

Wojciech Nowak, Waldemar Muskała, Arkadiusz Szymanek,  
Ali Al-Shawabkeh, Hitoki Matsuda, Masanobu Hasatani

## Aktywacja sorbentów wapiennych popiołami lotnymi z kotłów fluidalnych i pyłowych

Z doświadczeń wielu ośrodków zajmujących się technologiami odsiarczania spalin wynika, że zastosowanie  $\text{CaCO}_3$  jako sorbentu jest w coraz większym stopniu ograniczane i jest on zastępowany innymi sorbentami, pozyskiwanymi w bardziej zaawansowanych technologiach. Już stosowanie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w suchej metodzie odsiarczania spalin pozwala na podwyższenie jej skuteczności z 40% do około 70% [1]. Dodatkowy wtrysk wody lub pary wodnej w obszar, w którym spaliny mają temperaturę niższą od  $300^\circ\text{C}$  pozwala zaktywizować nie przereagowany jeszcze addytyw i tym samym zwiększyć skuteczność odsiarczania spalin do około 90%.

Poprawa skuteczności odsiarczania spalin w metodzie suchego wtrysku sorbentów jest obecnie przedmiotem dużego zainteresowania firm zachodnich, zwłaszcza japońskich [2–4]. Celem ich działań jest osiągnięcie skuteczności odsiarczania spalin na poziomie 90% przy stosunku molowym  $\text{Ca}/\text{S}=2$  i niższym.

Można wskazać cztery podstawowe czynniki wpływające na istotną poprawę skuteczności wiązania siarki:

- mikronizacja sorbentu,
- klasyfikacja i recyrkulacja lotnego popiołu oraz zużytego sorbentu,
- nawilżanie spalin,
- aktywacja popiołu i zużytego sorbentu.

Typowe popioły lotne zawierają około 45% masy popiołu, około 25%  $\text{CaO}$  i około 30%  $\text{CaSO}_4$  [5]. Głównymi składnikami masy popiołu są  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , które w odpowiednich warunkach mogą być aktywne w stosunku do wapienia, tworząc z nim struktury uwodnione ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) i inne. Liczne badania [6–8] wskazują na to, że zastosowanie lotnych popiołów z kotłów po suchym odsiarczaniu spalin do produkcji sorbentów jest uzasadnione. Związki te są wysoko aktywnymi substancjami w stosunku do  $\text{SO}_2$ , około 2,8+3,0-krotnie zwiększającymi swą aktywność w stosunku do mączki wapiennej ( $\text{CaCO}_3$ ) w temperaturze  $850^\circ\text{C}$  [9].

W niniejszej pracy poddano badaniom sorbenty przygotowane drogą aktywacji popiołów lotnych, pochodzących z kotłów pyłowych i fluidalnych, wapnem hydratyzowanym.

### Metodyka badań

Do badań użyto dwa rodzaje popiołów lotnych pochodzących z kotłów pyłowych (P) i fluidalnych (F), których charakterystyki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka badanych popiołów lotnych

Parametr	Jednostka	Popiół P	Popiół F
Gęstość	$\text{kg}/\text{m}^3$	762	757
Średnica zastępcza	$\mu\text{m}$	4,21	5,24
Powierzchnia por	$\text{m}^2/\text{kg}$	$4,3\cdot 10^3$	$4,5\cdot 10^3$
Objętość por	$\text{m}^3/\text{kg}$	$1,4\cdot 10^{-5}$	$1,7\cdot 10^{-5}$
Rozmiar por	nm	6,8	7,2
Barwa	–	szara	brązowa
$\text{SiO}_2$	%	38,6	25,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	%	28,7	17,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	%	2,1	3,52
$\text{CaO}$ (całkowity)	%	1,67	15,5
$\text{CaO}$ (wolny)	%	0,12	2,86
S (całkowita)	%	0,16	2,68
$\text{SO}_3$	%	0,21	6,19
$\text{MgO}$	%	0,40	0,62
C	%	10,4	10,6

Popiół (P) powstał w palenisku w temperaturze spalania węgla  $1400^\circ\text{C}$ , podczas gdy popiół (F) został wytworzony w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ . Oba popioły zostały wysuszone przez 2 d w temperaturze  $87^\circ\text{C}$ . Do przygotowania sorbentów użyto wodorotlenku wapnia, którego charakterystykę przedstawiono w tabeli 2.

