania można dokonać różnymi metodami. W przypadku rozdrabniania kamienia wapiennego (3° twardości wg skali Mohsa [1]) proces ten zaczyna się od rozdrabniania go w łamaczach szczękowych i stożkowych, a także walcowych (rozdrabnianie wstępne i średnie). Właściwe rozdrabnianie polega na mieleniu drobnym i bardzo drobnym, najczęściej w młynach kulowych, a poza tym w młynach walcowych i strumieniowych.

Rozdrabnianie ciał stałych charakteryzuje wskaźnik zwany stopniem rozdrobnienia [1]:

$$n = \frac{d_{p1}}{d_{p2}} \quad (1)$$

gdzie:  $d_{p1}$  – rozmiar największych kawałków w surowcu,  
 $d_{p2}$  – rozmiar największych kawałków w produkcie.

Zależność stopnia rozdrobnienia ciał stałych od rodzaju stosowanej operacji podano w tabeli 1. Rozdrabnianie w łamaczach wykonuje się zwykle na sucho, natomiast mielenie można prowadzić na sucho i na mokro. Mielenie na mokro charakteryzuje się mniejszym zapotrzebowaniem energii i eliminuje powstawanie oraz unos pyłu. Mieleniu na sucho towarzyszy mniejsza ścieralność elementów stalowych młynów, a tym samym mniejsze zanieczyszczenie produktu mielenia tlenkami.

Tabela 1. Wartość stopnia rozdrobnienia uzyskiwanego w różnych operacjach [1]

Rodzaj operacji rozdrobnienia	Stopień rozdrobnienia ( $n$ )	Rozmiar największych kawałków w produkcie ( $d_{p2}$ ) mm
Rozdrabnianie w łamaczach:		
• wstępne	3-6	>50
• średnie	4-10	5-50
Śrutowanie	5-10	0,5-5
Mielenie:		
• drobne	10-50	0,05-0,5
• bardzo drobne	> 50	0,005-0,05
• koloidalne	> 50	<0,005

Podatność na mielenie tego samego materiału pobranego z różnych miejsc może być bardzo zróżnicowana. Dla stworzenia możliwości wykazania różnic w podatności na mielenie

wprowadzono wielkości umożliwiające porównanie różnych materiałów oraz urządzeń stosowanych do mielenia ciał stałych. Są to takie wielkości, jak: podatność materiału na mielenie, przepustowość właściwa materiału i jednostkowy nakład pracy na mielenie.

Podatność na mielenie zdefiniowano jako:

$$M = \frac{\dot{m}}{\dot{m}_w} \quad (2)$$

gdzie:  $\dot{m}$  - przepustowość danego materiału w młynie,

$\dot{m}_w$  - przepustowość węgla standardowego w tym samym młynie [2, 3].

Podatność na mielenie, wyznaczona dla kołogniotu z rolkami dociskanymi sprężyną, dla kamienia wapiennego  $M = 1,1$  [1].

Przepustowość właściwą materiału (w kg/(kW h) określa zależność:

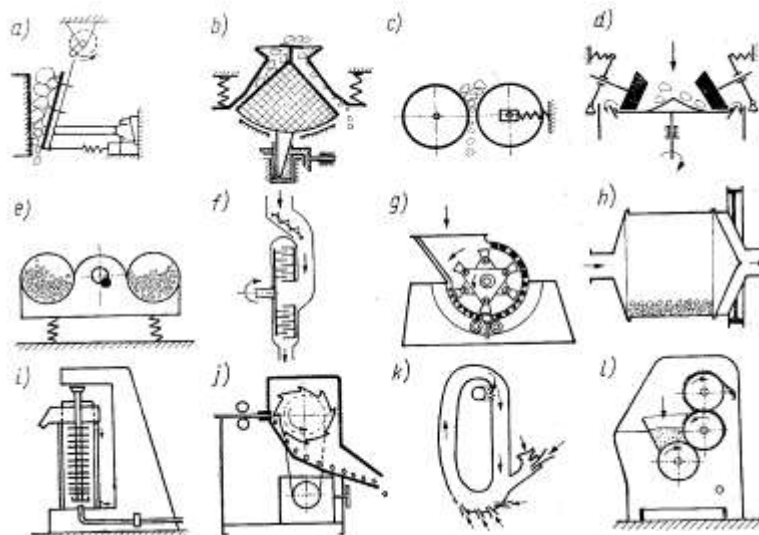
$$\dot{m}_{wt} = \frac{\dot{m}}{L_t} \quad (3)$$

