

ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM III

REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK

Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru
Ba		Hf	Ta	W	Re	Os
		Rf	Dh	Sc	Fe	

ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM III

REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK



CURSIVA
2012

Recenzent:

Prof. dr hab. Tadeusz Ossowski
Dr hab. Zbigniew Rozwadowski

Wydanie I
2012

Cursiva

<http://www.cursiva.pl>

ISBN 978-83-62108-18-3

Spis treści

Książka adresowa 7

Rozdział 1 11

WYDAJNOŚĆ ASYMLACJI AZOTU NA PRZYKŁADZIE
WYBRANYCH GATUNKÓW ROŚLIN WODNYCH

*Andrzej Rybak, Beata Messyasz, Bogusława Łęska, Marta Pikoś,
Joanna Fabrowska*

Rozdział 2 43

BADANIE SZYBKOŚCI REAKCJI UTLENIANIA SO_2 NA
KATALIZATORZE WYTWORZONYM ZE ZUŻYTYCH
MAS WANADOWYCH W ASPEKCIE ZMNIEJSZENIA
ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA ZWIĄZKAMI SIARKI

*Rafał Motała, Piotr Grzesiak, Marcin Grobela, Tadeusz Hłyń,
Joanna Łukaszyk*

Rozdział 3 69

BADANIE PARAMETRÓW KINETYCZNYCH PROCESU
UTLENIANIA SO_2 NIEZBĘDNYCH DO OPTIMALIZACJI
ROZKŁADU KATALIZATORA I ZMNIEJSZENIA EMISJI ZWIĄZKÓW
SIARKI

*Rafał Motała, Marcin Grobela, Tadeusz Hłyń, Piotr Grzesiak,
Joanna Łukaszyk*

Rozdział 4 **85**

BADANIA WPŁYWU EKSTRAKCJI NA WYMYWANIE FORM ANIONOWYCH W STAŁYM MATERIALE ROŚLINNYM I GLEBOWYM

Rafał Motala, Joanna Łukaszyk, Marcin Grobela, Piotr Grzesiak

Rozdział 5 **101**

WPŁYWFENOKSYKWASÓW SKOMPLEKSOWANYCH METALAMI CIĘŻKIMI NA BEZPIECZEŃSTWO ŻYWNOŚCI

Marcin Grobela, Rafał Motala, Piotr Grzesiak, Joanna Łukaszyk

Rozdział 6 **111**

OPTYMALIZACJA PROCESU TECHNIKĄ SPEŁNIAJĄCĄ WYMAGANIA DYREKTYWY UNIJNEJ IED W ZAKRESIE EMISJI ZWIĄZKÓW SIARKI I OCHRONY ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak, Rafał Motala, Marcin Grobela, Tadeusz Hłyń

Rozdział 7 **145**

BADANIE WPŁYWU PARAMETRÓW PROCESU WYTOPU MIEDZI NA WŁAŚCIWOŚCI KATALIZATORA I STAN ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak, Marcin Grobela, Rafał Motala

Rozdział 8 **177**

BADANIE MOŻLIWOŚCI WIĄZANIA METALI CIĘŻKICH ZA POMOCĄ WYBRANYCH NANOPREPARATÓW SILANOWYCH

Piotr Grzesiak, Joanna Łukaszyk, Rafał Motala, Marcin Grobela, Grzegorz Schroeder, Wioletta Bendzińska-Berus

Rozdział 9 **199**

PROJEKTOWANIE ROZKŁADU KATALIZATORA W APARACIE
KONTAKTOWYM POD KĄTEM ZMNIEJSZENIA EMISJI SO₂

Piotr Grzesiak, Andrzej Józefowicz

Rozdział 10 **213**

WYKORZYSTANIE PŁYNÓW ODPADOWYCH METODY
SOLVAY'A W PROCESIE PRECYPITACJI WĘGLANU WAPNIA

Katarzyna Białowicz, Krzysztof Mazurek

Rozdział 11 **235**

PROCESY HYDROMETALURGICZNE I SEPARACYJNE
W TECHNOLOGII ODZYSKU SKŁADNIKÓW ZUŻYTEGO
KATALIZATORA WANADOWEGO

Krzysztof Mazurek, Katarzyna Białowicz

Rozdział 12 **253**

MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CHROMOWYCH WARSTW
DYFUZYJNYCH I POWŁOK CHROMOWANYCH GALWANICZNIE,
PRZED I PO MODYFIKOWANIU LASEROWYM

Andrzej Młynarczak, Przemysław Borecki, Dariusz Bartkowski

Książka adresowa

Dariusz Bartkowski

Politechnika Poznańska
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. M. Skłodowskiej-Curie 5
60-965 Poznań

Wioletta Bendzińska-Berus

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Katarzyna Białowicz

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

Przemysław Borecki

Politechnika Poznańska
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. M. Skłodowskiej-Curie 5
60-965 Poznań

Joanna Fabrowska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Marcin Grobela

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorka 20
60-318 Poznań

Piotr Grzesiak

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorka 20
60-318 Poznań

Tadeusz Hłyń

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorka 20
60-318 Poznań

Andrzej Józefowicz

ZETO S.A. Poznań
ul. Fredry 8a
60-101 Poznań

Bogusława Łęska

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Joanna Łukaszyk

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorka 20
60-318 Poznań

Krzysztof Mazurek

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Chemii
ul. Gagarina 7
87-100 Toruń

Beata Messyasz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań

Andrzej Młynarczyk

Politechnika Poznańska
Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. M. Skłodowskiej-Curie 5
60-965 Poznań

Rafał Motala

Instytut Ochrony Roślin – PIB
Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska
ul. W. Węgorka 20
60-318 Poznań

Marta Pikosz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań

Andrzej Rybak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Zakład Hydrobiologii
ul. Umultowska 89
61-614 Poznań

Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
ul. Umultowska 89b
61-614 Poznań

Rozdział 1

WYDAJNOŚĆ ASYMLACJI AZOTU NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH GATUNKÓW ROŚLIN WODNYCH

**Andrzej Rybak¹, Beata Messyasz¹, Bogusława Łęska², Marta Pikosz¹,
Joanna Fabrowska²**

¹Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Biologii,
Instytut Biologii Środowiska, Zakład Hydrobiologii, ul. Umultowska 89,
61-614 Poznań

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

WSTĘP

Organizmy autotroficzne żyjące w ekosystemach wodnych, czerpią azot nieorganiczny z azotanów, azotynów i amoniaku. Związki te dostają się do zbiorników wodnych wraz ze sływem powierzchniowym, opadami oraz wodami gruntowymi. Wszystkie formy związków azotu ulegają licznym przemianom biochemicznym zachodzącym w słupie wody. Mowa tu głównie o amonifikacji, nityfikacji oraz denityfikacji częściowej i całkowitej. Jako, że z tymi przemianami wiąże się także zmiana stopnia utlenienia, zajście powyższych reakcji w głównej mierze zależy od stężenia tlenu w wodzie (Lampert i Sommer 2001). Glony z rodzaju błonica (*Ulva*) i gałęzotka (*Cladophora*) większą część swojego cyklu życiowego spędzają blisko powierzchni wody, gdzie przeprowadzają fotosyntezę i intensywnie się namnażają. Wiąże się również z wysokim zapotrzebowaniem na biogeny oraz z silną konkurencją o inne zasoby (jak np. światło) z innymi roślinami wodnymi. Obok węgla, wodoru i tlenu glony i rośliny wodne wymagają do wzrostu i swojego rozwoju dodatkowych elementów (między innymi N, P i mikroelementy). Większość

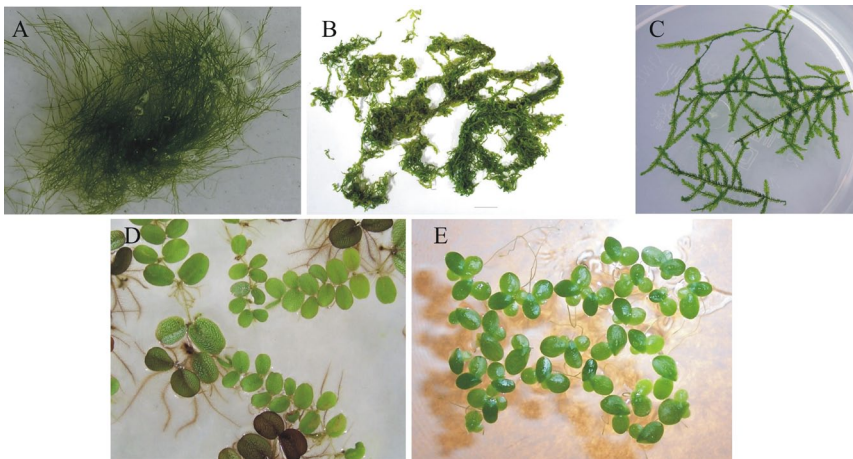
z tych składników jest zwykle obecna w ekosystemie wodnym w odpowiednich ilościach w stosunku do potrzeb organizmów fotosyntetyzujących i nie należy od czynników limitujących wzrost. Jednak zawartości nieorganicznych form azotu i fosforu mogą być na tyle niskie, że powodują limitację wzrostu makroglonów w wodach powierzchniowych. Asymilacja pierwiastków biogennych (N, P) z wody zachodzi dzięki specjalnym, energo-zależnym i powiązanych z błoną komórkową systemom permeazy, których funkcją jest zapewnienie podwyższonego, wewnątrzkomórkowego stężenia tych jonów jako substratów do dalszych szlaków i procesów enzymatycznych (Gumiński 1990).

