

Streszczenie rozprawy doktorskiej

zatytułowanej

*Mineralne surowce odpadowe jako potencjalne sorbenty SO₂
w technologiach oczyszczania spalin w sektorze energetycznym*

W charakterze sorbentów SO₂ w przemyśle energetycznym wykorzystywane są niemal wyłącznie wysokiej jakości wapienie. Ma to uzasadnienie w przypadku mokrych metod odsiarczania, gdzie produktem ubocznym reakcji wychwytu tlenków siarki z gazów spalinowych jest gips, na szeroką skalę wykorzystywany w przemyśle budowlanym. W technologii spalania fluidalnego produkty odsiarczania stają się składnikiem popiołów lotnych, których wykorzystanie nastęrcza wiele trudności, w związku z czym są składowane. Podstawowym problemem związanym ze stosowaniem wapieni jako sorbentów SO₂ w technologii spalania fluidalnego jest niski stopień wykorzystania sorbentu. Próbuje się go rozwiązać poprzez zwiększenie ilości podawanego do kotła sorbentu, co skutkuje większym zużyciem wapieni i co za tym idzie – produkcją popiołów lotnych. Rośnie przy tym udział zarówno nieprzereagowanych (CaO), jak i niezdysoncjowanych (CaCO₃) resztek sorbentu w składzie popiołów utrudniając, a nawet uniemożliwiając ich wykorzystanie. W technologii fluidalnej efektywność odsiarczania nie zależy bowiem tylko od poziomu zawartości CaCO₃ w sorbencie.

Głównym celem pracy doktorskiej było określenie parametrów wpływających na efektywność procesu sorpcji SO₂ w warunkach odpowiadających technologii spalania fluidalnego. Badano również możliwość modyfikacji składu chemicznego wapieni, w przypadku których stwierdzono niski stopień przereagowania ziaren z SO₂ w celu zwiększenia ich efektywności odsiarczania. Materiał do badań w postaci wapieni, dolomitów i magnezytów stanowiły odpady mineralne składowane na hałdach oraz surowce eksploatowane ze złóż, których przeróbka prowadzi do powstawania frakcji o ograniczonych możliwościach zagospodarowania.

Ocenę właściwości sorpcyjnych badanych skał węglanowych przeprowadzono na drodze eksperymentów w skali laboratoryjnej zgodnie z wytycznymi Ahlstrom Pyropower Development Laboratory. Badania obejmowały etap dekarbonatyzacji oraz zasiarczania i były prowadzone na specjalnie przygotowanym stanowisku badawczym. Określenie parametrów wpływających na efektywność sorpcji SO₂ wymagała objęcia badaniami zarówno naturalnych próbek skał jak i produktów etapu dekarbonatyzacji i odsiarczania. W tym celu zastosowano metody badawcze wykorzystywane w mineralogii, petrografii i fizykochemii ciała stałego.

Badania wykazały, że wysoki udział składników węglanowych w sorbencie nie gwarantuje wysokiej efektywności sorpcji SO₂. W przebiegu procesu sorpcji SO₂ kluczową rolę

odgrywają parametry tekstury porowatej, zarówno pierwotnej, związanej z surową skałą jak i wtórnej, powstałej w wyniku dekarbonatyzacji. Porowatość pełni rolę zarówno kanałów dyfuzji CO₂ z wnętrza ziaren sorbentu przyspieszając proces dekarbonatyzacji sorbentu, jak i SO₂ do wnętrza ziaren sorbentu intensyfikując proces sorpcji. Wysoka efektywność odsiarczania uzależniona jest od obecności porów wtórnych (powstałych w trakcie dekarbonatyzacji) o średnicach z pogranicza mezoporów i makroporów. Pory te biorą aktywny udział w tym procesie. Obecność mikroporów natomiast wpływa negatywnie na efektywny przebieg sorpcji, ponieważ zbyt małe średnice porów powodują szybkie zabudowywanie zewnętrznej powierzchni ziaren sorbentu produktami reakcji, blokując dostęp SO₂ do wnętrza ziaren sorbentu. Wykazano, że w procesie sorpcji poza tlenkiem wapnia, aktywnie uczestniczy także tlenek magnezu. Eksperymentalnie potwierdzono powstawanie trwałych termicznie (w warunkach spalania fluidalnego) faz siarczanowych zawierających w swojej strukturze wapń i magnez. Reakcje MgO z SO₂ prowadzą do powstania siarczanów magnezu (MgSO₄) oraz (przy współdziałaniu CaO), podwójnych siarczanów wapnia i magnezu (CaMg₂(SO₄)₃). Wśród badanych skał, najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzowały się dolomity, co można wiązać z dwustopniowym przebiegiem dysocjacji termicznej dolomitu, który wpływa na wytworzenie korzystnych parametrów tekstury porowatej. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano także, że możliwa jest poprawa właściwości sorpcyjnych wapieni, poprzez modyfikację ich składu związkami potasu, co wpływa korzystnie na rozwój przestrzeni porowej w trakcie dekarbonatyzacji. Zjawisko to pozwala na zwiększenie zasięgu reakcji SO₂ w głąb ziarna sorbentu.

Praca ta stanowi odpowiedź na zapotrzebowanie przemysłu energetycznego oraz surowców skalnych przy jednoczesnym uwzględnieniu wymogów ochrony środowiska – zarówno w zakresie emisji SO₂, jak i gospodarki odpadami mineralnymi z górnictwa i przeróbki skał węglanowych. Prezentowane wyniki wskazują na zasadność kontynuowania badań nad wykorzystaniem dolomitów i magnezytów jako efektywnych sorbentów SO₂ w warunkach spalania fluidalnego. Szczególnie atrakcyjne wydaje się wykorzystanie węglanowych surowców opadowych w roli sorbentów, co wpisuje się w trend zrównoważonego rozwoju uwzględniającego ochronę złóż i gospodarkę odpadami w obiegu zamkniętym.