a jednostkowy nakład pracy na mielenie (w kW h/kg) zależność:

$$l_t = \frac{1}{\dot{m}_{wt}} \quad (4)$$

### 3. Maszyny do rozdrabniania ciał stałych

Typy stosowanych w praktyce rozdrabniarek przedstawiono na rys. 1. Do wstępnego rozdrabniania twardych i średnio twardych surowców stosuje się łamacze szczękowe i stożkowe (rys. 1a, b).



Rys. 1. Schematy najczęściej spotykanych w praktyce rozdrabniarek: a) łamacz szczękowy, b) łamacz stożkowy, c) łamacz walcowy, d) kołogniot, e) młyn wahadłowy, f) dezintegrator prętowy, g) młyn młotkowy, h) młyn kulowy, i) młyn mieszalnikowy szybkoobrotowy, j) krajalnik tarczowy, k) młyn strumieniowy z rurową komorą mielenia, l) młyn trójwalcowy

Do średniego rozdrabniania używa się również łamaczy szczękowych i stożkowych, a także walcowych (rys. 1c). Do rozdrabniania drobnego służą łamacze stożkowe, walcowe, dezintegratory (rys. 1f), młyny młotkowe (rys. 1g) oraz gniotowniki i kołognioty (rys. 1d). Bardzo drobne rozdrabnianie (mielenie) dokonuje się najczęściej w młynach kulowych (rys. 1h). Operacja zachodzi w nich na skutek uderzania kul lub innych wypełnień trwałych o surowiec. Ponieważ kule są w ruchu obrotowym, zachodzi również ścieranie surowca. Takie młyny w wersji mokrej zastosowane na potrzeby IOS w elektrowni Bełchatów. Mielenie można prowadzić również w kołogniotach (rys. 1d) i młynach wahadłowych (rys. 1e). W młynach strumieniowych (rys. 1k) mielenie zachodzi w wyniku wzajemnego zderzania się cząstek. Zużywają one dużo energii i dlatego stosuje się je tam, gdzie jest wymagane największe rozdrobnienie surowca. Młyny mieszalnikowe szybkoobrotowe (rys. 1i), stosuje się do mielenia bardzo drobnego (średnica cząstek w zakresie 1-100  $\mu\text{m}$ ) przy prędkościach obwodowych 9-12 m/s. Elementami mielącymi są kule o średnicy 0,5-1,0 mm wykonane ze szkła, ceramiki, stali oraz piasku kwarcowego. Młyny trójwalcowe (rys. 1l) używa się do rozdrabniania aglomeratów i rozcierania cząstek stałych w zawiesinach ciastowatych. Krajalnik taśmowy (rys. 1j) służy do cięcia na drobne kawałki taśm z tworzyw sztucznych (lub innych odpadów).

#### **4. Zakres analiz chemicznych rozdrobnionego sorbentu-kamienia wapiennego**

Kamień wapienny (wapień) jest w naturalnej postaci skałą pochodzenia osadowego, w którym zawartość  $\text{CaCO}_3$  stanowi ponad 90% masy. Rzadko występuje on w postaci czystej. Zwykle poza węglanem wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), węglanem wapniowo-magnezowym (dolomitem –  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) zawiera węglan magnezu ( $\text{MgCO}_3$ ) oraz domieszki piasku i materiałów ilastych (stąd obecność krzemionki oraz tlenków glinu i żelaza).

