



Instytut Badań Stosowanych
Politechniki Warszawskiej Sp. z o.o.



Centrum Inżynierii Minerałów Antropogenicznych

**OPRACOWANIE ZAŁOŻEŃ
TECHNICZNO-EKONOMICZNYCH
WĘZŁA PRODUKCYJNEGO**

Częstochowa, 30.09.2015 r.

1. Podstawą opracowania jest umowa i zlecenie Instytutu Badań Stosowanych Politechniki Warszawskiej dla Szymanek Consulting Przemysław Szymanek

2. Analiza uzyskanej wiedzy i doświadczeń

Wiele autorów jest zgodnych w opinii, że proces hydratacji popiołów oraz pucolan naturalnych, rozpoczyna się od rozpuszczania się tych materiałów i przechodzenia do roztworu początkowo jonów sodu i potasu, a następnie glinu i krzemionki. Są wysuwane dwie hipotezy na temat mechanizmu tego procesu. Jedni uważają, że reakcję rozpoczyna protonowanie powierzchni szkła w roztworze alkaicznym, co prowadzi do powstawania grupy Si-OH w wyniku wiązania jednej wartościowości powierzchniowego jonu tlenu w więźbie szkła. Dalsze protonowanie prowadzi do zrywania mostków tlenowych i pozwala na stopniowe przechodzenie do roztworu jonów H_3SiO_4^- .

Druga hipoteza zakłada, że w wyniku występowania na powierzchni atomów tlenu o nie w pełni zrównoważonym ładunku: $-\text{Si}-\text{O}^-$, powierzchnia szkła ma ładunek ujemny, co sprzyja adsorpcji jonów Ca^{2+} z fazy ciekłej. Chemisorpcja jonów wapnia sprzyja przechodzeniu jonów sodu i potasu zawartych w szkłe do fazy ciekłej. Stopniowo warstewka powierzchniowa szkła wzbogaca się w krzem i glin, który tworzą bezpośrednią otoczkę wokół ziarna. Przechodzenie jonów glinu i krzemu z tej otoczki koloidalnej do fazy ciekłej jest znacznie ułatwione. W roztworze łączą się one z jonami wapnia dając fazę C-S-H, która wydziela się zarówno w porach zaczynu, jak i na powierzchni ziaren pucolany,

U podstaw tej hipotezy leżą badania Greenberga, który wykazał w swych pracach, że grupy silanolowe są centrami aktywnymi na powierzchni krzemionki, na której ulegają chemisorpcji jony wapnia z fazy ciekłej. Dopiero drugim aktem elementarnym jest przechodzenie jonów krzemu do fazy ciekłej i ich reakcji z jonami wapnia z utworzeniem zarodków fazy C-S-H: $\text{H}_4\text{SiO}_4\text{aq} + \text{Ca}^{2+}\text{aq} + 2\text{OH}^-\text{aq} = \text{n}_1\text{CaO} * \text{SiO}_2 * \text{n}_2\text{H}_2\text{O}(\text{st})$. Wzrost zarodków prowadzi do krystalizacji fazy C-S-H. Czynnikiem determinującym szybkość całego procesu jest przechodzenie krzemionki do roztworu. Krzemionka reaguje z wodą, dając kwas monokrzemowy H_4SiO_4 . Rozpuszczalność krzemionki rośnie ze wzrostem pH z powodu powstawania jonów H_3SiO_4^- i $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. W roztworze NaOH szybkość rozpuszczania krzemionki jest funkcją jej powierzchni właściwej S: $dc/dt = k_1 S$, gdzie c oznacza stężenie kwasu monokrzemowego (mol/l), k_1 – stałą szybkości.

W ostatecznym rachunku mechanizm procesu sprowadza się więc do rozpuszczania szkła popiołowego lub krystalicznego zeolitu w przypadku pucolany naturalnej. Panuje opinia, że pucolany zbudowane są z zeolitów są bardzo reaktywne od szklistych. Proces wiązania wodorotlenku wapnia z fazy ciekłej następuje bardzo szybko i pucolana taka przechodzi żel glinowo-krzemionkowy.

