

# Badania procesu mokrego rozdrabniania mączki kamienia wapiennego oraz wpływu rozdrobnienia na efektywność odsiarczania spalin

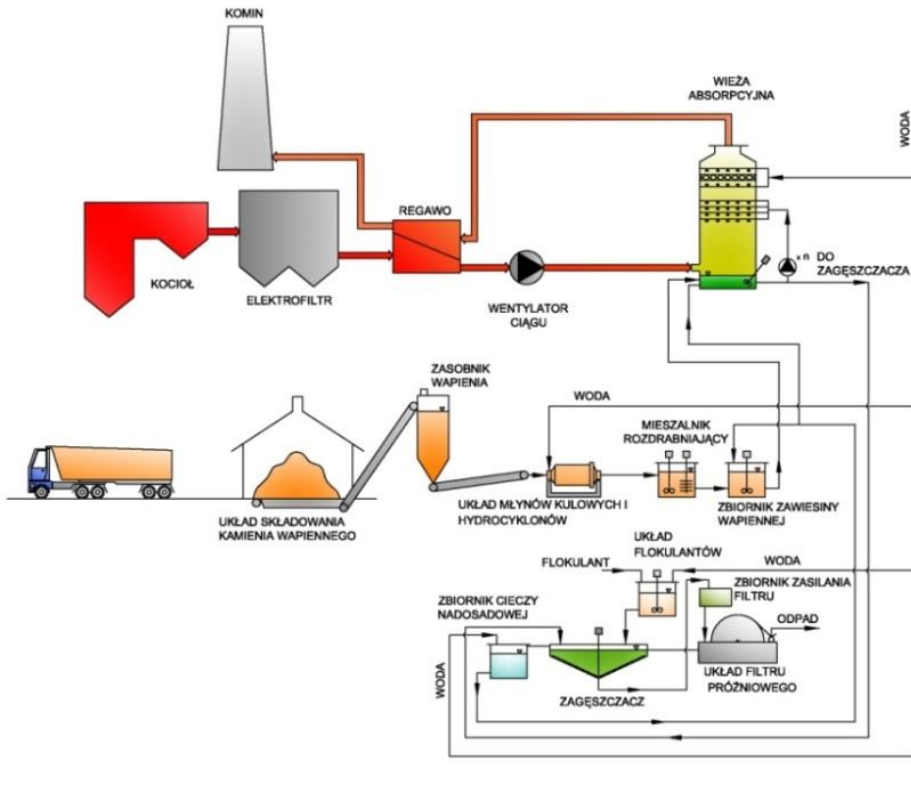
*Jan Hehlmann, Maciej Jodkowski  
Politechnika Śląska, Gliwice*

## 1. Wprowadzenie

Rozdrabnianie jest jedną z operacji jednostkowych często stosowanych w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, przemysłu energetycznego, spożywczego, kosmetycznego, farmaceutycznego i innych. Ze względów procesowych cząstki są rozdrabniane do tysięcznych części milimetra, przy czym uzyskanie zdefiniowanego rozkładu ziarnowego surowca ma swe odzwierciedlenie w jakości otrzymanego produktu, w jego właściwościach, jak również wpływa na sposób prowadzenia procesu [1÷4].

Jednym z interesujących obszarów zastosowań procesu rozdrabniania są reakcje z użyciem stałego sorbentu. Znany jest korzystny wpływ rozdrobnienia sorbentu na stopień przereagowania. Przykładem może być proces mokrego odsiarczania spalin stosowany w przemyśle energetycznym. Metoda mokra polega na bezpośrednim kontakcie odpylonych spalin z zawiesiną sorbentu. W wyniku reakcji chemicznej powstaje półwodny siarczyn, który poddawany jest dalszej obróbce w celu uzyskania odpadu zbliżonego do naturalnego gipsu. Schemat przykładowej instalacji odsiarczania spalin przedstawia rys. 1. Sorbent w zależności od zastosowanej technologii dostarczany jest do instalacji odsiarczania spalin w postaci kamienia wapiennego lub jako gotowa mączka. Kamień wapienny mieli się w młynach kulowych uzyskując zawiesinę mączki kamienia wapiennego zawierającą ziarna sorbentu o średnicy  $d_z \in (32 \div 60) \mu\text{m}$ . Uzyskanie większego rozdrobnienia w zakresie średnic około  $1 \mu\text{m}$  powinno w sposób znaczący wpłynąć na przebieg procesu odsiarczania. Pozwala to wnioskować,

że dzięki temu możliwe będzie zmniejszenie gęstości zraszania oraz krotności cyrkulacji zawiesiny, a co za tym idzie, możliwe będzie zmniejszenie poboru energii na cele własne.