Zdolność sorpcyjna kamienia wapiennego w odniesieniu do  $\text{SO}_2$ , zwana reaktywnością, zależy od zawartości  $\text{CaCO}_3$  (im większa tym lepiej), zawartości substancji zanieczyszczających go (szczególnie glinokrzemianów i glinu), składu frakcyjnego (duży stopień rozdrobnienia jest podstawą dużej jego reaktywności) i wieku złoża skąd go pobrano (złoża geologicznie młode są zwykle bardziej reaktywne).

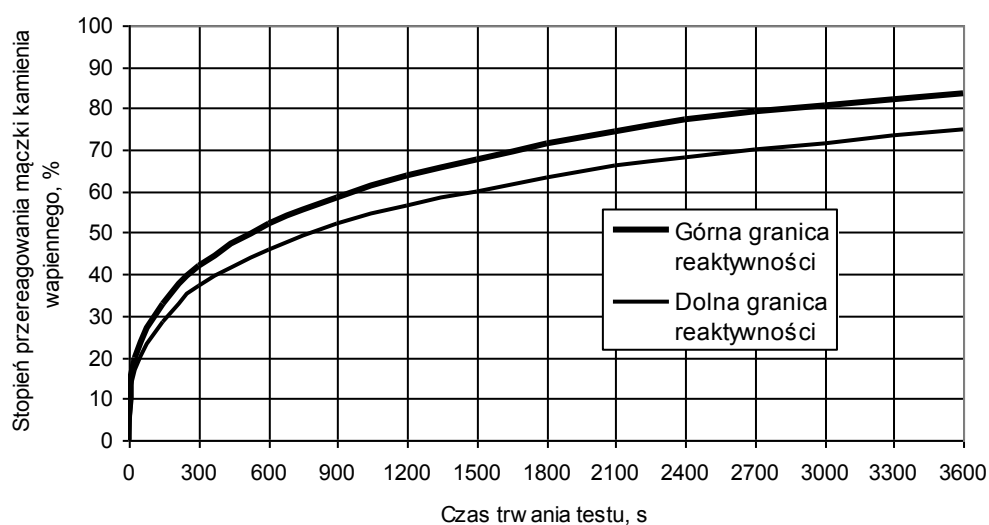
Analiza chemiczna rozdrobnionego kamienia wapiennego, przeznaczonego do wykorzystania w technologii odsiarczania spalin, ma na celu określenie zawartości tlenków: wapnia ( $\text{CaO}$ ), magnezu ( $\text{MgO}$ ), glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), żelaza ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), potasu ( $\text{K}_2\text{O}$ ), sodu ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), siarki ( $\text{SO}_3$ ) oraz węglanów (jako  $\text{CO}_2$ ), krzemionki ( $\text{SiO}_2$ ) i węgla organicznego. Dodatkowo oznacza się części nierozpuszczalne w kwasie solnym (NR), reaktywność oraz zawartość metali. Próbkę analityczną zmielonego sorbentu wapiennego przed przystąpieniem do analizy chemicznej przygotowuje się według normy PN-EN 459-2:2003: „Wapno budowlane – metody badań” oraz normy PN-EN 196-2:2006: „Metody badania cementu. Analiza chemiczna cementu”. Dla każdej próbki w pierwszej kolejności metodą wagową wyznacza się zawartość wolnej wody (według normy PN-EN 459-2:2003). Oznaczenie polega na podgrzewaniu próbki do temperatury  $105^\circ\text{C}$  i określeniu masy odparowanej wody. Stratę masy w tej temperaturze wyraża się w procentach masowych.

Test reaktywności rozdrobnionego kamienia wapiennego pozwala na wytypowanie dla istniejącej lub projektowanej instalacji odsiarczania spalin (IOS) odpowiedniego sorbentu lub sprawdzenia jakości dostarczanego sorbentu dla konkretnej IOS.

