

MODELOWANIE I ORGANIZOWANIE PROCESÓW PRZETWARZANIA UBOCZNYCH PRODUKTÓW SPALANIA (referat problemowy)

M. Jacek Łączny, Leokadia Róg
Główny Instytut Górnictwa, Katowice

WPROWADZENIE

Uboczne produkty spalania (ups) powstające w procesach energetycznego spalania węgla są naturalną pochodną jego mineralnego składu oraz dodatków procesowych – jeśli są stosowane w całym procesie spalania – uwzględniając również urządzenia ochrony środowiska. Ich właściwości zmieniają się więc w czasie wraz ze zmianami towarzyszącymi między innymi warunkom wydobycia węgla, jego rodzaju, zmian techniki spalania, technologii ochrony atmosfery itd.

Strategia gospodarowania ubocznymi produktami spalania opiera się nie tylko na utrzymywaniu dotychczasowych kierunków zastosowań oraz wdrażaniu w nowych, ale również na stałym polepszaniu ich jakości zgodnie z oczekiwaniami odbiorców. Elementem niezbędnym jest więc umiejętność przeprowadzenia analizy wartości oferowanego ups i to zarówno w sensie czysto ekonomicznym, jak i opłacalności procesu ich przetwarzania do produktu. Na przykład nie wszystkie popioły lotne pochodzące ze spalania węgla w kotłach pyłowych posiadają tę samą zawartość reaktywnej krzemionki, a to przecież czynnik decydujący nie tylko o przydatności, ale również o jakości cementu czy betonu. Tym samym jej zawartość powinna być uwzględniana przy ocenie wartości użytkowej produktu na bazie ups. W ten sam sposób można by wskazać na inne chemiczne związki powstające w procesie termicznej przemiany substancji mineralnej węgla (smw) w trakcie spalania.

Zawartość każdego, wartościowego składnika z punktu widzenia użytkownika ups, jak również oferującego gotowy produkt, zmienia się w zależności od tego jaki typ węgla jest aktualnie spalany i czy warunki spalania są stabilne. To znacznie ogranicza przewidywalność jakości ups, a co się z tym wiąże i zwiększa ryzyko techniczne i handlowe. Powstaje pytanie w jaki sposób można to ryzyko zmniejszyć? Tym bardziej, że od momentu powszechnego stosowania fluidalnego spalania znacznie wzrosło ryzyko braku stałości cech fizyko-chemicznych szczególnie jeśli uwzględni się spalanie i współspalanie biomasy.

U podstaw rozważań prezentowanego artykułu leży teza, iż każdy interesujący nas składnik ups ma swoją wartość. Ważne jest również to na ile będzie to

cecha jakościowo i ilościowo powtarzalna. Problemem jest jak ją wyrazić by była to miara obiektywna, nadająca się do wartościowania, jak to już wspomniano, zarówno w sensie technicznym, jak i ekonomicznym. Dodatkowo uwzględniając paradygmat gospodarki o obiegu zamkniętym ryzyko związane wypełnieniem związanych z nim postulatami dramatycznie wzrasta. Rozwijając postawianą tezę uznano, że taką miarą może być przede wszystkim egzergia związków chemicznych zawartych w ups, tj. ich *egzergia chemiczna*. Poza związkami chemicznymi innym istotnym parametrem jest stopień rozwinięcia powierzchni – powierzchnia właściwa. Ze względu na znaczenie tego parametru praktycznie we wszystkich dotychczasowych kierunkach zagospodarowania ups można umownie przyjąć, że jest to pewna forma egzergii fizycznej (na przykład w procesie karbonatyzacji bądź hydratacji powierzchnia właściwa produktu zmniejsza się, a przywrócenie jej do stanu przed procesem wymaga ponownego rozdrobnienia, co wiąże się z określonym nakładem energii). W niektórych procesach przetwarzania może być wykorzystana egzergia termiczna gorących popiołów lotnych w celu przyspieszenia procesów ich przetwarzania (na przykład w procesie hydratacji w ciągu spalinowym).

Ogólnie rzecz ujmując cechy (atrybuty) ups zależą od: typu i jakości spalanych paliw, sposobu spalania, a więc od temperatury (kotły pyłowe, fluidalne i rusztowe) oraz technik i technologii stosowanych w celu dotrzymania norm ochrony środowiska.

Ze względu na naturalne warunki występowania paliw energetycznych, a szczególności węgla i związaną z tym określoną zmiennością jego parametrów, do opisu i odpowiedniego zagregowania własności paliwa energetycznego (węglowego możemy zastosować podejście fenomenologiczne. Taki ogólny model można następnie wykorzystać do matematycznego modelowania procesów jednostkowych.

Algorytm budowania fenomenologicznego modelu do predykcji zastosowań i wyboru procesów jednostkowych przetwarzania, lub wykorzystania ups, musi agregować możliwie wszystkie ich uniwersalne cechy (atrybuty). Zasadnicze kroki postępowania są następujące:

- wyodrębnienie cech wspólnych i charakterystycznych części organicznej i mineralnej węgla (ocmw) mających wpływ na proces spalania;
- wyodrębnienie cech wspólnych dla procesów spalania pod kątem zmiany postaci chemicznej ocmw korzystnych ze względu na zagospodarowanie ups;
- oszacowanie potencjału egzergetycznego ups – wybór indywidualów chemicznych o największym potencjale egzergetycznym możliwym do wykorzystania w określonych procesach zagospodarowania (przetwarzania) i składowania;
- opracowaniu modelu matematycznego procesu;
- zorganizowanie procesów w układzie konkretnej elektrowni w powiązaniu z dostawcami węgla (kopalniami).

Takie ujęcie problematyki zagospodarowania ups spełnia paradygmat gospodarki o zamkniętym obiegu. Realizacja tego paradygmatu w sektorze energetycznym jest możliwa pod warunkiem spełnienia kilku postulatów. Najważniejszy

z nich to zapewnienie stałej pod względem chemicznym jakości paliwa. Drugi to przystosowanie kotłów do "produkowania" ups o oczekiwanych przez odbiorców wymaganiach. W niniejszym artykule w dużym skrócie zwrócono uwagę na te czynniki, które w istotny sposób determinują spełnienie powyższych postulatów.

