



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## ODSIARCZANIE SPALIN METODAMI SUCHYMI

Arkadiusz Szymanek



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

Publikacja współfinansowana  
ze środków UNII EUROPEJSKIEJ  
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego  
Projekt „Plan Rozwoju Politechniki Częstochowskiej”

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY





## 1. WPROWADZENIE

Pomimo, że początki odsiarczania spalin sięgają pierwszej połowy lat trzydziestych ubiegłego stulecia, to tematyka ograniczania emisji dwutlenku siarki jest wciąż aktualna i wymaga ciągłych prac w tym zakresie. Przed odsiarczaniem spalin stoją ciągle nowe wyzwania dotyczące nie tylko wyższych poziomów ograniczania stężenia  $\text{SO}_2$  ze spalin kotłowych, ale także jakości powstałego produktu odsiarczania spalin, możliwości jego gospodarczego wykorzystanie jak również minimalizacji kosztów, a przede wszystkim ograniczenia ilości zużywanych sorbentów.

Zastosowanie po raz pierwszy skrubera do redukcji dwutlenku siarki w fabryce Battersea w Londynie było początkiem rozwoju technologii odsiarczania spalin [1]. Światowy rozkwit odsiarczanie spalin przeżywało w latach 60 i 70 dwudziestego wieku. Kiedy wprowadzono palniki niskoemisyjne. Dzięki, nim obniżono temperatury w komorze paleniskowej co umożliwiło dozowanie suchego sorbentu wapiennego. Obniżona temperatura nie powodowała nadmiernego spiekania ziaren powstającego kalcynatu [2,3]. Kolejny rozwój w suchych metodach przyniosło wprowadzenie technologii fluidalnej, w której ustalona temperatura spalania (1093-1223K), czas przebywania, a także procesy ścierania warstwy produktu z powierzchni aktywnego tlenku wapnia zapewniły 90% i wyższe skuteczności odsiarczania spalin przy stosunkowo niskich nadmiarach Ca/S, wahających się w granicach 2,5 do 4,5 [kmol/kmol][4].

Historia odsiarczania spalin w Polsce sięga roku 1967, kiedy rozpoczęto prace nad ciągłą suchą metodą wapniakową[1]. Rozkwit, zwłaszcza suchych metod odsiarczania spalin datuje się od początku lat dziewięćdziesiątych. Przeprowadzono wówczas modernizacje w sektorze energetycznym, a podpisane umowy międzynarodowe wymusiły redukcje emisji dwutlenku siarki do atmosfery. Wybudowano kilkanaście kotłów fluidalnych, a także wiele instalacji bazujących na różnych technologiach ograniczenia emisji dwutlenku siarki dla kotłów pyłowych. Opatentowano kilkadziesiąt, różnych metod odsiarczania spalin. Ze względu jednak na uzyskiwane efekty odsiarczania spalin oraz koszty eksploatacyjne, większość metod bazuje na sorbentach wapiennych. W Polsce jest to 99% wszystkich stosowanych metod. Równoległe z modernizacją energetyki wybudowano kilka dużych wytwórni sorbentu, których zadaniem było wytwarzanie sorbentu poprzez mielenie wapienia. Podczas produkcji główny nacisk kładziono na uzyskanie produktu o określonym rozkładzie



ziarnowym. Sorbenty dzielono na grube tj. powyżej 120  $\mu\text{m}$  i drobne, poniżej tej wartości. Uważano, że sorbenty grube powinny być stosowane w kotłach fluidalnych, a drobne w instalacjach FSI (Furmance sorbent injection) bądź w innych gałęziach przemysłu (zaprawy budowlane, pasze itd.). Nie zwracano uwagi na właściwości sorpcyjne, nie wykonywano analiz przydatności wapieni z poszczególnych złóż do odsiarczania spalin. Wybudowane pierwsze kotły z cyrkulacyjną warstwą fluidalną miały dość niskie standardy emisyjne co pozwalało na stosowanie wszystkiego, co nazywano „kamieniem wapiennym”. Obecnie sytuacja ulega zmianie zatem i podejście do odsiarczania spalin powinno zmieniać się w kierunku rozwoju technik przygotowania i selekcjonowania wapieni stosowanych do odsiarczania spalin [5-11].

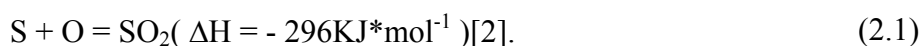
Członkostwo Polski w Unii Europejskiej zobowiązuje nas do dalszego ograniczania emisji  $\text{SO}_2$ . Wielkość emisji reguluje dyrektywa LCP (Large Combustion Plant) oraz II Protokół Siarkowy. Według tych dokumentów emisja dwutlenku siarki po roku 2008 ze wszystkich źródeł objętych dyrektywą LCP czyli jednostek większych niż 50 MW nie może być większa niż 265 tys. Mg  $\text{SO}_2$ . Obecny poziom emisji to około 800 tys. Mg  $\text{SO}_2$ [12]. Warto przypomnieć, że na początku lat 80 dwudziestego wieku łączna emisja dwutlenku siarki w Polsce wynosiła ponad 4000 tys. Mg  $\text{SO}_2$ , a na początku lat 90 około 2700 tys. Mg  $\text{SO}_2$ [13]. Zatem do chwili obecnej zredukowano emisję dwutlenku siarki pięciokrotnie biorąc pod uwagę jednostki objęte dyrektywą LCP. Znaczna część redukcji jest owocem działań proekologicznych. Część ograniczeń jest też skutkiem zmian systemowych w gospodarce po roku 1989. Dyrektywa LCP dodatkowo wprowadza ograniczenia dla jednostek powyżej 500 MW, Nie mogą one posiadać wyższej emisji jednostkowej niż 130  $\text{mg}/\text{m}^3$  [12]. Analizując obecne poziomy emisji dwutlenku siarki, a także wymogi stawiane przez dyrektywę LCP w najbliższym czasie trzeba zredukować emisję  $\text{SO}_2$  trzykrotnie. Zatem wzrośnie trzykrotnie również i ilość potrzebnych sorbentów do odsiarczania spalin, choć tylko teoretycznie, bo w rzeczywistości należy spodziewać się wzrostu cztero, a może nawet pięciokrotnego ze względu na to, że procesy wiązania dwutlenku siarki nie przebiegają stechiometrycznie. Ponadto uzyskanie wyższych skuteczności redukcji  $\text{SO}_2$ , które będą musiały być osiągnięte dodatkowo wymagają znacznych nadmiarów wapienia. Taki stan rzeczy może doprowadzić do szybkiego wyczerpania się zasobów wapieni, jak również do degradacji środowiska naturalnego. Szacuje się, że dostępna ilość wapieni w Polsce to około 2089000000 Mg, ale tylko nieznaczna część tej ilości może pełnić role znakomitych sorbentów dwutlenku



siarki[14]. Przy czym potencjalne wapienie, które mogą być wykorzystane jako sorbenty, różnią się pomiędzy sobą znacznie. Wpływa na to przede wszystkim wiek geologiczny, który przekłada się na strukturę i morfologię sorbentów, ale także na skład chemiczny co w efekcie końcowym kształtuje właściwości sorpcyjne. O ile w metodzie mokrej wymagany i wystarczający poziom czystości wapienia wynosi około 93%, to dla metod suchych czystość taka jest niewystarczająca i powinna być o wiele wyższa. Wydaje się, że koniecznym jest stosowanie nie tylko sorbentów wapiennych opartych na wapieniach kopalnych. Znaczne potencjalne zasoby wapnia znajdują się w odpadach paleniskowych np. w tak zwanych popiołach wysokowapniowych, czy np. w produktach po półsuchych metodach odsiarczania spalin. Rocznie mamy do wykorzystania około 1 miliona Mg[15]. Stosowanie takich odpadowych związków wapnia nie tylko, że chroni naturalne zasoby wapieni i oczywiście środowisko naturalne, to dodatkowo sprawia, że odpady wysokowapniowe uznawane powszechnie za niebezpieczne do składowania mogące generować odcieki alkaliczne, stają się atrakcyjnym półproduktem do gospodarczego wykorzystania. Koniecznym też wydaje się stosowanie metod aktywacyjnych, które podnoszą właściwości sorpcyjne wapieni względem dwutlenku siarki, tym samym ograniczą ilość potrzebnego wapienia do związania dwutlenku siarki.

## 2. POWSTAWANIE TLENKÓW SIARKI

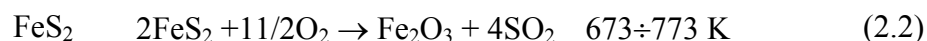
Ilość powstających tlenków siarki zależna jest od zawartości siarki w substratach, od wartości opałowej, temperatury procesu spalania, współczynnika konwersji siarki do SO<sub>2</sub> oraz od stosunku nadmiaru powietrza. Biorąc pod uwagę spalanie stałych paliw kopalnych siarka w węglach głównie występuje w trzech grupach związków, a mianowicie w pirycie (FeS<sub>2</sub>), w związkach organicznych i bardzo nieznacznych ilościach w siarczanach (CaSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, NaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Siarka w związkach organicznych pochodzi głównie z siarki zawartej z roślin i równomiernie rozprowadzona jest węglu. 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 SO<sub>2</sub> według równania (2.1) [16].



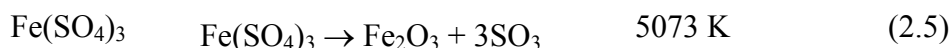


Podczas nagrzewania węgla związki siarki ulegają rozkładowi. Podstawowe reakcje rozkładu związków siarki zawartych w substancji mineralnej przedstawiają kolejne równania:

*Piryt*



*Siarczany*



Przykładowe ilości dwutlenku siarki w zależności od rodzaju paliwa i przy współczynniku nadmiaru powietrza  $\lambda = 1,15$  wynoszą [17]:

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 wyzwolana w rezultacie złożonych reakcji, głównie w formie dwutlenku siarki  $\text{SO}_2$ . 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 [18]. Około 1-3 ilości powstałego  $\text{SO}_2$  podlega dalszemu utlenieniu do  $\text{SO}_3$ , ze względu na to, że cała siarka ulega utlenieniu z góry możemy przewidzieć ilości powstałych tlenków siarki podczas spalania równowagowego. Proces powstawania  $\text{SO}_3$  przebiega według reakcji:



Proces powstawania  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3$ . Ponieważ pierwsza reakcja jest powolną reakcją trzeciego rzędu, powstawanie  $\text{SO}_3$  w gorącym obszarze jest spowolnione i dlatego skład  $\text{SO}_3$  w tej strefie jest znacznie poniżej wartości równowagowych. Stosunek stężeń  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3$  przebiega według równania:



Kinetyka powstawania i rozkładu  $\text{SO}_3$  zależy głównie od stężenia rodników tlenu, wobec tego w procesach spalania przy niedomiarze powietrza  $\text{SO}_3$  praktycznie nie powstaje. Przy 20% niedoborze powietrza 90% siarki przechodzi w postaci  $\text{SO}_2$ , natomiast 10% w postaci  $\text{SO}$ . W miarę spalania mieszanek coraz bardziej przeboganych powstają inne związki takie jak  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{CS}$ . Dokładna ilość tych związków w przypadku spalania nierównowagowego nie jest znana [19].

