

MAKSYMILIAN KRANZ

UAM Poznań

BOGUSŁAW MIECZYŚLAWSKI

WSP Bydgoszcz

BADANIA NAD USUWANIEM GAZOWEGO SO_2 Z MIESZANINY AZOTU I DWUTLENKU WĘGLA

I. Część teoretyczna

Głównym źródłem energetycznym niesłychanie intensywnie rozwijającego się przemysłu krajowego są paliwa stałe /węgiel kamienny i brunatny/ i ciekłe /oleje opałowe/, zawierające dość znaczne ilości siarki.

Siarka zawarta w paliwie przechodzi przy spalaniu głównie w dwutlenek i w mniejszym stopniu w trójtlenek siarki i w tej postaci emitowana jest do atmosfery, powodując dewastację naturalnego środowiska człowieka. Działają one również toksycznie na organizmy żywe i poprzez swoją aktywność chemiczną korozyjnie na instalacje przemysłowe. Dwutlenek siarki emitowany jest w dużym rozcieńczeniu, odsiarczaniu muszą więc podlegać duże ilości gazów. Stwarza to więc trudności w opracowywaniu skutecznych metod odsiarczania gazów odlotowych. Na całym świecie traktuje się problemy zmniejszenia emisji dwutlenku i trójtlenku siarki jako priorytetowe, ponieważ straty gospodarcze wywołane ich działaniem są olbrzymie. W Pracowni Syntezy Nieorganicznej Instytutu Chemii UAM w Poznaniu oraz w Zakładzie Wychowania Technicznego WSP w Bydgoszczy prowadzone są od lat badania zmierzające do ograniczenia emisji tych toksycznych gazów do atmosfery [1, 2, 3]. Istnieją pewne możliwości wykorzystania do wiązania dwutlenku siarki węglanów lub tlenków metali, których koszt produkcji jest niewielki. Takim materiałem mogą być kredy naturalne lub strącałe. Polska jako kraj bogaty w wapienie ma duże możliwości ich wykorzystania

do odsiarczania gazów odlotowych.

Najogólniej, metody oczyszczania spalin można sklasyfikować jako metody suche i mokre z odzyskiem lub bez odzysku siarki.

W niniejszych badaniach zastosowano metodę suchą wiązania dwutlenku siarki zachodzącą na drodze adsorpcji fizycznej i chemisorpcji. Metody suche polegają na wstrzykiwaniu związków alkalicznych w formie pyłu w fazie fluidalnej do paleniska. Powstające dodatkowe zapylenie spalin jest usuwane klasycznymi urządzeniami stosowanymi w elektrociepłowniach. Jako surowce pomocnicze wchodzi w rachubę: węgiel wapnia, wapno hydratyzowane, palone lub pokarbidowe. Metody te powodują konieczność składowania i ewentualnie utylizacji dużych mas sorbentów.

Celem badań było:

- a/ ustalenie stopnia wiązania dwutlenku siarki przez mineralne materiały wapienne typu kred i wapieniaków zawierających głównie węgiel wapnia,
- b/ porównanie możliwości pochłaniania dwutlenku siarki przez różne pod względem składu chemicznego kredy oraz przez czysty chemicznie tlenek wapnia,
- c/ ustalenie optymalnych warunków odsiarczania.

Praca ta składa się z dwóch etapów: pierwszy, to analiza chemiczna surowca odsiarczającego; drugi, to badania efektywności wiązania dwutlenku siarki przy pomocy węglików i tlenku wapnia.

Jako odsiarczaczka użyto dwóch różniących się pod względem składu chemicznego i struktury mineralogicznej kred: kredy Kornica oznaczonej w pracy symbolem A oraz kredy Działoszyn oznaczonej symbolem B.

Pierwsza z nich pochodzi z Kornickich Zakładów Kredowych Przemysłu Terenowego Materiałów Budowlanych w Kornicy pow. Łosice woj. warszawskie. Jest to tzw. kreda piszcząca, miękka, dolnojurajska /okres kredowy/. Surowiec składa się głównie z kalcytu, obok którego występują pewne ilości glaukonitu, materiału ilastego, nierozpuszczalnych kokolitów w postaci tzw. mułu kokolitowego, szczątków otwornic i innych drobnych organizmów kopalnych. Barwa kredy w zasadzie biała, przyjmuje

w omawianych złożach odcienie od kremowej do szarej i niebieskawej. Kreda piszcząca jest skałą łatwo ścieralną, charakteryzującą się też podatnością na szlamowanie, dużą przyczepnością i siłą krycia. Zawartość węglanu wapnia wynosi średnio dla złoża Kornickiego 95 %. Kreda Działoszyn, tzw. kamień kredowy eksploatowana jest aktualnie ze złóż w Działoszynie, /woj. łódzkie/. Są to wapienie górno-jurajskie, skaliste, o formacji płytowej. Surowiec ten charakteryzuje się bardzo jasną barwą od białej do żółtawej. Zawartość węglanu wapnia wynosi około 98 %.