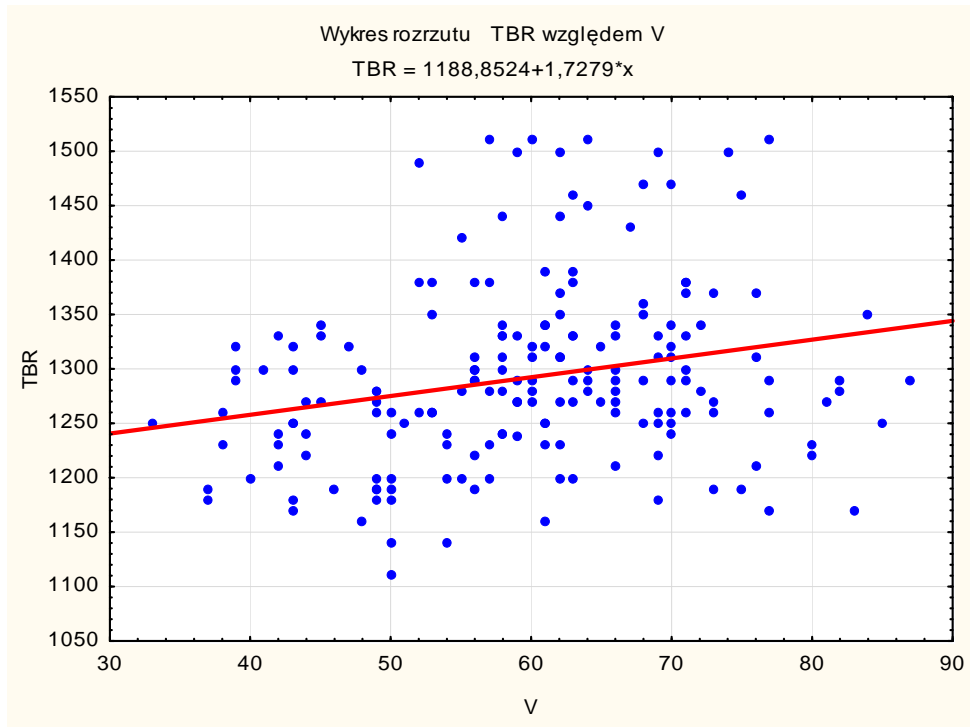
W kryteriach doboru paliwa najważniejsza jest informacja o zawartości wityritu i inertynitu. Te dwa maceraty węglowe w dużym stopniu decydują o przebiegu procesu spalania. Ponadto inertynit ma decydujący wpływ na zawartość części palnych w ups.

Należy także zaznaczyć, że podejście fenomenologiczne do modelowania zmian jakości paliwa związanego z pochodzeniem węgla stanowi wstępną informację o możliwości racjonalnego jego wyboru pod kątem oczekiwanych własności ups. Model jest budowany w oparciu o bazy danych zawierających wyniki badań laboratoryjnych w oparciu o metody statystyczne.

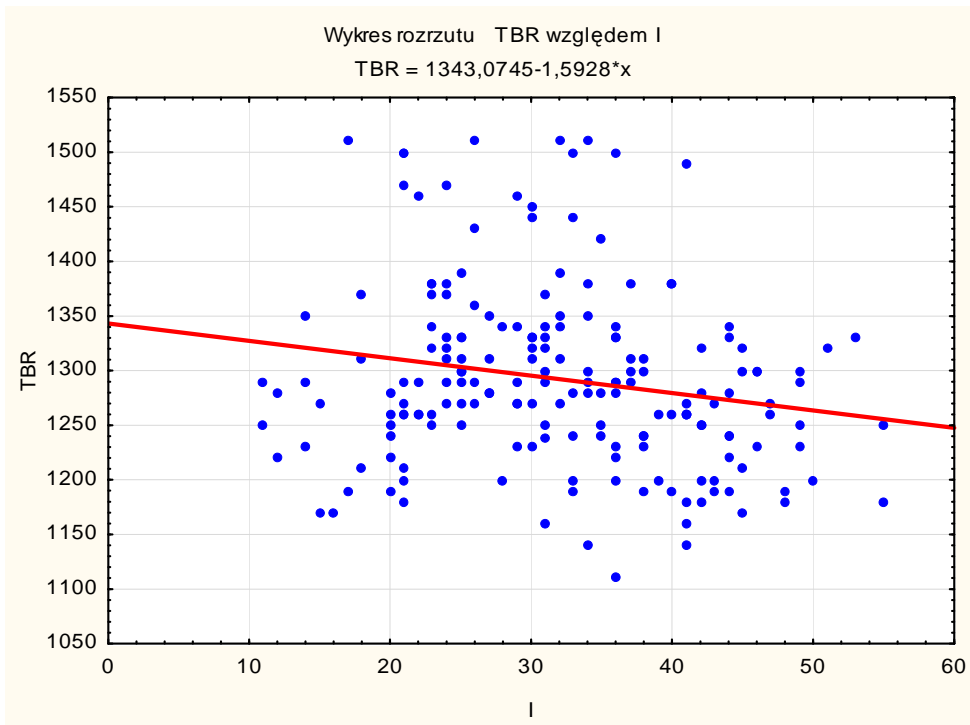
MODELE REGRESYJNE

W oparciu o bazę danych jakości węgla znajdującą się Głównym Instytucie Górnictwa przeprowadzono analizę statystyczną w celu zbudowania liniowych i nieliniowych modeli regresyjnych opisujących zależność topliwości popiołów węgla w funkcji podstawowych parametrów organicznej i mineralnej części węgla. Analizie statystycznej poddano próbki węgla, pochodzące z różnych geograficznie rejonów południowej Polski. Ze względu na lokalizację pobrania próbki, każda z nich została przypisana do jednej z czterech kategorii kierunków geograficznych rejonów wydobywania: NW, NE, SW i C – centralna część zagłębia węglowego. Analiza wariancji, pozwoliła na weryfikację zgodności podziału geograficznego z podziałem względem składu chemicznego rozpatrywanych próbek. W wyniku tej analizy udało się na przykład wskazać zasadność wydzielenia obszaru oznaczonego jako C. W sześciu na dwanaście związków chemicznych analiza wskazała statystycznie istotną różnicę w średniej zawartości tlenu pomiędzy próbkami pochodzącymi z tego rejonu, a średnią w próbkach pochodzących z pozostałych rejonów. Ponadto średnia zawartość czterech analizowanych tlenków (Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O i Mn_3O_4) okazuje się statystycznie istotnie różna w rejonach NE i NW. Powyższe wnioski pozwalają na stwierdzenie, że próbki z rejonu C faktycznie różnią się od próbek pochodzących z pozostałych lokalizacji. Kolejnym wyróżniającym się na tle trzech pozostałych obszarów jest rejon NE. Brak istotnych różnic pomiędzy średnimi zawartościami tlenków w próbkach pochodzących z rejonów NW i SW może przemawiać za potraktowaniem tych rejonów jako jednego, ze względu na brak różnic w składzie tlenkowym wydobywanych tam węgla. Płyne z tego wniosek, że z określonym prawdopodobieństwem można przewidywać skład fizyko - chemiczny powstających ups.

Z pośród wielu cech petrograficznych węgla z punktu widzenia procesów spalania istotne znaczenie ma zawartość wityritu i inertynitu. Szczególnie ten drugi jest ważny bowiem decyduje o zawartości części palnych w ups. Poniżej przedstawiono przykładowe modele regresyjne dla wityritu i inertynitu.



