ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1994
Seria: GÓRNICTWO z. 222 Nr kol. 1257

Franciszek PLEWA, Zdzisław MYSŁEK
Instytut Eksploatacji Złóż Politechniki Śląskiej

BADANIE PRZYDATNOŚCI GIPSÓW POREAKCYJNYCH Z ODSIARCZANIA SPALIN JAKO SKŁADNIKA PODSADZKI SAMOZESTALAJĄCEJ

Streszczenie. W procesie mokrego odsiarczania spalin metodą wapniową powstają gipsy poreakcyjne, które wymagają zagospodarowania. Jedną z metod utylizacji tego odpadu jest wykorzystanie jako składnika podsadzki samozestalającej. W referacie przedstawiono wyniki badań własności fizyko-mechanicznych mieszanin popiołowo-gipsowych pod kątem przydatności gipsów poreakcyjnych do podsadzki samozestalającej.

INVESTIGATION OF POSSIBILITES OF USE OF REA-GYPSUM FROM FLUE GAS DESULPHURIZATION AS A COMPONENT OF STABILISED BACKFILL

Summary. The process of flue gas desuplhurization with the lime method in power generating plants is connected with the production of REA-gypsum that must be utilised. One of the methods of utilization of this by-product is using it as a component of stabilised backfill. The paper presents results of test of physical and mechanical parameters of ash-gypsum mixtures oriented onto using the REA-gypsum as a component of backfill.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИГОДНОСТИ ПОРЕАКЦИОННЫХ ГИПСОВ ОТ ОБЕССЕРИВАНИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ КАК КОМПОНЕНТА САМОЗАТВЕРДЕВАЮШЕЙ ЗАКЛАДКИ

Резюме. В процессе мокрого обессеривания выхлопных газов кальцевым методом образуются пореакционные гипсы, которые нужно использовать. Одним из методов утилизации этих отходов является использование ну как компонента самозатвердеваюшей закладки. В реферате представлено результаты исследований физико-механических свойств пепельно-гипсовых

смесей с точки зрения пригодности пореакционных гипсов для самозатвердевающей закладки.

1.WSTĘP

W procesie spalania węgla w elektrowniach powstają znaczne ilości popiołów lotnych i żużli oraz związki siarki wydzielane w spalinach. Istotna poprawa w zakresie ograniczenia emisji związków siarki może nastąpić jedynie poprzez spalanie mniej zasiarczonego węgla lub wybudowanie instalacji odsiarczania spalin. W ostatnim okresie, z uwagi na ograniczenia ekologiczne, obserwuje się wzrastające zainteresowanie budową takich instalacji w elektrowniach i dużych elektrociepłowniach. W rezultacie mokrego odsiarczania spalin powstają duże ilości tzw. reagipsu, który swoimi właściwościami fizyko-chemicznymi zbliżony jest do innych "gipsów chemicznych" (chemi-gipsy), zaś mechanicznymi także do popiołów lotnych. Jego utylizacja będzie więc nastręczała podobne problemy.

Za jedną z najbardziej efektywnych metod utylizacji odpadów przemysłowych uznać należy ich lokowanie w podziemnych wyrobiskach górniczych. Dotychczasowe doświadczenia pozwalają mieć nadzieję na opracowanie metod skutecznego deponowania znacznych ilości tych odpadów w podziemiach kopalń, podobnie jak to się dzieje z innymi odpadami drobnofrakcyjnymi. Szczególnie interesujące byłoby zastosowanie reagipsów jako składnika w podsadzce samozestalającej, która z jednej strony pozwala zagospodarować jednorazowo duże ilości odpadów drobnofrakcyjnych, a z drugiej strony wpływa korzystnie na ochronę środowiska i ograniczenie deformacji powierzchniowych.

Aby jednak podsadzka samozestalająca mogła spełniać swoje zadania, musi spełniać odpowiednie parametry fizyko-mechaniczne, z których najważniejsze to: transportowalność hydrauliczna, duża szybkość wiązania, duży przyrost wytrzymałości na ściskanie w czasie, mała odsączalność wody itp.

W artykule przedstawione zostaną wyniki badań własności podsadzki samozestalającej z dodatkiem reagipsów z instalacji odsiarczania spalin metodą wapniową.

