

Bogusław Mieczysławski

BADANIA NAD DOBREM SPOSOBÓW OZNACZANIA  
SKŁADU CHEMICZNEGO GAZÓW PIECOWYCH  
W CEMENTOWNI "KUJAWY" W BIELAWACH

Zestawy do poboru prób gazów przemysłowych wyposażone są w filtr do wychwytywania pyłu /1,2/. Filtr jest zbiornikiem wypełnionym watą szklaną. Czasami zostaje on eliminowany z zestawu do poboru prób, jednak pod warunkiem, że pomiar prowadzi się przy sprawnie działającym urządzeniu odpylającym.

Wskutek pobierania gazu do analizy grubsze frakcje pyłu są zatrzymywane na filtrze, natomiast najdrobniejsze mogą osadzać się wewnątrz sondy lub przechodzić do płuczek. Pył osadzony na filtrze i w sondzie nie zawsze jest obojętny dla oznaczanych w gazach tlenków siarki i mgły  $H_2SO_4$ . Związki te mogą reagować ze składnikami alkalicznymi zawartymi w pyłe.

W rozpatrywanym układzie technologicznym pył może zawierać niewielkie ilości popiołu pochodzące ze spalania oleju opałowego, w którym znajdują się tlenowe związki wanadu, tzn. katalizatory utleniania  $SO_2$  do  $SO_3$ . Reakcja ta może być także katalizowana przez obecne w pyłe związki  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  i  $MgO$ .

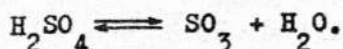
W czasie poboru prób na drodze od punktu poboru do płuczki następuje prawie zawsze kondensacja zawartej w gazach pary wodnej i  $SO_3$ . W zależności od ilości obecnego w gazach  $SO_3$  roztwór ten posiada bardziej lub mniej kwaśny odczyn. Powstający kondensat jest w kontakcie z zawartym w gazach  $SO_2$  i może go rozpuszczać. Stopień pochłaniania  $SO_2$  przez wykropliny uzależniony jest od pH roztworu. Jeżeli teraz drobny pył nie zatrzymany w filtrze zawiera składniki alkaliczne, to będą one reagować z kondensatem i obniżyć jego kwasowość, co z kolei będzie zwiększać zdolność rozpuszczania się  $SO_2$ . Tak więc kondensacja pary wodnej będzie również wpływać na oznaczanie niższych wartości

stężeń związków siarki w porównaniu z ich faktycznym występowaniem w analizowanych gazach.

W tym miejscu należy zaznaczyć, że do analizy pobiera się w zasadzie tylko  $H_2SO_4$  obok śladowych ilości  $SO_3$ . Zostało stwierdzone /3/, że w wyniku zmieszania się strumieni gazowych  $SO_3$  i pary wodnej w ilości równej sobie, reakcja tworzenia się  $H_2SO_4$  przebiega w ciągu  $3 \cdot 10^{-4}$  s wg równania



Zawarty w mieszaninie gazowej  $H_2SO_4$  ulega częściowo rozkładowi na  $SO_3$  i  $H_2O$  wg reakcji /4,5/



Stopień rozkładu  $H_2SO_4$  określa stała równowagi

$$K_p = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{SO_3}}{p_{H_2SO_4}}$$

gdzie:

$p_{H_2O}$  - ciśnienie cząstkowe pary wodnej w stanie równowagi,

$p_{SO_3}$  - ciśnienie cząstkowe  $SO_3$  w stanie równowagi,

$p_{H_2SO_4}$  - ciśnienie cząstkowe  $H_2SO_4$  w stanie równowagi.

Zależność stałej równowagi -  $K_p$  - od temperatury przedstawia równanie /4,5/

$$\lg K_p = 5,881 - \frac{500}{T} + 1,75 \lg T - 5,7 \cdot 10^{-4} T,$$

w tym  $T$  - temperatura w stopniach Kelwina.

Z powyższego równania wynika, że im niższa jest temperatura gazu, tym mniejsza jest wartość  $K_p$ , co oznacza, że stopień rozkła-

du  $H_2SO_4$  na  $SO_3$  i  $H_2O$  jest znikomy. Rozpatrywany przypadek ma miejsce wtedy, gdy pobierany z przewodu do analizy gaz ulega ochłodzeniu w momencie przechodzenia jego zawartości przez układ pomiarowy.

Za podstawę w wyborze metod oznaczania poszczególnych składników w gazach piecowych powstałych podczas wypalania klinieru w cementowni "Kujawy" w Bielawach przyjęto skład chemiczny gazów powstałych ze spalania oleju opałowego oraz skład gazów wytworzonych w niektórych strefach cieplnych pieca podczas przemian fizykochemicznych zachodzących we wsadzie pieca.