### 3. Reaktywność zmielonego kamienia wapiennego

Reaktywność oznacza się poprzez statyczne miareczkowanie 1 M kwasem siarkowym sztucznej zawiesiny zmielonego kamienia wapiennego, przy stałej wartości pH, odpowiadającej wartości projektowej, np. pH = 5,2 i zadanej temperaturze, odpowiadającej projektowej temperaturze zawiesiny absorpcyjnej w zbiorniku reakcyjnym, np. dla spalin z kotła spalającego węgiel kamienny 55°C, a dla kotła spalającego węgiel brunatny 65°C [3]. Zużycie kwasu siarkowego do momentu uzyskania stałej wartości pH (np. pH = 5,2) jest przeliczane na konwersję zmielonego kamienia wapiennego, która porównywana jest z referencyjną mączką kamienia wapiennego, dającą akceptowalne wyniki w IOS. Całkowity czas testu wynosi 60 minut.

Dolną i górną granicę reaktywności wzorcowej mączki kamienia wapiennego przedstawiono na rys. 1 [4].



Rys. 2. Dolna i górna granica reaktywności wzorcowej mączki kamienia wapiennego

Badania reaktywności 8 wybranych europejskich sorbentów węglanowych i kredy przeprowadził Mokrosz [5]. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki badań reaktywności wybranych sorbentów węglanowych (wg [5])

L.p.	Symbol sorbentu	Zawartość CaCO <sub>3</sub> %	D <sub>43</sub> μm	Stopień przereagowania po 60 min. %
1	Kreda	96,50	1,92	72
2	Sorbent 6	97,24	3,28	60
3	Sorbent 2	97,04	3,96	50
4	Sorbent 7	95,40	6,27	40
5	Sorbent 3	96,57	7,99	39
6	Sorbent 4	95,36	7,62	35
7	Sorbent 8	95,10	9,73	30
8	Sorbent 5	96,36	9,72	30
9	Sorbent 1	93,70	2,57	22

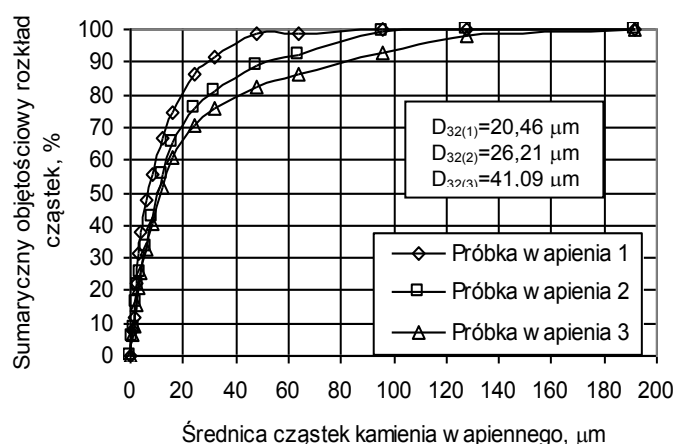
Na podstawie zestawionych w tabeli 2 wyników analiz wybranych sorbentów można zauważyć zależność ich reaktywności od stopnia rozdrobnienia i zawartości CaCO<sub>3</sub>.

Porównanie sorbentów 7, 3, 4, 8 i 5, dla których stwierdzono zawartość  $\text{CaCO}_3$  na poziomie ponad 95%, wskazuje na duże różnice w ich reaktywności. Wraz ze wzrostem średniej średnicy cząstek wyraźnie maleje reaktywność sorbentu. Sorbent 1, mimo stosunkowo dużego stopnia przemiału, jest bardzo mało reaktywny, ponieważ zawiera mało  $\text{CaCO}_3$ .

Uzyskane wyniki badań sorbentów [5], różnorodnych pod względem reaktywności, pozwoliły wskazać najlepszy z nich do stosowania w IOS. Test reaktywności umożliwia dobieranie optymalnego sorbentu wapniakowego pod względem jego przydatności w technologii odsiarczania spalin według mokrej metody wapiennej na etapie projektowania technologii oraz w trakcie codziennej eksploatacji IOS.