Analiza hipotez wyjaśniających mechanizm reakcji pucolany z wodnym roztworem wodorotlenku wapnia wskazuje na duże analogie do reakcji szkła żuźlowego z fazą ciekłą. W wodnym środowisku o dużej zasadowości składniki pucolan ulegają procesowi hydrolizy, któremu towarzyszy przejście jonów krzemu i glinu do fazy ciekłej. W tej fazie reagują one z jonami wapnia, tworząc C-S-H i uwodnione gliniany wapnia, a w przypadku gipsu ettringit. Mała rozpuszczalność tych faz pociąga za sobą szybkie zmniejszenie stężenia jonów krzemu i glinu w roztworze, co sprzyja przechodzeniu nowych porcji tych jonów z fazy stałej do ciekłej. W związku ze znacznym udziałem glinu w popiołach dodatek gipsu sprzyja także wzrostowi przereagowania popiołów analogicznie do żuźli, gdyż sprzyja on zmniejszeniu stężenia jonów glinu w wyniku krystalizacji ettringitu.

Wodorotlenek wapnia z fazy ciekłej ulega adsorpcji na ujemnie naładowanej powierzchni ziaren popiołu. Faza C-S-H, utworzona w wyniku hydratacji, krystalizująca na powierzchni C_3S , ma większy stosunek C/S, a na powierzchni ziaren popiołu mniejszy i jest ona również bardziej powrotna. Ziarna popiołu pod wpływem działania jonów oksoniowych H_3O^+ oddają stopniowo do roztworu jony Na^+ i K^+ z utworzeniem na powierzchni bezpostaciowej warstwy bogatej w krzemionkę i glin. Jony Na^+ i K^+ zwiększają zasadowość fazy ciekłej, co zwiększa zawartość jonów krzemu $H_3SiO_4^-$ i glinu $H_4AlO_4^-$. Jony te reagują z Ca^{2+} tworząc hydraty, które zwiększają grubość warstwy produktów. W wyniku różnic stężenia jonów zasadowych, a także SiO_4^{4-} i AlO_2^- , we wnętrzu warstwy i w roztworze powstaje ciśnienie osmotyczne. Powoduje to pęcznienie warstwy i powstaje wolna objętość między zaadsorbowaną warstwą a ziarnem pucolany. Wypełnia się ona roztworem bogatym w jony krzemu, glinu, sody i potasu. Po przekroczeniu przez ciśnienie pewnej wartości krytycznej dochodzi do rozerwania warstwy, co pozwala na funkcjonowanie do roztworu jonów krzemu i glinu. Powoduje to dalsze narastanie zewnętrznej fazy C-S-H na ziarnach C_3S . Powoduje to dalsze narastanie zewnętrznej fazy C-S-H na ziarnach C_3S oraz powstanie glinianów wapnia. Maleje także stężenie jonów sodu i potasu wokół ziaren popiołu w pobliżu zniszczonej warstwy, co pozwala na powstanie fazy C-S-H i glinianów wapnia. Jednak ich udział jest nieznaczny w porównaniu z ilością produktów powstałych na ziarnach C_3S . Pozostaje więc dalej wolna objętość wokół ziarna

popiołowego w obszarach, w których utrzymuje się duże stężenie sodu i potasu, utrudniając krystalizację hydratów. W miarę powtarzania się sekwencji procesów, prowadzących do pęknięcia otoczek wokół ziaren pucolany i zmniejszenia się stężenia sodu i potasu, postępuje sukcesywnie wypełnianie wolnych objętości wokół ziaren popiołu przez hydraty.