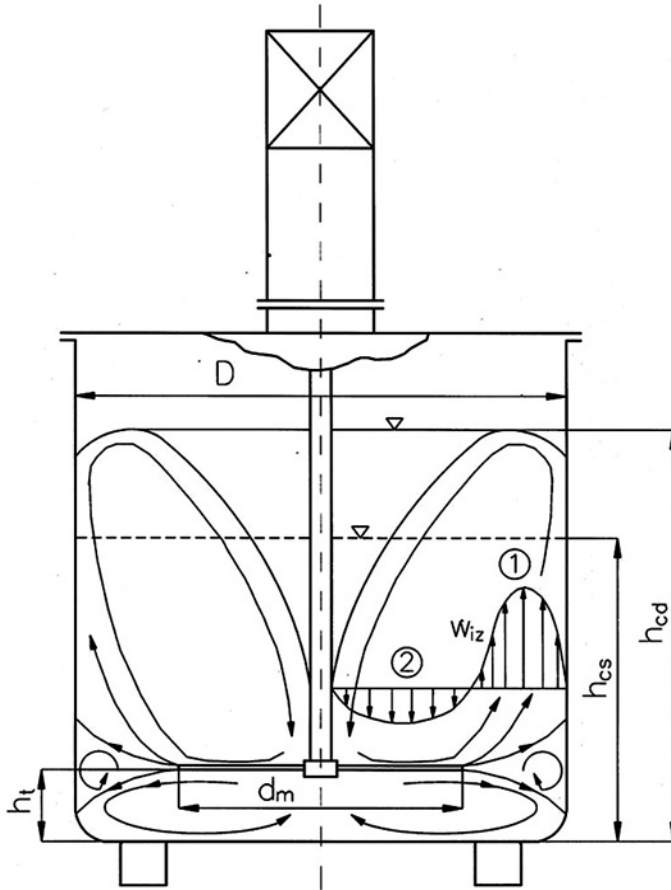


**Rys. 1.** Schemat mokrego odsiarczenia spalin  
**Fig. 1.** The diagram of wet desulfurization

Urządzeniem znajdującym częste zastosowanie w procesach mikronizacji materiałów jest mieszalnik dyskowy zwany dissolverem, rys. 2.

Proces realizowany w mieszalniku rozdrabniającym ma naturę złożoną – jest to jednoczesne rozdrabnianie zaglomeryzowanych cząstek ciała stałego i mieszanie ośrodka dwufazowego. W mieszalniku rozdrabniającym z mieszałem dyskowym stosowane moce silników są bardzo duże. Stosunek mocy efektywnej  $N_f$  do objętości roboczej  $V$  dla mieszalników rozdrabniających zawiera się w zakresie  $N_f/V = (20\div 55) \text{ kW/m}^3$ . Jest to związane z koniecznością wytworzenia przez dysk charakterystycznego profilu cyrkulacyjnego o

dwóch konturach (rys. 2): głównym – górnym, decydującym o częstoci kontaktu rozdrabnianych cząstek z dyskiem oraz dolnym, zabezpieczającym układ przed osiadaniem materiału na dnie zbiornika.



**Rys. 2.** Schemat mieszalnika rozdrabniającego z mieszadłem dyskowym;  $h_t$  – odległość tarczy od dna,  $d_m$  – średnica tarczy,  $h_{cs}$  – statyczna wysokość ośrodka,  $h_{cd}$  – wysokość dynamiczna ośrodka,  $D$  – średnica mieszalnika, 1 – kontur wznoszący, 2 – kontur zstępujący [4]

**Fig. 2.** The grinding mixer with flat disc agitator;  $h_t$  – distance between disc and bottom,  $d_m$  – disc diameter,  $h_{cs}$  – static head of medium,  $h_{cd}$  – dynamic head of medium,  $D$  – mixer diameter, 1 – rising contour, 2 – settling contour [4]

