

Tadeusz KAPUŚCIŃSKI, Maria PROBIERZ,
Zdzisław ADAMCZYK, Katarzyna STANIENDA

WPLYW RODZAJU NATURALNYCH SORBENTÓW WĘGLANOWYCH NA WYDAJNOŚĆ ODSIARCZANIA GAZÓW SPALINOWYCH W ZAKŁADACH ENERGETYCZNYCH

Streszczenie. Na podstawie analizy wybranych krajowych wapieni zbadano w skali laboratoryjnej wpływ struktury tych skal na zdolności sorpcyjne SO_2 . Dokonane spostrzeżenia wskazują na celowość uwzględniania w rozwiązaniach technologicznych urządzeń odsiarczających właściwego doboru sorbenta węglanowego.

THE INFLUENCE OF THE KIND OF NATURAL CARBONATE SORBENTS ON THE EFFICIENCY OF DESULFURIZATION OF COMBUSTION GASES IN POWER INDUSTRY

Summary. On the basis of the detailed analysis of chosen national limestones the influence of the structure of these deposits on the sorption of SO_2 capacity was investigated in a laboratory scale. The results show that the proper selection of carbonate sorbents for desulfurization installations is important in technological solutions.

ВЛИЯНИЕ РОДА СТЕСТВЕННЫХ КАРБОНАТНЫХ СОРБЕНТОВ НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ОБЕССЕРИВАНИЯ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Резюме. На основе тщательного анализа, избранных в стране известняков, проводились исследования в лабораторном масштабе по влиянию структуры этих пород на сорбционные способности SO_2 . Произведённые наблюдения указывают на целесообразность учёта при технологических решениях обессеривающих устройств, соответствующего подбора карбонатного сорбента.

WSTĘP

Istniejące w kraju elektrownie spalają ponad 4.68 mln ton węgla rocznie, co prowadzi do wytwarzania ponad 10.9 mln ton odpadów [2]. Z punktu widzenia ochrony środowiska zakłady energetyczne dążą z jednej strony do maksymalnej utylizacji powstających odpadów (popiołu, popiołu lotnego i żużła), z drugiej do zminimalizowania ilości emitowanych do atmosfery szkodliwych gazów, głównie tlenków siarki. W coraz większym zakresie instalowane są w elektrowniach urządzenia odsiarczania gazów spalinowych z wykorzystaniem jako sorbentów między innymi zmielonych skał węglanowych - wapieni i dolomitów [3, 5, 6]. Wysiłek technologów w zakresie konstrukcji urządzeń, jak też parametrów technologicznych procesu skierowany jest na uzyskanie maksymalnej wydajności odsiarczania oraz uzyskania odpadu o korzystnym z punktu widzenia jego zagospodarowania składzie chemicznym.

Stosowane w zakładach energetycznych urządzenia odsiarczające oparte są na absorpcji gazów spalinowych przez odpowiednio dobrane sorbenty. Wśród różnych stosowanych substancji sorpcyjnych, między innymi węglowych [1] lub syntetycznych [4], najkorzystniejsze okazały się sorbenty węglanowe lub produkty przeróbki termicznej tych skał - CaO, MgO [3, 5].

W niniejszym artykule zbadano wpływ występujących w Polsce wybranych skał węglanowych na wydajność odsiarczania.

BADANIA LABORATORYJNE

Do badań wybrano podane poniżej surowce węglanowe:

- wapień kredowy i jurajski ze złoża Zabierzów,
- wapień dewoński ze złoża Dębnik,
- wapień jurajski ze złoża Żalas,
- wapień triasowy ze złoża w Płazie.

Wapień kredowy z Zabierzowa reprezentuje pod względem petrograficznym typ biogenicznego wapienia mikrytowego. Mikroskopowo ujawnia strukturę skrytokrystaliczną z

licznymi drobnymi, kulistymi lub igiełkowatymi fragmentami organicznymi. Nieliczne z nich uległy rekrytalizacji w grubokrystaliczny mozaikowy kalcyt.

Wapień jurajski z Zabierzowa wykazuje zdecydowanie strukturę krystaliczną. Pod względem mikroskopowym zbudowany jest z kryształów kalcytu o pokroju romboedrycznym wielkości od 0.02 - 0.20 mm tkwiących w mikrytowej masie podstawowej.

