

mgr inż. Arkadiusz SZYMANEK

**BADANIE MODYFIKOWANYCH SORBENTÓW
WAPNIOWYCH DO SUCHEGO ODSIARCZANIA
SPALIN**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. inż. Wojciech NOWAK

*Pracę zrealizowano w Katedrze Ogrzewnictwa,
Wentylacji i Ochrony Atmosfery wydziału Inżynierii i Ochrony
Środowiska
Politechniki Częstochowskiej*

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI.....	2
WYKAZ OZNACZEŃ.....	4
STRZECZENIE.....	6
1. WSTĘP.....	7
2. PRZEGLĄD LITERATURY –POWSTAWANIE TLENKÓW SIARKI W PROCESIE SPALANIA ORAZ METODY ICH USUWANIA.....	8
2.1. Powstawanie tlenków siarki.....	8
2.2. Emisje dwutlenku siarki oraz struktura zużycia paliw.....	10
2.3. Suche metody odsiarczania spalin oraz stosowane sorbenty.....	13
2.3.1. Procesy zachodzące w metodzie FSI odsiarczania spalin przy użyciu węglanu i wodorotlenku wapnia.....	16
2.3.2. Sorbenty nowej generacji.....	24
3. GŁÓWNE TEZY, CEL I ZAKRES PRACY.....	28
4. KONCEPCJA WYTWORZENIA SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH..	29
4.1 Procesy zachodzące podczas modyfikacji sorbentów.....	32
4.2 Instalacja do produkcji sorbentów modyfikowanych.....	40
5. BADANIE SKŁADU CHEMICZNEGO, UZIARNIENIA, TEKSTURY ORAZ MORFOLOGII SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH.....	42
6. STANOWISKO BADAWCZE ORAZ METODYKA POMIARÓW.....	50
7. WYNIKI BADAŃ SORBENTÓW.....	56
7.1 Wyniki badań węglanów wapnia.....	56
7.2 Wyniki badań sorbentów modyfikowanych.....	64
7.3 Dyskusja wyników badań stopnia przereagowania oraz wskaźników reaktywności i sorpcji bezwzględnej.....	71
8. KINETYKA REAKCJI SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH Z SO ₂	74
9. PRÓBY PRZEMYSŁOWE ODSIARCZANIA SPALIN W ELEKTROWNI TURÓW PRZY UŻYCIU WĘGLANÓW WAPNIA I SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH.....	79
9.1. Instalacja suchego odsiarczania spalin w Elektrowni Turów.....	79
9.2. Metodyka pomiarów prób przemysłowych.....	80

9.3	Wyniki pomiarów prób przemysłowych.....	82
10.	WNIOSKI.....	89
11.	DODATEK 1. ANALIZA NIEPEWNOŚCI POMIARÓW.....	90
12.	DODATEK 2. METODYKA WYZNACZANIA ŚREDNICH ŚREDNICH CZĄSTEK.....	92
13.	DODATEK 3. ROZKŁADY ZIARNOWE SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH.....	94
14.	DODATEK 4. WYNIKI BADAŃ DYFRAKTOMETRYCZNYCH SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH.....	104
15.	DODATEK 5. WYNIKI BADAŃ SCANINGOWYCH SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH.....	109
16.	LITERATURA.....	114
17.	WYKAZ TABLIC.....	119
18.	WYKAZ RYSUNKÓW.....	120

WYKAZ OZNACZEŃ

X	- molowy stopień konwersji CaO [%],
V_s	- Ilość gazu przepływającego przez reaktor [kmol s^{-1}],
R	- stała gazowa [$\text{Pa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$],
T	- temperatura [K],
m	- ilość sorbentu dodana do reaktora [kmol],
P	- ciśnienie [Pa],
t	- czas reakcji [s],
C_o	- stężenie początkowe SO_2 w płynącym gazie [kmol m^{-3}],
C_f	- stężenie SO_2 po upływającym czasie t [kmol m^{-3}].
R_i	- wskaźnik reaktywności [mol/mol],
C_i	- wskaźnik sorpcji bezwzględnej [g/mol],
C_{Ca}	- udział procentowy Ca w sorbencie[%],
C_{Cp}	- udział procentowy węgla w sorbencie po procesie zasiarczania [%],
C_{Sp}	- udział procentowy siarki po procesie zasiarczania [%],
C_{Cb}	- udział procentowy węgla przed procesem zasiarczania [%],
C_{Sb}	- udział procentowy siarki przed procesem [%],
M_S	- masa molowa siarki (32,064 g/mol),
M_{ca}	- masa molowa wapienia (40,08 g/mol),
M_C	- masa molowa węgla (12,01 g/mol),
M_{CO_2}	- masa molowa dwutlenku węgla (44,01 g/mol),
M_{SO_3}	- masa molowa trójtlenku siarki (88,06 g/mol),
k_R	- stała szybkości reakcji (chemisorpcji) [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$],
n	- współczynnik stechiometryczny,
F	- powierzchnia reakcji (sorbentu),
C	- stężenie SO_2 [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$],
f(C)	- funkcja koncentracji SO_2 w gazie [-],
$f_1(X)$	- funkcja uwzględniająca molowy stopień konwersji X [-],
E	- energia aktywacji [kJmol],
η_{SO_2}	- skuteczność odsiarczania [%],

- E_T - Emisja SO_2 tła (bez odsiarczania) [ppm],
 E_O - Emisja SO_2 z odsiarczaniem [ppm],
 E_T - Emisja SO_2 tła (bez odsiarczania) [ppm],
 B_s - strumień masy siarki doprowadzonej do komory paleniskowej [kg/s],
 B_{CaCO_3} - strumień masy sorbentu doprowadzonego do komory paleniskowej [kg/s],
 B_{CaO_p} - strumień CaO zawarty w paliwie wprowadzony do komory paleniskowej [kg/s]
 w - czystość sorbentu,
 Z_s - zawartość procentowa siarki w paliwie [%],
 B_p - strumień masy paliwa podawany do komory paleniskowej [kg/s],
 k - współczynnik przechodzenia siarki z paliwa do SO_2 w spalinach,
 Z_{CaO} - zawartość procentowa tlenku wapnia w paliwie [%],
 Q - wartość opałowa [KJ/kg],
 W_p - współczynnik przemiany energii [kJ/kWh],
 N_{el} - moc elektryczna bloku [kW].

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono własną technologię wytwarzania sorbentów modyfikowanych na bazie popiołów lotnych. Istota wytwarzania sorbentu modyfikowanego polega na uaktywnieniu produktów odsiarczania i spalania zawartych w popiele. Dzięki zawartości takich związków jak: wolne CaO , SiO_2 , Al_2O_3 i anhydryt możliwe było poprowadzenie procesu modyfikacji w taki sposób, aby w składzie nowo wytworzonych sorbentów znajdowały się związki znacznie bardziej reaktywne niż sorbenty standardowe.

Do badań użyto popiołów zarówno z kotła fluidalnego jak i pyłowego pracującego z instalacją suchego odsiarczania. Jako modyfikatora używano tlenku wapnia. Badania prowadzono wieloetapowo. W etapie pierwszym wykonano badania składu chemicznego, uziarnienia, tekstury, morfologii substratów oraz produktów modyfikacji. Następnie przeprowadzono badania stopnia przereagowania oraz wskaźników reaktywności i sorpcji bezwzględnej. Natomiast badania kinetyki procesu pozwoliły na wyznaczenie stałych szybkości reakcji chemicznych sorbentów modyfikowanych z dwutlenkiem siarki.

W ostatnim etapie badań wykonano test przemysłowy na instalacji suchego odsiarczania spalin w Elektrowni Turów, który wykazał, że sorbent modyfikowany pozwolił na uzyskanie wyższych skuteczności odsiarczania spalin, przy niższych jednocześnie stosunkach molowych Ca/S niż sorbenty standardowe.

1. WSTĘP

Narastający postęp techniczny we wszystkich dziedzinach życia prowadzi do coraz większego zapotrzebowania na energię, a co za tym idzie do coraz większej degradacji środowiska naturalnego. Wiele organizacji poprzez swoje działania próbuje ograniczyć zużycie tradycyjnych paliw stałych przez wprowadzanie nowoczesnych wysokosprawnych technologii spalania, zastosowanie innych niekonwencjonalnych źródeł ciepła jak energia słońca, wody geotermalne czy wreszcie spalanie odpadów lub też szeroko pojętej biomasy. Są to jednak źródła energii dalekiej przyszłości, a ich ilości oraz dostępność nie gwarantuje pokrycia obecnych potrzeb, wobec tego w najbliższym czasie dominowały będą technologie spalania paliw stałych oraz energia jądrowa.

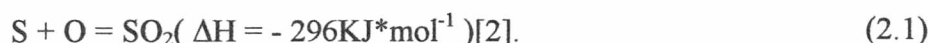
Szeroki i szybki postęp technologiczny uwidacznia się również w tradycyjnej energetyce poprzez wprowadzanie sprawniejszych technik spalania, efektywniejszych systemów ograniczania emisji szkodliwych substancji do atmosfery. Już poprzez obniżenie temperatury procesu spalania i wprowadzenia znacznego nadmiaru sorbentu do komory paleniskowej można ograniczyć emisję SO_2 do poziomu 60% przy zastosowaniu suchej metody odsiarczania spalin, dalszy wzrost skuteczności przy standardowych sorbentach jest bardzo trudny do osiągnięcia.

Jednak największym zagrożeniem z punktu widzenia ochrony środowiska są odpady energetyczne, w „produkcji” których energetyka wyprzedza inne dziedziny gospodarki i zajmuje pierwsze miejsce pod względem ilości odpadów wyprodukowanych i nagromadzonych. Konsekwencją stosowania dużych nadmiarów sorbentu w suchych metodach odsiarczania spalin są znaczne ilości związków wapnia w odpadzie po spalaniu co z kolei stanowi największy problem przy składowaniu tego typu odpadów. Wobec tego wydaje się niezbędnym ponowne wykorzystywanie odpadów paleniskowych. Istnieją tutaj możliwości wykorzystania popiołów po odsiarczaniu np. w budownictwie, w rolnictwie. Jednak bardziej zaawansowaną technologicznie formą jest wykorzystanie popiołów do produkcji sorbentów, które z jednej strony zapewnią będą wysokie skuteczności wiązania siarki, a z drugiej strony pozwolą wykorzystać odpady po spalaniu poprzez całkowite wykorzystanie z nich związków wapnia. Doceniając wagę problemu temu zagadnieniu została poświęcona niniejsza rozprawa.

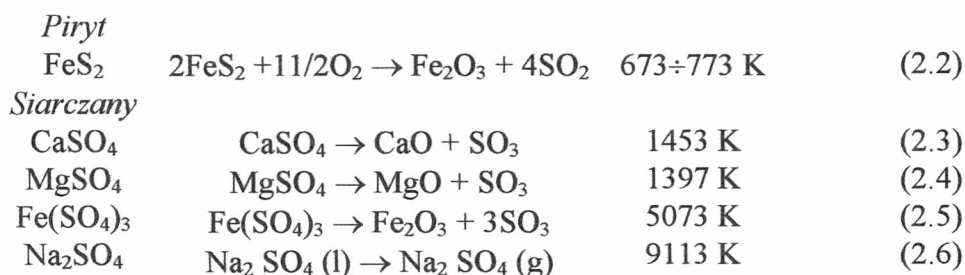
2. PRZEGLĄD LITERATURY- POWSTAWANIE TLENKÓW SIARKI W PROCESIE SPALANIA ORAZ METODY ICH USUWANIA

2.1 POWSTAWANIE TLENKÓW SIARKI

Ilość powstających tlenków siarki zależna jest od zawartości siarki w substratach, od wartości opałowej, temperatury procesu spalania, współczynnika konwersji siarki do SO₂ oraz od stosunku nadmiaru powietrza. Biorąc pod uwagę spalanie stałych paliw kopalnych siarka w węglach głównie występuje w trzech grupach związków, a mianowicie w pirycie (FeS₂), w związkach organicznych i bardzo nieznacznych ilościach w siarczanach (CaSO₄, FeSO₄, NaSO₄, K₂SO₄). Siarka w związkach organicznych pochodzi głównie z siarki zawartej w roślinach i równomiernie rozprowadzona jest węgla. Siarka organiczna, stanowiąca 15÷50% siarki całkowitej węgla, nie może być oddzielona od struktury węgla na drodze mechanicznej. W procesie spalania z nadmiarem powietrza siarka ulega utlenieniu do dwutlenku siarki SO₂ według równania (2.1) [1].



Podczas nagrzewania węgla związki siarki ulegają rozkładowi. Podstawowe reakcje rozkładu związków siarki zawartych w substancji mineralnej przedstawiają kolejne równania:



Przykładowe ilości dwutlenku siarki w zależności od rodzaju paliwa i przy współczynniku nadmiaru powietrza λ= 1,15 wynoszą [3]:

węgiel kamienny (4% siarki udział masowy)	0,35%
węgiel brunatny (1% siarki udział masowy)	0,24%

mazut (5% siarki udział masowy)	0,31%
mazut (2% siarki udział masowy)	0,112%

Siarka organiczna jest wyzwalana w rezultacie złożonych reakcji, głównie w formie dwutlenku siarki SO_2 . W czasie spalania węgla konwersja siarki do tlenków siarki dochodzi do 90÷95%. Reszta siarki pozostaje w popiele i jest zatrzymywana w kotle poprzez związanie jej przez CaO zawarte w paliwie [4]. Około 1-3 ilości powstałego SO_2 podlega dalszemu utlenieniu do SO_3 , ze względu na to, że cała siarka ulega utlenieniu z góry możemy przewidzieć ilości powstałych tlenków siarki podczas spalania równowagowego. Proces powstawania SO_3 przebiega według reakcji:



Proces powstawania SO_3 najlepiej można opisać za pomocą następującego mechanizmu:



Pierwsze dwie reakcje są dominujące w tym mechanizmie, zwłaszcza dla mieszanek ubogich, które przede wszystkim decydująco wpływają na emisję SO_3 . Ponieważ pierwsza reakcja jest powolną reakcją trzeciego rzędu, powstawanie SO_3 w gorącym obszarze jest spowolnione i dlatego skład SO_3 w tej strefie jest znacznie poniżej wartości równowagowych. Stosunek stężeń SO_2 do SO_3 ma charakter kinetyczny, gdzie stała szybkości według reakcji chemicznej (2.1.7) wynosi: $k = 4,4 \cdot 10^{14} \exp(3163/T)$ [$\text{cm}^6/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$], i nie może być określony na podstawie rozważań zależności równowagowych.

Reakcja rozkładu SO_3 przebiega według równania:



Kinetyka powstawania i rozkładu SO_3 zależy głównie od stężenia rodników tlenu, wobec tego w procesach spalania przy niedomiarze powietrza SO_3 praktycznie nie powstaje. Przy 20% niedoborze powietrza 90% siarki przechodzi w postaci SO_2 , natomiast 10% w postaci SO . W miarę spalania mieszanek coraz bardziej przeboganych powstają inne związki takie jak H_2S , S_2 , COS , SH , CS . Dokładna ilość tych związków w przypadku spalania nierównowagowego nie jest znana [1].

2.2 EMISJE DWUTLENKU SIARKI ORAZ STRUKTURA ZUŻYWANIA PALIW

Dane statystyczne dotyczące wysokości emisji dwutlenku siarki pokazują, że Polska wraz z Węgrami i Czechami stanowi znaczne źródło emisji tlenków siarki i może być porównana z takimi krajami jak Hiszpania Wiek Brytania czy też Niemcy. W tablicy (2.1) zamieszczono ilości emitowanej siarki w tysiącach Mg w różnych krajach oraz ilość emitowanej siarki w kilogramach w przeliczeniu na jednego mieszkańca, jak i w przeliczeniu na 1000\$ dochodu narodowego [6].

Tablica 2.1. Ilość emitowanej siarki na jednego mieszkańca i 1000\$ dochodu narodowego [6].

Lp.	Państwo	Roczna emisja dwutlenku siarki		
		tys. Mg	kg/mieszkańca	kg/1000\$
1.	Stany Zjednoczone	16619	63,1	2,5
2.	Japonia	876	7,1	0,4
3.	Niemcy	2995	36,8	2,1
4.	Hiszpania	2062	52,8	4,2
5.	Francja	1010	17,4	0,9
6.	Włochy	1424	25,0	1,5
7.	Szwecja	94	10,6	0,6
8.	Wielka Brytania	2360	40,3	2,4
9.	OECD - średnio	43200	40,1	2,4
10.	EC - średnio	11600	31,3	1,9
11.	Czechy	1091	105,6	12,2
12.	Węgry	705	68,9	11,4
13.	Polska	2605	67,6	14,4

Jak widać emisja dwutlenku siarki w Polsce w przeliczeniu na jednego mieszkańca jest ponad dwukrotnie wyższa niż w krajach Unii Europejskiej, a w przeliczeniu na 1000\$ dochodu narodowego ponad siedmiokrotnie wyższa.

Całkowitą emisję siarki w rozbiu na sektory gospodarki narodowej przedstawiono w tablicy (2.2)[7].

Tablica 2.2. Całkowita emisja^{a)} dwutlenku siarki (GUS, 1997) [7].

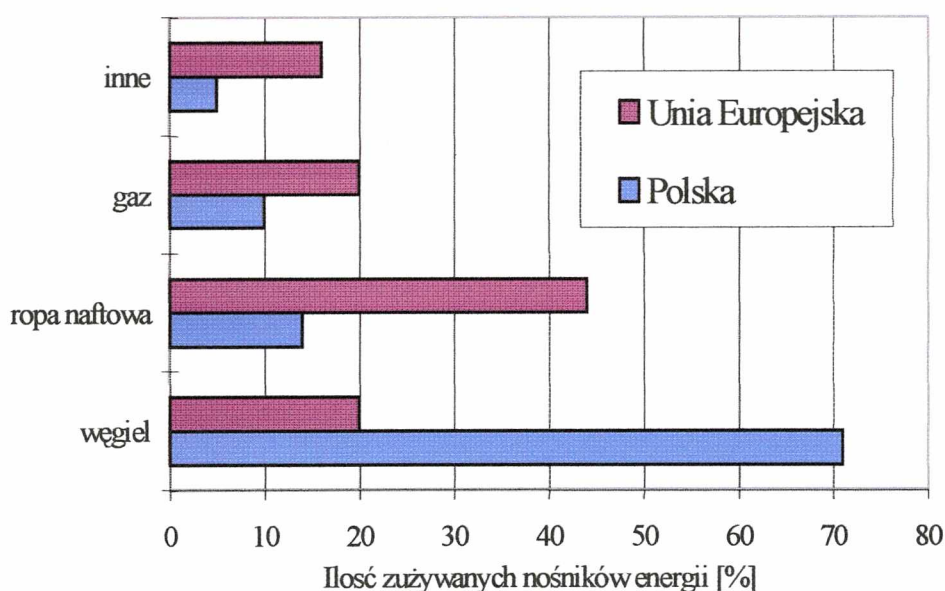
Podział na sektory	1990	1991	1992	1993	1994	1995
	w tysiącach Mg					
Ogółem	3210	2995	2820	2725	2805	2337
Energia zawodowa	1570	1480	1310	1290	1270	1223
Energia przemysłowa	500	430	420	400	375	384
Technologie przemysłowe	270	235	250	235	200	200
Inne źródła stacjonarne ^{b)}	760	780	750	750	710	509
Źródła mobilne	110	90	50	50	50	21 ^{c)}

^{a)} Dane szacunkowe wyliczone na podstawie zużycia paliw i wskaźników technologicznych,

^{b)} Kotłownie lokalne, paleniska domowe, warsztaty rzemieślnicze, rolnictwo i inne,

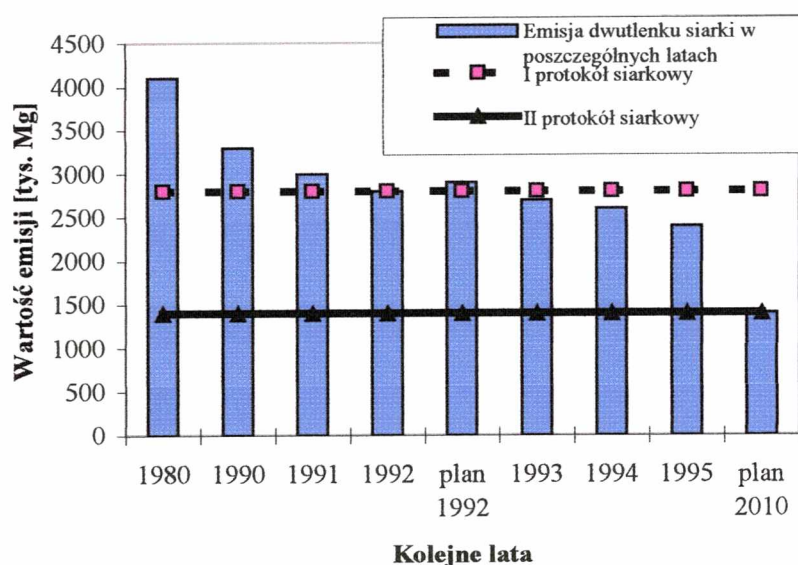
^{c)} Do wyliczeń zastosowano nowe wskaźniki emisji.

Od roku 1990 obserwujemy systematyczny spadek emisji SO₂ tylko w roku 1995 zaobserwowano wzrost o 9 tys. Mg rocznie emisji z sektora energii przemysłowej. Strukturę zużycia paliw w Polsce i w Unii europejskiej przedstawiono na rysunku (2.1)



Rys. 2.1. Struktura zużycia nośników energii pierwotnej w Polsce i w Unii Europejskiej [7].

Jak widać na wyżej zaprezentowanym wykresie głównym paliwem w Polsce jest węgiel, a zmiana tego paliwa na inne wiąże się bezpośrednio z zagrożeniem bezpieczeństwa energetycznego państwa, jak i poważnymi kosztami finansowymi i społecznymi. Koszt społeczny, to koszt głównie związany z rekonstrukcją górnictwa[7]. Obecne ceny paliw wskazują również na to, że węgiel powinien pozostać jeszcze głównym nośnikiem energii. Jednak pozostawienie węgla jako nośnika energii wiąże się z podjęciem radykalnych działań zmierzających do redukcji związków siarki poprzez stosowanie różnorodnych metod odsiarczania spalin, a także poszukiwania i stosowania nowych sorbentów. W świetle podpisanych protokołów międzynarodowych Polska zobowiązała się do redukcji wielkości emisji dwutlenku siarki do 1400 tys. Mg w roku 2010. Ilustrację graficzną zobowiązań przedstawiono na rysunku (2.2).



Rys. 2.2. Zmiany emisji SO_2 w Polsce w porównaniu z wymogami I i II Protokołu siarkowego[6].

Przyjęty program ograniczania emisji dwutlenku siarki do roku 2010 zakłada redukcję dwutlenku siarki z energetyki zawodowej do poziomu 700 tys. Mg na rok. Program ten zakłada budowę nowych instalacji odsiarczania spalin, jednak obserwując obecne efekty stwierdzić należy, że uzyskanie zamierzonych efektów będzie bardzo trudne do zrealizowania.

2.3 SUCHE METODY ODSIARCZANIA SPALIN ORAZ STOSOWANE SORBENTY

Opracowano wiele metod ograniczania emisji związków siarki dla potrzeb przemysłu, jednak obecnie spośród nich tylko niektóre znalazły zastosowanie praktyczne [8, 9, 10, 11, 12]. Należą do nich metody wapniowe, które polegają na trwałym związaniu dwutlenku siarki ze spalin za pomocą związków wapnia. Ze względu na sposób podania sorbentu do komory spalania oraz odebrania produktu odsiarczania wśród obecnych metod można wyróżnić suche wraz z odsiarczaniem w kotłach fluidalnych, półsuche oraz mokre. W niniejszej pracy omówione zostaną tylko metody suche ze względu na charakter analizowanego zagadnienia.

Badania nad suchymi metodami odsiarczania spalin bardzo intensywnie prowadzone były w latach sześćdziesiątych [8]. Powodem zmniejszenia zainteresowania tymi metodami było uzyskiwanie niskich efektów odsiarczania w skali technicznej, z reguły nie uzyskiwano większych skuteczności odsiarczania niż 30 - 40%. Powrót do metod suchych nastąpił wraz z wprowadzeniem palników niskoemisyjnych, których zadaniem było obniżenie emisji tlenków azotu poprzez zmniejszenie temperatury w komorze spalania. Obniżenie temperatury pozwala nie tylko ograniczyć NO_x o około 40-50 %, ale także stwarza korzystne warunki dla dodanych suchych addytywów, które pozwalają na zwiększenie efektywności odsiarczania spalin. Obecnie uzyskiwane skuteczności odsiarczania spalin przy zastosowaniu suchych metod wynoszą około 50% przy Ca/S równym około 3 i istnieją realne szanse osiągnięcia znacznie lepszych efektów.

Do metod suchych należy zaliczyć metody polegające na bezpośrednim wdmuchnięciu sorbentu do komory paleniskowej, na mieszanii sorbentu z paliwem przed podaniem do kotła. Opracowano wiele patentów dotyczących różnych modyfikacji suchej metody odsiarczania [13, 14]. Twórcami wynalazków dotyczących ograniczenia emisji siarki do atmosfery są między innymi Niemcy [13]. Tematem ich wynalazku jest zmniejszenie emisji siarki do atmosfery z urządzeń kotłowych opalanych węglem brunatnym. Według autorów przed wprowadzeniem węgla do paleniska kotła należy go zmielić z dodatkiem drobno ziarnistego tlenku wapnia jednocześnie prowadząc proces suszenia. Węgiel brunatny i drobno ziarnisty tlenek wapnia dokładnie wymieszane wprowadza się przez palnik do przestrzeni paleniskowej kotła. Dokładne wymieszanie

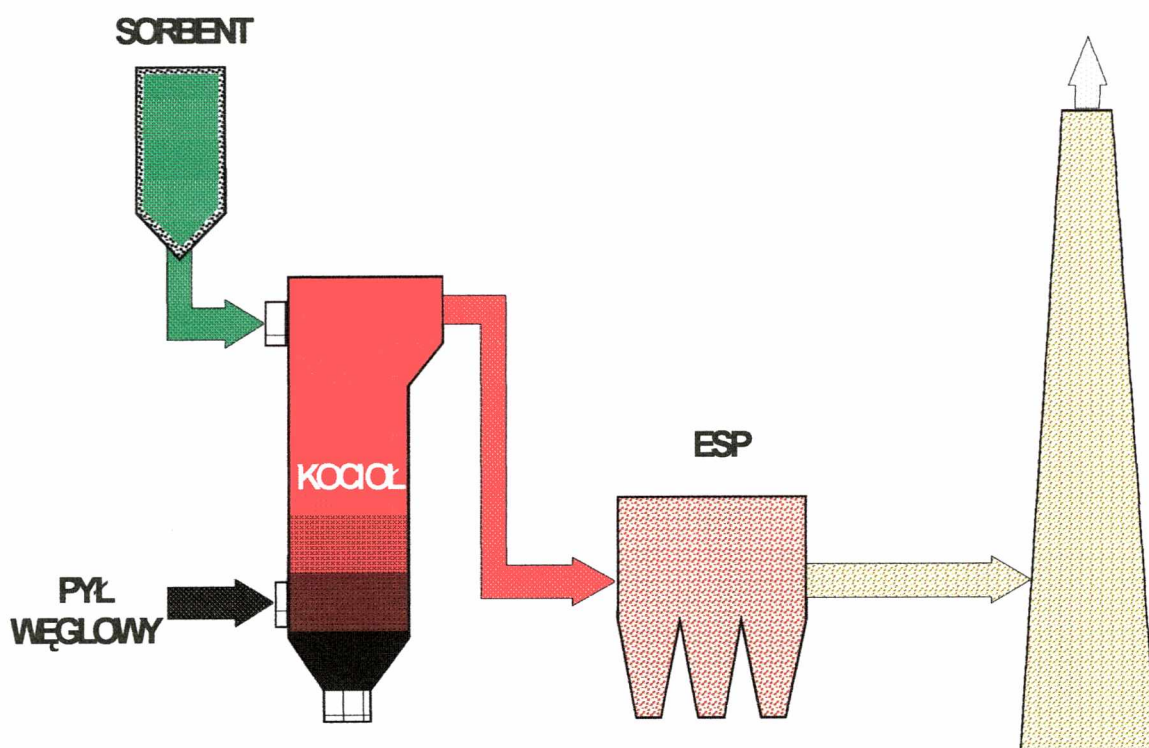
paliwa i sorbentu jest bardzo ważne, ponieważ reakcja pomiędzy tlenkiem wapnia i gazowymi tlenkami siarki (produktami spalania paliwa) jest heterogeniczna i zależna od ciśnienia cząstkowego gazowych składników. Droбноziarnisty tlenek wapnia, zastosowany w celu chemicznego związania tlenków siarki powstających w wyniku spalania węgla brunatnego, pozwala uzyskać jako produkty odsiarczania siarczyny dające się odseparować np.: w postaci suchej w elektrofiltrze, czy też mokrej w skruberze. Jak podają twórcy wynalazku badania przeprowadzone w elektrowniach dużej mocy z kotłami zasilanymi reńskim węglem brunatnym wykazały, iż przy podawaniu CaO zawartość SO₂ emitowanego do atmosfery obniża się proporcjonalnie ze wzrostem stosunku molowego Ca/S.

W Polsce również prowadzone były i są prace badawcze nad redukcją tlenków siarki do atmosfery przy użyciu suchych metod odsiarczania. Przykładem tego jest między innymi patent [14] opisujący podobną metodę dającą bezzakłócenia przebieg procesu spalania, jak również brak jest ubocznych skutków odsiarczania spalin. Chodzi tutaj głównie o próby domieszczenia sorbentu do węgla, które dają pozytywne rezultaty tylko dla określonych węgli i sorbentów, ze względu na częste wchodzenie sorbentu w związki ze składnikami mineralnymi węgla, co powoduje utratę znacznej części sorbentu i prowadzi do powstania nieproduktywnych strat (niskotopliwych eutektyk) i szlakowania kotła. W dodatku niektóre sorbenty (szczególnie najtańsze) jak kamienie wapienne i dolomity są efektywnymi inhibitorami spalania i dodane do węgla poważnie utrudniają zapłon jego cząstek i stabilizację płomienia w komorze.

Wyżej wspomniany polski patent dotyczący obniżenia emisji tlenków siarki polega na doprowadzeniu sorbentu do komory spalania za pomocą strumienia spalin oczyszczonych z pyłów spalin, powietrza lub pary wodnej. Według opisu patentowego cząstki sorbentu w czasie spalania węgla znajdują się w strefie beztlenowej i reakcje tlenków siarki z sorbentem zachodzą jednocześnie z utworzeniem termicznie trwałych siarczków CaS i MgS, a nietrwałych CaSO₄ i MgSO₄. Rozszerza to zakres reakcji do znacznie wyższych temperatur i zapobiega blokowaniu por. W rezultacie z uwagi na inny przebieg reakcji chemicznej otrzymujemy :

- lepszą strukturę sorbentu,
- optymalne jego rozmieszczenie w komorze spalania,
- zwiększenie wykorzystania sorbentu bez zakłócenia pracy palników i kotła.

Najbardziej jednak rozpowszechnioną wśród metod suchych odsiarczania spalin jest metoda nazywana (Furnace Sorbent Injection - FSI). Polega ona na wdmuchiwaniu sorbentu do komory spalania kotła w obszar optymalnych temperatur umożliwiających szybkie zajście procesu odsiarczania spalin [15,16,17]. Metoda sucha odsiarczania spalin jest metodą szczególnie nadającą się do modernizacji kotłów istniejących, ale także może być stosowana z dużym powodzeniem dla kotłów nowo budowanych. Jednak warunkiem stosowania tej metody dla obiektów nowo budowanych jest poprawa skuteczności odsiarczania spalin do około 80%. Ponadto metoda ta może być stosowana wszędzie tam, gdzie występują ograniczenia powierzchni zabudowy, gdyż zabudowa instalacji do suchego odsiarczania wymaga niewiele miejsca. Jest to metoda o najmniejszych nakładach finansowych, a prowadzenie procesu odsiarczania spalin jest niezwykle proste. Istotę działania suchej metody odsiarczania spalin przedstawiono na rysunku 2.3



Rys. 2.3. Schemat suchej metody odsiarczania spalin

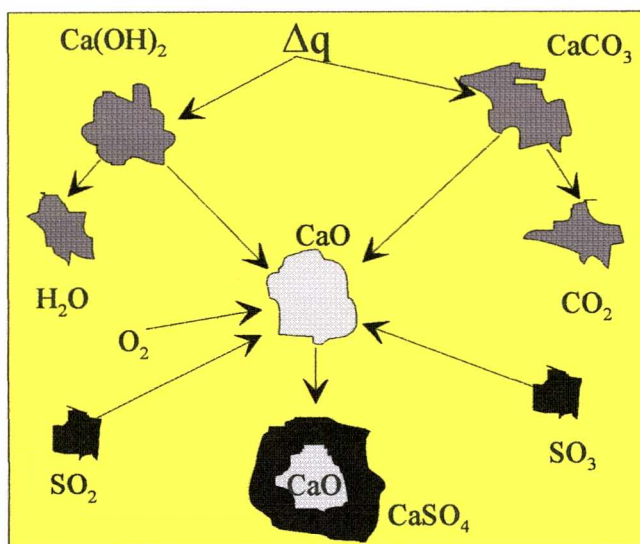
Sorbent do komory paleniskowej podawany jest za pomocą transportu pneumatycznego ze zbiorników przykotłowych przy użyciu dmuchaw transportowych.

Jako sorbent w suchej metodzie FSI może być stosowany zmielony kamień wapienny, tlenek wapnia, wapno hydratyzowane, dolomity lub inne związki alkaliczne.

Sorbent wprowadza się do komory spalania w ilości odpowiadającej zawartości siarki w paliwie w taki sposób, by ilość ta była co najmniej równoważna ilości siarki w stosunku molowym zgodnym z równaniem reakcji, lecz praktycznie wyższa niż ilość wymagana do reakcji. Pomimo tego, że globalna reakcja kalcynacji i wiązania siarki termodynamicznie jest korzystna, to procesy te nie zachodzą stechiometrycznie. Zwykle stopień przereagowania wapnia do anhydrytu nie jest większy niż 30%, co pociąga za sobą stosowanie większych nadmiarów sorbent

2.3.1 Procesy zachodzące w metodzie FSI odsiarczania spalin przy użyciu węgla i wodorotlenku wapnia

Węglan wapnia CaCO_3 wprowadzony do komory rozpada się na tlenek wapnia CaO i dwutlenek węgla CO_2 . Tlenek wapnia lub jego część ulega reakcji z dwutlenkiem siarki SO_2 , tworząc najpierw siarczyn, a następnie po utlenieniu siarczan wapnia. Natomiast wprowadzony do komory hydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ulega dehydratacji rozpadając się na tlenek wapnia i wodę, a następnie reaguje z dwutlenkiem siarki. Powyższe reakcje obrazuje rysunek (2.4)[18].



Rys. 2.4. Schemat wiązania siarki [18].

W wyniku krótkiego czasu przebywania ziaren sorbentu w komorze spalania, tylko część tlenku wapnia ma czas przereagować z dwutlenkiem siarki w temperaturze

optymalnej dla zachodzenia reakcji i dlatego gazy spalinowe unoszące tlenek wapnia zawierające także pozostałości z procesu spalania i niezaabsorbowany dwutlenek siarki opuszczają komorę spalania.

Proces odsiarczania realizowany metodą suchą przy wykorzystaniu węglanu wapnia hydratu lub dolomitu można opisać następującymi, głównymi reakcjami chemicznymi [8, 19, 20, 21, 22]:

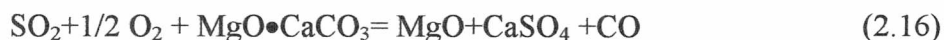
kalcynacja



dehydratacja



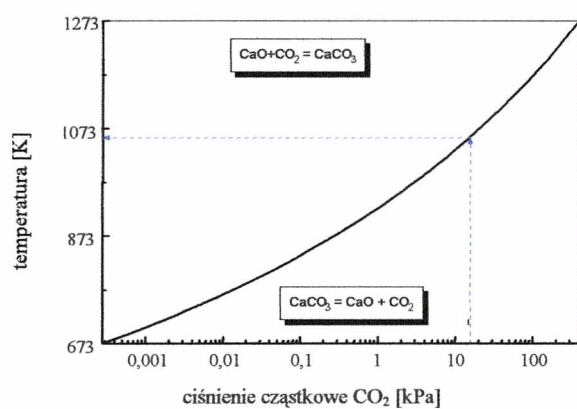
wiązanie SO₂



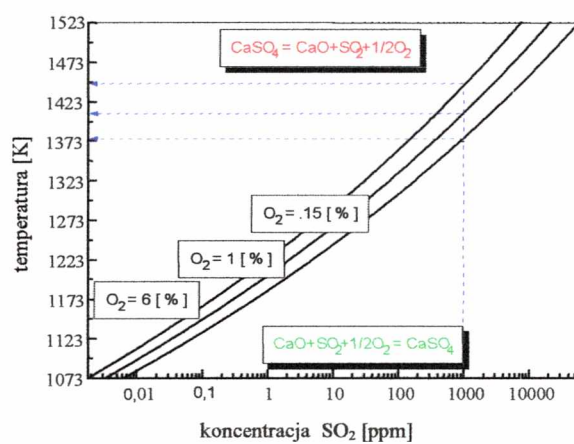
wiązanie SO₃



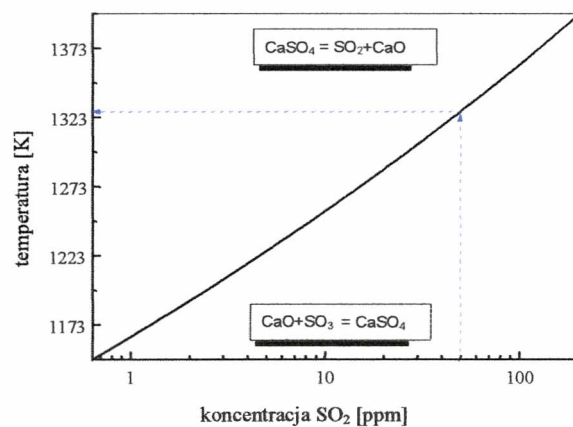
Na kolejnych rysunkach przedstawiono wykresy równowagi dla procesu kalcynacji, wiązania SO₂ oraz wiązania SO₃ [24]. Proces kalcynacji zobrazowano na rysunku (2.5), z którego wynika, że przy 15% koncentracji CO₂ temperatura równowagi procesu kalcynacji wynosi 1053 K. W przypadku wiązania dwutlenku siarki temperatura równowagi zależy także od koncentracji tlenu i zawartości SO₂ w spalinach. Dla koncentracji O₂ między 0,15% - 6% przy zawartości SO₂ w spalinach na poziomie 1000 ppm temperatury równowagi mieszczą się w zakresie od 1373 K, do 1443 K.



Rys. 2.5. Wykres równowagi dla reakcji kalcynacji CaCO_3 [24].



Rys. 2.6. Wykres równowagi dla reakcji (2.15) [24].



Rys. 2.7. Wykres równowagi dla reakcji (2.17) [24].

Natomiast przy koncentracji SO_3 na poziomie około 50 ppm temperatura równowagi reakcji wiązania wynosi 1333 K [24].

Na podstawie prac [25 - 30], w których zaprezentowano badania różnych kamieni wapiennych stwierdzić należy, iż zdolność do sorpcji siarki przez różne węglany wapnia jest różna i zależy od wielu czynników, wśród których wskazać należy: wiek geologiczny, zawartości Ca w węglanie wapnia, rodzaj i ilości zanieczyszczeń, a także od metody określania reaktywności sorbentu, a tym samym określaniu przydatności badanych kamieni wapiennych do procesu odsiarczania spalin.

Wśród zanieczyszczeń wchodzących w skład sorbentów należy wyróżnić takie związki jak SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O , SrO , oraz P_2O_5 , czasami nawet elementy Cl i Fe [16]. Stąd pomiędzy dolomitami oraz kamieniami wapiennymi istnieją duże różnice w zdolności do sorpcji siarki. Dodatki sodu, potasu chlorowców powodują, że sorbenty stają się bardziej reaktywne. W tablicy (2.3) przedstawiono dodatki do węglanu wapnia, tlenku wapnia oraz dolomitu zwiększające zdolność sorpcji SO_2 , wyniki pochodzą z badań laboratoryjnych [23].

Tablica 2.3. Dodatki wzmacniające sorpcję [23]

DODATEK	REZULTATY
NaCl	Wzrost sorpcji; jako katalizator przy spalaniu fluidalnym obniża zawartość węgla w popiele lotnym .
NaCl, KCl, Na_2SO_4 , CaCl_2 lub Na_2SiO_3	Wzrost sorpcji (przy 2% związku w CaO), NaCl i KCl są bardziej efektywne, Na_2SiO_3 jest najmniej efektywny.
CaCl_2 lub MgCl_2	Efektywniejszy niż NaCl (w FBC)
Na_2CO_3 lub CaCl_2	1.5 mol % Na_2CO_3 lub 2.2 mol % CaCl_2 dają 50 % obniżenie Ca/S wymagane przy utrzymania emisji SO_2 na poziomie 700 ppm w kotle fluidalnym.
Fe_2O_3	Podwójny wzrost szybkości sorpcji CaO przy 4 % Fe_2O_3 w CaO.
Wodny r-r FeSO_3 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_3)_2$ i $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Podwójny wzrost szybkości sorpcji przy CaCO_3 , 1 % Fe na CaCO_3 .
Powłoka Fe_2O_3 , z rozkładu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na dolomit	Wzrost zasiarczenia przy zawartości dolomitu 65 %.
Wodny r-r koloidalny SiO_2 (Ludox) jak spoiwo w kamieniu wapiennym	Podwójny wzrost szybkości sorpcji przy kamieniu wapiennym.
Koksik (54.7 % SiO_2 , 21.0 % Fe_2O_3 , 15.5 % Al_2O_3)	Potrójny wzrost szybkości sorpcji przy CaCO_3 , stosunek wagowy CaCO_3 do popiołu lotnego 1:1.