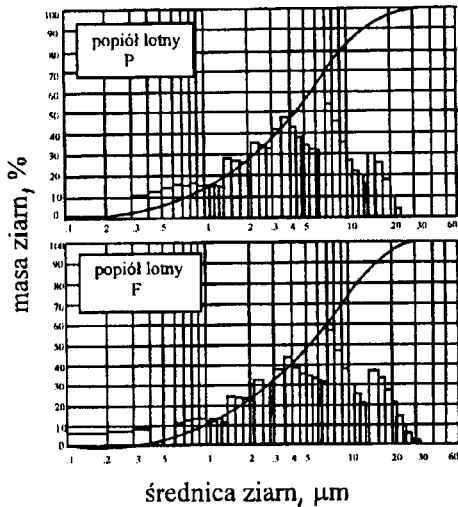
Składy ziarnowe obu popiołów przedstawiono na rysunku 1.

Tabela 2. Charakterystyka stosowanego wodorotlenku wapnia

Parametr	Jednostka	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Gęstość	$\text{kg}/\text{m}^3$	2.200
Średnica zastępcza	$\mu\text{m}$	20
Powierzchnia por	$\text{m}^2/\text{kg}$	$33,1\cdot 10^3$
Objętość por	$\text{m}^3/\text{kg}$	$15,5\cdot 10^{-5}$
Rozmiar por	nm	9,3
HCl	%	0,01
$\text{Cl}^-$	%	0,01
$\text{SO}_4^{2-}$	%	0,05
Pb	%	0,001
Fe	%	0,01
As	%	0,00005
$\text{Ca}(\text{HO})_2$	%	97,0
$\text{MgO}$	%	0,40
C	%	10,4

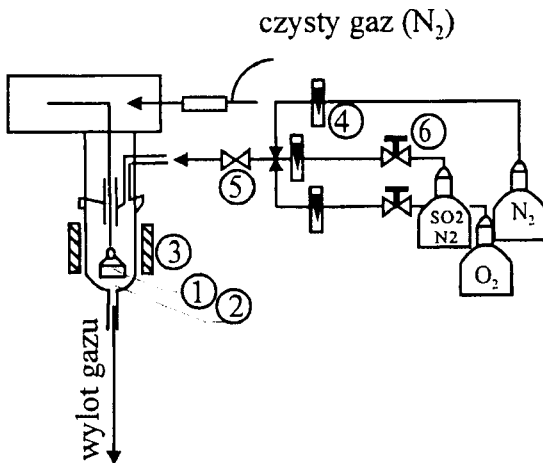
Dr hab.inż. W. Nowak, prof. nadzw., dr inż. W. Muskała, mgr inż. A. Szymanek: Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska, 42–200 Częstochowa, ul. H. Dąbrowskiego 69

Dr inż. A. Al-Shawabkeh, prof. H. Matsuda, prof. M. Hasatani: Nagoya University, Department of Energy Engineering and Science, Chemical Engineering, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464–01, Japan



Rys. 1. Rozkłady ziarnowe badanych popiołów lotnych

Popiół P zawierał ziarna o wielkości  $0,1+28 \mu\text{m}$  (śr.  $4,25 \mu\text{m}$ ), natomiast popiół F –  $0,1+36 \mu\text{m}$  (śr.  $5,24 \mu\text{m}$ ). Próbki popiołu mieszano z uprzednio przygotowaną masą  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  rozrobioną z wodą destylowaną, w mieszarce magnetycznej przez 8 h. Następnie próbki suszono w temperaturze  $87^\circ\text{C}$  przez 1 d. Jak stwierdzono w pracy [8], do przereagowania związków wapnia z tlenkami krzemu i glinu zawartymi w popiołach lotnych taka metoda przygotowania próbek powinna dać zadowalające rezultaty. Do badań przygotowano próbki zawierające 6,6, 9,1, 16,7 i 28,6%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Badania doświadczalne zmierzające do określenia reaktywności przygotowanych próbek sorbentów przeprowadzono przy użyciu termogravimetru TGA-50 na stanowisku doświadczalnym przedstawionym schematycznie na rysunku 2.