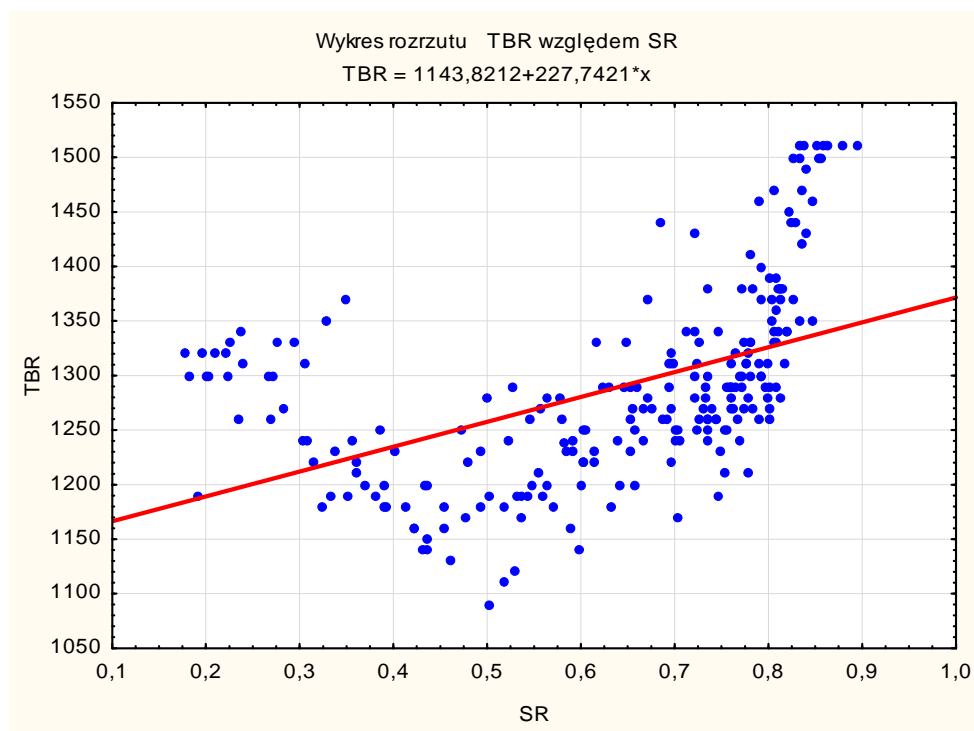
Rysunek 1. Zależność topliwości od zawartości wityrynytu



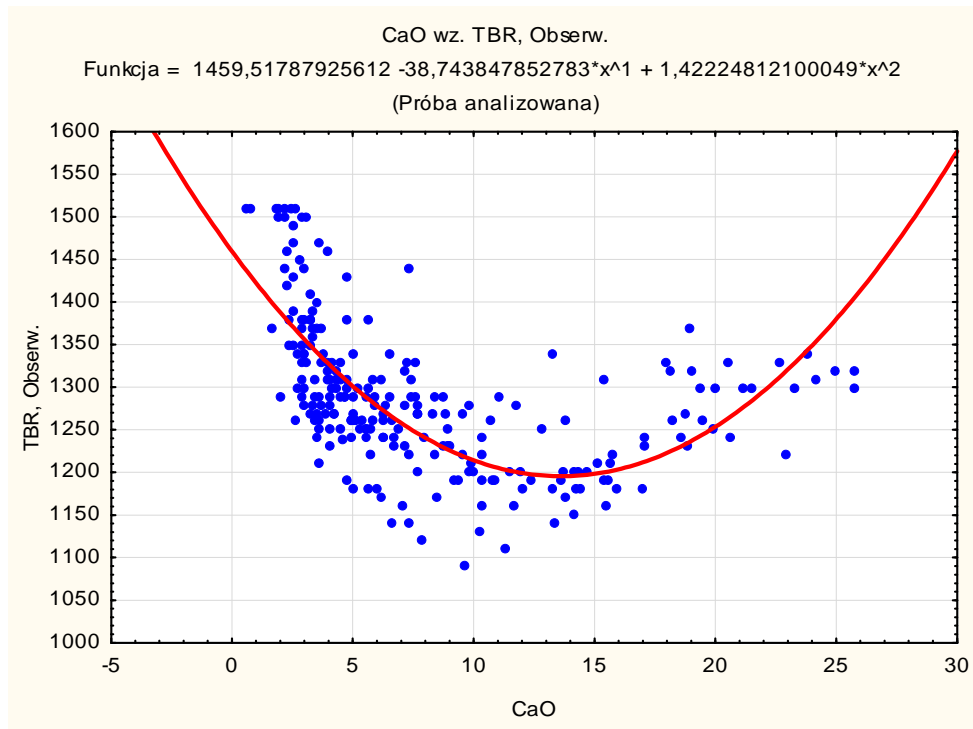
Rysunek 2. Zależność topliwości od zawartości inertynitu.

Temperatura i sposób realizacji procesu spalania (ok.1000°C, 1300° C, rodzaj paleniska itd.) ma wpływ na stopień konwersji pierwotnej substancji mineralnej węgla do związków chemicznych mających wpływ na ich wykorzystanie. Kształtuje ona pośrednio także na własności użytkowe np.: zawartość części palnych, własności pucolanowe, a ponadto zawartość: cenosfer, mulitu, wolnego tlenu wapnia itd. Również w dużym stopniu od temperatury uzależniona jest zdolność do powstawania związków aktywnych w środowisku wodnym (uwodnione krzemiany wapniowe, siarczanowo – glinowo – wapniowe, aktywna krzemionka, portlandyt, struktury zeolityczne itd.). Można więc postawić kolejną tezę, że parametry termiczne procesu spalania w połączeniu z parametrami geochemicznymi w istotnym stopniu determinują sposoby zagospodarowania ubocznych produktów procesu spalania. Dlatego między innymi jedną z podstawowych analiz jest analiza topliwości popiołu. Poniżej przedstawiono wykresy dla jednego z kilku modeli wiążących skład tlenkowy popiołów próbki analitycznej z problemem żużlowania powierzchni ogrzewalnej:

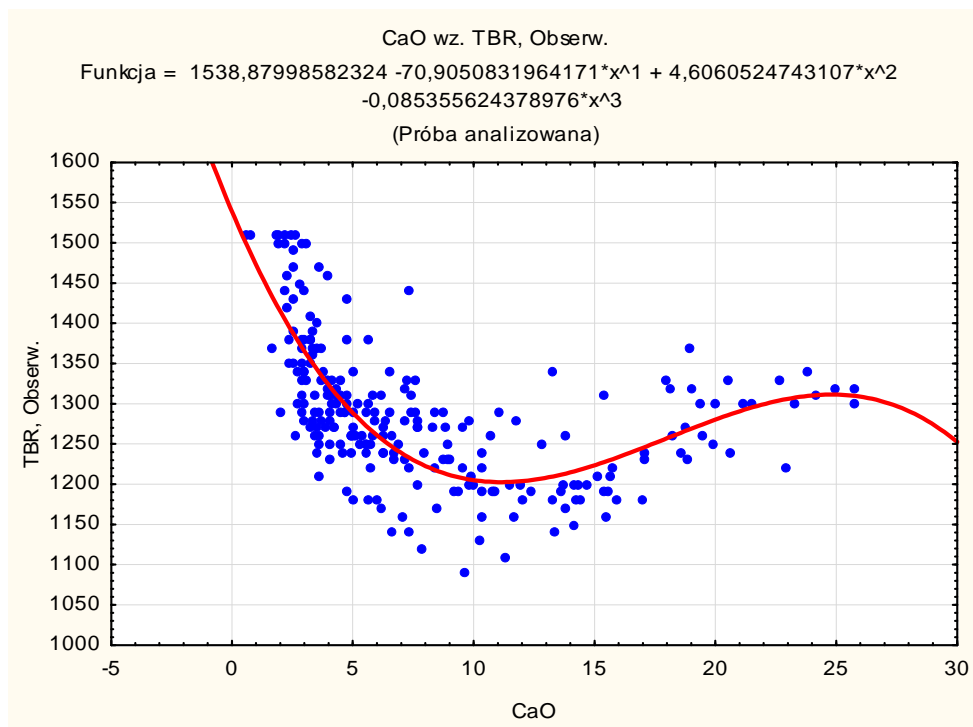
$$SR = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO} \cdot 100$$



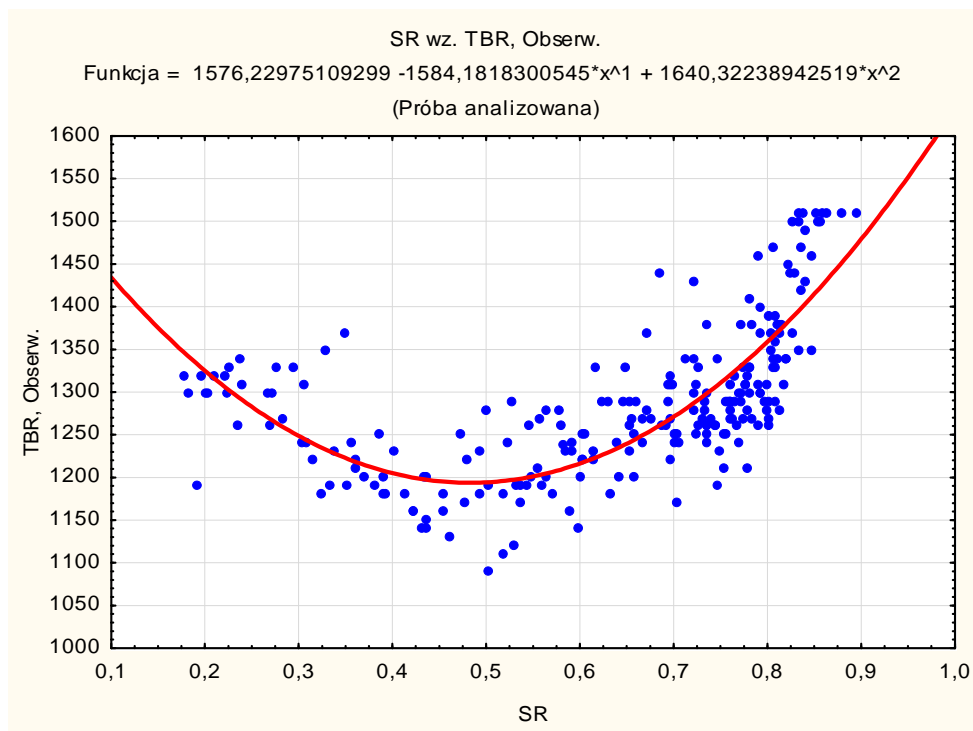
Rysunek 3. Zależność topliwości od wielkości wskaźnika SR



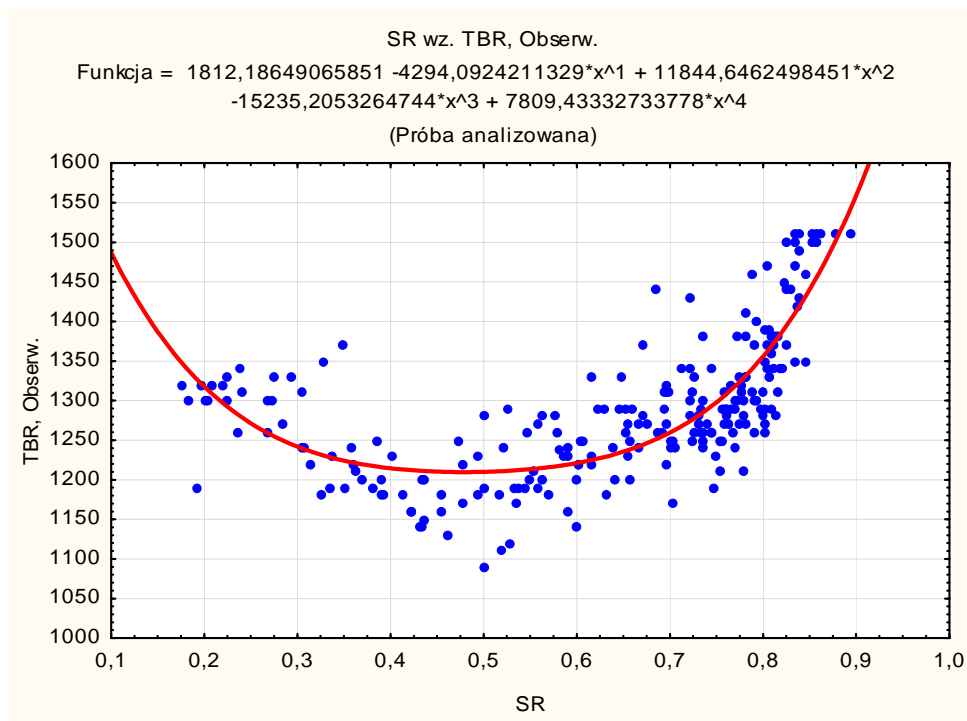
Rysunek 4. Zależność topliwości od zawartości CaO w popiele.



Rysunek 5. Model nieliniowy drugiego stopnia zależności topliwości od zawartości CaO.