Biorąc pod uwagę zdolność do wiązania siarki, a mianowicie wskaźnik reaktywności i sorpcji bezwzględnej, sorbenty można podzielić w sposób przedstawiony w tablicy 2.4.[31]:

Tablica 2.4. Skala reaktywności sorbentów [31].

Ocena wapienia	RI	CI
znakomity	< 2,5	> 120
bardzo dobry	2,5 – 3,0	100 -120
dobry	3,0 – 4,0	80 - 100
dostateczny	4,0 – 5,0	60 - 80
niskiej jakości	> 5,0	< 60

Wskaźnik sorpcji bezwzględnej i reaktywności można oznaczać na podstawie testu opracowanego przez Ahlstrom Pyropower [31]. Sorbentem do analizy chemicznej i testu reaktywności jest frakcja o uziarnieniu od 0,125 mm do 0,250 mm. Próbkę poddaje się kalcynowaniu w temperaturze 1123 K przez 30 minut, a następnie skalcynowaną próbkę poddaje się zasiarczaniu. W chemicznej analizie określa się zawartości pierwiastków wapnia, węgla, magnezu i siarki przed testem oraz zawartość siarki po teście zasiarczania próbki. Stosunek molowy Ca/S, który uwzględnia zawartość Ca przed testem i zawartość siarki po teście nazywany jest wskaźnikiem reaktywności RI. Inną postacią jest wskaźnik sorpcji bezwzględnej CI, zdefiniowany jako ilość siarki w gramach, zaabsorbowanej przez kilogram testowanego sorbentu. Wskaźnik reaktywności RI jest wartością charakterystyczną danego sorbentu.

O efektach odsiarczania poza wskaźnikami reaktywności i sorpcji bezwzględnej decydują ponadto takie czynniki jak:

- granulacja sorbentu,
- powierzchnia właściwa sorbentu,
- zawartość składnika czynnego,
- ilość dozowanego sorbentu (stosunek molowy Ca/S),
- czas pobytu (kontaktu) sorbentu za spalinami w komorze spalania,
- jednorodność wymieszania sorbentu ze spalinami [16].

Najłatwiejszym sposobem modyfikacji sorbentu może być mikronizacja [22, 32, 33, 34]. Powodzenie w stosowaniu suchych metod odsiarczania spalin w istotny sposób

zależy zarówno od procesu przygotowania sorbentów oraz ich stanu przed wprowadzeniem do komory paleniskowej, jak również od procesu tzw. "termicznej obróbki" sorbentu w samej komorze paleniskowej. Jeżeli jako sorbentów użyjemy mączki wapiennej lub wodorotlenku wapnia, natychmiast po wprowadzeniu ziaren do komory paleniskowej przebiegnie reakcja kalcynacji lub dehydratacji, zgodnie z powyższymi równaniami.

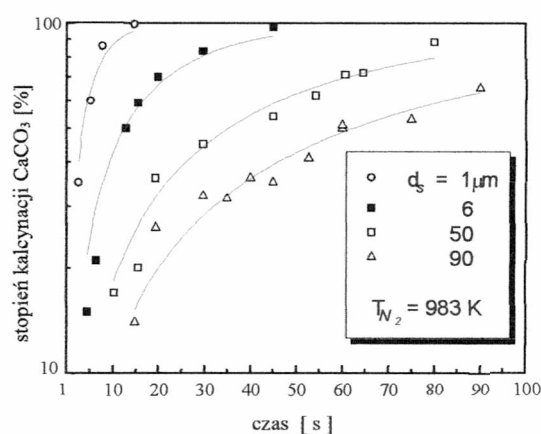
Reakcja związków siarki (H_2S , COS , SO_2 , SO_3) z CaCO_3 lub CaO w znacznej części jest determinowana przez kinetykę procesu kalcynacji. Efektywny czas pobytu ziaren w obszarze tworzenia się CaO i reakcji z SO_2 zależy także od szybkości termicznej dekompozycji CaCO_3 . Powszechnie uważa się, że trzy podstawowe procesy oraz ich kombinacje decydują o szybkości przebiegu procesu kalcynacji:

- wymiana masy (dyfuzja CO_2),
- wymiana ciepła (szybkość nagrzewania ziarna),
- reakcja chemiczna.

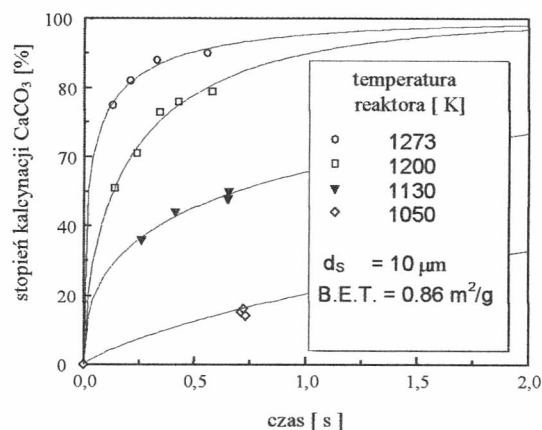
Kinetyka procesu kalcynacji ma wpływ na reaktywność CaO poprzez wpływ na wielkość ziarna oraz jego powierzchnię właściwą. Szczególnie istotnym jest wzrost tej powierzchni w procesie kalcynacji. Innym czynnikiem mającym wpływ na przebieg procesu kalcynacji oraz wielkość powierzchni właściwej osiąganą po jego zakończeniu mają warunki przepływu i koncentracja ziaren sorbentu.

Na podstawie licznych badań doświadczalnych można stwierdzić, że w przypadku sorbentów na bazie CaCO_3 , stosowanych w suchych metodach wdmuchiwania drobnych ziaren do komór paleniskowych, dominującym w procesie kalcynacji będzie reakcja chemiczna. Szczególnie dominująca rola kinetyki reakcji chemicznej będzie objawiała się w przypadku bardzo drobnych ziaren równomiernie zdyspergowanych w strumieniu gazu tak, aby wyeliminować ograniczenia intraziarnowej dyfuzji CO_2 opuszczającego indywidualne ziarna. Potwierdzeniem powyższych tez są wyniki badań prezentowane na rysunkach (2.5) i (2.6) [24]. Na rysunku (2.7) [24] przedstawiono zmiany stopnia kalcynacji ziaren CaCO_3 o różnych rozmiarach w czasie. Podczas tych pomiarów ziarna CaCO_3 spoczywały i tworzyły nieruchomą warstwę filtrowaną azotem z prędkością 9 m/s. Warstwa utworzona była tak, aby uzyskać obciążenie masowe poprzecznego przekroju reaktora równe 7 mg/cm^2 . Wyraźnie widoczny jest wzrost szybkości kalcynacji ze zmniejszeniem rozmiaru ziaren CaCO_3 .

Powoduje to, że np. ziarna o rozmiarach około $1\text{ }\mu\text{m}$ w tych warunkach kalcynują w 100% w czasie $< 20\text{ s}$, podczas gdy ziarna o średnicy $90\text{ }\mu\text{m}$ po czasie 90 s skalcynowały dopiero niewiele ponad 60%. Rysunek 6 prezentuje także zmiany w czasie stopnia kalcynacji, tym razem ziaren o średnicy $10\text{ }\mu\text{m}$ o wyjściowym B.E.T= $0,86\text{ m}^2/\text{g}$, unoszonych w strumieniu przepływającego azotu. Pomiary kalcynacji zdyspergowanych ziaren CaCO_3 przeprowadzono w wyższych niż poprzednio temperaturach, dochodzących do 1273 K . Wzrost temperatury oraz wyeliminowanie ewentualnych ograniczeń w zewnętrznej dyfuzji CO_2 spowodowało gwałtowny przyrost szybkości kalcynacji. W temperaturze 1273 K , 90 - procentowy stopień kalcynacji osiągnięto w czasie nieco przekraczającym $0,5\text{ s}$, a więc co najmniej o rząd wielkości mniejszej niż w temperaturze 983 K i zagęszczonym ośrodku sąsiednich ziaren. Takie wartości czasu pobytu ziaren CaCO_3 oraz CaO dają realne perspektywy ich wykorzystania w reakcji ze związkami siarki podczas wspólnego przepływu w granicach komory paleniskowej kotła pyłowego [25].

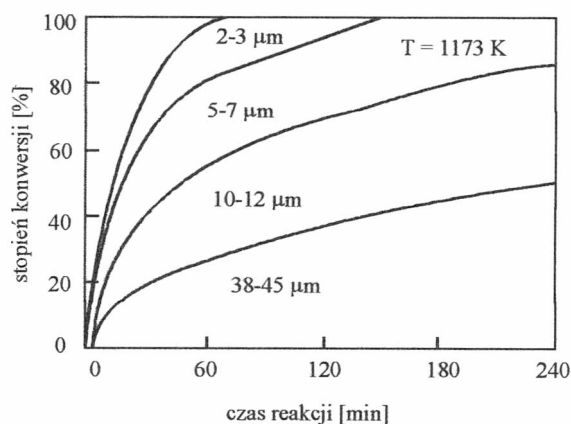


Rys. 2.8. Szybkość kalcynacji CaCO_3 w zależności od rozmiaru ziaren. Temperatura otoczenia = 983 K , prędkość gazu (azot) = 9 m/s , koncentracja ziaren w warstwie nieruchomej = 7 mg/cm^2 [25]



Rys. 2.9. Zmiany w czasie stopnia kalcynacji ziaren CaCO_3 (o średnicy $d_s=10\ \mu\text{m}$ i wyjściowej powierzchni właściwej $\text{B.E.T} = 0.86\ \text{m}^2/\text{g}$) unoszonych w strumienia azotu w reaktorze pracującym w różnej temperaturze [25]

Badania stopnia konwersji kamieni wapiennych o różnym stopniu uziarnienia wykazują, iż sorbenty o średnicy ziaren na poziomie $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ wykazują stu procentową konwersję już po 60 minutach natomiast grubsze sorbenty o średnicach ziaren około $38\text{--}45\ \mu\text{m}$ po czasie 60 minut uzyskują zaledwie niewiele ponad 20 procentowy stopień konwersji, a uzyskiwana wartość maksymalna nie przekracza 60 %. Wyniki te zilustrowane są na rysunku (2.10) [22].



Rys. 2.10. Wpływ rozmiaru ziaren sorbentu na stopień konwersji [22].

2.3.2 Sorbenty nowej generacji

Inną bardziej zaawansowaną technologicznie formą modyfikacji sorbentów jest aktywacja popiołów lotnych po suchym odsiarczaniu oraz po fluidalnym spalaniu. Odpad fluidalny oraz popiół po suchym odsiarczaniu zawierają nieprzereagowane związki wapnia w postaci CaO wolnego, CaCO_3 , 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 wapniowe, ettryngit, monosiarczanogliniany wapniowe oraz fazy CSH [35, 36]. Liczne badania [37 - 42] wskazują na to, że zastosowanie lotnych popiołów z kotłów po suchym odsiarczaniu spalin do produkcji sorbentów jest wielce uzasadnione. Badania laboratoryjne wskaźnika reaktywności i sorpcji bezwzględnej minerałów wapna powstałych w wyniku fluidalnego spalania, jak i suchego odsiarczania wykazują podwyższoną zdolność na zasiarczanie się [23, 44]. Badania te wykazały, że np. ettryngit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$) ulega konwersji w 95% po 24 godzinach, a kamień wapienny maksymalnie 70% w ciągu 60 dni. Dalsze badania ettrygitu pokazały, iż ettryngit posiada również znakomity wskaźnik reaktywności RI i wynosi on 1,21[mol/mol], a wskaźnik sorpcji bezwzględnej CI 77,8 [g/kg] [62]. Ponadto inne związki krzemianowo-wapniowe jak i również glinianowo wapniowe wykazują wyższą reaktywność na sorpcję dwutlenku siarki. Na podstawie wielu badań laboratoryjnych autorzy pracy [23] wykonali zestawienie różnych związków posiadających zdolności sorpcyjne w stosunku do SO_2 , i mogących wchodzić w skład sorbentów modyfikowanych.

Tablica 2.5. Zestawienie związków posiadających zdolność wiązania siarki [23].

Proste tlenki		Złożone CaO	
Na ₂ O	MgO	3CaO·Al ₂ O ₃	
CaO	Mn ₃ O ₄	3CaO·Al ₂ O ₃ + 7 % Na ₂ O	
SrO	CaO	3CaO·Al ₂ O ₃ + 1.1 % Na ₂ O	
BaO	NiO	3CaO·(SiO ₂ Al ₂ O ₃) _{1/2} +	
La ₂ O ₃	ZnO	14.6 % Na ₂ O	
	Ce ₂ O ₃	3CaO·(SiO ₂ Al ₂ O ₃) _{1/2} +	
	ThO ₂	0.5 %Na ₂ O	
	Bi ₂ O ₃	3CaO·SiO ₂ + 3 % Na ₂ O	
	Y ₂ O ₃	85 % CaO = 10 % SiO ₂ +	
Tytanowce		5 % Na ₂ O	
Li ₂ TiO ₃	PbTiO ₃	CaO + cement portlandzki	
CaTiO ₃		(typ I)	
SrTiO ₃		CaO + cement gliniano	
BaTiO ₃		wapniowy (Atlas Refcon)	
Gliniany		Cement gliniano wapniowy	
Li ₂ Al ₂ O ₄ (Li ₂ O·Al ₂ O ₃)		(Atlas Refcon)	
Ca ₃ Al ₂ O ₆ (3CaO·Al ₂ O ₃)		Cement gliniano wapniowy	
SrAl ₂ O ₄ (SrO·Al ₂ O ₃)		(Atlas Lemnite)	
BaAl ₂ O ₄ (BaO·Al ₂ O ₃)		Cement gliniano wapniowy	
Ferryty		(Lonestar Fondu)	
BaFe ₁₂ O ₁₉		Inne materiały	
SrFe ₁₂ O ₁₉		CaO ₃	3CaO·SiO ₂
Warunki:		BaCO ₃	
TG, temperatura 1143 – 1173 K		CaSiO ₃	
ciśnienie atmosferyczne,		BaSiO ₃	
94.9 % N ₂ + 5 % O ₂ + 0.1 % SO ₂ .		BaZrO ₃	

Ponadto w tablicy (2.6) zaprezentowano zestawienie związków, które mogą pełnić rolę sorbentów.

Tablica. 2.6 Możliwe do stosowania nowe sorbenty [23].

SORBENT	EFEKTY
CaO (przekalcynowany kamień wapienny)	Dwa razy reaktywniejszy kamień wapienny
β -Ca ₂ SiO ₄	Wyższa reaktywność niż CaO
CaSiO ₃ (proszek z płyty pilśniowej)	Dwa razy wyższa skuteczność niż CaO
CaSiO ₃ i popiół lotny (równo wagowo)	Wyższa reaktywność niż CaO
BaTiO ₃ lub CaTiO ₃	Większa reaktywność niż kamienia wapiennego
Cement CaAl ₂ O ₄ zawierający tlenki Fe, Si, Ti	Większa reaktywność niż kamienia wapiennego
Cement CaAl ₂ O ₄ i popiół lotny (równo wagowo)	Trzy razy reaktywniejszy od samego cementu CaAl ₂ O ₃
Na ₂ O in α -Al ₂ O ₃ K ₂ O in α -Al ₂ O ₃	Wysoka reaktywność, Na ₂ O zapewnia najlepszą reaktywność
BaO in Al ₂ O ₃	N ₂ O, K ₂ O analogicznie
CaO in Al ₂ O ₃ przy wodnym Ca(NO ₂) ₂ i kalcynacji	Wysoka reaktywność, >80% z porami > 0.2 μ m.
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ogniotrwały	Wysoka reaktywność w kotle fluidalnym
CuO on Al ₂ O ₃ support	Wysoka reaktywność w kotle fluidalnym
CaO z SiO ₂ i Fe ₂ O ₃	Doskonałe zasiarczenie sorbentu w kotle fluidalnym
Chemicznie ulepszony kamień wapienny	do 2.8 razy reaktywniejszy kamień wapienny (w TG z węglem), do 3 razy reaktywniejszy kamień wapienny we fluidalnym spalaniu

W wielu pracach podano receptury sporządzania mieszanek wodorotlenkowo-wapniowo-popiołowych, jak również zaprezentowano badania laboratoryjne z tymi mieszanekami. Jednak do przygotowania takiego sorbentu niezbędny czas wynosiłby około dwie doby, co przekreśla możliwości używania takiego sorbentu w warunkach przemysłowych [37, 41, 45, 46]. Niemniej jednak badania laboratoryjne stopnia konwersji sorbentów przygotowanych na bazie popiołów lotnych z dodatkiem Ca(OH)₂ wykazały, że przygotowany sorbent był o około 80% bardziej reaktywny niż użyty tlenek wapnia [33, 45]. Decydujący wpływ na wzrost reaktywności miał uwodniony krzemian wapnia, który tracił cząsteczkę wody, a następnie reagował z dwutlenkiem siarki zawartym w spalinach w obecności nadmiaru tlenu. Układ CaO - SiO₂ - H₂O od dawna badany jest ze względu na swoje znaczenie przede wszystkim w chemii budowlanych materiałów wiążących[47, 48]. Faza CSH powstaje w temperaturach nie przekraczających 453 K przy stosunku molowym CaO/SiO₂ od 0,8 do 3 i w zależności

od CaO wykazuje mniejszy lub większy stopień uporządkowania. Zele CSH charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą od 180 nawet do 400 m²/g[49]. Podstawową frakcję stanowią pory o średnicy 100 nm. Znane są liczne wynalazki dotyczące sorbentów i tak na przykład: patent[50] podaje sposób wytwarzania sorbentów modyfikowanych polegający na zmieszaniu popiołu lotnego z substancjami będącymi źródłem glinu i krzemu z wodą, a następnie zmieszaniu z wapnem hydratyzowanym, dolomitem lub węglanem wapnia. W wyniku tego otrzymuje się sorbent w postaci szlamu, który może być stosowany w metodach mokrych bądź półsuchych. W patencie [51] proponuje się sposób wytwarzania sorbentu na bazie aktywnej krzemionki i tlenku wapnia. Źródłem krzemionki ma być tutaj odpad po procesie żelazostopów, który jest mieszany od 5 do 30% z tlenkiem wapnia odpowiednio od 95 do 70%, a następnie poddany hydratacji. Jak podają autorzy sorpcja na SO₂ wzrosła od 20 do 40% w stosunku do wodorotlenku wapnia. Autorzy nie podają jednak stosunku molowego Ca/S jakże ważnego w przypadku suchego odsiarczania ponadto propozycja tak modyfikowanego sorbentu nie pozwala utylizować popiołów po suchym odsiarczaniu i po spalaniu fluidalnym, a koszt wytworzenia takiego sorbentu ze względu na dużą zawartość CaO jest z pewnością dość wysoki.

Z przedstawionego przeglądu literatury wynika że:

- istnieje możliwość poprawy skuteczności w suchych metodach odsiarczania spalin,
- reakcje standardowych sorbentów CaCO₃, Ca(OH)₂ są już dość dobrze rozpoznane, a poprawy skuteczności przy użyciu tych sorbentów w kotłach pyłowych należy szukać w mikronizacji sorbentu lub optymalizacji procesu ich podawania do kotła,
- alternatywą dla ww. sorbentów mogą być sorbenty modyfikowane na bazie popiołów lotnych, dzięki którym będzie można uzyskiwać skuteczności powyżej 65%.
- nie opracowano dotychczas technologii produkcji tanich wysokosprawnych sorbentów, które mogłyby także być sposobem utylizacji popiołu po suchym odsiarczaniu i fluidalnym spalaniu.

3. GŁÓWNE TEZY, CEL I ZAKRES PRACY

1. Istnieje możliwość wytworzenia sorbentu znacznie bardziej reaktywnego, dającego wyższą skuteczność odsiarczania (niż używany standardowo CaCO_3), przy mniejszych stosunkach molowych Ca/S zarówno w kotłach fluidalnych, pyłowych oraz rusztowych. Zakłada się ponadto, że dzięki opracowanemu procesowi w składzie nowego sorbentu znajdować się będą związki bardziej reaktywne takie jak ettryngit, wodorotlenek wapnia oraz faza CSH.

Celem niniejszej pracy jest wytworzenie według własnej koncepcji sorbentów modyfikowanych na bazie popiołów lotnych oraz określenie ich własności sorpcyjnych.

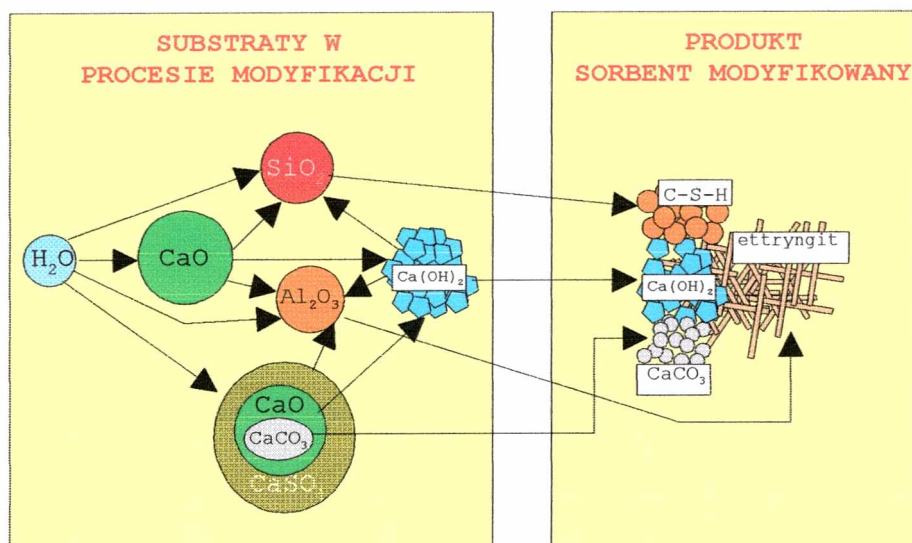
Realizacja celu wymaga wykonania następujących badań:

1. Badania składu chemicznego i uziarnienia sorbentów modyfikowanych.
2. Badania tekstury i morfologii nowopowstałych struktur.
3. Badania na stanowisku laboratoryjnym:
 - stopnia przereagowania,
 - wskaźników reaktywności i sorpcji bezwzględnej.
 - wyznaczenie stałych szybkości reakcji chemicznych wiązania siarki przez sorbenty modyfikowane,
4. Przeprowadzenie testu przemysłowego na instalacji suchego odsiarczania spalin w Elektrowni Turów

W celu uzyskania bazy porównawczej dla wyników z sorbentami modyfikowanymi przeprowadzony również zostanie taki sam cykl badań z węglanami wapnia pochodzącymi z różnych złóż w Polsce.

4. KONCEPCJA WYTWORZENIA SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH

Głównym celem opracowanej technologii produkcji sorbentów modyfikowanych do odsiarczania spalin jest wytworzenie wysokosprawnego sorbentu, który byłby używany w suchej metodzie odsiarczania spalin FSI, zarówno w kotłach pyłowych jak i we fluidalnych. Głównym składnikiem nowo powstałych sorbentów jest popiół lotny z dwóch rodzajów kotłów, a mianowicie z kotła pyłowego pracującego z suchą instalacją odsiarczania spalin oraz z kotła fluidalnego. Modyfikację sorbentu postanowiono poprowadzić w taki sposób, ażeby zgodnie z danymi literaturowymi uzyskać w składzie nowego sorbentu związki gliniano - krzemianowe w tym ettryngit, fazę C-S-H oraz wodorotlenek wapnia, które wykazują znacznie większą reaktywność względem dwutlenku siarki, niż używane do tej pory standardowo związki wapnia. Proces modyfikacji według własnej koncepcji przebiegał będzie w sposób zobrazowany na rysunku (4.1).



Rys.4.1. Model fizyczny procesu modyfikacji. Na powyższym schemacie przedstawiono oddziaływanie substratów w procesie modyfikacji w celu uzyskania sorbentu modyfikowanego w składzie którego znajdować się będą: ettryngit, wodorotlenek wapnia oraz uwodnione krzemiany wapnia.

Opracowana własna koncepcja wytworzenia próbek do badań, a w przyszłości produkcji sorbentów nowej generacji polega na przeprowadzeniu hydratacji popiołów

lotnych. W zależności od zawartości związków wapnia w popiele, popiół mieszany jest dodatkowo z CaO w fazie wstępnej, a następnie zhomogenizowany jest z wodą w czasie około 90 sekund, gdzie następuje uwodnienie związków SiO_2 i Al_2O_3 i wraz z anhydrytem tworzą aluminosulfaty. Tak przygotowana mieszanina podawana jest do reaktora obrotowego w którym odbywa się proces hydratacji trwający około jednej godziny. Produkt otrzymany jest w postaci suchej po zakończeniu procesu. Stąd bardzo istotny wpływ na poprowadzenie procesu modyfikacji ma znajomość zawartości związków kluczowych dla procesu hydratacji, a mianowicie CaO, CaSO_4 , SiO_2 oraz Al_2O_3 . W związku z tym, że składy chemiczne popiołów lotnych różnią się między sobą dość znacznie i w zasadzie nie można mówić o typowym składzie popiołów (nawet wśród popiołów pochodzących z takich samych typów kotłów), przed rozpoczęciem procesu modyfikacji należy każdorazowo przeprowadzić analizę składu chemicznego użytych substratów. Na różnice w składzie chemicznym popiołów lotnych zwracają uwagę autorzy opracowań[54, 55, 56] i tak skład popiołów fluidalnych według opracowania[54] zaprezentowano w tablicy (4.1), natomiast skład popiołów również fluidalnych według autorów niemieckich przedstawia tablica (4.2)

Tablica 4.1. Skład popiołów fluidalnych.

Rodzaj Odpadu	Oznaczony składnik [%]						
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$\text{CaO}_{\text{cał}}$	CaO_w	MgO	SO_3
1	11,16	8,42	5,51	43,53	17,32	0,34	15,75
2	40,6	2,77	4,9	29,17	9,7	0,05	10,33
3	19,87	4,28	5,75	44,23	15,34	0,59	17,71
4	26,74	6,81	17	19,42	4,43	2,75	10,13

1. Kocioł fluidalny z pęcherzykową warstwą fluidalną PFBC, (Kanada), instalacja doświadczalna.
2. Kocioł fluidalny z cyrkulacyjnym paleniskiem atmosferycznym CFB, (Francja), instalacja przemysłowa.
3. Kocioł fluidalny z cyrkulacyjnym paleniskiem atmosferycznym CFB, (Kanada), instalacja przemysłowa.
4. Odpad fluidalny MOABIT - (Berlin), z kotła fluidalnego cyrkulacyjnego atmosferycznego.

Tablica 4.2. Skład niemieckich popiołów fluidalnych.

Rodzaj odpadu	Oznaczony składnik [%]						
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO _{cał}	CaO _w	MgO	SO ₃
1	38,30	8,34	31,10	8,84	0,05	1,63	-
2	42,40	8,13	22,0	10,90	0,50	1,53	-
3	27,40	5,22	17,40	8,72	-	1,31	-
4	32,80	5,24	17,40	16,80	-	1,25	-

1. Kocioł fluidalny z paleniskiem cyrkulacyjnym atmosferycznym Stadwerke Duisburg AG.
2. Kocioł fluidalny z paleniskiem cyrkulacyjnym atmosferycznym VAW Vereinigte Aluminium - Werke.
3. Kocioł fluidalny ze statycznym paleniskiem atmosferycznym, Hann - Braunschweigische Stromversong AG, Lunenburg.
4. Kocioł fluidalny ze statycznym paleniskiem atmosferycznym, Ruhrkohle AG, Essen - Kraftwerk Gneisenau.

Inne badania popiołów według autorów[55] również ukazują znaczne wahania w składzie chemicznym popiołów lotnych, jak i popiołów ze złoża. Wyniki te zaprezentowano w tablicy 4.3.

Tablica 4.3. Zakres zmienności składu chemicznego (5% masowy, forma tlenkowa) wybranych popiołów z palenisk fluidalnych B - złoża, H - popiół lotny)

Popiół CFBC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Suma CaO	SO ₃	Wolny CaO
B min	23,0	5,4	3,0	27,5	14,4	17,6
Max	43,0	7,5	3,2	39,3	22,9	21,8
H min	9,6	4,5	11,6	26,8	14,6	10,4
Max	14,5	7,0	12,7	32,1	16,5	15,5

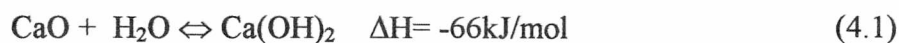
Jak widać, w wyżej zamieszczonych tablicach, zmienności w składzie badanych różnych popiołów fluidalnych są wyraźne. Zawartość SiO₂ waha się w granicach od 9,6 do 42,40, zawartość Al₂O₃ od 4,5 do 31,10, natomiast CaO od 8,84 do 44,23, a CaO wolnego od 0,05 do 21,8. Natomiast popioły z palenisk pyłowych znacznie różnią się od wyżej scharakteryzowanych popiołów fluidalnych, zarówno składem chemicznym jak i fazowym przy czym część popiołu pochodząca z węgla ma skład chemiczny (pierwiastkowy) taki sam jak w każdej innej technologii spalania [55]. Według autorów [56] przebadane popioły lotne z ośmiu polskich elektrowni, pracujących na węglu kamiennym z kotłami pyłowymi, nie wykazały znacznych różnic w składzie chemicznym poza tlenkiem wapnia który był w granicach 3,04%- 10,74%. Reasumując należy stwierdzić na skład popiołu ma wpływ wiele czynników takich jak:

- rodzaj spalanego paliwa: węgiel kamienny, brunatny, łupki bitumiczne czy odpady komunalne. Nawet wśród paliw węglowych skład popiołów lotnych zależy od zawartości części niepalnych, których zawartość waha się w granicach (6,7 - 18,8%). Zmienność ta wynika z różnego pochodzenia węgla: ze związków nieorganicznych zawartych w substancjach nieorganicznych, z której powstał węgiel, z minerałów ilastych rozdrobnionych równomiernie wśród czystej substancji węglowej, itp. [3].
- rodzaj spalania: w kotłach pyłowych, w kotłach fluidalnych - wpływ temperatury procesu.
- rodzaj stosowanego sorbentu,
- stosunku Ca/S, [5]
- stosowanej konstrukcji kotła, sposobu odzuzlania, miejsca wprowadzenia dysz powietrza wtórnego, współczynnika nadmiaru powietrza i innych.

4.1 PROCESY ZACHODZĄCE PODCZAS MODYFIKACJI SORBENTÓW

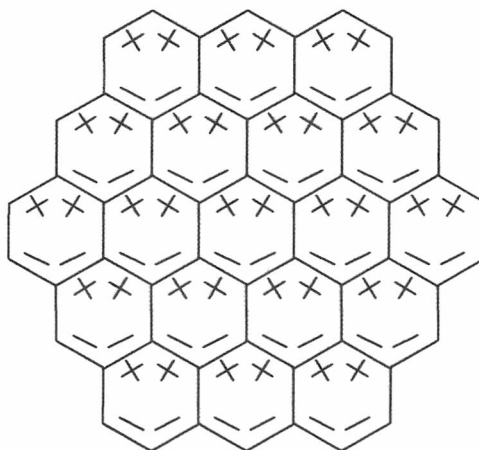
Podczas modyfikacji jednocześnie zachodzi kilka procesów. Jako pierwsze rozpoczynają się równolegle procesy uwadniania krzemianów oraz glinianów, przy czym szybkość uwadniania krzemianów jest znacznie mniejsza niż glinianów [57, 58, 59]. Badania nad hydratacją popiołów lotnych w procesie tworzenia mieszanek popiołowo - cementowych wykazały, że natychmiast po zmieszaniu wody z popiołami faza wodna staje się mieszaniną wodorotlenków i siarczanów wapnia, sodu oraz potasu. Jako pierwsze wytrącają się wodorotlenek wapnia i ettryngit, a następnie faza CSH[54].

Wodorotlenek wapnia powstaje zgodnie z reakcją:



przy czym wydziela się (1160kJ) ciepła na 1 kilogram CaO. Ponadto następuje silne rozdrobnienie cząsteczki CaO wskutek działania wody wnikałej w głąb ziarna, która pod wpływem ciepła przemienia się w parę wodną, a gwałtowny wzrost objętości powoduje wewnętrzne naprężenia rozciągające w ziarnach wapienia powodując silne rozdrobnienie. Na pełne zhydratyzowanie CaO potrzeba teoretycznie 32,13 % wody w

odniesieniu do masy CaO, praktycznie jednak 2 - 3 krotnie więcej. Dalej następuje suszenie proszku kosztem nagromadzonego ciepła. Objętość produktu reakcji hydratacji w porównaniu z objętością tlenku wapniowego zwiększa się $2,5 \div 3,0$ razy. Ze wzrostem temperatury od 20 do 100° C proces hydratacji przyspiesza się 256 razy [60]. Etapem końcowym jest tworzenie się wapna hydratyzowanego Ca(OH)_2 , wskutek przyciągania się różnoimiennie naładowanych obszarów wyodrębnionych kryształów Ca(OH)_2 . Powstałą strukturę przedstawiono na rysunku (4.2).



Rys. 4.2. Schemat wzajemnego przyciągania się poszczególnych kryształów Ca(OH)_2 [60].

Skład mineralny pozwala przewidzieć rodzaj procesów zachodzących podczas modyfikacji, a są to procesy:

- pucolanowe prowadzące do syntezy uwodnionych krzemianów wapniowych $\text{CaO} \bullet \text{SiO}_2 \bullet \text{H}_2\text{O}$,
- syntezy uwodnionych siarczanoglinianów wapniowych (etryngitu) $3\text{CaO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet 3\text{CaSO}_4 \bullet 32\text{H}_2\text{O}$, a później uwodnionego monosulfoglinianu wapniowego $3\text{CaO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 \bullet \text{CaSO}_4 \bullet 12\text{H}_2\text{O}$.

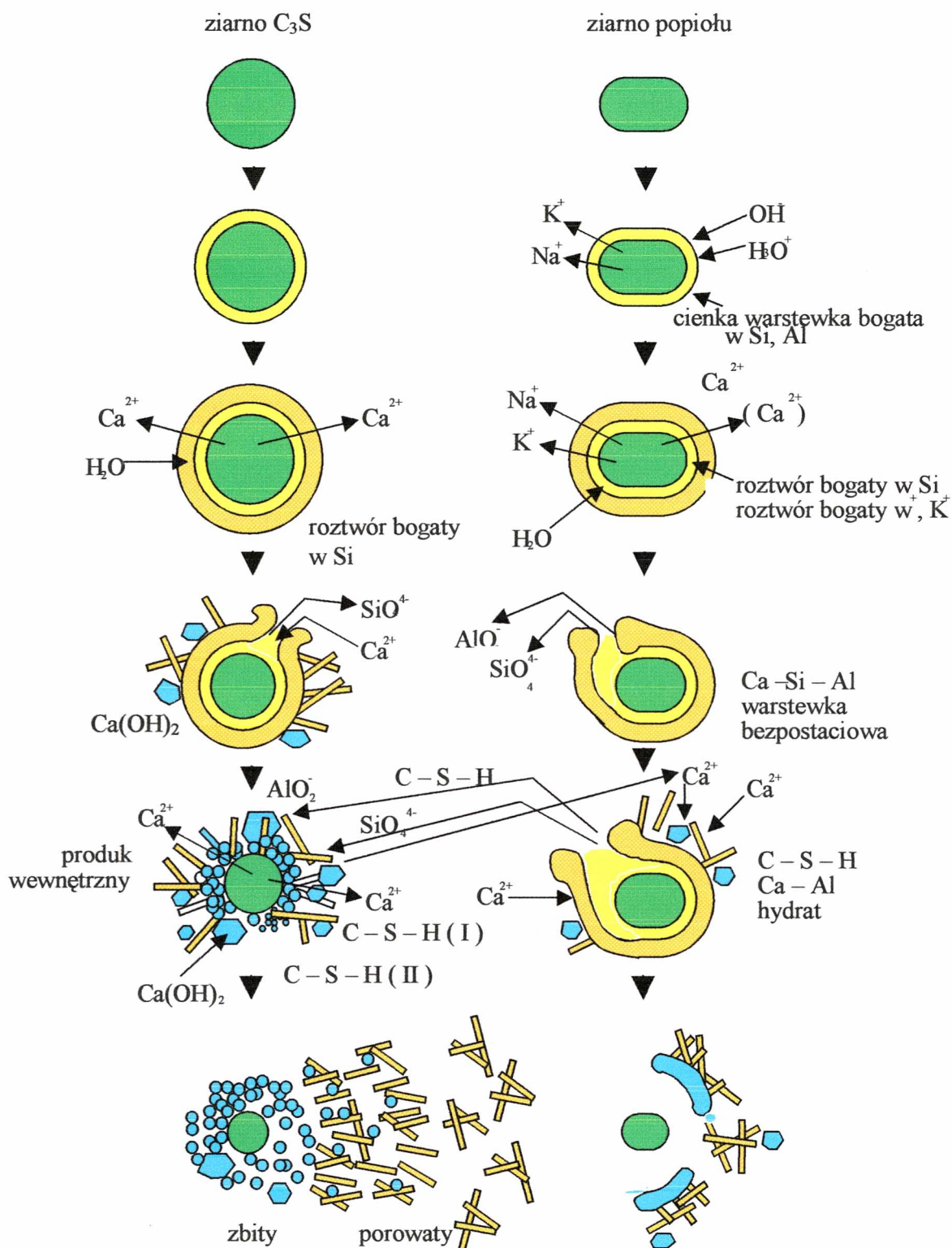
Aktywność pucolanowa odpadów paleniskowych z kotłów fluidalnych jest jednak wyższa od aktywności odpadów z palenisk pyłowo – wirowych. Spowodowane jest to wyższą temperaturą panującą w komorze spalania kotłów pyłowych, która prowadzi do silnego zeszklenia popiołów lotnych.

Składnikiem nadającym popiołom własności pucolanowe jest głównie amorficzna faza glinokrzemianowa będąca produktem dehydratacji minerałów ilastych o zmiennym składzie Si/Al (w zależności od charakteru skały płonnej w węglu) oraz zachowujące jeszcze pierwotną strukturę krystaliczną produkty powstające w wyniku częściowej dehydratacji minerałów ilastych np. illitu, montmorylonitu czy kaolinitu. Źródłem

rozwoju reakcji pucolanowej jest obecność CaO w postaci wolnej, który łatwo ulega uwodnieniu w procesie hydratacji odpadu.

Popioły lotne zawierające reaktywną krzemionkę SiO_2 , tlenek glinu Al_2O_3 oraz siarczany – głównie w postaci anhydrytu, po zarobieniu z wodą wchodzi w reakcje z wodorotlenkiem wapniowym. Aktywna krzemionka z popiołu tworzy uwodnione krzemiany wapniowe. Aktywny tlenek glinu natomiast, tworzy uwodnione gliniany, etryngit ($\text{C}_3\text{AS}_3\text{H}_{32}$), hydrogelenit (C_2ASH_8) i monosiarczanoglinian wapniowy ($\text{C}_3\text{ASH}_{12}$).

Przebieg reakcji pucolanowej został zobrazowany na modelu zbudowanym z ziarna krzemianu trójwapniowego oraz ziarna popiołu i przedstawiony na rysunku 4.3 [54]



Rys. 4.3. Schemat mechanizmu hydratacji w mieszaninie C_3S – popiół[54]. Przebieg reakcji pucolanowej zobrazowano na modelu ziarna krzemianu trójwapniowego (będącego źródłem jonów Ca^{2+} w wyniku jego hydratacji i hydrolizy) oraz ziarna popiołu. W przypadku ziarna popiołu jony wapniowe dostarczane są do roztworu w wyniku rozpuszczania się wodorotlenku wapniowego. Produktem jest faza CSH i portlantyt.

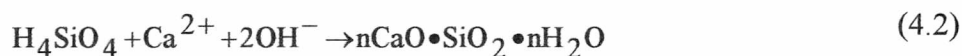
W środowisku wodnym cząsteczka $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ulega hydratacji, a następnie hydrolizie. W wyniku tych procesów związek ten staje się źródłem jonów Ca^{2+} . W przypadku hydratacji popiołów, jony wapniowe Ca^{2+} nie pochodzą z hydrolizy C_3S , lecz są dostarczone do roztworu w wyniku rozpuszczania się wodorotlenku wapniowego.

W obu przypadkach, rodzaj i charakter produktów hydratacji jest prawie identyczny. Różnice pomiędzy prezentowanym modelem a rzeczywistym układem popiołu – woda mają w zasadzie tylko charakter kinetyczny – reakcje z udziałem popiołów przebiegają znacznie wolniej.

Podczas kontaktu ziarna popiołu z wodą obserwuje się przechodzenie do roztworu jonów Na^+ i K^+ występujących w postaci łatwo rozpuszczalnych soli (siarczanów, chlorków) na powierzchni popiołu. W następstwie tych zjawisk powierzchnia ta wzbogaca się w krzem i glin, które tworzą bezpostaciową otoczkę wokół ziarna popiołu. Bardzo ważną rolę decydującą o aktywności popiołów odgrywa również amorficzna faza glinokrzemianowa będąca produktem dehydratacji minerałów ilastych oraz zachowujące nadal pierwotną strukturę krystaliczną częściowo zdehydratyzowane minerały ilaste. Ilość i skład tych faz wpływa zasadniczo na zachowanie się ziaren popiołu w stosunku do wody bogatej w Ca^{2+} i jony alkaliczne.