Stężenie składników odżywczych w plechach glonów może być praktycznie wykorzystywanym wskaźnikiem użyźniania i potencjału eutrofizacyjnego zbiorników wodnych. Reakcją makroglonów na wzbogacenie wody w składniki odżywcze w środowisku, jaki i w pożywkach podczas badań laboratoryjnych jest ich tempo pobierania, wzrost stężenia w komórce i magazynowanie na przykład na poczet dalszego rozwoju (Fong i in. 1998). Akumulacja mineralnych form azotu w plechach zielenic może prowadzić do lokalnego zmniejszenia stężenia azotu w wodzie co umożliwi poprawę jakości wód i skuteczniejszą kontrolę produkcji pierwotnej fitoplanktonu np. w zbiornikach wodnych wykorzystywanych gospodarczo i rekreacyjnie. Porównanie zdolności fizjologicznych makroglonów i roślin wodnych do asymilacji i kumulacji związków biogennych z wody pozwala także określić efektywność wykorzystania ich jako substratu pełniącego rolę biofiltru w zbiornikach wodnych. Z tego też względu badania składu jakościowego i ilościowego kumulowanych w plechach glonów i roślinach pierwiastków biogennych dotyczą populacji rozwijających się zarówno w warunkach naturalnych, jak i hodowlanych. Hodowle porównawcze określają optymalne warunki wzrostu danego organizmu oraz kumulacji przez nie pierwiastków biogennych i substancji mineralnych. Pozwala to na wskazanie poziomu minimalnego, od którego następują oczekiwane zmiany w jakości wody. Dzięki temu stosowana metoda z wykorzystaniem biofiltrów staje się skuteczna i bardziej efektywna.

Celem pracy była ocena zróżnicowania asymilacji azotu przez gatunki reprezentujące różny poziom organizacji, od zielenicy nitkowatej i plechowatej, przez mszak wodny i paproć wodną do przedstawiciela roślin naczyniowych. Próbkę glonów i roślin wodnych hodowano na dwóch pożywkach, zawierających źródło azotu: KNO_3 i NH_4Cl . Weryfikowano dwie założone hipotezy: (i) wraz ze wzrostem poziomu organizacji organizmu rośnie wydajność asymilacji azotu (ii) czas inkubacji w pożywkach glonów i roślin wodnych ma istotny wpływ na ilość azotu organicznego notowaną w ich plechach i tkankach.

OBIEKTY BADAŃ

W celu porównania wydajności asymilacji azotu pomiędzy organizmami roślinnymi żyjącymi w środowisku wodnym zostało wybranych 5 gatunków reprezentujących różne grupy taksonomiczne (ryc. 1): *Cladophora glomerata* Kütz. (gałęzatką kłębiasta – glony nitkowate), *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (Kütz.) M. J. Wynne 2005 (błonica oszczepowata – glony plechowate), *Vesicularia dubyana* Brotherus (mech jawajski – mchy ziemno-wodne), *Salvinia natans* Linnaeus (salwinia pływająca – paprocie wodne) oraz *Lemna minor* L. (rzęsa drobna – rośliny naczyniowe).



Ryc. 1. Wybrane gatunki roślin wykorzystane w badaniach: A – *Cladophora glomerata* Kütz., B – *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (Kütz.) M. J. Wynne, C – *Vesicularia dubyana* Brotherus, D – *Salvinia natans* L., E – *Lemna minor* L. (fot. A. Rybak, 2011).

Cladophora glomerata jest zielenicą nitkowatą o szerokim rozprzestrzenieniu geograficznym. Cechuje się plechami osiadłymi lub wolno unoszącymi się na powierzchni wody. Rozmnaża się za pomocą dwuwiciowych zoospor. Tworzy zróżnicowane formy morfologiczne zależne od warunków środowiskowych, zwłaszcza intensywności przepływu wody (Chudyba 1965, Gestinari i in. 2010). *Cladophora glomerata* występuje u brzegów rzek i jezior, gdzie rośnie najczęściej zanurzona i przytwierdzona do stałego podłoża jakim mogą być skały, kawałki drewna i inne rośliny. Tworzy gęsto rozgałęzione kłębki o rozmiarach do kilkunastu centymetrów długości. Jest związana z siedliskami zeutrofizowanymi, a w wodach szczególnie zanieczyszczonych fosforem tworzy

zakwity. Poniższa systematyka przedstawia przynależność gałęzatkę kłębiastej z rodzaju *Cladophora* do poszczególnych rang taksonomicznych:

KRÓLESTWO: Plantae Haeckel 1866
GROMADA: Chlorophyta A. Pascher 1914
KLASA: Ulvophyceae Mattox K. R. i Stewart K. D. 1978
RZĄD: Cladophorales Haeckel 1894
RODZINA: Cladophoraceae Wille 1884
RODZAJ: *Cladophora* Kützing 1843
GATUNEK: *Cladophora glomerata* (Linnaeus) Kützing 1843

Ulva flexuosa subsp. *pilifera* jest jednoroczną zielenicą plechową, powszechnie występującą w wodach morskich. Jako gatunek euryhalinowy zdolna jest również do rozwoju w ekosystemach słonawych (estuaria) i słodkowodnych (jeziora, stawy i rzeki). Morskie populacje mają plechy do 1 m długie, za młodu są skąpo rozgałęzione lecz z licznymi proliferacjami. Gatunek ten przechodzi regularną izomorficzną przemianę pokoleń. Plechy populacji słodkowodnych osiągają długość od 15 do 41 cm i szerokość od 1 do 4,2 cm (Kowalski 1975, Sitkowska 1999, Rybak i Messyasz 2011). Plechy błonicy oszczepowatej mają formę pustych w środku rurek w zarysie taśmoksztalnych. Gatunki z rodzaju *Ulva* mogą również służyć jako wskaźniki zanieczyszczenia wody oraz środowiska w jakim się znajdują (Łęska i in. 2010, Rybak i in. 2012). Te makroskopowe glony mają również zastosowanie w przemyśle spożywczym (suplement diety), chemicznym, farmaceutycznym, kosmetycznym i włókienniczym, do produkcji różnego rodzaju ekstraktów, kremów, maści, past oraz emulsji (Jabłońska i Czerpak 2008, Król i in. 2010). Klasyfikacja taksonomiczna rodzaju *Ulva* według Hayden'a i in. (2003) przedstawia się w następujący sposób:

KRÓLESTWO: Plantae Haeckel 1866
GROMADA: Chlorophyta A. Pascher 1914
KLASA: Ulvophyceae Mattox K. R. i Stewart K. D. 1978
RZĄD: Ulvales Blackman i Tansley 1902
RODZINA: Ulvaceae (Lamouroux) Rabenhast 1868
RODZAJ: *Ulva* Link 1820 Emend. J. Agardh 1883
GATUNEK: *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (Kützing) M.J.Wynne 2005 (= *Enteromorpha pilifera* Kützing, = *Enteromorpha flexuosa* subsp. *pilifera* (Kützing) Bliding 1963

Vesicularia dubyana jest mchem wodno-ładowym pochodzącym z południowo-wschodniej Azji (Wielkie Wyspy Sundajskie i Filipiny). Siedliskiem właściwym dla tego gatunku są wilgotne brzegi rzek. Mech jawajski nie posiada wysokich wymagań siedliskowych w stosunku do pH (6,0 – 8,0), temperatury (15-30°C), stężenia biogenów, naswietlania i ilości CO₂. Ze względu na łatwość hodowli i szybki przyrost biomasy, mech jawajski jest jednym z najczęściej wykorzystywanych gatunków mchów w akwarystyce słodkowodnej. Gatunek ten przyjmuje różne formy morfologiczne różniące się od siebie stopniem rozgałęzienia, długością łodyżek i gęstością ulistnienia. Łodygi często pokryte są czerwonymi chwytnikami. Wytwarza zarodniki również pod wodą. Mchem tym chętnie odżywiają się ryby roślinożerne, które również składają pomiędzy jego łodyżkami ikrę. Klasyfikacja taksonomiczna tego gatunku mchu kształtuje się następująco:

KRÓLESTWO: Plantae Haekel 1866
 GROMADA: Bryophyta
 KLASA: Bryopsida Rothm.
 RZĄD: Hypnales (M. Fleisch) W. R. Buck i Vitt
 RODZINA: Hypnaceae Schimp.
 RODZAJ: *Vesicularia* (Müll. Hal) Müll. Hal
 GATUNEK: *Vesicularia dubyana* Brotherus 1908

Salvinia natans jest niewielką jednoroczną paprocią wodną spotykaną na całym niżu Polski w rozproszonych stanowiskach. Swobodnie unosi się na powierzchni wód stojących, głównie przy brzegach jezior, stawów, dołów potorfowych i starorzeczy (Podbielkowski i Tomaszewicz 1979). Pojedynczy osobnik posiada w okółku po 2 liście z wierzchu pokryte szczecinkami co nadaje im cechy hydrofobowe; trzeci liść znajduje się pod wodą i jest przekształcony w silnie rozgałęziony pęczek korzeniowy. *Salvinia* pływająca posiada umiarkowane wymagania w stosunku do biogenów, jej optimum temperaturowe mieści się w przedziale 20-28°C, preferuje wody o odczynie od kwaśnego do obojętnego. Paproć ta jest szczególnie wrażliwa na niedobory żelaza, na co reaguje silną chlorozą. *Salvinia* pływająca stosowana jest często w biologicznych oczyszczalniach ścieków typu korzeniowego ze względu na bardzo szybki wzrost w żywnych i stagnujących wodach (Mohan 2006, Zimmels i in. 2009). W klasyfikacji taksonomicznej należy do rodziny Salviniaceae:

KRÓLESTWO: Plantae Haekel 1866
 GROMADA: Pteridophyta

KLASA: Pteridopsida
RZĄD: Salviniáles
RODZINA: Salviniaceae
RODZAJ: *Salvinia*
GATUNEK: *Salvinia natans* (L.) All.

Lemna minor jest rośliną o drobnej budowie (człony pędowe o średnicy 2-3 mm), rosnącą w wodach stojących lub wolno płynących na całym świecie. Posiada od dwóch do trzech kolistych lub odwrotnie jajowatych członów pędowych z jednym korzeniem o długości do 5 cm. Rozmnaża się głównie przez podział, kwiaty pojawiają się rzadko. Roślina ta występuje głównie w wodach o wysokim stężeniu biogenów, pH od 5 do 9 (optimum 6,5 – 7,5) i temperaturze od 6 do 33°C (Leng i in. 1995). W odpowiednich warunkach dla rozwoju tworzy gęste „dywany” zarastające prawie całą powierzchnię zbiorników wodnych. Przed okresem zimowy formuje charakterystyczne wypustki (*turions* – ang.), które następnie opadają na dno, by na wiosnę wraz z ustąpieniem lodów powrócić na powierzchnię. Ze względu na dużą zawartość białka i tłuszczu w członach pędowych, rzęsa drobna stanowi częste źródło pokarmu dla ryb roślinożernych i ptaków wodnych. W związku z szybkim przyrostem jej biomasy, która podwaja się co 1-3 dni (Krzemieniewski i in. 2009) stosowana jest w przydomowych, roślinnych oczyszczalniach ścieków. Klasyfikacja taksonomiczna tego gatunku przedstawia się następująco:

KRÓLESTWO: Plantae Haekel 1866
GROMADA: Angiospermae
KLASA: Monocotyledons
RZĄD: Arales
RODZINA: Lemnaceae
RODZAJ: *Lemna*
GATUNEK: *Lemna minor* L.

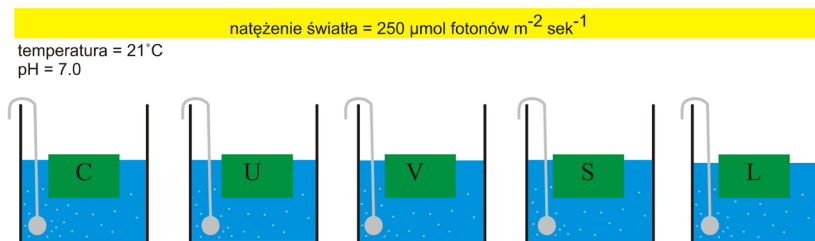
METODY BADAŃ

Do przeprowadzenia badań *ex situ* wykorzystano plechy *Ulva* z Zbiornika Maltańskiego w Poznaniu i *Cladophora* z rzeki Nielba (Wągrowiec, Wielkopolska), a próbki pozostałych roślin wodnych (*Salvinia*, *Vesicularia* i *Lemna*) pochodziły z Ogródu Botanicznego UAM w Poznaniu. Obiekty doświadczalne wraz z próbkami wody zostały przetransportowane w sterylizowanym, zaciemnionym pojemniku do laboratorium Zakładu Hydrobiologii (Wydział Biologii, UAM) w celu uruchomienia hodowli.

Eksperyment został poprzedzony specjalnym przygotowaniem prób – proces aklimatyzacji.

PROCES AKLIMATYZACJI

Próby pobrano z określonych stanowisk w ilości ok. 500 g świeżej masy roślin i 5 l wody, która została później wykorzystana w procesie aklimatyzacji (Gil i in. 2005, Buapet i in. 2008, ryc. 2). W laboratorium glony pobrane ze środowiska przemyto dwukrotnie wodą z siedliska (Buapet i in. 2008, Naldi i Wheeler 2002), która została wcześniej poddana sterylizacji w autoklawie (30 min w 121°C) (Andersen 2005). Natomiast rośliny przekazane z Ogródu Botanicznego, zostały dwukrotnie przepłukane wodą destylowaną. Aklimatyzacja roślin wodnych trwała 24h (Lartigue i Sherman 2005) i była przeprowadzona w szklanym naczyniu z wodą ze stanowiska rozcieńczoną wodą destylowaną (stosunek 1:1), nie zawierającą biogenów (Tyler i in. 2005), przy natężeniu światła $250 \mu\text{mol fotonów m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Vandermeulen i Gordin 1990), w temperaturze 21°C (Parker 1981). Odczyn roztworu aklimatyzacyjnego doprowadzono do poziomu 7,0 przy użyciu 0,1 M NaOH i 0,2 M HCl. Woda za pomocą systemu natleniania ACO-2208 Hailea (0,025 MPa, przepływ: 1500 l/h) została poddana stałej aeracji, w celu zapewnienia równomiernego stężenia w naczyniu aklimatyzacyjnym (Mutiiuvelan i in. 1998, Naldi i Viaroli 2002). Aklimatyzację przeprowadzono w celu zniwelowania początkowego stresu organizmów związanego z transportem, zmianą warunków świetlnych i temperatury oraz dla osiągnięcia stabilizacji biogenów w tkankach i plechach (Lobban i Wynne 1981).

