

Wojciech Nowak, Arkadiusz Szymanek, Waldemar Muskała, Zbigniew Bis,
Jerzy Łaskawiec, Roman Walkowiak, Wacław Krzywoszyński

Zastosowanie zmodyfikowanych sorbentów aktywnych do suchego odsiarczania spalin

Wykorzystanie popiołów lotnych do produkcji sorbentów pozwala z jednej strony wytworzyć wysoko sprawny sorbent, a z drugiej zagospodarować odpad paleniskowy zawierający wymywalne związki wapnia (CaO i CaSO_4), których eluaty przekraczają dopuszczalne normy dla bezpiecznego ich składowania. Odpad fluidalny oraz popiół po suchym odsiarczaniu spalin zawierają nieprzereagowane związki wapnia w postaci wolnego CaO , CaCO_3 oraz CaO związanego w minerałach w procesie spalania. Ponadto głównymi składnikami popiołu są SiO_2 i Al_2O_3 , które w odpowiednich warunkach w obecności wody mogą być aktywne w stosunku do wapnia tworząc z nim struktury uwodnione, takie jak uwodnione krzemiany wapnia, etryngit, monosiarczanogliniany wapnia oraz fazy CSH. Liczne badania wskazują na to, że zastosowanie lotnych popiołów z kotłów po suchym odsiarczaniu spalin do produkcji sorbentów jest uzasadnione [1–6].

Badania laboratoryjne wskaźnika reaktywności i sorpcji bezwzględnej minerałów wapnia, powstałych zarówno w wyniku fluidalnego spalania jak i suchego odsiarczania spalin, wykazały ich podwyższoną zdolność do zasiarczania. Badania te wykazały, że np. etryngit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) ulegał konwersji w 95% po 24 godz., a kamień wapienny maksymalnie w 70% w ciągu 60 dob. Inne związki krzemianowo-wapniowe, jak również glinianowo-wapniowe, wykazywały także wysoką zdolność do sorpcji dwutlenku siarki [8].

W wielu pracach podano sposoby sporządzania mieszanek wodorotlenkowo-wapniowo-popiołowych, jak również omówiono wyniki badań laboratoryjnych z ich użyciem. Jednak do przygotowania takiego sorbentu niezbędny czas wynosiłby około dwie doby, co przekreśla możliwości stosowania go w warunkach przemysłowych [5–9]. Badania laboratoryjne stopnia konwersji sorbentów przygotowanych na bazie popiołów lotnych z dodatkiem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wykazały, że tak przygotowany sorbent był o około 80% bardziej reaktywny niż tlenek wapnia [8,9]. Decydujący wpływ na wzrost reaktywności sorbentu miał uwodniony krzemian wapnia, który tracił cząsteczkę wody, a następnie reagował z dwutlenkiem siarki zawartym w spalinach w obecności nadmiaru tlenu. Układ $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ jest badany od dawna, ze względu na swoje znaczenie przede wszystkim w chemii budowlanych materiałów wiążących [10,11]. Faza CSH powstaje w temperaturach $\leq 180^\circ\text{C}$, przy stosunku molowym $\text{CaO/SiO}_2=0,8+3,0$, i w zależności od ilości tlenu wapnia wykazuje mniejszy lub większy

stopień uporządkowania. Żele CSH charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą, nawet do $180+400 \text{ m}^2/\text{g}$ [11]. Podstawową frakcję stanowią pory o średnicy 100 nm. Brak jednak było jak dotąd technologii produkcji tanich, wysoko sprawnych sorbentów, które mogłyby być także sposobem utylizacji popiołu po suchym odsiarczaniu spalin i fluidalnym spalaniu paliw.

Celem badań omówionych w niniejszym artykule było opracowanie technologii produkcji zmodyfikowanych sorbentów oraz instalacji niezbędnej do ich produkcji, a także wykonanie testów laboratoryjnych i prób przemysłowych z zastosowaniem tych sorbentów.