Jony wapniowe adsorbowane są na powierzchni ziaren popiołu w wyniku czego powstają produkty o składzie uwodnionych krzemianów, glinianów oraz siarczanoglinianów wapniowych.

W efekcie procesów hydratacji i hydrolizy jony glinu i krzemu z bezpostaciowej otoczki na ziarnach popiołu przechodzą również do roztworu i tam łączą się z jonami Ca^{2+} tworząc żel CSH, uwodnione gliniany i glinokrzemiany wapniowe. Zarodki fazy CSH powstają według następującej reakcji:

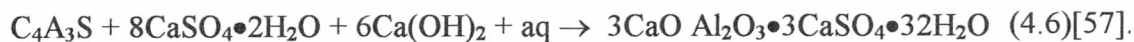
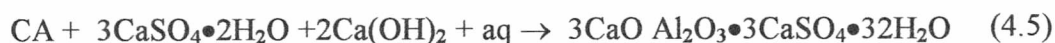


Wzrost zarodków prowadzi do krystalizacji fazy CSH. [54, 57].

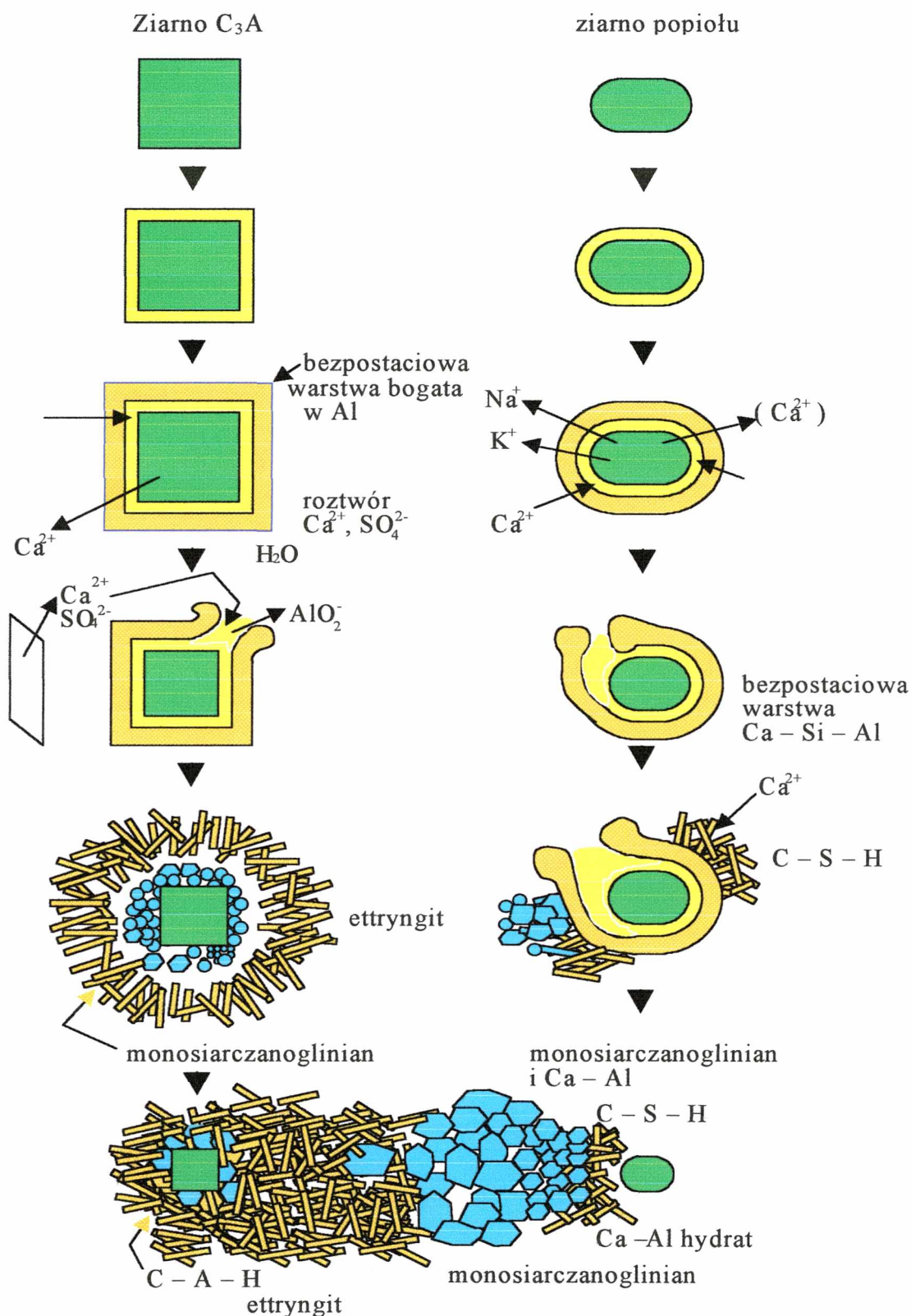
Równolegle z tworzeniem się wodorotlenku wapnia syntezuje się ettryngit ($\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), który powstaje w postaci igieł w wyniku reakcji siarczanu wapniowego z wodnymi roztworami glinianów wapniowych. Działający siarczan glinowy na wodorotlenek wapnia powoduje powstanie ettryngitu według reakcji:



Powstały ettryngit jest fazą stałą, jeżeli stężenie anhydrytu wynosi 0,215 g $\text{CaSO}_4/\text{dm}^3$, a stężenie jonów glinianowych i wapniowych 0,043 g CaO/dm^3 i 0,035 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{dm}^3$. W roztworach mniej stężonych ettryngit rozpuszcza się, przy czym w roztworach wodorotlenku wapnia rozpuszczalność znacznie maleje, a rozkład zostaje zahamowany. Przy stężeniu CaO większym niż 0,15 g/ dm^3 krystalizuje w postaci płytek heksagonalnych w drugą fazę zwaną monosiarczanem o wzorze $\text{C}_3\text{A} \bullet \text{CaSO}_4 \bullet 12 \text{H}_2\text{O}$. Otrzymuje się go wówczas, gdy do roztworu glinianu wapniowego dodany zostanie wodorotlenek wapniowy zawierający gips w takim stężeniu, aby stosunek $\text{CaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ wynosił 1. Gdy jest on większy powstaje także ettryngit, a gdy mniejszy tworzy się roztwór stały C_4AH_{13} . Inne możliwe reakcje powstania ettryngitu przedstawiono poniżej:

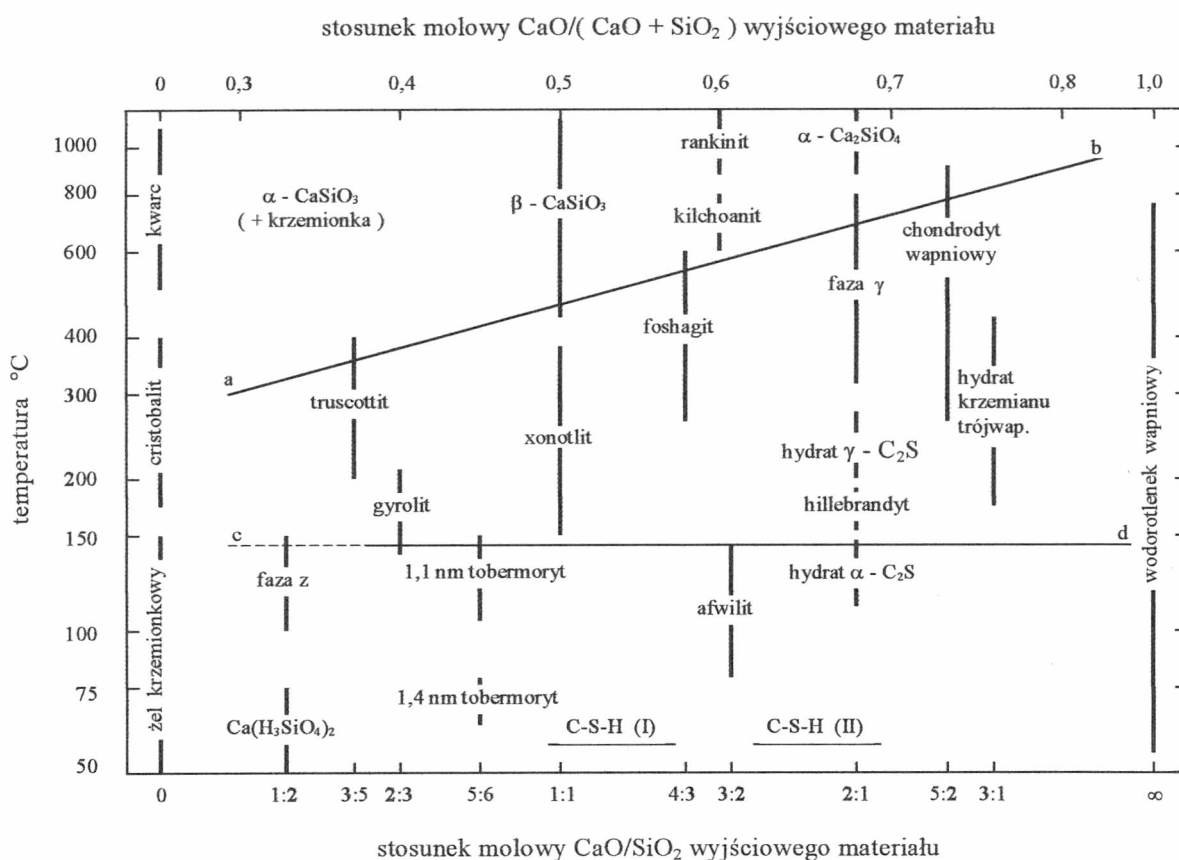


Model tworzenia ettryngitu przedstawia rysunek 4.4[54].



Rys. 4.4 Schemat powstawania ettryngitu i monosulfoglinianu [54]. Jony Na^+ i K^+ występują na powierzchni ziaren popiołu wzbogacając ją w krzem i glin, przez co kontakt fazy ciekłej z odpadem nie jest bezpośredni. Natomiast jony wapniowe absorbowane są przez ziarna popiołu co prowadzi do powstawania uwodnionych glinianów wapniowych.

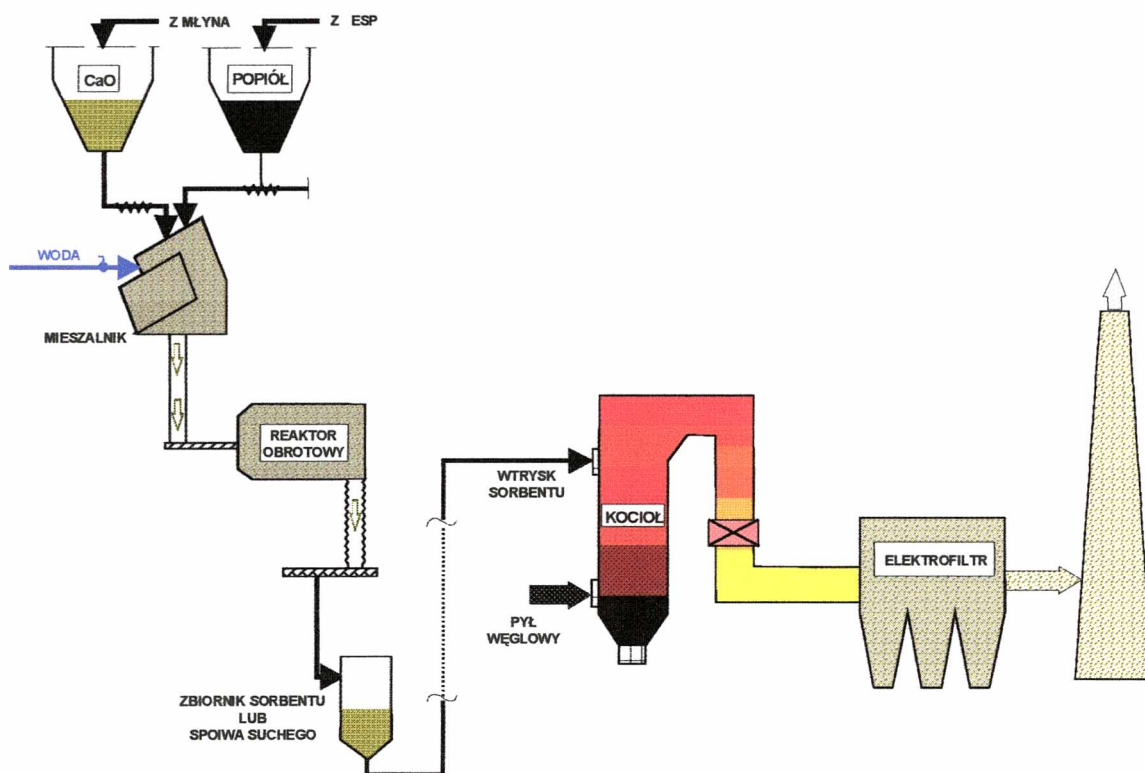
Zgodnie z układem Taylora w temperaturach do 100°C w skład powstałej fazy C-S-H wchodzi głównie tobermoryt 1,4 nm oraz jenit. Wzór chemiczny tobermorytu jest następujący $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2[\text{Ca} \bullet 8\text{H}_2\text{O}]$ przy czym, jak podano w pracy [57] tylko część w nawiasie odpowiada głównej warstwie składającej się z centralnej warstwy Ca-O, której wszystkie atomy tlenu połączone są z łańcuchem krzemianowym o wzorze empirycznym $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$. Wzór jenitu ma postać $[\text{Ca}_8\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2](\text{OH})_8\text{Ca} \bullet 6\text{H}_2\text{O}$. Warstwy podobnie jak w przypadku tobermorytu opierają się także na centralnej warstwie Ca-O lecz tylko niektóre atomy tlenu łączą się z łańcuchem $\text{Si}_3\text{O}_9\text{H}$, resztę stanowią grupy OH. Faza ta nazywana jest przez Taylora C-S-H-I, której temperatura powstania wynosi mniej niż 180° C, a stosunek CaO/SiO₂ równy jest 0,8 - 1,5. Układ przedstawiono na rysunku (4.5).



Rys.4.5 Uwodnione krzemiany wapniowe - zestawienie faz w funkcji CaO/SiO₂ oraz zakresy temperaturowe syntezy według Taylora [47,48,49].

4.2 INSTALACJA DO PRODUKCJI SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH

Modyfikację sorbentów wykonano wykorzystując niemiecką instalację. Instalacja ta powstała jednak nie do produkcji sorbentów ale do neutralizacji odpadu po spalaniu fluidalnym i suchym odsiarczaniu, poprzez produkcję materiałów budowlanych. Istota działania użytej instalacji polega na zhydratyzowaniu związków wapnia zawartych w popiele lotnym. Należało więc istniejący układ odpowiednio zmodyfikować poprzez zmiany nastaw parametrów procesu (czas, temperatura, ciśnienie, dodatki: wody, tlenku wapnia oraz popiołu lotnego), ażeby doprowadzić do powstania nowego sorbentu o składzie C-S-H - etryngitowo - wodorotlenkowo wapniowym. Schemat ideowy instalacji do produkcji sorbentów zaprezentowano na Rys. (4.5). Mieszalnik i element zaprezentowano na fotografii (4.6)



Rys. 4.6. Schemat linii technologicznej produkcji sorbentów modyfikowanych.

Popiół lotny z elektrofiltru we wstępnej fazie mieszany jest dodatkowo z CaO zgromadzonym w zbiorniku magazynowym. Następnie mieszanina homogenizowana jest z wodą w szybkoobrotowym mieszalniku, w którym rozpoczynają się procesy uwadniania glinianów i krzemianów. Kolejnym etapem jest hydratacja zasadnicza w reaktorze obrotowym w wyniku , której powstaje sorbent modyfikowany. Dalej sorbent może być bezpośrednio podany do komory paleniskowej za pomocą instalacji suchego odsiarczania lub też gromadzony w zbiornikach magazynowych.



Rys. 4.7. Element przeróbczy instalacji IVU.

5. BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO, UZIARNIENIA, TEKSTURY ORAZ MORFOLOGII SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH

Jak już wspomniano do badań wytworzono sorbenty modyfikowane na bazie dwóch różnych popiołów lotnych. Użyto popiołu lotnego z kotła pyłowego pracującego z instalacją suchego odsiarczania spalin (FSI) z Elektrowni Turów. Popiół pochodził z kotła OP - 650 pracującego na węglu brunatnym w którym zawartość siarki była się na poziomie 0,6 %, a wartość opałowa w granicach 8,0 MJ/kg. Natomiast popiół fluidalny pochodził z EC Żerań z kotła OFz -450 opalanego węglem kamiennym o zawartości siarki 0,9 % i wartości opałowej 22, MJ/kg. Do odsiarczania spalin w obu przypadkach używany był kamień wapienny, którego średni skład chemiczny wynosił:

- CaCO_3 - 95%,
- MgCO_3 - 2%,
- SiO_2 - 0,58%,
- Al_2O_3 - 0,14%
- $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ - 0,11%

Natomiast skład użytych do badań popiołów przedstawiono w tablicy 5.1

Tablica 5.1 Składy popiołów użytych do badań

Rodzaj odpadu	Oznaczony składnik [%]						
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$\text{CaO}_{\text{cał}}$	CaO_w	MgO	SO_3
Popiół z kotła pyłowego	51,33	3,45	35,42	6,3	0,05	1,49	-
Popiół z kotła fluidalnego	42,40	8,13	22,0	5,9	0,50	1,53	-

Modyfikacji popiołów dokonano za pomocą instalacji zaprezentowanej na rys. (5.1), (5.2.) Jako modyfikatorów użyto tlenku wapnia stosując jego zmienne dodatki. Próbkę oznaczono kolejnymi cyframi z indeksem F dla popiołów fluidalnych oraz z indeksem P dla popiołów z pochodzących z kotłów pyłowych. Sporządzono po dwie próbki dla każdego dodatku. Ilościowy stosunek dodatków zaprezentowano poniżej.

Tablica 5.2 Stosowane modyfikatory.

Dodatek	Zawartość
F 1	bez dodatku
F 2	15% CaO
F 3	22,5% CaO
F 4	30% CaO
F 5	37,5% CaO
P 1	bez dodatku
P 2	15% CaO
P 3	22,5%CaO
P 4	30% CaO
P 5	37,5% CaO

Badania składu chemicznego wykonano stosując klasyczną metodę analizy chemicznej według Normy PN-78/B-04301 Cement. Zawartość wolnego CaO określono metodą glikolową. Uzyskane wyniki dla sorbentów wytworzonych na bazie popiołów lotnych z kotłów pyłowych oraz fluidalnych przedstawiono w tablicach (5.3) i (5.4).

Tablica 5.3. Sorbenty modyfikowane na bazie popiołu z kotłów pyłowych.

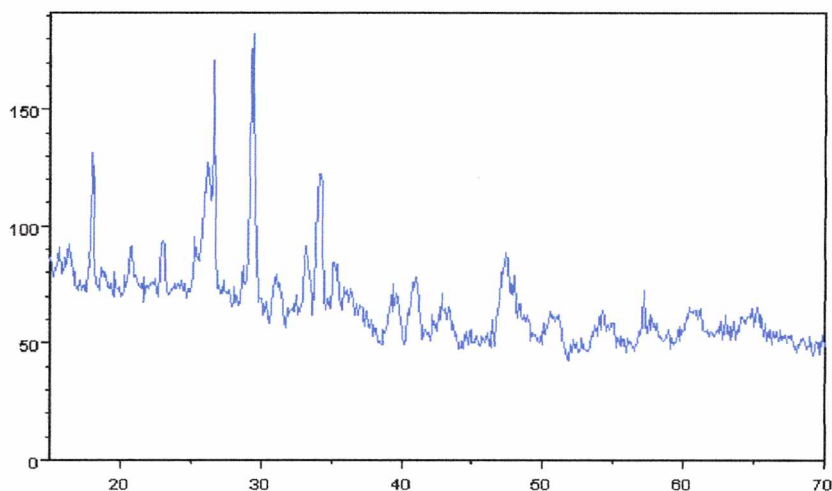
Oznaczany Składnik	Rodzaj próbki i zawartość oznaczanego składnika w % wagowych				
	1	2	3	4	5
CaO _{całkowite}	15,5	25,50	24,40	34,17	38,92
CaO _{wolne}	6,16	4,27	15,21	21,71	23,58
SO ₃	1,52	1,32	1,56	1,15	0,95

Tablica 5.4. Sorbenty modyfikowane na bazie popiołu fluidalnego.

Oznaczany Składnik	Rodzaj próbki i zawartość oznaczanego składnika w % wagowych				
	1	2	3	4	5
CaO _{całkowite}	15,62	25,15	25,48	30,61	36,64
CaO _{wolne}	2,66	12,91	13,74	13,07	25,69
SO ₃	7,53	7,38	7,74	6,17	5,93
SiO ₂	36,50	29,26	29,57	25,08	22,40

Badania składu mineralnego wytworzonych sorbentów wykonano metodą rentgenograficzną na dyfraktometrze firmy Feifert 3003 lampa Cu o długości fali $\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$, kąt dyfrakcji 2θ , a do analizy użyto pakietu DHN-PDF. Analizę termiczną

wykonano na derywatografie. Przykładowy dyfraktogram przedstawiono na rysunku (5.1).



Rys. 5.1 Dyfraktogram próbki sorbentu modyfikowanego F1.

Z analizy dyfraktometrycznej wynika, że we wszystkich próbkach stwierdzono obecność kalcytu, ettryngitu, portlantytu, anhydrytu oraz uwodnionego krzemianu wapnia. Wyniki analiz przedstawiono w tablicach (5.5), (5.6), a dyfraktometry wszystkich próbek zamieszczono w dodatku 4 do pracy.

Tablica 5.5 Sorbenty na bazie popiołów z kotłów pyłowych.

Rodzaj zaobserwowanego efektu i jego pochodzenie	Rodzaj próbki, obecność efektu i temperatura przemiany				
	1	2	3	4	5
Endotermiczny na DTA, z ubytkiem masy na DTG i TG, spowodowany dehydratacją ettryngitu i ewentualnie CSH ₁	+	+	+	+	+
	130°C	130°C	150°C	145°C	140°C
Endotermiczny na DTA z przyrostem masy na TG spowodowany prawdopodobnie utlenianiem się siarczków lub FeO	+	+	+	-	+
	380°C	380°C	380°C		390°C
Endotermiczny na DTA z ubytkiem masy na DTG i TG związany z dehydratacją Ca(OH) ₂	+	+	+	+	+
	485°C	500°C	480°C	510°C	510°C
Endotermiczny na DTA z ubytkiem masy na DTG i TG związany z dekarbonizacją kalcytu CaCO ₃	+	+	+	+	+
	770°C	790°C	840°C	790°C	780°C

Tablica 5.6. Sorbenty na bazie popiołów fluidalnych

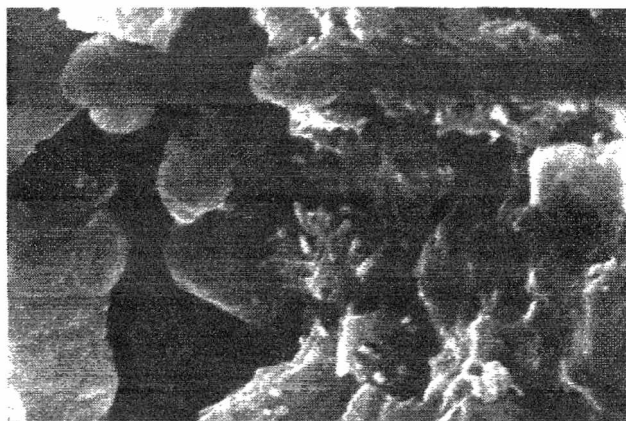
Rodzaj zaobserwowanego efektu i	Rodzaj próbki, obecność efektu i temperatura przemiany				
	1	2	3	4	5
Jego pochodzenie					
Endotermiczny na DTA, z ubytkiem masy na DTG i TG, spowodowany dehydratacją ettryngitu i ewentualnie CSH ₁	+ 130°C	+ 140°C	+ 116°C	+ 106°C	+ 150°C
Sumaryczny przyrost masy na TG spowodowany prawdopodobnie utlenianiem się siarczków lub FeO	+ 0,3%	+ 0,5%	-	-	+ 0,5%
Endotermiczny na DTA z ubytkiem masy na DTG i TG związany z dehydratacją Ca(OH) ₂ , oraz nakładający się na niego efekt egzotermiczny na DTA z ubytkiem masy na DTG i TG związany ze spalaniem się węgla	+ end. 480°C egzot. 550°C na DTA	+ end. 520°C	+ end. 439°C egzot. 527°C na DTA	+	+ egzot. 530°C na DTA
Endotermiczny na DTA z ubytkiem masy na DTG i TG związany z dekarbonizacją kalcytu CaCO ₃	+ 835°C	+ 760°C	+ 800°C	+ 800°C	+ 830°C

Badania tekstury i morfologii sorbentów modyfikowanych wykonano na mikroskopie skaningowym firmy JEOL 5400. Wyniki badań zamieszczono na rysunkach (5.2), (5.3).



Rys 5.2. Mikrostruktura sorbentu modyfikowanego 30% CaO z popiołu z Elektrowni Turów.

Fotografia przedstawia drobnokrystaliczne słupkowe formy etryngitu oraz dokładnie widoczne formy portlandytu.



Rys 5.3. Mikrostruktura sorbentu modyfikowanego 22,5% CaO z popiołu fluidalnego.

Na tej fotografii widoczne są nieregularne ziarna popiołu pokryte bardzo drobnokrystalicznymi słupkowatymi kryształami fazy etryngitowej i CSH oraz ziarna portlandytu.

Fotografie kolejnych próbek umieszczono w dodatku 5.

Na podstawie badań tekstury i morfologii można stwierdzić, że badane próbki zawierają klasyczne składniki popiołów lotnych oraz produkty hydratacji:

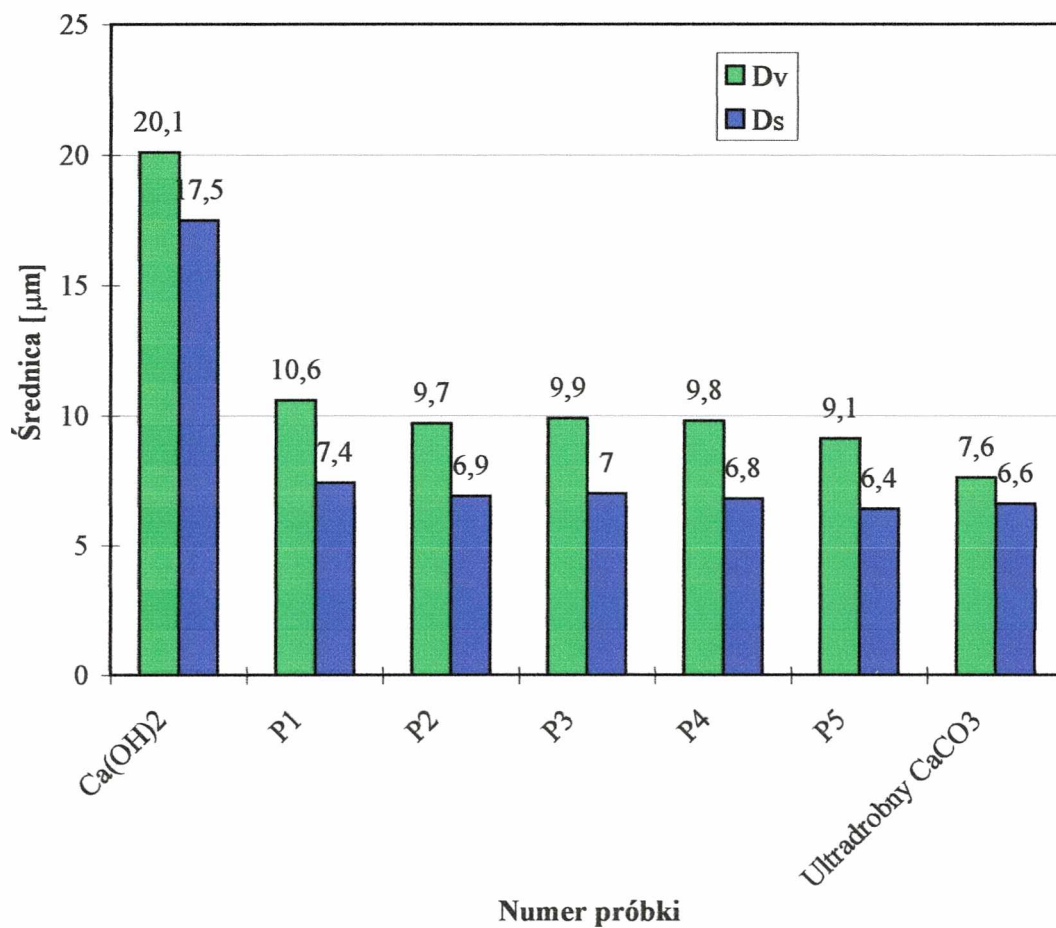
- nieregularne ziarna glinokrzemianów pokryte produktami hydratacji: słupkową fazą ettryngitową, fazą CSH_I modyfikowaną jonami glinianowymi,
- duże ilości płytkowych - heksagonalnych form wodorotlenku wapniowego - portlandytu.

Wykonane kompleksowe badania składu fazowego oraz chemicznego pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

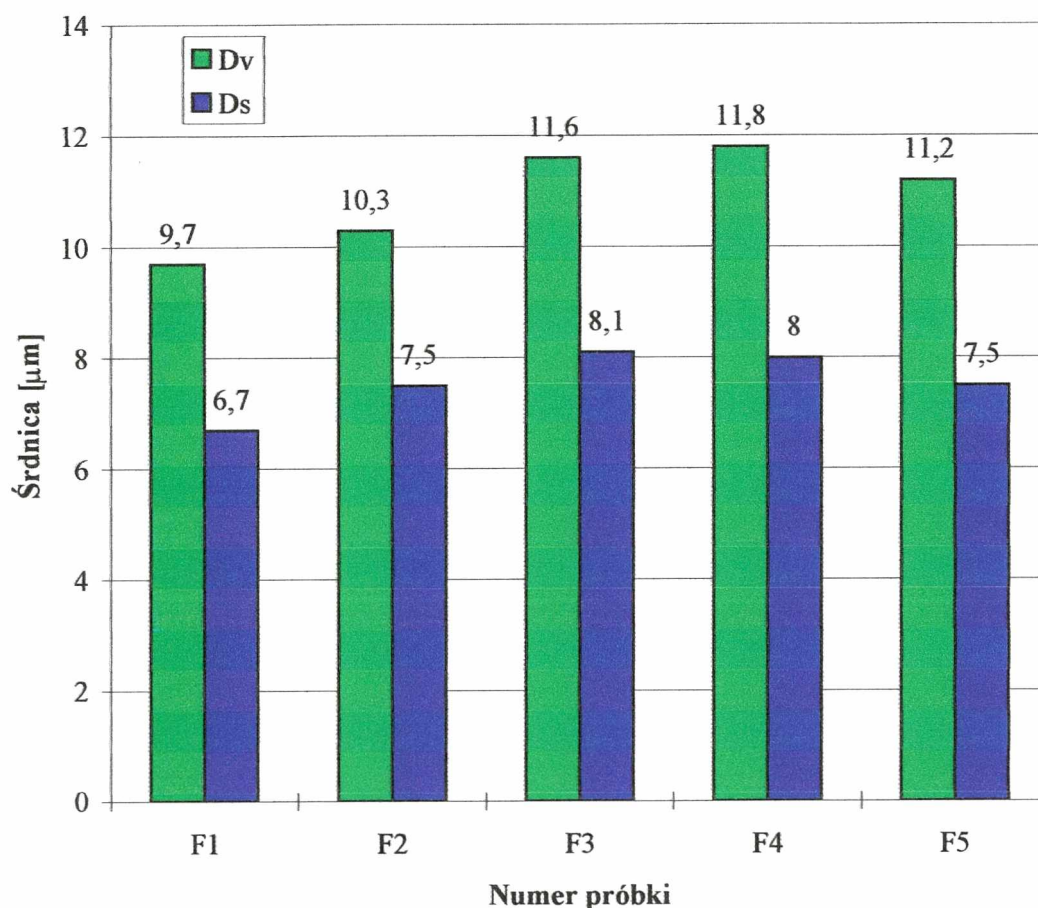
- badane próbki różnią się między sobą składem chemicznym oraz fazowym, zarówno z punktu widzenia jakościowego, jak i ilościowego,
- we wszystkich próbkach stwierdzono obecność β kwarcu, kalcytu CaCO_3 , portlantytu Ca(OH)_2 , anhydrytu CaSO_4 , ettryngitu $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CASO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ oraz amorficznego i stosunkowo słabo skryształizowanego uwodnionego krzemianu wapniowego CSH_I.
- we wszystkich próbkach stwierdzono bardzo małą zawartość CaO wolnego, co świadczy o dokładnym shydratyzowaniu składników w procesie modyfikacji,

Dla wszystkich próbek wykonano także analizy rozkładu ziarnowego na elektronicznym urządzeniu K μ K, opis urządzenia zamieszczono w dodatku do pracy. Zbiorcze wyniki przedstawiono na rysunkach (5.4, 5.5) wraz z wynikami rozkładów

ziarnowych dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 ultradrobnych. Pełny zestaw danych zamieszczono w dodatku 3 do pracy, przedstawiono także sposób wyznaczania średnic D_v i D_s .



Rys. 5.4. Rozkłady ziarnowe sorbentów modyfikowanych z popiołów z kotłów pyłowych.



Rys. 5.5. Rozkłady ziarnowe sorbentów modyfikowanych z popiołów fluidalnych.

Jak widać z wyżej zamieszczonych wykresów w procesie modyfikacji następuje bardzo wysokie rozdrobnienie ziaren sorbentu porównywalne z uziarnieniem sorbentu ultradrobno. Sorbentem ultradrobno nazwany został sorbent, który uzyskano poprzez zmielenie i odseparowanie najdrobniejszych frakcji o średniej średnicy ziaren 7 μm . Uzyskanie takiej średnicy tylko poprzez zmielenie jest niemożliwe. Na (rys.5.4) przedstawiono także średnią średnicę ziaren wodorotlenku wapnia, który uważany jest za materiał bardzo drobny. Jego średnia średnica ziaren jest ponad dwukrotnie wyższa niż dla sorbentu modyfikowanego, pomimo tego, że sam wodorotlenek wapnia wchodzi w skład sorbentu modyfikowanego.

Analizując skład chemiczny, fazowy oraz rozkłady ziarnowe wytworzonych sorbentów należy stwierdzić, iż udało się wytworzyć sorbent w składzie którego znajdują się związki znacznie bardziej reaktywne w stosunku do dwutlenku siarki niż węglan wapnia. Ponadto tak silne rozdrobnienie sorbentu powoduje zwiększenie

powierzchni właściwej próbki, a tym samym poprawę własności sorpcyjnych. Związki reaktywne w tych sorbentach rozprowadzone są po powierzchni ziaren popiołu, co może prowadzić do wyeliminowania niekorzystnego zjawiska nieprzereagowanego rdzenia ziarna sorbentu. Należy zatem stwierdzić, że założenia zostały spełnione. W dalszej części pracy wytworzone próbki zostały poddane badaniom na zasiarczanie się na stanowisku laboratoryjnym celem określenia stopnia przereagowania oraz wskaźników reaktywności i sorpcji bezwzględnej..

6.STANOWISKO BADAWCZE ORAZ METODYKA POMIARÓW

Reaktywność sorbentów była badana przy wykorzystaniu analizy nieciągłej pracy w warstwie fluidalnej. Podstawą była analiza zmian koncentracji SO_2 w układzie dynamicznym podczas impulsowego podania do kolumny próbki badanego sorbentu. Parametrem oceny skuteczności sorbentu jest stopień przereagowania sorbentu odniesiony do ilości wapnia zawartego w badanych próbkach. Parametrami zmiennymi podczas badań były:

- temperatura,
- zmienne ilości dwutlenku siarki w modelowanych spalinach,
- zmienne ilości modyfikatorów.

Użycie do badań procesu nieciągłego w warstwie fluidalnej dało pełny obraz własności sorpcyjnych badanych sorbentów i pozwoliło na zbadanie zachowania się sorbentów w komorze spalania. Badania nad suchym odsiarczaniem spalin prowadzone były w warunkach laboratoryjnych na stanowisku modelowym z wykorzystaniem mieszaniny gazów modelujących spaliny. Schemat instalacji pomiarowej przedstawiono na (rys.6.1). Stanowisko rzeczywiste przedstawiono na fotografii (6.2). Spaliny modelowane były z wykorzystaniem gazów takich jak CO_2 , O_2 , N_2 i SO_2 . Tak zamodelowany strumień przepływał przez wstępny podgrzewacz, a następnie przez reaktor kwarcowy umieszczony w głównym piecu elektrycznym. Reaktor wykonany był z rury kwarcowej o stopniowanej średnicy, dolna część reaktora miała średnicę 0,035 m na długości 0,4 m. Na wysokości tej umieszczony był ruszt ceramiczny, na którym utworzono warstwę fluidalną z elektrokoruntu. Górna część reaktora miała średnicę 0,05 m. Całkowita długość reaktora kwarcowego wynosi 1,5 m. Tak wykonana kolumna umieszczona była w rurowym piecu elektrycznym otwieranym wzdłużnie ze strefową możliwością regulacji temperatury w zakresie do 1473 K, z dokładnością regulacji temperatury do 5 K. Wykonanie reaktora z rury kwarcowej pozwala na przejmowanie przez niego ciepła od ścianek pieca elektrycznego drogą promieniowania co umożliwia pełne wykorzystanie możliwości regulacyjnych pieca strefowego. Cały proces odbywał się w ustalonej temperaturze, której pomiar dokonywany był w warstwie sorbentu za pomocą termopar. Temperatura była regulowana na podgrzewaczu I stopnia. Był nim rurowy, nieotwierany piec elektryczny. Przez piec przechodził przewód główny wykonany z

rury mosiężnej, który łączył się z reaktorem kwarcowym za pomocą systemu dławnicowego. Regulacja podstawowa odbywała się w głównym piecu elektrycznym. Pomiar modelowanego strumienia objętości dokonywany był za pomocą rotametrów i pozwalał na ustalenie parametrów składu wejściowego określonego na podstawie przepływów CO₂, O₂, N₂ oraz dwutlenku siarki. Pomiar składu spalin odbywał się na wyjściu z instalacji za pomocą analizatora spalin. Na ruszcie reaktora kwarcowego umieszczona była próbka sorbentu. Podawanie badanych próbek do komory reaktora zrealizowane było przy pomocy układu pneumatycznego wtrysku próbki. Układ ten składał się ze sprężarki, przewodu gumowego, zaworu zamykającego dopływ powietrza, rurki dozującej i zbiorniczka sorbentu. Rurka wprowadzona była do reaktora przez korek rewizyjny zamontowany w górnej części kolumny., przez którą przepływa modelowany, podgrzany strumień. W warstwie sorbentu następowała sorpcja dwutlenku siarki. Próba prowadzona była dwuetapowo. W pierwszym etapie wykonywany był pomiar tła, natomiast w etapie drugim wprowadzano pneumatycznie przygotowaną próbkę sorbentu. Następnie rejestrowane były przez analizator stężenia SO₂ w kolejnych czasach reakcji. Na podstawie tła, kolejnych stężeń SO₂ w czasie, przepływu strumienia, ciśnienia w reaktorze wyznaczono molowy stopień konwersji X z poniższych zależności [26].

$$X = \frac{V_s \cdot R \cdot T}{m \cdot P} \int_0^t (C_0 - C_f) dt \quad (6.1)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_s \cdot R \cdot T}{m \cdot P} (C_0 - C_f) \quad (6.2)$$

gdzie:

X - molowy stopień konwersji CaO [%],

V_s - Ilość gazu przepływającego przez reaktor [kmol s⁻¹],

R - stała gazowa [Pa m³ kmol⁻¹ K⁻¹],

T - temperatura [K],

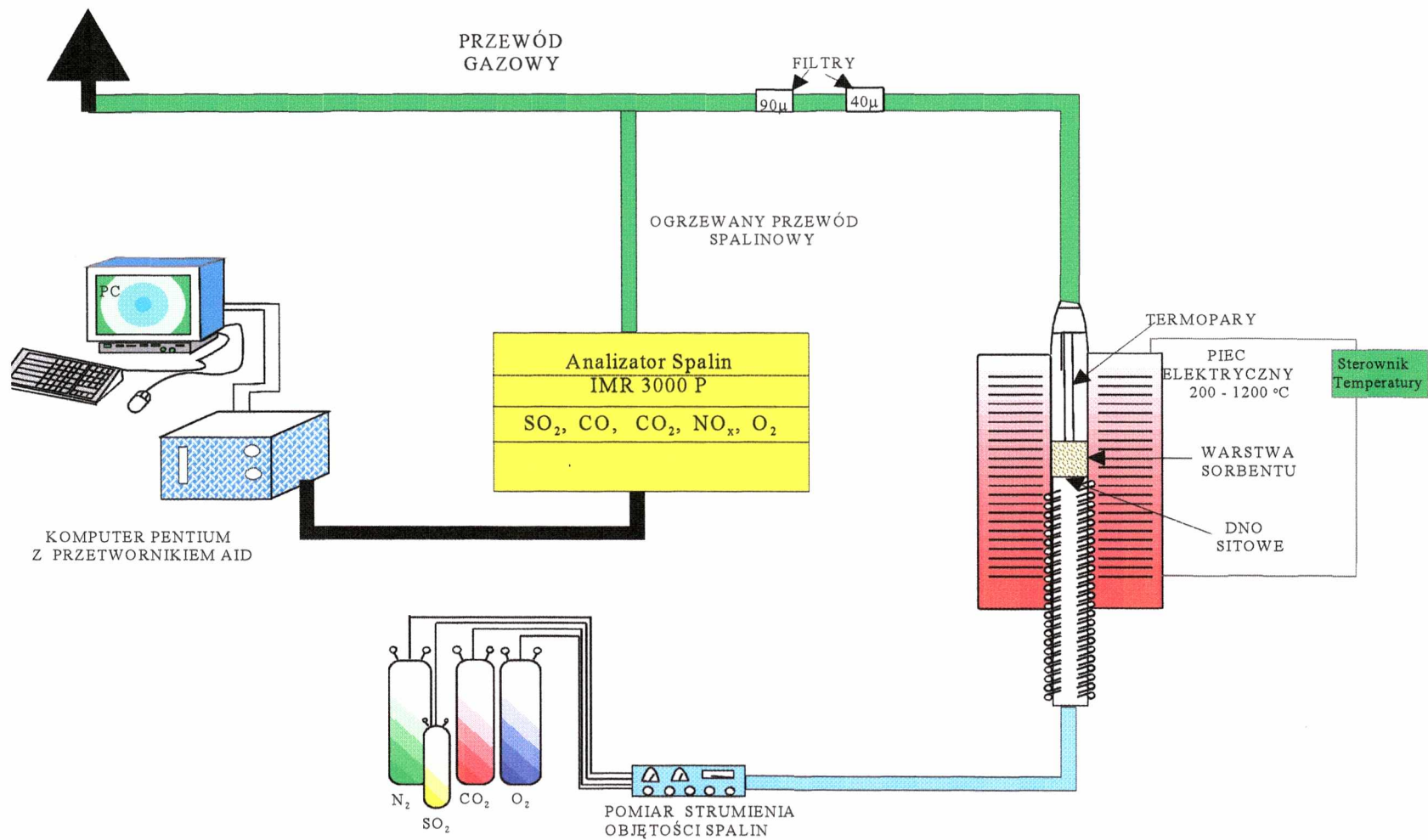
m - ilość sorbentu dodana do reaktora [kmol],

P - ciśnienie [Pa],

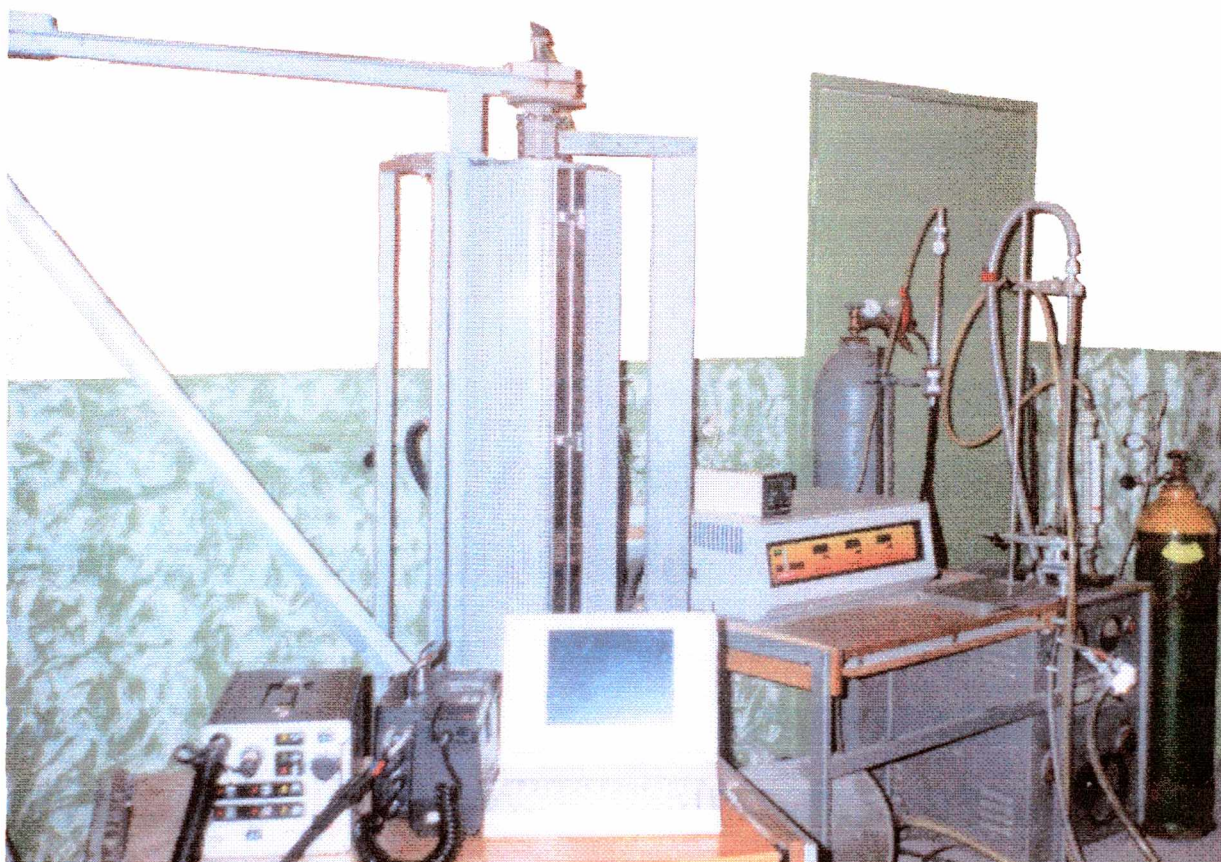
t - czas reakcji [s],

C₀ - stężenie początkowe SO₂ w płynącym gazie [kmol m⁻³],

C_f - stężenie SO₂ po upływającym czasie t [kmol m⁻³] [26].