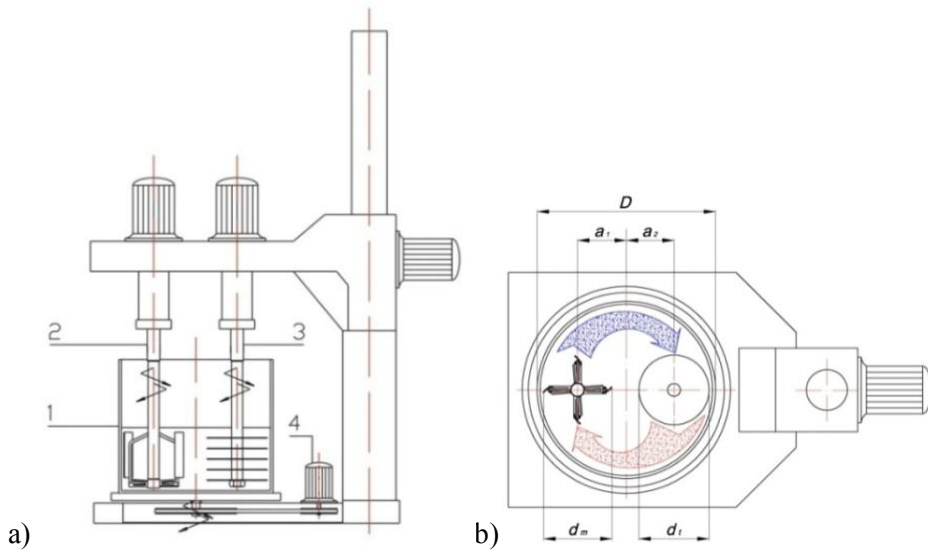
Z tego powodu mieszalnik ten posiada pewne ograniczenia. Jednym z nich są graniczne stężenia ciała stałego w zawieszinie wynoszące  $c \in (0,35-0,55)$  kg/kg [5] oraz konieczność wprowadzania wąskich frakcji ziarnowych. Przed rozdrabnianiem zawieszina posiada charakter płynu newtonowskiego. W trakcie trwania procesu rozdrabniania zawieszina zmienia swą reologię i staje się płynem nienewtonowskim, przez co transport dużych ziaren przez kontur dolny jest utrudniony. Charakter tych zmian jest złożony i zależy od rodzaju rozdrabnianego materiału [6÷8, 11].

Nakład energii na proces rozdrobnienia jest znacznie mniejszy niż na pracę pompowania, związaną z wytworzeniem właściwych warunków hydrodynamicznych w mieszalniku. Dlatego też poszukuje się rozwiązań, które pozwoliłyby na obniżenie mocy stosowanych urządzeń, oraz poprawę wydajności z jednoczesnym uzyskaniem materiału o wąskim rozkładzie ziarnowym.

## **2. Mieszalnik rozdrabniający z mieszadłami umieszczonymi acentrycznie**

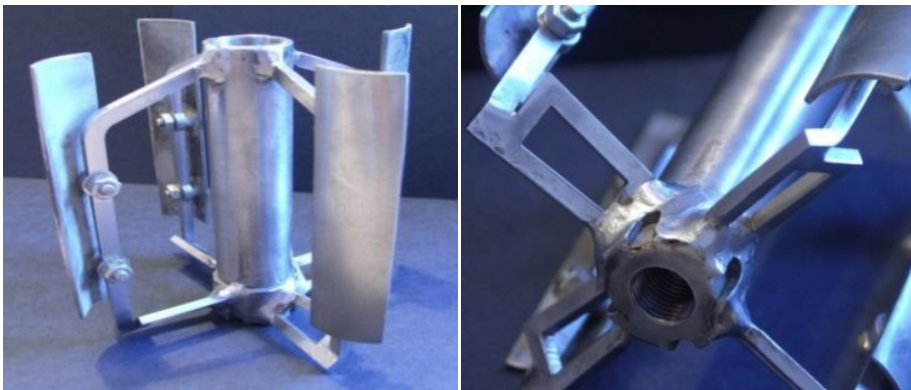
Badania procesu mokrego rozdrabniania materiałów ziarnistych prowadzono w hybrydowym mieszalniku rozdrabniającym, w którym zastosowano dwa, umieszczone acentrycznie mieszadła, rys. 3a [9÷11]. Hybrydowe mieszadło łopatkowe (2) wytwarza w mieszalniku cyrkulację ośrodka dwufazowego, natomiast mieszadło tarczowe (3) wytwarza naprężenia ścinające, powodujące rozdrobnienie cząstek stałych oraz upłynnienie ośrodka, rys. 3b. Ponadto, hybrydowe mieszadło łopatkowe wg rys. 4 ma w swej dolnej części ukośne łopatki, powodujące unoszenie zawiesziny ze strefy przydennej, eliminując zjawisko akumulacji osadu, które w klasycznych mieszalnikach rozdrabniających jest przyczyną występowania wtrąceń wąskich frakcji gruboziarnistych, obniżających właściwości użytkowe rozdrabnianych produktów, a szczególnie pigmentów. Dzięki takiemu innowacyjnemu rozwiązaniu osiąga się obniżenie jednostkowej mocy efektywnej, a także możliwe jest stosowanie wyższych stężeń rozdrabnianego materiału, nawet do 70% mas. Jako podstawowy materiał badawczy został użyty kamień wapienny.