### 3. WAPIENIE JAKO SORBENTY $\text{SO}_2$ - WYSTĘPOWANIE I CHARAKTERYSTYKA

Wapenie znane są już od starożytności, a ich zdolności wiążące wykorzystywano w wielu dziedzinach ówczesnego życia. Głównie znane były jako gips i węglany wapnia. Praktycznie wapń występuje wszędzie i zajmuje piąte miejsce pod względem zawartości w skorupie ziemskiej. Jednak pierwiastek wapń odkrył i zidentyfikował dopiero w 1808 roku sir Humphry Davy. Wapń jest pierwiastkiem bardzo reaktywnym i po przełamaniu reaguje natychmiast z suchym powietrzem tworząc tlenki i azotki. Reakcje te stanowią warstwę ochronną, jednocześnie zmieniając barwę z błyszcząco satynowej na szaro matową. Możliwe również są reakcje z wodą. Najbardziej interesującymi formami wapnia z punktu widzenia suchego odsiarczania spalin jest węglan wapnia. Jego powstawanie ściśle związane jest z



przemianami geologicznymi, jakie miały miejsce w poszczególnych epokach geologicznych [20-23].

Podstawą budowy geologicznej naszego kraju jest podłoże prekambryjskie, które podzielić można na dwie jednostki strukturalne. Część północno wschodnia kraju to krystaliczna płyta fennosarmacka oraz część południowo-zachodnia to obszar późniejszych fałdowań. Chronologiczną ciągłość tworzenia się złóż wapieni w Polsce przedstawia Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Chronologia dziejów powstawania złóż wapienia [24].

Era (czas trwania ery w mln lat)	Okres	Początek okresu ( mln lat)	Czas trwania ( mln lat)	Pochodzenie wapienia służącego do odsiarczania spalin
Kenozoik ok. 65 mln lat	Czwartorzęd	1,8	1,8	Góraźdże, Tarnów Opolski, Strzelce Opolskie, Izbicko
	Trzeciorzęd	65,0	63,2	
	Kreda	130,0	65,0	
Mezozoik ok. 180 mln lat	Jura	205,0	75,0	Sławno ,Chęciny
	Trias	245,0	40,0	Góraźdże, Strzelce Opolskie, Tarnów Opolski
	Perm	290,0	45,0	
	Karbon	360,0	70,0	Czatkowice
	Dewon	400,0	40,0	Miedzianka
Paleozoik ok. 325 mln lat	Sylur	425,0	25,0	
	Ordowik	495,0	70,0	
	Kambr	570,0	75,0	Wojcieszów
Proterozoik		ok. 2000,0	ok. 2000	
Archaik		4500 - 7000	2000-4500	



Za rodzaj i charakter złóż w głównej mierze odpowiedzialne są zjawiska transgresji morskich oraz ruchów górotwórczych, które na obecnych terenach Polski były bardzo burzliwe. Znajdowały się tu ciepłe morza dzięki którym w głównej mierze występują tak różnorodne złoża wapieni. Obecny stan złóż kształtował się w różnych etapach wśród, których można wyróżnić: wietrzenie, transport, sedymentację, diagenезę. Wapienie zaliczamy do podgrupy skał węglanowych, które należą do dużej grupy skał osadowych. Istnieją dwie drogi powstawania wapieni. Mogą one powstawać w wyniku nagromadzenia się węglanowych szczątków zwierząt niekiedy roślin na dnie zbiorników morskich i śródlądowych oraz w wyniku wytrącania się węglanu wapnia z roztworów wodnych.

Wytrącanie węglanu wapnia w zbiornikach wodnych bywa w dużej mierze związane z temperaturą wody. Jest ono najbardziej wydajne w wodach ciepłych, ubogich w rozpuszczony CO<sub>2</sub>. Proces ten może zachodzić zarówno w zbiornikach morskich i jeziornych jak również w strefach wypływu wód gruntowych na powierzchnię lub do podziemnych komór skalnych. Najwięcej ich tworzy się w ciepłych i niezbyt głębokich basenach morskich. Mapę występowania wapieni w Polsce przedstawia rysunek 3.1



Rys. 3.1. Występowanie wapieni w Polsce [24].

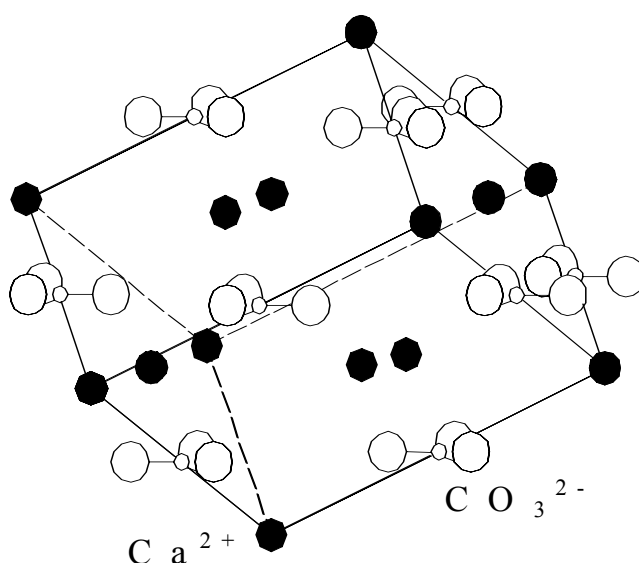
Pomimo tego, że węglan wapnia można opisać prostym wzorem CaCO<sub>3</sub> w przyrodzie występuje on w różnych odmianach polimorficznych. Najbardziej znaną jest kalcyt.

Nazwa kalcyt pochodzi od łacińskiej nazwy calx i oznacza wapno. Czysty chemicznie kalcyt jest 56% mieszaniną tlenku wapnia i 44% dwutlenku węgla. Jednak w przyrodzie





występuje z różnymi domieszkami. Do najpopularniejszych należą: Mn, Fe, Pb, Mg, Co, Zn, z reguły w postaci tlenków. Czysty kalcyt jest bezbarwny lub mleczno biały, a przeróżne kolory, w których można zobaczyć kalcyt są efektem domieszek. Kalcyt jest minerałem kruchym o twardości według skali Mosa 3 i gęstości  $2,6 - 2,8 \text{ g/cm}^3$ . Tworzy skupienia włókniste o połysku jedwabistym nazywany jest wówczas spatem satynowym. Kalcyt występuje jako główny składnik skał osadowych, bądź jako spoiwo. Odznacza się wyjątkowym bogactwem form. Występuje w postaci 80 różnych romboedrów i ponad 200 skalenoedrach, tworząc ponad 1000 kombinacji. Kalcyt powstaje wskutek chemicznego lub biochemicznego wytrącania węglanu wapnia. Proces taki może odbywać się zarówno w śródlądowych jak i morskich zbiornikach wodnych, przy źródłach i w jaskiniach. Rozpatrując komórkę elementarną kalcytu można ją opisać następująco: długości krawędzi elementarnych są sobie równe  $a=b=c$ , a kąty elementarne między osiami krystalograficznymi wynoszą  $90^\circ, 90^\circ, 120^\circ$ . Gęstość nasypowa dla kalcytu waha się w granicach  $2000-2800 \text{ kg/m}^3$ . Wytrzymałość na ściskanie od 8,2 do 195 MPa i ściśle jest uzależniona od wieku geologicznego. Moduł Younga  $86,2 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$ . Widać zatem, że kalcyt pomimo nie wysokiej trwałości może posiadać znaczną wytrzymałość na ściskanie co może być przeszkodą przy przygotowywaniu np. mączki wapiennej. Na rysunku 3.2 przedstawiono schematycznie budowę kalcytu [25-29].



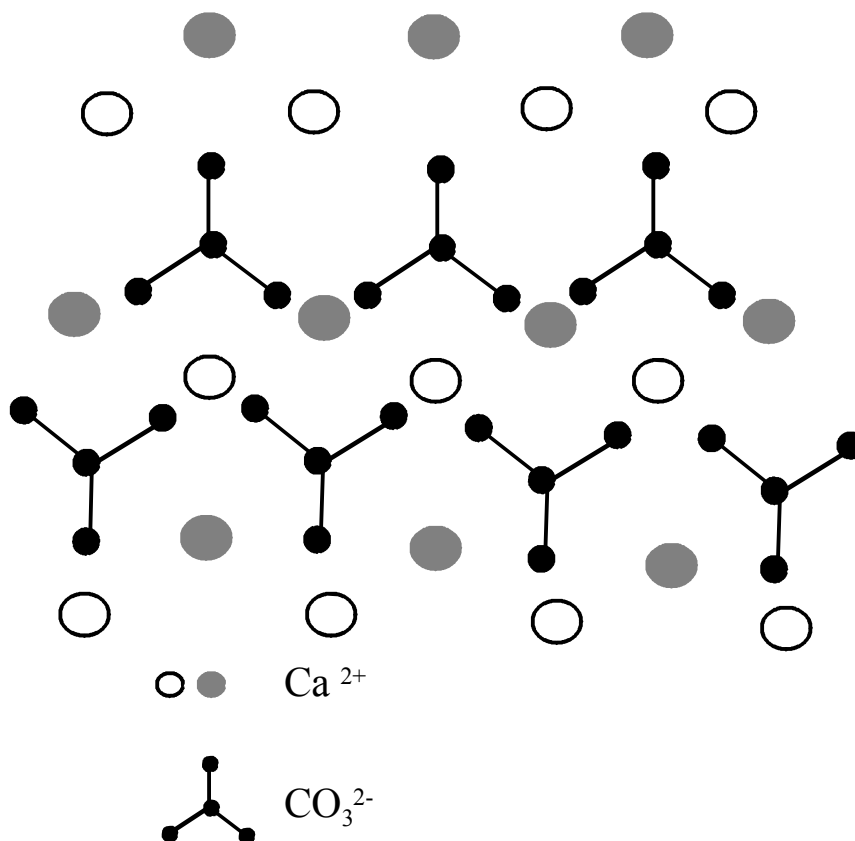
Rys 3.2. Struktura kalcytu[25, 26].



Kalcyt wykazuje zatem charakter sieci przestrzennej jonowej o strukturze węglanu trygonalnego gdzie kationy otoczone są przez sześć anionów tlenu.