Przeprowadzone badania oraz próby półtechniczne i technologiczne pokazały, wielki potencjał możliwość stosowania hydratacji w przewodzie spalinowym kotła. Istnieje jednak szereg ograniczeń, które zostały zidentyfikowane i opisane w stosownych raportach. Po pierwsze temperatura w obrębie wtrysku powinna wynosić co najmniej 200 °C, a wprowadzona ciecz powinna być bardzo dobrze rozproszona najlepiej zatowizowana. Wydaje się, że najlepszym rozwiązaniem w tej kwestii będzie zaadoptowanie przetestowanego systemu Telesto do tworzenia mgły, którego cechy charakterystyczne są bardzo porządane, a mianowicie:

- średnica rozpylonej kropli 5 -150 μm
- możliwość dopasowania kształtu strumienia oraz jego zasięgu
- możliwość wtrysku wody od 0,5 do kilkunastu l/min
- możliwość pracy w wysokich temperaturach do 800oC
- możliwość pracy w dużym zapyleniu

Ważnym elementem jest również czas przebywania. Przeprowadzone badanie na modelu laboratoryjne i półtechniczne dały wyniki na różnym poziomie zadowolenia między innymi poprzez ograniczony czas kontaktu mgły wodnej z ziarnami popiołu w obrębie kanału spalinowego. Niezwykle istotnym elementem jest też stężenie pyłu w kanale spalinowym. Jest to wartość charakterystyczna dla danego typu kotła, rodzaju spalanego paliwa czy wreszcie stosowanego systemu odpylania. W wykonanych próbach przemysłowych zagotowywano nawet prawie 90% przereagowania tlenu wapnia. Warto jednak podkreślić, iż wynik ten wykonano na bazie wody aktywowanej elektromagnetycznie. W próbach dla wody bez aktywacji uzyskano natomiast 75% stopień przereagowania.

Zatem w instalacji przemysłowej należy pomyśleć o systemie aktywacji wody, która w sposób znaczący podniesie wskaźniki przereagowania tlenu wapnia. Zaprojektowany system z wykorzystaniem dysz Telesto dla kotła BB1150 będzie spełniał następujące parametry:

- wymiary kanału: szerokość 1,5m, wysokość 0,8 m,
- temperatura spalin: 250 – 350°C,
- zapylenie: 50g/m³,
- ilość spalin: 1517721 m³/h,
- ilość wtryskiwanej wody: 100 – 160 l/min,
- praca w systemie ciągłym,
- pełna automatyka sterowania systemem.

Instalacja docelowa powinna być wyposażona w system aktywacji wody, który pozwala na istotne zmiany jej cech fizycznych tj. ekstynkcji światła, zmniejszenie napięcia powierzchniowego, rozbicie asocjatów, zwiększenie koncentracji swobodnych molekuł, zmniejszenie gęstości wody, zmiany w podwójnej warstwie elektrycznej. Powyższe zmiany są metastabilne (nietrwałe) i po pewnym czasie woda wraca do stanu termodynamicznie stabilnego (z przed aktywacji). Uaktywniona magnetycznie woda tworzy znacznie cieńszy film na ziarnach popiołu, zmniejszając tarcie wewnętrzne cząstek.

W prowadzonych próbach zastosowano trzy sekcje bloków magnetyzujących zamocowanych na przewodzie do transportu medium ciekłego o średnicy \varnothing 80 mm i grubości ścianki 4 mm. Najkorzystniejsze efekty uzyskano gdy odległość pomiędzy sekcjami wynosiła co najmniej tyle ile długość sekcji oraz gdy zastosowano w bloku magnetyzującym 2 anizotropowe magnesy ceramiczne o gęstości energii (BH)_{max} 33 KJ/m³ i remanencji (Br) 400 mT. Suma szerokości bloków magnetyzujących w każdej sekcji wynosiła 0,57 długości obwodu przewodu do transportu danego medium. Stosunek szerokości każdego bloku do jego wysokości wynosił 0,7, zaś szerokość bloku magnetyzującego do jego długości wynosił 0,43. Grubość płytek ferromagnetycznych zamocowanych na stosach bloków magnetyzujących wynosiła 4,2 mm. W rezultacie zastosowania przykładowego urządzenia według wynalazku uzyskano aktywowaną wodę wykazującą zwiększoną rozpuszczalność w niej Ca(OH)₂ jak również zauważono wyższy stopień konwersji CaO do Ca(OH)₂ z popiołów lotnych w stosunku do wody nie aktywowanej o około 25% co z punktu widzenia projektowanego procesu wydaje się bardzo istotne.

Dr inż. Przemysław Szymanek