Rys. 6.1 Schemat stanowiska badawczego.



Rys. 6.2 Stanowisko badawcze.

Badania współczynnika reaktywności RI oraz współczynnika sorpcji bezwzględnej CI wykonano również na przedstawionym powyżej stanowisku badawczym wprowadzając jedynie modyfikacje w ruszcie oraz odłączono system podawania sorbentu. Ruszt wykonany był z cegły ceramicznej schematycznie przedstawiony na rysunku (6.3), w którą wtopiona była rurka kwarcowa średnicy 25 mm, wysokości 90 mm. Ruszt wykonany był stożkowo o średnicy górnej 50 mm i dolnej 40 mm. Przed przystąpieniem do badań odważoną próbkę umieszczano w tak wykonanym reaktorku, który wprowadzono do głównej rury kwarcowej. Po zakończeniu procesu dokonywano ponownego ważenia próbki. Na podstawie zawartości wapienia i siarki przed procesem, wagi początkowej, zawartości siarki po badaniu oraz wagi końcowej określono współczynnik RI i CI z zależności.

$$R_i = \frac{\frac{C_{Ca} \cdot M_s}{100 \cdot M_{Ca}} \cdot \left(1 - \frac{M_{CO_2}}{M_C} \cdot \frac{C_{C_p}}{100} - \frac{M_{SO_3}}{M_s} \cdot \frac{C_{S_p}}{100}\right)}{\frac{C_{S_p} - C_{S_b}}{100} + \frac{M_{CO_2}}{M_C} \cdot \left(\frac{C_{C_p} \cdot C_{S_b} - C_{C_b} \cdot C_{S_p}}{10000}\right)} \quad (6.3)$$

$$C_i = \frac{1000 \cdot \left[\frac{C_{S_p} - C_{S_b}}{100} + \frac{M_{CO_2}}{M_c} \cdot \left(\frac{C_{C_p} \cdot C_{S_b} - C_{C_b} \cdot C_{S_p}}{10000} \right) \right]}{1 - \frac{M_{CO_2}}{M_c} \cdot \frac{C_{C_p}}{100} - \frac{M_{SO_3}}{M_s} \cdot \frac{C_{S_p}}{100}} \quad (6.4)$$

gdzie:

C_{Ca} - udział procentowy Ca w sorbencie[%],

C_{Cp} - udział procentowy węgla w sorbencie po procesie zasiarczania [%],

C_{Sp} - udział procentowy siarki po procesie zasiarczania [%],

C_{Cb} - udział procentowy węgla przed procesem zasiarczania [%],

C_{Sb} - udział procentowy siarki przed procesem [%],

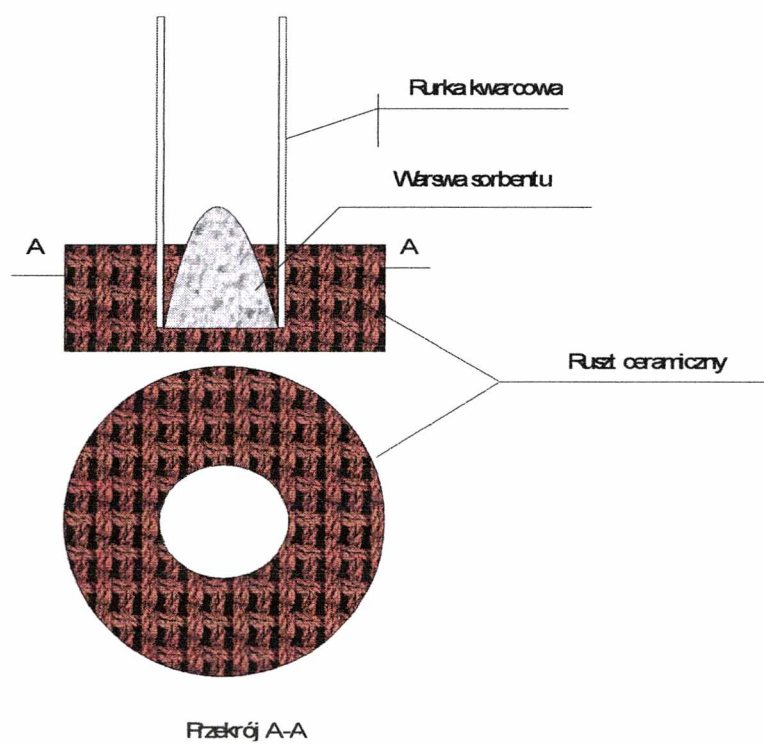
M_s - masa molowa siarki (32,064 g/mol),

M_{Ca} - masa molowa wapienia (40,08 g/mol),

M_c - masa molowa węgla (12,01 g/mol),

M_{CO_2} - masa molowa dwutlenku węgla (44,01 g/mol),

M_{SO_3} - masa molowa trójtlenku siarki (88,06 g/mol).



Rys. 6.3. Reaktor do badania wskaźników reaktywności i sorpcji bezwzględnej.

7. WYNIKI BADAŃ SORBENTÓW

7.1 WYNIKI BADAŃ WĘGLANÓW WAPNIA

Na stanowisku badawczym przedstawionym w rozdziale 6 przeprowadzono badania sorbentów mające na celu określenie właściwości sorpcyjnych w stosunku do dwutlenku siarki. Badania prowadzone były wieloetapowo. W etapie pierwszym wykonano badania kamieni wapiennych pochodzących z trzech złóż w Polsce. Badano stopień przereagowania, wskaźniki reaktywności i sorpcji bezwzględnej oraz wpływ uziarnienia na stopień konwersji. Celem tych badań było określenie punktu odniesienia w stosunku do wyników uzyskanych podczas badania sorbentów modyfikowanych w kolejnych etapach.

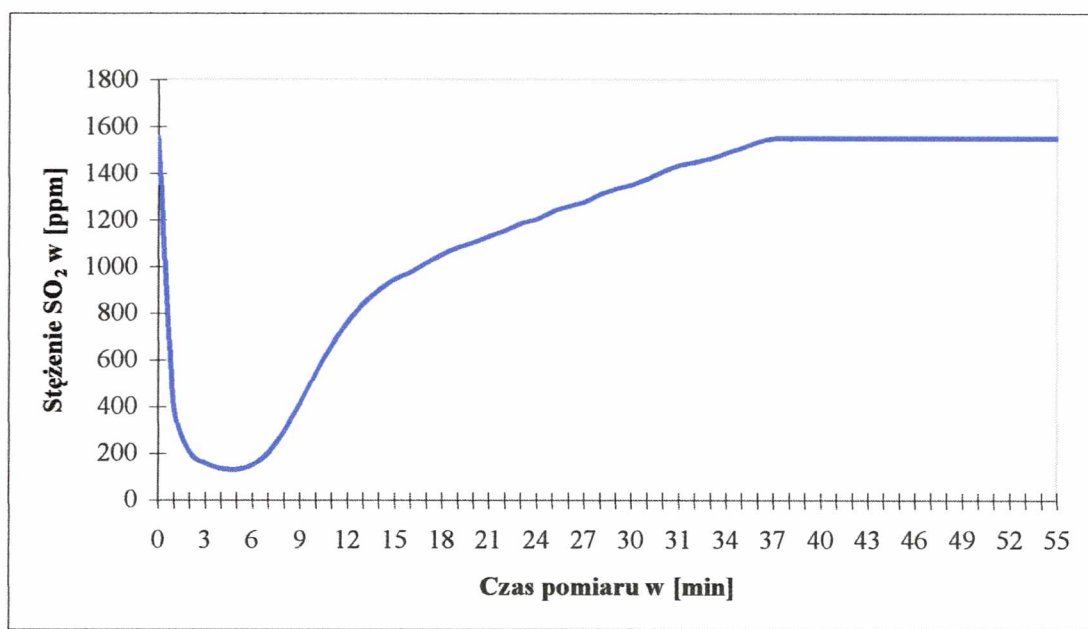
W Polsce istnieje 16 dużych złóż kamienia wapiennego, zlokalizowanych w rejonach: sudeckim, opolskim, kieleckim i kujawskim różniących się między sobą wiekiem geologicznym, strukturą, składem chemicznym i co za tym idzie zdolnościami sorpcyjnymi. Spośród 16 rozpatrywanych dużych złóż kamienia wapiennego obecnie tylko w kilku prowadzi się produkcję sorbentów. Należą do nich złoża w Tarnowie Opolskim, w Czatkowicach, w Trzuskawicy i w Wojcieszowie.

Wykorzystane do badań laboratoryjnych sorbenty węglanowo wapniowe wyprodukowane były zgodnie z obowiązującą normą BN 84/9164-01. Składy chemiczne, średnią średnicę ziaren oraz powierzchnię właściwą przedstawiono w tablicy 7.1.

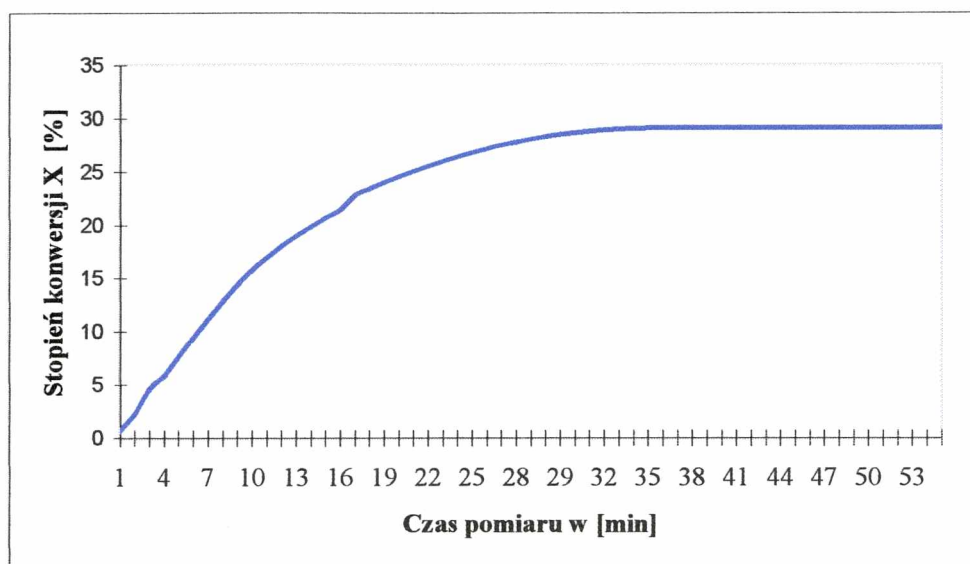
Tablica 7.1 Charakterystyka użytych sorbentów do badań.

	Tarnów Opolski	Czatkowice	Trzuskawica	Rudniki	Wojcieszów
CaCO ₃ [%]	96,4	96,7	97,81	95,6	98,9
MgCO ₃ [%]	0,76	1,56	0,86	1,06	0,45
Al ₂ O ₃ [%]	0,076	0,047	0,029	0,44	0,029
Fe ₂ O ₃ [%]	0,39	0,098	0,06	-	0,07
Na ₂ O [%]	0,012	0,023	0,023	0,02	0,013
K ₂ O [%]	0,031	0,029	0,026	0,03	0,014
Wilgoć [%]	0,46	0,28	0,32	0,34	0,32
Białość	72	70	75	-	-
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	2,98	4,93	4,73	3,7	5,2
Średnia średnica ziaren [µm.]	16,32	15,86	14,70	7,00	13,25

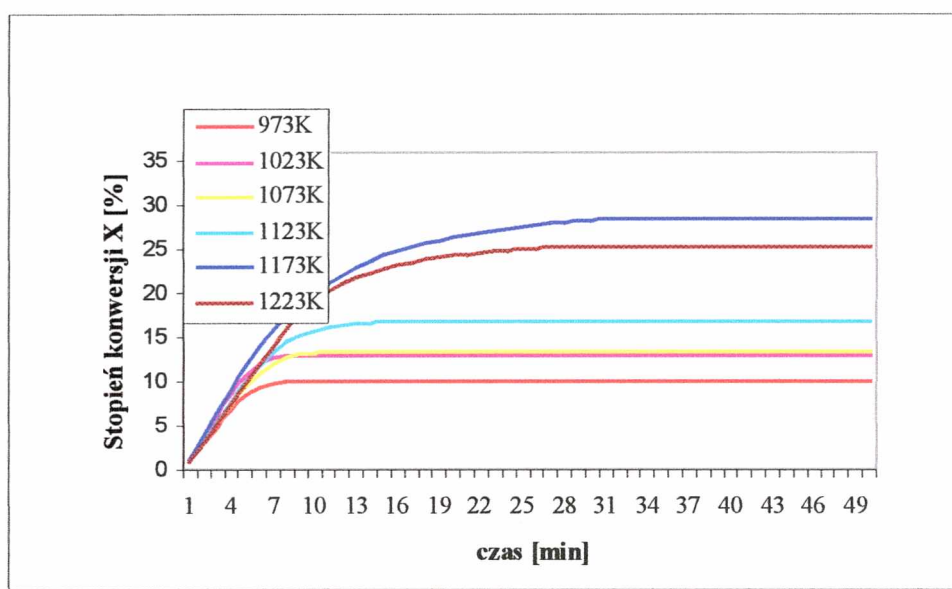
Jako pierwsze wykonane zostały badania stopnia przereagowania. Do przepływającego strumienia spalin przez reaktor kwarcowy doprowadzono impulsowo próbkę kamienia wapiennego CaCO_3 o znanej wadze i składzie chemicznym. Zaobserwowano systematyczny spadek stężenia dwutlenku siarki w przepływających spalinach modelowych do pewnego poziomu minimum, po czym na wskutek przereagowywania sorbentu poziom stężenia SO_2 powracał do założonej wartości początkowej przed momentem podania badanego sorbentu do cylindrycznej kolumny. Na zamieszczonym rysunku (7.1) przedstawiono przykładowy przebieg stężeń dwutlenku siarki w czasie. Na podstawie przepływu stężenia dwutlenku siarki w czasie, temperatury, masy podanego addytywu oraz ciśnienia według wzorów (6.1; 6.2) wyznaczono molowy stopień konwersji. Przebieg krzywej stopnia konwersji przedstawia rysunek (7.2). Zbiorcze wyniki uzyskanych stopni konwersji dla dwóch różnych sorbentów z zakładów wapienniczych Opolwap i Wojcieszów przedstawiono na rysunkach (7.3) i (7.4).



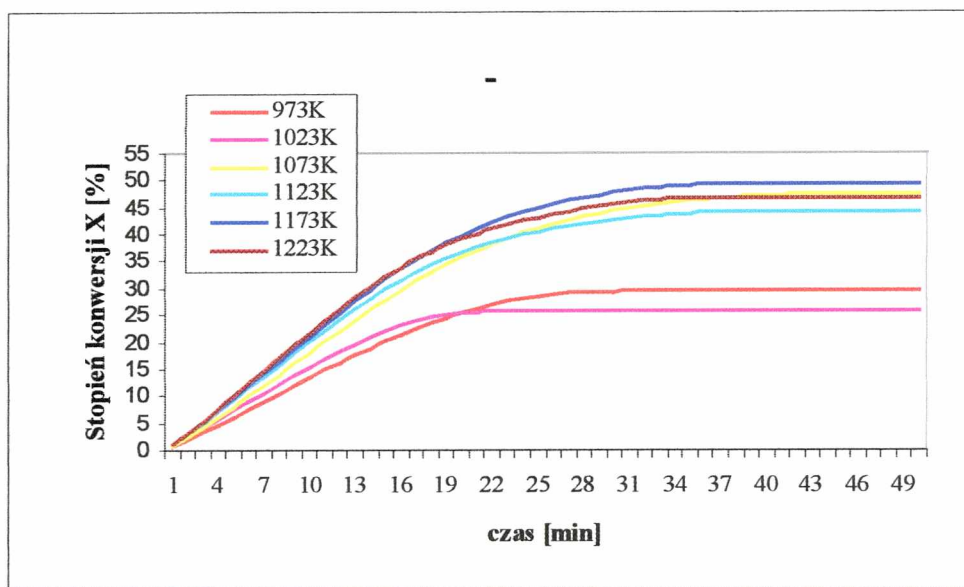
Rys. 7.1 Stężenie SO_2 w zależności od czasu, przy frakcji CaCO_3 40 μm .



Rys. 7.2 Stopień konwersji w zależności od czasu, przy frakcji CaCO_3 $40\mu\text{m}$.

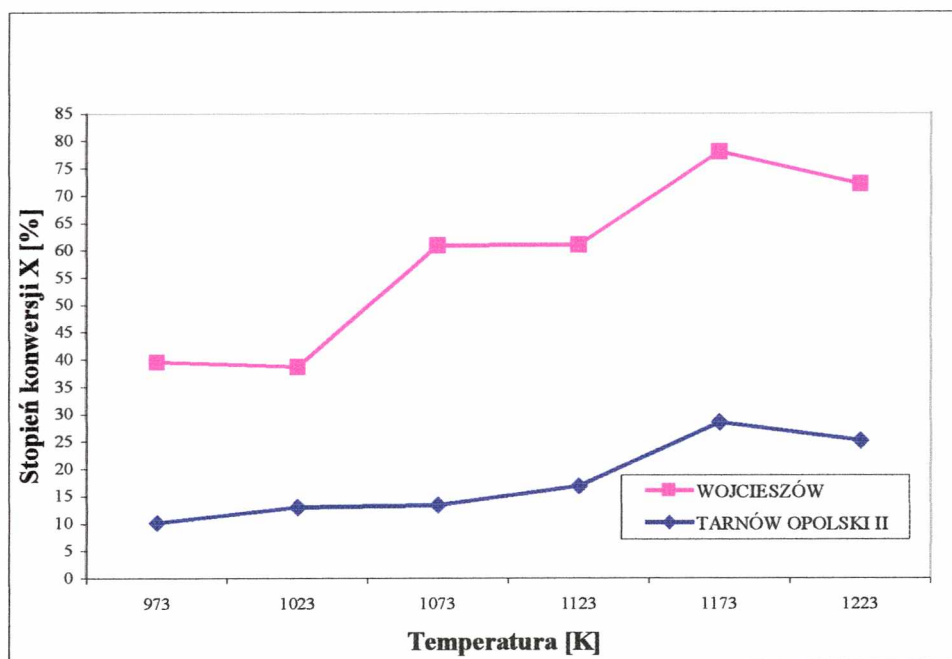


Rys. 7.3 Stopnie konwersji w różnych temperaturach procesu dla sorbentu z Tarnowa Opolskiego.



Rys. 7.4 Stopnie konwersji w różnych temperaturach procesu dla sorbentu z Wojcieszowa.

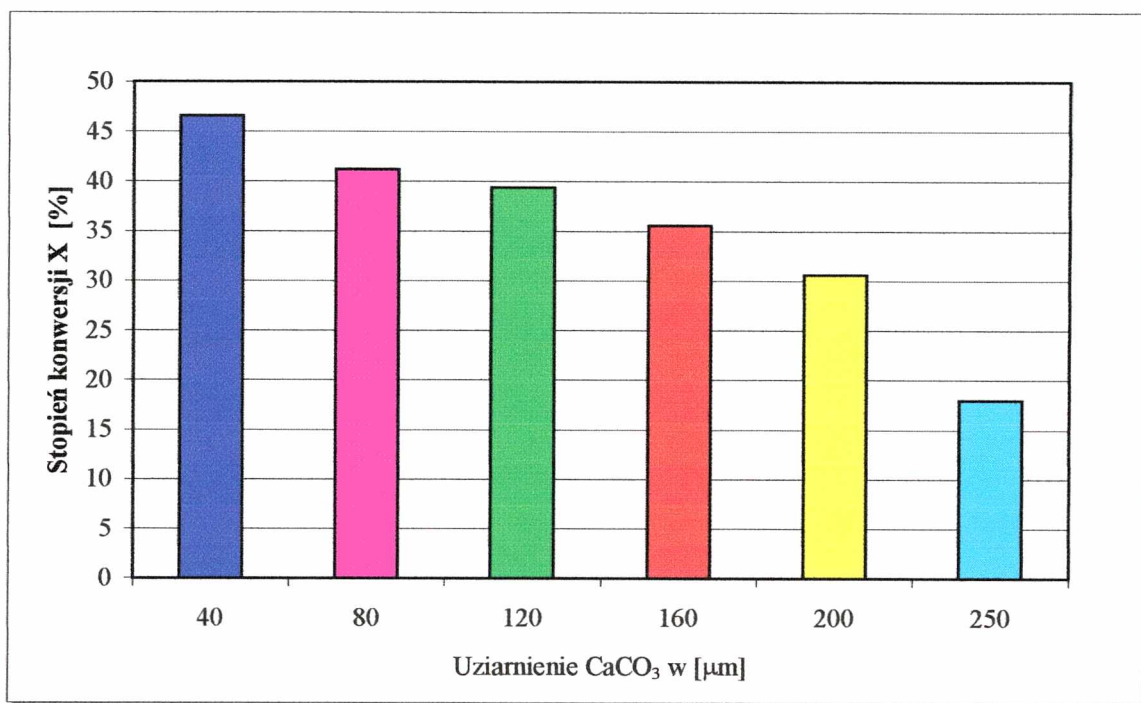
Wyniki wpływu temperatury na stopień konwersji pokazano na rysunku (7.5).



Rys 7.5 Wpływ temperatury na stopień konwersji.

Jak widać na zaprezentowanym rysunku (7.5) sorbenty różnią się znacznie między sobą. Dla sorbentu z Wojcieszowa można zaobserwować dwa maksima, pierwsze w temperaturze 1073 K, a drugie w temperaturze 1173 K, ponadto stopnie

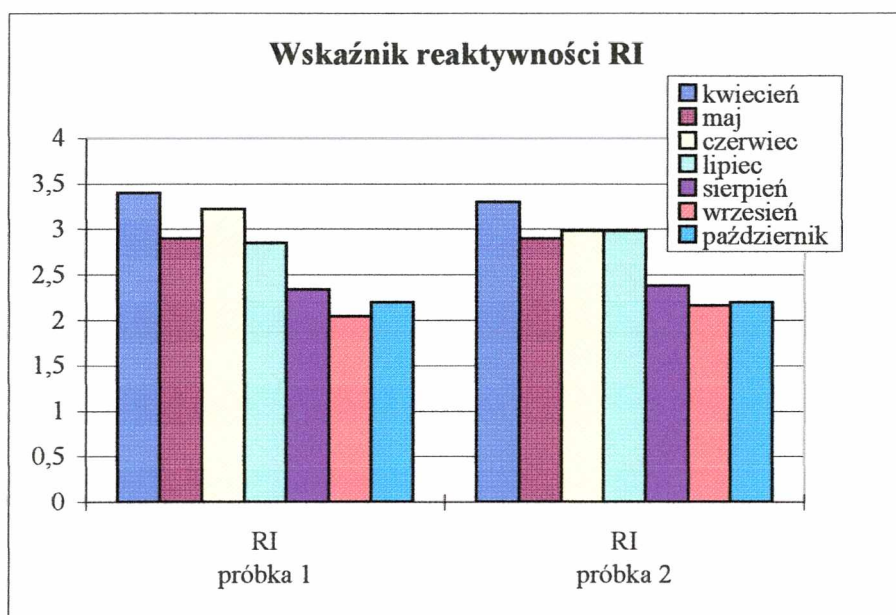
konwersji uzyskane dla sorbentu z Wojcieszowa są prawie dwukrotnie wyższe niż dla sorbentu z Opolwapu. W sorbencie z Opolwapu wyraźne było tylko jedno maksimum w temperaturze 1173 K, a wyniki stopni konwersji są typowymi wynikami dla sorbentów węglanowo wapniowych. Warto podkreślić, że tylko jedna próbka z Wojcieszowa przedstawiona powyżej dawała tak dobre wyniki, badane następne próbki dały wyniki znacznie gorsze na poziomie nieco niższym niż próbki z Opolwapu. Tak dobre wyniki uzyskane dla ww. próbki spowodowane były tym, iż próbka do badań została wyselekcjonowana ze złoża. Badania składu chemicznego wykazały, że jest to właściwie czysty węglan wapnia nie zawierający prawie żadnych domieszek, a następne badane próbki oraz przeprowadzona próba przemysłowa wykonana była na standardowo produkowanym sorbencie wg danych producenta zawierającym CaCO_3 na poziomie 92-95%. Do badań nad wpływem rozdrobnienia sorbentu na skuteczność wiązania siarki oraz do badań wskaźnika reaktywności RI i sorpcji CI celem ustalenia korelacji pomiędzy składem chemicznym, a wyżej wymienionymi wskaźnikami wytypowano sorbent z Opolwapu, ponieważ badania te mogły być prowadzone na przestrzeni kilku miesięcy z wykorzystaniem sorbentu pochodzącego bezpośrednio z linii produkcyjnej. Wyniki wskaźników reaktywności dla innych sorbentów zamieszczono również w tablicy (7.2) Zbiorcze wyniki uzyskanych maksymalnych stopni konwersji dla odseparowanych różnych frakcji sorbentu zaprezentowano na rysunku (7.6).



Rys. 7.6 Maksymalne stopnie konwersji dla poszczególnych frakcji CaCO₃.

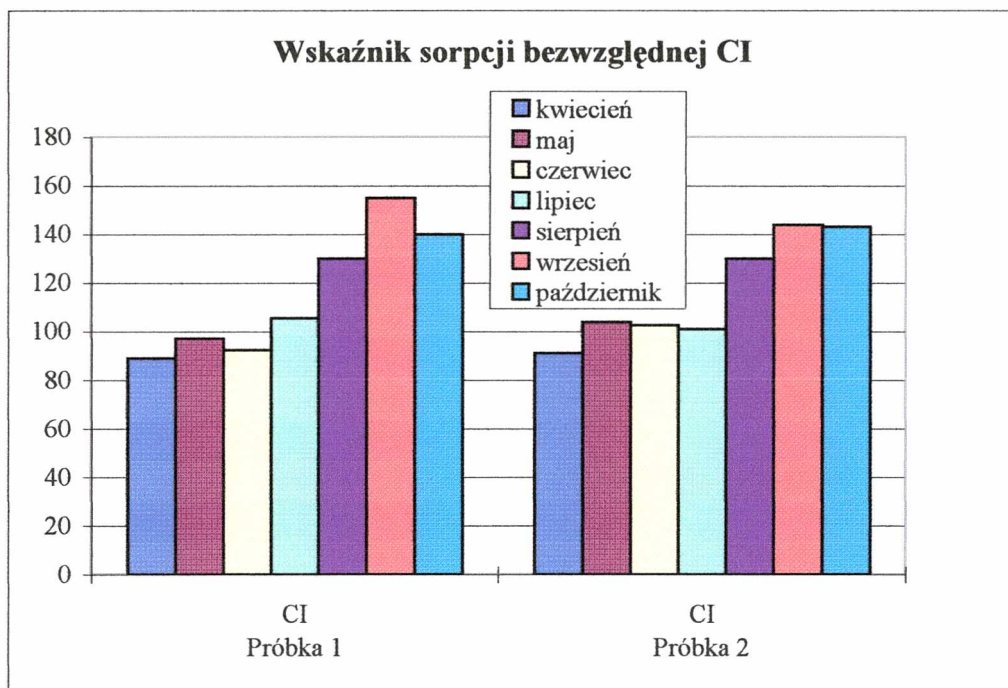
Maksymalną wartość konwersji uzyskana dla próbek o różnej granulacji wypadła dla frakcji 40 µm. po upływie 35 minut i wynosiła 46%. Dla porównania wartość konwersji w przypadku kamienia wapiennego o uziarnieniu 250 µm była równa 18% i została uzyskana po 10 minutach. Otrzymane w ten sposób wyniki utwierdzają nas w opinii, iż dla sorbentów o coraz to drobniejszym uziarnieniu ich stopień konwersji wykazuje tendencje wzrostu, poprzez rozwinięcie powierzchni reakcji. Wartość stopnia konwersji CaO uzyskana dla tej próbki bez wydzielania poszczególnych frakcji wg rysunkach (7.3, 7.5) wyniosła nieco ponad 25%.

Wykonano badania wskaźnika reaktywności i sorpcji bezwzględnej dla różnych próbek kamieni wapiennych wg testu proponowanego przez Foster Wheeler. Wyniki zaprezentowane są na rysunku poniżej. Badania prowadzone były na przestrzeni 9 miesięcy w roku 1998, a także systematycznie w latach następnych. Z danych przedstawionych na wykresie należy stwierdzić iż, badany sorbent mieści się w trzech różnych klasach sorbentu. Na siedem przebadanych próbek trzy mieszczą się w klasie sorbentu znakomitego, dwie w klasie sorbentu bardzo dobrego i dwie w klasie sorbentu dobrego wg klasyfikacji Foster Wheeler..



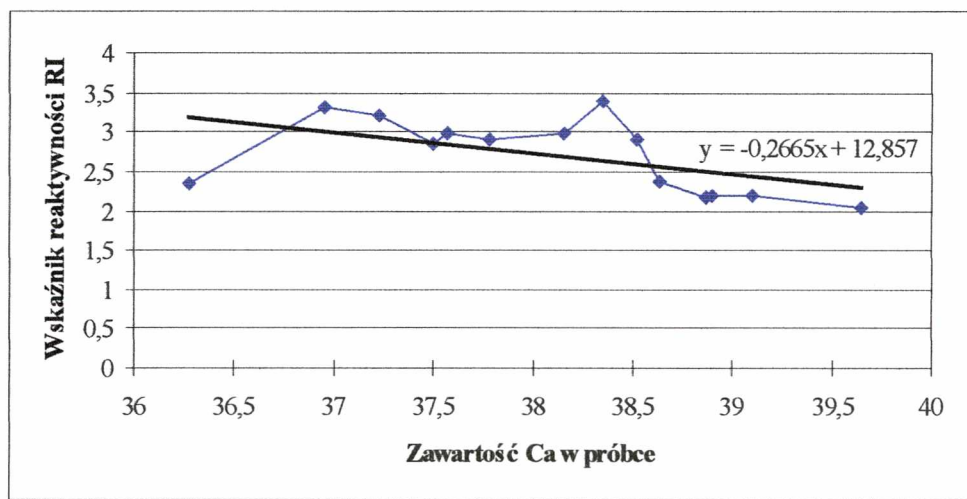
Rys. 7.7 Wskaźnik reaktywności RI w badanych próbkach na przestrzeni miesięcy.

Poniżej zaprezentowano uzyskane wyniki wskaźnika sorpcji bezwzględnej dla badanych próbek, otrzymane w tym samym okresie co wyżej.

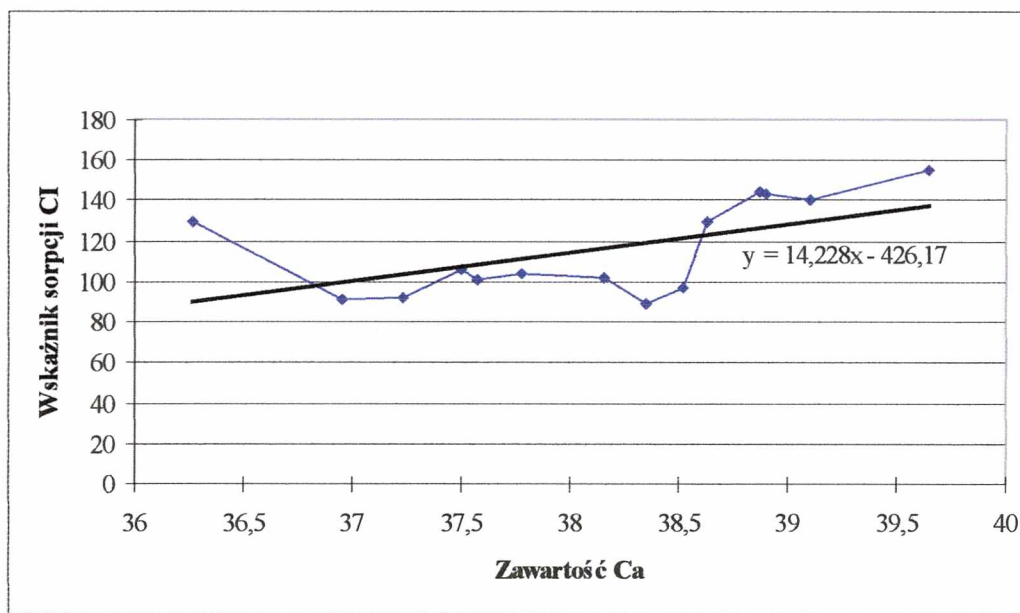


Rys. 7.8 Wskaźnik sorpcji bezwzględnej CI w badanych próbkach na przestrzeni miesięcy.

Na podstawie wskaźnika reaktywności RI oraz zawartości Ca w próbce sporządzono zależność RI/Ca wg której widać iż, zawartość Ca w próbce czyli jego czystość ma bardzo istotny wpływ na wskaźnik reaktywności RI. Ze wzrostem zawartości Ca w próbce wskaźnik reaktywności maleje, a wskaźnik sorpcji bezwzględnej rośnie co zaprezentowano wykresach (7.9; 7.10).



Rys 7.9 Wskaźnik reaktywności RI w funkcji zawartość Ca w próbce.



Rys. 7.10 Wskaźnik sorpcji bezwzględnej CI w funkcji zawartość Ca w próbce.

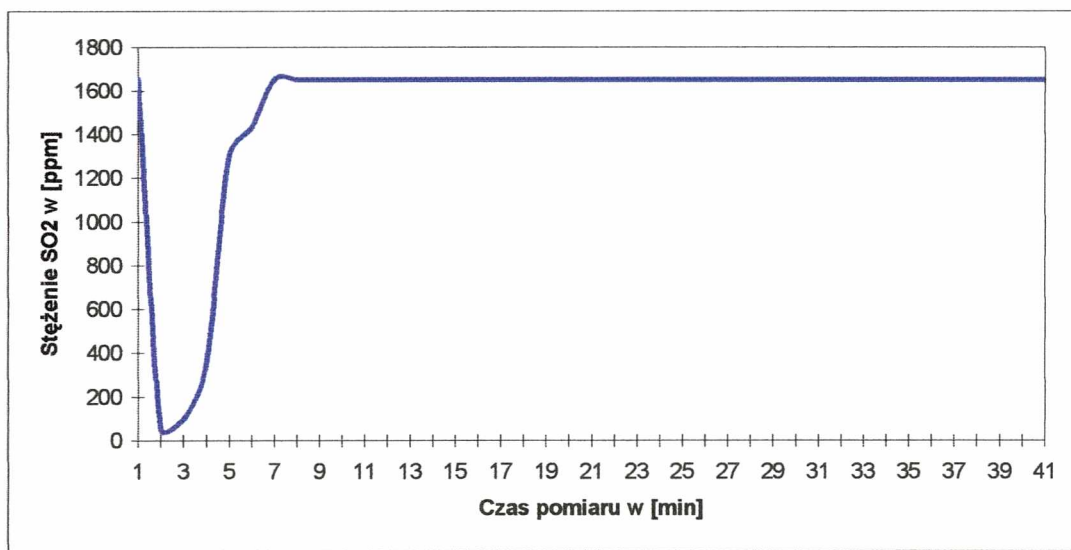
Tablica 7.2. Wskaźniki reaktywności RI i CI dla badanych sorbentów.