Rysunek 6. Model nieliniowy drugiego stopnia zależności topliwości od wielkości wskaźnika SR

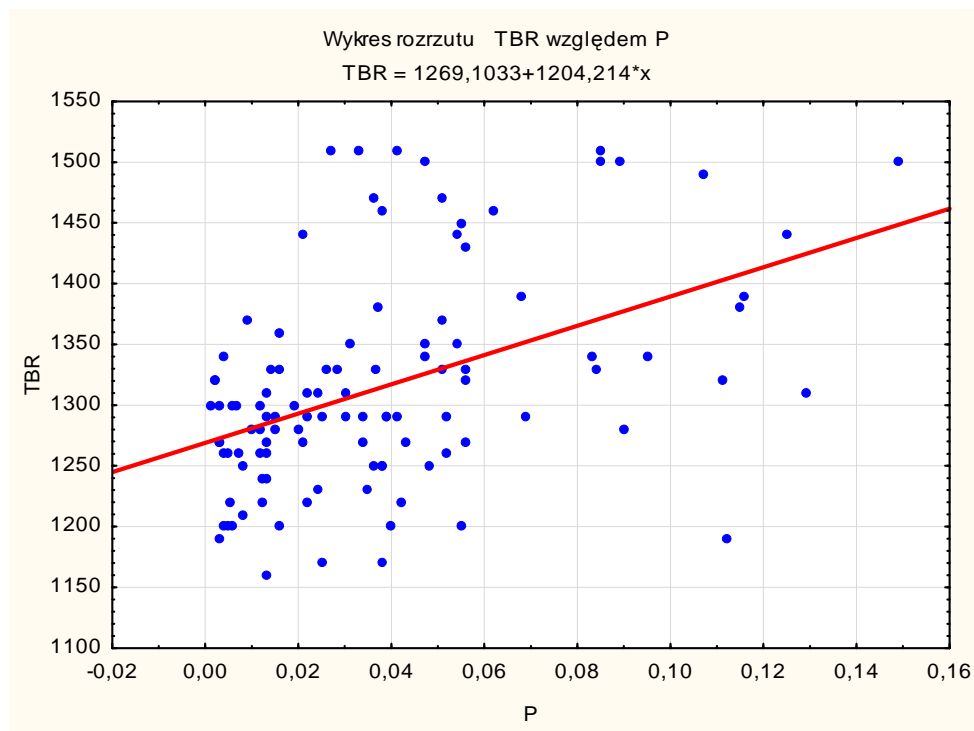


Rysunek 7. Model nieliniowy czwartego stopnia zależności topliwości od wielkości wskaźnika SR

Model kwadratowy (x^2) okazuje się bliższy rzeczywistości niż model liniowy. Jego parametry są statystycznie istotne. Dodatkowo rozkład reszt jest rozkładem normalnym.

Wprowadzenie składnika w wyższej potęgze (x^4) w niewielkim stopniu zwiększa dokładność modelu, choć wszystkie parametry są istotne statystycznie, a rozkład reszt pozostaje normalny

Jako ciekawostkę można przytoczyć silną zależność pomiędzy topliwością a zawartością fosforu (P). Wspomnieć o tym należy w kontekście współspalania węgla z biomasą.



Rysunek 8. Zależność topliwości od zawartości fosforu.

W oparciu o zbudowane modele regresyjne możemy formułować zadanie optymalizacyjne dla żądanej zależności na przykład wykorzystując jej formalną postać dla wielu zmiennych

Przykładowy problem optymalizacyjny może wyglądać następująco (z wykorzystaniem standardowej funkcji celu):

$$\sum_{j=i}^n a_{ij} x_j \leq b_i$$

$$a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_nx_n \geq \alpha$$

$$i = 1, \dots, m$$

$$j = 1, \dots, n$$

$$x_j \geq 0$$

$$j = 1, \dots, n$$

- ✓ mamy n rodzajów/typów węgla, każdy o zawartości m_i składnika w_i i wartości w_i .
- ✓ przestrzeń stanów: wszystkie możliwe podzbiory dostawców (z warstw pokładów węglowych).
- ✓ wielkość przestrzeni stanów: $2n$.

Zadanie optymalizacyjne dla funkcja celu może być następujące: określić minimalne udziały zawartości wybranych pierwiastków (w przeliczeniu na tlenki) z poszczególnych kopalń dla uzyskania optymalnego składu wyjściowego ups przy ograniczeniu określonej masy strumienia paliwa.

Dodając do znanego strumienia paliwa odpowiednio przygotowaną mieszaninę odpadów powęglowych w proporcji takiej, aby był spełniony znany z metody otrzymywania klinkieru warunek:

$$M_B = \frac{Ca}{0,7(F+T+S)+0,55A+1,87S} \cong 1$$

Proces spalania prowadzi się w takiej temperaturze, aby były stworzone warunki do przemian chemicznych kompozytu w kierunku faz charakterystycznych dla sztucznej pucolany (ok. 1300°C). Spełnienie tego warunku jest możliwe podczas spalania w kotle pyłowym i rusztowym.

Wykorzystanie analizy egzergetycznej do wartościowania ubocznych produktów spalania węgla

Rozwijając postawianą na wstępie tezę uznano, że taką miarą może być egzergia związków chemicznych zawartych w ups, tj. ich *egzergia chemiczna*. Poza związkami chemicznymi innym istotnym parametrem jest stopień rozwinięcia powierzchni (tzn. powierzchnia właściwa). Istnieje związek pomiędzy stopniem

rozwinięcia powierzchni a reaktywnością (większa powierzchnia właściwa zwiększa szybkość reakcji chemicznych). Ze względu na fizyczny charakter tej wielkości nazwano ją *egzergią powierzchni właściwej*. Na tę wielkość możemy wpływać bezpośrednio na przykład poprzez domielenie, a to oznacza, że musimy wykonać dodatkową pracę. Powstaje pytanie: czy jest to proces opłacalny? Ile z włożonej pracy możemy odzyskać? Innymi słowy: w jakim stopniu wykorzystanie egzergii chemicznej będzie zależało od *egzergi powierzchni właściwej*?

Analizę egzergetyczną do ceny przydatności ups w różnych zastosowaniach nazwano: *wartościowaniem ups*. Przez wartościowanie w niniejszym artykule rozumie się, w najprostszym ujęciu, wybór paliwa o optymalnych własnościach z punktu widzenia jakości ups. Obejmuje dodawanie do produktu wartości innych, niż jego wartość podstawowa (tzw. core value), czyli najprostsza, niepodlegająca dyskusji przydatność (funkcjonalność). Na tę przydatność możemy wpływać, udoskonalając sam produkt lub wprowadzając nową, uniwersalną i zobiektywizowaną miarę jego przydatności (atrybut ważny dla użytkownika). Jak wspomniano wcześniej taką wartością może być wartość egzergii związków powstałych w procesie spalania oraz związana z tym *gęstość egzergii* (zależna od ilości interesującego nas związku) oraz *dostępność egzergii chemicznej*, co ma związek ze stopniem rozwinięcia powierzchni właściwej. Przy okazji warto odpowiedzieć sobie na kolejne pytanie: czy i w jakim stopniu możemy wpływać na powstawanie użytecznych związków w samym procesie spalania, a tym samym podnoszenie potencjału egzergetycznego ups? Pozytywna odpowiedź na to pytanie to niewątpliwie krok milowy w strategii zagospodarowania ups.