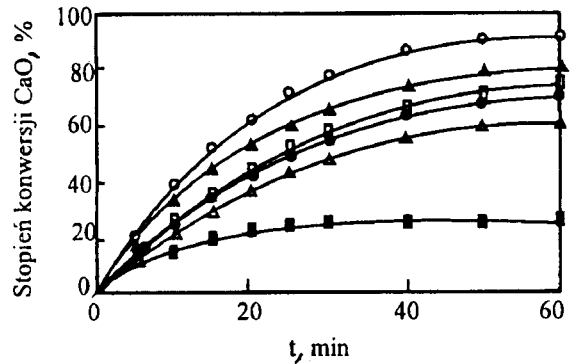


Rys. 2. Schemat stanowiska doświadczalnego  
(1 – próbka, 2 – termopara, 3 – podgrzewacz, 4 – przepływomierz,  
5 – zawór dwudrogowy,

Stopień przereagowania sorbentów badano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego (XRD). Badania reaktywności sorbentów przeprowadzono przy różnych zawartościach  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w próbkach (6,6+28,6%) oraz przy różnych temperaturach reakcji ( $790+880^\circ\text{C}$ ), jak również przy różnych udziałach  $\text{SO}_2$  w gazie (0,11+0,67%). Reagujący gaz był preparowany i zawierał 5%  $\text{O}_2$ , założony udział  $\text{SO}_2$  oraz  $\text{N}_2$  stanowiący gaz nośny (balast).

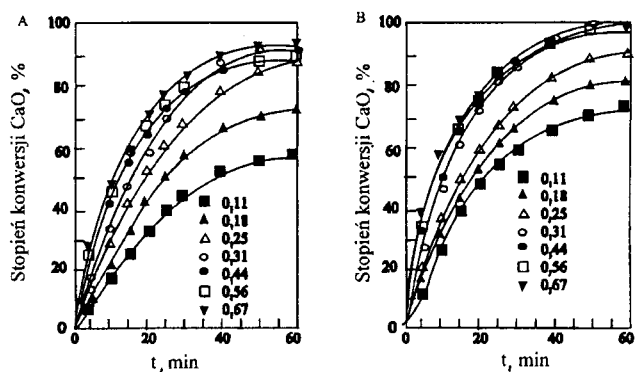
## Analiza wyników badań

W pierwszej kolejności przeprowadzono badania wpływu udziału  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  w próbkach sorbentu przygotowanego na bazie popiołu P. Próbki te oraz próbkę wykonaną z popiołu nieaktywnionego przy użyciu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oraz próbkę  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  poddano badaniom na stanowisku doświadczalnym w czasie 60 min w temperaturze  $850^\circ\text{C}$ , przy zawartości  $\text{SO}_2$  w gazie 0,31%. Wyniki przeprowadzonych prób przedstawiono na rysunku 3.



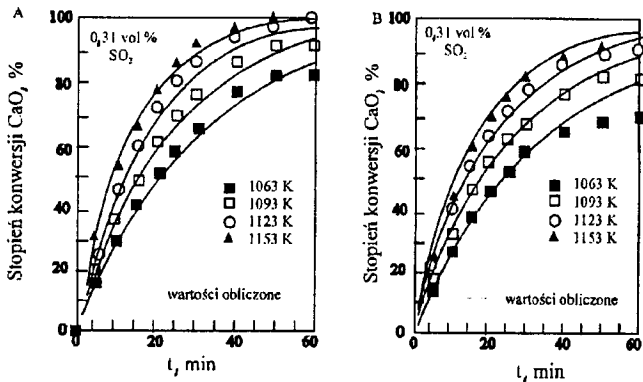
Rys. 3. Wyniki pomiarów stopnia konwersji sorbentów  
(■ – popiół,  $\Delta$  –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ● – sorbent + 6,6%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  
□ – sorbent + 9,1%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\blacktriangle$  – sorbent + 16,7%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  
○ – sorbent + 28,6%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

Wyniki te przeliczone na stopień konwersji  $\text{CaO}$  wskazują, że sorbent zawierający 28,6%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  był o około 80% bardziej reaktywny od użytego w badaniach wodorotlenku wapnia, a stopień jego konwersji w warunkach badań wynosił 92%. Dalsze badania wykonano na próbkach sorbentów uaktywnionych 28,6%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Na rysunku 4 przedstawiono stopień konwersji użytych w badaniach sorbentów (przeliczony na %  $\text{CaO}$  zawartego w produktach odsiarczania), przy różnych udziałach  $\text{SO}_2$  w gazie (0,11+0,67%), dla sorbentów powstałych w temperaturze  $850^\circ\text{C}$  na bazie popiołu z kotłów pyłowych (rys.4a) i z kotłów fluidalnych (rys.4b).