Próbka	Analiza przed badaniem	Ocena po teście reaktywności	
Kolejne próby	Ca [%]	RI [mol/mol]	CI [g/S kg]
Sorbent Tarnów Opolski	38,7	2,45	123,5
Sorbent Górzadze	38,8	2,42	124,7
Sorbent Strzelce Opolskie	37,0	2,70	101,8
Sorbent czeski Bodinow	38,4	2,49	120,8
Sorbent Czeski Komorzany	27,9	5,90	34,5
Sorbent Czatkowice	38,3	2,32	34,5

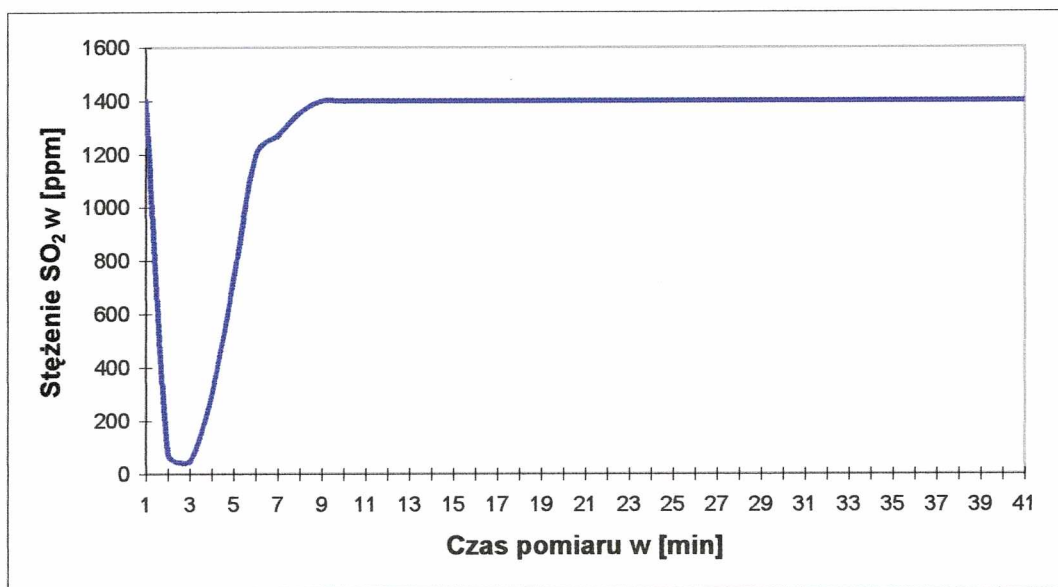
7.2. WYNIKI BADAŃ SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH

Bazując na tym samym stanowisku badawczym, na procedurach obliczeniowych oraz na wynikach uzyskanych podczas badania klasycznych sorbentów wapniowo - węglanowych przystąpiono do badań sorbentów modyfikowanych.

Jako pierwsze wykonano badania stopnia przereagowania wapienia zawartego w próbkach. Przykładowy przebieg stężenia dwutlenku siarki w czasie dla sorbentu z 15% dodatkiem dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotła fluidalnego oraz na bazie popiołów z kotła pyłowego zaprezentowano na wykresach (7.11.; 7.12).

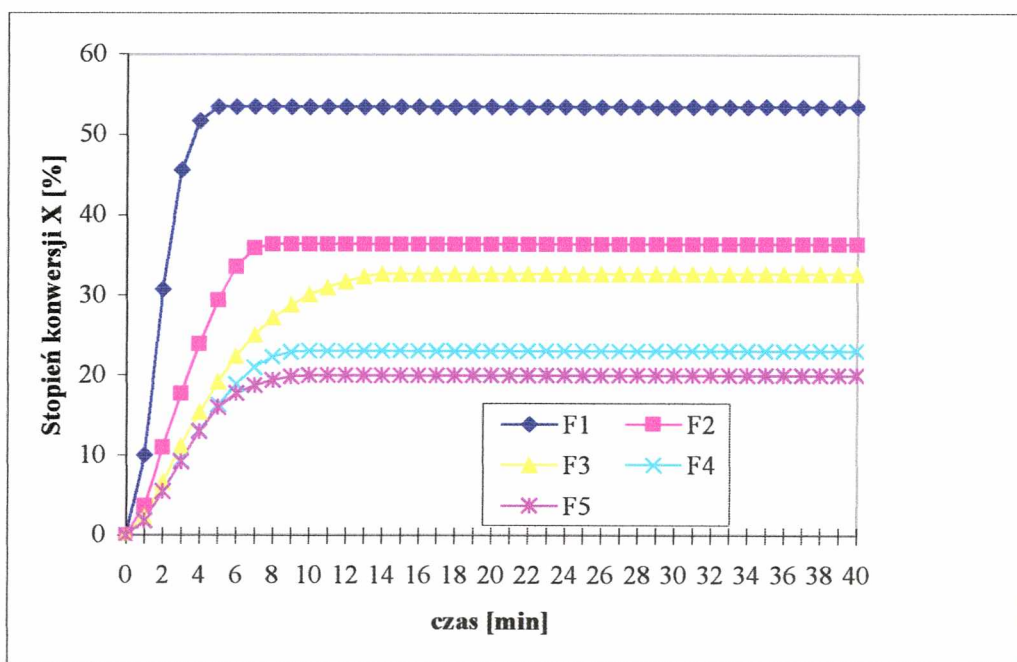


Rys. 7.11 Stężenie SO₂ w czasie dla sorbentów modyfikowanych z popiołów fluidalnych.

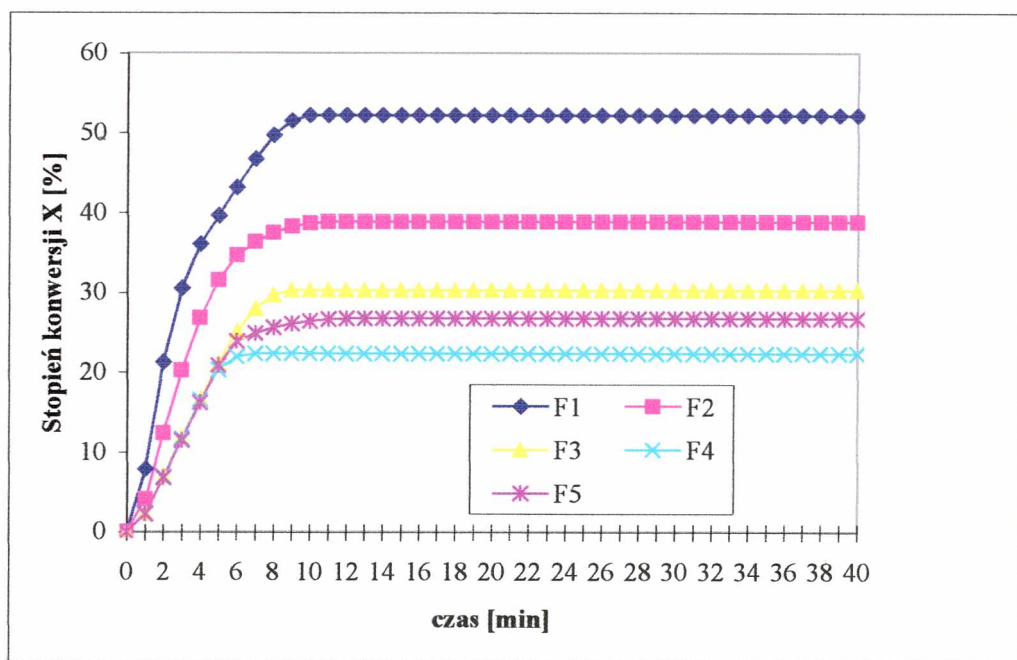


Rys. 7.12 Stężenie SO₂ w czasie dla sorbentów modyfikowanych z popiołów z kotłów pyłowych.

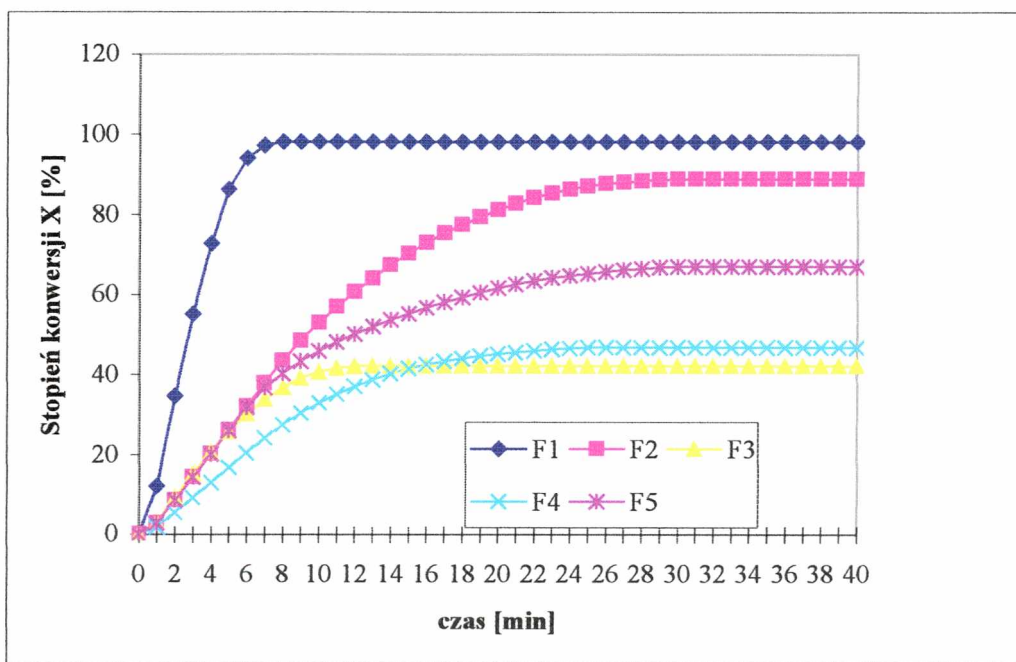
Porównując przebieg stężenia dla sorbentów modyfikowanych z przebiegiem stężenia dla sorbentu węglanowo wapiennego (rys 7.1) w tych samych temperaturach i przy tych samych warunkach przepływowych należy stwierdzić, że sorbenty modyfikowane przereagowywały znacznie szybciej; już po około 9 minutach następował powrót do tła, natomiast w przypadku sorbentów klasycznych dopiero po 36 minutach, ponadto minimum sorbenty modyfikowane uzyskiwały po 1 minucie, natomiast węglany wapnia po około 5 minutach. Wartości minimalne obniżenia tła dla sorbentów modyfikowanych były rzędu 30 do 50 ppm, natomiast dla węglanów wapnia około 150 do 200 ppm. Wszystkie przytoczone tutaj wartości świadczą o tym, że sorbent modyfikowany sporządzony na bazie popiołu jest sorbentem znacznie bardziej reaktywnym, potrzebuje znacznie mniej czasu do pełnego przereagowania, niż typowe sorbenty wapienne. Stopnie przereagowania dla wszystkich badanych sorbentów modyfikowanych przedstawiono na następnych rysunkach.



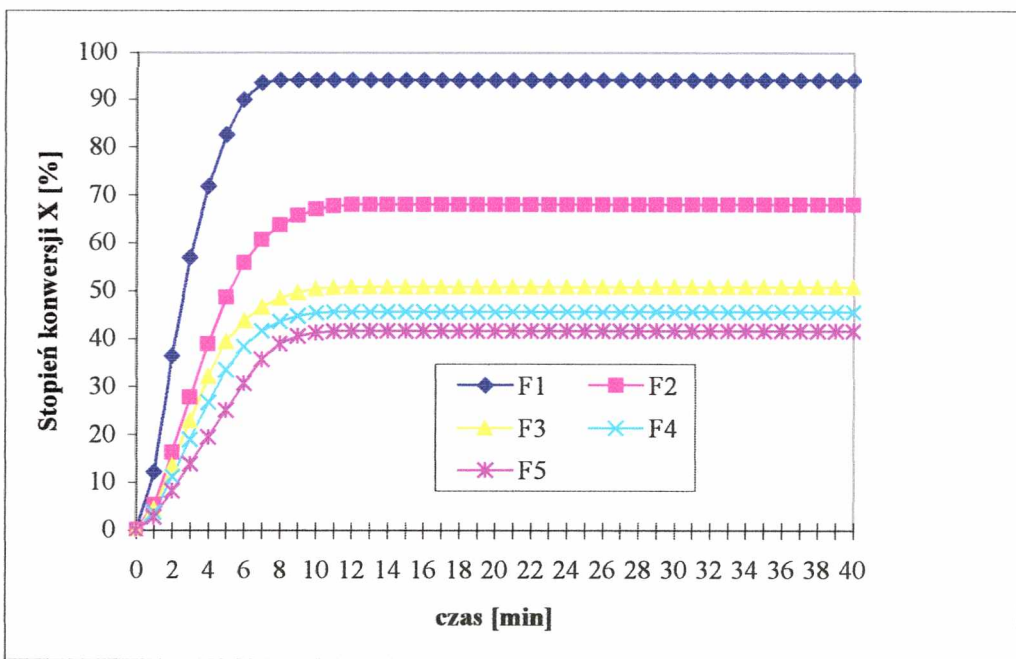
Rys 7.13 Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów fluidalnych w temp. 1073 K.



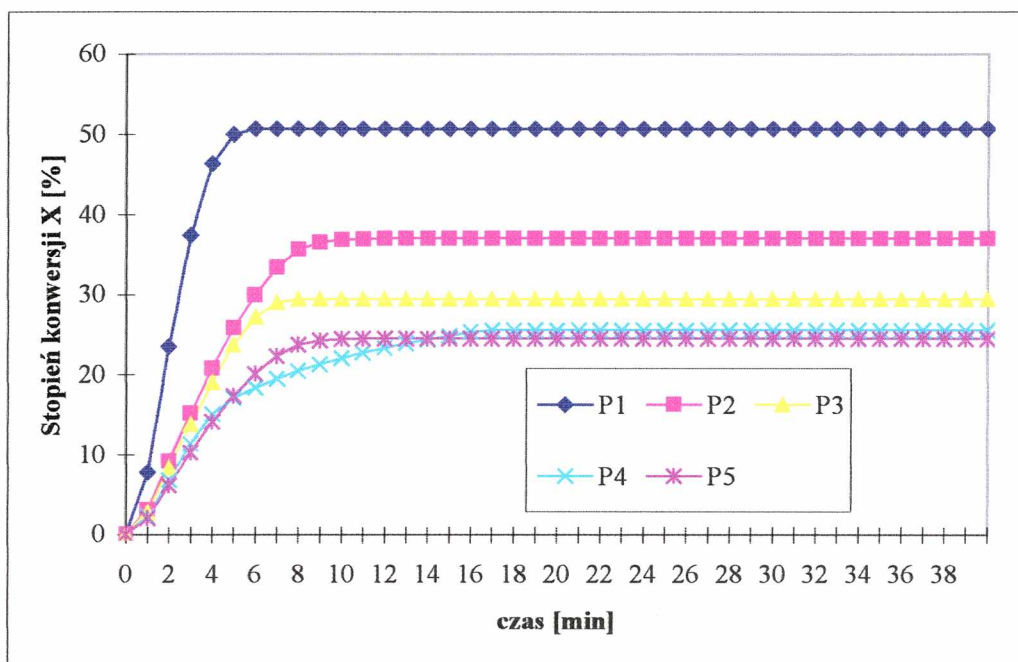
Rys 7.14 Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów fluidalnych w temp. 1173 K.



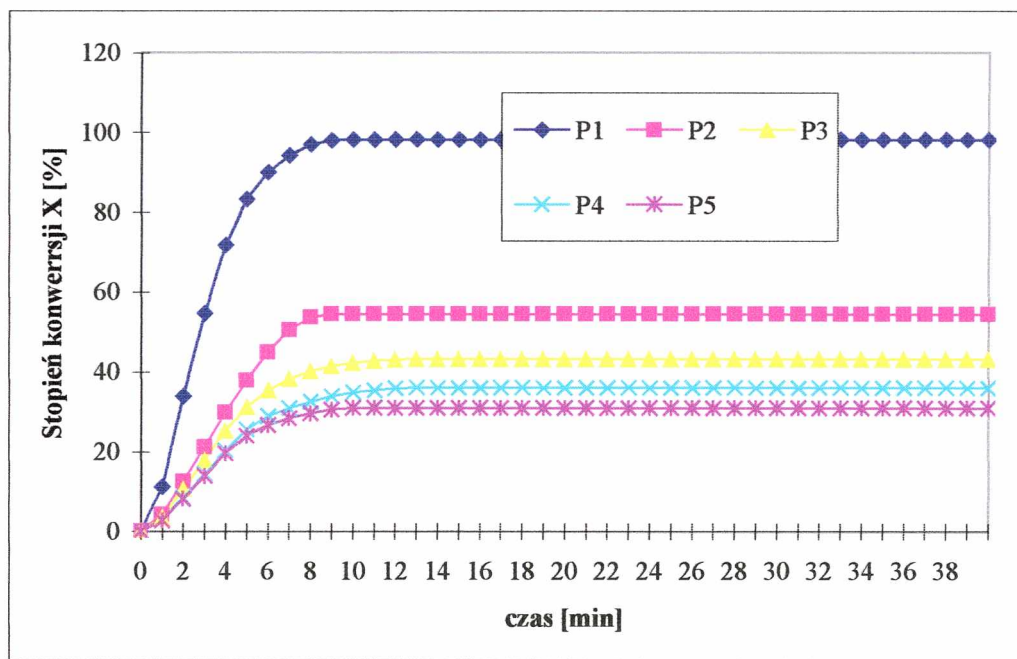
Rys 7.15 Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów fluidalnych w temp. 1273 K.



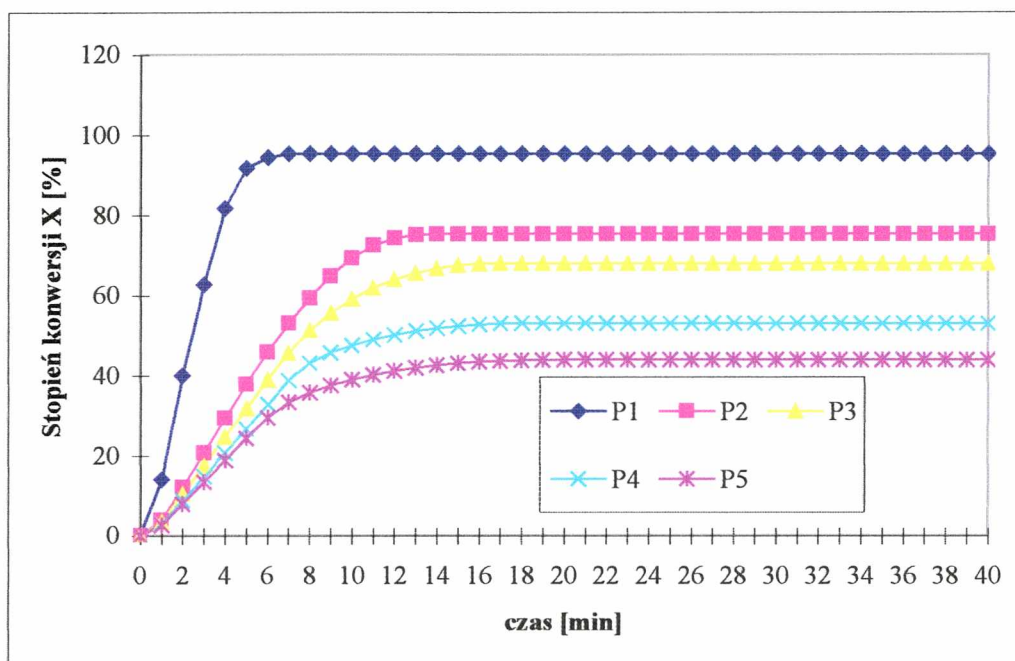
Rys 7.16 Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów zerańskich w temp. 1373 K.



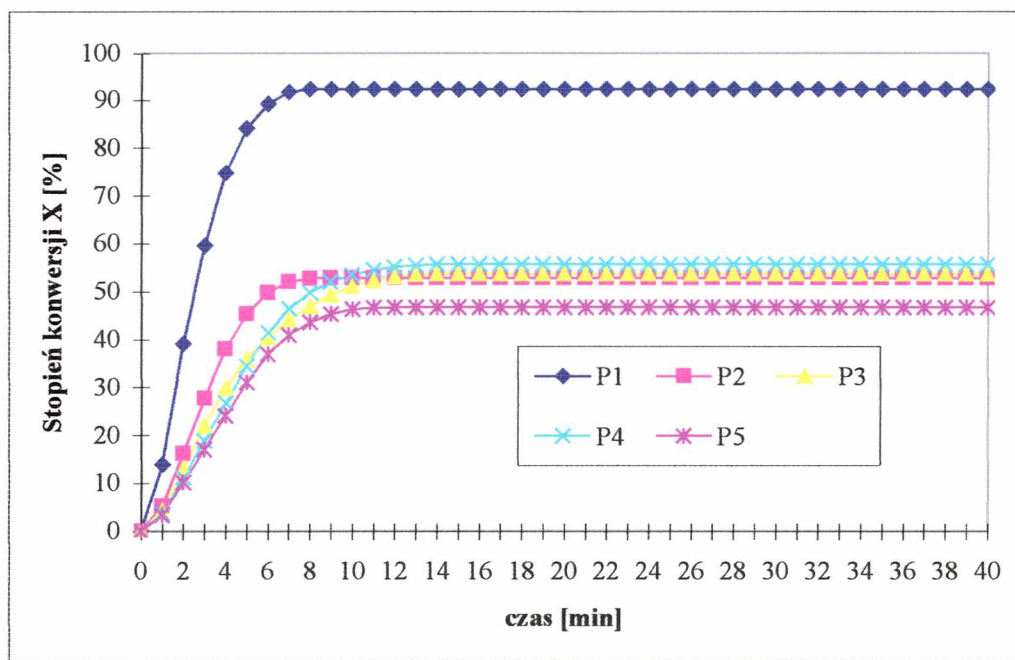
Rys 7.17 Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotłów pyłowych w temp. 1073 K.



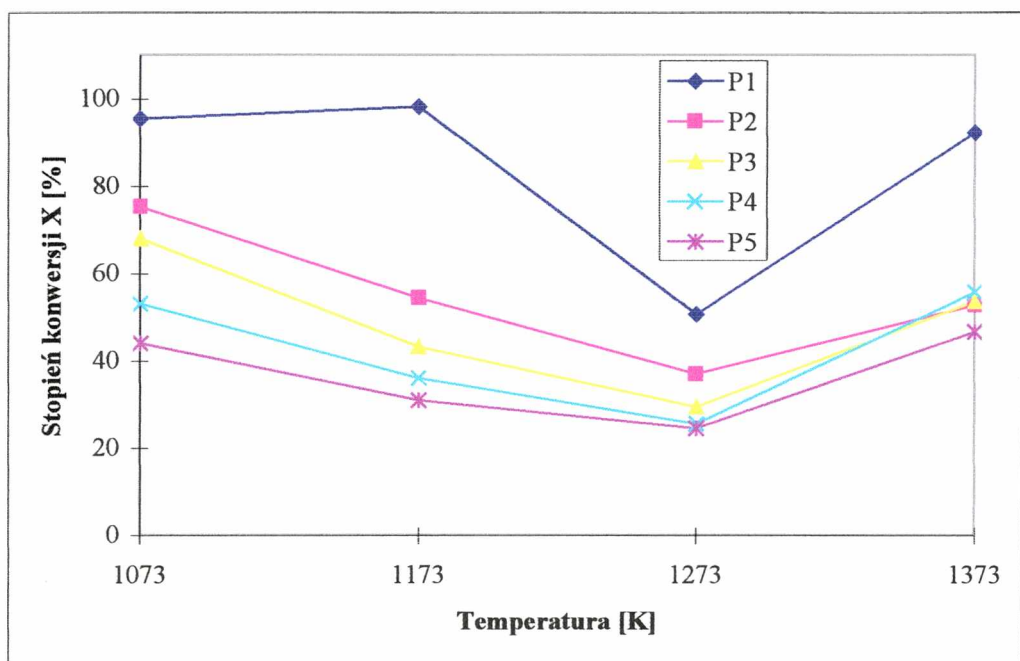
Rys 7.18 Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotłów pyłowych w temp. 1173 K.



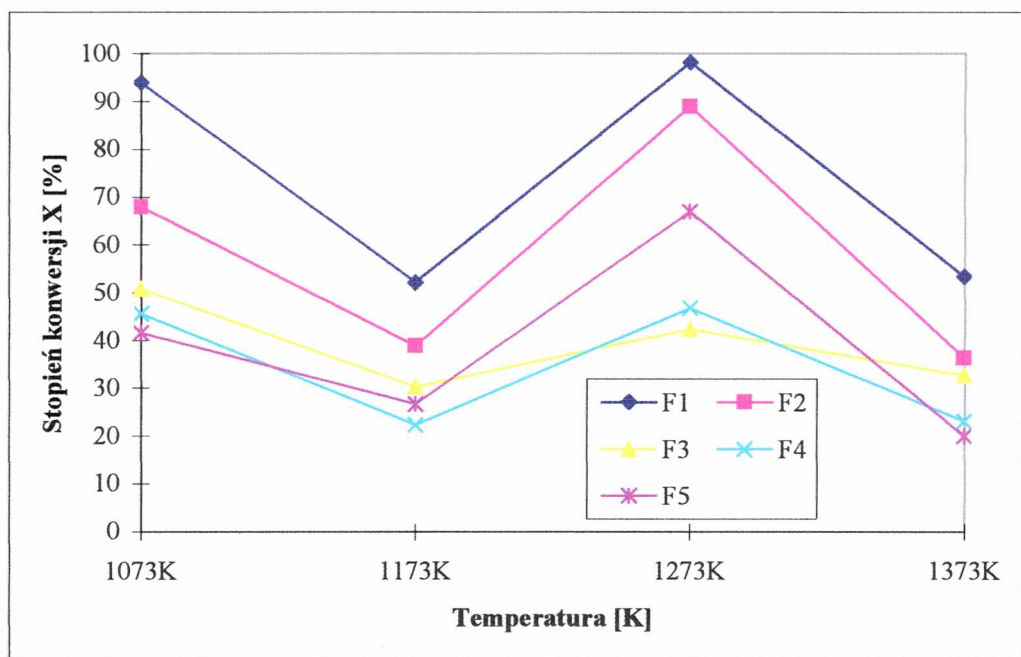
Rys 7.19 Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotłów pyłowych w temp. 1273 K.



Rys 7.20 Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotłów pyłowych w temp. 1373 K.



Rys. 7.21 Stopień przereagowania dla sorbentów z popiołów z kotłów pyłowych w zależności od temperatury.



Rys. 7. 22 Stopień przereagowania dla sorbentów z popiołów fluidalnych w zależności od temperatury.

7.3 DISKUSJA WYNIKÓW BADAŃ STOPNIA PRZEREAGOWANIA ORAZ WSKAŹNIKÓW REAKTYWNOŚCI SORPCJI BEZWZGLĘDNEJ

Przedstawione powyżej wykresy stopni konwersji w zależności od temperatury wykazują, iż obydwa rodzaje sorbentów posiadają wyraźne dwa maksima. Dla sorbentu na bazie popiołów lotnych z kotłów pyłowych pierwsze maksimum uzyskujemy w temperaturze 1073 K. Jest to spowodowane dehydratacją wodorotlenku wapnia, ettryngitu oraz uwodnionych krzemianów wapnia. Następnie obserwujemy spadek stopnia przereagowania związany z bardzo szybką dehydratacją, zaraz po której nastąpiło zjawisko spiekania ziaren sorbentu uniemożliwiające zajście tak skutecznego procesu absorpcji dwutlenku siarki. Na ziarna w wysokiej temperaturze działają dwa przeciwstawne zjawiska, a mianowicie dehydratacja i spiekanie. W wyniku postępującego wraz ze wzrostem temperatury ziaren procesu dehydratacji raptownie wzrasta wielkość powierzchni właściwej ziaren, dalszy wzrost temperatury powyżej temperatury równowagi inicjuje proces spiekania wydatnie redukując stopień rozwinięcia świeżo powstałej powierzchni właściwej. W temperaturze około 1273 K szybkość procesu spiekania jest większa niż szybkość dehydratacji, co ogranicza zdolność do wiązania siarki. Następnie w temperaturze 1373 K obserwujemy drugie maksimum i jest ono spowodowane wpływem procesu kalcynacji CaCO_3 nie przereagowanego w procesie pierwotnego odsiarczania spalin, a zawartego w popiele. Ponadto węglan wapnia zawarty w popiele nie brał udziału w procesie chemicznej modyfikacji ze względu na zbyt niską temperaturę procesu. Jedyną formą modyfikacji węglanu wapnia było jego rozdrobnienie i rozprowadzenie po powierzchni ziaren popiołu. Średnia średnica ziaren popiołu przed modyfikacją wynosiła dla popiołu z kotła pyłowego 62,4 μm , natomiast dla popiołu z kotła fluidalnego 56,4 μm . Po modyfikacji średnia średnica ziaren wynosiła 9,7 dla sorbentu z popiołu pyłowego i 7,5 dla sorbentu z popiołu z kotła fluidalnego rysunki (5.3, 5.4). Takie wysokie rozdrobnienie w procesie modyfikacji było konsekwencją tego, iż twardość k dla SiO_2 wynosi 7. Przyczyną tego jest to, iż kwarc zbudowany jest z tetraedrów SiO_4 , w których każdy atom O stanowi równocześnie wierzchołek dwóch czworościanów i do obu należy. Taka budowa wyjaśnia dużą twardość krzemionki, gdyż przełamanie kryształu SiO_2 wymaga zerwania wiązania Si-O. Wobec tego był to najtwardszy

związek uczestniczący w procesie modyfikacji, który zmielił w reaktorze obrotowym pozostałe związki. Rozdrobnienie takie również wspomogło proces wiązania siarki, stąd wyraźny wpływ jest widoczny w postaci drugiego maksimum. Dla sorbentów na bazie popiołów fluidalnych obserwujemy jeszcze wyraźniejsze dwa maksima na wykresie przesunięte w lewo zarówno maksima jak i minimum uzyskujemy w temperaturze o 100 K niż w poprzednim przypadku. Związane jest to ze specyfiką powstawania popiołów fluidalnych, a mianowicie są to struktury tzw. niskotemperaturowe powstałe znacznie w niższych temperaturach niż popioły z kotłów pyłowych, brak jest w nich zeskaleń blokujących wiązanie siarki. Główną przyczyną powstawania zeskaleń w popiołach pyłowych jest topnienie SiO_2 i w zależności od rodzaju krzemionki temperatura topnienia wynosi od 1743 K dla kwarcu trygonalnego, aż do 1983 K dla krystobalitu. Węglan wapnia zawarty w sorbencie modyfikowanym w znacznym stopniu przyczyniający się do powstania drugiego maksimum również w procesie pierwotnego odsiarczania, przechodził przez niższe temperatury nie powodujące spiekania jego zewnętrznej powierzchni wobec tego wymaga niższej temperatury do zajścia procesu kalcynacji, temperatura której zbliżona jest do kalcynacji czystego CaCO_3 , użytego po raz pierwszy do odsiarczania. Najwyższe stopnie przereagowania uzyskano dla sorbentów, w których zanotowano najmniejsze zawartości Ca i sięgające prawie 100 % dla modyfikowanych popiołów bez dodatków. Oczywiście z punktu widzenia odsiarczania ważny jest stopień przereagowania, ale również zawartość Ca w próbce żeby uniknąć nadmiernych ilości balastu, który należało by podawać do kotła. Wobec tego wybór optymalnego dodatku do sorbentu modyfikowanego musi być kompromisem pomiędzy trzema istotnymi czynnikami: stopniem przereagowania sorbentu, zawartości Ca w sorbencie oraz jakością i związania Ca w struktury bardziej reaktywne niż CaCO_3 oraz ich ilością powstałą po procesie modyfikacji.

W kolejnym etapie wykonano badania wskaźnika reaktywności i sorpcji bezwzględnej dla nowo powstałych sorbentów. Wyniki przedstawiono w tablicy 7.4.

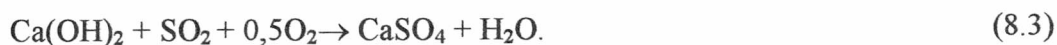
Tablica 7.3. Wskaźniki reaktywności i sorpcji bezwzględnej dla sorbentów modyfikowanych.

Dodatek	Sorbent z popiołu fluidalnego		Sorbent z popiołu z kotła pyłowego	
	RI [mol/mol]	CI [g/kg]	RI [mol/mol]	CI [g/kg]
bez dodatku	2,10	115,40	1,78	109,56
15% CaO	2,30	125,36	2,28	126,24
22,5% CaO	2,43	123,22	2,40	124,91
30% CaO	2,45	122,83	2,43	123,17
37,5% CaO	2,45	122,60	2,42	124,10

Z wyżej przedstawionych wyników widać, iż sorbenty modyfikowane według klasyfikacji Alhstroma mieszczą się w klasie sorbentów znakomitych jeżeli weźmiemy pod uwagę RI. Natomiast, gdy przyjrzymy się wynikom wskaźników sorpcji bezwzględnej widzimy, że sorbenty posiadające dodatki tlenku wapnia mieszczą się również w klasie sorbentów znakomitych. Tylko dla próbek sporządzonych bez dodatków CaO pomimo niskiego RI obserwujemy spadek wskaźnika CI klasyfikującego sorbent w klasie bardzo dobrej. Jest to spowodowane tym, iż w sorbencie znajduje się największa zawartość procentowa ettryngitu w stosunku do całkowitej zawartości wapnia, a sam ettryngit charakteryzuje się bardzo dobrym wskaźnikiem reaktywności RI około 1,21. Natomiast według danych literaturowych wskaźnik sorpcji dla ettryngitu wynosi 77,8.

8. KINETYKA REAKCJI SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH Z SO₂.

Dane z badań własnych dyfraktometrem pozwalają na założenie, że podstawowym składnikiem sorbentu reagującym z SO₂ jest uwodniony krzemian wapnia (CaO·SiO₂·H₂O), ettryngit (3CaO·Al₂O₃ ·3CaSO₄ ·32H₂O) oraz wodorotlenek wapnia. Wszystkie te związki traciły cząsteczki wody w temperaturze odsiarczania a następnie reagowały z dwutlenkiem siarki.



W wyniku przeprowadzonych badań otrzymujemy wyniki ukazujące zmianę stężenia SO₂ w odsiarczonym gazie (spalinach) C_{SO₂} = f (t).

Ogólne równanie szybkości reakcji heterogenicznej ma postać:

$$-\frac{dM}{dt} = k_R \cdot n \cdot F \cdot C^m \quad (8.4)$$

gdzie:

- M - masa sorbentu [kmol]
- t - czas [min]
- k_R - stała szybkości reakcji (chemosorpcji) [m³mol⁻¹min⁻¹]
- n - współczynnik stechiometryczny
- F - powierzchnia reakcji (sorbentu)
- C - stężenie SO₂ [molcm⁻³]

Ponieważ ilość przereagowanego sorbentu jest proporcjonalna do ilości absorbowanego SO₂, możemy zapisać:

$$-dM = -VdC \cdot n \quad (8.5)$$

równanie szybkości przyjmuje zatem postać:

$$V \cdot \frac{dC}{dt} = k_R \cdot F \cdot C^m \quad (8.6)$$

Powierzchnia sorbentu F zmienia się w trakcie zachodzenia reakcji, zastępujemy więc ją funkcją uwzględniającą stopień konwersji:

$$F = f_1(X) \quad (8.7)$$

Równanie szybkości reakcji wg. Sohn i Kim [13] można zapisać w formie:

$$\frac{dX}{dt} = k_R \cdot f(C) \cdot f_1(X) \quad (8.8)$$

gdzie:

X - molowy stopień konwersji [%mol SO₂molCaO⁻¹]

k_R - stała szybkości reakcji [cm³mol⁻¹.min⁻¹]

$f(C)$ - funkcja koncentracji SO₂ w gazie [-]

$f_1(X)$ - funkcja uwzględniająca molowy stopień konwersji X [-]

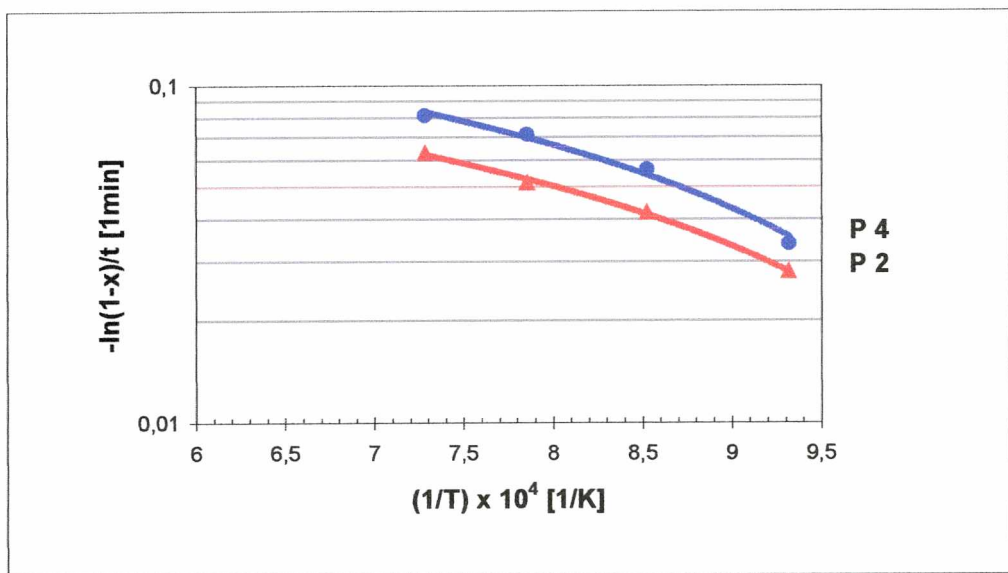
Po scałkowaniu i aproksymacji funkcji konwersji X równaniem typu

$$g(X)^n = -\ln(1 - X) \quad (8.9)$$

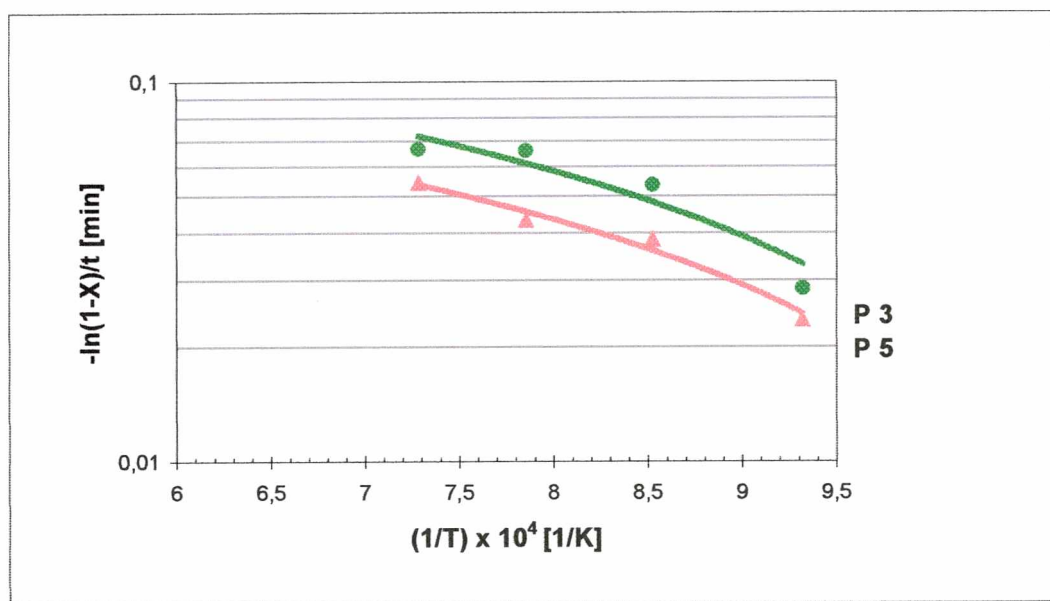
oraz przyjmując wykładniczy charakter funkcji $f(C) = C^m$, gdzie $m > 0$, otrzymano zależność:

$$-\ln(1 - X) = k_R \cdot C^m \cdot t \quad (8.10)$$

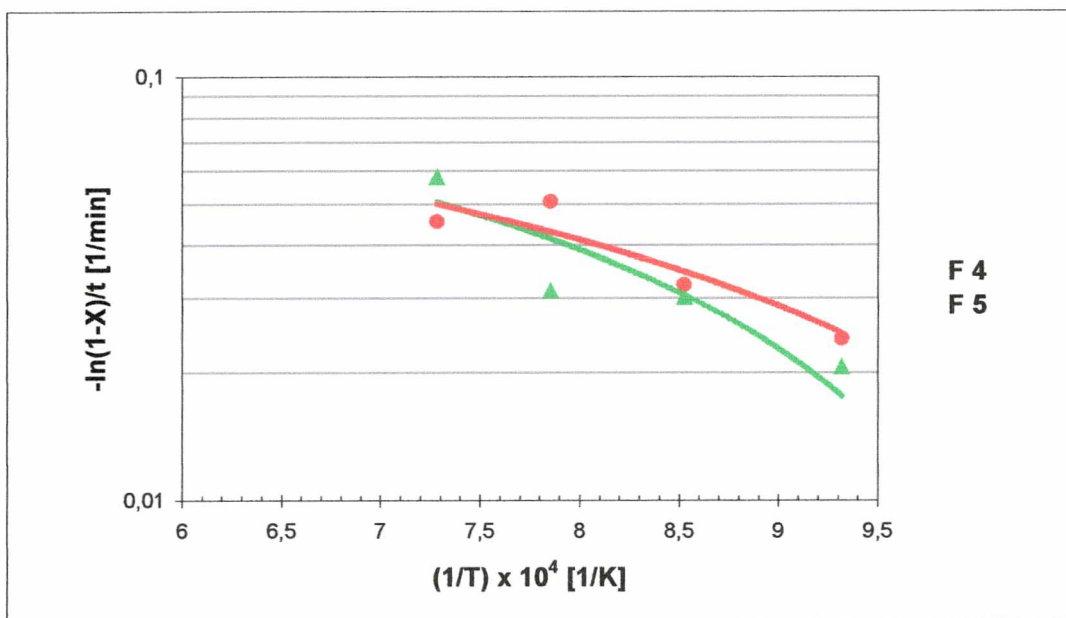
Aby rozwiązać to równanie wyznaczono wartości stałej szybkości reakcji k_R . W tym celu zbudowano zależność graficzną (rys.8.1, 8.2, 8.3, 8.4) w układzie współrzędnych $\ln(1-X)/t$ [1/min] i $1/T \cdot 10^4$ [1/K].