Ideę wykorzystania analizy egzergetycznej, jaką zaprezentowano w niniejszym materiale, oparto o prace J.Szarguta związane teorią stanów odniesienia egzergii chemicznej. Pozwala ona na wyznaczanie stanów egzergii chemicznej substancji nieenergetycznych (w naszym przypadku ups). Istota analizy polega na obliczeniu egzergii chemicznej materii (jest to maksymalna zdolność do wykonania pracy ustalona względem materii otaczającego nas środowiska). J.Szargut zaproponował przyjęcie za substancje odniesienia występujące w przyrodzie produkty wietrzenia. Reakcje wietrzenia, odpowiednie dla każdego związku nazwał *reakcją dewaluacji*. Można przyjąć, że substancja mineralna zawarta w węglu składa się głównie z produktów wietrzenia skał wbudowanych następnie, w procesie diagenety, w strukturę węglową. Obok niej występują skały rodzime towarzyszące substancji węglowej, które znalazły się tam w wyniku naturalnego procesu wydobywczego. Przyjęto założenie, że całość stanowi *substancję mineralną węgla*. Substancja mineralna węgla z założenia ma więc zerową wartość egzergii chemicznej bowiem traktowana jest jako substancja odniesienia.

Substancja odniesienia przejmując część energii cieplnej wydzielanej w procesie spalania węgla, która jest czynnikiem sprawczym termicznych przemian. Są to procesy bardzo zróżnicowane, od prostych, jak na przykład rozkład węglanów wapnia, do bardziej złożonych, jak na przykład powstawanie soli podwójnych czy roztworów stałych. Ich postaci chemiczne są powszechnie znane i szeroko opisane w literaturze. W tym miejscu należy zaznaczyć, że przed procesem spalania węgiel jest poddawany mieleniu. Znacznemu rozdrobnieniu ulega też substancja mineralna co prowadzi do istotnego zwiększenia powierzchni reakcji.

W warunkach temperaturowych atmosfery komory spalania kotła dochodzi do reakcji, którą na potrzeby przyjętej metodologii analizy egzergetycznej, w przeciwieństwie do *reakcji dewaluacji*, nazwano w niniejszym artykule: *reakcją walucji*. Oznacza to, że w jej wyniku dochodzi do podwyższenia wartości egzergetycznej substancji chemicznej zawartej w substancji mineralnej węgla. Ciepło dla tej reakcji pobierane jest z otoczenia, tj. bezpośrednio ze spalin kotłowych zarówno w jądrze spalania, jak i poza nim. W analizie nie uwzględnia się stanu termicznego substancji mineralnej bowiem oddawane jest ono ilościowo do otoczenia, które jak wspomniano traktowane jest jako bezwartościowe źródło ciepła. Pomija się więc jej *egzergię fizyczną*.

Na marginesie można dodać, że wszystkie reakcje transportu masy i energii są, mniej lub bardziej, złożonymi funkcjami czasu. Czas po jakim substancja ulegnie przereagowaniu ma znaczenie zarówno przy projektowaniu procesów technicznych jak i przewidywania czasu oddziaływania na środowisko. W trakcie tych procesów dochodzi do bezpowrotnych strat egzergii. Funkcje te nazwano: *kinetycznymi równaniami dewaluacji*. Na przykład realizując proces sekwestracji CO₂ (zerowa entalpia dewaluacji) w wodnych roztworach popiołów fluidalnych strata egzergii ma miejsce bowiem zawarty w popiele wolny CaO (entalpia dewaluacji + 38318 kcal/kmol) przereagowuje ilościowo do CaCO₃ tj. do składnika otoczenia o umownej, zerowej wartości entalpii dewaluacji oddając równocześnie znaczne ilości ciepła otoczeniu reakcji i wpływając tym samym na jej kinetykę. Dowiedziono, że proces ten można opisać równaniem kinetycznym drugiego rzędu.

J. Szargut podaje następujący ogólny wzór na obliczanie egzergii chemicznej:

$$B_{ch} = \sum_i n_i b_{n_i} + \frac{T_n - T_o}{T_n} \sum_i n_i (d_{n_i} - b_{n_i}) + R_u T_o \sum_i n_i \ln \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

B_{ch} – egzergia chemiczna

n_i – liczba kilomoli kolejnego związku chemicznego występującego w rozpatrywanym materiale,

b_{n_i} – właściwa normalna egzergia chemiczna składnika roztworu (mieszaniny),

T_n – temperatura normalna,

T_o – temperatura bezwzględna otoczenia,

d_{n_i} – entalpia dewaluacji i-tego składnika roztworu (mieszaniny),

R_u – uniwersalna stała gazowa.

Zastosowanie tego wzoru dla potrzeb wartościowania egzergetycznego ups wymaga precyzyjnego zdefiniowania pojęcia *roztworu*. Pojęcie *roztworu* dotyczy fazy szklistej i stanowi ona część mieszaniny związków chemicznych występujących w ubocznych produktach spalania. Obliczenia oparte na powyższym wzorze najlepiej jest wykonać metodą tablicową, ze względu na konieczność sumowania wyrazów dotyczących poszczególnych związków. Można je znaleźć w wielu opracowaniach poświęconych zagadnieniom analizy egzergetycznej.

Przykład bilansu egzergii chemicznej popiołu z kotła fluidalnego

Popioły z kotłów fluidalnych różnią się od popiołów konwencjonalnych składem fazowym i wykształceniem ziaren. Składają się głównie: z nieregularnych ziaren, zdehydratowanych i zdehydroksyloowanych minerałów skały płonnej, kwarcu, anhydrytu, wolnego CaO, Ca(OH)₂ i niespalonego węgla. W popiołach tych mogą występować również: chlorki sodu i potasu, siarczany sodu i potasu, azotany sodu i potasu pochodzące ze strumienia spalin i resorbujące się na powierzchni składników stałych. Zawartość chlorków, siarczanów, azotanów sodu i potasu jest charakterystyczną cechą odpadów z kotłów współspalających biomasę.

Do analizy wybrano następujące fazy: kalcyt, kwarc, anhydryt, portlandyt, ettryngit, krzemiany wapniowe.

Tabela 2. Entalpia swobodna oraz stałe równowagi wybranych reakcji karbonizacji

	Równanie reakcji chemicznej	G ₂₉₈ , kJ/mol	lnK ₂₉₈
Portlandyt	Ca(OH) ₂ +CO ₂ (g)=CaCO ₃ +H ₂ O(c)	-74,61	30,11
Etringit	1/3(3CaO·Al ₂ O ₃ ·3CaSO ₄ ·32H ₂ O)+CO ₂ (g)= CaCO ₃ +CaSO ₄ ·2H ₂ O+2/3Al(OH) ₃ +33H ₂ O(c)	-42,96	17,34
Wollastonit	CaO·SiO ₂ +CO ₂ (g)=CaCO ₃ +SiO ₂	-41,18	16,62

Produktami hydratacji popiołów, które przede wszystkim ulegają karbonatacji są: Ca(OH)₂, uwodnione krzemiany wapnia C-S-H (CaO·nSiO₂·mH₂O) oraz ettryngit (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O). Wśród produktów hydratacji ulegających karbonatacji należy również wymienić uwodnione heksagonalne gliniany wapnia. Karbonatacja jest procesem egzotermicznym.