#### 4. Szybkość rozpuszczania zmielonego kamienia wapiennego w zbiorniku zawiesiny absorpcyjnej

Szybkość rozpuszczania kamienia wapiennego i jej wpływ na wybrane parametry procesu absorpcji  $\text{SO}_2$  w IOS badał m. in. Kuciel [6]. W swojej pracy posłużył się on wynikami analizy ziarnowej 3 próbek kamienia wapiennego, stosowanego w 3 instalacjach odsiarczania spalin. Skład ziarnowy tych próbek przedstawiono na rys. 3. W niniejszej pracy scharakteryzowano go średnią średnicą objętościowo-powierzchniową (średnicą Sautera) cząstek.



Rys. 3. Skład ziarnowy badanych próbek zmielonego kamienia wapiennego

Pobrane próbki kamienia wapiennego poddał on badaniom, mającym na celu wyznaczenie współczynnika charakteryzującego kinetykę jego rozpuszczania w zawieszynie absorpcyjnej, zdefiniowanego równaniem

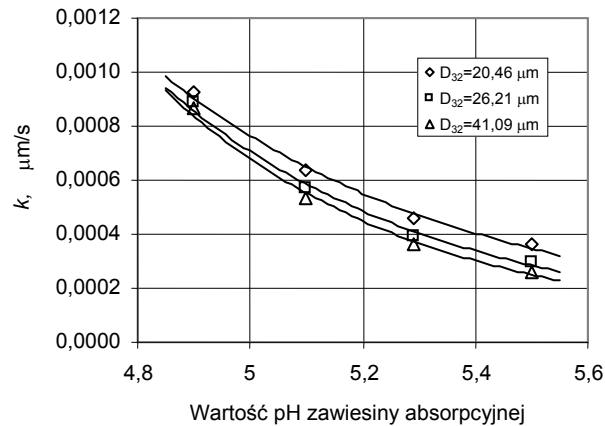
$$\frac{dR}{dt} = -k \quad (5)$$

gdzie:  $R$  - promień kulistej cząstki kamienia wapiennego, m,  
 $t$  - czas, s.

Do zawiesiny, o składzie odpowiadającym składowi absorbentu w wybranej instalacji, dodano badaną próbkę kamienia wapiennego o masie  $m_0$  i mieszając miareczkowano kwasem siarkowym tak, aby założona wcześniej wartość pH była stała. W ten sposób można było ustalić objętość zużytego kwasu w znanych odstępach czasu (np. co minutę). Z danych tych obliczono zależność ilorazu  $m/m_0$  od czasu  $t$  (gdzie:  $m_0$  – masa początkowa próbki wapniaka,

$m$  – masa próbki wapienka po czasie miareczkowania  $t$ ). Zależność ta posłużyła do wyznaczenia współczynnika  $k$  według wzoru (5).

Obliczone wartości współczynnika  $k$  dla 3 próbek kamienia wapiennego i kilku wartości pH zawiesiny (w postaci zależność współczynnika  $k$  od pH zawiesiny absorpcyjnej), przedstawiono na rys. 4.

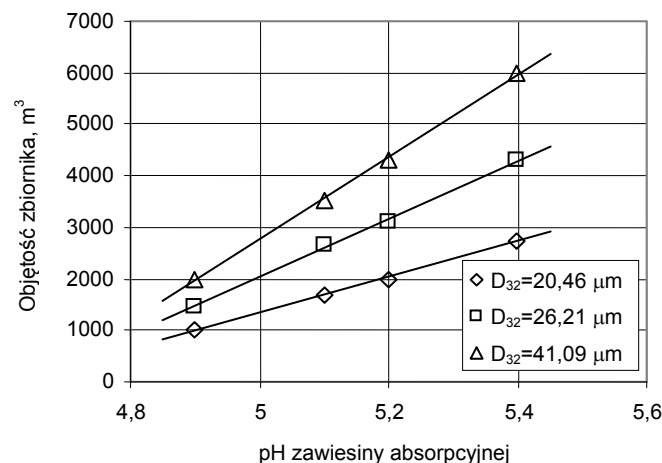


Rys. 4. Zależność współczynnika szybkości rozpuszczania wybranych próbek kamienia wapiennego w zawieszynie absorpcyjnej od wartości pH zawiesiny [6].