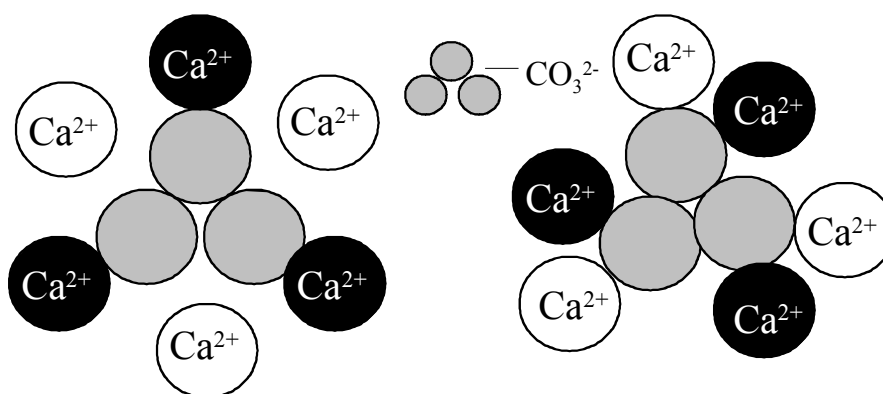
Odmianą polimorficzną kalcytu jest aragonit. Nazwa pochodzi od Aragonii w Hiszpani, gdzie po raz pierwszy został odkryty i opisany. Podobnie jak kalcyt czysty aragonit jest 56% mieszaniną tlenku wapnia i 44% mieszaniną dwutlenku węgla. Podobnie również jak kalcyt może zawierać w stanie naturalnym domieszki Pb, Zn, Sr w postaci tlenków. Posiada również bogatą kolorystyką od struktur bezbarwnych przez żółte, szare a nawet brunatne. Posiada szklisty połysk, a przełam jest pręcikowaty i zbity. Jest twardszy wg skali Mosa niż kalcyt, a twardość ta wynosi 3,5 – 4. Posiada również większą gęstość która wynosi 2,9 – 3 g/cm<sup>3</sup>.

Jest składnikiem szkieletów organicznych. W osadach kopalnych przeobrażony jest w kalcyt. Tworzy się pospolicie przy powierzchni ziemi poprzez wytrącenie z roztworów hydrotermalnych, w strefach źródeł lub przy udziale organizmów żywych, jest głównym składnikiem pereł. Zatem skład chemiczny i właściwości zbliżone są do kalcytu. Nie mniej jednak istnieje różnica w budowie krystalicznej. Aragonit zbudowany jest w układzie rombowym, w którym to wszystkie kąty pomiędzy osiami krystalograficznymi są równe i wynoszą 90<sup>0</sup>, a krawędzie elementarne mają różne długości  $a \neq b \neq c$ . Strukturę aragonitu pokazano na rysunku 3.3.



Rys 3.3. Struktura aragonitu – rzut [26, 27].

Struktura aragonitu różni się bezpośrednio od struktury kalcytu tym, że kationy występują w otoczeniu dziewięciu, a nie sześciu tlenów. Różnicę tą pokazano na rysunku 3.4.

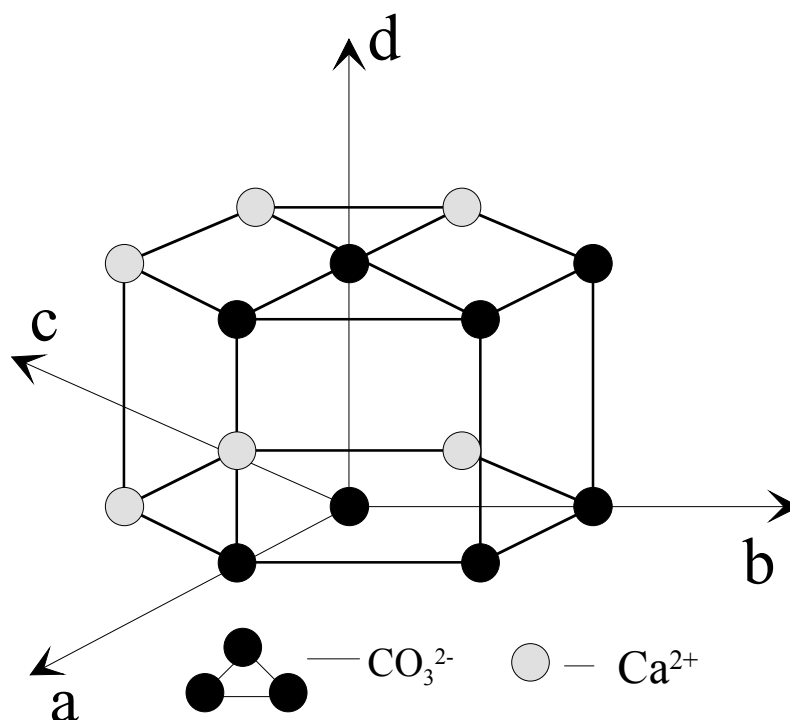


Rys. 3.4. Ułożenie kationów Ca względem anionów  $\text{CO}_3$  w kalcytcie i w aragonicie.  
a. kalcyt, b. aragonit [28].

Występuje w przyrodzie jeszcze jedna odmiana polimorficzna nazywana waterytem. Nazwa pochodzi od nazwiska niemieckiego mineraloga Heinricha Vatera, odkrywcy tej odmiany.



Vateryt posiada największą rozpuszczalność ze wszystkich odmian węglanu wapnia. W niskich temperaturach, po rozpuszczeniu, przekształca się w kalcyt zaś w wyższych powyżej 60°C w aragonit. Twardość vaterytu w skali Mosa wynosi 3, gęstość 2,645g/cm<sup>3</sup>. Jest bezbarwny o białym przełamie. Krystalizuje w układzie heksagonalnym. Układ krystalograficzny pokazano na rysunku 3.5.



Rys. 3.5 Układ heksagonalny Vaterytu.[29]

Z punktu widzenia odsiarczania vateryt posiada najlepsze właściwości sorpcyjne dwutlenku siarki jednak jego występowanie w przyrodzie jest śladowe, a przetwarzanie kalcytu w vateryt jest niezwykle trudne [30-39].

Istnieje w Polsce odmiana wapienia, atrakcyjnego pod względem możliwości stosowania go w odsiarczaniu spalin nazywana trawertynem. Trawertyn jest martwicą wapienną pochodzenia chemicznego, jest skałą jasno zabarwioną, porowatą powstałą w wyniku wytrącania kalcytu z wód źródłanych lub rzecznych, najczęściej w obrębie wodospadów. Często zachowane są w tych utworach części roślin, jak i skorupy zwierząt zamieszkujących ówczesne wody. Tylko najbardziej zwarte utwory mogą być nazywane trawertynem. W Polsce złoża trawertynu występują w rejonie Działoszyna, a eksploatowane są w kopalni Raciszyn. Cechuje je bardzo wysoka czystość, wahająca się w granicach nawet 95-99%. W

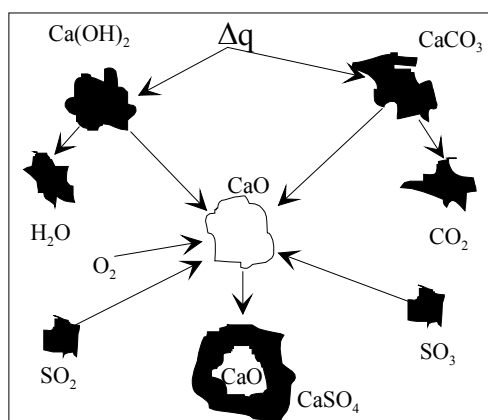


świecie jak i w Polsce trawertyn używany głównie jest w budownictwie jako materiał zdobniczy. Przy jego eksploatacji i obróbce powstają znaczne ilości odpadowego kruszywa.

Najistotniejszym parametrem przy produkcji tak zwanej galanterii trawertynowej jest bloczność wapienia, która z reguły nie przekracza 25%. Co oznacza, że potencjalnie tylko 25% skał można wykorzystać do produkcji ozdób, a cała reszta stanowi w tym przypadku odpad. w praktyce tylko kilkanaście procent może stanowić materiał budowlany. Bloczność złoża w Raciszynie jest na poziomie kilku procent. Wynika to z faktu, że w latach 70 prowadzono eksploatację trawertynu jako kruszywa drogowego co w sposób istotny pogorszyło parametry złoża. Technologia eksploatacji trawertynu polega na wydobyciu utworzonych już bloków skalnych w złożu o nieregularnych kształtach. W przeciwieństwie do wydobywania marmurów, które są jednolitymi utworami nie ma możliwości zastosowania technik wycinania bloków ze złoża. Zatem przy eksploatacji tego złoża powstaje średnio 90 – 95% różnoziarnistego wapienia, który można wykorzystać do odsiarczania spalin [40].

#### 4 ODSIARCZANIE SPALIN- PROCESY PODSTAWOWE

Węglan wapnia  $\text{CaCO}_3$  wprowadzony do komory rozpada się na tlenek wapnia  $\text{CaO}$  i dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$ . Tlenek wapnia lub jego część ulega reakcji z dwutlenkiem siarki  $\text{SO}_2$ , tworząc najpierw siarczyn, a następnie po utlenieniu siarczan wapnia. Natomiast wprowadzony do komory hydrat  $\text{Ca(OH)}_2$  ulega dehydratacji rozpadając się na tlenek wapnia i wodę a następnie reaguje z dwutlenkiem siarki. Powyższe reakcje obrazuje rysunek (4.1)[41].



Rys. 4.1 Schemat wiązania siarki [41].



W wyniku krótkiego czasu przebywania ziaren sorbentu w komorze spalania, tylko część tlenu 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 węgla wapnia hydratu lub dolomitu można opisać następującymi, głównymi reakcjami chemicznymi [42-44]:

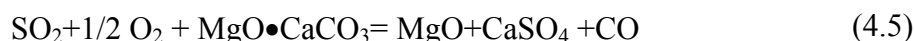
*kalcynacja*



*dehydratacja*



*wiązanie SO<sub>2</sub>*



*wiązanie SO<sub>3</sub>*

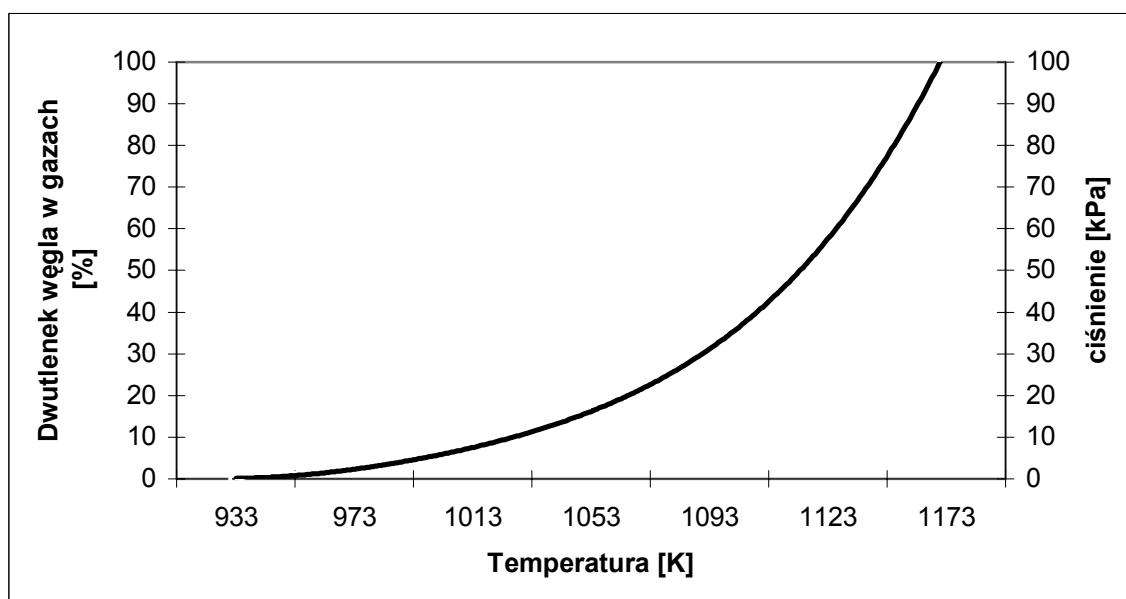


#### 4.1 Kalcynacja wapieni

Jednym z kluczowych procesów decydujących o powodzeniu suchych metod odsiarczania spalin jest kalcynacja. Wiadomo, że temperatura kalcynacji ściśle związana jest z ciśnieniem cząstkowym dwutlenku węgla. Powszechnie uważa się, że temperatura równowagi dysocjacji termicznej kalcytu to 1171K przy ciśnieniu 10<sup>5</sup> Pa i stu procentowym udziale objętościowym CO<sub>2</sub>. Dla węgla magnezu temperaturą równowagi jest 675 K przy tych samych warunkach ciśnienia i procentowego udziału objętościowego dwutlenku węgla. Ponieważ związkom węglanowym towarzyszą domieszki innych związków chemicznych, temperatury kalcynacji są zmienne. Nie należy jednak zapominać, że proces kalcynacji jest procesem endotermicznym, zatem szybkość kalcynacji jest również determinowana



szybkością wymiany ciepła i masy, a ta z kolei wielkością ziaren poddanych kalcynacji. Jeśli jeszcze nałożymy na to reakcje wiązania dwutlenku siarki to ten z pozoru prosty proces staje się zdecydowanie bardziej złożonym. Zatem kalcynacja węglanu wapnia zachodzi tylko wtedy, gdy ciśnienie cząstkowe dwutlenku węgla w gazach jest niższe niż ciśnienie cząstkowe równowagowe w temperaturze paleniska. Rysunek 4.1 przedstawia wpływ stężenia oraz ciśnienia CO<sub>2</sub> na temperaturę dysocjacji węglanu wapnia.



Rys. 4.1. Wpływ temperatury dysocjacji CaCO<sub>3</sub> na stężenie i ciśnienie CO<sub>2</sub> [42,43].

Kalcynacja zachodzi w zakresie temperatur około 1023-1203K. W spalinach pod ciśnieniem atmosferycznym zawierającym 5% H<sub>2</sub>O oraz 15% CO<sub>2</sub> dla zrealizowania procesu rozkładu CaCO<sub>3</sub> niezbędna jest temperatura ponad 1023K[42, 43]. Najniższą jednak temperaturą rozkładu CaCO<sub>3</sub> jest 933K. Aby jednak zwiększyć szybkość rozkładu termicznego węglanu wapnia można zwiększyć temperaturę oraz zapewnić usuwanie dwutlenku węgla. Na przykład w warunkach fluidalnego spalania, które zachodzi w temperaturach 830-920°C, stężenie parcjalne CO<sub>2</sub> wynosi 10-25% co oznacza korzystne warunki dla kalcynacji.

Reakcje dysocjacji termicznej składają się z wielu chemicznych i fizycznych procesów cząstkowych. Jako podstawowe można wymienić:

1. Transport ciepła  
- od źródła do powierzchni ziarna,



- od powierzchni do wnętrza pojedynczego ziarna i do granicy faz,

2. wydzielanie się gazowych produktów

- uwalnianie się cząsteczek gazu z sieci krystalicznej substratu,

- chemisorpcja cząsteczek gazu na powierzchni reakcyjnej ziarna,

- dyfuzja gazu przez warstwę stałego produktu reakcji do granicy pojedynczego ziarna,

- dyfuzja z powierzchni ziarna do otaczającej atmosfery,

3. tworzenie się nowej fazy stałej

- tworzenie się zarodków na centrach aktywnych,

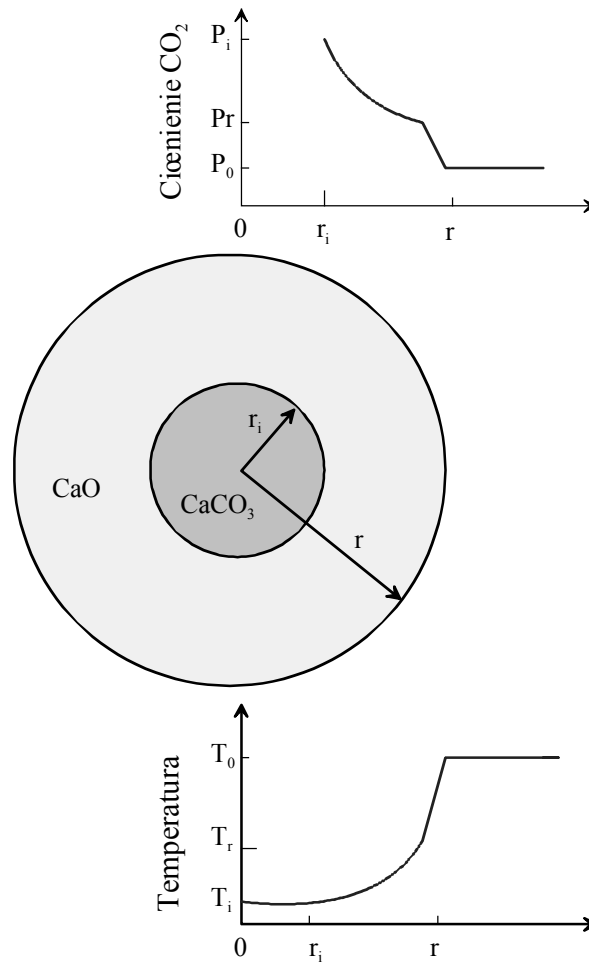
- wzrost zarodków,

- procesy rekrytalizacji fazy stałej produktów reakcji.

Prosty opis matematyczny tego procesu jest niemożliwy ze względu na to, że transport ciepła w ciele stałym jest dość powolny, a jednocześnie dyfuzja produktu gazowego jest procesem złożonym. Kalcynacja jest procesem, który praktycznie w fazie wstępnej decyduje o reaktywności kalcynatów, poprzez wpływ na ich porowatość, powierzchnię właściwą, a także strukturę porów. Przyczyną tego jest to, że dysocjacja termiczna węgla wapnia przebiega praktycznie w warunkach nieizotermicznych, a dodatkowo przy różnych ciśnieniach parcyjnych dwutlenku węgla.

Wielu autorów prac dotyczących kalcynacji i siarczanowania węglanów wapnia zwracało uwagę, iż temperatura granicy faz  $\text{CaO}/\text{CaCO}_3$  jest zmienna podczas kalcynacji, a jednocześnie dużo niższa od temperatury gazów odlotowych. Dokładnie opisuje to schemat opracowany przez autorów pracy [42], a został on zobrazowany na rysunku 4.2.





Rys.4.2. Kalcynacja wapienia [42].

$P_0$ ,  $P_r$ ,  $P_i$  - ciśnienia parcjalne odpowiednio: w otaczającej cząstkę atmosferze, na powierzchni cząstki, na granicy faz  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$ ,

$T_0$ ,  $T_r$ ,  $T_i$  - temperatura odpowiednio: otoczenia, na powierzchni cząstki, na granicy faz  $\text{CaCO}_3/\text{CaO}$ ,

$r$  - promień kalcynowanej cząstki,

$r_i$  - promień nieprzereagowanego rdzenia  $\text{CaCO}_3$ .

Zmiany ciśnienia i temperatury podczas kalcynacji ziarna powodują, że proces odsiarczania spalin przebiega trójstopniowo:

- kalcynacja,
- wiązanie  $\text{SO}_2$  do  $\text{CaSO}_3$

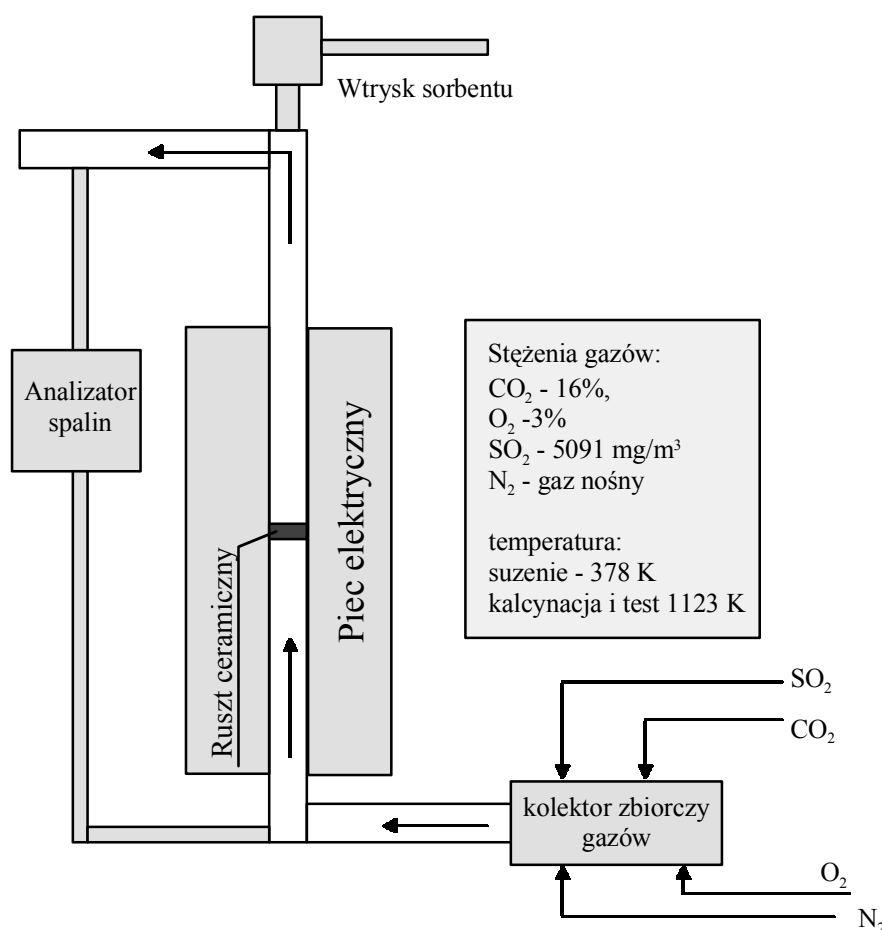


- dysproporcjonowanie siarczynu wapnia do  $\text{CaSO}_4$ .