Mieszalnik rozdrabniający z dwoma acentrycznymi mieszadłami jest przedmiotem zgłoszenia patentowego [9].



**Rys. 3.** Schemat ideowy mieszalnika z acentrycznymi mieszadłami: a) rozmieszczenie mieszadeł; b) profil cyrkulacyjny. 1 – mieszalnik; 2 – hybrydowe mieszadło łopatkowe; 3 – mieszadło dyskowe; 4 – napęd podstawy mieszalnika [9]

**Fig. 3.** The mixer with eccentric agitator: a) agitators arrangement, b) circulating profile. 1 – mixer, 2 – hybrid paddle agitator, 3 – disk agitator; 4 – drive of the mixer base [9]

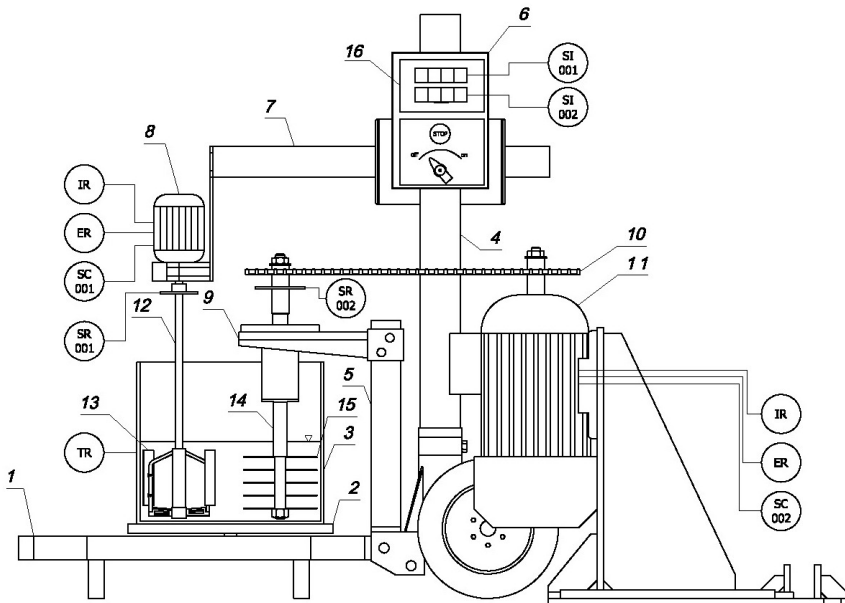


**Rys. 4.** Hybrydowe mieszadło łopatkowe [10]

**Fig. 4.** Hybrid paddle agitator [10]

### 3. Badania procesu mokrego rozdrabniania

Badania procesu mokrego rozdrabniania materiałów ziarnistych przeprowadzono dla układu sorbent węglanowy – woda. Układ taki odwzorowuje układy przemysłowe występujące w procesie odsiarczania spalin. Otrzymane w procesie mokrego rozdrabniania polidispersyjne próbki, poddawane były badaniom reaktywności oraz właściwościach reologicznych. Schemat stanowiska do mokrego rozdrabniania materiałów ziarnistych przedstawiono na rys. 5.