Współczynnik szybkości rozpuszczania kamienia wapiennego jest tym większy, im mniejsza jest wartość pH zawiesiny absorpcyjnej i większy stopień przemiału sorbentu. Wpływ drugiego z wymienionych parametrów maleje wraz ze zmniejszaniem się wartości pH zawiesiny, w której zachodzi rozpuszczanie sorbentu.

Wykorzystując model przedstawiony w pracy [7], Kuciel obliczył objętość zbiorników dla warunków pracy wybranych instalacji. i porównał je z wartościami podanymi w projektach procesowych tych instalacji. Obliczone według zaproponowanej przez niego procedury i rzeczywiste objętości zbiorników IOS nie różniły się więcej niż o 10%.

Wpływ wartości pH i pochodzenia złoża, z którego dostarczono do instalacji kamień wapienny, na objętość zbiornika (wartości obliczone), w którym zachodzi rozpuszczanie kamienia wapiennego, na podstawie wartości obliczonych przez Kuciela [6] przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Wpływ wartości pH i składu ziarnowego cząstek mączki wapienia na objętość zbiornika-reaktora

## 5. Uproszczona procedura obliczania objętości zbiornika-reaktora

Projektowanie instalacji odsiarczania spalin w zawieszynie zmielonego wapienia rozpoczyna się od założenia wartości pH tej zawieszyny w zbiorniku-reaktorze, na podstawie danych literaturowych, a w przypadku znanych firm projektowo-wykonawczych, na podstawie zdobytego doświadczenia z wcześniej zrealizowanych, a potem eksploatowanych instalacji. Na etapie projektowania zakłada się, również na podstawie zebranych doświadczeń z istniejących instalacji, czas przebywania zawieszyny w zbiorniku-reaktorze. Działanie takie jest oparte na rutynie i nie wynika z pełnej znajomości właściwości fizykochemicznych sorbentu (reagenta), ponieważ nie jest on jeszcze w takim momencie określony; nie jest ustalone miejsce jego wydobycia i zakupu, ani jego dokładny skład chemiczny, reaktywność i skład ziarnowy.

Przed przystąpieniem do realizacji projektu procesowego, dla uniknięcia błędów i w konsekwencji kosztownej korekty parametrów pracy IOS, należy przeprowadzić nieskomplikowane i niezbyt kosztowne postępowanie polegające na pobraniu próbek od wytypowanych, znanych dostawców wapienia. Próbkę tę należy poddać badaniom na określenie ich składu chemicznego i stopnia rozdrobnienia (przemiału).

Tak przygotowane próbki należy poddać badaniom na wyznaczenie wartości współczynnika szybkości rozpuszczania cząstek wapienia  $k$ . W tym celu należy w laboratorium napełnić naczynie laboratoryjne (np. kolbę) zawiesziną o składzie wcześniej przygotowanym, zbliżonym do projektowanego składu występującego w zbiorniku-reaktorze IOS przy nominalnych warunkach jej pracy. Zawieszinę znajdującą się w naczyniu (w kolbie) dobrze wymieszać, a następnie wprowadzić do niej odważoną wcześniej próbkę kamienia wapiennego (o znanym składzie chemicznym i ziarnowym) i ponownie wymieszać.

Tak przygotowaną zawieszinę miareczkuje się roztworem kwasu siarkowego przy stałej, z góry przyjętej i utrzymywanej wartości pH, np. pH = 5,2 (kwas siarkowy dozuje się tak, aby wartość pH zawieszyny była stała). Objętość kwasu siarkowego, wprowadzanego w określonym czasie podczas miareczkowania do zawieszyny, należy dokładnie monitorować, aby potem obliczyć masę przereagowanego kamienia wapiennego w wybranym czasie i stosunek  $m/m_0$ . Informacja ta umożliwi przy pomocy wzoru (6) obliczyć wartość współczynnika  $k$  i ustalić zależność ilorazu  $m/m_0$  od czasu  $t$ . Pokazana procedura pozwala ustalić objętość zużytego kwasu siarkowego w znanych odstępach czasu, np. co minutę (jeśli po tym czasie pH zawieszyny będzie na poziomie założonej na wstępie wartości).