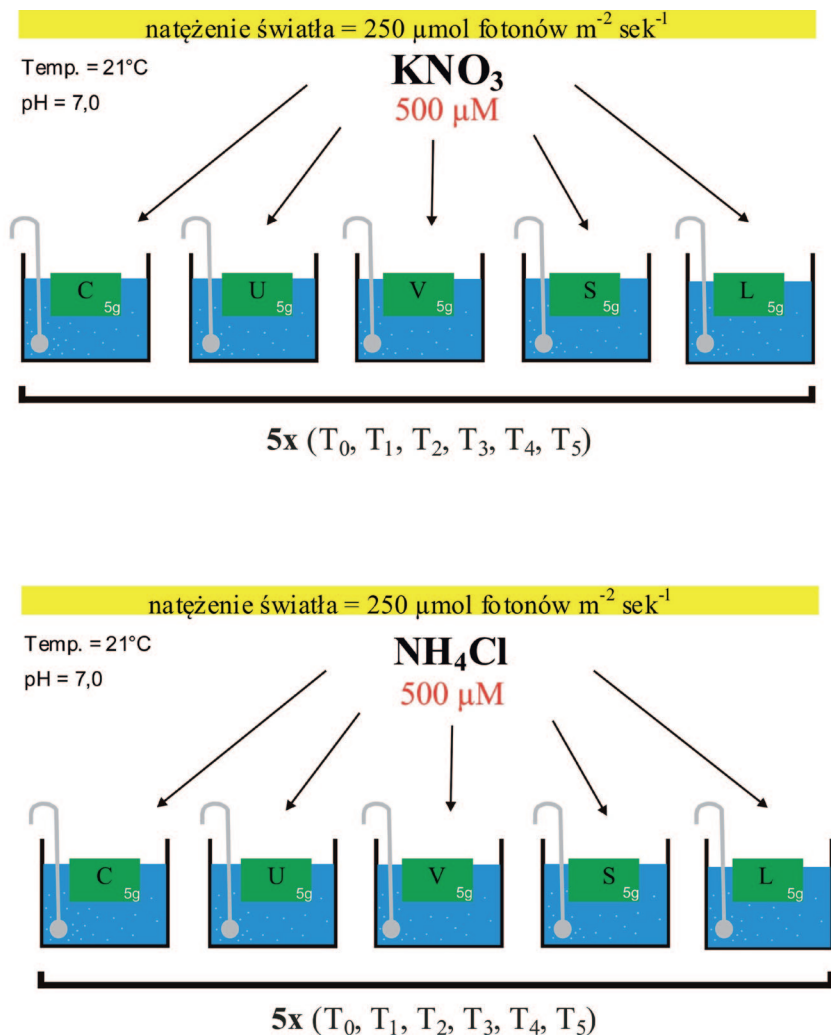


Ryc. 2. Schemat 24 godzinnej aklimatyzacji roślin w wodzie: C – *Cladophora glomerata* Kütz., U – *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (Kütz.) M. J. Wynne, V – *Vesicularia dubyana* Brotherus, S – *Salvinia natans* L., L – *Lemna minor* L.

PROCES HODOWLI

Po aklimatyzacji najlepsze jakościowo osobniki (pozbawione uszkodzeń

mechanicznych, nekroz i chloroz) zostały wybrane do przeprowadzenia właściwego eksperymentu (da Silva Copertino i in. 2009). Konstrukcja zestawu doświadczalnego została przygotowana według „multiple flask method” (Lobban i Wynne 1981, Pedersen i in. 2010). Zestaw składał się z 5 rzędów (pierwszą próbkę wody pobrano w czasie T_0 , kolejne próbki były pobierane co 24 godziny przez 5 dni w układzie: $T_0 - 0h$, $T_1 - 24h$, $T_2 - 48h$, $T_3 - 72h$ i $T_4 - 96h$) po 5 szklanych zlewek (po jednej dla każdego gatunku) o objętości 500 ml. Zlewki zawierały 250 ml pożywki oraz po 5 g świeżej biomasy (ryc. 3). Wykonano dwie serie doświadczeń, w pierwszej rośliny wodne i glony hodowano w pożywce azotanowej – KNO_3 , a w drugiej serii na amonowej – NH_4Cl . Stężenia poszczególnych jonów w obu wariantach pożywki wynosiły po 500 μM L KNO_3 i 500 μM L NH_4Cl . Stężenia te są optymalne dla rozwoju badanych roślin wodnych (Buapet i in. 2008, Naldi i Viaroli 2002, Naldi i Wheeler 2002, Fong i in. 2004). Sterylność hodowli zapewniono dzięki sterylizacji wszelkich naczyń oraz narzędzi, które miały kontakt z pożywką bądź plechami i roślinami. Powietrze pompowane do naczyń hodowlanych przepływało przez filtr mikrobiologiczny (średnica porów 0,45 μm). Warunki świetlne, temperatura, pH oraz ilość doprowadzanego powietrza były stałe podczas trwania eksperymentu, który został przeprowadzony w fitotronie firmy CONVIRON model CMP 6050 (ryc. 4), utrzymującym temperaturę 21°C, 50% wilgotność powietrza i natężenie światła na poziomie 250 μmol fotonów $m^{-2} sek^{-1}$.



Ryc. 3. Schemat procesu hodowli roślin wodnych na pożywkach z KNO_3 i NH_4Cl : C – *Cladophora glomerata* Kütz., U – *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (Kütz.) M. J. Wynne, V – *Vesicularia dubyana* Brotherus, S – *Salvinia natans* L., L – *Lemna minor* L.



Ryc. 4. Pomieszczenie hodowlane – fitotron firmy CONVIRON model CMP 6050 (fot. A. Rybak, 2011).

OZNACZANIE AZOTU ORGANICZNEGO

W celu określenia poziomu asymilacji azotu przez wybrane gatunki roślin próbki poddano kilkugodzinnemu suszeniu, aż do momentu ustabilizowania wagi. Następnie znaną suchą masę utarto na drobny pył w moździerzu. Tak przygotowane próby poddano analizie elementarnej z określeniem udziału azotu organicznego w suchej masie. Badanie zostało wykonane na aparacie Elementar Analyser Vario EL III w Pracowni Analizy Elementarnej w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

WYNIKI

Pomimo, iż do badań wybrano przedstawicieli należących do zielenic nitkowatych, zielenic plechowatych, mchów, paproci, jak i roślin wyższych; zróżnicowanie asymilacji nieorganicznych form azotu pomiędzy różnymi gatunkami było niewielkie. Najniższe wartości azotu wykryto w plechach

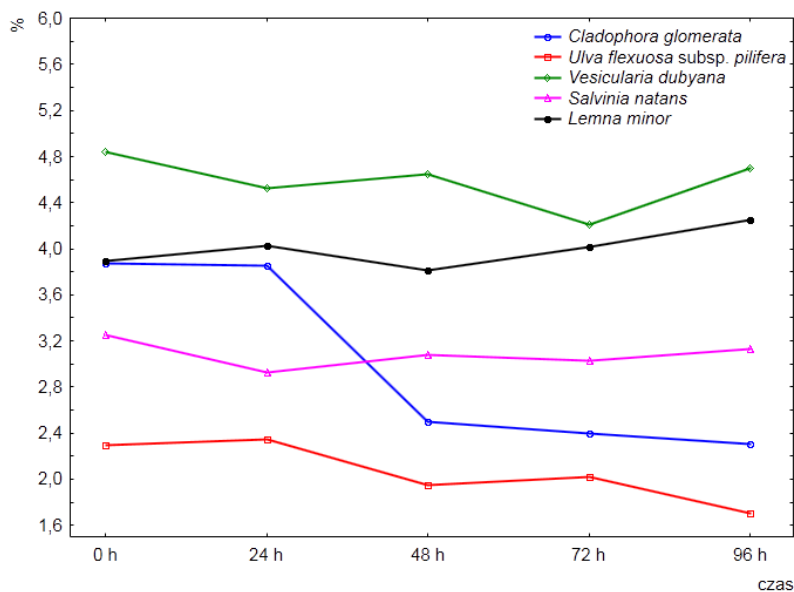
Ulva flexuosa subsp. *pilifera* (1,89% w 100 mg suchej masy), a najwyższe w komórkach mchu wodnego *Vesicularia dubyana* (4,90% w 100 mg suchej masy). Na podstawie średnich wartości wyznaczono szereg poboru azotu ze względu na jego źródło – dla azotanów przedstawiał się w następujący sposób (od największej do najmniejszej): *V. dubyana* > *L. minor* > *S. natans* > *C. glomerata* > *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera*. Z kolei dla azotu amonowego szereg ten wyglądał następująco: *V. dubyana* > *L. minor* > *C. glomerata* > *S. natans* > *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera*. Z zebranych danych wynika, iż rosnący stopień organizacji roślin nie jest związany ze wzrostem poziomu asymilowanego azotu.

Poniżej przedstawiono układ asymilacji azotu przez badane gatunki roślin ze względu na czas ich inkubacji w pożywkach (Tabela 1). Po upływie 24 godzin (T_1) nastąpiła zmiana w szeregu z chlorkiem amonu, a w próbie z azotanem (V) potasu przekształcenie w układzie obserwowano dopiero po 2 dobach (T_2) i po tym czasie struktura V>L>S>C>U była stała.

Tabela 1. Poszczególne szeregi asymilacyjne azotu po upływie 0h, 24h, 48h, 72h i 96h przez C – *Cladophora glomerata* Kütz., U – *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (Kütz.) M. J. Wynne, V – *Vesicularia dubyana* Brothrus, S – *Salvinia natans* L., L – *Lemna minor* L.