Ze spalania oleju opałowego otrzymuje się gazy zawierające głównie  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  i mgły  $H_2SO_4$  oraz w mniejszych ilościach  $CO$  i  $H_2$ . Natomiast gazy wytworzone w strefie suszenia, podgrzewania, kalcynacji i spiekania składają się przede wszystkim z pary wodnej i  $CO_2$  oraz z niewielkich ilości  $SO_2$ ,  $SO_3$  i mgły  $H_2SO_4$ . W praktyce proces spalania odbywa się zawsze z pewnym nadmiarem powietrza, dlatego gazy piecowe oprócz wyżej wymienionych związków będą zawierały tlen.

Z tych względów skład chemiczny gazów piecowych postanowiono analizować następującymi sposobami:

- zawartość  $CO_2$ ,  $CO$  i  $O_2$  aparatem Orsata i analizatorem spalin,
- zawartość  $SO_2$  metodą jonometryczną, West Gaeke'a 3% roztworem  $H_2O_2$  obok sumy  $SO_3$  i mgły  $H_2SO_4$ .

W trakcie oznaczania  $SO_2$  metodą jonometryczną i za pomocą 3% roztworu  $H_2O_2$  obecny w gazach reduktor, tj. tlenek węgla może przeszkadzać w uzyskiwaniu obiektywnych wyników na rzecz  $SO_2$  /1,6/. Dlatego w celu ustalenia, czy i w jakim stopniu tlenek węgla na wpływ na pomiary stężeń  $SO_2$  metodą jonometryczną i przy użyciu roztworu wody utlenionej, zdecydowano prowadzić jednocześnie oznaczanie  $SO_2$  metodą West Gaeke'a niewrażliwą na działanie tlenku węgla. Opis sposobu oznaczania  $SO_2$  tą metodą w powietrzu atmosferycznym podaje Paluch i Szynoradzki /7/.

Metoda jonometryczna pomimo swej prostoty i szybkości wykonania ma szereg wad, tzn. w czasie oznaczania  $\text{SO}_2$  oprócz tlenu węgla mogą przeszkadzać takie reduktory, jak  $\text{H}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  oraz utleniacze, tj.  $\text{NO}$  i  $\text{NO}_2$ , powodując przesunięcie równowagi reakcji w stronę powstawania  $\text{J}_2$  /1,6/. Ponadto daje ona zaniżone wyniki w przypadku obecności w gazach niewielkich ilości  $\text{SO}_2$  /8/.

Zawartość tlenków siarki, mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i tlenu węgla analizowano raz na dwa tygodnie w ciągu IV kwartału 1973, I, II i III kwartału 1974, otrzymując następujące średnie roczne wyniki:

Stężenie CO oznaczone aparatem Orsata i analizatorem spalin % obj.	Stężenie $\text{SO}_2$ oznaczone met. jonometryczną $\text{g/Nm}^3$	Stężenie $\text{SO}_2$ oznaczone met. West Gaeke'a $\text{g/Nm}^3$	Stężenie $\text{SO}_2$ oznaczone w 3% roztworze $\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{g/Nm}^3$	Stężenie $\text{SO}_3$ i mgły $\text{H}_2\text{SO}_4$ oznaczone w 80% roztworze alkoholu izopropylowego $\text{g/Nm}^3$
0,4	1,88	2,17	2,19	1,07

Przeprowadzone wymienionymi metodami analizy zawartości  $\text{SO}_2$  w gazach wykazują, że najbardziej zbliżone do siebie wyniki daje metoda West Gaeke'a oraz analizowanie stężeń  $\text{SO}_2$  w 3% roztworze wody utlenionej podczas jednoczesnego oznaczania  $\text{SO}_3$  i mgły  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w 80% roztworze alkoholu izopropylowego. Metoda jonometryczna daje niższe wartości aniżeli dwie pozostałe. Może to wynikać z obecności w gazach piecowych pewnych ilości CO, który zaniża pomiary na rzecz  $\text{SO}_2$ . Nie notowano natomiast ujemnego oddziaływania CO podczas absorpcyjnego badania  $\text{SO}_2$  w 3% roztworze  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

B i b l i o g r a f i a

- [1] Praca zbiorowa, Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, t. III, Analiza produktów nieorganicznych, PWT Warszawa, 1955.
- [2] Juda J., Zwalczania zapyłania, Wyd. Związkowe, Warszawa 1962.
- [3] Amelin A.G., Powstawanie mgły przez kondensację pary, WNT Warszawa, 1968.
- [4] Malin K.M., Technologia kwasu siarkowego, PWT Warszawa, 1953.
- [5] Poradnik kwasu siarkowego, PWT Warszawa, 1956.
- [6] Waszak S., Wacławik J., Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, t. II, Analiza gazów, PWT Warszawa, 1955.
- [7] Paluch J., Szynoradzki Z., Metodyka pomiarów zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego, II Metody oznaczania  $SO_2$ , PAN, Wrocław, Warszawa, Kraków, 1969.
- [8] Czakis-Sulikowska M., Chemia analityczna, 7, 545, 1962.