Obie kredy zanalizowano na zawartość substancji nierozpuszczalnych w 15 % roztworze kwasu, oznaczono tlenek żelazowy, wapń i magnez oraz siarczany, według ogólnie przyjętych metod analitycznych. Wynik analizy chemicznej kred zestawiono w tabeli nr 1.

Wyniki analizy chemicznej kred

Tabela 1.

Rodzaj oznaczenia		Kreda A			Kreda B		
		próba 1	próba 2	średnia	próba 1	próba 2	średnia
Zawartość części nierozpuszczalnych w HCl	/g/	0,0241	0,0232	0,0238	0,0712	0,0684	0,0698
	/%/	2,41	2,36	2,38	7,12	6,84	6,98
Zawartość Fe ₂ O ₃	/g/	0,0020	0,0019	0,00195	0,0028	0,0031	0,00295
	/%/	0,20	0,19	0,19	0,28	0,31	0,29
Oznaczenie wapnia /ilość CaCO ₃ /	/g/	0,967			0,912		
	/%/	96,7			91,2		
Oznaczenie magnezu		nie wykryto			nie wykryto		
Oznaczenie siarczandw		nie wykryto			nie wykryto		

Omówienie do tabeli nr 1.

Próbki analizowanych kred odważone były w ilości 1 g z dokładnością do 0,0002 g.

Wapń miareczkowano 0,025 m roztworem EDTANa₂.

1 ml 0,025 m EDTANa₂ odpowiada 1,002 mg Ca.

Do miareczkowania przygotowano roztwór w kolbie miarowej w ilości 100 ml z którego pobierano próbki w ilości 5 ml. Miareczkowanie powtarzano tak długo, aż trzy kolejne wyniki nie różniły się między sobą o wielkość większą niż 0,1 ml.

Analizowane kredy jak wynika z tabeli różnią się między sobą dość wyraźnie pod względem zawartości procentowej podstawowych składników.

II. Część badawcza

1.0. Badania efektywności wiązania dwutlenku siarki przez odsiarczacz kredowe

W celu przebadania procesu odsiarczania prowadzono modelową reakcję pochłaniania dwutlenku siarki w warunkach imitujących przemysłowe, na aparacie przedstawionym na rys. 1.

Dokładnie odważoną próbkę odsiarczacza w ilości 1 - 1,65 grama zmieszaną w stosunku 1 : 1 z azbestem, umieszczono w reaktorze pieca rurowego /9/ zaopatrzonego w termoregulator /8/. W celu wytworzenia mieszaniny gazów dwutlenku siarki i dwutlenku węgla o zaprogramowanym stężeniu, umieszczono we wkraplaczu /2/ uprzednio przygotowany roztwór siarczynu sodowego i węglanu sodowego. Mieszaninę tę wkraplano do kolby reakcyjnej /4/ w której znajdował się kwas siarkowy. Szybkość wkraplania regulowana regulatorem przepływu /3/ w ten sposób, aby zawartość wkraplacza przemieściła się do kolby reakcyjnej w przeciągu 30 minut.



Celem imitacji warunków przemysłowych w trakcie trwania reakcji

podawano azot z butli /1/, który jednocześnie spełniał rolę gazu nośnego. Dwutlenek siarki, dwutlenek węgla i azot z kolby reakcyjnej przechodziły przez płuczkę /5/, rotametr /6/ do reaktora /9/. Szybkość podawania gazu kontrolowana rotametrem ok. 10 l/h, co dawało czas kontaktu gazów z odsiarczaczem ok. 1 sek. Gazy po przejściu przez odsiarczacz kierowane były do płuszek /10/, w których znajdowała się ściśle określona ilość mianowanego roztworu jodu.

Po każdorazowym przepływie gazów o danym stężeniu dwutlenku siarki i w danej temperaturze płuczki opróżniono z roztworu jodu, a reaktor z kredy.