2. METODY ODSIARCZANIA SPALIN

Metody odsiarczania spalin można podzielić na pięć grup [1]:

1. Ze względu na istotę zachodzących procesów na:
   - metody fizyczne, bazujące na zjawiskach absorpcji, jonizacji, itp.,
   - metody chemiczne, polegające na chemicznym wiązaniu lub rozkładzie SO_2 do związków o cechach użytecznych lub nie zagrażających środowisku,
   - metody fizykochemiczne, wykorzystujące zjawiska fizyczne i chemiczne.
2. Ze względu na stan fazowy, w którym zachodzi proces, na:
   - metody mokre, w których gazowy SO_2 pochłaniany jest w ciekłych roztworach absorbentów,
   - metody suche, w których gazowy SO_2 jest sorbowany na stałych absorbentach lub neutralizowany poprzez zachodzące reakcje ze stałymi reagentami,
   - metody mokro-suche, w których zazwyczaj chemisorbent podawany jest w postaci zawiesiny wodnej do strefy gazowej, gdzie woda odparowuje, a "zatomizowany" sorbent reaguje z gazowym SO_2; metoda ta stosowana jest również do aktywacji sorbentu wapniowego przez zraszanie jego ziaren wodą; powstający dwuwodny siarczan wapnia rozrywa powierzchnię ziarna udostępniając nie przereagowany sorbent.
3. Ze względu na charakter czynnika pochłaniającego SO_2 na:
   - metody regeneracyjne, w których czynnik pochłaniający po odpowiedniej obróbce zawracany jest do procesu usuwania SO_2,
   - metody nieregeneracyjne wymagające stosowania reagentu w ilościach proporcjonalnych do ilości SO_2.
4. Ze względu na rodzaj zastosowanego czynnika pochłaniającego SO_2 na:
   - metody adsorpcyjne, stosujące węgiel aktywny lub koks specjalny do selektywnej sorpcji SO_2,
   - metody wapniowe, bazujące na reakcji SO_2 z jonem wapnia pochodzącego z wodorotlenku wapnia, wapieni (dolomit, kreda) itp.,
   - metody magnezytowe, wiążące SO_2 jonem magnezowym pochodzącym zazwyczaj z zawiesiny magnezytowej w wodzie,

- metody sodowe, wykorzystujące związki sodu do neutralizacji SO_2
- metody dwualkaliczne w których SO_2 pochłaniane jest przez jony sodu, a następnie przez jony wapnia regenerujące jony sodu,
- metody amoniakalne stosujące amoniak do neutralizacji SO_2,
- metody katalityczne w których katalizator zapewnia utlenianie SO_2 do SO_3.

5. Ze względu na charakter powstających produktów poreakcyjnych na:
   - metody bezodpadowe, w których powstające produkty poreakcyjne spełniają wymagania surowców lub produktów,
   - metody odpadowe, w których produkty poreakcyjne wymagają składowania.

Przedłożona powyżej klasyfikacja metod odsiarczania spalin może być znacznie rozbudowana uwzględniając dodatkowo inne kryteria, jak na przykład możliwość równoczesnego usuwania tlenków siarki i azotu.

Najbardziej interesujące polskie elektrownie i elektrociepłownie metody wapniowe zwane również wapniakowymi i wapiennymi ze względu na zastosowany sorbent (wapień, kreda, dolomit, mleko wapienne) bazują na następujących reakcjach chemicznych:

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \Rightarrow CaSO_3 + H_2O$$

$$CaSO_3 + 1/2O_2 \Rightarrow CaSO_4$$

Należy jednak pamiętać, że faktycznie zachodzące reakcje są bardziej skomplikowane oraz że niejednokrotnie wymagają utrzymywania ściśle określonych warunków w postaci: odpowiednio dobranego katalizatora, pH, stężenia jonów Ca^{2+} itd. Wszystkie te warunki decydują zasadniczo o różnicach technologiczno-konstrukcyjnych poszczególnych rozwiązań firmowych. Metody wapniakowo-wapienne należą do najbardziej rozpowszechnionych i stanowią przeszło 80% wdrożonych technologii.

3. WYNIKI BADAŃ WŁASNOŚCI FIZYKO - MECHANICZNYCH MIESZANIN POPIOŁOWO - GIPSOWYCH

Celem oceny przydatności gipsów poreakcyjnych jako składnika podsadzki samozestalającej wykonano badania czasu i siły wiązania oraz wytrzymałości na ściskanie mieszanin popiołowo- gipsowych z użyciem wody zwykłej i zasolonej.

Badaniami objęto popioły lotne z węgla brunatnego z Elektrowni "Bełchatów" i gipsy poreakcyjne pochodzące jednej z niemieckich elektrowni.

Charakterystykę badanych popiołów i gipsów poreakcyjnych przedstawiono w tablicach 1 i 2.