**Rys. 5.** Schemat stanowiska do mokrego rozdrabniania materiałów ziarnistych; 1 – podest, 2 – podstawa mocująca zbiornika, 3 – zbiornik, 4, 5 – belka pionowa, 6 – układ sterująco-pomiarowy, 7 – ramię mocujące, 8 – silnik, 9 – kolumna łożyskująca, 10 – przekładnia łańcuchowa, 11 – silnik, 12 – wał, 13 – hybrydowe mieszadło łopatkowe, 14 – wał, 15 – tarcze, 16 – cyfrowy wskaźnik obrotów

**Fig. 5.** A scheme of the test stand use for investigation of wet grinding process of grain materials; 1 – platform, 2 – rotary mount of tank, 3 – tank, 4, 5 – vertical support column, 6 – the control and measurement system, 7 – mouton arm, 8 – engine, 9 – bearing column, 10 – chain transmission, 11 – engine, 12 – shaft, 13 – hybrid paddle agitator, 14 – shaft, 15 – discs, 16 – electronic counters of rotations

### **3.1. Jednostkowa praca mokrego rozdrabniania**

Praca jednostkowa rozdrabniania wyrażana jest za pomocą równania różniczkowego:

$$dl_r = -C \frac{dd}{d^j}, \quad (1)$$

którego rozwiązanie ogólne wynika z przyjęcia założeń mechanizmu rozdrabniania; Rittingera –  $j=2$ , Bonda –  $j=1,5$  lub Kicka –  $j=1$ . Celem przeprowadzonych badań laboratoryjnych było wyznaczenie wartości stałej  $C$ .

W rezultacie przeprowadzonych badań wyznaczono wykładnik  $j$  i stałą  $C$  równania pracy jednostkowej (1). Proces mokrego rozdrabniania mączki kamienia wapiennego w mieszalniku z mieszadłami umieszczonymi acentrycznie najlepiej opisuje równanie według założeń Kicka ( $j=1$ ) z wartością stałej  $C_K = 6175,87 \text{ m}^2/\text{s}^2$ :

$$l_{rtK} = 6175,87 \cdot \ln \left( \frac{d_{32p}}{d_{32k}} \right) \quad (2)$$

gdzie:

$d_{32p}$  – średnica Sautera początkowa rozdrabnianego materiału [m];  
 $d_{32k}$  – średnica Sautera końcowa rozdrabnianego materiału [m].

Równanie (2) posiada współczynnik determinacji  $R^2=0,9443$ , zaś jego średni błąd względny  $\delta=\pm 12,35\%$ . Baza danych obejmuje 181 punktów pomiarowych.

Oznacza to jednocześnie, iż rozdrabnianie ziaren przebiega proporcjonalnie do ich objętości, nie zaś ich powierzchni, jak by to miało miejsce w przypadku teorematu Rittingera czy też założeń teorematu Bonda, w którym rozdrabnianie jest zależne w pierwszej fazie procesu od szybkości propagacji szczeliny Griffith'a, dalej zaś uzależnione jest od objętości cząstek.

### **3.2. Współczynnik transmisji energii**

Badania współczynnika transmisji energii  $k$  przeprowadzono równocześnie z badaniami pracy jednostkowej. Po przyjęciu, że rozdrabnianie mączki kamienia wapiennego odbywa się zgodnie z teorematem Kicka, równanie mokrego rozdrabniania:

$$m_o \cdot dl_r = k \cdot F \cdot \Delta d_z \cdot d\theta \quad (3)$$

można przekształcić do następującej postaci:

$$k = \frac{-C \cdot m \int_{d_{zp}}^{d_{zk}} \frac{dd_z}{d_z(d_z - d_z^*)}}{F \int_{\theta_p}^{\theta_k} d\theta}, \quad [\text{W/m}^3] \quad (4)$$

Po scałkowaniu i podstawieniu za ogólną wartość średnicy cząstki  $d_z$ , wartości zastępczej średnicy  $d_{32}$  oraz stałej równania (2), uzyskuje się:

$$k = \frac{C_K \cdot m}{d_{32z}^* \cdot F(\theta_k - \theta_p)} \cdot \ln \frac{d_{32k}(d_{32p} - d_{32z}^*)}{d_{32p}(d_{32k} - d_{32z}^*)} \quad (5)$$

gdzie:

$C_k$  – stała Kick'a [ $\text{m}^2/\text{s}^2$ ];

$m$  – masa rozdrabnianego materiału [kg];

$d_{32z}^* = 0,5 \cdot 10^{-6}$  [m] – najmniejsza średnica Sautera uzyskana w trakcie długiego czasu rozdrabniania;

$F$  – powierzchnia elementu rozdrabniającego (tarczy) [m];

$\theta_p$  – czas początkowy rozdrabniania;

$\theta_k$  – czas końcowy rozdrabniania.

W wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych oraz rachunku estymacyjnego, sformułowano równanie kryterialne współczynnika transmisji energii w postaci:

$$R_z = Re_t^{0,021} Fr_t^{-0,874} \left(\frac{D}{d_t}\right)^{2,937} \left(\frac{d_{32}}{d_t}\right)^{-0,660} \left(\frac{i}{i_0}\right)^{0,686} \quad (6)$$

gdzie:

$D$  – średnica mieszalnika,

$d_t$  – średnica tarczy;

$d_{32}$  – końcowa średnica Sautera rozdrabnianego materiału;

$i$  – liczba dysków;

$i_0 = 3$ .

Równanie to obowiązuje dla następującego zakresu zmienności liczb bezwymiarowych:  $Re_t \in \langle 24,987 \div 1472328,3 \rangle$ ,  $Fr_t \in \langle 30,581 \div 84,947 \rangle$ ,  $(D/d_t) \in \langle 1,70 \div 3,28 \rangle$ ,  $(d_{32}/d_t) \in \langle 7,733 \cdot 10^{-6} \div 5,924 \cdot 10^{-4} \rangle$ ,  $(i/i_0) \in \langle 0,333 \div 1,0 \rangle$ . Średni błąd względny równania (6) wynosi  $\delta = \pm 16,88\%$ , przy czym zmierzone wartości modułu  $R_{z,obs}$  zawierają się w przedziale  $\langle 28,01 \div 1007,52 \rangle$ .



#### **4. Badania reaktywności mączki kamienia wapiennego w zależności od średniej średnicy ziarna $d_{32}$**

Reaktywność jest jednym z najistotniejszych parametrów kinetycznych sorbentu. Parametr ten w procesie odsiarczania spalin rzutuje na przebieg procesu absorpcji z reakcją chemiczną, a także na rzeczywiste relacje prowadzenia tego procesu tj. ustalenia optymalnego stężenia sorbentu w zawiesinie, ustalenia optymalnego stosunku strumieni zawiesiny i gazu oraz niezbędnej wielkości strumienia recyrkulującego w absorberze.

Do przeprowadzenia badań reaktywności węglanu wapnia wymagana jest ilość odpowiadająca 40 mmol reaktywnego składnika. Techniczny sorbent stanowi mieszaninę składników mineralnych, toteż w celu obliczenia wymaganej do testu ilości kamienia wapiennego konieczna jest znajomość jego składu chemicznego, na podstawie którego obliczano wymaganą ilość kamienia suchego wapiennego wynoszącą 4,169 g.

Reaktywność zawiesiny kamienia wapiennego wyznaczano poprzez miareczkowanie próbki rozdrobnionego kamienia wapiennego zawierającej 40 mmol reaktywnego składnika, w obecności kwasu siarkowego. Ilość przereagowanego kwasu przy stabilizowanej wartości  $\text{pH} = 5,5$  przekładała się na wartość konwersji kamienia wapiennego, którą obliczano ze wzoru:

$$\alpha_{60} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot V_{\text{CaCO}_3} \cdot 100}{m_p} \quad (7)$$