Ponieważ transport ciepła odbywa się przez warstwę tlenku wapnia do granicy faz tlenek wapnia - węglan wapnia to istnieją korzystne warunki do powstania stref o obniżonej temperaturze zatem w tych warunkach temperaturowych może powstawać jedynie siarczyn wapnia, który dopiero przy wzroście temperatury ziarna spowodowanej zakończeniem się kalcynacji utlenia się do siarczanu wapnia. Jeżeli teraz na ten układ nałożymy jeszcze różne struktury wapieni, składy chemiczne zależne od wieku geologicznego, które z kolei determinują temperaturę kalcynacji to widzimy, że mamy tu skomplikowany układ z wieloma niewiadomymi. Możemy mieć do czynienia z różnymi odmianami wapieni, które będą zachowywać się różnie w tak złożonym procesie jakim jest odsiarczanie spalin. Stąd też niezwykle ważne jest ażeby można było jeszcze przed procesem odsiarczania ocenić wapien i przewidzieć jego zachowanie się na obiekcie rzeczywistym. Dlatego też dobór metod oceny odgrywa tu rolę kluczową.

#### 4.2 METODY BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH WAPIENI

Do oceny właściwości sorpcyjnych sorbentów użyć można testów reaktywności. Należy badać wskaźnik reaktywności  $R_i$  oraz sorpcji bezwzględnej  $C_i$ , a także stopień konwersji  $X$ . Badania te należy przeprowadzić na stanowisku laboratoryjnym pokazanym na rysunku 4.2.1. Głównym elementem stanowiska jest piec elektryczny, w którym umieszczona jest kolumna kwarcowa.



Rys.4.2.1. Stanowisko do badań reaktywności i sorpcji bezwzględnej oraz stopnia konwersji X.

Do kolumny wprowadza się sorbenty oraz modelowy gaz zawierający dwutlenek siarki, tlen, azot i dwutlenek węgla. Temperatura w komorze reakcyjnej jest na stałym poziomie 378 K dla etapu suszenia oraz 1123 K dla kalcynacji oraz badania właściwości sorpcyjnych. Przepływ dwutlenku siarki kontrolowany jest za pomocą podwójnego systemu regulacji: reduktora sprzężonego z rotametrem oraz masowego regulatora przepływu. Przepływ pozostałych gazów kontrolowany i regulowany jest przez zastosowanie reduktorów i rotametrów. Mierzy się również stężenie poszczególnych komponentów gazowych na wylocie z kolumny za pomocą analizatora spalin typu Mahiak. Wskaźnik sorpcji bezwzględnej i reaktywności oznacza się na podstawie testu Alhstroma [41,44,45]. Polega on na przeprowadzeniu odsiarczania spalin w modelowych warunkach. Badany sorbent posiada uziarnienie w zakresie: 0,125mm-0,250 mm. W przypadku sorbentów o rozmiarze ziaren poniżej 0,125 mm badaniu poddawany jest materiał w całym zakresie uziarnienia. W każdej



testowanej próbce określany jest skład chemiczny. Używa się do tego analizatora LECO SC-144 na którym wyznacza się zawartość siarki i węgla, zaś używając klasycznej metody chemicznej wg. PN76/B-04350, Kamień wapienny i wapno niegaszone oraz hydratyzowane wyznacza się zawartość procentową  $Ca^{2+}$ . Test właściwy przebiega dwuetapowo. W etapie pierwszym próbkę poddaje się kalcynowaniu w temperaturze 1123 K przez 30 minut, w atmosferze azotu. W etapie drugim do skalcynowanej próbki doprowadza się pozostałe gazy modelowe  $SO_2$  -5091  $mg/m^3$ ,  $CO_2$ -16% oraz  $O_2$  -3%, resztę stanowi gaz nośny azot. Etap drugi trwa 90 minut. Po zakończeniu testu wykonuje się badania składu chemicznego produktu odsiarczania spalin. Używa się ponownie analizatora LECO SC-144 do wyznaczenia zawartości siarki i węgla. Zgodnie z równaniem 4.2.1 określa się wskaźnik reaktywności  $R_i$  [kmol/kmol]. Z równania 4.2.2 wyznacza się wskaźnik sorpcji bezwzględnej  $C_i$  [g/kg]. [45]. Do oceny właściwości sorpcyjnych wykorzystuje się skalę reaktywności przedstawioną w tabeli 4.2.1,

Tabela 5.1. Skala reaktywności sorbentów [41].

Ocena wapienia	$R_i$	$C_i$
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

$$R_i = \frac{\frac{x_{Ca}}{100} \cdot \frac{M_S}{M_{Ca}} \cdot \left(1 - \frac{M_{CO_2}}{M_C} \cdot \frac{x_{Cp}}{100} - \frac{M_{SO_3}}{M_S} \cdot \frac{x_{Sp}}{100}\right)}{\frac{x_{Sp} - x_{Sb}}{100} + \frac{M_{CO_2}}{M_C} \cdot \left(\frac{x_{Cp} \cdot x_{Sb} - x_{Cb} \cdot x_{Sp}}{10000}\right)} \quad (4.2.1)$$

$$C_i = \frac{1000 \cdot \left[\frac{x_{Sp} - x_{Sb}}{100} + \frac{M_{CO_2}}{M_C} \cdot \left(\frac{x_{Cp} \cdot x_{Sb} - x_{Cb} \cdot x_{Sp}}{10000}\right)\right]}{1 - \frac{M_{CO_2}}{M_C} \cdot \frac{x_{Cp}}{100} - \frac{M_{SO_3}}{M_S} \cdot \frac{x_{Sp}}{100}} \quad (4.2.2)$$



gdzie:  $x_{Ca}$ ,  $c_p$ ,  $s_p$ ,  $c_b$ ,  $s_b$  – udział procentowy odpowiednio Ca w sorbencie, węgla w sorbencie po procesie zasiarczania, siarki po procesie zasiarczania, węgla przed procesem zasiarczania oraz siarki przed procesem, [%],

$M_{S, Ca, C, CO_2, SO_3}$  – masy molowe odpowiednio siarki (32,064 kg/kmol), wapnia (40,08 kg/kmol), węgla (12,01 kg/kmol), dwutlenku węgla (44,01 kg/kmol), trójtlenku siarki (88,06 kg/kmol).

Stopień konwersji  $X$  oznacza się na podstawie zmian stężenia dwutlenku siarki podczas testu oraz stężenia początkowego, a także ilości wprowadzonego tlenku wapnia do kolumny reakcyjnej. Tlenek wapnia z wapienia oznacza się w analizie chemicznej przed testem [46-52]. Obliczeń dokonuje się według równania 4.2.3.

$$X = \frac{V_s \cdot R \cdot T}{w \cdot P} \int_0^t (c_0 - c_t) dt \quad (4.2.3)$$

gdzie:  $X$  – molowy stopień konwersji Ca [%],

$V_s$  – molowa prędkość gazu przepływającego przez reaktor [ $\text{kmol s}^{-1}$ ],

$R$  – stała gazowa [ $\text{Pa m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ],

$T$  – temperatura [K],

$w$  – ilość moli wapnia wprowadzona do reaktora [kmol],

$P$  – ciśnienie panujące w reaktorze [Pa],

$t$  – czas reakcji [s],

$c_0$  – stężenie początkowe  $SO_2$  w modelowanej mieszaninie gazów [ $\text{kmol m}^{-3}$ ],

$c_t$  – stężenie  $SO_2$  w czasie  $t$  [ $\text{kmol m}^{-3}$ ].

## 5. ODSIARCZANIE SPALIN W KOTŁACH PYŁOWYCH – METODA FSI

Opracowano wiele metod ograniczania emisji związków siarki dla potrzeb przemysłu, jednak obecnie spośród nich tylko niektóre znalazły zastosowanie praktyczne [53-57]. Należą do nich metody wapienne, 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 [53]. 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  $\text{NO}_x$  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 [58, 59]. Twórcami wynalazków dotyczących ograniczenia emisji siarki do atmosfery są między innymi Niemcy [58]. 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. Drobnoziarnisty 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  $\text{SO}_2$  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 [60] opisujący podobną metodę dającą bezzakłóceńowy 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.

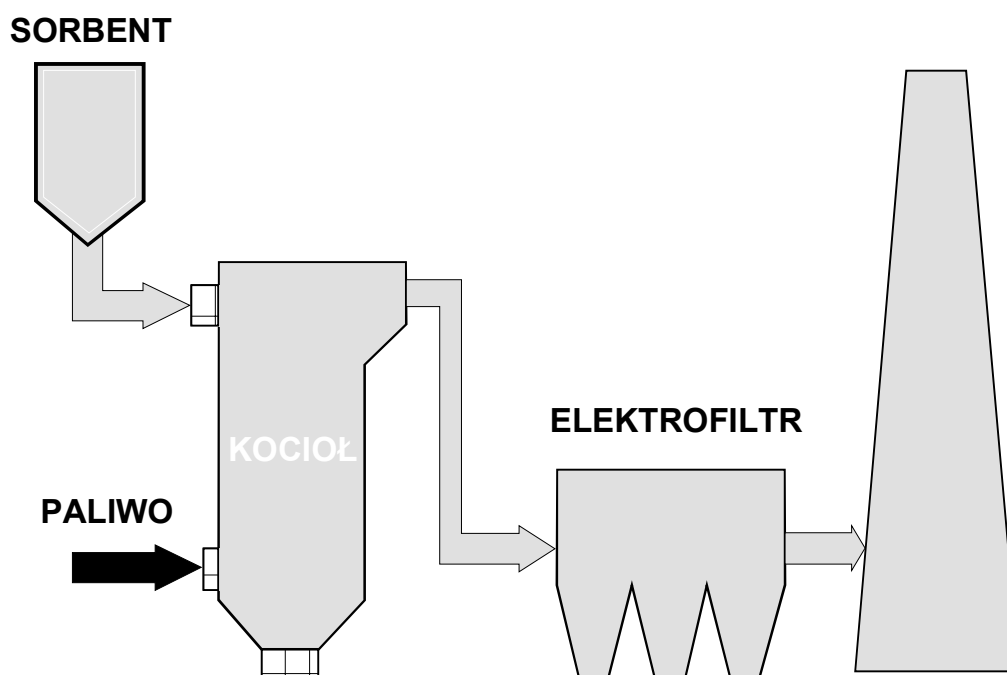
Wyżej wspomniany polski patent dotyczący obniżenia emisji tlenków siarki polega na doprowadzeniu sorbentu do komory spalania za pomocą strumienia spalin oczyszczonych z pyłów spalin, powietrza lub pary wodnej. Według opisu patentowego cząstki sorbentu w czasie spalania węgla znajdują się w strefie beztlenowej i reakcje tlenków siarki z sorbentem zachodzą jednocześnie z utworzeniem termicznie trwałych siarczków CaS i MgS, a nietrwałych  $\text{CaSO}_4$  i  $\text{MgSO}_4$ . 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 [60-63]. 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 5.1