Tablica 1

Średni skład chemiczny popiołów lotnych z Elektrowni Bełchatów

Lp.	Oznaczenie	Zawartość [%]
1	SiO_2	50.82
2	Al_2O_3	15.99
3	Fe_2O_3	4.59
4	CaO	20.32
5	MgO	0.39
6	K_2O	0.26
7	Na_2O	0.16
8	P_2O_5	0.18
9	MnO_2	0.07
10	SO_3	2.66
11	Inne	1.49
12	Straty prażenia	3.07

Tablica 2

Średni skład chemiczny gipsów poreakcyjnych

Lp.	Oznaczenie	Zawartość [%]
1	SiO_2	2.4
2	Al_2O_3	0.25
3	Fe_2O_3	0.16
4	CaO	18.37
5	MgO	8.78
6	SO_3	46.48
7	Inne	10.85
8	Straty prażenia	12.71

Tablica 3

Skład masowy mieszanin popiołowo-gipsowo-wodnych

Lp.	Nr mieszaniny	Masowy udział składników mieszaniny [%]			Rodzaj wody	Masowy stosunek części stałych do wody
		Popiół	Gips	Woda		s:w
1	1	60	-	40	zwykła	1.5:1
2	2	50	7.5	42.5	zwykła	1.32:1
3	3	54.5	6.8	38.7	zwykła	1.58:1
4	4	56.5	6.5	36.9	zwykła	1.71:1
5	5	60	6	34	zwykła	1.91:1
6	6	-	66.6	33.4	zwykła	2:1
7	7	60	-	40	zasolona 20 g/l	1.5:1
8	8	50	5	45	zasolona 20 g/l	1.22:1
9	9	54.5	4.5	41	zasolona 20 g/l	1.44:1
10	10	56.6	4.3	39.1	zasolona 20 g/l	1.55:1
11	11	60	4	36	zasolona 20 g/l	1.77:1
12	12	-	66.6	33.4	zasolona 20 g/l	2:1

Wyniki badań czasu wiązania i wytrzymałości na ściskanie mieszanin popiołowo-gipsowych przedstawiono w tablicach 4 i 5.

Tablica 4

Czas zestalania mieszanin popiołowo-gipsowych
w warunkach powietrzno-suchych

Lp.	Nr mieszaniny	Czas wiązania [godz]	
		Początek	Koniec
1	1	14	64
2	2	10	127
3	3	8	96
4	4	24	82
5	5	6	41
6	6	34	81
7	7	22	68
8	8	21	128
9	9	14	107
10	10	22	82
11	11	7	45
12	12	44	102

Tablica 5

Wytrzymałość na ściskanie mieszanin popiołowo-gipsowych

Lp.	Nr mieszaniny	Wytrzymałość na ściskanie po czasie sezonowania w warunkach powietrzno-suchych [MPa]		
		7 dni	14 dni	28 dni
1	1	2.33	3.99	4.41
2	2	0.294	0.552	0.721
3	3	0.526	0.947	0.967
4	4	0.873	1.156	1.353
5	5	1.286	1.972	2.023
6	6	0.127	0.225	0.187
7	7	2.64	4.16	4.57
8	8	0.342	0.783	0.946
9	9	0.674	0.995	1.143
10	10	0.986	1.344	1.652
11	11	1.437	2.246	2.433
12	12	0.118	0.673	0.661

4. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Mieszaniny popiołowo-gipsowe wodne wytwarzane na bazie wody słodkiej charakteryzują się czasem zestalania w warunkach powietrzno - suchych w przedziale od 41 do 127 godzin.

Mieszanina popiołowo-wodna uległa zestaleniu po 64 godzinach, a mieszanina gipsowo-wodna po 81 godzinach. Najkrótszym czasem zestalania wynoszącym 41 godzin charakteryzuje się mieszanina nr 5 zawierająca 60% popiołu, 6% gipsu poreakcyjnego i 34% wody. Stosunek masowy części stałych do wody wynosił 1.94:1. Mieszanina ta charakteryzuje się najmniejszym udziałem wody, co istotnie wpływa na proces zestalania.

Mieszaniny popiołowo-gipsowo-wodne wytwarzane z użyciem wody zasolonej o zawartości chlorków 20 g/l charakteryzują się czasem zestalania od 45 do 128 godzin. Natomiast mieszanina popiołowo-wodna uległa zestaleniu po 68 godzinach, a gipsowo-wodna po 102 godzinach.