Wapień dewoński ze złoża Dębnik reprezentuje typ biogenicznego wapienia krystalicznego. Fragmenty organiczne tkwiące w mikrytowej masie węglanowej w większości uległy przekrytalizowaniu w grubokrystaliczny kalcyt. Grubokrystalicznym kalcytem o strukturze mozaikowej wypełnione są również pory i szczeliny w wapieniu.

Wapień jurajski ze złoża Zalas ujawnia zróżnicowaną strukturę. Reprezentuje typ wapienia biogenicznego z zachowanymi fragmentami szczątków organicznych. Charakterystyczna jest obecność drobnych ziaren kwarcu. Tło skalne stanowi masa mikrytowo-sporytowa. Częste są również partie zbudowane z grubokrystalicznego kalcytu o strukturze mozaikowej.

Pod względem chemicznym (tab 1) analizowane skały podzielić można na dwie zasadnicze grupy:

- wapień kredowy i jurajski z Zabierzowa i wapień jurajski ze złoża Zalas, charakteryzujące się wysoką zawartością węglanu wapnia przy niewielkiej ilości magnezu,

Tabela 1

Zestawienie składu chemicznego wytypowanych skał węglanowych oraz zdolności sorpcyjnych wyznaczonych w skali laboratoryjnej

Składnik chemiczny	Wapień kredowy Zabierzów	Wapień jurajski Zabierzów	Wapień dewoński Dębnik	Wapień jurajski Zalas	Wapień triasowy Płaza
SiO ₂	9.27	4.68	3.37	9.77	4.68
Al ₂ O ₃	3.00	4.00	2.03	6.05	2.83
Fe ₂ O ₃	0.37	1.38	1.50	3.06	2.40
CaO	47.21	48.43	49.15	44.88	46.43
MgO	0.46	1.57	2.50	0.00	3.48
H ₂ O	0.15	0.06	0.06	0.09	0.07
CO ₂	37.67	40.46	40.54	37.03	40.23
Suma	99.88	99.57	100.15	100.87	100.12
Absorpcja SO ₂ % obj.	7.32	8.61	12.93	6.35	13.49

- wapienie dewońskie z Dębника i wapienie triasowe z Płazy, zawierające podwyższone zawartości obok CaO również MgO.

Wszystkie wapienie zawierają pewne ilości domieszek ilastych wyrażone w składzie chemicznym obecnością Al_2O_3 i SiO_2 . Wapień jurajski z Zalusu ujawnia ponadto podwyższoną zawartość SiO_2 związaną z domieszką kwarcu.