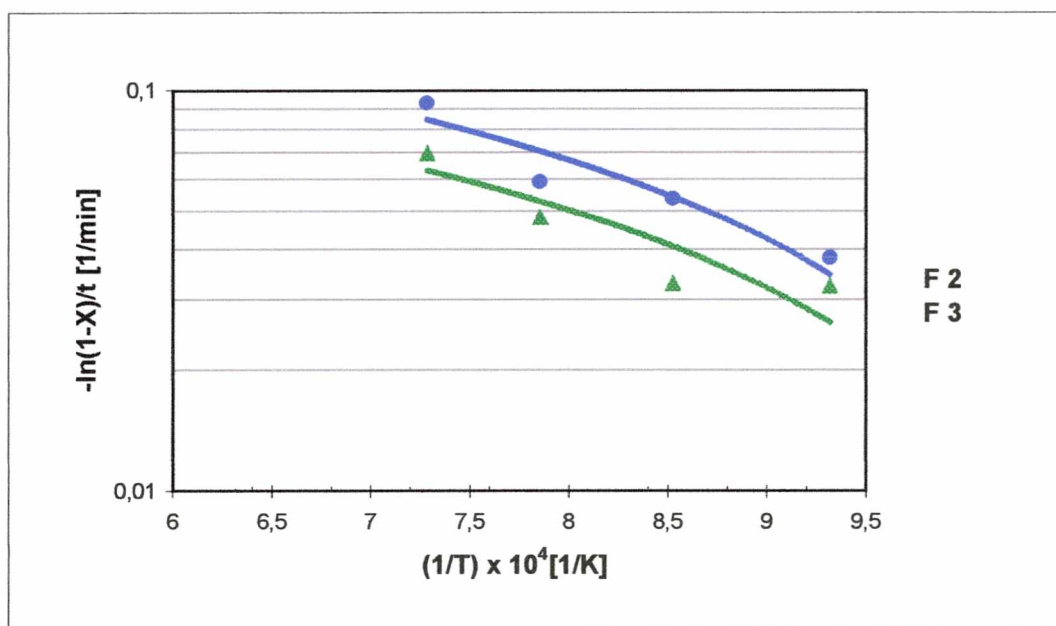
Rys 8.1. Dane doświadczalne stopnia konwersji w kontekście przyjętego modelu w funkcji temperatury T w równaniu Arrheniusa dla próbek z popiołu pyłowego P2 i P4.



Rys 8.2. Dane doświadczalne stopnia konwersji w kontekście przyjętego modelu w funkcji temperatury T w równaniu Arrheniusa dla próbek z popiołu pyłowego P3 i P5.



Rys 8.3. Dane doświadczalne stopnia konwersji w kontekście przyjętego modelu w funkcji temperatury T w równaniu Arrheniusa dla próbek z popiołu fluidalnego F4 i F5.



Rys 8.4. Dane doświadczalne stopnia konwersji w kontekście przyjętego modelu w funkcji temperatury T w równaniu Arrheniusa dla próbek z popiołu fluidalnego F 2 i F3

Pozwoliło to na wyznaczenie energii aktywacji E, ponieważ tangens kąta zawartego pomiędzy wykresem a osią odciętych ma wartość E/R gdzie : E – energia aktywacji, R – stała gazowa, która wynosi 8,314 [J kmol⁻¹K⁻¹]

Energia aktywacji dla próbek na bazie popiołów lotnych z kotła fluidalnego wynosi E= 11,5 [kJ/mol] natomiast dla próbek sporządzonych na bazie popiołów lotnych z kotłów pyłowych E= 8,89 [kJ/mol]. W tablicy 8.1 zestawiono uzyskane wyniki dla sorbentów modyfikowanych z wynikami dla uwodnionych krzemianów oraz węglanów wapnia.

Korzystając z równania Arrheniusa :

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \tag{8.11}$$

Można wyznaczyć stałą szybkości reakcji.

Dla popiołu fluidalnego:

$$k = k_0 \cdot \exp \frac{-115000}{RT} \tag{8.12}$$

Dla popiołu z kotła pyłowego:

$$k = k_0 \cdot \exp \frac{-889000}{RT} \tag{8.13}$$

Tablica 8.1 Energia aktywacji dla wybranych sorbentów. [37, 53]

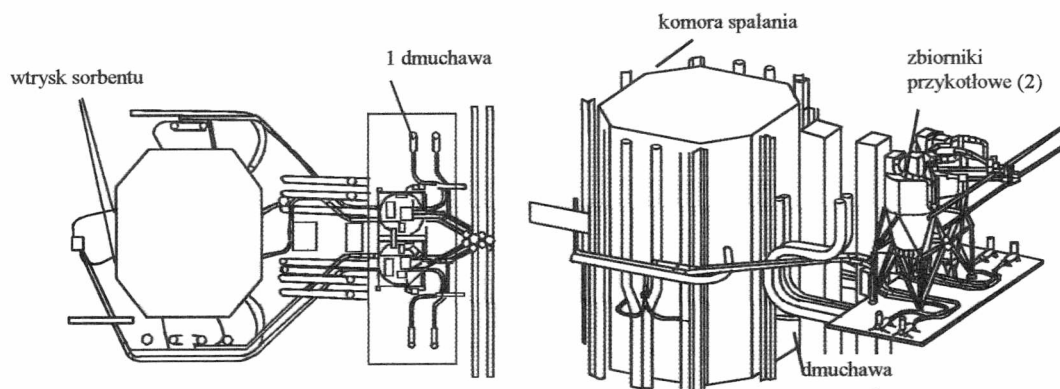
Sorbent	Energia aktywacji kJ[mol]
CaCO ₃	180
CaOSiO ₂ H ₂ O	82
Sorbent modyfikowany F	11,5
Sorbent modyfikowany P	8,89

Porównując uzyskany wynik z wynikami badań kinetyki reakcji z sorbentami gdzie głównym składnikiem był uwodniony krzemian wapnia dla których wyznaczona energia aktywacji wносиła 82 [kJ/mol] i dla klasycznych sorbentów węglanów wapnia stwierdzić należy, że badany sorbent modyfikowany jest znacznie lepszy gdyż wymaga dostarczenia znacznie mniejsze ilości energii, a co za tym idzie stała szybkości reakcji jest znacznie wyższa.

9. PRÓBY PRZEMYSŁOWE ODSIARCZANIA SPALIN W ELEKTROWNI TURÓW PRZY UŻYCIU WĘGLANÓW WAPNIA I SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH.

9.1 INSTALACJA SUCHEGO ODSIARCZANIA SPALIN W ELEKTROWNI TURÓW

Dla bloków nr 8, 9, 10 w Elektrowni Turów w ramach jej rekonstrukcji zastosowano system suchego odsiarczania spalin przedstawiony schematycznie na rys.(9.1). polegający na dozowaniu zmielonego CaCO_3 do komory spalania każdego kotła. Dostawcą instalacji suchego odsiarczania dla bloków 8,9 i 10 była firma ABB Flakt. Komora paleniskowa kotła OP -650 ma prostokątny przekrój o wymiarach 14.12 x 12.49 m ze ściętymi narożami. Palniki znajdują się na dwóch poziomach 13.6 i 18.8 m. Od poziomu 31.8 m następuje symetryczne rozszerzenie się dłuższych boków komory paleniskowej, a od poziomu 33.0 m symetryczne zwężenie krótszych boków komory, co stanowi przejście do przegrzewaczy pary. Dysze OFA mają kształt prostokątów o wymiarach 600 x 800 mm, a dolna krawędź usytuowana jest na poziomie 26.2 m. Wdmuchiwanie sorbentu następuje za pomocą dmuchaw transportowych (1). Każda linia transportowa rozgałęzia się na dwa punkty wtryskowe wprowadzone do komory spalania bloku przez osiem dysz. Sorbent doprowadzany jest rurami (DN150) $\phi 168.3 \times 6.3$. Wyloty dysz znajdują się na poziomach 29.5 i 31.25 m.



Rys 9.1. Schemat instalacji dozowania sorbentu do kotła OP-650 w Elektrowni Turów.

9.2 METODYKA POMIARÓW PRÓB PRZEMYSŁOWYCH

Celem badań było określenie skuteczności odsiarczania w zależności od stosunku molowego Ca/S. W związku z tym prowadzono pomiary według następujących procedur. Przed przystąpieniem do realizacji pomiarów wykonano cechowanie podajników sorbentu w zależności od uziarnienia podawanego sorbentu. Badaniom składu chemicznego poddawano paliwo oraz sorbent. Określano w paliwie co pół godziny:

- zawartość siarki,
- wartość opałową,
- zawartość węgla,
- zawartość części palnych i lotnych
- zawartość wilgoci,

natomiast w sorbencie określano:

- zawartość Ca,
- zawartość wilgoci,
- uziarnienie.

Kocioł prowadzono ze stałą mocą 200 MW_{el}. Instalację odsiarczania spalin obciążano odpowiednio od 1 do 40 m³/h sorbentu. Podczas próby mierzono emisję dwutlenku siarki, tlenków azotu, tlenku i dwutlenku węgla, tlenu oraz emisję pyłu. Każdorazowo przed rozpoczęciem serii pomiarowej dla określonej ilości sorbentu ustalono wartość tła emitowanych substancji poprzez wstrzymywanie dozowania sorbentu do komory paleniskowej przez pół godziny. Próbę odsiarczania prowadzono przy założonym stałym obciążeniu sorbentem przez jedną godzinę po czym znowu ustalano wartość tła. Z wartości tła prze i po próbie ustalano tło średnie, a na podstawie emisji dwutlenku siarki podczas próby wyznaczano skuteczność odsiarczania ze wzoru.

$$\eta_{\text{SO}_2} = \frac{E_T - E_O}{E_T} \bullet 100\% \quad (9.1)$$

E_T - Emisja SO₂ tła (bez odsiarczania) [ppm],

E_O - Emisja SO₂ z odsiarczaniem [ppm],

E_T - Emisja SO₂ tła (bez odsiarczania) [ppm],

Stosunek molowy Ca/S określano z ilości Ca podanego do komory paleniskowej w sorbencie, a ilości siarki określono na podstawie procentowej zawartości siarki zawartej w paliwie oraz ilości podawanego paliwa do komory paleniskowej.

$$\left(\frac{\text{Ca}}{\text{S}}\right)_{\text{mol}} = \frac{w \cdot 0,32 \cdot B_{\text{CaCO}_3} + 0,45 \cdot B_{\text{CaO}_p}}{B_S} \quad (9.2)$$

gdzie:

B_S - strumień masy siarki doprowadzonej do komory paleniskowej [kg/s],

B_{CaCO_3} - strumień masy sorbentu doprowadzonego do komory paleniskowej [kg/s],

B_{CaO_p} - strumień CaO zawarty w paliwie wprowadzony do komory paleniskowej [kg/s]

w – czystość sorbentu.

$$B_S = Z_S \cdot B_p \cdot k \quad (9.3)$$

$$B_{\text{CaO}_p} = Z_{\text{CaO}} \cdot B_p \quad (9.4)$$

gdzie :

Z_S - zawartość procentowa siarki w paliwie [%],

B_p - strumień masy paliwa podawany do komory paleniskowej [kg/s],

k - współczynnik przechodzenia siarki z paliwa do SO_2 w spalinach (dla węgla w Turowie 0,85),

Z_{CaO} - zawartość procentowa tlenu wapnia w paliwie [%],

$$B_p = \frac{W_p \cdot N_{\text{el}}}{Q} \quad (9.5)$$

gdzie:

Q - wartość opałowa [KJ/kg],

W_p - współczynnik przemiany energii [kJ/kWh],

N_{el} - moc elektryczna bloku [kW].

Mierzenie ilości pozostałych substancji gazowych i pyłu do atmosfery pozwoliło na badanie wpływu odsiarczania spalin na emisje innych związków.

9.3 WYNIKI PRÓB PRZEMYSŁOWYCH

Instalacja odsiarczania spalin w Elektrowni Turów standardowo zużywa mączkę wapienną ze Śląskich Zakładów Przemysłu Wapienniczego OPOLWAP S.A. Uzyskiwane skuteczności nie przekraczały 50% przy $\text{Ca/S} = 4$. Ponadto stosowano mączkę wapienną z Wojcieszowa, uzyskane wyniki były na gorszym poziomie niż przy zastosowaniu mączki z Opolwapu. Wyniki zaprezentowano na rysunku (9.2). Kolejnym etapem było wykonanie próby odsiarczania spalin przy użyciu wodorotlenku wapnia. Składy chemiczne użytego wodorotlenku wapnia przedstawiono w tablicy (9.1), natomiast składy chemiczne węglanów wapnia w tablicy (9.2).

Tablica 9.1. Skład chemiczny użytego wodorotlenku wapnia.

CaO	71,43 %
MgO	0,14 %
S	0,06 %
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	2,02 %
Straty prażenia	22,39 %
Aktywne CaO + MgO w przeliczeniu na CaO	66,26

Stosując wodorotlenek wapnia uzyskano ponad 60% skuteczność przy podobnym stosunku molowym Ca/S wyniki zaprezentowano na rysunku (9.3) Kolejnym etapem było zastosowanie ultradrobego CaCO_3 o średniej średnicy ziaren 7 μm Skład chemiczny ultradrobego CaCO_3 przedstawiono w tablicy (9.3).

Tablica 9.2. Skład chemiczny użytych węglanów wapnia.

	Tarnów Opolski	Wojcieszów
CaCO ₃ [%]	96,4	93,9
MgCO ₃ [%]	0,76	2,15
Al ₂ O ₃ [%]	0,076	0,29
Fe ₂ O ₃ [%]	0,39	0,07
Na ₂ O [%]	0,012	0,013
K ₂ O [%]	0,031	0,014
Wilgoć [%]	0,46	0,72
Białość	72	-
Powierzchnia właściwa [m ² /g]	2,98	2,76
Średnia średnica ziaren [μm.]	16,32	17,25

Tablica 9.3. Skład chemiczny dostarczonego ultradrobego sorbentu:

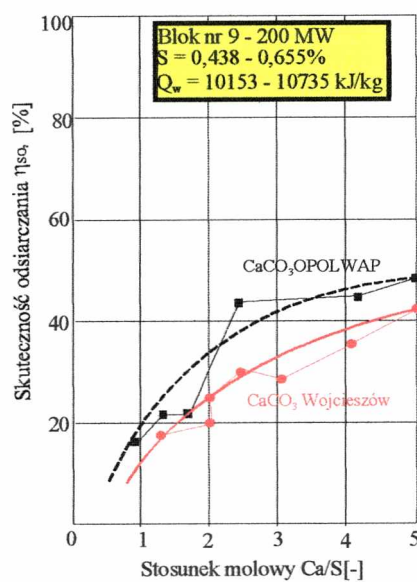
CaCO ₃	95,62%
MgCO ₃	1,06%
SiO ₂	0,97%
Al ₂ O ₃	0,44%
Na ₂ O	0,02%
K ₂ O	0,03%
TiO ₂	Brak
Pb	8,04 mg/kg CaO
Cd	0,60 mg/kg CaO

Skład chemiczny użytego w badaniach sorbentu ultradrobego nie odbiegał od używanego standardowo sorbentu wapniowo-węglanowego. Zasadnicza różnica tkwiła jednak w jego uziarnieniu, a więc rozwinięciu powierzchni reakcji. Dla użytego w badaniach ultradrobego sorbentu przeprowadzono analizę ziarnową przy użyciu laserowego miernika rozkładu ziarnowego typu KμK. Wyniki tych badań przedstawiono w tablicy (9.4).

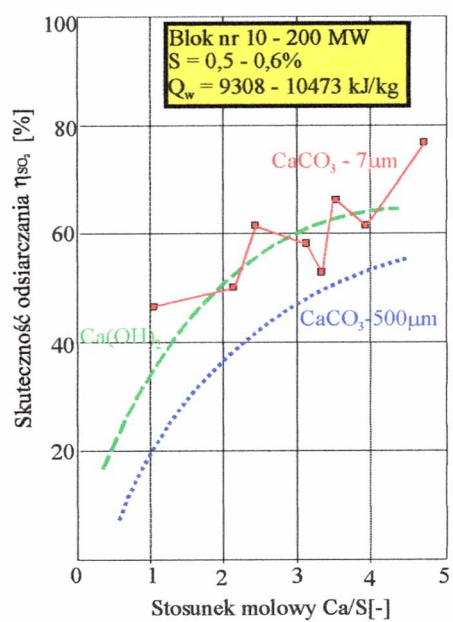
Tablica 9.4 Wartości otrzymane w badaniach rozkładu ziarnowego ultradrobного sorbentu

Suma cząstek	-	1506105
czas pomiaru	S	59
D_n	μm	5,8
D_s	μm	6,6
D_v	μm	7,6
D_a	μm	10,0
D_{geo}	μm	5,1
$D_{\text{med.}}$	μm	4,9
D_{mod}	μm	3,6

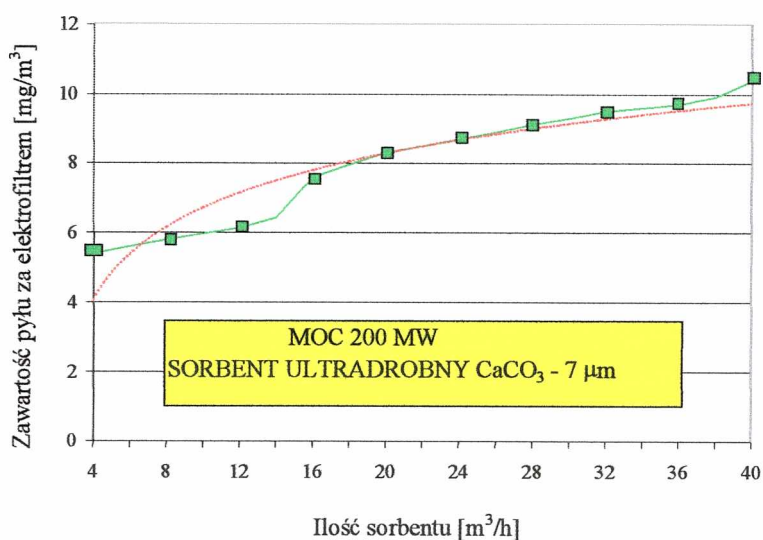
Rysunek (9.3) przedstawia porównanie skuteczności odsiarczania dla sorbentu ultradrobного, dotychczas stosowanego CaCO_3 jak i wodorotlenku wapnia.. Z danych tych wynika, że już przy niemal stechiometrycznej ilości ultradrobного sorbentu można uzyskać wysoką skuteczność odsiarczania spalin sięgającą niemal 45 %. Maksymalną skuteczność odsiarczania wynoszącą około 75 % osiągnięto przy stosunku $\text{Ca/S} = 4,6$. Możliwość osiągnięcia zadawalającej z punktu widzenia wymogów ochrony środowiska skuteczności odsiarczania osiągnięto dozując poniżej $12 \text{ m}^3/\text{h}$ ultradrobного sorbentu, podczas gdy przy dwukrotnie wyższej wartości dotychczas stosowanego sorbentu nie osiągnano takich skuteczności odsiarczania. Na rys. (9.4) przedstawiono wpływ warunków odsiarczania na zapylenie spalin za elektrofiltrem. Z danych tych wynika, że lekki wzrost zapylenia spalin odpowiada zużyciu sorbentu powyżej $12 \text{ m}^3/\text{h}$, natomiast przyrost zapylenia spalin przy strumieniu sorbentu niższym tylko minimalnie pogarsza pracę elektrofiltrów. Na rys. (9.5) przedstawiono zmiany stężeń pozostałych gazów szkodliwych dla otoczenia (CO i NO_x). Wartości stężeń obu tych składników wahają się w granicach: $\text{CO} = 10 - 30 \text{ ppm}$, $\text{NO}_x = 150 - 190 \text{ ppm}$ i nie odbiegają od emisji uzyskiwanych bez stosowania odsiarczania. Ogólnie należy więc stwierdzić, że przeprowadzone próby odsiarczania przy użyciu ultradrobnych sorbentów dały pozytywną odpowiedź na postawioną tezę dotyczącą możliwości ich zastosowania w suchej metodzie odsiarczania spalin FSI.



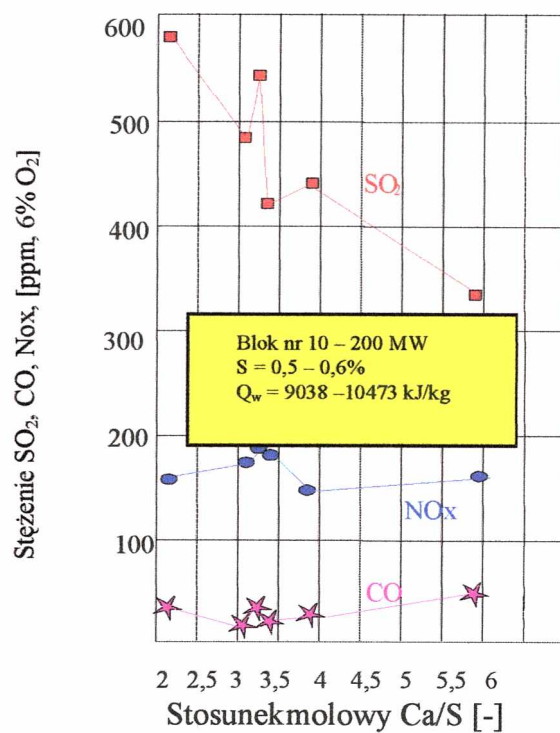
Rys. (9.2). Skuteczność odsiarczania w funkcji Ca/S.



Rys. 9.3. Porównanie skuteczności odsiarczania dla sorbentu ultradrobno i sorbentu dotychczas stosowanego przy różnych wartościach Ca/S



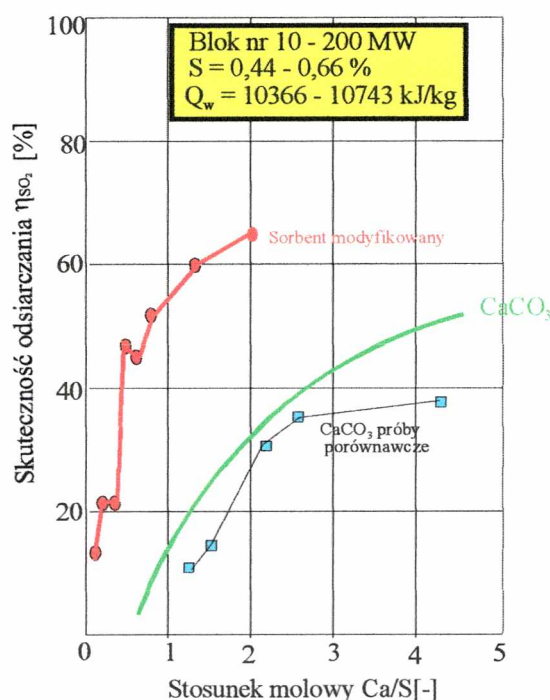
Rys. 9.4. Stopień zapylenia za elektrofiltrem przy zmianie strumienia dozowanego sorbentu.



Rys. 9.5. Wpływ warunków odsiarczania spalin na emisję NOx i CO przy zastosowaniu ultradrobnych sorbentów.

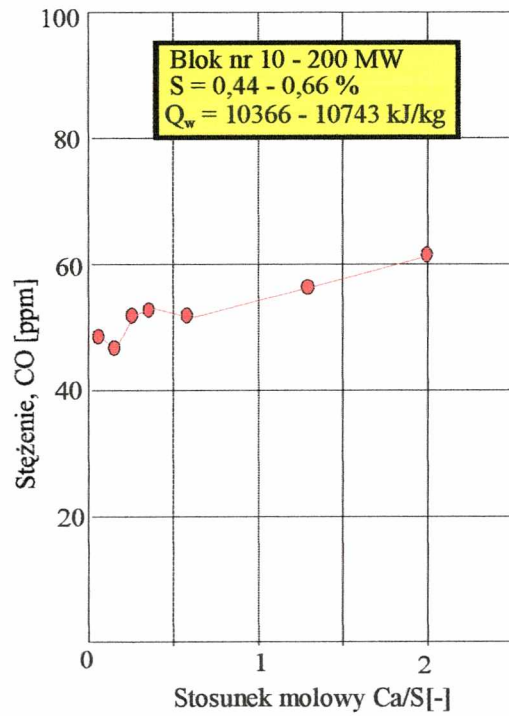
Po przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych z sorbentami modyfikowanymi do próby przemysłowej wytypowano sorbent, w którym całkowita zawartość CaO wolnego wynosiła 30%, Średnia średnica ziaren wynosiła 30 μm . Wyniki skuteczności odsiarczania spalin w zależności od stosunku molowego Ca/S zaprezentowano na rysunku (9.6).

wynosiła 30%, Średnia średnica ziaren wynosiła 30 μm . Wyniki skuteczności odsiarczania spalin w zależności od stosunku molowego Ca/S zaprezentowano na rysunku (9.6).

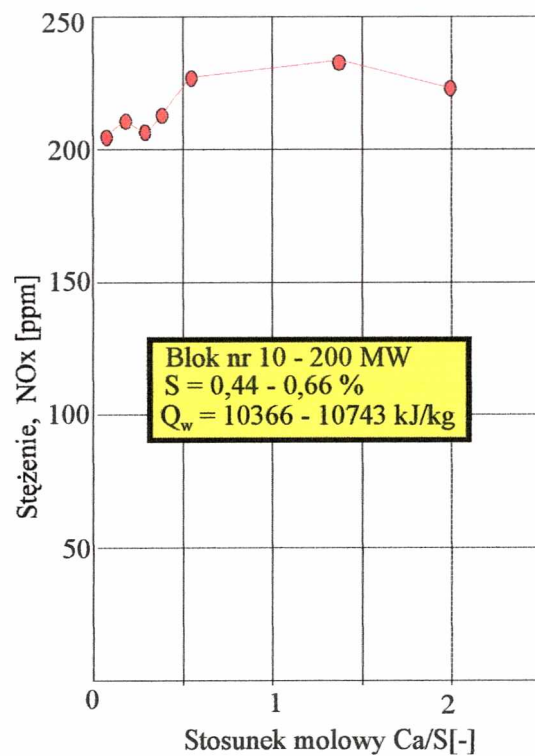


Rys.9.6. Skuteczność odsiarczania w zależności od stosunku molowego Ca/S

Z wyników przedstawionych na rysunku (9.6) widać, iż przy użyciu sorbentu modyfikowanego można uzyskać skuteczność odsiarczania 65% przy Ca/S równym 2. Wynik taki można uznać za bardzo dobry. W zakresie podstechiometrycznym możliwe jest osiągnięcie skuteczności rzędu 45 - 50%, czego nie można było dokonać przy użyciu innych sorbentów. Przeprowadzone w celach porównawczych próby z węglanem wapnia w tych samych warunkach co z sorbentem modyfikowanym, potwierdziły wyniki badań dotychczas prowadzonych z tym sorbentem. Uzyskane skuteczności są nawet nieco niższe niż w badaniach poprzednich i zostały zobrazowane na rysunku (9.6) przez krzywą opisaną jako próby porównawcze. Na rysunkach (9.7 i 9.8) przedstawiono wpływ odsiarczania spalin przy użyciu modyfikowanego sorbentu na stężenie CO i NO_x w spalinach. Zaobserwowano minimalny wzrost stężenia CO w granicach 10 ppm (od 50 do 60) podobnie stężenie NO_x wzrastała w zakresie 20 do 30 ppm (od 200 do 230) lecz nie stanowi to zagrożenia w postaci nadmiernej emisji tych związków.



Rys. 9.7. Stężenie CO w zależności od stosunku molowego Ca/S.



Rys. 9.8. Stężenie NO_x w zależności od Ca/S.

10. WNIOSKI

Zaprezentowany w powyższej rozprawie materiał badawczy potwierdził w pełni stawiane tezy iż:

1. Wytworzono sorbent modyfikowany w składzie którego znajdują się związki charakteryzujące się wyższymi własnościami sorpcyjnymi w stosunku do dwutlenku siarki niż węglan wapnia. Są to takie związki jak ettryngit, wodorotlenek wapnia, faza C-S-H.
2. Na skutek procesu modyfikacji doprowadzono do silnego rozdrobnienia cząsteczek ziaren do średniej średnicy równej 10 μm . Takie wysokie rozdrobnienie powoduje wzrost powierzchni reakcji poprawiając tym samym własności sorpcyjne.
3. Związki reaktywne rozprowadzone są po powierzchni ziaren co zaobserwowano na zdjęciach skaningowych. Pokrycie ziaren popiołów związkami reaktywnymi w taki sposób zapewnia pełne ich wykorzystanie w procesie wiązania SO_2 .
4. Konsekwencją tak uzyskanego składu chemicznego, rozdrobnienia oraz rozprowadzenia związków aktywnych po powierzchni ziaren są wyniki badań własności sorpcyjnych:
 - uzyskano znacznie większy stopień przereagowania dla sorbentów modyfikowanych sięgający w szczególnych przypadkach 100%.
 - uzyskano wskaźniki reaktywności dla sorbentów modyfikowanych mniejsze niż 2,5, co klasyfikuje te sorbenty jako znakomite.
 - badania kinetyki reakcji sorbentów modyfikowanych z dwutlenkiem siarki wykazały, iż energia aktywacji jest ponad 15 krotnie niższa niż dla węglanów wapnia.
5. Przeprowadzony test przemysłowy pozwolił na uzyskanie skuteczności odsiarczania 68% przy $\text{Ca/S} = 2$.

DODATEK 1

ANALIZA NIEPEWNOŚCI POMIARÓW

Doświadczalne wyznaczanie wartości wielkości fizycznych obarczone zawsze jest niepewnościami pomiarowymi zarówno o charakterze przypadkowym jak i systematycznym. Wielkości niepewności pomiarowych określają w zasadzie dokładność stosowanego przyrządu. Jedyną możliwością ich zmniejszenia jest stosowanie lepszej dokładniejszej aparatury pomiarowej, w przeciwieństwie do błędów pomiarowych, które można wyeliminować usuwając ich źródła lub wprowadzając odpowiednie poprawki. Dlatego zawsze staramy się podać wartość przybliżoną x oraz przedział $x \pm \Delta x$, który zawiera wartość rzeczywistą z dużym prawdopodobieństwem. Połowę szerokości Δx tego przedziału stanowi niepewność pomiarowa. Niepewności systematyczne występują we wszystkich pomiarach, a dominują wtedy gdy nie mamy rozrzutów statystycznych wyników, a wszystkie uzyskane wielkości są identyczne. W związku z tym wyniki pomiarów różnią się od wartości rzeczywistej nie więcej niż o wartość najmniejszej działki na skali przyrządu. Wartość najmniejszej działki skali przyrządu pomiarowego lub ułamek działki skali wyznaczony klasą przyrządu zwie się dokładnością odczytu i stanowi maksymalną wartość niepewności systematycznej wnoszącej przez sam przyrząd pomiarowy. Niepewności przypadkowe występują wtedy gdy w kolejnych pomiarach nie uzyskujemy identycznych wyników, czyli dokładność stosowanego przyrządu jest wystarczająco duża, inaczej mówiąc działka eksperymentalna jest wystarczająco mała.

Zgodnie z przyjętymi zasadami dokładności pomiaru czyli niepewność systematyczna została oszacowana na podstawie następujących zależności:

- Zaplanowana ilość pomiarów,

$$n = \frac{t_{n,\alpha}^2 S_{\bar{x}}^2}{\delta} \quad (1.1)$$

- średnia arytmetyczna,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.2)$$

- odchylenie standardowe,

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^k n_k (x_k - \bar{x})^2} \quad (1.3)$$

- analizę niepewności określania stopnia konwersji przeprowadzono metodą różniczki zupełnej,

$$|\Delta x| = x \left[\left| \frac{\Delta V_s}{V_s} \right| + \left| \frac{\Delta T}{T} \right| + \left| \frac{1}{m} \Delta m \right| + \left| \frac{1}{p} \Delta p \right| + \left| \frac{\Delta(c_o - c_f)}{(c_o - c_f)} \right| + \left| \frac{\Delta t}{t} \right| \right] \quad (1.4)$$

Do obliczeń statystycznych przyjęto następujące wartości:

- temperatura

$\Delta T - 1 \text{ deg,}$

- czas

$\Delta t - 1 \text{ s,}$

- masa sorbentu,

$\Delta m - 0,1 \text{ mg,}$

- koncentracja SO_2 w modelowanym strumieniu spalin,

$\Delta C_o = \Delta C_f = 0,2 \text{ \% obj.}$

- strumień spalin,

$\Delta V_s - 0,028 \text{ dm}^3/\text{s}$

- czystość stosowanych gazów do modelowania strumienia spalin,

$\text{SO}_2 - 99,9 \text{ \%},$

$\text{O}_2 - 99,9 \text{ \%},$

$\text{N}_2 - 99,9 \text{ \%},$

$\text{CO}_2 - 99,9 \text{ \%}$, wartości te zostały określone w specyfikacji dostawców. W niniejszej analizie pominięto wpływ czystości gazów na wyniki pomiarów.

Na podstawie powyżej przedstawionych zależności obliczono niepewność dla wszystkich pomiarów. Średnia liczbowa wartość dla wszystkich pomiarów wyniosła 0,093.

DODATEK 2

METODYKA WYZNACZANIA ŚREDNICH ŚREDNIC CZĄSTEK

Średnia arytmetyczna średnica D_n

$$D_n = \sum_i A_i \cdot d_i \quad (2.1)$$

Średnia powierzchniowa średnica D_s :

$$D_s = \sqrt{\sum_i A_i \cdot (d_i)^2} \quad (2.2)$$

Średnia objętościowa średnica D_v :

$$D_v = \sqrt[3]{\sum_i A_i \cdot (d_i)^3} \quad (2.3)$$

Średnia objętościowa średnica zważona wg powierzchni D_a :

$$D_a = \frac{(d_v)^3}{(d_s)^2} \quad (2.4)$$

Średnica geometryczna D_{geo} :

$$D_{geo} = \frac{\sum_i (n \cdot \log(d_i))}{\sum_i n} \quad (2.5)$$

Całkowite udziały objętościowe, powierzchniowe i średnicowe danej klasy wymiarowej średnic:

Całkowity udział średnicowy i-tej klasy wymiarowej Bn_i :

$$Bn_i = A_i \cdot \frac{d_i}{d_n} \quad (2.6)$$

Całkowity udział powierzchniowy i-tej klasy wymiarowej Bs_i :

$$Bs_i = A_i \cdot \left(\frac{d_i}{d_s} \right)^2 \quad (2.7)$$

Całkowity udział objętościowy i –tej klasy wymiarowej Bv_i :

$$Bv_i = A_i \cdot \left(\frac{d_i}{d_v} \right)^3 \quad (2.8)$$

gdzie A_i :

$$A_i = \frac{\sum_i n_{ij}}{\sum_j \sum_i n_{ij}} \quad (2.9)$$

Całkowitym udziałem objętościowym Bv_i będzie stosunek objętości jaki reprezentuje ilość cząstek w danej klasie wymiarowej średnicy d_i do objętości w całym zbiorze i reprezentowanym przez średnią objętościową średnicę d_v . W analogiczny sposób można zdefiniować całkowite udziały powierzchniowe i średnicowe.

Powierzchnia właściwa wyrażona jest wzorem:

$$Sv_m = \frac{6 \cdot 10^4 \cdot \phi}{d_a \cdot \rho} \quad (2.10)$$

gdzie :

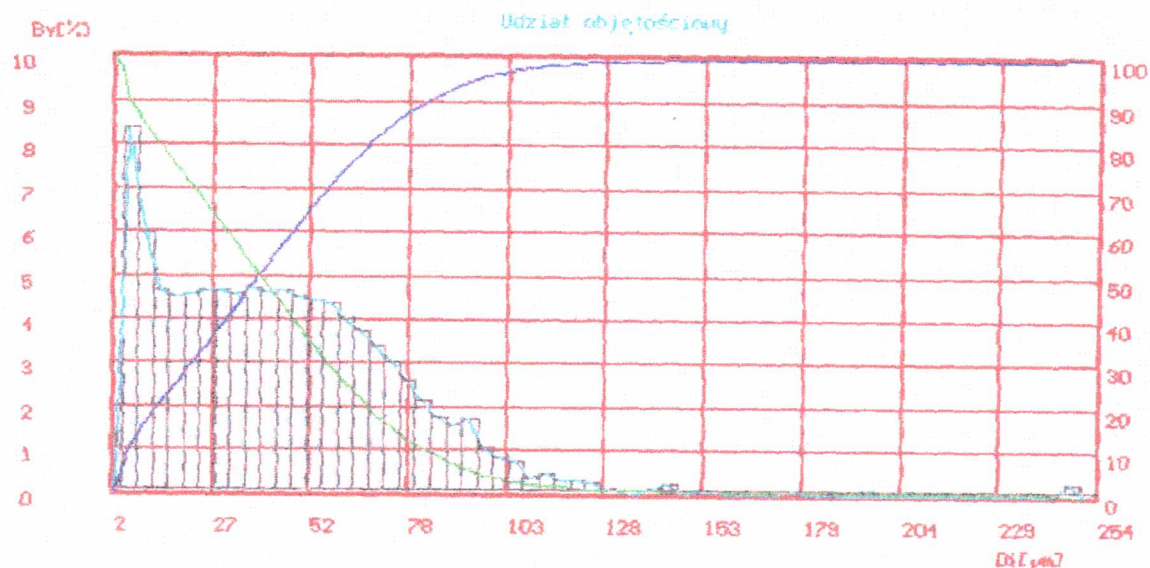
d_a - średnica Sautera [μm],

ρ - gęstość [g/cm^3],

ϕ - współczynnik kształtu.

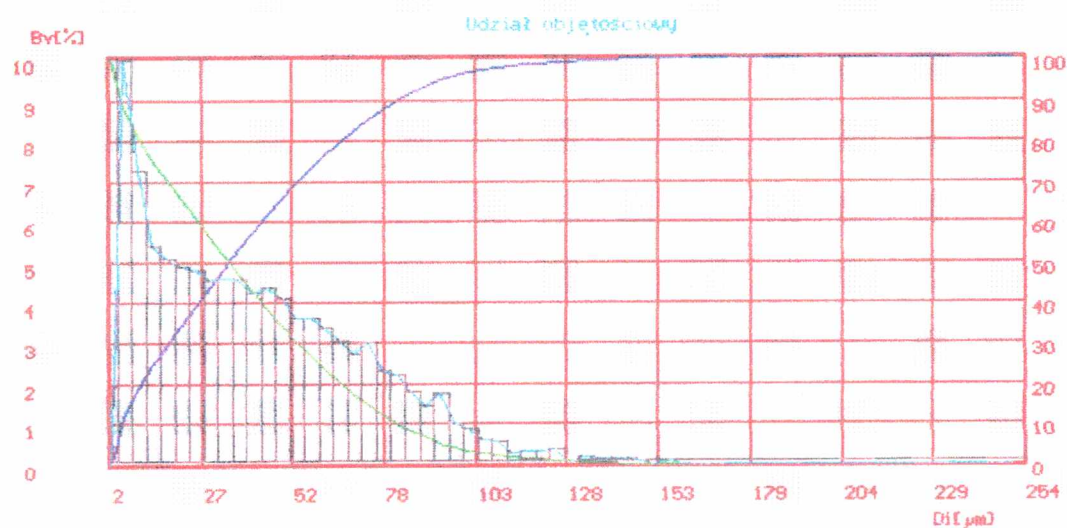
DODATEK 3

WYNIKI BADAŃ UZIARNIENIA



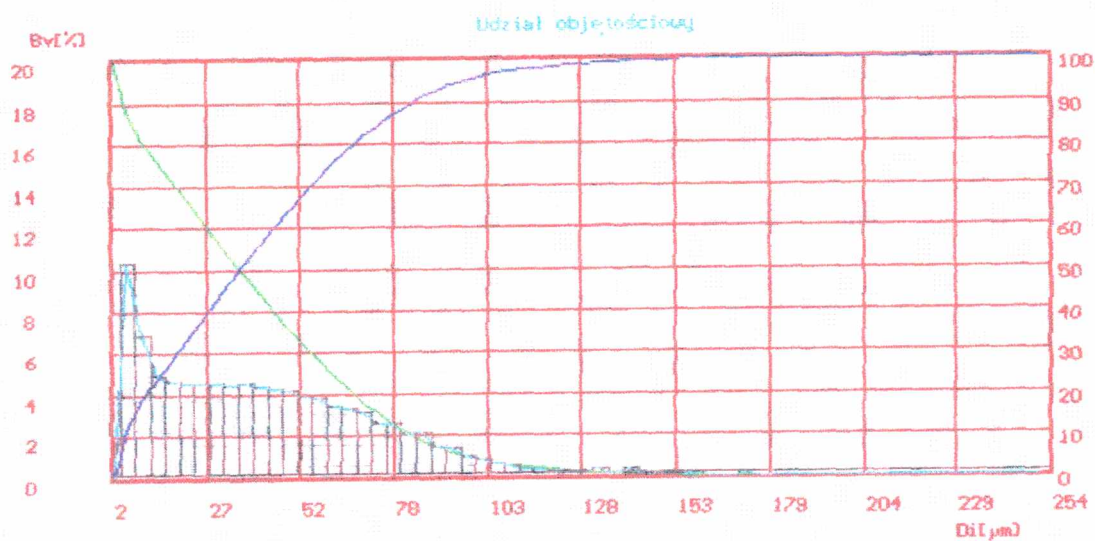
Numer	1
Ilość	4594508
czas	70'
D_n	5,8
D_s	7,4
D_v	10,6
D_a	21,9
D_{geo}	5,0
D_{med}	4,8
D_{mod}	5,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	1055 [cm ² /g]
S_v	2744 [cm ² /cm ³]

Rys. 3.1. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego P1, Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.4).