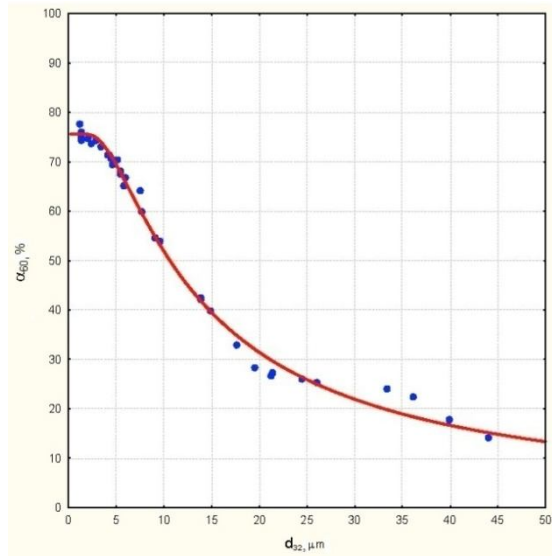
gdzie:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – objętość 1 molowego kwasu siarkowego VI, [ml],  
 $M_{\text{CaCO}_3} = 100,09$  mg/mmol – masa molowa węglanu wapnia,  
 $m_p$  – odważona próbka kamienia wapiennego [mg].

Temperatura reakcyjnego roztworu była stabilizowana na poziomie  $55^\circ\text{C}$ , przy intensywnym mieszaniu. Całkowity czas procesu  $\theta$  wynosił 60 minut. Warunki prowadzenia procesu, tj.:  $\text{pH} = 5,5$  oraz  $t = 55^\circ\text{C}$ , wynikają z konieczności odzwierciedlenia warunków przemysłowego procesu odsiarczania spalin.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono wpływ rozmiaru cząstki sorbentu na jego reaktywność – rys. 6. Wyniki badań opracowano w postaci matematycznej zależności (8). Błąd względny równania (8) wynosi  $\delta = \pm 3,51\%$ .

$$\alpha_{60} = 75,65[1 - \exp(-14,934 \cdot d_{32}^{-1,11})] \quad (8)$$



**Rys. 6.** Wpływ średnicy  $d_{32}$  sorbentu na stopień konwersji  $\alpha_{60}$

**Fig. 6.** Influence of sorbent diameter  $d_{32}$  on conversion level  $\alpha_{60}$

#### 4. Podsumowanie

W trakcie badań uzyskano rozdrobnienie kamienia wapiennego wynoszące  $d_{032}/d_{32} = 44,08/1,26 = 35$ , w wyniku czego uzyskano 5,5-krotny wzrost reaktywności suspensji kamienia wapiennego.

Przeprowadzone badania potwierdzają wzrost reaktywności kamienia wapiennego wraz ze zmniejszającą się średnicą ziarna. Dzięki wzrostowi reaktywności sorbentu możliwe będzie zmniejszenie gęstości zraszania oraz krotności cyrkulacji zawiesiny w absorberze, a co za tym idzie, możliwe jest wyłączenie jednej z pomp cyrkulacyjnych. W instalacjach odsiarczania spalin, o wydajności  $2100000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , moc silnika pojedynczej pompy, o wydajności  $9050 \text{ m}^3/\text{h}$  wynosi  $1200 \text{ kW}$  natomiast średnie zużycie sorbentu w takiej instalacji, przypadające na 1 absorber wynosi ok.  $14400 \text{ kg/h}$ . Moc potrzebna na rozdrobnienie wymaganej ilości sorbentu do średnicy  $d_{32}=1,26 \text{ }\mu\text{m}$  (około 35-krotne rozdrobnienie) wynosi około  $300 \text{ kW}$ . Zmodyfikowanie węzła przygotowania zawiesiny sorbentu wg rys. 1, przez zastosowanie hybrydowego mieszalnika rozdrabniającego z acentrycznymi mieszadłami, rys. 3, jako węzła mikronizacji po układzie młynów kulowych i hydrocyklonów, obniżyłoby zużycie energii o:  $1200 \text{ kW} - 300 \text{ kW} = 900 \text{ kW}$ . W skali rocznej oznacza to oszczędność ok.  $2500 \text{ Mg}$  standardowego węgla energetycznego ( $Q_w=21000 \text{ kJ/kg}$ ) o wartości rynkowej ok.  $500 \text{ tys. zł}$ , a także oszczędność w zakresie bieżących kosztów eksploatacyjnych pomp.