$$m = m_0 \left( 1 - \frac{k \cdot t}{R_0} \right)^3 \quad (6)$$

gdzie:  $k$  – współczynnik szybkości rozpuszczania cząstek zmielonego wapienia,  $\mu\text{m}/\text{min}$ ,

$m_0$  – masa cząstek kulistych na początku miareczkowania, g,

$m$  – masa cząstek kulistych po czasie  $t$  miareczkowania, g,

$R_0$  – promień cząstki kulistej zmielonego wapienia,  $\mu\text{m}$ ,

$t$  – czas między kolejnymi dozami kwasu siarkowego wprowadzonego do kolby, min.

Obliczenia wartości  $k$  można prowadzić dla średniej średnicy każdej frakcji cząstek i wtedy równanie (6) należy stosować dla  $m_{oi}$  i  $m_i$  oraz  $R_{oi}$ , gdzie  $i$  – rozpatrywana frakcja cząstek, lub dla średnicy Sautera zbioru cząstek (co upraszcza i przyspiesza procedurę wyznaczania wartości współczynnika  $k$ ). Po wyznaczeniu wartości współczynnika  $k$  oraz ustaleniu wartości  $pH$  zawieszyny absorpcyjnej i średniej średnicy cząstek ( $D_S = D_{32}$ )



przyjętych w projekcie instalacji, można obliczyć metodą uproszczoną objętość zbiornika-reaktora zawiesiny absorpcyjnej.

Dla zobrazowania wpływu wybranych najistotniejszych parametrów, charakteryzujących reagent – zmielony wapień (średnica średnia cząstek zmielonego wapienia  $D_{32}$  i współczynnik definiujący kinetykę rozpuszczania wapienia  $k$ ) oraz zawiesinę absorpcyjną (wartość pH), przeprowadzono regresję wielokrotną danych przedstawionych w niniejszej pracy, która przy poziomie ufności 95% doprowadziła do równania korelacyjnego w postaci:

$$V_{zb} = pH^{-3,4455} \cdot k^{-1,5416} \cdot D_{32}^{0,587} \quad (7)$$

Otrzymana statystyka regresji jest następująca:

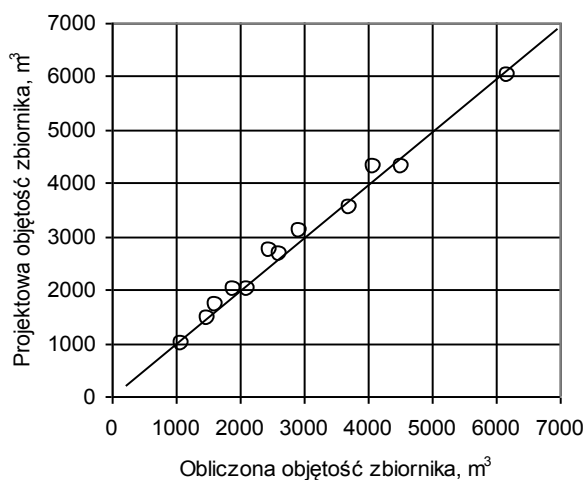
- wielokrotność  $R = 0,999971$ ;
- $R^2 = 0,999942$ ;
- dopasowany  $R^2 = 0,888818$ ;
- błąd standardowy  $\delta = 0,069091$ ;
- obserwacje: 12.

a współczynniki korelacji wynoszą:

- przecięcie: 0,0;
- $\ln pH$ :  $-3,4455$ ;
- $\ln k$ :  $-1,54159$ ;
- $\ln D_{32}$ :  $0,587043$ .

Maksymalne odchylenie projektowej objętości zbiornika zawiesiny od obliczonej wynosi:  $+9,555$  i  $-11,828\%$ , a średnie:  $+5,14$  i  $-5,44\%$ .