Rys. 4. Stopień konwersji sorbentów przy różnych stężeniach  $\text{SO}_2$  w gazie  
(A – sorbent z popiołu P + 28,6%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  
B – sorbent z popiołu F + 28,6%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )

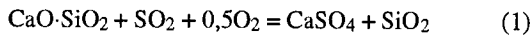
Na rysunku 5 przedstawiono analogiczne zależności stopnia konwersji uzyskane dla różnych temperatur reakcji ( $790+880^\circ\text{C}$ ). Z przeprowadzonych badań wynika, że minimalnie lepszy był sorbent preparowany na bazie popiołu pochodzącego z kotła fluidalnego. Uzyskane reaktywności sorbentów, mierzone stopniem konwersji  $\text{CaO}$ , dla badanych sorbentów przyjmowały wartości 80+100%, podczas gdy dla popiołów nie uaktywnionych jedynie 20+30%, a dla  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  około 50%.



Rys. 5. Stopień konwersji sorbentów przy różnych temperaturach reakcji (A – sorbent z popiołu P + 28,6% Ca(OH)<sub>2</sub>, B – sorbent z popiołu F + 28,6% Ca(OH)<sub>2</sub>)

### Kinetyka reakcji sorbentów z SO<sub>2</sub>

Dane z pomiarów przy użyciu dyfraktometru (XRD) pozwalają założyć, że podstawowym składnikiem sorbentu, reagującym z SO<sub>2</sub>, był uwodniony krzemian wapnia (CaO·SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), który tracił cząsteczkę wody w temperaturze odsiarczania, a następnie reagował z SO<sub>2</sub> zawartym w spalinach w obecności nadmiaru tlenu w myśl reakcji:



Równanie szybkości reakcji wg [10] można zapisać w postaci:

$$dX/dt = k f(C) f_1(X) \quad (2)$$

gdzie:

X – stopień konwersji (CaO·SiO<sub>2</sub>),

k – stała szybkości reakcji,

f(C) – funkcja stężenia SO<sub>2</sub> w gazie,

f<sub>1</sub>(X) – funkcja uwzględniająca stopień konwersji X.

Całkując równanie (2) otrzymujemy się:

$$g(X) = \int_0^X \frac{dx}{f_1(X)} = k f(C) t \quad (3)$$

Autorzy prac [10, 11] proponują aproksymację funkcji konwersji X równaniem typu:

$$g(X)^n = -\ln(1 - X) \quad (4)$$

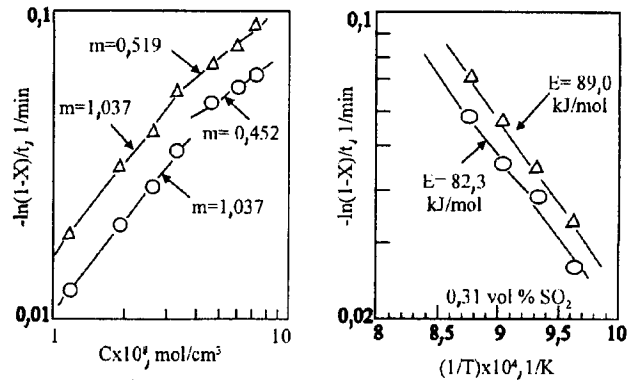
a więc równanie (3) przybierze postać:

$$\ln[-\ln(1 - X)] = n \ln[k f(C)] + n \ln t \quad (5)$$

Wyniki badań uzyskane w temperaturach 790+880 °C, przy zawartości SO<sub>2</sub> do 0,31% pozwoliły stwierdzić, że we współrzędnych  $\ln[-\ln(1-X)]$ ,  $\ln t$  układają się one wzdłuż linii prostych o współczynniku nachylenia 0,96+1,14. W dalszych rozważaniach przyjęto zatem wartość wykładnika potęgowego  $n=1,0$  (reakcja pierwszego rzędu). Przyjmując wykładniczy charakter funkcji  $f(C)=C^m$ , gdzie  $m \geq 0$ , otrzymano zależność:

$$-\ln(1 - X) = k C^m t \quad (6)$$

Przedstawione dane doświadczalne w układzie podwójnie logarytmicznym we współrzędnych  $C \cdot 10^8$  [mol/cm<sup>3</sup>],  $-\ln(1-X)/t$  [1/min] pozwoliły wyznaczyć wartości wykładników m. Przedstawienie danych pomiarowych w współrzędnych  $1/T \cdot 10^4$  i w układzie logarytmicznym  $-\ln(1-X)/t$  pozwoliło na wyznaczenie wartości energii aktywacji E dla tej reakcji. Dane te przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Dane doświadczalne w kontekście przyjętego modelu (A – w funkcji stężenia SO<sub>2</sub> w gazie, B – w funkcji temperatury w równaniu Arrheniusa)