Egzergię chemiczną ups można obliczyć wykorzystując do tego celu udziały masowe grup chemicznych oznaczonych analitycznie. W praktyce najczęściej spotyka się składy pierwiastkowe w przeliczeniu na tlenki. Przypisując im określone związki chemiczne – wykorzystując do tego celu również analizy fazowe – utworzone przez te grupy można wyliczyć dla nich wartości egzergii chemicznej. W niektórych przypadkach należy uwzględnić spadek egzergii spowodowany przez utworzenie roztworu (wspomnianej już fazy szklistej).

Dalsze założenia są następujące:

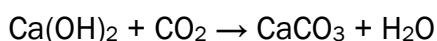
- w substancji mineralnej węgla nie występują wolny CaO a jedynie węglan wapnia,
- nadmiar kamienia wapiennego dodawanego w celu odsiarczania spalin znacznie przewyższa jego zawartość w części mineralnej węgla,
- 3,1% całkowitego CaO występuje jako wolny po rozkładzie części kamienia wapiennego i nieprzereagowaniu w procesie odsiarczania,

- masa ups podlegająca przemianie termicznej na początku procesu jest taka sama jak na końcu a jej temperatura jest równa temperaturze otoczenia; przyjęto warunki standardowe: 25°C, p = 1 atm,
- W ups nie występuje faza szklista (kocioł fluidalny).

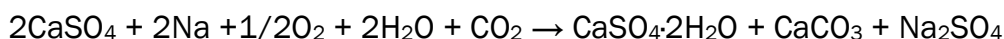
Rozważono dwa przypadki: pierwszy, w którym podstawą wartościowania jest zawartość wolnego CaO i wykorzystanie go w procesie sekwestracji oraz drugi, w którym dewaluacja do węglanu wapnia dotyczy również siarczanów i krzemianów wapnia.

Składowe reakcje dewaluacji w tym procesie są następujące:

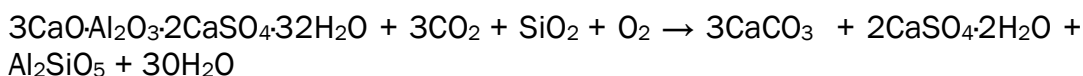
Portlandyt:



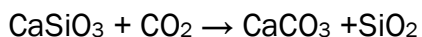
Gips:



Ettringit:



Krzemian wapnia:



Wartość egzergii układu zawierającego tylko wolne wapno wynosi 29,4 kJ/mol.

W podanym przykładzie te dodatkowo aktywne związki to 2,7% całkowitej masy ups. Uwzględniając je w bilansie egzergii, i postępując jak poprzednio otrzymujemy wartość egzergii 36,2 kJ/mol (obliczenia odniesiono do 1kg ups). Jest ta wartość energii chemicznej, którą wykorzystujemy w procesie przetwarzania ups do produktu. Przykładami praktycznego wykorzystania bilansu egzergicznego, jak i modelowania kinetyki procesu są: karbonatyzacja i hydratacja wolnego tlenku wapnia zawartego w ups.

Modelowanie w geotechnice i ocenie oddziaływania na środowisko

Jednym z powszechnych zastosowań ups jest wykorzystywanie ich w licznych pracach inżynierii lądowej na przykład: do stabilizacji gruntów, wypełniania pustek poeksploatacyjnych, budowy barier protekcyjnych i reaktywnych, a także składowisk odpadów. We wszystkich tych przypadkach istnieje konieczność predykcji zachowania się tych budowli, tj. ich trwałości pod wpływem działania

czynników klimatycznych szczególnie wobec nasilających się nadzwyczajnych sytuacji pogodowych (deszcze nawalne, długotrwałe ulewy itp.). Ważną rzeczą jest umiejętność oceny wpływu na środowisko w kontekście jego zanieczyszczenia.

Wykorzystując powyższy algorytm wybór odpowiedniego produktu na bazie ups będzie wyglądał następująco:

Przyjmuje się, że zgodnie z obowiązującym ustawodawstwem możliwe jest budowanie sztucznych barier geologicznych, dla zapewnienia stateczności budowli oraz zabezpieczenia środowiska wodno-gruntowego przed zanieczyszczeniem z materiałów rodzimych. Alternatywą może być zastosowanie ups (zagospodarowanie) o własnościach pucolanowych (pożądany atrybut). Produkty takie powstają w procesie spalania o temperaturze powyżej 1200°C (czynnik sprawczy). Określoną spójność budowli można osiągnąć jeśli zawartość reaktywnej krzemionki będzie wynosiła minimum 10% (atrybut wynikowy). Wykorzystując taki produkt możliwe jest spełnienie wymagań co do niezbędnej grubości sztucznej bariery geologicznej (zastosowanie), jak i jej wytrzymałości – 0.2 Mp (jakość) oraz zgodnie z wymaganiami technicznymi dla tego typu budowli, współczynnik przepuszczalności powinien być co najmniej rzędu 10^{-9} m/s (kryterium jakości procesu).

Tak wybrany ups spełni te warunki jeśli zastosuje się dodatek wapna hydratyzowanego powodującego powstanie glinokrzemianów wapniowych powodujących doszczelnienie struktury bariery i w efekcie odpowiednią wytrzymałość (rekomendacja).

Do opracowania modelu procesu określającego trwałość bariery można wykorzystać, ogólne równania transportu masy bez lub z uwzględnieniem reakcji chemicznej powszechnie stosowane w geoinżynierii i hydrogeologii inżynierskiej oraz wielu innych dziedzinach.

Poniżej zaprezentowano przykładowe, formalne podejścia do rozwiązywania ww. problemów z uwzględnieniem specyfiki ubocznych produktów spalania, biorąc za punkt wyjścia tezę, że trwałość bariery jest zależna od szybkości procesów destrukcji utworzonych w wyniku reakcji – wewnątrz bariery – związków chemicznych.

Do opisu transportu masy uwalnianej z nasyconej warstwy zestalonych popiołów lotnych, gdy prędkość ruchu cieczy jest różna od zera, należy przyjąć model ruchu dyspersyjno-dyfuzyjnego, którego szybkość jest uwarunkowana zarówno istniejącym w roztworze gradientem stężenia, obecnością innych składników roztworu, jak również przebiegiem reakcji chemicznych towarzyszących procesowi rozpuszczania lub wytrącania ciała stałego.