W roztworze jodu oznaczono nie związany przez odsiarczacz dwutlenek siarki, a w kredzie zawartość siarczynów.

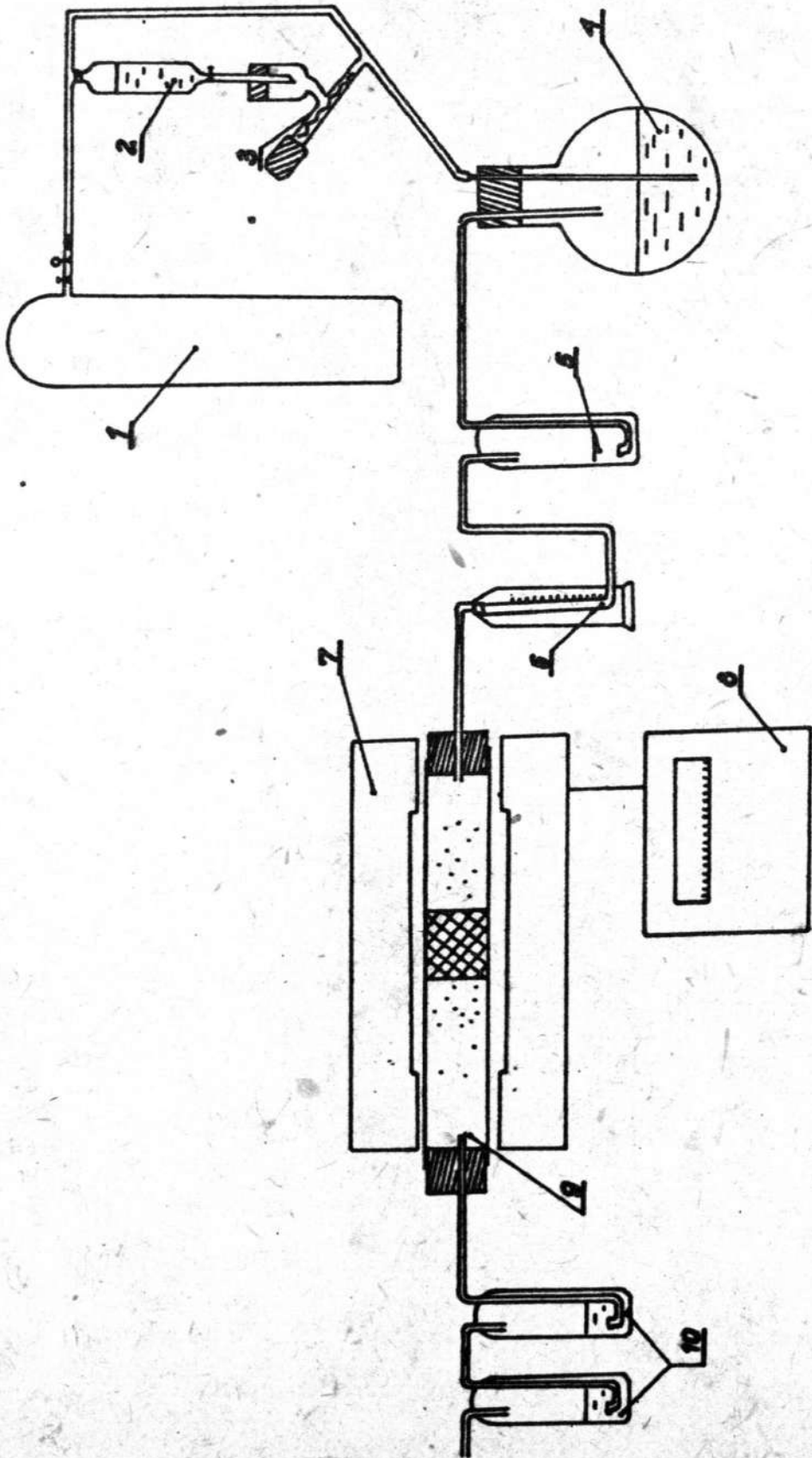
Przez każdą kolejną próbę przepuszczono w ciągu 30 min. mieszaninę gazów zawierającą azot: 10 % obj. dwutlenku węgla oraz od 0,04-0,3 % obj. dwutlenku siarki.

Stosunek ilościowy odsiarczacza do zawartości dwutlenku siarki wiążanego wynosił ok. 100 : 1, czyli brano ok. 100 razy więcej materiału niż by to było teoretycznie potrzebne do całkowitego związania wprowadzonego dwutlenku siarki.