Porównanie projektowych i obliczonych objętości zbiornika-reaktora przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Porównanie projektowych i obliczonych objętości zbiornika-reaktora IOS.

Z równania korelacyjnego wynika, że objętość zbiornika-reaktora zmniejsza się wraz ze zwiększaniem pH zawiesiny absorpcyjnej i szybkości rozpuszczania sorbentu, a maleje wraz ze zwiększaniem średnicy cząstek zmielonego wapienia. Największy wpływ na objętość zbiornika ma wartość pH zawiesiny. W przedstawionych rozważaniach nie uwzględniono wpływu na szybkość rozpuszczania wapienia obecności w zawieszynie absorpcyjnej jonów chlorkowych. Pojawiają się one w zawieszynie absorpcyjnej na skutek absorpcji HCl z

odsiarczanych spalin. Wydaje się, że zagadnienie to jest na tyle ważne, że należy je objąć odpowiednio przygotowanym pod względem celu i zakresu programem badawczym.

## 6. Podsumowanie

Wyznaczone metodą badawczą wartości współczynnika szybkości rozpuszczania wapienia w zbiorniku-reaktorze, stopnia przemiału reagenta i pH zawiesiny absorpcyjnej dla trzech eksploatowanych IOS [6] wykorzystano do opracowania równania korelacyjnego (7), które można stosować do obliczania objętości roboczej zbiornika. Charakteryzuje się ono stosunkowo małym odchyleniem rzeczywistych objętości zbiorników-reaktorów od objętości obliczonych; średnie odchylenie wynosi około 5%. Jego postać umożliwia:

- obliczyć objętość zbiornika-reaktora przy rozpoznanych wartościach parametrów takich jak założona lub określona dla konkretnych warunków eksploatacji IOS wartość pH zawiesiny absorpcyjnej, szybkość rozpuszczania wapienia w zawieszynie absorpcyjnej (charakteryzowana współczynnikiem szybkości rozpuszczania wapienia) i stopień przemiału wapienia,
- ustalić dla znanej objętości zbiornika wartość pH przetrzymywanej w nim zawiesiny absorpcyjnej, parametru wywierającego duży wpływ na skuteczność odsiarczania spalin w danej IOS, przy zmianie dostawcy kamienia wapiennego lub zmianie stopnia jego przemiału

W celu określenia objętości zbiornika zawiesiny dla projektowanej lub istniejącej IOS wg równania (7), parametry takie jak stopień przemiału kamienia wapiennego (scharakteryzowany średnią średnicą cząstek  $D_{32}$ ), wartość współczynnika szybkości jego rozpuszczania  $k$  i wartość pH zawiesiny absorpcyjnej, należy ustalić laboratoryjnie stosując znane, ujęte w stosownych normach analizy chemiczne.

## Literatura

1. Koch R., Noworyta A.: procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej. WNT, Warszawa 1992.
2. Rumpf H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens. Chem. Ing. Techn., 1974, 46, 1-11.
3. Rumpf H.: Mechanische Verfahrenstechnik. Carl Hanser Verlag, München, 1975.
4. Burzała B., Wojnar K.: Problematyka analiz chemicznych mączki kamienia wapiennego i produktów z IOS. W materiałach IV. Forum Dyskusyjne: Doświadczenia eksploatacyjne instalacji odsiarczania spalin. Tatrzaska Łomnica, 22-24 kwietnia 2000, 219-230.
5. Mokrosz W.: Wpływ stopnia rozdrobnienia kamienia wapiennego na jego reaktywność. Chemik. Nauka – Technika – Rynek, 58, nr 6, 2005, 301-303.
6. Kuciel E.: Szybkość rozpuszczania kamienia wapiennego i jej wpływ na wybrane wielkości procesu absorpcji dwutlenku siarki z gazów spalinowych. Inż. Chem. Proc., 1995, 232-243.
7. Levenspiel O.: The Chemical Reactor Omnibook. Oregon, 1989, 54.1-54.12.