Przygotowanie próbek do badań

Próbki sorbentów do badań laboratoryjnych przygotowano w prototypowej instalacji IVU wybudowanej w Niemczech. Ponieważ instalacja ta powstała w celu wykorzystania odpadów paleniskowych z fluidalnego spalania paliw oraz z suchych metod odsiarczania spalin do produkcji materiałów budowlanych, a nie do produkcji sorbentów, należało więc tak poprowadzić proces, aby uzyskać hydratację CaO do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, który staje się reaktywny w stosunku do SiO_2 i Al_2O_3 i wraz z anhydrytem, po zarobieniu wodą, tworzy tzw. aluminosulfaty. Realizacja procesu polegała na wymieszaniu popiołu z wodą w taki sposób, aby uzyskać wysoki stopień homogenizacji w możliwie krótkim czasie. Sterowanie procesem odbywało się poprzez regulację czasu, temperatury oraz wilgotności przerabianego materiału. Proces w instalacji IVU, dla różnych odpadów paleniskowych zawierających związki wolnego wapnia, można prowadzić w sposób kontrolowany, uzyskując stopień hydratacji $\text{CaO}>90\%$, a często nawet praktycznie całkowite przeprowadzenie CaO do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, uzyskując silne rozdrobnienie cząstek powstałego $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Do badań przygotowano 10 próbek na bazie popiołów z kotłów pyłowych po suchym odsiarczaniu spalin z Elektrowni „Turów” oraz 10 próbek na bazie popiołów z kotłów fluidalnych z Elektrociepłowni „Żerań”. Wykorzystując instalację IVU przygotowano następujące próbki:

- przerobione popioły zarówno z kotłów fluidalnych jak i pyłowych bez dodatków,
- jw. lecz z dodatkiem 15%, 22,5%, 30%, 37,5% CaO do obydwu popiołów,
- jw. lecz z dodatkiem 30% ultradrobno CaCO_3 do obydwu popiołów,
- jw. lecz z dodatkiem 22,5% ultradrobno CaCO_3 i 11,25% CaO oraz 30% ultradrobno CaCO_3 i 15% CaO do obydwu popiołów.

Charakterystyka sorbentu zmodyfikowanego

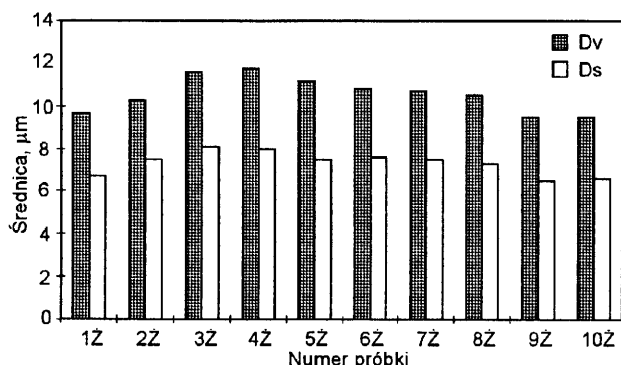
Przeprowadzono analizę chemiczną sorbentów uzyskanych z przetworzonych odpadów na zawartość CaO, SO₃ oraz wolnego CaO i Ca(OH)₂. Dla spreparowanych popiołów z Elektrowni „Turów” wartości oznaczonych składników, w zależności od zastosowanych dodatków, były następujące:

- CaO całkowite: 15,5+38,98% wag.,
- CaO wolne: 4,27+23,58% wag.,
- SO₃: 0,95+1,52% wag.,

natomiast dla spreparowanych popiołów z kotła fluidalnego z Elektrociepłowni „Żerań” wynosiły:

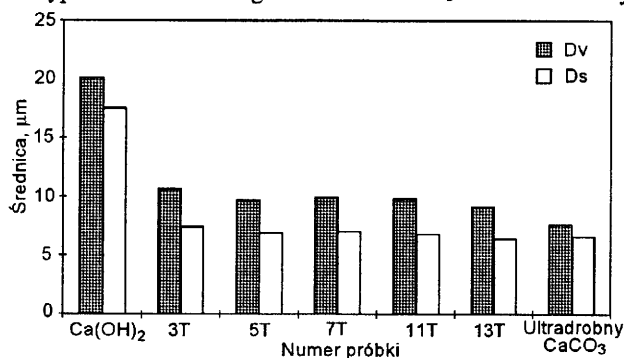
- CaO całkowite: 15,62+36,64% wag.,
- CaO wolne: 2,66+25,69% wag.,
- SO₃: 5,95+7,74% wag.

Badania składu mineralnego sorbentów wykonano metodą rentgenograficzną na dyfraktometrze firmy Schneider oraz metodą termiczną na derywatografie systemu Paulik–Erdey. Badania fizycznych właściwości próbek zmodyfikowanych sorbentów obejmowały określenie rozkładów granulometrycznych i zostały przeprowadzone na laserowym urządzeniu typu K_uK. Na rysunku 1 przedstawiono średnie objętościowe i powierzchniowe średnice ziaren dla sorbentów uzyskanych z popiołów z kotła fluidalnego OFz-450 z Elektrociepłowni „Żerań”, natomiast na rysunku 2 – dla sorbentów uzyskanych z popiołów pochodzących z Elektrowni „Turów”. Dodatkowo na rysunku 2 przedstawiono wartości D_v i D_s dla Ca(OH)₂ z przedsiębiorstwa Opolwarp oraz ultradrobno sorbentu CaCO₃ „Herkules”.



Rys. 1. Rozkład ziarnowy sorbentu z popiołu z Elektrociepłowni „Żerań”

Z krzywych uziarnienia próbek widać, że w procesie modyfikacji sorbentu nastąpiło bardzo znaczne, chemiczne, rozdrobnienie CaO do Ca(OH)₂, którego nie można uzyskać w tradycyjnym procesie hydratacji (rys.2, poz.1). Uzyskanie porównywalnych wielkości ziaren możliwe było jedynie w wypadku ultradrobno sorbentu CaCO₃. Skład ziarnowy



Rys. 2. Rozkład ziarnowy sorbentu z popiołu z Elektrowni „Turów”

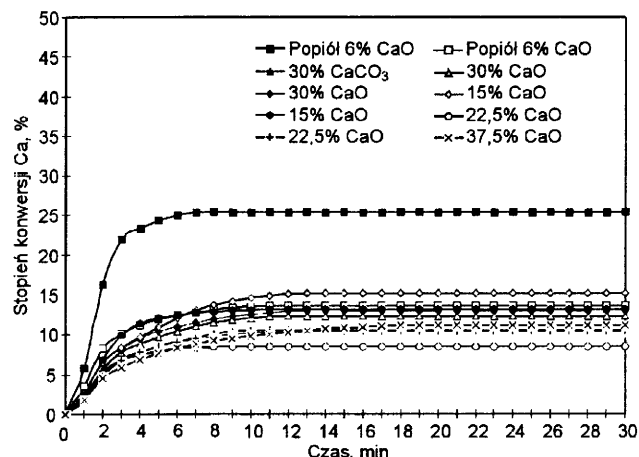
obecnie stosowanego sorbentu (w postaci mączki wapiennej) znacznie odbiega od krzywych uzyskanych w procesie chemicznej aktywacji.