Rys. 5.1. 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





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

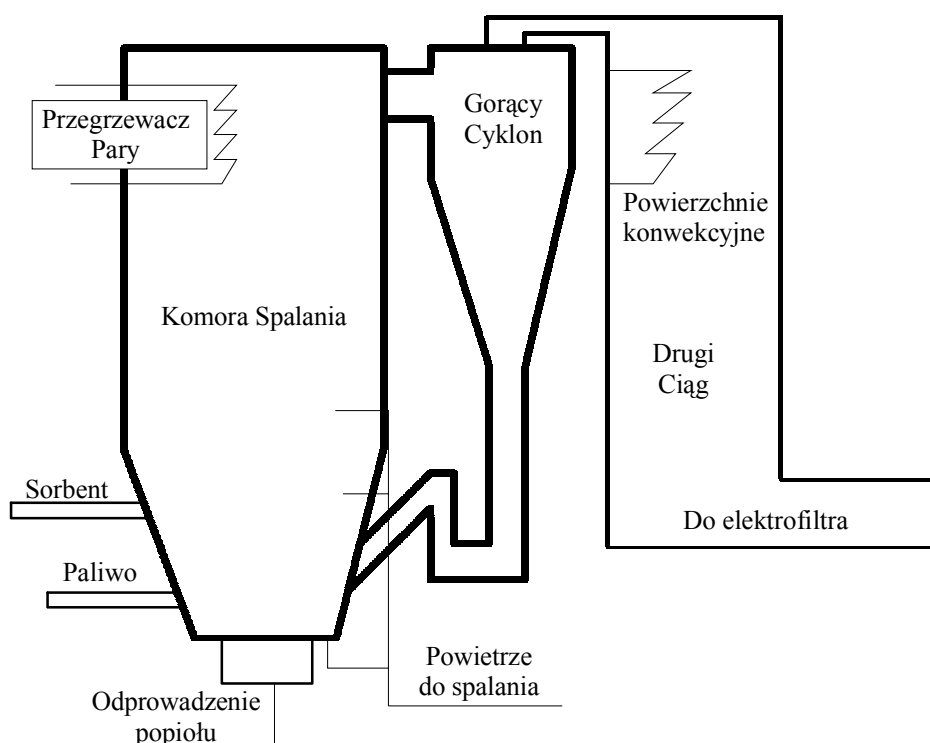
- granulacja sorbentu,
- powierzchnia właściwa sorbentu,
- zawartość składnika czynnego,
- ilość dozowanego sorbentu (stosunek molowy Ca/S),
- czas pobytu (kontaktu) sorbentu za spalinami w komorze spalania,
- jednorodność wymieszania sorbentu ze spalinami [61].
- wymiana masy (dyfuzja CO<sub>2</sub>),
- wymiana ciepła (szybkość nagrzewania ziarna),
- reakcja chemiczna.

## 6. ODSIARCZANIE SPALIN W KOTŁACH FLUIDALNYCH

Technika fluidalnego spalania paliw została wprowadzona w celu zintensyfikowania procesów fizyko-chemicznych takich jak kraking ropy naftowej, suszenie i transport materiałów sypkich itp. Ale zyskała także popularność dzięki zastosowaniu jej do spalania paliw stałych i stała jedną z podstawowych technik spalania. Szacuje się, że obecnie na świecie pracuje ponad 300 kotłów fluidalnych w 20 krajach.

Technika fluidalnego spalania dzięki obniżeniu temperatury spalania, do temperatury 1073K, stała się techniką wyjątkowo przyjazną dla środowiska. Jednocześnie można było przy wykorzystaniu tej techniki kontrolować stężenia tlenków siarki i azotu przy niskich stężeniach pyłu i tlenku węgla. Dodatkową zaletą była możliwość spalania niskojakościowych paliw, oraz duża elastyczność paliwowa. W początkowym etapie rozwoju fluidalnego spalania budowano kotły z warstwą stacjonarną, a w późniejszym okresie wprowadzono kotły z cyrkulacyjną warstwą fluidalną.

Podstawowym kotłem z cyrkulacyjną warstwą fluidalną, jest kocioł skonstruowany przez Ahlstrom Pyropower. Kocioł ten posiada gorący cyklon oraz syfonowe zamknięcie powrotu materiału cyrkulacyjnego. Schematycznie kocioł pokazano na rysunku 6.1



Rys. 6.1. Schemat kotła Ahlstrom Pyropower [64].

W dolnej części kotła tworzy się gęsta warstwa, której wysokość jest zmienna, a zależy od właściwości cyrkulującego materiału, w skład którego wchodzi paliwo i sorbent. W górnej warstwie kotła ziarna podążają za ruchem spalin z prędkością 5-6 m/s, aż do rozseparowania ich w gorącym cyklonie. Ziarna grube powracają do komory paleniskowej, zaś ziarna drobne podążają wraz ze spalinami do drugiego ciągu konwekcyjnego, a następnie do odpylacza, zazwyczaj jest to elektrofiltr.

Ze względu na to, że w dolnej części komory paleniskowej panują warunki redukcyjne ściany komory wyłożone są ogniotrwałym materiałem ceramicznym. Górną część stanowią ściany membranowe.

Sorbent wprowadzony jest zazwyczaj powyżej poziomu wprowadzania paliwa, gdyż jak opisano w rozdziale 3 reakcja kalcynacji, która poprzedza proces wiązania tlenków siarki ściśle zależy od stężenia  $\text{CO}_2$  i temperatury. Zaraz po wprowadzeniu w strefę temperatur spalania zachodzi jednocześnie suszenie i kalcynacja węglanu wapnia zawartego we wprowadzonym wapieniu. Równolegle powstały kalcynat reaguje z tlenkami siarki według reakcji przedstawionych w rozdziale 4.



Jak wykazano i zobrazowano na rysunku 4.2 bardzo mało prawdopodobne jest wiązanie dwutlenku siarki w układzie dwustopniowym według równania. Zatem reakcje odsiarczania przebiegają raczej według mechanizmu (6.1) :



Dodatkowo za mechanizmem trójstopniowym przemawia fakt, iż w kotłach fluidalnych w warstwie gęstej, tam gdzie zaczyna się proces odsiarczania spalin, występuje niedobór tlenu. Spowodowany przede wszystkim utlenianiem związków węgla, azotu, siarki itp. Pojawiają się tam lokalne zmiany temperatury, które na pewno blokują bezpośrednie powstanie anhydrytu. Dopiero w warstwie rozrzedzonej do, której również doprowadzane jest powietrze wtórne celem dopalenia tlenków azotu oraz pozostałych części palnych w unoszącym się materiale warstwy, istnieją korzystne warunki do utlenienia siarczynów wapnia. W tej części kotła możliwy jest też mechanizm dwustopniowy dla części ziaren, które w tym miejscu kotła są w postaci reaktywnych kalcynatów. Część ziaren wapieni, które mają większą średnicę od minimalnej średnicy ziaren separowanych w cyklonie wraca do komory paleniskowej, a część o najmniejszych ziarnach kierowana jest do odpylania spalin. Również na drodze pomiędzy drugim ciągiem a elektrofiltrem możliwa jest reakcja wiązania dwutlenku siarki. Część kalcynatów, które nie przereagowały z tlenkami siarki pozostaje w popiele lotnym jako wolny tlenek wapnia, bądź nieskalcynowany węglan wapnia.

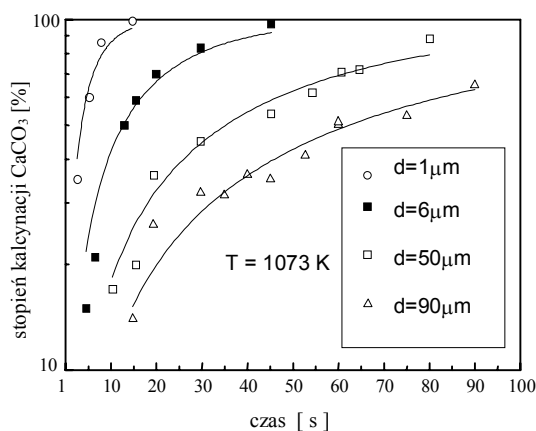
W zależności od rodzaju kotła oraz rodzaju paliwa i sorbentu, zawartość wolnego tlenu wapnia wynosi od 5% nawet do 30%, zaś zawartość węglanów jest mniejsza niż 7%. Część zatem wapienia w postaci  $\text{CaCO}_3$ , głównie pokrytego warstwą produktu odsiarczania spalin wraca do komory paleniskowej. Tutaj na skutek ścierania się anhydrytu odsłaniane są nieskalcynowane części wapnia co pozwala na wykorzystanie  $\text{CaCO}_3$  w drugim i kolejnych cyklach cyrkulacji materiału warstwy. Choć jak twierdzą autorzy publikacji Shimitzu, Peglow i inni [65, 66] badających wpływ stopnia ścierania wapnia na jego reaktywność, powstały kalcynat po ścieraniu i kalcynowaniu jest mało porowaty i słabo reaktywny, lecz ciągle może brać udział w odsiarczaniu spalin. Szybkość ścierania warstwy anhydrytu ( $dD/dt$ ) jest ściśle zależna od średnicy ziaren ( $D$ ) i czasu przebywania ziaren w warstwie gęstej. A zależność tą opisują równaniem 3.5

$$\frac{dD}{dt} = -k_n D^n \quad (3.5)$$



Przy czym w zależności od warunków panujących w kotle wykładnik  $n$  zmienia się w zakresie od 0 do 2. Najlepsze efekty odsiarczania spalin uzyskuje się gdy wykładnik  $n$  zbliża się do 2. Decydującą rolę w procesach ścierania odgrywają również parametry wytrzymałościowe wapieni. Dla potrzeb fluidalnego odsiarczania spalin najważniejszym parametrem jest wytrzymałość na ściskanie oraz ścieralność. Pierwszy parametr decyduje o ilości energii, którą trzeba włożyć w przygotowanie sorbentu, a drugi o dostępności nieprzereagowanych ziaren, pokrytych produktami wiązania dwutlenku siarki. Obydwa te parametry ściśle powiązane są ze strukturą wapieni, która zależna jest od wieku geologicznego i mechanizmu ich powstawania. Zatem można w procesach fluidalnego odsiarczania spalin zwiększyć stopień wykorzystania sorbentu już w pierwszym cyklu pobytu w komorze paleniskowej, celem użycia w odsiarczaniu jak najbardziej reaktywnych form wapienia. Możliwości takie istnieją poprzez przyspieszenie stopnia kalcynacji. Autorzy pracy [47] Badin, Frazier wykazali, że ze zmniejszaniem się średnicy ziaren wzrasta stopień kalcynacji. Zatem jedną z dróg jest zmniejszanie średnicy, oczywiście do rozmiarów, które przy prędkościach panujących w komorze paleniskowej pozwolą na utrzymanie sorbentu do czasu reakcji z tlenkami siarki.