Porównując mieszaniny o podobnym stosunku części stałych i wody, np. 1 i 3 oraz 7 i 10, można stwierdzić, że obecność gipsu poreakcyjnego w mieszaninie z popiołem lotnym wydłuża czas zestalania o około 50% dla wody słodkiej i około 20% dla wody zasolonej.

Z porównania czasów zestalania wynika, że mieszaniny wytworzone na bazie wody słodkiej zestalają się nieco szybciej.

Użycie wody słonej wydłuża proces zestalania mieszaniny podsadzkowej od 1 do 26% w zależności od składu mieszaniny.

Wytrzymałość na ściskanie mieszanin popiołowo-gipsowo-wodnych po 28 dniach sezonowania w warunkach powietrzno - suchych zmieniała się w przedziale od 0.721 do 2.033MPa dla mieszanin wytwarzanych na bazie wody słodkiej oraz od 0.946 do 2.433 MPa dla mieszanin wytwarzanych z użyciem wody zasolonej o zawartości chlorków 20 g/l. Wytrzymałość maleje wraz ze wzrostem zawartości gipsu w mieszaninie.

Mieszanina popiołowo - wodna osiągnęła wytrzymałość na ściskanie 4.41 MPa dla wody słodkiej oraz 4.57 MPa dla wody słonej.

Mieszanina gipsowo - wodna charakteryzowała się wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 0.187 MPa dla wody słodkiej oraz 0.673 MPa dla wody zasolonej.

Najwyższą wytrzymałość na ściskanie spośród mieszanin popiołowo-gipsowo-wodnych osiągnęły mieszaniny nr 5 i 11 charakteryzujące się najniższym udziałem gipsu i wody w mieszaninie.

Mieszaniny wytwarzane na bazie wody zasolonej charakteryzowały się nieznacznie wyższą od 3 do 30%, wytrzymałością w stosunku do wody słodkiej. Wyraźny wzrost wytrzymałości, około trzykrotny, obserwuje się w przypadku użycia wody słonej do wytwarzania mieszaniny gipsowo - wodnej.

5. PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań własności fizyko - mechanicznych mieszanin popiołowo-gipsowo-wodnych pod kątem oceny przydatności gipsów poreakcyjnych z odsiarczania spalin do podsadzki samozestalającej wynika, że dodanie gipsu poreakcyjnego do mieszaniny popiołowo-wodnej wydłuża czas zestalania i obniża wytrzymałość na ściskanie, co należy uznać za zjawisko niekorzystne.

Po przyjęciu minimalnej wartości wytrzymałości na ściskanie podsadzki samozestalającej po okresie sezonowania w warunkach powietrzno-suchych na poziomie 1 MPa, wymaganie to spełniają mieszaniny nr 4 i 5 wytwarzane na bazie wody słodkiej oraz mieszaniny nr 9, 10 i 11 wytwarzane z użyciem wody zasolonej.

Podsumowując wyniki badań, należy stwierdzić, że gips poreakcyjny może stanowić składnik podsadzki samozestalającej pod warunkiem doboru składu mieszaniny zapewniającego wytrzymałość na ściskanie powyżej 1 MPa po 28 dniach sezonowania.

LITERATURA

[1] Praca zbiorowa: Utylizacja gipsu syntetycznego z instalacji odsiarczania spalin, Opracowanie Instytutu Ekonomiki Przemysłu Chemicznego, Gliwice 1993.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Stanisław CZABAN

Wpłynęło do Redakcji w maju 1994 r.

Abstract

There is a need for industrial utilization of REA-gypsum that is created in large quantities during the process of flue gas desulphurization in lime wet method. Except utilization of the REA-gypsum in production of gypsum for building construction or as a land reclamation material, one of more effective metohds is to utilise the REA-gypsum as a component of stabilised backfill based on fly ash.

Answering the question of possibility of use The REA-gypsum in such kind of backfill, physical and mechanical parameters of ash-gypsum-water mixtures with use of fresh and salinited water were tested.

Results of these tests are shown in Table 4 and 5. From the tests carried out it results that REA-gypsum increases the setting time and decreases the compressive strength of fly ash-water mixtures.

The REA-gypsum from flue gas desulphurisation process could be used as a component of stabilised backfill in case of selecting such a mixture compostion that the compressive strength after 28 days of setting in dry-air conditions is not less than 1 MPa. Mixtures 4 and 5 prepared with fresh water and the mixtures 9, 10, and 11 based on salinited water with 20 g/l concentration of chlorides meet the above mentioned condition.