Podstawową techniką służącą do określania reaktywności sorbentów była analiza zmian stężenia SO₂ w spalinach podczas podania do kolumny porcji próbki badanego sorbentu. Prowadzono także badania podatności sorbentów na zasiarczenie. Parametrem służącym do oceny skuteczności sorbentu był stopień przereagowania, przy czym parametrami zmiennymi podczas badań były:

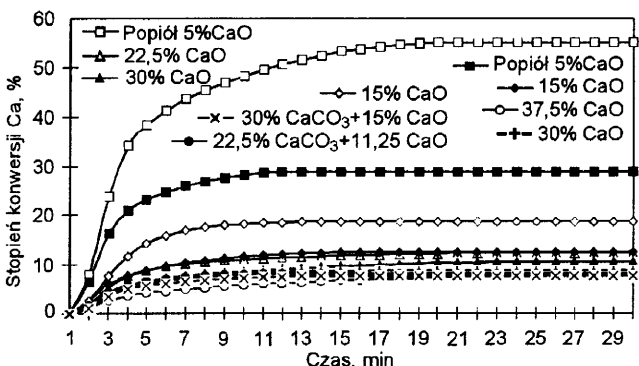
- temperatura procesu,
- zawartość dodatków w sorbencie zmodyfikowanym,
- zawartość SO₂ w modelowym strumieniu spalin (mieszanina dwutlenku siarki, tlenu i azotu).

Wyniki badań laboratoryjnych

W wyniku przepływu zasiarzonego gazu przez kolumnę, do której wtrysnięto próbkę badanego sorbentu, następowało skokowe obniżenie stężenia SO₂ w przepływającym gazie, które po pewnym czasie wzrosło ponownie, osiągając wartość początkową. Wyniki zmian stężenia SO₂ rejestrowane w odstępach 30-sekundowych, masa próbki, zawartość czystego CaO w próbce, przepływ gazu dla wszystkich badanych próbek pozwoliły wyznaczyć molowy stopień konwersji wapienia. Wyniki uzyskane dla stałej temperatury w reaktorze (800 °C) przedstawiono na rysunku 3 dla próbek sporządzonych na bazie popiołu z Elektrowni „Turów” oraz na rysunku 4 dla próbek na bazie popiołów z kotłów fluidalnych Elektrociepłowni „Żerań”.



Rys. 3. Stopnie konwersji dla próbek sorbentów z popiołów z Elektrowni „Turów”

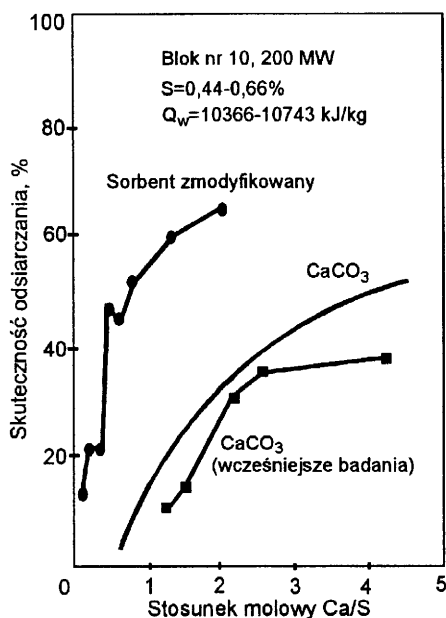


Rys. 4. Stopnie konwersji dla próbek sorbentów z popiołów z kotłów fluidalnych Elektrociepłowni „Żerań”

Wszystkie badane próbki sorbentów wykazywały wyższe stopnie konwersji niż czysty węgiel wapnia. W obu wypadkach stwierdzono wysoki, 10+20-krotny, wzrost reaktywności próbek sporządzonych z popiołów zawierających 5+6% CaO. O przydatności danego sorbentu do procesu odsiarczania decyduje jednak nie tylko stopień konwersji, lecz także zawartość CaO w sorbencie. Z tego powodu w dalszych rozważaniach pod uwagę wzięto tylko sorbenty o stosunkowo dużej reaktywności, zawierające w swej masie więcej niż 5% CaO.