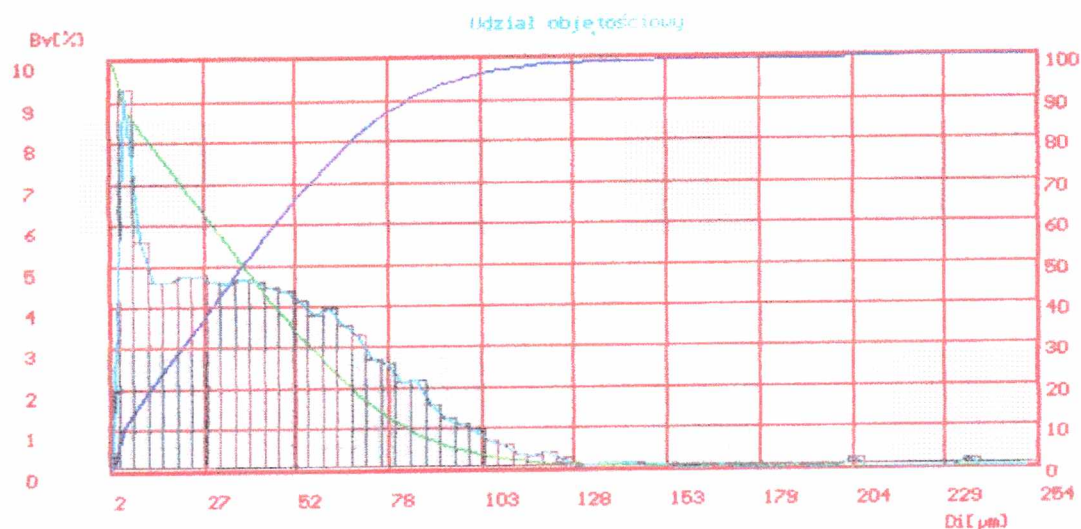
Numer	1
Ilość	435551
czas	54'
D_n	5,5
D_s	6,9
D_v	9,7
D_a	19,5
D_{geo}	4,8
D_{med}	4,8
D_{mod}	2,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	1186 [cm ² /g]
S_v	3083 [cm ² /cm ³]

Rys. 3.2. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego P2, Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.4).



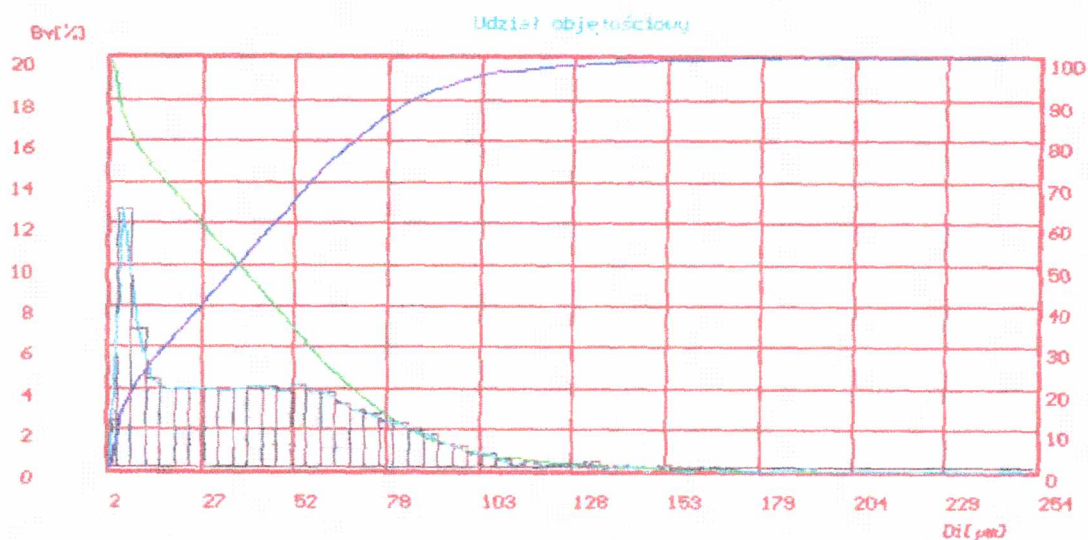
Numer	1
Ilość	6542543
czas	83'
D_n	5,6
D_s	7,0
D_v	9,9
D_a	19,8
D_{geo}	4,9
D_{med}	4,8
D_{mod}	5,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	1166 [cm ² /g]
S_v	3032 [cm ² /cm ³]

Rys. 3.3. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego P3, Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.4).



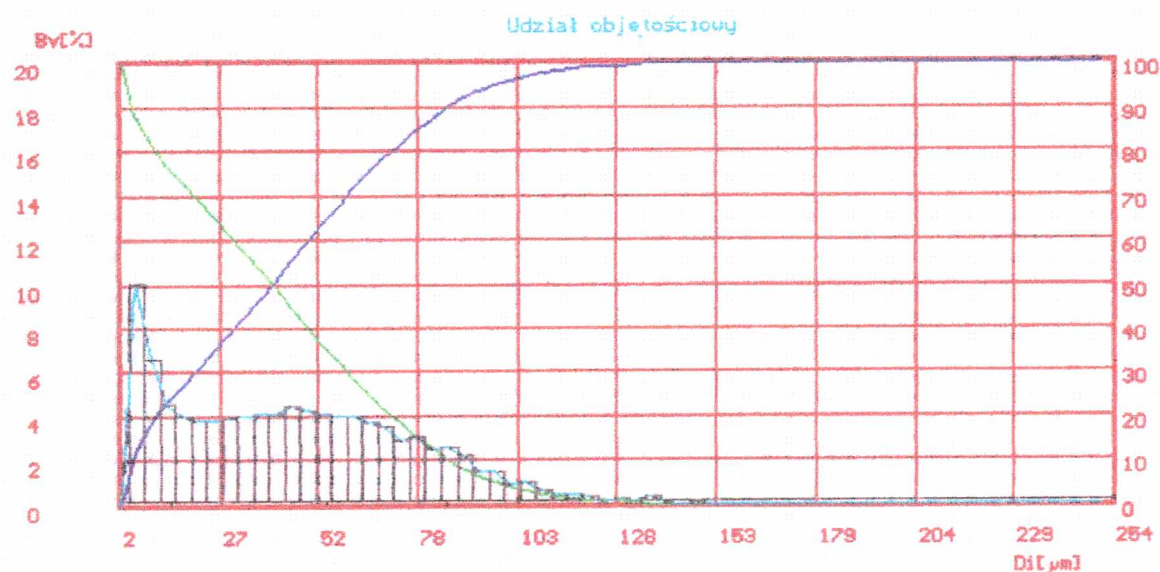
Numer	1
Ilość	7042718
czas	90'
D_n	5,3
D_s	6,8
D_v	9,8
D_a	20,6
D_{geo}	4,7
D_{med}	4,8
D_{mod}	2,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 $[\text{g}/\text{cm}^3]$
Powierzchnia właściwa	
S_m	1120 $[\text{cm}^2/\text{g}]$
S_v	2912 $[\text{cm}^2/\text{cm}^3]$

Rys. 3.4. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego P4. Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.4).



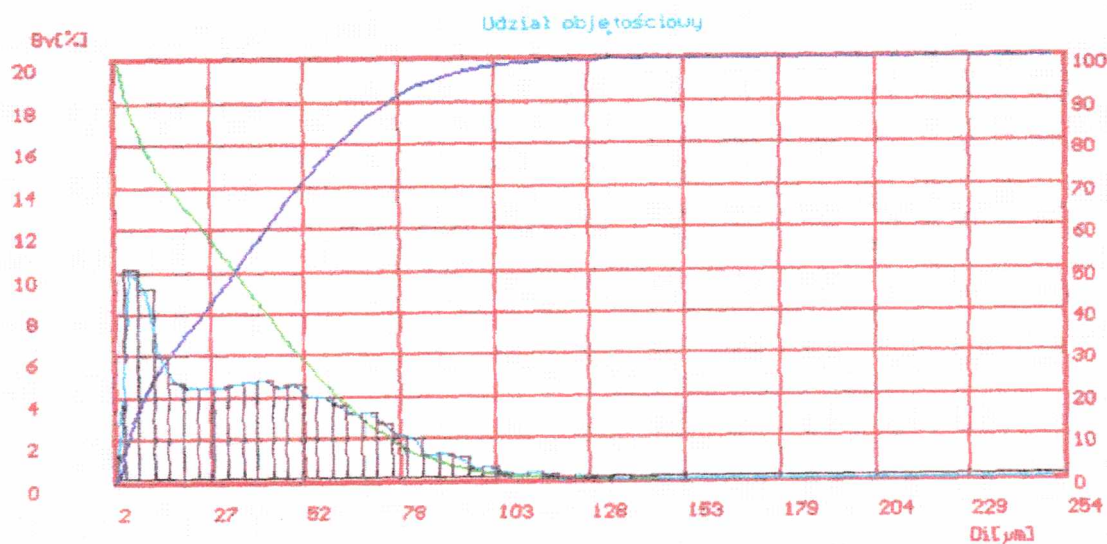
Numer	1
Ilość	5491238
czas	72'
D_n	5,3
D_s	6,4
D_v	9,1
D_a	18,2
D_{geo}	4,7
D_{med}	4,8
D_{mod}	5,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	1266 [cm ² /g]
S_v	3292 [cm ² /cm ³]

Rys. 3.5. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego P5, Średnią średnicę objętościową i powierzchnią przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.4).



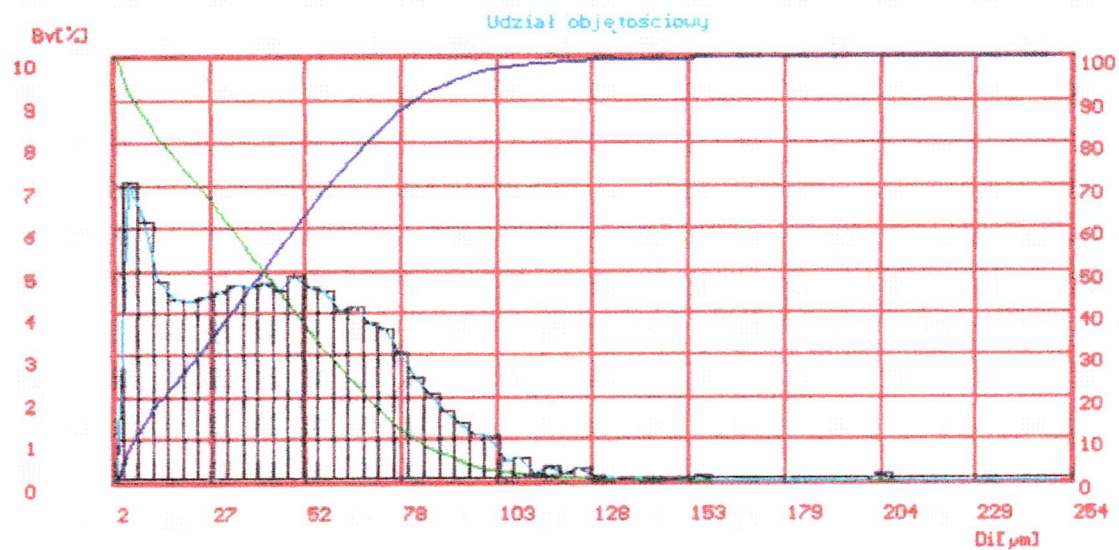
Numer	1
Ilość	3228393
czas	53'
D_n	5,4
D_s	6,7
D_v	9,7
D_a	20,3
D_{geo}	4,7
D_{med}	4,8
D_{mod}	2,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	1237 [cm ² /g]
S_v	2956 [cm ² /cm ³]

Rys. 3.6. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego F1, Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.5).



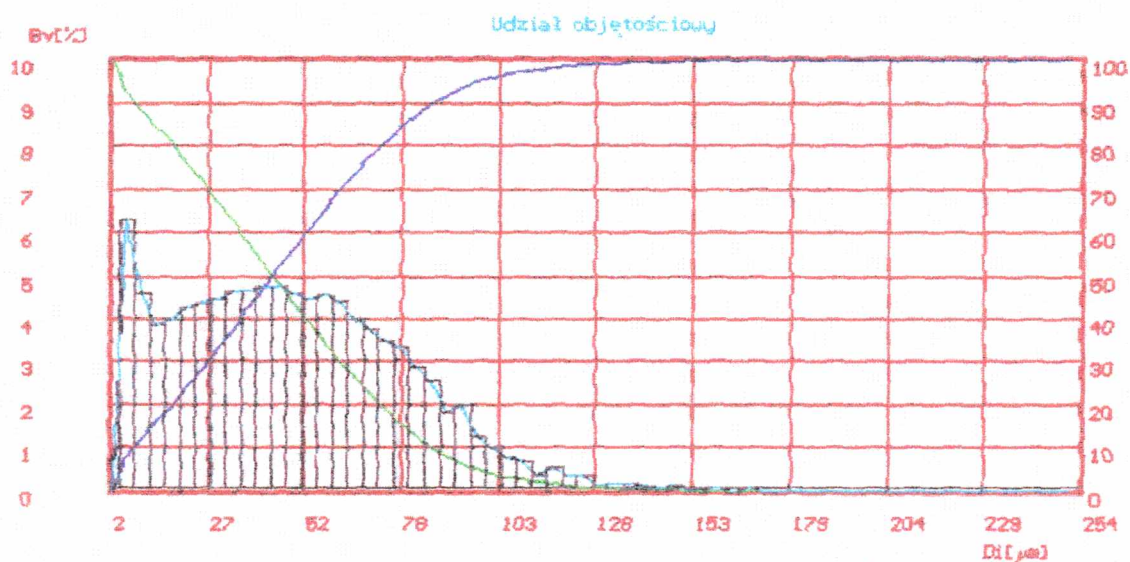
Numer	1
Ilość	3928130
czas	63'
D_n	6,1
D_s	7,5
D_v	10,3
D_a	19,4
D_{geo}	5,3
D_{med}	4,8
D_{mod}	5,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	1192 [cm ² /g]
S_v	3099 [cm ² /cm ³]

Rys. 3.7. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego F2, Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.5).



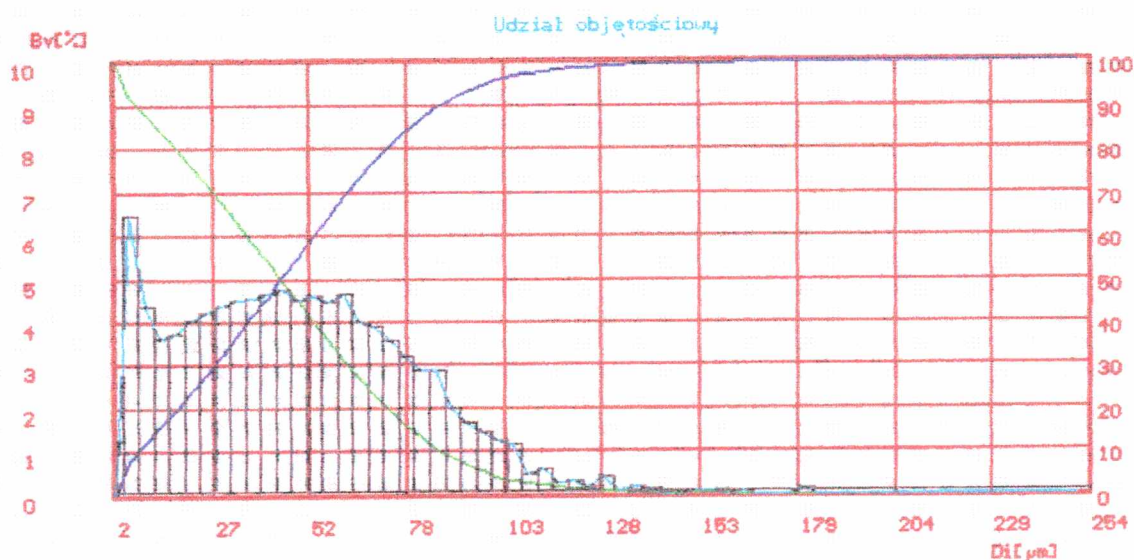
Numer	1
Ilość	3239238
czas	74'
D_n	6,3
D_s	8,1
D_v	11,6
D_a	23,7
D_{geo}	5,4
D_{med}	4,8
D_{mod}	5,8
Współczynnik kształtu Fi	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	974 [cm ² /g]
S_v	2533 [cm ² /cm ³]

Rys. 3.8. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego F3, Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiło w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.5).



Numer	1
Ilość	3451125
czas	60'
D_n	6,0
D_s	8,0
D_v	11,8
D_a	25,4
D_{geo}	5,2
D_{med}	4,8
D_{mod}	5,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	908 [cm ² /g]
S_v	2360 [cm ² /cm ³]

Rys. 3.9. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego F4, Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.5).

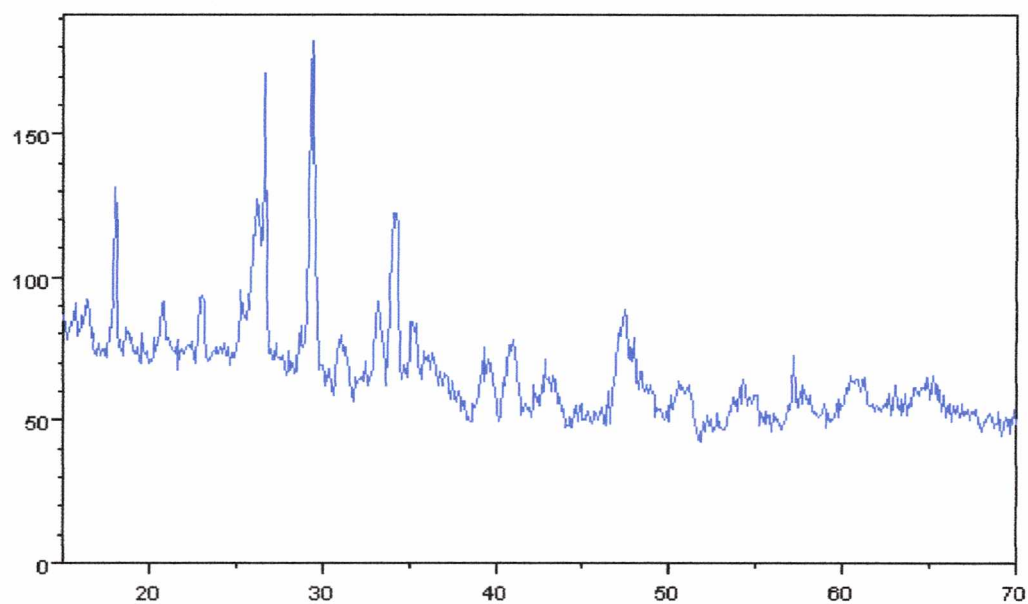


Numer	1
Ilość	2926132
czas	47'
D_n	5,7
D_s	7,5
D_v	11,2
D_a	25,0
D_{geo}	4,9
D_{med}	4,8
D_{mod}	2,8
Współczynnik kształtu F_i	1,0
Gęstość	2,6 [g/cm ³]
Powierzchnia właściwa	
S_m	922 [cm ² /g]
S_v	2397 [cm ² /cm ³]

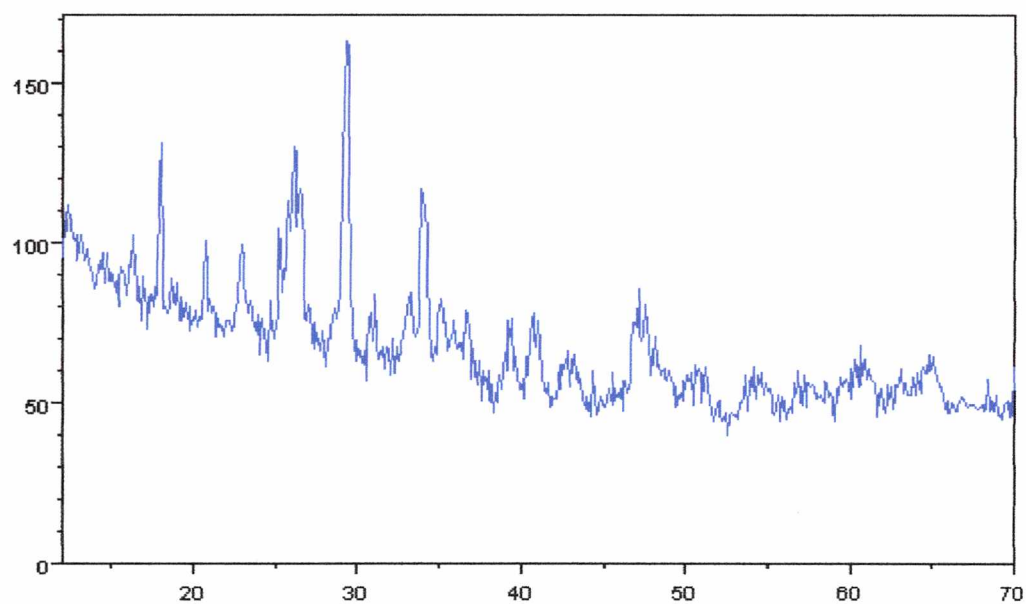
Rys. 3.10. Wyniki badań rozkładów ziarnowych. Wyznaczono charakterystyczne średnie średnice ziaren oraz powierzchnię właściwą dla sorbentu modyfikowanego F5, Średnią średnicę objętościową i powierzchnię przedstawiono w rozdziale 5 pracy na rysunku (5.5).

DODATEK 4

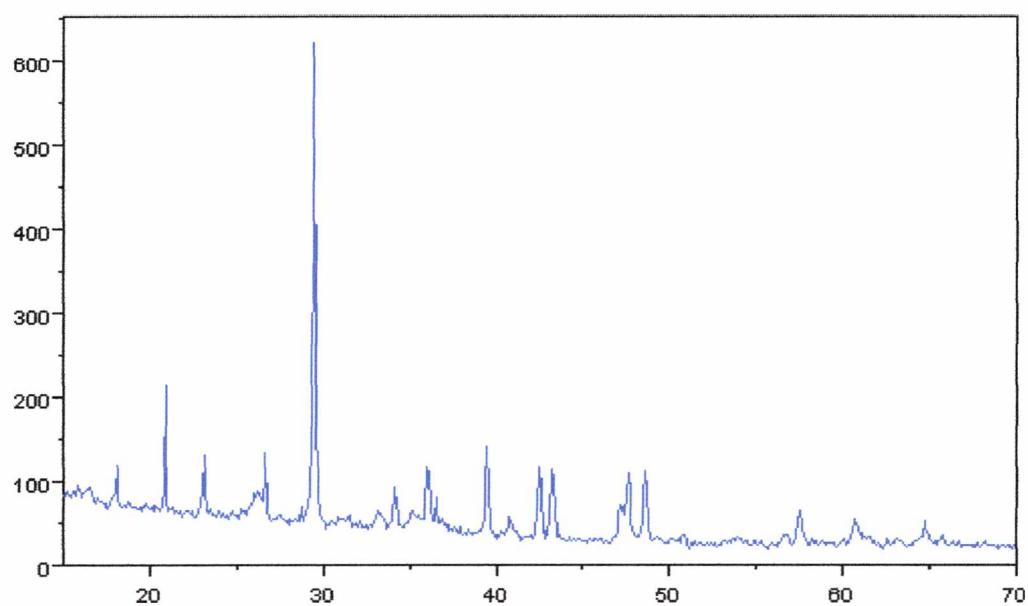
WYNIKI BADAŃ DYFRAKTOMETRYCZNYCH



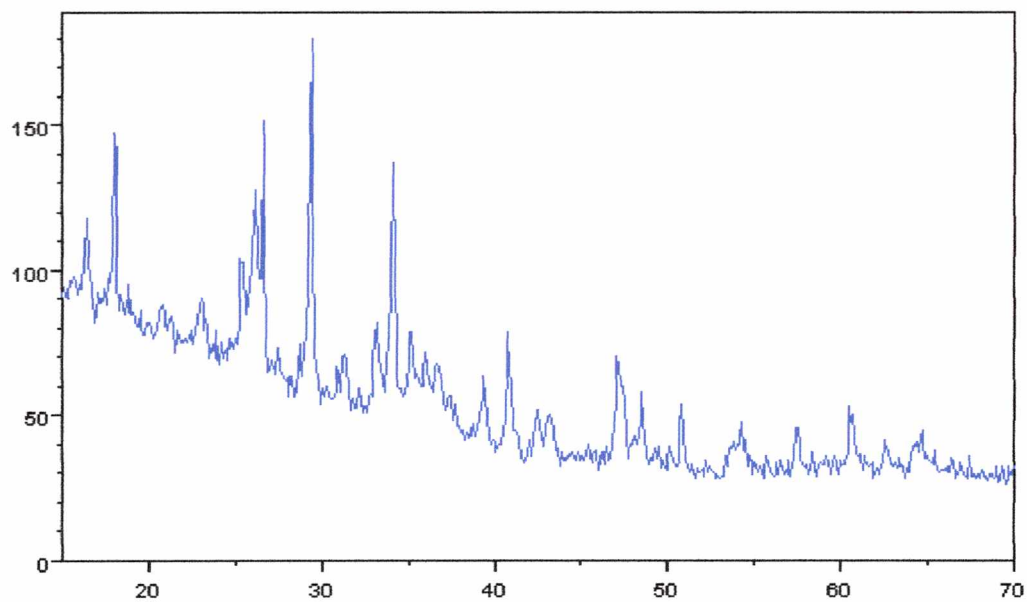
Rys.4.1. Dyfraktogram próbki sorbentu F1. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlantytu, kalcytu, β - kwarcu oraz anhydrytu.



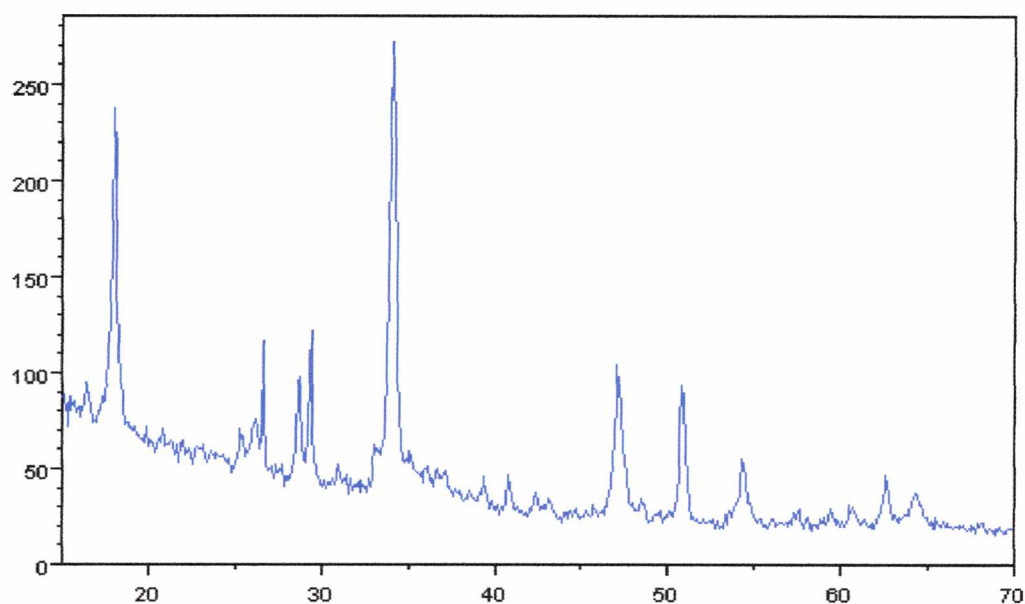
Rys.4.2. Dyfraktogram próbki sorbentu F2. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlantytu, kalcytu, β - kwarcu oraz anhydrytu.



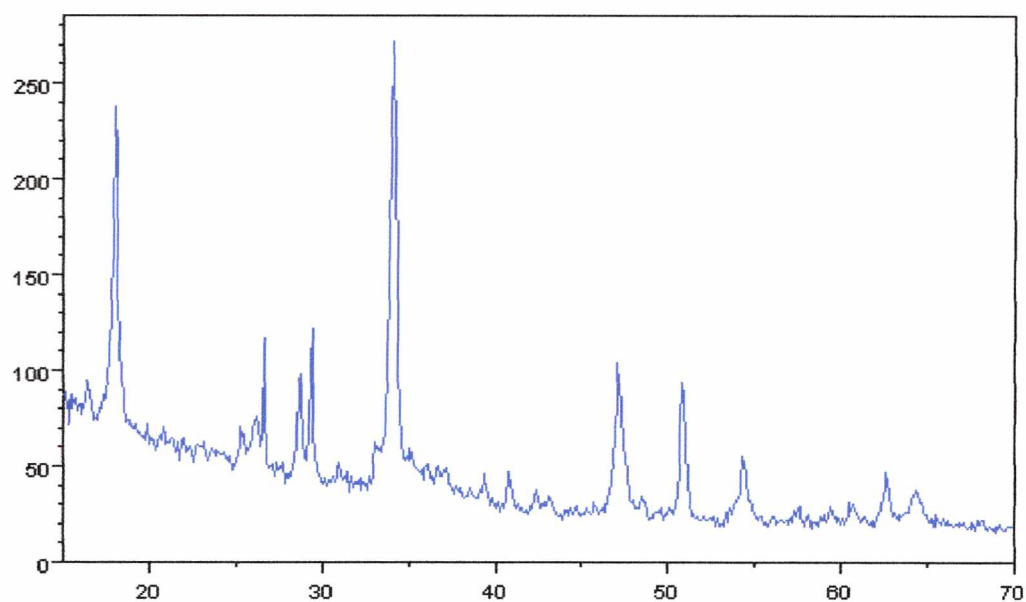
Rys.4.3. Dyfraktogram próbki sorbentu F3. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlandytu, kalcytu, β - kwarcu oraz anhydrytu.



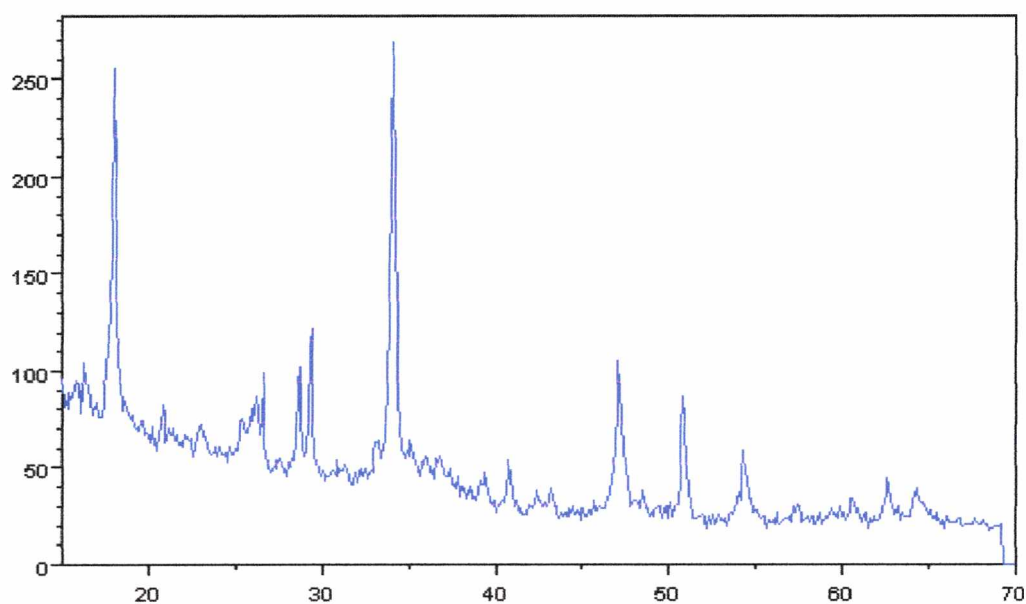
Rys.4.4. Dyfraktogram próbki sorbentu F4. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlandytu, kalcytu, β - kwarcu oraz anhydrytu.



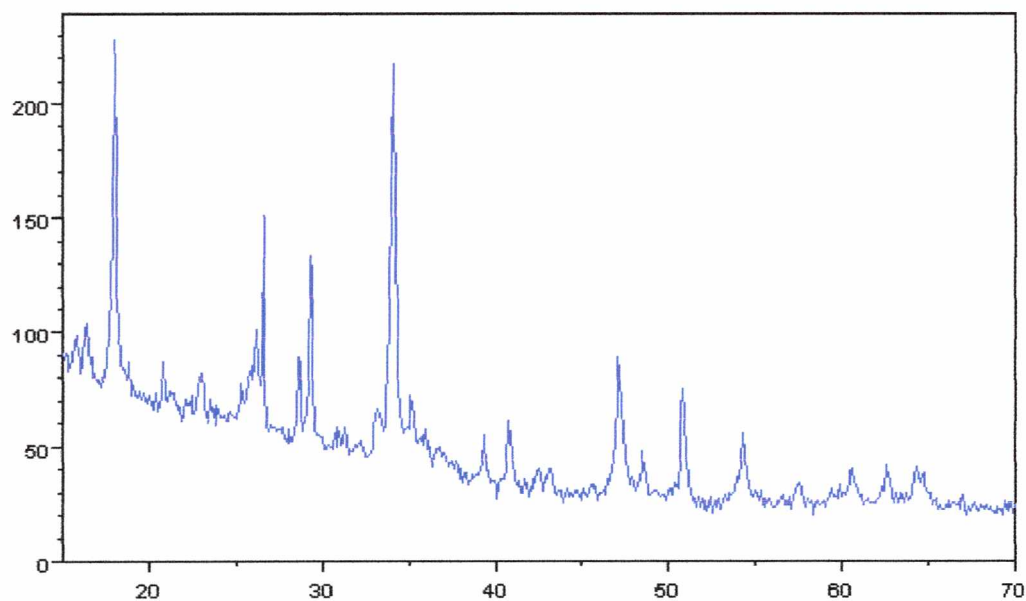
Rys.4.5. Dyfraktogram próbki sorbentu F5. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlantytu, kalcytu, β - kwarcu oraz anhydrytu.



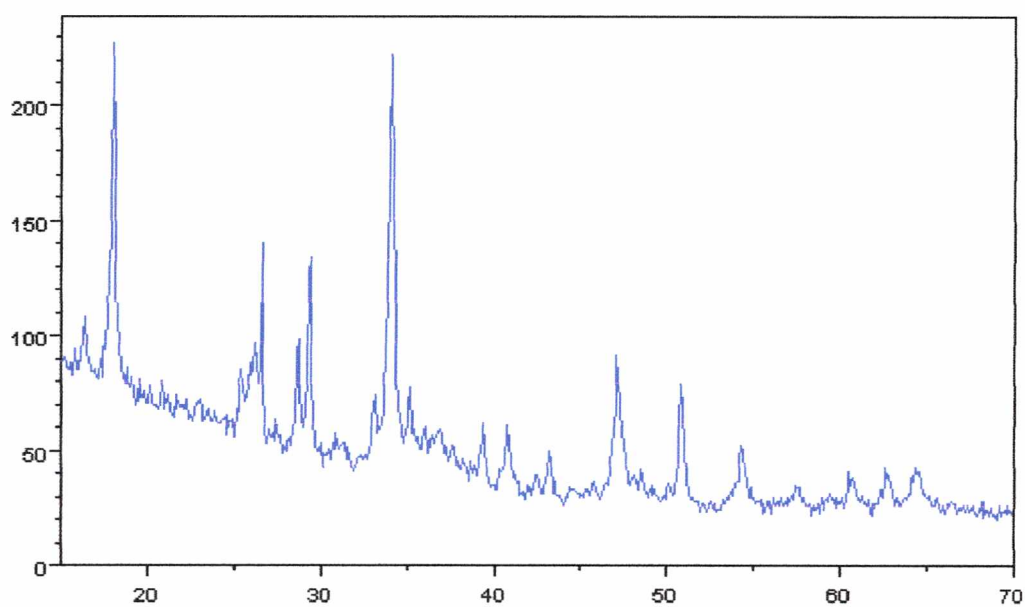
Rys.4.6. Dyfraktogram próbki sorbentu P1. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlantytu, kalcytu, β - kwarcu anhydrytu oraz mulitu.



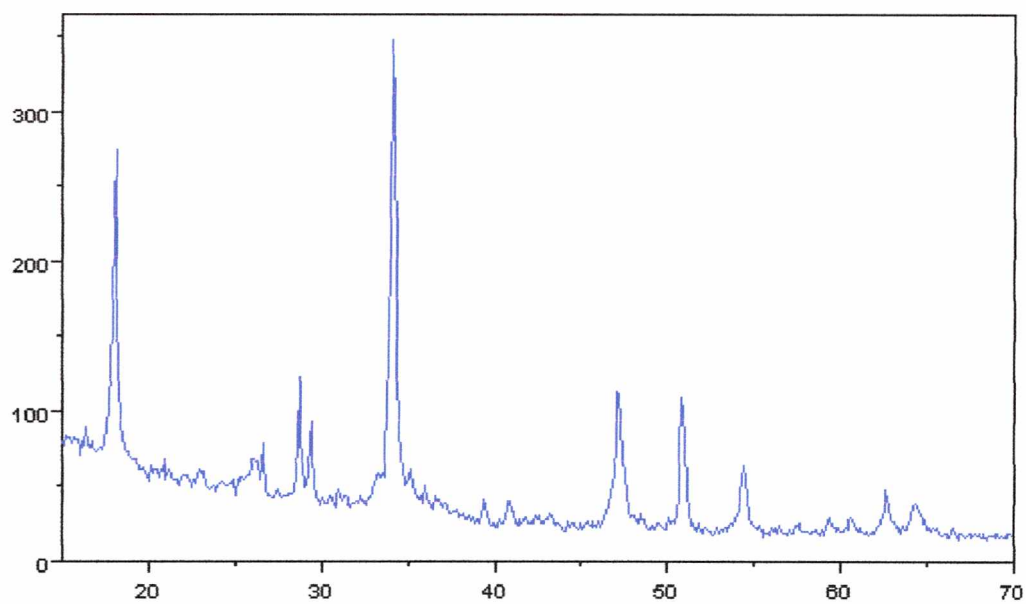
Rys.4.7. Dyfraktogram próbki sorbentu P2. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlantytu, kalcytu, β - kwarcu, anhydrytu oraz magnetytu.



Rys.4.8. Dyfraktogram próbki sorbentu P3. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlantytu, kalcytu, β - kwarcu oraz anhydrytu.



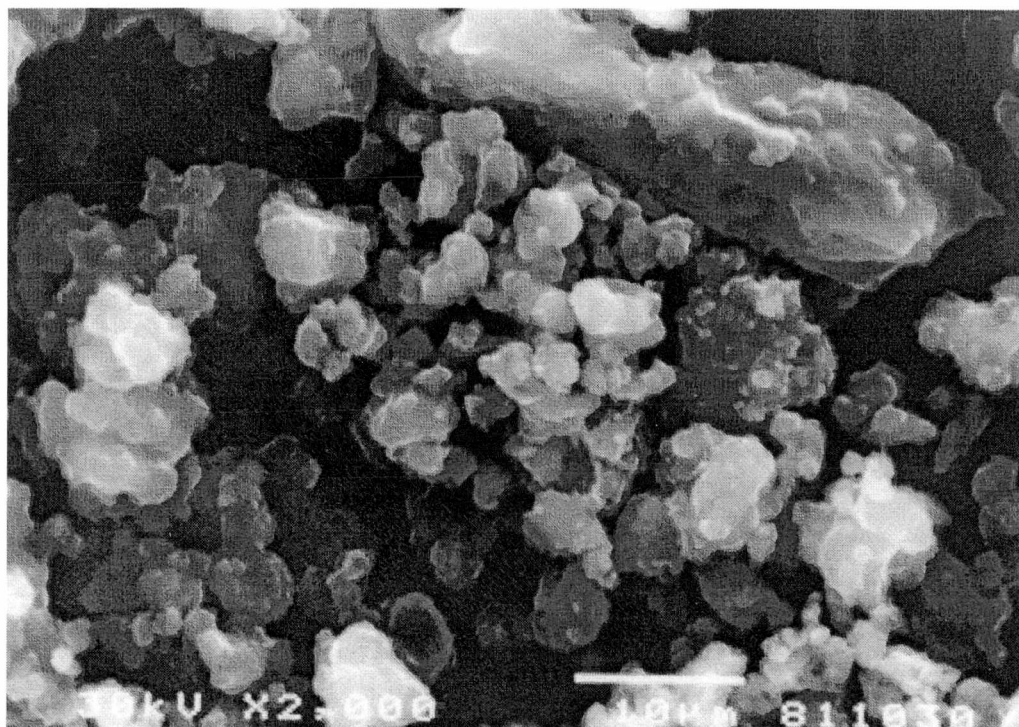
Rys.4.9. Dyfraktogram próbki sorbentu P4. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlantytu, kalcytu, β - kwarcu, anhydrytu oraz illitu.



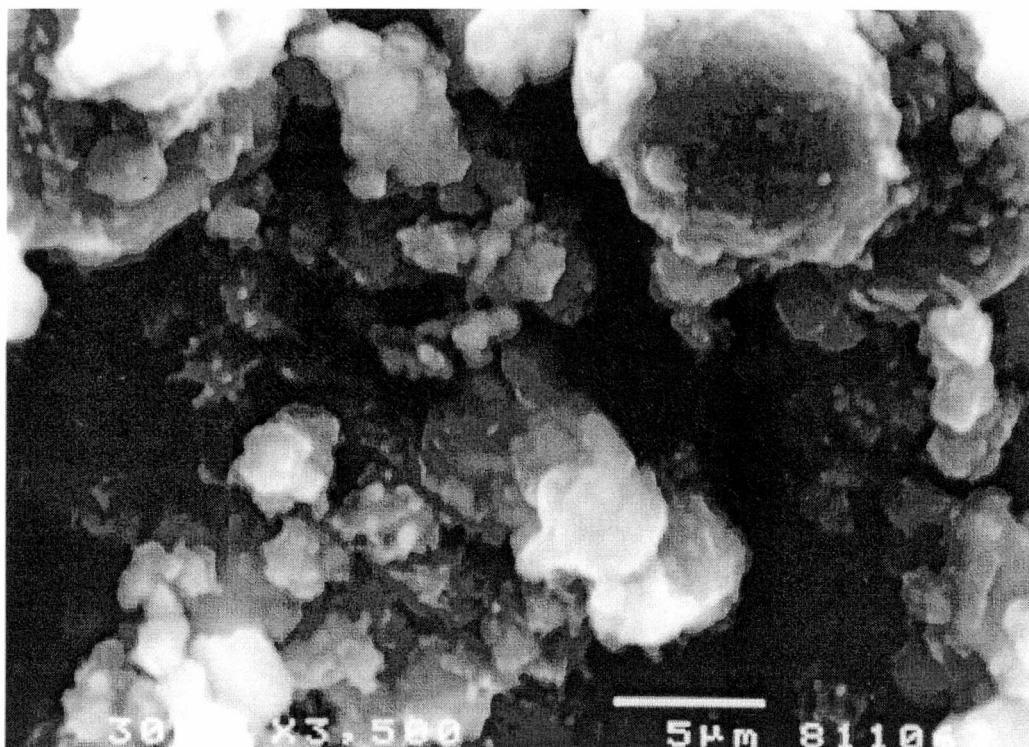
Rys.4.10. Dyfraktogram próbki sorbentu P5. W składzie sorbentu stwierdzono obecność ettryngitu, portlantytu, kalcytu, β - kwarcu, anhydrytu, illitu oraz mulitu.