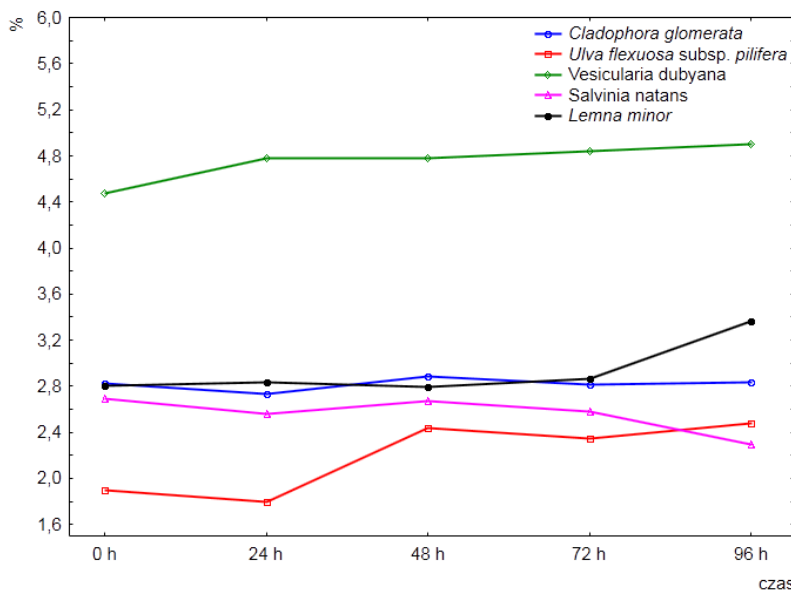
ŹRÓDŁO AZOTU		
czas	KNO ₃	NH ₄ Cl
T ₀ – 0h	V>L>C>S>U	V>C>L>S>U
T ₁ – 24h	V>L>C>S>U	V>L>C>S>U
T ₂ – 48h	V>L>S>C>U	V>C>L>S>U
T ₃ – 72h	V>L>S>C>U	V>L>C>S>U
T ₄ – 96h	V>L>S>C>U	V>L>C>U>S

Dla roślin wodnych takich jak: *Vesicularia dubyana*, *Salvinia natans*, *Lemna minor* i *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* hodowanych na pożywce azotanowej nie występuje liniowy wzrost asymilacji azotu w zależności od czasu inkubacji (ryc. 5). Obserwowano po upływie 24h, że *Salvinia natans* wykazuje niewielki wzrost N w tkankach, a *Lemna minor* po 48h. W przypadku *Cladophora glomerata* zauważono spadek zawartości azotu wraz z upływem czasu inkubacji. Najgwałtowniejszy spadek procentowej zawartości N organicznego, zanotowano podczas drugiej i trzeciej doby inkubacji.



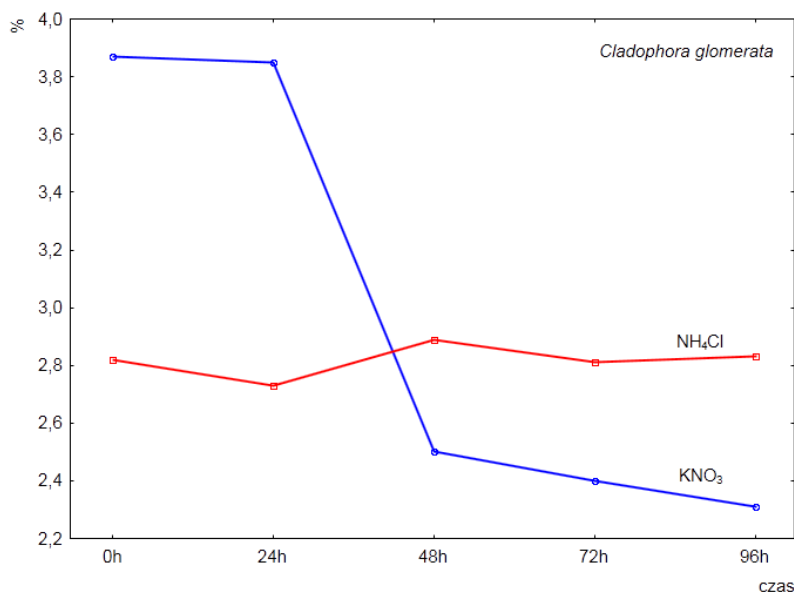
Ryc. 5. Zawartości azotu organicznego w badanych roślinach wodnych i glonach hodowanych na pożywce z azotanem (V) potasu – KNO_3 (śr.% N_{org} / 100 mg s.m.).

W przypadku drugiej serii doświadczalnej prowadzonej na pożywce, której źródło N stanowił chlorek amonu również nie obserwowano wzrostu asymilacji azotu organicznego w zależności od czasu inkubacji roślin (ryc. 6). Niewielki wzrost udziału azotu organicznego w suchej masie wykazuje *Vesicularia dubyana*. Z kolei po 24h zawartość N_{org} wzrasta z 1,89 do 2,44 śr.% N / 100 mg s.m w przypadku *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera*.



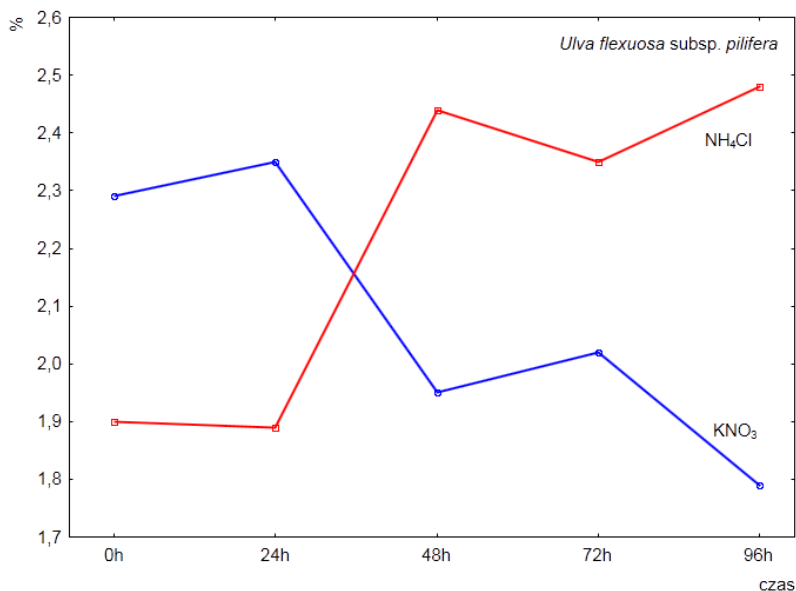
Ryc. 6. Zawartości azotu organicznego w badanych roślinach wodnych i glonach hodowanych na pożywce z chlorkiem amonu – NH_4Cl (śr. % N_{org} / 100 mg s.m.).

Ze względu na brak wyraźnego zróżnicowania w wydajności asymilacji N między gatunkami, zestawiono wyniki analizy dla poszczególnych gatunków z uwzględnieniem różnego źródła azotu. Dla *Cladophora glomerata* po pierwszym dniu prowadzonego eksperymentu spadła wydajność przyswajania jonów NO_3^- , a wzrosła NH_4^+ (ryc. 7). Mimo, iż na początku badań (0h) zdecydowanie większy udział azotu w suchej masie *C. glomerata* był na pożywce z azotanami, to już po upływie 96h udział zmniejszył się ponad 1,5 razy.



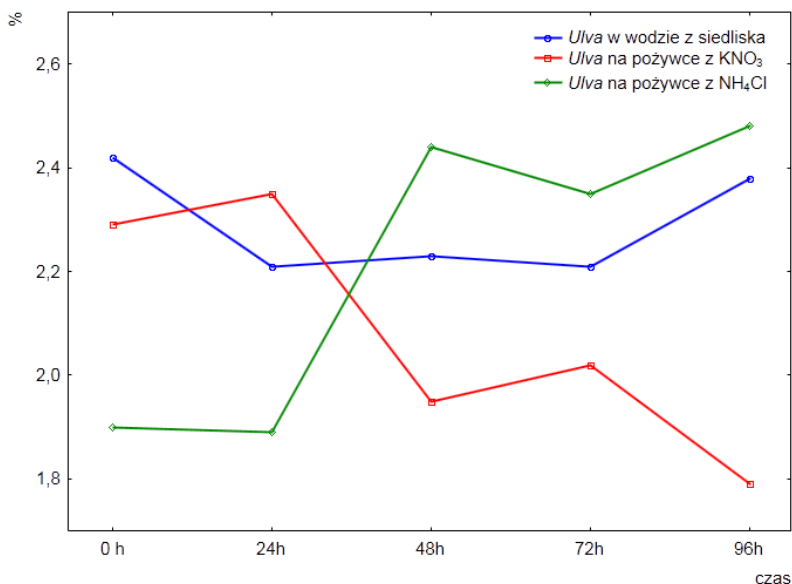
Ryc. 7. Udział azotu organicznego w biomacie *Cladophora glomerata* hodowanej na pożywce azotanowej i amonowej (śr.% N_{org} / 100 mg s.m.).