Wyniki prób przemysłowych

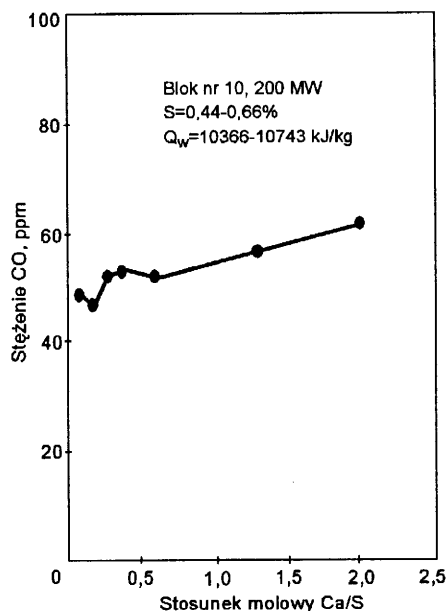
Celem przeprowadzonych prób było określenie właściwości sorpcyjnych sorbentu zmodyfikowanego w stosunku do SO_2 oraz określenie skuteczności odsiarczania spalin zależnie od stosunku molowego Ca/S w warunkach przemysłowych. Podczas prób utrzymywano moc kotła 200 MW, przy czym sorbent podawano do komory paleniskowej w ilości od 2 do $40 \text{ m}^3/\text{h}$.



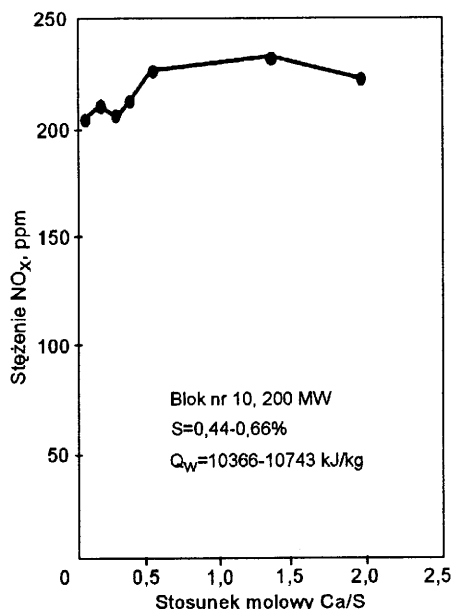
Rys. 5. Skuteczność odsiarczania spalin w zależności od stosunku molowego Ca/S

Z wyników przedstawionych na rysunku 5 widać, iż przy użyciu sorbentu zmodyfikowanego można uzyskać skuteczność odsiarczania spalin równą 65% dla $\text{Ca/S}=2$. Wynik taki można uznać za bardzo dobry. W zakresie podstechiometrycznym możliwe jest osiągnięcie skuteczności 45+50%, czego nie można było dokonać przy użyciu innych sorbentów. Przeprowadzone w celach porównawczych próby z węglanem wapnia w tych samych warunkach potwierdziły wyniki badań dotychczas prowadzonych z tym sorbentem. Uzyskane skuteczności były nawet nieco niższe niż w badaniach poprzednich i zostały zobrazowane na rysunku 5 przez krzywą opisaną jako wcześniejsze badania.

Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wpływ odsiarczania spalin przy użyciu zmodyfikowanego sorbentu na stężenie CO i NO_x w spalinach. Zaobserwowano minimalny wzrost stężenia CO o 10 ppm (od 50 do 60 ppm). Podobnie stężenie NO_x wzrosło o 20+30 ppm (od 200 do 230 ppm), lecz nie stanowiło to zagrożenia w postaci nadmiernej emisji tych związków.



Rys. 6. Stężenie CO w zależności od stosunku molowego Ca/S



Rys. 7. Stężenie NO_x w zależności od stosunku molowego Ca/S

Wnioski

♦ Zmodyfikowany sorbent zastosowany w badaniach pozwolił na uzyskanie skuteczności odsiarczania spalin na poziomie 65% przy $\text{Ca/S}=2$. Z uwagi na obowiązujące normy, przy najczęściej spalanych paliwach, wymagana skuteczność odsiarczania spalin wynosi 40%. Taką skuteczność odsiarczania sorbenty zmodyfikowane zapewniają przy stosunku molowym $\text{Ca/S}=0,5$.