Na podstawie danych doświadczalnych, dla stężenia SO<sub>2</sub>=0,11+0,31 w gazie, wartość wykładnika m przyjęto równą 1,0, natomiast dla stężenia SO<sub>2</sub>=0,31+0,67 wartość tego wykładnika przyjęto równą 0,5. Wartość energii aktywacji wyznaczona doświadczalnie dla sorbentu P wynosiła 82,3 kJ/mol, natomiast dla sorbentu F – 89,0 kJ/mol. Stałą szybkości reakcji proponuje się zatem obliczać z następujących równań:

– dla sorbentu na bazie popiołu P:

$$k = 9,4 \cdot 10^9 \exp(-82300/RT) \quad (7)$$

– dla sorbentu na bazie popiołu F:

$$k = 22,9 \cdot 10^9 \exp(-89000/RT) \quad (8)$$

Zatem dla stężenia SO<sub>2</sub> w gazie odsiarczonym równanie (6) przyjmuje postać:

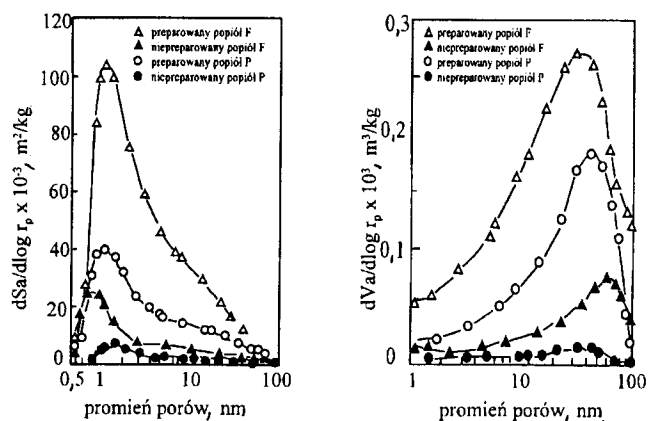
– dla sorbentu na bazie popiołu P:

$$-\ln(1 - X) = 9,4 \cdot 10^9 C t \exp(-9899/T) \quad (9)$$

– dla sorbentu na bazie popiołu F:

$$-\ln(1 - X) = 22,9 \cdot 10^9 C t \exp(-10705/T) \quad (10)$$

Duża reaktywność użytych w badaniach sorbentów przygotowanych na bazie popiołów lotnych, w porównaniu z produktami wyjściowymi, jakimi były popioły oraz Ca(OH)<sub>2</sub>, nasuują przypuszczenie, że w wyniku przygotowania sorbentów oprócz reakcji wiązania CaO z SiO<sub>2</sub> i wodą zachodziło



Rys. 7. Wyniki pomiarów porowatości sorbentu i popiołu użytego do jego produkcji (A – porowatość powierzchniowa, B – porowatość objętościowa)

zjawisko mikronizacji cząstek sorbentu powodując zwiększenie jego porowatości, a tym samym powierzchni reakcji. Aby tego dowieść w pracy wykonano także badania porowatości sorbentów przygotowanych i produktów wyjściowych. Wyniki tych analiz przedstawiono na rysunku 7.

## Wnioski

♦ Użyte w badaniach popioły lotne, zawierające niewielkie ilości wolnego CaO, można z powodzeniem uaktywnić poprzez dodanie do nich niespełna 30% Ca(OH)<sub>2</sub> rozrobionego w wodzie destylowanej i po odpowiedniej obróbce otrzymać sorbenty, które są aktywniejsze od użytych materiałów wyjściowych.

♦ Eksperymentalnie wyznaczone wielkości fizyczne w tej pracy mogą być użyte przy obliczeniach kinetyki procesu odsiarczania spalin.