Wyraźne powiązanie między źródłem azotu (KNO_3 i NH_4Cl), a upływem czasu (0-96h) można zauważyć w przypadku zielenicy z rodzaju *Ulva* (ryc. 8). Od rozpoczęcia do zakończenia eksperymentu zaznaczyła się zmienna fluktuacja w wydajności asymilacji azotanów i azotu amonowego. W pierwszym dniu obserwowano wzrost asymilacji NO_3^- , który w następnych dobach stopniowo spadał (z lekkim wzrostem w 3 dobie inkubacji) do poziomu 1,79 % N / 100 mg s.m. W drugiej serii doświadczalnej, w której źródłem N był chlorek amonu, w pierwszej dobie inkubacji nastąpił spadek udziału NH_4^+ w suchej masie zielenicy. Po upływie 48h zaobserwowano wzrost stężenia azotu amonowego w plechce, a po 72h spadek o 0,09 % N / 100 mg s.m. W piątej dobie inkubacji udział % N wyniósł 2,48 na 100 mg s.m plechy.



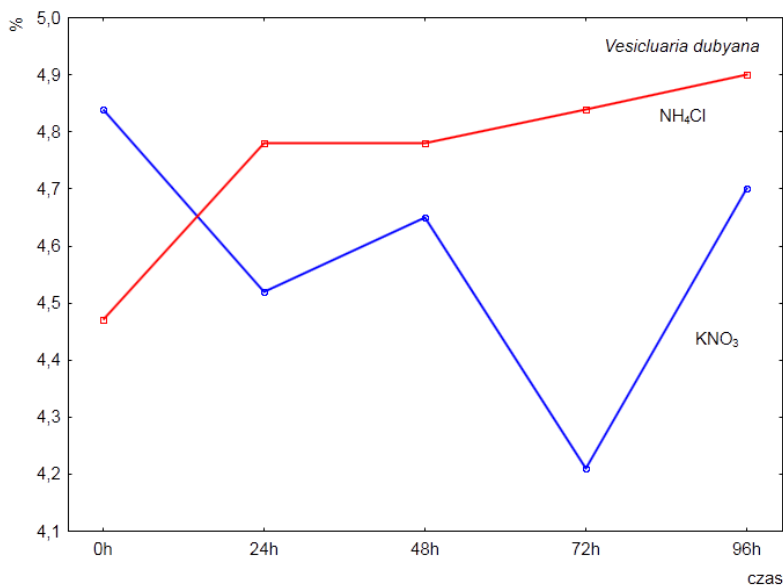
Ryc. 8. Udział azotu organicznego w biomacie *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* hodowanej na pożywce azotanowej i amonowej (śr.% N_{org} / 100 mg s.m.).

W celu porównania wyników badań przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych na pożywkach z KNO_3 i NH_4Cl analizie elementarnej na zawartość procentową azotu organicznego poddano również próbki plech *Ulva* inkubowanych przez 5 dób w wodzie pobranej z siedliska (rzeka Nielba) – średnia zawartości azotu w plesze wynosiła 2,29% N/100 mg s.m (ryc. 9). Procentowa zawartość azotu w plesze inkubowanej na wodzie z siedliska była wyższa niż jego zawartość w plechach hodowanych na obu typach pożywek. Różnice te nie są jednak duże i w przypadku zielenic hodowanych na pożywce amonowej zawartość N w plesze, wyniosła 2,21%, a w przypadku pożywki azotanowej – 2,08%.



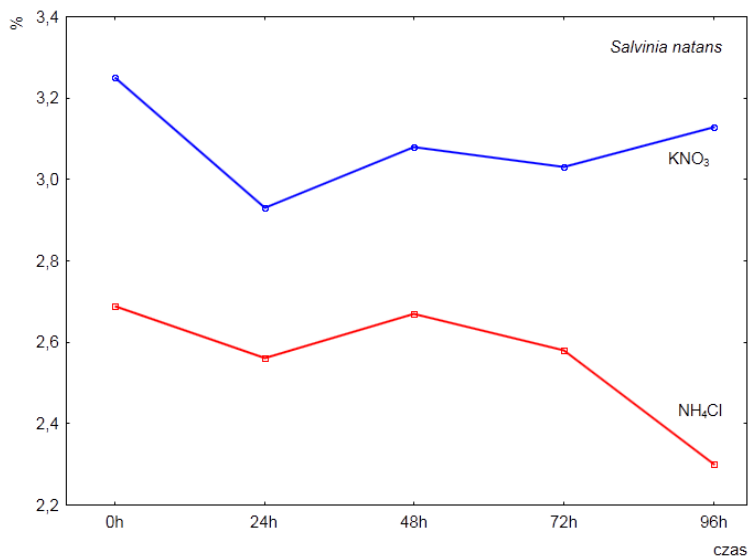
Ryc. 9. Udział azotu organicznego w biomacie *Ulva flexuosa subsp. pilifera* hodowanej na pożywce azotanowej i amonowej (sr.% N_{org} / 100 mg s.m.) oraz w wodzie z siedliska.

W przypadku *Vesicularia dubyana* obserwowano najwyższe wartości azotu organicznego w suchej masie w piątej dobie inkubacji gdzie osiągnęła ona poziom 4,9% (ryc. 10).

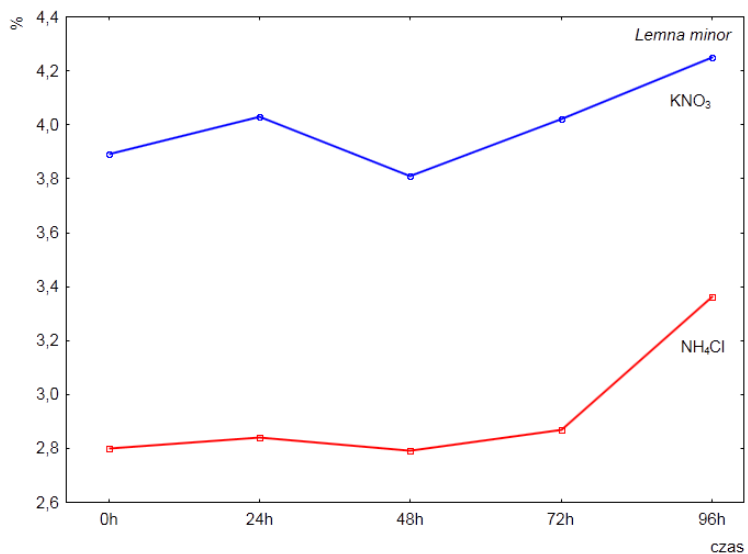


Ryc. 10. Udział azotu organicznego w biomacie *Vesicularia dubyana* hodowanej na pożywce azotanowej i amonowej (sr.% N_{org} / 100 mg s.m.).

Salvinia natans (ryc. 11) i *Lemna minor* (ryc. 12) wydajniej przyswajają jony azotanowe jako źródło azotu niż amonowe. Różnica w udziale azotu w suchej masie *Salvinia natans* pomiędzy badanymi rodzajami pożywek na początku badań wynosi 0,56%, a po 96 godzinach wzrasta do 0,83%, a u *Lemna minor* po 24h różnica ta osiąga nawet 1,19%.



Ryc. 11. Udział azotu organicznego w biomacie *Salvinia natans* hodowanej na pożywce azotanowej i amonowej (śr.% N_{org} / 100 mg s.m.).



Ryc. 12. Udział azotu organicznego w biomacie *Lemna minor* hodowanej na pożywce azotanowej i amonowej (śr.% N_{org} / 100 mg s.m.).

Na podstawie przedstawionych powyżej wyników zawartości azotu w badanych gatunkach glonów i roślin stwierdzono, że rośliny wodne wydajniej asymilują azot niż makroglony. Dla *Lemna minor* i *Salvinia natans* wydajniejszym źródłem azotu jest azotan (V) potasu. Natomiast dla *Vesicularia dubyana* i pozostałych zielenic (*Cladophora glomerata* i *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera*) obserwowano efektywniejszą asymilację azotu z pożywek chlorkowo amonowych.