Pochłanianie dwutlenku siarki badano w zakresie temperatur od 500 - 1000°C zmieniając temperaturę co 100°C.

1.1. Wyniki pomiarów

Zmiany stężenia dwutlenku siarki w gazie zawierającym 10 % CO₂ przy czasie kontaktu gazu z poszczególnymi odsiarczaczami 1 sek. zestawiono w tabelach nr 2, 3 i 4 przedstawionych niżej.



Rys.1 Schemat aparatury

Kreda A

Tabela 2

Temp. /°C/	Stężenie SO ₂ w gazie / % obj./			Ilość zatrzymanego SO ₂ /%/	
	pocz.	końc.		I pr.	II pr.
		I pr.	II pr.		
500	0,040	0,008	0,008	80,0	80,0
	0,080	0,007	0,009	91,2	88,7
	0,130	0,014	0,013	89,2	90,0
	0,200	0,027	0,025	86,5	86,5
	0,300	0,056	0,050	81,3	83,3
600	0,040	0,008	0,007	80,0	82,5
	0,080	0,009	0,009	88,7	86,7
	0,130	0,012	0,012	90,7	90,7
	0,200	0,024	0,022	88,0	89,0
	0,300	0,043	0,040	86,3	86,6
700	0,040	0,008	0,006	80,0	35,0
	0,080	0,007	0,008	91,2	90,0
	0,130	0,008	0,008	93,8	93,8
	0,200	0,013	0,012	93,5	94,0
	0,300	0,030	0,027	90,0	91,0
800	0,040	0,003	0,005	92,5	87,5
	0,080	0,005	0,005	93,7	93,7
	0,130	0,010	0,009	92,3	93,0
	0,200	0,014	0,014	93,0	93,0
	0,300	0,027	0,029	91,0	90,3
900	0,040	0,009	0,008	77,5	80,0
	0,080	0,006	0,008	92,5	90,0
	0,130	0,012	0,013	90,7	90,0
	0,200	0,014	0,018	93,0	91,0
	0,300	0,038	0,036	87,3	88,0
1000	0,040	0,010	0,009	75,0	77,5
	0,080	0,018	0,019	77,5	76,5
	0,130	0,022	0,024	83,0	81,5
	0,200	0,029	0,033	85,5	83,5
	0,300	0,061	0,058	79,6	80,6

Kreda B

Tabela 3

T _{gasp.} /°C/	Stężenie SO ₂ w gazie / % obj./			Ilość zatrzymane- go SO ₂ /%/	
	pocz.	końc.		I pr.	II pr.
		I pr.	II pr.		
500	0,040	0,006	0,007	85,0	82,5
	0,080	0,005	0,005	93,7	93,7
	0,130	0,010	0,011	92,3	91,5
	0,200	0,024	0,028	88,0	86,0
	0,300	0,055	0,050	81,7	83,3
600	0,040	0,006	0,006	85,0	85,0
	0,080	0,006	0,007	92,5	93,7
	0,130	0,009	0,010	93,0	92,3
	0,200	0,020	0,022	90,0	89,0
	0,300	0,045	0,042	84,3	86,0
700	0,040	0,005	0,006	87,5	85,0
	0,080	0,006	0,006	92,5	92,5
	0,130	0,008	0,007	93,8	94,6
	0,200	0,015	0,015	92,5	92,5
	0,300	0,031	0,029	89,7	90,3
800	0,040	0,007	0,006	88,5	85,0
	0,080	0,007	0,007	91,2	91,2
	0,130	0,008	0,009	93,8	93,0
	0,200	0,015	0,014	92,5	93,0
	0,300	0,033	0,032	90,0	90,3
900	0,040	0,007	0,007	82,5	82,5
	0,080	0,008	0,007	90,0	91,2
	0,130	0,010	0,011	92,3	91,5
	0,200	0,023	0,020	88,5	90,0
	0,300	0,040	0,036	86,7	88,0
1000	0,040	0,009	0,010	77,5	75,0
	0,080	0,017	0,018	76,7	77,5
	0,130	0,017	0,022	86,9	83,0
	0,200	0,030	0,032	85,0	84,0
	0,300	0,061	0,056	79,7	81,3

CaO

Tabela 4.