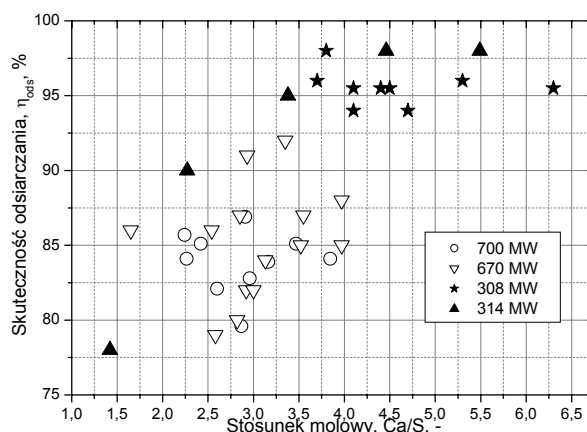
Zmianę stopnia kalcynacji w zależności od średnicy ziaren pokazano na rysunku 3.4. Ziarna o średnicy  $1\ \mu\text{m}$  kalcynują w stu procentach po 10 sekundach, gdy tymczasem ziarna o średnicy  $90\ \mu\text{m}$  kalcynują zaledwie w 70% po czasie aż 90 sekund. Różnice są te są bardzo wyraźne.



Rys. 6.1. Stopień kalcynacji  $\text{CaCO}_3$  w zależności od rozmiaru ziaren [48].



Zatem efekty odsiarczania w kotłach fluidalnych zależą od wielu skomplikowanych procesów biegnących w komorze kotła. Kluczowym problemem jest znalezienie takich parametrów, dzięki którym będzie można przewidzieć efekty odsiarczania spalin jeszcze przed wykorzystaniem danego rodzaju wapienia. Konieczność znalezienia metody opisu zjawisk zachodzących w kotłach fluidalnych potwierdzają wyniki przedstawione na rysunku. 6.2.



Rys. 6.2. Rozkład skuteczności odsiarczania spalin w funkcji Ca/S dla kotłów o różnej mocy [52].

Zależność jaką możemy zaobserwować na tym rysunku jest wpływ mocy kotła na skuteczność odsiarczania spalin. W kotłach średniej mocy uzyskiwano lepsze wyniki niż w kotłach dużej mocy. Pojawia się również pytanie, dlaczego widoczny jest tak duży rozrzut wyników skuteczności odsiarczania spalin w obrębie jednego kotła? Dlaczego brak jest korelacji pomiędzy skutecznością odsiarczania spalin, a współczynnikiem Ca/S? Odpowiedzi należy szukać w różnych właściwościach sorpcyjnych stosowanych sorbentów.

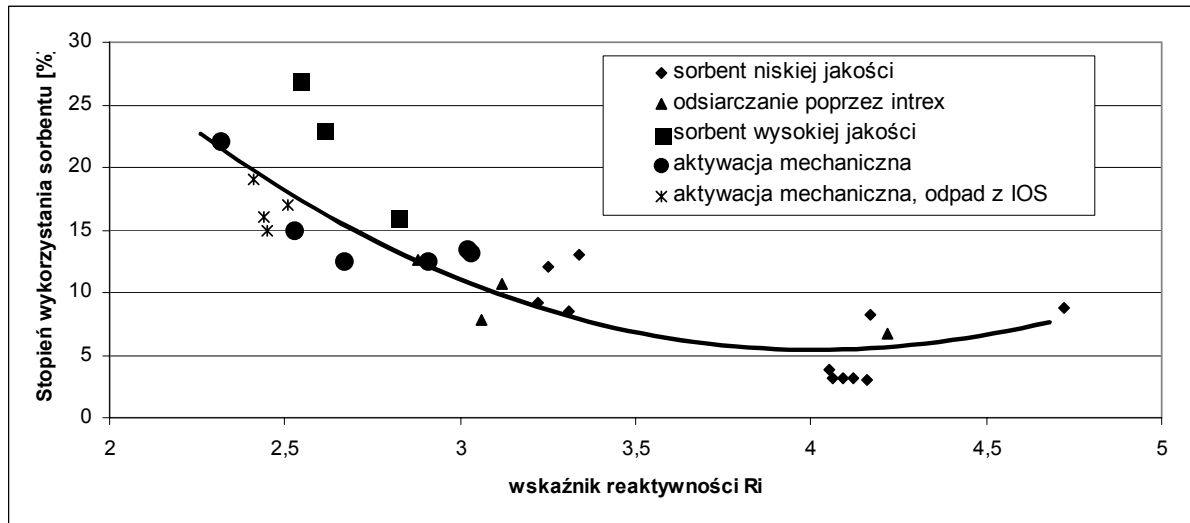
## 7. PODSUMOWANIE

Jakość sorbentu jest podstawowym parametrem decydującym o efektach w suchych metodach odsiarczania spalin. Przez efekty należy rozumieć nie tylko dotrzymanie wymaganych poziomów stężeń dwutlenku ale też minimalizowanie strumieni zużytych sorbentów oraz poprawę jakości produktów po odsiarciu spalin (ograniczenie wolnego CaO). Obecnie znaczną uwagę przykładana się tylko do skuteczności odsiarczania spalin. Należy jednak pamiętać, że obniżenie dopuszczalnych poziomów emisji pociągnie za sobą

znaczne zwiększenie ilości sorbentów potrzebnych do odsiarczania spalin i jedynym sposobem dotrzymania nowych wyznaczonych poziomów będzie selekcja najlepszych wapieni do odsiarczania spalin, a dalej poprawa ich właściwości sorpcyjnych.

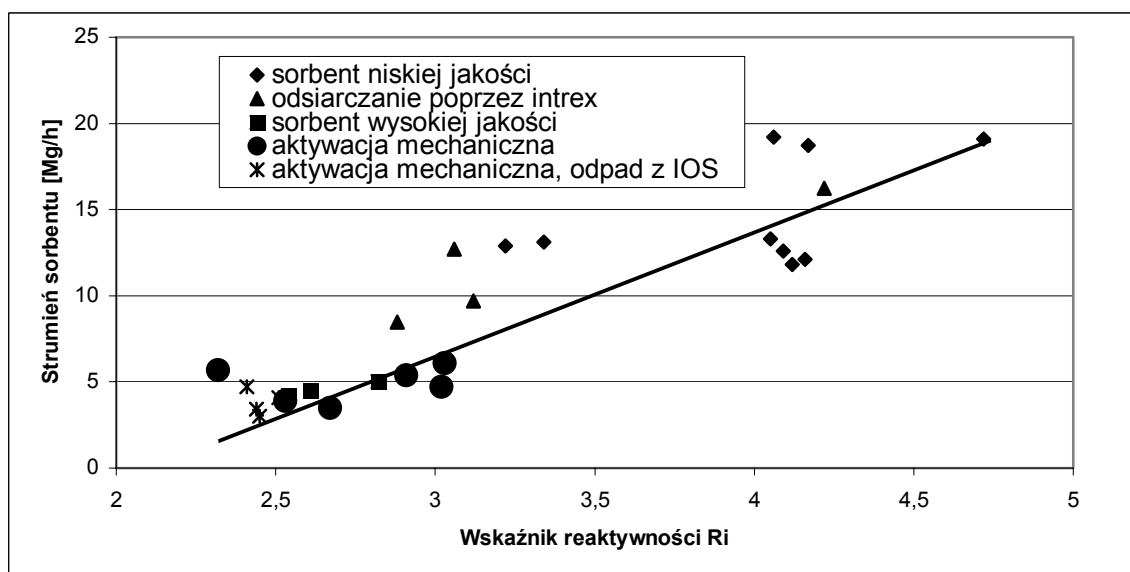
Z własnych obserwacji oraz badań wskaźników reaktywności na przestrzeni 10 lat (wykonano ponad 1000 analiz z różnych źródeł) stwierdzić należy, że w Polsce dominują sorbenty z klasy dobrej (ponad 60% wyników). Zaledwie 4% badanych sorbentów mieściło się w klasie sorbentów znakomitych, zaś 15% w klasie sorbentów bardzo dobrych, resztę stanowiły sorbenty dostatecznej i niskiej jakości. Zastosowanie aktywowanych sorbentów pozwoliło na obniżenie strumienia sorbentu wprowadzanego do komory paleniskowej, głównie przez podwyższenie stopnia wykorzystania sorbentu (średnio około 15%). W prowadzonych badaniach z sorbentami klasycznymi o wskaźniku reaktywności równym około 4 okazało się, że stopień wykorzystania sorbentu wynosi średnio 5%, co spowodowało 3,5-krotny wzrost strumienia sorbentu potrzebnego do odsiarczania spalin. Udawało się jednak dotrzymać wymaganych poziomów emisji dwutlenku siarki, a skuteczności odsiarczania spalin były relatywnie wysokie około 90%.

Przeprowadzone badania odsiarczania spalin w różnych kotłach fluidalnych pokazały, że obecnie używane wapienie do odsiarczania spalin posiadają bardzo różne właściwości sorpcyjne, co determinuje jakość odsiarczania spalin. Decydujący wpływ na proces odsiarczania spalin ma wskaźnik reaktywności  $R_i$ . Zgodnie z definicją wskaźnik reaktywności uwzględnia: czystość wapienia, zawartość początkową siarki w wapieniu, ilość siarki związanej w procesie odsiarczania, skład frakcyjny a także temperaturę kalcynacji, która jak wykazano też jest bardzo istotnym czynnikiem. Po przeprowadzonej analizie można stwierdzić, że znajomość wskaźnika reaktywności danego sorbentu pozwala na wstępną ocenę efektów odsiarczania z jego użyciem. Na rysunku 7.1 zestawiono wpływ wskaźnika reaktywności na stopień wykorzystania sorbentu w komorze paleniskowej.



Rys. 7.1. Zależność stopnia wykorzystania sorbentu od wskaźnika reaktywności [45].

Charakter krzywej interpolacji wyraźnie informuje nas o efektach używania sorbentów o różnej jakości. Widać, że zmiana wskaźnika reaktywności z 3,2 na 2,5 powoduje dwukrotne zwiększenie stopnia wykorzystania sorbentu do odsiarczania spalin. Stopień wykorzystania sorbentu jak i wskaźnik reaktywności wpływają na strumień sorbentu zużywanego do odsiarczania spalin. Poza tym wyraźnie widać podział na sorbenty niskiej jakości, wartości leżące na wykresie w prawo od  $R_i$  równego 3 oraz aktywowane i dobrej jakości leżące w lewo od tej wartości. Zależność strumienia sorbentu od wskaźnika reaktywności pokazano na rysunku 7.2.



Rys. 11.2. Zależność strumienia sorbentu od wskaźnika reaktywności  $R_i$  [45].



Analizując przebieg krzywej interpolacyjnej widać, że niewielka zmiana wskaźnika reaktywności z 2,5 do 3,2 powoduje dwukrotne zwiększenie strumienia sorbentu. Zwiększenie natomiast wskaźnika reaktywności do 4 (gdzie jest to III grupa, sorbenty dobre) powoduje już zwiększenie strumienia prawie trzy i półkrotnie w stosunku do strumienia przy  $R_i$  równym 2,5..