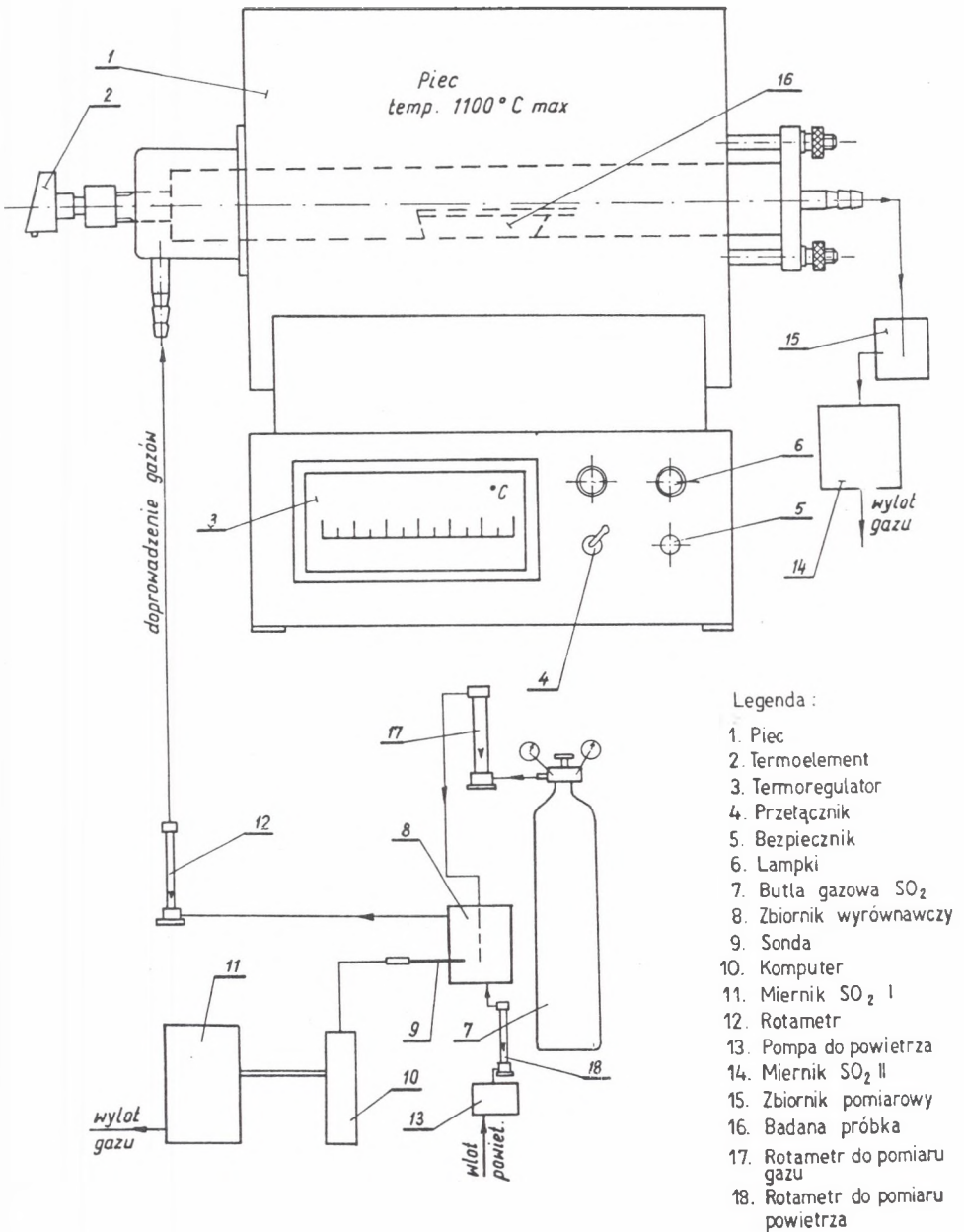
Badania własności sorpcyjnych wytypowanych skał węglanowych wykonano na laboratoryjnym urządzeniu do badań sorbentu*. Schemat urządzenia konstrukcji własnej Instytutu Materiałów Ogniotrwałych przedstawiono na rysunku 1.

Próbki o uziarnieniu < 0.06 mm w ilości 10 g wprowadzono w platynowej łódeczce do strefy gazowej pieca ogrzanej do temperatury $900^{\circ}C$. Jednocześnie z prażeniem próbek do kolumny pieca wpompowano mieszaninę powietrza z SO_2 o stężeniu 0.66-0.92% objętościowych. Czas przebywania próbek w strefie reakcyjnej wynosił 1 godzinę. W tabeli 1 zestawiono wyniki zawartości zaabsorbowanego dwutlenku siarki w przeliczeniu na SO_3 .

Na podstawie uzyskanych wyników wyróżnić można ze względu na własności sorpcyjne trzy grupy sorbentów wapiennych, tj. wapienie z Płazy i Dębника o wysokiej sorpcyjności w granicach 13,0-13.5%, wapienie z Zabierzowa o sorpcyjności 7.32-8.61% oraz wapienie z Zalusu o sorpcyjności 6.35%.

Rozpatrując zależność struktury i budowy mineralno-chemicznej badanych wapieni od ich zdolności sorpcyjnych, należy zwrócić uwagę na istotny wpływ struktury analizowanych sorbentów wapiennych na sorpcję SO_2 . Wapienie z Dębника i Płazy wykazujące duże zdolności sorpcyjne cechują się strukturami krystalicznymi i są w pewnym stopniu zdolomityzowane, a więc ujawniają zaawansowaną diagenezę. Wapienie z Zabierzowa i z Zalusu charakteryzujące się niskim stopniem zdiagenezowania wykazują obniżone zdolności sorpcyjne. Wpływ składu chemicznego na sorpcyjność SO_2 uściślono poprzez zbadanie zależności $MgO/SiO_2 + Al_2O_3$ z ilością zaabsorbowanego SO_2 . Wykazano liniową zależność (rys.2) o wysokim współczynniku korelacji 0.99.