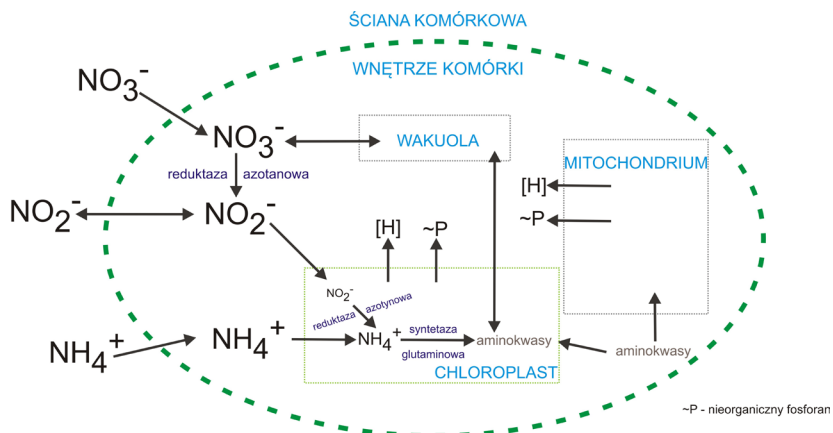
DYSKUSJA

Dotychczasowe badania nad glonami i roślinami wodnymi skupiały się głównie na ich zastosowaniu jako biosorbentów wykazujących zdolność do adsorbowania z otoczenia jonów metali ciężkich (Wang i Chen 2009) i pierwiastków radioaktywnych (Zalewska 2012). Znanym faktem jest, że formy planktonowe glonów przyczyniają się także do oczyszczania zbiorników wodnych z pierwiastków biogenych takich jak azot czy fosfor, które stanowią podstawę do budowy związków organicznych wszystkich istot żywych. Azot występuje w większych ilościach w organizmach żywych aniżeli fosfor i wchodzi w skład m.in.: białek, zasad azotowych i chlorofilu. Fosfor natomiast jest składnikiem m.in.: kwasów nukleinowych, organicznych nośników energii swobodnej (ATP, GTP) i fosfolipidów. Pomimo bardzo ważnej roli jaką azot i fosfor pełnią w organizmach żywych, pierwiastki te w środowiskach wodnych stanowią główny czynnik powodujący eutrofizację wód. Korzystnym rozwiązaniem tego problemu wydaje się być wykorzystanie glonów i roślin wodnych jako filtrów biologicznych, które poprzez intensywne pochłanianie biogenów zapobiegałyby wzrostowi trofi. Istnieją publikacje mówiące o potencjalnym zastosowaniu organizmów wodnych w roli biofiltrów do oczyszczania ścieków z pierwiastków biogenych (Brix i Schierup 1989, Priya i in. 2012).

Glony, podobnie jak rośliny wyższe wykazują zdolność do asymilacji azotu, głównie z dwóch związków nieorganicznych tj. azotanów i soli amonowych (np. KNO_3 , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i NH_4Cl). W literaturze wskazuje się na dużą zmienność optymalnej formy azotu w zależności od gatunku i jego fazy rozwojowej. Brown (1982) sugeruje, iż w wodach o odczynie obojętnym i zasadowym azot z azotanów jest bardziej dostępny dla roślin, natomiast w wodach kwaśnych azot amonowy. Sole amonowe są najlepszym źródłem azotu dla większości roślin wodnych (Feng i in. 2007), nie mniej jednak różnią się one między sobą tolerancją na toksyczność jonu NH_4^+ (Tyłowa i in. 2008). Stężenia składników odżywczych powyżej $1 \mu\text{mol l}^{-1} \text{PO}_4^{-3}$ i $10 \mu\text{mol l}^{-1} \text{NH}_4^+$ nie działają limitująco na wzrost fotosyntetyzujących organizmów w środowisku wodnym, natomiast bardzo małe stężenie tych pierwiastków w wodzie może, ale

nie musi oddziaływać ograniczająco na rozwój roślin (Marshall-Darley 1982). Wpływ ten zależy od współwystępowania innych czynników hamujących rozwój organizmów. Ponadto rozwój wielu gatunków roślin wodnych może być również limitowany przy różnych stężeniach tych samych składników odżywczych. Większość badań nad procesem biofiltracji dotyczy asymilacji przez glony i rośliny wodne zarówno azotu jak i fosforu oraz porównania w wydajności usuwania tych biogenów.

Rośliny wodne i makroglony w procesie asymilacji pobierają sole azotanowe i amonowe z otaczającej je wody potrzebne do biosyntezy niezbędnych związków azotu – głównie aminokwasów (Copertino i in. 2009, ryc. 13).



Ryc. 13. Schemat mechanizmu poboru azotu nieorganicznego przez makroglony (zmieniony za South i Whittick 1987, Yuta 2005, Kennison i in. 2011).

Amoniak uwalniany z związków organicznych lub powstający przez redukcję azotanów i azotynów, a także przez wiązanie wolnego azotu wbudowywany jest pierwotnie w kwas glutaminowy, glutaminę lub alaninę, powodując przyrost suchej masy glonów (Gumiński 1990). Droga asymilacji azotu przez rośliny polega na redukcji jonów azotanowych w komórce. W procesie włączania azotu nieorganicznego do związków organicznych kluczową rolę odgrywa kilka enzymów – reduktaza azotanowa (redukuje NO_3^- do NO_2^-), reduktaza azotynowa (katalizuje NO_2^- do NH_4^+), a synteza aminokwasów zachodzi przy udziale syntetazy glutaminowej i syntetazy glutaminianowej (Buczek i Marciniak 1990, Bielawski 1994). Ze względu na obecność enzymów fotozależnych na przebieg i tempo procesu ma wpływ światło i temperatura (Salisbury i Ross 1998).

Aktywność reduktazy azotanowej, enzymu redukującego NO_3^- do NO_2^- , jest bardzo niska lub wręcz niewykrywalna w komórkach rosnących na pożywkach z NH_4^+ . Zwiększa się ona jednak jeśli hodowla prowadzona jest na pożywkach zawierających NO_3^- jako jedyne źródło azotu. Dlatego aktywność tego enzymu często jest stosowana jako wskaźnik wykorzystania azotanów przez naturalne zbiorowiska makroglonów (Marshall-Darley 1982). Nawiązując do badań Alghamdi (2003) to u *Taxiphylum barbieri* (mech) w obecności NH_4^+ jony NO_3^- nie są wykorzystywane ponieważ działają one jako inhibitory reduktazy azotanowej.

Już od wielu lat rola światła w procesie redukcji azotanowej była przedmiotem licznych badań. Według Brault i Quéquiner (1989) pobór azotanów nie jest zależny od fazy jasnej i ciemnej, ale tempo tego procesu zmniejsza się po pierwszym dniu od rozpoczęcia eksperymentu. Zjawisko to należy tłumaczyć przez początkowe wypełnienie zapotrzebowania komórki na azotany, a po nim następuje faza zmniejszonego wchłaniania tej formy azotu poprzez kontrolę kinetycznej reakcji metabolicznej. Natomiast mech *Fontinalis antipyretica* w ciemności nie może pobierać jonów azotanowych (Schwoerbel i Tillmanns 1974).

Gatunki z rodzaju *Ulva* (w tym *Enteromorpha*) w ekosystemach wodnych szybko pobierają biogeny i wygrywają w konkurencji z roślinami wyższymi (Kautsky 1982). Zwłaszcza gatunki o plechach blaszkokształtnych (np. *Ulva lactuca* L. – sałata morska) pobierają więcej światła i związków biogennych (Hein i in. 1995). W przypadku makroglonów zaobserwowano, że pod wpływem rosnących stężeń azotu amonowego wzrastała biomasa zielenicy *Ulva gigantea* (Brault i Quéquiner 1989). Zakres stężenia N w plechach *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* w trakcie prowadzonych badań na pożywce z KNO_3 wynosił 1,79-2,29% s.m. Z kolei w plechach inkubowanych na pożywce NH_4Cl stężenie N wahało się w zakresie od 1,89 do 2,48% s.m. Poziom ten był bardzo podobny do wyników analiz laboratoryjnych dla *Enteromorpha* sp. z wybrzeża południowej Kalifornii (USA), gdzie wartość azotu organicznego w plesze mieściła się w przedziale od 0,7 do 3,5% s.m. (Fong i in. 1994). Copertino i in. (2009) prowadzili badania nad *Ulva clathrata*, która wykazała wysoką wydajność biofiltracji w stosunku do azotu w formie amonowej, przyczyniając się równocześnie do spadku biomasy fitoplanktonu w wodzie. Jednocześnie zanotowano niską wydajność procesu biofiltracji i mniejszą szybkość reakcji usuwania fosforanów. Podobną zależność uzyskano w badaniach nad gatunkami *Ulva reticulata* i *Ulva lactuca*. Pochłanianie biogenów (w formie NH_4^+ i PO_4^{3-}) przebiegało zgodnie z kinetyką Michaelisa-Menten, co sugeruje, że szybkość usuwania pierwiastków biogennych jest zależna od ich stężenia w wodzie, ale rośnie tylko do pewnego

poziomu stężenia biogenów i biomasy. Wydajność pochłaniania azotu w formie NH_4^+ z zanieczyszczonej wody przez *Ulva reticulata* i *Ulva lactuca* wynosiła odpowiednio 95,8% i 93,5%. Dla porównania wydajność pochłaniania fosforu w formie PO_4^{3-} dla obu gatunków posiadała wartości: 78,6% i 78,3% (Taboada 2009). Z tego powodu badania nad kumulowaniem fosforu przez makroglony są rzadziej prowadzone (Martínez-Aragón i in. 2002) w porównaniu z badaniami nad pochłanianiem azotu. W wielu przypadkach potwierdzono jednak właściwości fosforu jako pierwiastka limitującego wzrost i rozwój organizmów wodnych (Freeman 1986, Planas i in. 1996).