## Wykaz ważniejszych oznaczeń

- $Rz = k/(d_t^2 \cdot n_t^3 \cdot \rho)$  – liczba charakteryzująca proces rozdrabniania  
– *number characterizing grinding process*
- $Re = (n \cdot d^2 \cdot \rho)/\eta$  – liczba Reynoldsa mieszania  
– *Reynolds number of mixing*
- $Fr = (d \cdot n^2)/g$  – liczba Froude'a mieszania  
– *Froude number of mixing*
- $g$  m<sup>2</sup>/s – przyspieszenie siły ciężkości  
– *acceleration of gravity force*
- $n_t$  1/s – prędkość obrotowa tarczy  
– *disc rotary speed*
- $\rho$  kg/m<sup>3</sup> – gęstość  
– *density*
- $\eta$  Pa·s – dynamiczny współczynnik lepkości  
– *dynamic coefficient of viscosity*

## Literatura

1. **Koch R., Noworyta A.:** *Procesy mechaniczne w inżynierii chemicznej*. WNT, Warszawa, 1992.
2. **Stręk F.:** *Mieszanie i mieszalniki*. WNT, Warszawa 1971.
3. **Heim A.:** *Młyny perelkowe – przegląd prac naukowo-badawczych wykonanych w Politechnice Łódzkiej*. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, nr 730, 1995.
4. **Hehlmann J., Adamek R.:** *Dyspergowanie pigmentów w dissolverach*. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, nr 2, 1999.
5. **Adamek R.:** *Badania procesu rozdrabniania cząstek pigment w mieszalniku z mieszadłem dyskowym*. Rozprawa doktorska, Gliwice, 2001.
6. **Pampuch R., Haberko K., Kordek M.:** *Nauka o procesach ceramicznych*. PWN, Warszawa, 1992.
7. **Mende S.:** *Zerkleinerung, Dispergierung und Stabilisierung im Nanometrbereich*. Nano-Symposium, Gliwice, 2005.
8. **BYK Chemie:** *Wetting and Dispersing Additives*, Wesel, 1999.
9. **Hehlmann J., Jodkowski M.:** *Sposób i urządzenie do mokrego rozdrabniania aglomeratów*. zgłoszenie patentowe P338962.
10. **Hehlmann J., Jodkowski M.:** *Rozdrabnianie pigmentu w mieszalniku z acentrycznymi mieszadłami*. Chemik, 25, 975-980, 2004.
11. **Hehlmann J., Jodkowski M.:** *A study on the initiation conditions of wet grinding process of grain materials, carried on by means of hybrid mixer*. Polish Journal of Chemical Technology, 8, 1, 19-26, 2006.

## Research on Lime Stone Wet Grinding Process and Influence of Grinding on Efficiency of Desulfurization Process

### Abstract

One of the interesting areas of uses wet grinding process are reactions with solid sorbent, e.g. as in case of wet process flue gas desulfurization where grinding level influence on sorbent reactivity. The results of researches of wet grinding process and influence of grinding level of lime stone on its reactivity in wet desulfurization process have been introduced in the article. The researches of wet grinding process in hybrid mixer with two eccentric agitators: disc and hybrid paddle agitator have been carried on.

Both of equations of energy transmission coefficient and of elementary work of wet grinding process of lime stone in mixer with two eccentric agitators which the best describes according to Kick's assumptions with constant  $C_K=6175,87 \text{ m}^2/\text{s}^2$  have been developed (1). Whereas the process of wet grinding has been described by equation which enable qualifying the indispensable time of wet grinding for set grinding level:

$$\theta_i = \frac{C_K \cdot m}{d_{32z}^* \cdot F \cdot k_i} \cdot \ln \frac{d_{32(i+1)}(d_{32i} - d_{32z}^*)}{d_{32i}(d_{32(i+1)} - d_{32z}^*)}$$

The energy transmission coefficient can be determinate from criterion equation:

$$Rz = Re_t^{0,021} Fr_t^{-0,874} \left(\frac{D}{d_t}\right)^{2,937} \left(\frac{d_{32}}{d_t}\right)^{-0,660} \left(\frac{i}{i_0}\right)^{0,686}$$

Size reductions amount of  $d_{032}/d_{32}=44,08/1,26=35$  bring about 5,5 times growth of lime stone suspension reactivity have been obtained during research. Thanks to growth of sorbent reactivity the decrease of thickness of spraying as well as circulation ratio of suspension in absorber in typical installation of desulfurization with capacity of  $2100000 \text{ Nm}^3/\text{h}$  is possibility to get. Such situation gives an opportunity to disconnect one of the circulation pump which allowed to save about 900kW energy and in the year about 2500 t of standard energetic carbon.