* Badania wykonane zostały w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

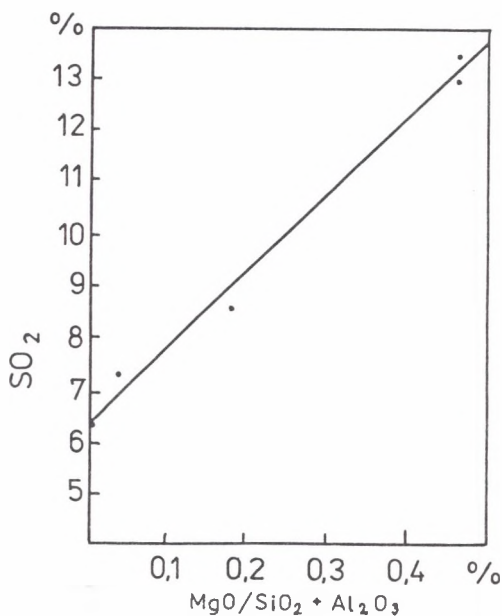


Rys.1. Schemat instalacji pomiarowej do badania sorpcji SO₂
 Fig.1. Flow scheme of instalation for measurements of SO₂ sorption

Uzyskane wstępne wyniki badań wskazują na wyższą reaktywność chemiczną krystalicznych odmian węgla wapnia częściowo zdolomityzowanego, co może mieć związek z niższym progiem reakcji CaCO_3 z SO_2 wykrystalizowanych odmian. Mechanizm wyżej wymienionego procesu wymaga dalszych badań.

PODSUMOWANIE

Dokonana wstępna ocena zdolności absorpcyjnych wybranych krajowych skał węglanowych ujawniła ich różną reaktywność z dwutlenkiem siarki. Dokonane spostrzeżenia wskazują na celowość uwzględnienia w rozwiązaniach technologicznych właściwego doboru sorbenta węglanowego, dostosowanego do składu powstałych przy spalaniu węgla gazów.



Rys.2. Zależność sorpcji SO_2 od parametru $\text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$

Fig.2. Sorbtion SO_2 versus $\text{MgO}/\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$

LITERATURA

1. Bistoń S.: Jednoczesne usuwanie tlenków siarki i azotu z odlotowych gazów energetycznych za pomocą sorbentów węgla. Wrocław 1988, s.59.
2. Laudym D.: Problemy ochrony środowiska w energetyce. Aura nr 10, s.4-6, 1992.
3. Łukwiński L., Klecan R.: Sucha metoda odsiarczania spalin szansą dla małych kotłowni. III Ogólnopolskie Sympozjum pt. "Ochrona Powietrza w Przemysle", s.10-18, Łódź 1994.
4. Pasoń A.: Badania absorpcji dwutlenku siarki z gazów odlotowych na wybranych sorbentach stałych. Praca doktorska, s.105, Biblioteka Pol.Śl., Gliwice 1985.
5. Perz J.: Badania nad odsiarczaniem gazów powstających w procesie spalania węgla o podwyższonej zawartości siarki przy pomocy CaCO_3 , MgO , CaO . Praca doktorska, s.136, Biblioteka Pol.Śl., Gliwice 1983.
6. Saleem A.: Odsiarczanie spalin za pomocą mułu wapiennego. J.Air.Pollut Control Assoc. 1972, t.22, nr 3, s.172-176.

Recenzent: Prof.zw.dr hab. Wiesław Heflik

Wpłynęło do Redakcji 4 kwietnia 1995 r.

Abstract

The influence of the structure and mineral composition of chosen local limestone from Zabierzów, Dębnik, Zalas and Płaza on the sorption of SO_2 capacity was examined. On the basis of the detailed mineralogical and chemical investigations as well as measurements of SO_2 sorption the significant influence of various structure on the absorption of sulfur dioxide has been found.

Limestone from Dębnik and Płaza having advanced diagenesis perform high sorption capacity in comparison to those from Zabierzów and Zalas of low stage of diagenesis.

Obtained preliminary results of our investigations show that it is advisable to take into account these features during the selection of limestone sorbent for designing of desulfurization installations.