W tym wypadku przyjmuje się, że transport substancji rozpuszczonej w wodach porowych uzależniony jest od prędkości przepływu wody, dyspersji jonów w wodzie i interakcji między różnymi jonami w roztworze i jonami a szkieletem warstwy. Ogólnie zmiany w stężeniu jonów danej substancji można opisać za pomocą cząstkowego równania różniczkowego:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (V_i C) - \frac{B_d}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial C_s}{\partial t} \right)_{rxn} \quad (1)$$

gdzie:

- C - stężenie danego jonu w wodach porowych
- C^* - ilość jonu zaabsorbowanego na jednostkę objętości
- C_s - ilość fazy stałej związku chemicznego na jednostkę objętości
- t - współrzędna czasowa
- x_i - współrzędna przestrzenna
- D_{ij} - współczynnik dyspersji hydrodynamicznej
- V_i - średnia prędkość przepływu wód porowych
- B_d - gęstość warstwy
- θ - porowatość objętościowa warstwy
- rxn - ogólny indeks oznaczający przebieg reakcji chemicznej między jonem i związkiem chemicznym

Przyjęto, że warstwa jest nasycona wodą (wszystkie przestrzenie porowe wypełnione są wodami porowymi). Poszczególne człony prawej strony równania opisują następujące procesy:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) \quad \text{dyspersja hydrodynamiczna}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} (V_i C) \quad \text{adwekcja}$$

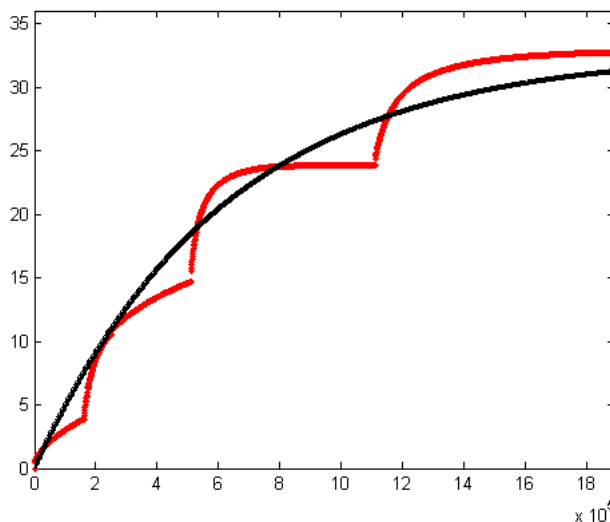
$$\frac{B_d}{\theta} \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad \text{sorpcja-desorpcja}$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \frac{\partial C_s}{\partial t} \right)_{rxn} \quad \text{reakcje chemiczne}$$

Równanie składa się więc z dwóch podstawowych części: równania transportu masy (adwekcja i dyspersja), oraz równania przemian chemicznych (reakcje chemiczne i zjawisko sorpcji-desorpcji).

Model ten wykorzystano do oceny skuteczności stabilizacji odpadów powęglowych popiołami lotnymi, składowania odpadów metodami gęstej zawiesiny (tzw. emulgatu). Obecnie znajduje on zastosowanie przy projektowaniu prac gaśniczych i profilaktycznych na składowiskach odpadów polegających na doszczelnianiu złoża odpadów jak również przy ocenie skuteczności działania sztucznych barier geologicznych uformowanych z ups.

Przykład dopasowania krzywej aproksymacyjnej do wartości uzyskanych w doświadczeniu pokazano na rys. 9. Wyjaśniono w nim charakterystyczny przebieg procesu sekwestracji w odpadzie z kotłów fluidalnych o złożonym składzie mineralogicznym.



Rysunek 9. Zmiana stężenia CO_2 w wodnym roztworze popiołu z kotła fluidalnego

PODSUMOWANIE

Przedstawiona w referacie próba fenomenologicznego ujęcia problematyki zagospodarowania ups polega na możliwości wyodrębnienia dla nich cech wspólnych będących podstawą budowania modeli matematycznych do obliczeń procesowych oraz modelu decyzyjnego co do optymalnego kierunku zagospodarowania. Służy temu algorytm określający kolejność postępowania, w którym każdy kolejny krok konsekwentnie wykorzystuje dane z poprzedniego. Podkreślenia wymaga fakt, że mimo dużej zmienności własności ups istnieje możliwość adaptowania określonych funkcji matematycznych, przy pomocy których można obliczyć na przykład: czas pracy reaktorów do przetwarzania ups, procesu niszczenia budowli inżynierskich, oddziaływania składowisk na środowisko. Szczególnym przypadkiem jest możliwość modelowania zjawisk zachodzących w procesie spalania, w tym w szczególności tzw. szlakowania powierzchni ogrzewalnej kotłów.

Przedstawiona idea budowy modeli matematycznych oraz związany z nią algorytm doboru paliw energetycznych może mieć zastosowanie przy praktycznym wdrażaniu rozwiązań inżynierskich spełniających paradygmat gospodarki o obiegu zamkniętym oraz spełnienia związanego z nim postulatu bezodpadowych czystych technologii węglowych, których częścią są niskoemisyjne technologie spalania węgla. Pozwala to na zorganizowanie, w zamkniętym układzie, gospodarki odpadami kopalni (szerzej dostawców paliwa energetycznego) oraz elektrowni. Powstające coraz silniejsze powiązania pomiędzy dostawcami węgla a elektrowniami dają większą niż dotychczas gwarancję stałości składu jakościowego stosowanego paliwa.

Wykorzystane źródła literaturowe

1. L. Róg, M. Michalak: *Budowa liniowych i nieliniowych modeli regresyjnych opisujących zależność topliwości popiołów węgla*. Prace wewnętrzne GIG (niepublikowane)
2. Morris D.R.: Szargut J.: *Standard chemical exergy of some elements and their compounds on the planet Earth*. Energy 8, 1986.
3. Świnder H., Uliasz-Bocheńczyk A.: *Kinetyczny model sekwestracji dwutlenku węgla w wodnych roztworach wybranych odpadów przemysłowych*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko, z. 4, , s. 75-85, 2010.
4. Uliasz-Bocheńczyk A., Cempa M.: *A thermodynamic model of CO₂ sequestration in aqueous solutions of selected waste*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 26, z. 4, s. 119-32, 2010.
5. Talbot R.W., Anderson M.A., Andren A.W.: *Quantitative model of heterogeneous equilibria in fly ash pond*. Environmental Science & Technology 1978 Vol. 12, No 9.
6. Łączny M.J., Iwaszenko S., Słowikowski D., Huzarski M.: *Symulacja zjawisk zachodzących w barierach reaktywnych ograniczających wpływ odpadów pogórnich na środowisko*. Górnictwo i Geoinżynieria 31 (2007) 3/1 str. 351 – 370
7. Huzarski M., Łączny J.M., Cofałka P.: *Application of Protecting Layers to Existing Non-Insulated Fly-Ash Landfills for Reduction of Environmental Impact: Experimental Stage*. 2001 International Containment and Remediation Technology Conference and Exhibition
8. Łączny M.J., Adamski M.: *Model transportu jonów w odpadach energetycznych*. Prace i Studia IPIŚ PAN 2001 nr 56, Wydaw. Ossolineum, Zabrze.
9. Aksielrud G.A., Mołczanow A.D.: *Rozpuszczanie ciał stałych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1981.