Reasumując należy stwierdzić, że nieprawidłowym jest prowadzenie odsiarczania spalin sorbentami o  $R_i$  wyższym niż 3,5. Tylko wstępna selekcja poprzez badanie wskaźników reaktywności, domieszki odpadowych produktów wysokowapniowych oraz stosowanie np. metod aktywacji mechanicznej mogą dać dobre efekty odsiarczania spalin. W ten sposób można zredukować ilości zużywanych wapieni kopalnych przy jednoczesnym spełnieniu wymogów dyrektywy LCP.

#### Literatura:

1. Kucowski J., Klaudyn D., Przekwas M., 1997r. - Energetyka a Ochrona Środowiska Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 1994.
2. Warych J., Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa, 1994.
3. Kuropka J. Oczyszczanie gazów odlotowych, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
4. Wandrasz J, Zieliński J., Procesy Fluidalne utylizacji odpadów, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław, Warszawa, Gdańsk, Łódź, 1988.
5. Nowak W., Z. Bis, J. Łaskawiec, W. Krzywoszyński, R. Walkowiak. Design and operation experience of 230 Mwe CFB boilers at Turow Power Plant in Poland. International Conference on Circulating Fluidized Beds, 1003-1008, 1999
6. Nowak W., Bis. Z., Laskawiec J., Krzywoszyński W., Walkowiak R. Design and operating experience of 260 MWe compact typw CFB boiler. In “Circulating Fluidized Bed Technology VII”, Eds J. Grace, J. Zhu and Hugo de Lasa, Canadian Society of Chemical Engineering, 629-636, 2002.





7. Nowak W., Bis Z., Laskawiec J., Krzywoszyński W., Walkowiak R. Experience gained during operation of 235 MWe CFB boiler at Turow power plant. . In Circulating Fluidized Bed Technology VII, Eds J. Grace, J. Zhu and Hugo de Lasa, Canadian Society of Chemical Engineering, 621-628, 2002.
8. Nowak W. Application of Clean Coal Fluidized Bed Technology in Poland. Proc. of the 9th Int. Energy Conference, May 19-24 2002, Cracow, 73, 2002.
9. Nowak W., W. Muskała. Clean and ecological coal combustion in the binary circulating fluidized bed. Energy, 26, 1109-1120, 2001.
10. Nowak W, Szymanek A, Study of High Efficient dry SO<sub>2</sub> clean combustion process. Proc. of the 26 International conference of modelling and simulation MS'2001, Clearwater, Florida 5-8 March 2001.
11. Bis Z, Nowak W, Szymanek A, Radecki M, Modified sorbent for flue gas desulfurization . Circulating fluidised bed technology VII, Eds J, Grace J, Zhu and Hugo de Lasa, Canadian Society of Chemical Engineering, 797-804, 2002.
12. Lewandowski J., Wybrane uwarunkowania rozwoju krajowej energetyki wynikające z członkostwa w Unii Europejskiej, System 2004, Vol. 9 Special Issue 2/2, 671-680, 2004.
13. Zarzycki R., Energia - Ekonomia - Ekologia, Inżynieria chemiczna i procesowa nr 23, Łódź, 203-211, 1998.
14. Szymanek A Aktywacja mechaniczna węgla wapnia Emisje zagrożenia ochrona powietrza POL-EMIS 2004, 273-281, 2004.
15. Szymanek A. Wykorzystanie popiołów wysokowapniowych do produkcji sorbentów, Przetwarzanie i wykorzystanie popiołów wysokowapniowych, Międzynarodowe seminarium naukowo techniczne Bełchatów, 89-96, 2006.
16. JAROSIŃSKI J., Techniki czystego spalania, Wydawnictwo naukowe-techniczne, Warszawa, 1996.
17. AL.-SHAWABKEH A., High-temperature, dry flue gas, desulfurization using Ca-based sorbents (praca doktorska), Nagoya, 1996.
18. WANDRASZ J, ZIELIŃSKI J., *Procesy Fluidalne utylizacji odpadów*, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Wrocław, Warszawa, Gdańsk, Łódź, 1988.
19. ZHANG, J. Q., JONES W.E, LAU AND T. I, FRIEDRICH F. D, *Limestone characterization for AFBC Applications*. Canad. J. Chem. Eng., 1990.



20. Borówka. R.K., Cedro B. "Skarby ziemi" Wydawnictwo Krupisz, Poznań. 2001
21. Łydka K. „Petrologia skał osadowych” Wydawnictwa geologiczne, Warszawa 1985
22. Bolewski A, Parchaniak W., Petrografia, Wydawnictwo geologiczne, Warszawa 1988.
23. Wielgomas L., Surowce mineralne województwa Częstochowskiego, Wydawnictwa geologiczne, Warszawa 1981.
24. Szymanek A., Kamień wapienny jako sorbent SO<sub>2</sub>, cz. I. Wiek geologiczny warunkujący własności sorpcyjne. Ochrona powietrza i problemy odpadów Vol 39, 7-11, 1/2005
25. Książkiewicz H, Wydanie piąte, Wydawnictwa Geologiczne Warszawa 1979r.,
26. Hutnik R, Piątek E., Wierski J, Sachanbiński J. Vademecum zbieracza kamieni szlachetnych i ozdobnych, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1984 r
27. Kilian Z, Szczepanik T. Mineralogia Petrografia i Geologia, Państwowe Wydawnictwa Szkolnictwa Zawodowego Warszawa, 1957.
28. Kozłowski S Surowce Skalne Polski, Wydawnictwa Geologiczne Warszawa 1986 r.
29. Bolewski A. Mineralogia Szczegółowa, wydanie trzecie zaktualizowane Wydawnictwa Geologiczne, 1982.
30. Bolewski A. Mineralogia i Petrografia Dla Geografów”, Wydanie drugie, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa - Poznań 1977.
31. Lehman U, Hillmer G. Bezkręgowce Kopalne”, - Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1987.
32. Hutnik R, Piątek E., Wierski J, Sachanbiński J. Vademecum zbieracza kamieni szlachetnych i ozdobnych, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1984.
33. Bolewski A. Mineralogia Ogólna”, - Wydawnictwa Geologiczne Warszawa, 1963.
34. Heflik W. Kamienie Ozdobne Polski, Wydawnictwa Geologiczne Warszawa 1989.
35. Lewowicki S. Zarys Nauk o Ziemi, Skrypty Politechniki Częstochowskiej, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej Częstochowa, 1999.
36. O'Neill P., Chemia Środowiska, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 1988.
37. Sylwestrzak H. Od Krzemienia do Piezokwarcu czyli mineralogia jest ciekawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2000 r
38. Heflik W. Kamienie Ozdobne w Polsce, Polska Akademia Nauk oddział w Krakowie Nauka dla wszystkich Nr. 287, Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk 1978.

39. Bolewski A., Żabiński W., praca zbiorowa, Metody Badań Mineralów i Skał Wydawnictwa Geologiczne Warszawa 1979.
40. Szymanek A. Trawertyn w odsiarczaniu spalin, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t 9, nr 3, 273-285, 2006.
41. Szymanek A. Badanie modyfikowanych sorbentów wapniowych do odsiarczania spalin, praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000.
42. Wieczorek-Ciurowa K., Fizykochemia siarczanowania wapienia, Inżynieria i technologia chemiczne, Monografia 191, Politechnika Krakowska, Kraków 1995.
43. Boynton R. Chemistry and technology of lime and limestone. Second edition A-Wiley-Interscience Publication New York 1980.
44. Wytyczne Alstom Propywe-Reactivity index. Alstom Propywer 1995.
45. Szymanek A. Odsiarczanie spalin aktywowanymi mechanicznie odpadami wapniowymi, seria monografie nr 51, Wrocław 2008.
46. Szymanek A., Kamień wapienny jako sorbent  $\text{SO}_2$ , cz. II. Skład chemiczny warunkujący własności sorpcyjne. Ochrona powietrza i problemy odpadów 39, 117-122, 2005
47. Badin E.J., Frazier G.C. Sorbents for fluidized bed combustion, Environ Sci Technol., 19, 10, 59-63, 1985.
48. Borgwardt R.H., Calcinations Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone Particles, AIChE Journal, 31, 355-362, 1985.
49. Mohammad R., Hajaligol J.P., Longwell A.F., Sarofim H, Analysis and modeling of the direct sulfation of  $\text{CaCO}_3$ , Ind. Eng. Chem. Res., 27, 12, 1543-1549, 1988.
50. Szymanek A., Nowak W. Mechanically activated limestone, Chemical and process engineering, 287, 127-137, 2007.
51. Szymanek A, Nowak W, Sekret R, Muskała W. Bilans wapnia w kotłach fluidalnych Gospodarka paliwami i energia 18 –20, 2003.
52. Sekret R. Warunki cieplno-przepływowe i emisje zanieczyszczeń w kotłach z cyrkulacyjną warstwą fluidalną dużej mocy, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 1694, 2005.
53. WISŁA -WALSCH E., Nowoczesna metody odsiarczania gazów odlotowych, Sorbenty do odsiarczania spalin materiały konferencyjne Opolwap, 1995.



54. 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.
55. 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.
56. *Pólsucha metoda odsiarczania spalin DRYPACK*, materiał reklamowy ABB 1997.
57. GOSTOMCZYK A., STARNAWSKI CZ., *Porównanie kosztów ograniczania emisji zanieczyszczeń do atmosfery*, POL - EMIS, III Sympozjum ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, PZITS nr 719, 1996.
58. PATENT 125521, *Sposób zmniejszenia emisji siarki do atmosfery z urządzeń kotłowych opalanych węglem brunatnym*, 1979
59. PATENT 166662, *Sposób obniżania tlenków siarki z urządzeń kotłowych opalanych węglem niskokalorycznym zwłaszcza brunatnym*, 1991.
60. PATENT 163166, *Sposób i urządzenie do odsiarczania spalin w kotłach opalanych zwłaszcza pyłem węglowym*, 1990.
61. NOWAK W, BIS Z., MROZIŃSKI J., WALKOWIAK R, *Sorbenty w procesach odsiarczania spalin*, Materiały Krajowej Konferencji Energetycznej, Poznań, 1995.
62. 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.
63. *Materiały reklamowe Śląskich zakładów przemysłu wapienniczego Opolwap*, Tarnów Opolski, 1996.
64. Muskała W, *Globalna analiza cyrkulacyjnej warstwy fluidalnej typu BCWF na potrzeby systemu czystej produkcji energii*, Politechnika Częstochowska, seria monografie nr 75, 2001
65. Shimitzu T, Peglow M, Sakuno S, Misawa N, Suzuki N, Ueda H, Sasatzu H, Gotou H, *Effect of attrition on SO<sub>2</sub> capture by limestone under pressurized fluidized bed combustion conditions- Comparision between a mathematical model SO<sub>2</sub> capture by*



single limestone particle under attrition condition and SO<sub>2</sub> capture in large-scale PFBC, Chem.Eng. Sci., 56, 6719-6728, 2001.

66. Shimitzu T, Peglow M, Sakuno S, Misawa N, Suzuki N, Ueda H, Sasatzu H, Gotou H, A simplified model of SO<sub>2</sub> capture by limestone in 71 MWe pressurized bed combustor, Chem.Eng. Sci., 57, 4117- 4128, 2001.