♦ Dane eksperymentalne potwierdzają przypuszczenie, że w wyniku uaktywniania popiołów lotnych następuje łączenie się tlenków wapnia i krzemu w uwodnione struktury, nadające powstałym sorbentom aktywność w stosunku do SO<sub>2</sub> przewyższającą do 100% aktywność użytych materiałów wyjściowych, dla których powierzchnie reakcji były znacznie mniejsze od powierzchni użytych sorbentów.

## LITERATURA

1. W. NOWAK, Z. BIS, J. MROZIŃSKI, R. WALKOWIAK: Sorbenty w procesach odsiarczania spalin. Mat. Krajowej Konferencji Energetycznej, Poznań 1995, ss. 69–73.

2. Al-SHAWABKEH, A.H. MATSUDA, M. HASATANI: Comparative reactivity of Ca(OH)<sub>2</sub>-derived oxides for SO<sub>2</sub> capture. Journal Chem. Eng. Japan, 1994, 27, pp. 649–655.
3. A. Al-SHAWABKEH, A.H. MATSUDA, M. HASATANI: Pore structure superiority of pure Ca(OH)<sub>2</sub>-derived sorbents for high-temperature SO<sub>2</sub> capture. Proc. of the Florence World Energy Research Symposium FLOWERS '94, Florence 1994, pp. 765–772.
4. S. HOC, S.M. SHIH: Ca(OH)<sub>2</sub>/fly ash sorbents for SO<sub>2</sub> removal. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31, pp. 1130–1135.
5. D. M. GOLDENN: EPRI coal combustion by-product utilization RD. Proc. 5th Annual International Pittsburgh Coal Conference, University of Pittsburgh, 1988, pp. 32–46.
6. W. JOZEWICZ, B.K. GULLET, T. HUECKEL: Permeability properties of fly ash from furnace sorbent injection process. Processing and Utilization of High-Sulfur Coals IV, Amsterdam 1991, pp. 685–699.
7. W. JOZEWICZ, J. C. S. CHANG: Evaluation of FGD dry injection sorbents and additives, Vol. 1, development of high reactivity sorbents. EPA-600/7-89-006a (NTIS PB89-208920), U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C. 1989.
8. W. JOZEWICZ, G. T. ROCHELLE: Fly ash recycle in dry scrubbing: Environ. Prog., 1986, 5, pp. 219–224.
9. G. C. FRAZIER, E. J. BADIN: Chemically improved limestones for fluidized bed combustion of coal: Chem. Eng. Commun., 1983, 23, pp. 259–276.
10. H. Y. SOHN, S. K. KIM: Intrinsic kinetics of the reaction between oxygen and carbonaceous residue in retorted oil shale. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1980, 19, pp. 550–555.
11. P. BARRET: Kinetics of the gas-solid reactions. Academia, Prague 1978, p. 201.

## Activation of Lime Sorbents with Fly Ash from Fluidized-Bed and Pulverized-Coal Combustors

*Investigated were sorbents made use of in dry flue gas desulphurization techniques (FSI). To obtain reactive sorbents of SO<sub>2</sub> fly ash from fluidized-bed combustors (FBC) and pulverized-coal combustors (PCC) was treated with Ca(OH)<sub>2</sub>. Best effects were obtained with a 28.6 wt.% Ca(OH)<sub>2</sub> and fly ash mixture stirred at 350 K for about 8 h. Sulphation was carried out in a thermogravimetric analyzer at SO<sub>2</sub> concentration and temperature ranging from 0.11 to 0.67 vol.% and from 1063 to 1153 K, respectively. Under conditions similar to those of the FBC (1123 K, 3000 ppm<sub>v</sub>) the sorbents obtained on the basis of PCC fly ash and FBC fly ash yielded 92% conversion and 100% conversion, respectively, of CaO to CaSO<sub>4</sub> during 1 hour. Pore*

*structure measurements showed that the application of Ca(OH)<sub>2</sub> increased the specific surface area and the pore volume of both the sorbents. The shape of the N<sub>2</sub>-adsorption/desorption isotherms, the specific pore area, and the pore volume distribution curves remained unchanged. Investigations for the kinetics of the reaction between treated fly ash and SO<sub>2</sub> suggested a first order reaction with respect to SO<sub>2</sub> concentration of up to 0.31 vol.% (3.36·10<sup>-8</sup> mol/cm<sup>3</sup>). Activation energies calculated for PCC fly ash sorbents and FBC fly ash sorbents amounted to 82.3 and 89.0 kJ/mol, respectively. Analysis of the fly ashes gives good promise of future applications for the sorbents to dry FGD processes.*