DODATEK 5

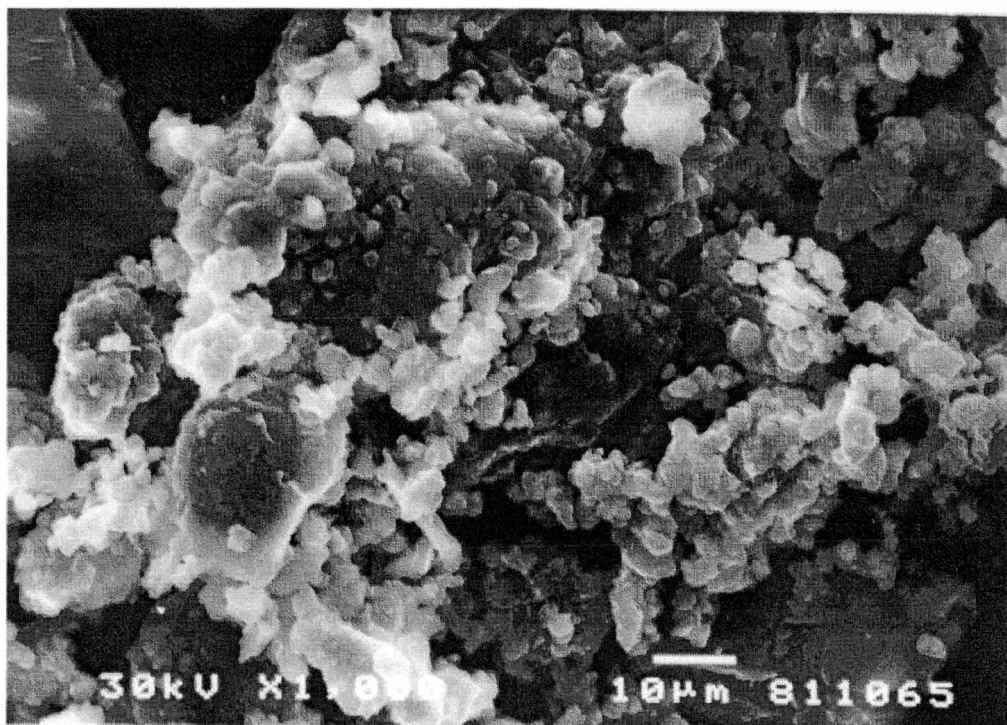
WYNIKI BADAŃ SCANINGOWYCH SORBENTÓW MODYFIKOWANYCH.



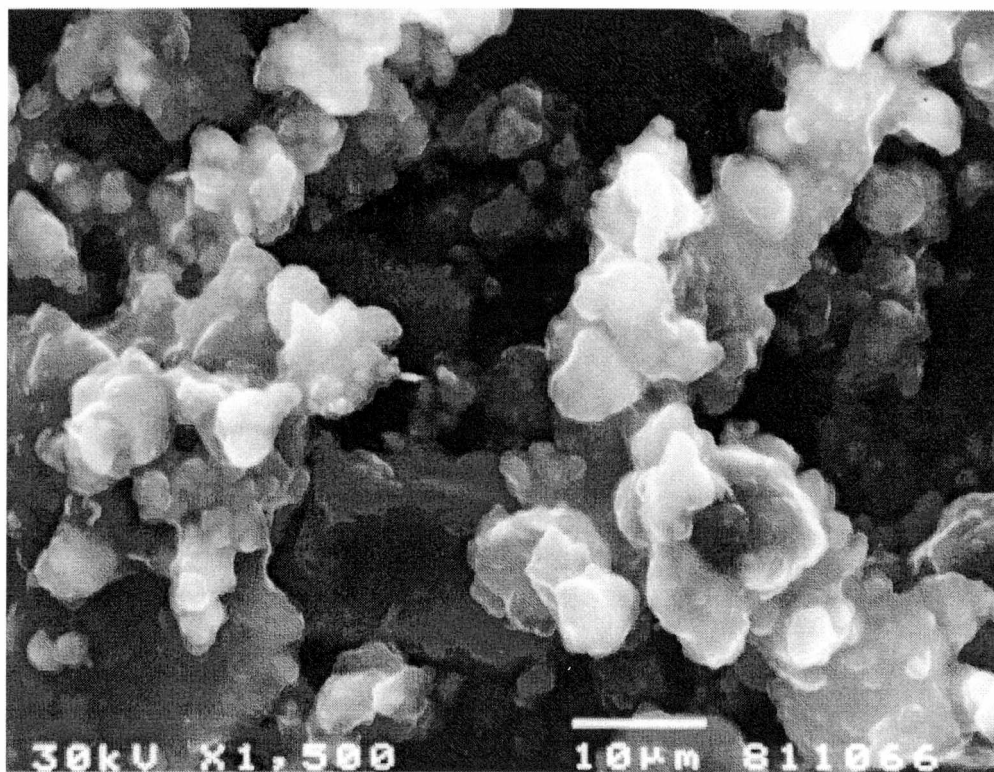
Rys. 1. Sorbent P1. Wyraźne zróżnicowane ziarna popiołu lotnego pokryte produktami hydratacji



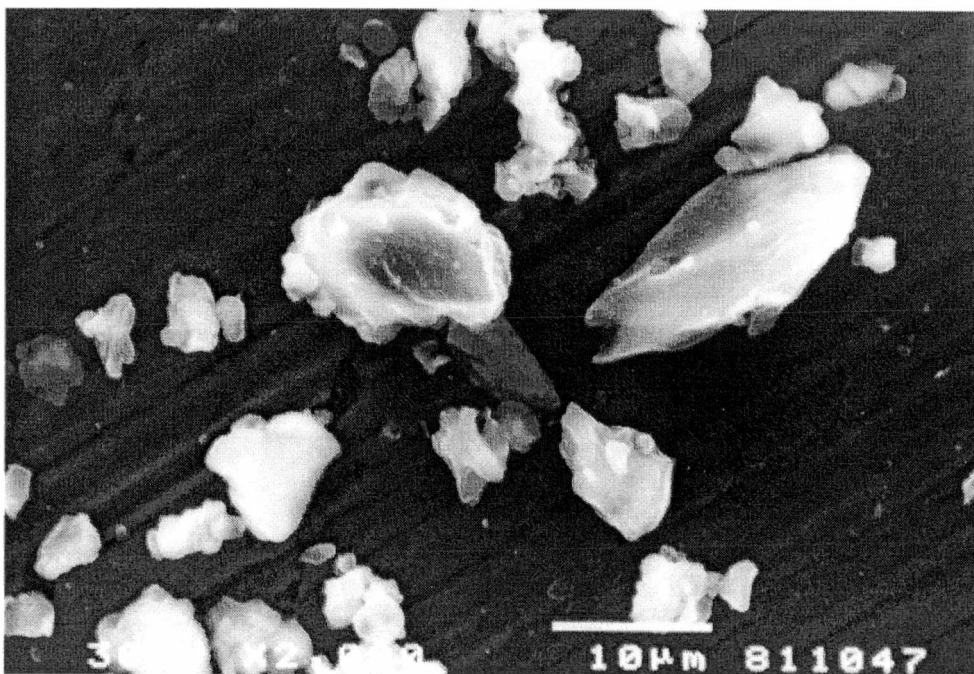
Rys. 2. Sorbent P2. Widoczne nieregularne ziarna glinokrzemianów pokryte amorficznym wodorotlenkiem wapnia



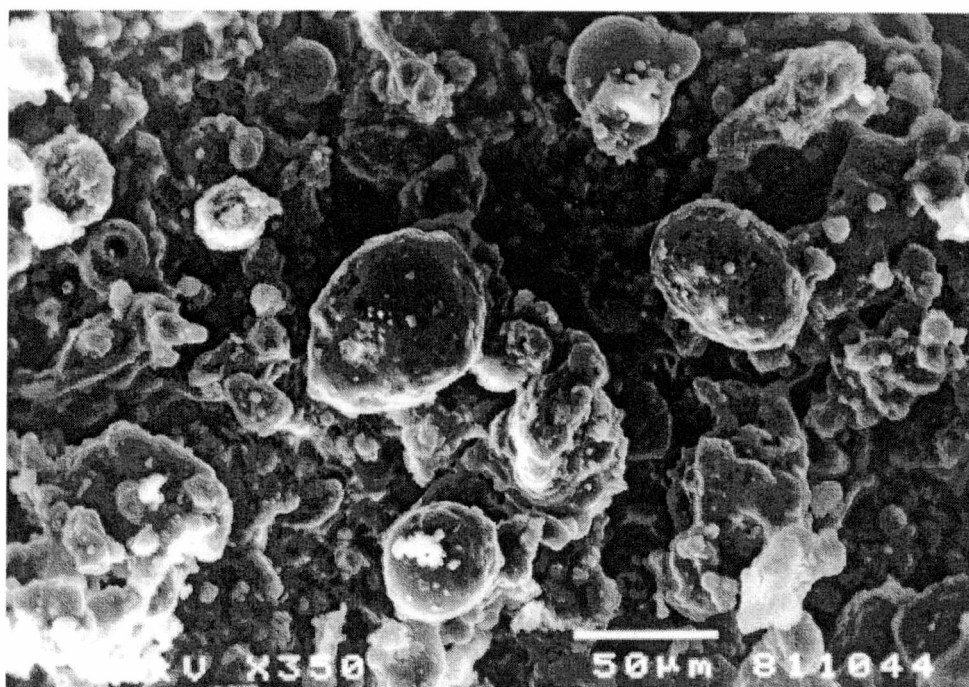
Rys. 3 Sorbent P3. Widoczna aglomeracja uwodnionych krzemianów wapniowych



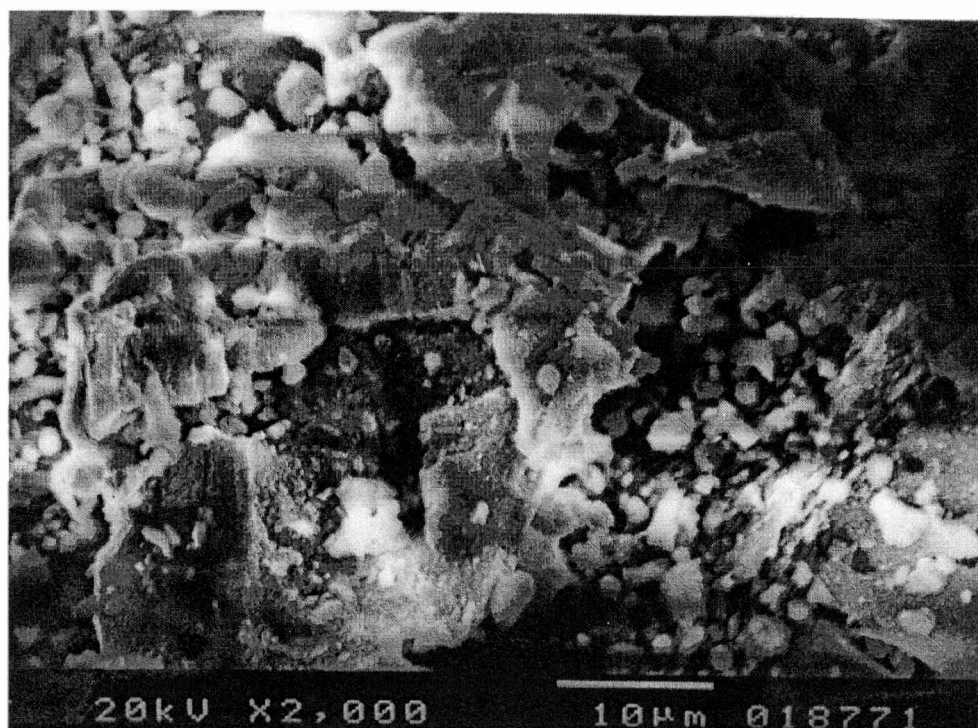
Rys. 4. Sorbent P4. Widoczne formy wodorotlenku wapnia.



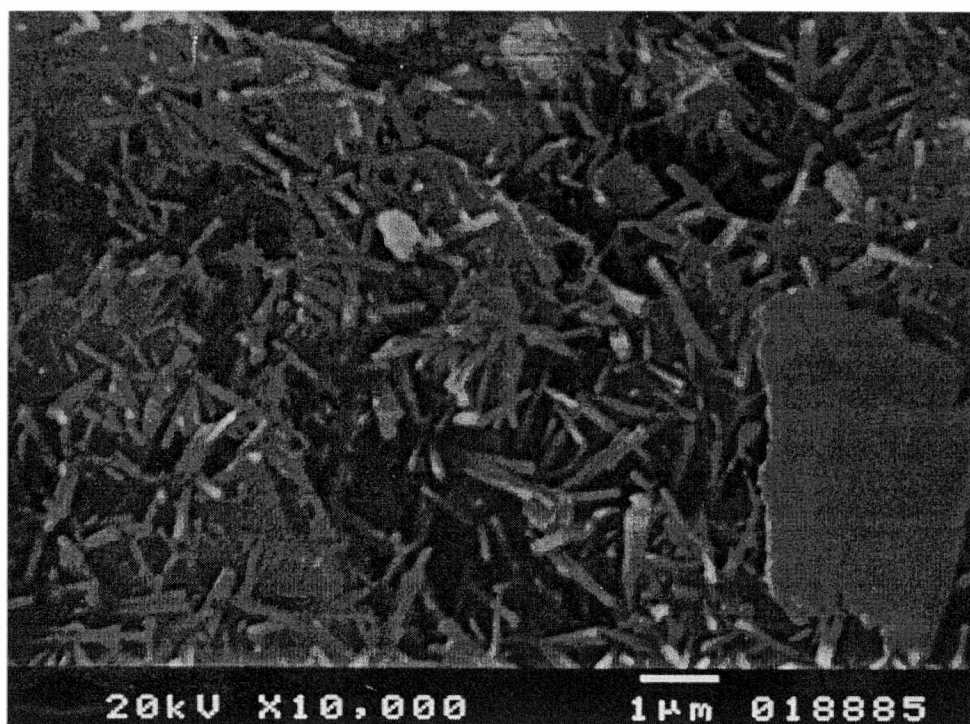
Rys.5 Sorbent P5. Widoczne ziarna gliniokrzemianów pokryte produktami hydratacji.



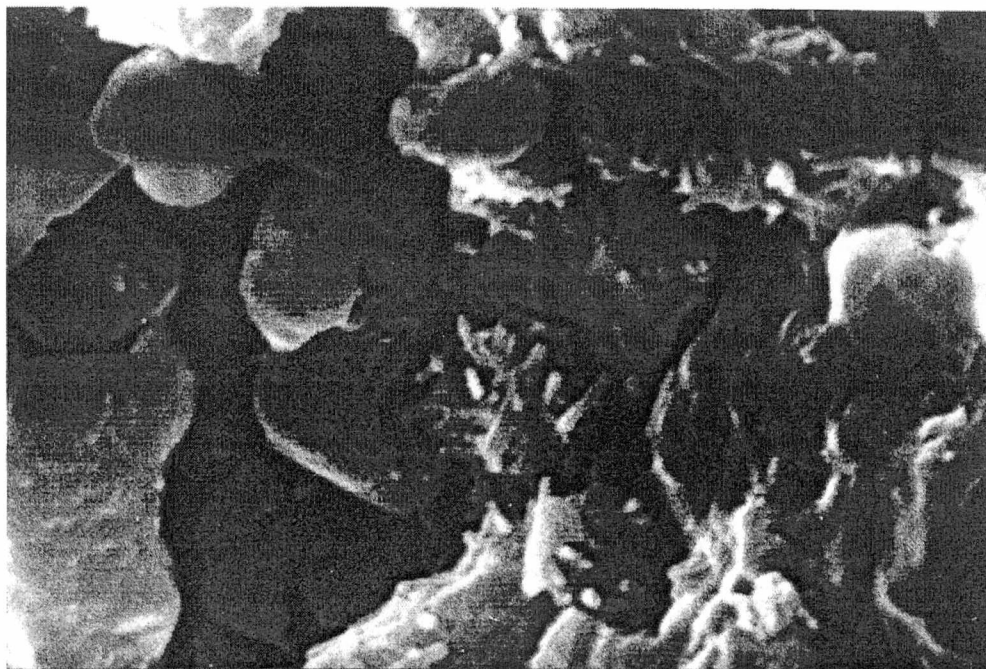
Rys. 6 Sorbent F1. Nieregularne ziarna glinokrzemianów pokryte produktami hydratacji w postaci fazy ettryngitowej i fazy CSH1.



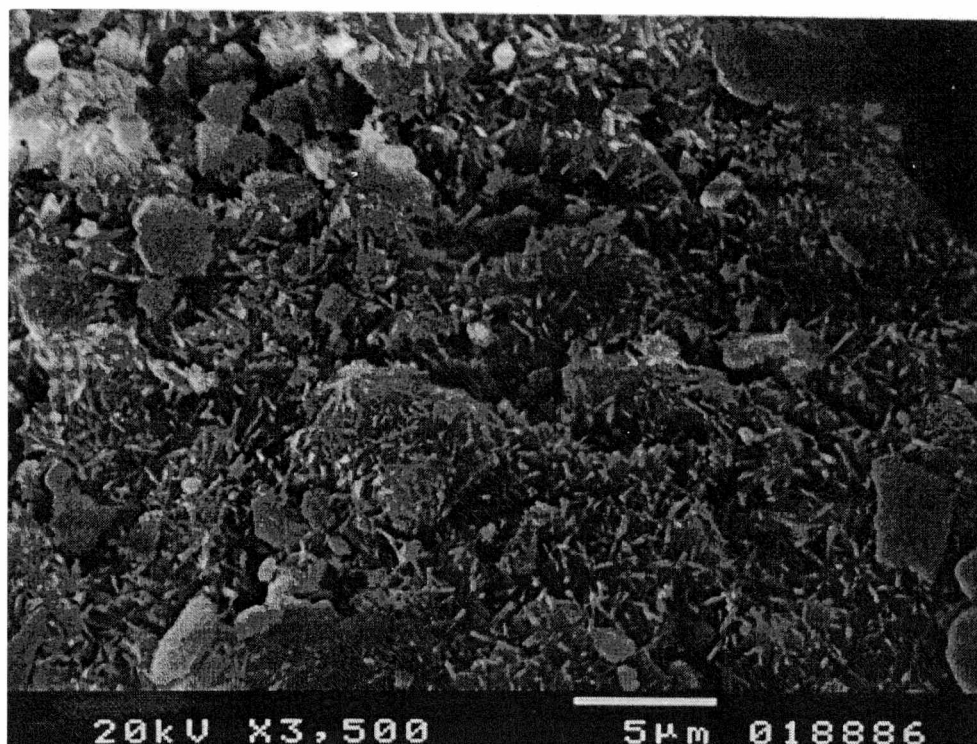
Rys.7 Sorbent F2. Widoczne ziarna glinokrzemianów pokryte wodorotlenkiem wapniowym.



Rys. 8 Sorbent F3. Widoczne słupkowe formy kryształu ettryngitu.



Rys. 9. Sorbent F4. Ziarna glinokrzemianu pokryte drobnokrystalicznymi formami fazy ettryngitowej i CSH.



Rys. 10. Sorbent F5. Na całej powierzchni widoczne drobne kryształy ettryngitu.

LITERATURA

- [1] JAROSIŃSKI J., *Techniki czystego spalania*, Wydawnictwo naukowe-techniczne, Warszawa, 1996.
- [2] AL.-SHAWABKEH A., *High-temperature, dry flue gas, desulfurization using Ca-based sorbents (praca doktorska)*, Nagoya, 1996.
- [3] WANDRASZ J, ZIELIŃSKI J., *Procesy Fluidalne utylizacji odpadów*, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław, Warszawa, Gdańsk, Łódź, 1988.
- [4] ZHANG, J. Q., JONES W.E, LAU AND T. I, FRIEDRICH F. D, *Limestone characterization for AFBC Applications*. Canad. J. Chem. Eng., 1990.
- [5] LYNKFELT A., *Abatement of SO₂ Emissions from Fluidised bed boilers, The effect of reducing conditions (praca doktorska)*, Göteborg, 1988.
- [6] WIELGOSIŃSKI G., *Zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego w Polsce, działania naprawcze w zakresie ograniczania emisji dwutlenku siarki*, Inżynieria chemiczna i procesowa nr 23, Łódź, 1998.
- [7] ZARZYCKI R., *Energia - Ekonomia - Ekologia*, Inżynieria chemiczna i procesowa nr 23, Łódź, 1998.
- [8] WISŁA -WALSCH E., *Nowoczesna metody odsiarczania gazów odlotowych*, Sorbenty do odsiarczania spalin materiały konferencyjne Opolwap, 1995.
- [9] *Odsiarczanie spalin, główne kierunki strategii ekologicznej Elektrowni Rybnik. Instalacja odsiarczania spalin – podstawowe zadania, program modernizacji Elektrowni Łaziska., Elektrownia Jaworzno III – ochrona środowiska, materiały reklamowe*, 1998.
- [10] BOKOTKO R., HUPKA J., MARCHLIK A., *Usuwanie dwutlenku siarki w absorberze cyklonowym*, POL - EMIS, III Sympozjum ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, PZITS nr 719, 1996.
- [11] *Pólsucha metoda odsiarczania spalin DRYPACK*, materiał reklamowy ABB 1997.
- [12] GOSTOMCZYK A., STARNAWSKI CZ., *Porównanie kosztów ograniczania emisji zanieczyszczeń do atmosfery*, POL - EMIS, III Sympozjum ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, PZITS nr 719, 1996.
- [13] PATENT 125521, *Sposób zmniejszenia emisji siarki do atmosfery z urządzeń kotłowych opalanych węglem brunatnym*, 1979.

- [14] PATENT 166662, *Sposób obniżania tlenków siarki z urządzeń kotłowych opalanych węglem niskokalorycznym zwłaszcza brunatnym*, 1991.
- [15] PATENT 163166, *Sposób i urządzenie do odsiarczania spalin w kotłach opalanych zwłaszcza pyłem węglowym*, 1990.
- [16] NOWAK W, BIS Z., MROZIŃSKI J., WALKOWIAK R, *Sorbenty w procesach odsiarczania spalin*, Materiały Krajowej Konferencji Energetycznej, Poznań, 1995.
- [17] NOWAK W, MUSKAŁA W, SZYMANEK A, SEKRET R, *Możliwości poprawy suchego odsiarczania spalin poprzez mikronizację sorbentu*, V Międzynarodowe sympozjum Zintegrowane Systemy Zapobiegania Emisji Zanieczyszczeń, Międzyzdroje, 1997.
- [18] *Materiały reklamowe Śląskich zakładów przemysłu wapienniczego Opolwap*, Tarnów Opolski, 1996.
- [19] ROZPONDEK T., SUŁKOWSKI W., *Możliwości wykorzystania kamienia wapiennego w procesach usuwania SO_2 z gazów odlotowych*, Ochrona atmosfery i gospodarka odpadami, 1995.
- [20] WARYCH J., *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa, 1994.
- [21] KUROPKA J. *Oczyszczanie gazów odlotowych*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
- [22] MOHAMMAD R., HAJALIGOL, J. P. LONGWELL, A. F. SAROFIM, *Analysis and modeling of the direct sulfation of $CaCO_3$* Ind. Eng. Chem. Res. , Vol. 27, No.12, 1988.
- [23] BADIN E. J., FRAZIER G. C., *Sorbents for fluidized bed combustion*, Environ Sci technol. Vol 19, No 10, 1985.
- [24] BORGWARDT R.H. *Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone Particles*, AIChE Journal vol. 31,1985
- [25] ARSIC B., OKA S., RADOVANOVIC M., *Characterization of limestone for SO_2 absorbption in fluidized bed combustion FBC*, Technology and Environmental Challenge Instityut of Energy, London Adam Hilger, Bristo, Philadelphia and New York,1991.
- [26] JUAN ADANEZ, FRANCISCO GARCIA LABIANO JUAN C ABNADES LUIS F. DE DIEGO, *Methods for Characterization of sorbents used in fluidized bed boilers*. Fuel, 1994.
- [27] BARRET P., *Kinetics of the Gas-Solid Reactions*, Academia Prague, 1978.

- [28] FORD S., SAGE P., W., *The characterization of limestone for use as SO₂ sorbents in coal combustion*. FBC ,Technology and Environmental Challenge Instityut of Energy, London Adam Hilger, Bristo, Philadelphia and New York, 1991
- [29] SNELL G. J., SCHAEFER J. L., KIM H. T., SETHI V. K., STENCEL J.M., *Sorbent testing for AFBC Applications*, Fuel 1995.
- [30] SENARY M. K., PIRKEY J., *Limestone characterization for AFBC Applications*. Fluidized bed combustion, ASME 1996.
- [31] NORMA *Alsthrom Propywer*. Alsthrom Propywer 1995.
- [32] NOWAK W, MUSKAŁA W, BIS Z, SZYMANEK A, ŁASKAWIEC J, KRZYWOSZYŃSKI W, WALKOWIAK R., *Możliwości zwiększenia efektywności suchego odsiarczania spalin*, Niskoemisyjne techniki spalania, Ustroń, 1997.
- [33] NOWAK W., MUSKAŁA W., SZYMANEK A., *Badania suchego odsiarczania spalin na 200 MW bloku energetycznym w Elektrowni Turów*, III Ogólnopolska Konferencja Inżynieria procesowa w ochronie środowiska Jachranka, 1997.
- [34] BASU P., GREENBLATT J., WU S., BRIGGS D. *Efect of solid recycle rate, bed density and sorbent size on the sukphur capture in a circulating fluidized bed combustor*, Fluidized bed combustion, ASME 1996.
- [35] BRYLICKI W. GIRGICZNY Z. *Wykonanie badań fizyko-chemicznych próbek popiołów z kotła fluidalnego Ofz-450*, Bd i UT „BUMAT” Kraków, 1996.
- [36] AGRIPANEA P.I., IRIBARNE J. V., ANTHONY E.J., *Reactivity of calcium sulfate from FBC systems.*, Fuel, Elsevier ScienceVol. 76, No4, 1997.
- [37] AL-SHAWABKEH, MATSUDA A.H., HASATANI M., *Comparative Reactivity of Ca(OH)₂ - Derived Oxides for SO₂ Capture*, J.Chem.Eng. Japan 27, 1994.
- [38] HOC.S., S.M. SHIH, *Ca(OH)₂ / Fly Ash Sorbents for SO₂ Removal*, Ind.Eng. Chem. Res.31, 1992.
- [39] JOZEFICZ W., B.K. GULLET, T. HUECKEL, *Permeability Properties of Fly Ash from Fufnance Sorbent Injection Process*, Processing and Utylization of High-Sulfur Coals IV,Amsterdam, 1991.
- [40] JOZEFICZ W., 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,DC, 1989.
- [41] JOZEFICZ W., G.T. ROCHELLE, *Fly Ash Recycle in Dry Scrubing*, Environ. Prog.5,1986.

- [42] FRAZIER G.C., E.J.BADIN, *Chemically Improved Limestones for Fluidized Bed Combustion of Coal*, Chem.Eng. Commun.23,1983.
- [43] ANTHONY E.J., IRIBARNE A.P., IRIBARNE J.V., *Study of hydration during curing of residues from coal combustion with limestone addition*, Jurnal of energy resources technology, Vol 119, 1997.
- [44] *Improving limestone utilization in circulating fluidized bed combustor through the reactivation and recycle of partially utilized limestone in the ash.*, Ahlstrom Pyropower 1995.
- [45] AL-SHAWABAH, MATSUDA A., H., HASATANI M., *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, Florencja, 1994.
- [46] NOWAK W, MUSKAŁA W, SZYMANEK A, ALI AL SHWABKEY, MATSUDA H., HASATANI M., *Aktywacja sorbentów wapiennych lotnymi popiołami z kotłów fluidalnych*, Ochrona Środowiska 4/1996
- [47] NOCUN WCZELIK W., *Uwodnione krzemiany wapniowe. cz. I.* CWB1, 1997.
- [48] NOCUN WCZELIK W., *Uwodnione krzemiany wapniowe. cz. II.* CWB2, 1997.
- [49] NOCUN WCZELIK W., *Uwodnione krzemiany wapniowe. cz. III.* CWB3,1997.
- [50] PATENT 294595, *Sposób wytwarzania sorbentu do odsiarczania spalin*, 1995.
- [51] PATENT 311208, *Sposób wytwarzania sorbentu do oczyszczania gazów*, 1997.
- [52] GOLDEN D.M., *Coal Combustion By-Product Utylization*, R & D, Proc.Fifth Annual International Pittsburgh Coal Conference, University of Pittsburg, 1988..
- [53] SOHN H. Y., S.K. KIM, *Intrinsic Kinetics of the Reaction between Oxygen and Carbonaceous Residue in Retorted Oil Shale*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19,1980.
- [54] BRYLICKI W., *Opracowanie bazowej technologii przerobu odpadów z kotłów fluidalnych na budowlane materiały wiążące wraz z pokazaniem możliwości uzyskania różnych materiałów wiążących*, Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie, praca niepublikowana 1996.
- [55] ANTHONY E.J, BULEWICZ E.M, *Problemy chemiczne utylizacji popiołów z palenisk fluidalnych*, IV Sympozjum Ograniczanie emisji zanieczyszczeń do atmosfery POL-EMIS'98, Szklarska Poręba, 1998.
- [56] WOLSKA - KOTAŃSKA CZ., *Wpływ popiołów lotnych na efekty cieplne w procesie hydratacji cementu*, Wydawnictwa Instytutu techniki budowlanej, Warszawa, 1978.
- [57] Kudrowski W., *Chemia cementu*, PWN Warszawa, 1991.

- [58] ANTHONY E.J., BULEWICZ E.M., DUDEK K., *Popioły z cyrkulacyjnych palenisk fluidalnych układy z wodą i zmiany zachodzące w czasie*, Niskoemisyjne techniki spalania, Ustroń, 1997.
- [59] ANTHONY E.J., BULEWICZ E. M., DUDEK K., KOZAK A., *The behaviour CFBC ash - water system long term effects*, ASME Vancouver, 1997.
- [60] SULIMIENKO LEW M. *Mineralne materiały wiążące*, Arkady, Warszawa ,1980.
- [61] SHI YING, KYAW KYAW, MATSUDA H., HASATANI M., *Kinetic study on reactions of H_2S with limestone and half – calcined dolomite*. Jurnal of chemical engineering of Japan, Vol 29 No 3 1996.
- [62] ANTHONY EJ, AGRIPINA P. IRIBARNE, JULIO V. IRIBARNE L. JIA, *Reuse of landfilled FBC residues*. Fuel, Elsevier Science Vol. 76, No7, 1997.
- [63] SZYDŁOWSKI H. *Pracownia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
- [64] SZYDŁOWSKI H., *Teoria pomiarów*, PWN, Warszawa 1981.
- [65] PAWŁOWSKI Z., *Statystyka Matematyczna*, PWN, Warszawa 1981.

WYKAZ TABLIC

1. Tablica 2.1:	Ilość emitowanej siarki na jednego mieszkańca i 1000\$ dochodu narodowego.	10
2. Tablica 2.2:	Całkowita emisja ^{a)} dwutlenku siarki (GUS 1997).	11
3. Tablica 2.3:	Dodatki wzmacniające sorpcję.	19
4. Tablica 2.4:	Skala reaktywności sorbentów.	20
5. Tablica 2.5:	Zestawienie związków posiadających zdolności siarki.	25
6. Tablica 2.6:	Możliwe do stosowania nowe sorbenty.	26
7. Tablica 4.1	Skład popiołów fluidalnych.	30
8. Tablica 4.2	Skład niemieckich popiołów fluidalnych.	31
9. Tablica 4.3:	Zakres zmienności składu chemicznego(5% masowy, forma tlenkowa wybranych popiołów z palenisk fluidalnych B – złoża, H – popiół lotny).	31
10. Tablica 5.1:	Skład popiołów użytych do badań.	42
11. Tablica 5.2:	Stosowane modyfikatory.	43
12. Tablica 5.3	Sorbenty modyfikowane na bazie popiołu z kotłów pyłowych.	43
13. Tablica 5.4	Sorbenty modyfikowane na bazie popiołu fluidalnego.	43
14. Tablica 5.5	Sorbenty na bazie popiołów z kotłów pyłowych.	44
15. Tablica 5.6	Sorbenty na bazie popiołów fluidalnych.	45
16. Tablica 7.1	Charakterystyka użytych sorbentów do badań.	56
17. Tablica 7.2	Wskaźniki reaktywności RI i CI dla badanych sorbentów.	64
18. Tablica 7.3	Wskaźniki reaktywności i sorpcji bezwzględnej dla sorbentów modyfikowanych.	73
19. Tablica 8.1	Energia aktywacji dla wybranych sorbentów.	79
20. Tablica 9.1	Skład chemiczny użytego wodorotlenku wapnia.	82
21. Tablica 9.2	Skład chemiczny użytych węglanów wapnia.	83
22. Tablica 9.3	Skład chemiczny dostarczonego ultradrobego sorbentu.	83
23. Tablica 9.4	Wartości otrzymane w badaniach rozkładu ziarnowego ultradrobego sorbentu.	84

WYKAZ RYSUNKÓW

1. Rysunek 2.1:	Struktura zużycia nośników energii pierwotnej w Polsce i w Unii Europejskiej.	11
2. Rysunek 2.2:	Zmiany emisji SO ₂ w Polsce w porównaniu z wymogami I i II Protokołu siarkowego.	12
3. Rysunek 2.3:	Schemat suchej metody odsiarczania spalin.	15
4. Rysunek 2.4:	Schemat wiązania siarki.	16
5. Rysunek 2.5:	Wykres równowagi dla reakcji kalcynacji CaCO ₃ .	18
6. Rysunek 2.6:	Wykres równowagi dla reakcji (2.15)	18
7. Rysunek 2.7:	Wykres równowagi dla reakcji (2.17)	18
8. Rysunek 2.8:	Szybkość kalcynacji CaCO ₃ w zależności od rozmiaru ziaren. Temperatura otoczenia = 983 K, prędkość gazu (azot) = 9 m/s, koncentracja ziaren w warstwie nieruchomej = 7 mg/cm ² .	22
9. Rysunek 2.9:	Zmiany w czasie stopnia kalcynacji ziaren CaCO ₃ (o średnicy ds.=10μm i wyjściowej powierzchni właściwej B.E.T = 0,86 m ² /g unoszonych w strumieniu azotu w reaktorze pracującym przy różnej temperaturze.	23
10. Rysunek 2.10:	Wpływ rozmiaru ziaren sorbentu na stopień konwersji.	23
11. Rysunek 4.1:	Model fizyczny procesu modyfikacji.	29
12. Rysunek 4.2:	Schemat wzajemnego przyciągania się poszczególnych kryształów Ca(OH) ₂ .	33
13. Rysunek 4.3:	Schemat hydratacji w mieszaninie C ₃ S – popiół.	35
14. Rysunek 4.4:	Schemat powstawania ettryngitu.	38
15. Rysunek 4.5:	Uwodnione krzemiany wapniowe – zestawienie w funkcji CaO/SiO ₂ oraz zakresy temperaturowe syntezy według Taylora.	39
16. Rysunek 4.6:	Schemat linii technologicznej produkcji sorbentów modyfikowanych.	40
17. Rysunek 4.7:	Element przeróbczy instalacji IVU.	41
18. Rysunek 5.1:	Dyfraktogram próbki sorbentu modyfikowanego F1.	44
19. Rysunek 5.2:	Mikrostruktura sorbentu modyfikowanego 30% CaO z popiołu z kotła pyłowego.	45
20. Rysunek 5.3:	Mikrostruktura sorbentu modyfikowanego 22,5% CaO z popiołu	

	fluidalnego.	46
21. Rysunek 5.4:	Rozkłady ziarnowe sorbentów modyfikowanych z popiołów z kotłów pyłowych.	47
22. Rysunek 5.5:	Rozkłady ziarnowe sorbentów modyfikowanych z popiołów fluidalnych.	48
23. Rysunek 6.1:	Schemat stanowiska badawczego.	52
24. Rysunek 6.2:	Stanowisko badawcze.	53
25. Rysunek 6.3:	Reaktor do badania wskaźników reaktywności i sorpcji bezwzględnej.	55
26. Rysunek 7.1:	Stężenie SO_2 w zależności od czasu przy frakcji CaCO_3 40 μm .	57
27. Rysunek 7.2:	Stopień konwersji CaO przy frakcji CaCO_3 40 μm .	58
28. Rysunek 7.3:	Stopnie konwersji w różnych temperaturach procesu dla sorbentu z Tarnowa Opolskiego.	58
29. Rysunek 7.4:	Stopnie konwersji w różnych temperaturach procesu dla sorbentu z Wojcieszowa.	59
30. Rysunek 7.5:	Wpływ temperatury na stopień konwersji.	59
31. Rysunek 7.6:	Maksymalne stopnie konwersji dla poszczególnych frakcji CaCO_3 .	61
32. Rysunek 7.7:	Wskaźnik reaktywności RI w badanych próbkach na przestrzeni miesięcy.	62
33. Rysunek 7.8:	Wskaźnik sorpcji bezwzględnej CI w badanych próbkach na przestrzeni miesięcy.	62
34. Rysunek 7.9:	Wskaźnik reaktywności RI w zależności od zawartości Ca w próbce.	63
35. Rysunek 7.10:	Wskaźnik sorpcji bezwzględnej CI w zależności od zawartości Ca w próbce.	63
36. Rysunek 7.11:	Stężenie SO_2 w czasie dla sorbentów modyfikowanych z popiołów fluidalnych.	64
37. Rysunek 7.12:	Stężenie SO_2 w czasie dla sorbentów modyfikowanych z popiołów z kotłów pyłowych.	65
38. Rysunek 7.13:	Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów fluidalnych w temperaturze 1073 K.	66
39. Rysunek 7.14:	Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych	

	na bazie popiołów fluidalnych w temperaturze 1173 K.	66
40. Rysunek 7.15:	Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów fluidalnych w temperaturze 1273 K.	67
41. Rysunek 7.16:	Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów fluidalnych w temperaturze 1373 K.	67
42. Rysunek 7.17:	Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotłów pyłowych w temperaturze 1073 K.	68
43. Rysunek 7.18:	Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotłów pyłowych w temperaturze 1173 K.	68
44. Rysunek 7.19:	Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotłów pyłowych w temperaturze 1273 K.	69
45. Rysunek 7.20:	Zmiana stopnia konwersji w czasie dla próbek przygotowanych na bazie popiołów z kotłów pyłowych w temperaturze 1373 K.	69
46. Rysunek 7.21:	Stopień przereagowania dla sorbentów z popiołów z kotłów pyłowych w zależności od temperatury.	70
47. Rysunek 7.22:	Stopień przereagowania dla sorbentów z popiołów fluidalnych w zależności od temperatury.	70
48. Rysunek 8.1:	Dane doświadczalne stopnia konwersji w czasie w kontekście przyjętego modelu w zależności od temperatury T , w równaniu Arrheniusa dla próbek z popiołu P2 i P4.	76
49. Rysunek 8.2:	Dane doświadczalne stopnia konwersji w czasie w kontekście przyjętego modelu w zależności od temperatury T , w równaniu Arrheniusa dla próbek z popiołu P3 i P5.	76
50. Rysunek 8.3:	Dane doświadczalne stopnia konwersji w czasie w kontekście przyjętego modelu w zależności od temperatury T , w równaniu Arrheniusa dla próbek z popiołu F4 i F5.	77
51. Rysunek 8.4:	Dane doświadczalne stopnia konwersji w czasie w kontekście przyjętego modelu w zależności od temperatury T , w równaniu Arrheniusa dla próbek z popiołu F2 i F3.	77
52. Rysunek 9.1:	Schemat instalacji dozowania sorbentu do kotła OP-650 w Elektrowni Turów.	79
53. Rysunek 9.2:	Skuteczność odsiarczania w funkcji Ca/S .	85
54. Rysunek 9.3:	Porównanie skuteczności odsiarczania dla sorbentu	

	ultradrobnego i sorbentu dotychczas stosowanego przy różnych Ca/S.	85
55. Rysunek 9.4:	Stopień zapylenia za elektrofiltrem przy zmianie strumienia dozowanego sorbentu.	86
56. Rysunek 9.5:	Wpływ warunków odsiarczania spalin na emisję NO _x i CO przy zastosowaniu ultradrobnych sorbentów.	86
57. Rysunek 9.6:	Skuteczność odsiarczania w zależności od stosunku molowego Ca/S.	87
58. Rysunek 9.7:	Stężenie CO w zależności od stosunku molowego Ca/S.	88
59. Rysunek 9.8:	Stężenie NO _x w zależności od stosunku molowego Ca/S.	88