Temp. /°C/	Stężenie SO ₂ w gazie /‰ obj./			Ilość zatrzymanego SO ₂ /‰/	
	pocz.	końc.		I pr.	II pr.
		I pr.	II pr.		
500	0,040	0,003	0,005	92,5	67,5
	0,080	0,005	0,004	93,7	95,0
	0,130	0,011	0,014	91,5	91,5
	0,200	0,023	0,026	88,5	87,0
	0,300	0,045	0,040	85,0	88,3
600	0,040	0,006	0,005	85,0	87,5
	0,080	0,007	0,007	91,2	91,2
	0,130	0,012	0,013	90,7	90,0
	0,200	0,016	0,018	92,0	91,0
	0,300	0,020	0,034	90,0	98,7
700	0,040	0,006	0,004	85,0	90,0
	0,080	0,003	0,006	96,2	92,5
	0,130	0,010	0,009	92,3	93,0
	0,200	0,012	0,012	94,0	94,0
	0,300	0,025	0,021	91,7	93,0
800	0,040	0,005	0,004	87,5	90,0
	0,080	0,004	0,004	95,0	95,0
	0,130	0,007	0,009	91,6	93,0
	0,200	0,011	0,0012	94,5	94,0
	0,300	0,027	0,0025	91,0	91,7
900	0,040	0,006	0,006	85,0	85,0
	0,080	0,005	0,006	93,7	92,5
	0,130	0,010	0,009	92,3	93,0
	0,200	0,017	0,019	91,5	90,5
	0,300	0,039	0,034	87,0	87,3
1000	0,040	0,011	0,010	72,5	75,0
	0,080	0,015	0,016	81,2	80,0
	0,130	0,021	0,021	83,8	83,8
	0,200	0,026	0,027	87,0	86,5
	0,300	0,039	0,038	87,0	87,3

Omówienie do tabeli 2, 3 i 4

Dwutlenek siarki nie związany przez odsiarczacz zredukował część jodu znajdującego się w płuczce do J^-



Nadmiar nie zużytego jodu miareczkowano mianowanym roztworem tiosiarczynu sodowego



Z ilości zredukowanego roztworu jodu obliczono ilość, a stąd stężenie objętości dwutlenku siarki, który przeszedł przez reaktor nie związany przez odsiarczacz.

Do każdej próby przygotowywano z dokładnością odważki roztwór siarczynu, a więc ilość dwutlenku siarki powstającego w reakcji z kwasem siarkowym i podawanego na reaktor, była znana.

Różnica stężeń początkowego i oznaczonego końcowego dała wynik efektywności pochłonięcia dwutlenku siarki przez daną próbę.

Próby oznaczenia siarczynów w kredzie po procesie odsiarczania okazały się niemożliwe do przeprowadzenia. Przyczyną trudności stał się azbest, w którym to każda porcja kredy była mieszana w celu zwiększenia jej powierzchni zetknięcia z gazem. Okazało się, że już sam azbest w pewnym stopniu działał redukująco na roztwór jodu.

1.2. Dyskusja i omówienie wyników

Przedstawione w niniejszej pracy badania pozwalają w pewnym stopniu ocenić, jaka jest przydatność materiałów wapiennych w procesie odsiarczenia gazów spalinowych.

Sprawdzeniu poddano dwa gatunki kred technicznych oraz czysty tlenek wapnia.

Najkorzystniejsze wyniki uzyskano dla tlenku wapnia, aczkolwiek efekt pochłaniania SO_2 przez kredy był tylko minimalnie mniejszy.

Biorąc pod uwagę tylko kredy, to mimo że różniły się one znacznie składem chemicznym, nie stwierdzono istotnych różnic w pochłanianiu dwutlenku siarki. Można więc, z tego wnioskować że krzemionka i tlenek żelaza nie miały większego wpływu na wiązanie dwutlenku siarki.

Zauważono, że pewien wpływ na pochłanianie dwutlenku siarki ma temperatura. Maksimum pochłaniania uzyskano w temperaturze 700 - 800°C.

Efekt pochłaniania zmieniał się także w zależności od stężenia dwutlenku siarki przepuszczanego przez odsiarczacz. Przepuszczano gaz o stężeniu od 0,04 - 0,3 % obj. SO₂ i w większości przypadków najlepsze wyniki osiągnięto dla stężenia 0,13 % SO₂.

Uzyskane odsiarczenie rzędu 90 % można uznać za wynik bardzo dobry.

W dalszym etapie należałoby przejść do próby ewentualnego potwierdzenia tych wyników w warunkach przemysłowych instalując aparaturę do odsiarczania w jednej z kotłowni. Próby te będą kontynuowane.