♦ Biorąc pod uwagę zawartość czystego niezgaszonego CaO w granicach 0,3+0,4% w sorbencie zmodyfikowanym należy stwierdzić, że użyta do modyfikacji instalacja pozwoliła na całkowitą hydratację zawartego w popiele i domieszanego CaO.

♦ Zastosowanie sorbentów zmodyfikowanych do odsiarczania spalin nie miało zdecydowanie negatywnego wpływu na emisję pozostałych substancji gazowych.

LITERATURA

1. A. AL-SHAWABKEH, A. H. MATSUDA, M. HASATANI: Comparative reactivity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -derived oxides for SO_2 capture. *Journal Chem. Eng.*, 1994, Vol. 27, pp. 649–655.
2. S. HOC, S. M. SHIH: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /fly ash sorbents for SO_2 removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, Vol. 31, pp. 1130–1135.
3. W. JOZEFICZ, B. K. GULLET, T. HUECKEL: Permeability properties of fly ash from furnace sorbent injection process. *Proc. IV conf. "Processing and utilization of high-sulfur coals"*, Amsterdam 1991, pp. 685–699.
4. W. JOZEFICZ, 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), USEPA, Washington DC 1989.
5. W. JOZEFICZ, G. T. ROCHELLE: Fly ash recycle in dry scrubbing. *Environ. Prog.*, 1986, No. 5, pp. 219–224.
6. G. C. FRAZIER, E. J. BADIN: Chemically improved limestones for fluidized bed combustion of coal. *Chem. Eng. Com.*, 1983, Vol. 23, pp. 259–276.
7. E. J. BADIN, G. C. FRAZIER: Sorbents for fluidized bed combustion. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, Vol. 19, No. 10.
8. A. AL-SHAWABKEH, A. H. MATSUDA, M. HASATANI: Pore structure superiority of pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -derived sorbents for high-temperature SO_2 capture. *Proc. of the "Florence World Energy Research Symposium FLOWERS '94"*, Florence 1994, pp. 765–772.
9. W. NOWAK, W. MUSKAŁA, A. SZYMANEK, A. AL-SHAWABKEH, H. MATSUDA, M. HASATANI: Aktywacja sorbentów wapiennych lotnymi popiołami z kotłów fluidalnych i pyłowych. *Ochrona Środowiska*, 1996, nr 4(63), ss. 33–36.
10. W. NOCUN-WCZELIK: Uwodnione krzemiany wapniowe. *Cz. I*. 1997, CWB1.
11. W. NOCUN-WCZELIK: Uwodnione krzemiany wapniowe. *Cz. II*. 1997, CWB2.

On the Application of Modified Active Sorbents to Dry Flue Gas Desulphurization (FGD)

The study reported involved laboratory tests and full-scale investigations into some modified sorbents, which had been prepared on the basis of fly ash from pulverized-fuel boilers (combined with a dry FGD system) and fluidized-bed boilers. The process line for the production of such sorbents is described. The utilization of fly ash for such purpose has two major advantages – it yields a high-efficiency sorbent and, at the same time, enables disposal of a troublesome boiler waste containing

eluable calcium compounds (CaO and CaSO_4) at eluate concentrations which exceed the admissible values for safe landfilling. Fly ash from dry FGD includes non-converted calcium compounds in the form of free CaO , CaCO_3 and fixed CaO . Other major fly ash components are SiO_2 and Al_2O_3 , which may become active to calcium (under favourable conditions in the presence of water) to form hydrated structures (e.g., hydrated calcium silicates, calcium monosulphate aluminates).