Ze względu na odmienne warunki procesu również obecność tlenu, powietrza, pary wodnej można się spodziewać pewnych różnic w uzyskanych wynikach. Należy się np. liczyć z powstawaniem siarczanu wapnia w toku procesu odsiarczania. Wyniki badań laboratoryjnych wykazują przede wszystkim, że materiały wapienne typu kred, wapniaków, bardzo dobrze nadają się do pochłaniania dwutlenku siarki.

III. Wnioski

Metoda wiązania dwutlenku siarki za pomocą kred ma duże szanse powodzenia, zwłaszcza w małych kotłowniach produkujących energię cieplną, a mających duży udział w zanieczyszczeniu atmosfery. Przynajmniej w chwili obecnej, kiedy problem ochrony środowiska jest sprawą pilną, nie cierpiącą zwłoki, a inne metody albo są zbyt drogie, albo jeszcze niemożliwe do zastosowania. Usuwanie SO₂ z gazów odlotowych drogą adsorpcji wymaga stosowania sorbentów o dużej pojemności, pracujących

przy dużych szybkościach przepływowych gazów odpornych mechanicznie oraz dających się łatwo regenerować. Użyte w niniejszej pracy kredy i tlenek alkaliczny spełniają większość przytoczonych wymagań.

Za stosowaniem tej metody przemawiają względy ekonomiczne w Polsce mamy bowiem duże zasoby taniego surowca kredowego. Z punktu widzenia aparatury metoda ta nie wymaga nowych typów urządzeń.

Należy podjąć jeszcze szersze badania nad udoskonaleniem samego procesu pochłaniania. Trzeba też zastosować pewne zabiegi, które mogłyby zwiększyć stopień odsiarczenia, wpłynąć korzystnie na odniżenie kosztów.

Mankamentem tej metody jest dość duże dodatkowe zapylenie spalin a także konieczność składowania i ewentualnie problem utylizacji dużych mas sorbentów.

Mimo wielu walorów ekonomicznych metoda wiązania dwutlenku siarki za pomocą kredy nie powinna stanowić o rozwiązaniu problemu odsiarczenia gazów. Na szerszą skalę ma ona ograniczone możliwości zastosowania.

Siarka jest zbyt cennym surowcem, aby nie zainteresować się takimi metodami, które umożliwiają jej odzyskanie z gazów spalinowych. W tym kierunku prowadzone są badania na całym świecie.

LITERATURA:

- [1] Kranz M.: Zmiany klimatu w prawobrzeżnym Poznaniu, Kronika Miasta Poznania, XLY, nr 1, 21/1977/
- [2] Mieczysławski B.: Badania nad obiegiem związków siarki powstałych podczas wypału klinkieru cementowego w piecu obrotowym opalanym olejem opałowym, Praca doktorska, Poznań /1976/ Promotor - prof. Dr hab. Maksymilian Kranz
- [3] Kubasiak S.: Próby ograniczenia emisji mgły H_2SO_4 i SO_3 do atmosfery przy produkcji H_2SO_4 metodą kontaktową za pomocą filtrów siatkowych. Praca doktorska, Poznań /1976/, promotor - Prof. Dr hab. Maksymilian Kranz

STUDIES OF THE SO₂ REMOVAL FROM THE N₂ + CO₂ MIXTURE

Summary

The removal of SO₂ from the mixture of CO₂ and N₂ using the grinded domestic chalk / raw material / was investigated on laboratory scale. The deposits of chalk in Poland are very rich, therefore such method may be very advantageous. The results obtained indicate that the industrial process of SO₂ removal from the outlet gases using modified chalk is possible. It is necessary for industrial process to develop the method of sulfur recovery.

ИССЛЕДОВАНИЯ В СВЯЗИ С УСТРАНЕНИЕМ ГАЗОВОГО SO₂ ИЗ
СМЕСИ АЗОТА И ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

Резюме

Исследовано в лабораторных условиях в модельной реакции возможность вязки двуокиси серы, входящей в состав смеси двуокиси углерода и азота как газ-носитель, при помощи измельченного отечественного технического мела, который не был подвергнут никаким технологическим приёмам.

Метод этот обоснован существованием богатых месторождений дешёвого отечественного мела в природе. Полученные результаты предвещают хорошие надежды применения указанного метода в техническом масштабе для обессерования отработанных газов, а особенно после проведения предшествующих определённых модифицированных приёмов используемого мела. Следовало бы также разработать метод рекуперации связанных количеств серы.