W badaniach nad wpływem azotu i fosforu na wzrost i rozwój zielenicy makroskopowej *Cladophora glomerata* okazało się, że czynności życiowe tej rośliny były limitowane przez niską dostępność fosforu w wodzie, podczas gdy azot nie wykazywał takiego wpływu (Freeman 1986). Pomimo, że glony szybciej i w większych ilościach pochłaniają azot, nie bez znaczenia jest także rola fosforu, którego niedobór może powodować niekorzystne zmiany fizjologiczne w organizmie. Według Gerloffa i Fitzgeralda (1976) udział azotu w komórkach *Cladophora glomerata* z Wielkich Jezior wyniósł między 0,83 a 4,89%, gdzie jednocześnie stwierdzono wzrost poboru jonów amonowych w ciemności. Z kolei wykonane badania nie wykazały tak wysokich wartości dla udziału azotu w suchej masie *C. glomerata* – bowiem maksymalnie wynosił on 3,87% N / 100g s.m.

W badaniach laboratoryjnych stwierdzono, że forma pobieranego azotu nieorganicznego ma wpływ na wzrost i morfologię *Salvinia natans*. Najwyższe tempo wzrostu tego gatunku stwierdzono na pożywce z NH_4^+ , najniższe natomiast z NO_3^- a pośredni współczynnik wzrostu uzyskano w pożywce mieszanej. Określono przy tym, iż tempo poboru jonów NH_4^+ z pożywki przez ten gatunek było do 14 razy wyższe niż jonów NO_3^- . W pożywce zawierającej jedynie formę NO_3^- zaobserwowano wolniejszy wzrost rośliny, pojawienie się krótszych korzeni oraz mniejszych liści z obniżoną zawartością chlorofilu. W przypadku zastosowania w pożywce tylko azotu amonowego i mieszanki obu form N nie zaobserwowano takich symptomów (Jampeetong i Brix 2009b). W testach nad wpływem różnych form azotu na wzrost *Ulva lactuca* uzyskano podobne wyniki. Azot amonowy okazał się być najbardziej preferowaną formą, gdyż najkorzystniej wpływał na szybki przyrost biomasy plech tego gatunku (Ale 2011). Wyniki z przeprowadzonego przez nas eksperymentu zaprzeczają tym danym, ponieważ u *Salvinia natans* stwierdzono o 1,2% azotu więcej w suchej masie na pożywce wzbogaconej o azotany aniżeli jony amonowe. Również rzęsa drobna toleruje bardzo wysokie stężenia azotu amonowego w wodzie (Korner i in. 2001), w przeciwieństwie do gatunków roślin, które już przy niewielkim

stężeniu (0,1 – 0,5 mM NH_4^+) wykazują ostrą chlorozę liści (Britto i Kronzucker 2002). Z analizy wynika, że dla *Lemna minor* wydajniejszym źródłem azotu, przy takich samych stężeniach NO_3^- i NH_4^+ jest azotan (V) potasu. Wśród makroglonów, występują również gatunki, takie jak np. krasnorosty należące do rodzaju *Nemalion*, które dla rozwoju wykorzystują przede wszystkim azotany (Fries 1963). Mchy w zależności od gatunku i warunków siedliskowych jako źródło azotu mogą wykorzystywać zarówno NO_3^- , jak i NH_4^+ , ale tak jak większość roślin najczęściej wykorzystują formę amonową (Schuurkesi i in. 1986).

Rośliny preferując jony amonowe prawdopodobnie pobierając tę formę azotu oszczędzają energię, ponieważ jony NO_3^- przed włączeniem do aminokwasów ulegają najpierw energochłonnej redukcji w komórkach do NH_4^+ (Gumiński 1990, Teichberg i in. 2007, ryc. 13). W ten sposób można wyjaśnić, dlaczego wśród gatunków reprezentujących różny poziom organizacji – makroglony i przedstawiciel mszaków preferują azot amonowy, a rośliny naczyniowe wydajniej pobierają azotany. Różnica ta wynika najprawdopodobniej z faktu, że azot w formie amonowej jest zredukowany, może więc być łatwiej asymilowany i wykorzystany przez glony do produkcji aminokwasów i białek, co z kolei jest widoczne we wzroście komórek i plechy. Z kolei azot w formie azotanowej musi zostać najpierw zredukowany do azotynu, a następnie do amoniaku, który jest najefektywniej wykorzystywany przez rośliny (Ale 2011). Szybsze pochłanianie azotu amonowego przez rośliny jest również uwarunkowane mniejszą ilością energii potrzebnej do konwersji jonów NH_4^+ do aminokwasów i protein (Panigatti i Maine 2002). Ogólna zasada mówi, iż różne gatunki różnią się intensywnością asymilacji NO_3^- i NH_4^+ . Natomiast z powyższych badań wynika, iż asymilacja nieorganicznych form azotu w niewielkim stopniu zależała od gatunku rośliny a uwzględniając mały zakres różnic między nimi układała się w następującej kolejności (i) dla jonów amonowych: *V. dubyana* > *L. minor* > *C. glomerata* > *S. natans* > *U. flexuosa* subsp. *pilifera*, a (ii) dla azotanów: *V. dubyana* > *L. minor* > *S. natans* > *C. glomerata* > *U. flexuosa* subsp. *pilifera*.

W procesie asymilacji azotyliny wykorzystywane są w niewielkim stopniu przez glony i to jedynie przy bardzo niskich stężeniach, przy większych stają się one nawet toksyczne dla organizmów (Marshall-Darley 1982). Zarówno glony, jak i sinice mogą czerpać azot ze związków organicznych, takich jak: mocznik, glutamina, asparagina, kwas moczowy, ksantyna i guanina. Jednakże pobór mocznika może być uniemożliwiony poprzez obecność nieorganicznych form azotu. Powyższe zjawisko obserwowano u zielenicy *Ulva gigantea* (Brault i Quéquiner 1989).

W odpowiedzi na globalny kryzys wodny poszukiwane są coraz nowsze,

bardziej wydajne systemy oczyszczania wód powierzchniowych i ścieków. Istnieje wiele gatunków makroglonów i roślin wodnych, które potencjalnie mogą zostać wykorzystane jako biologiczne filtry do usuwania pierwiastków biogennych z wód. Podjęto już próby zastosowania zielenicy *Ulva* do pochłaniania nadmiaru azotu ze stawów w hodowli ryb (Yokoyama i Ishihi 2010), czy też krewetek (Habaki i in. 2011). Tego typu rozwiązanie pozwala na optymalizację warunków hodowli i zapobiega niekorzystnemu zjawisku eutrofizacji oraz ewentualnej przyduszy ryb. Inny gatunek zielenic *Cladophora glomerata* również sprawdził się w procesie kumulowania azotu i fosforu z zanieczyszczonych wód. W trakcie eksperymentu zanotowano redukcję zawartości N w wodzie o 32%, a P o 62% (Gumbrecht 1993). Niektóre gatunki roślin wodnych także posiadają zdolność do pochłaniania pierwiastków biogennych. Jako przykład można podać gatunek *Lemna minor*, który ze względu na kumulowanie biogenów w formach NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} może być wykorzystany w biomonitoringu ścieków komunalnych, rolniczych, czy też przemysłowych (Radic i in. 2011). Ponadto *L. minor* obniża wskaźnik BZT (biologiczne zapotrzebowanie tlenu) w wodach o ok. 95% (Priya i in. 2012). Fakt ten świadczy o zdolności tego gatunku do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wód. Kolejnym potencjalnym filtrem biologicznym jest roślina *Salvinia natans*. Badania na tej paproci wodnej pokazały, że jest ona odporna na wysokie stężenia azotu w formie amonowej (Jampeetong i Brix 2009 a,b). Wiele gatunków z rodzaju *Salvinia* było badanych pod kątem ich wykorzystania w podczyszczaniu ścieków. Przykładowo, *Salvinia minima* okazała się być efektywna w usuwaniu NH_4^+ w beztlenowych oczyszczalniach ścieków powstających przy produkcji kawy (Olguin i in. 2003), a *Salvinia molesta* – w redukcji azotu całkowitego w ściekach pochodzących z hodowli ryb (Henry-Silva i Camargo 2006).

Zastosowanie glonów i roślin wodnych w roli filtrów biologicznych wydaje się być korzystną alternatywą dla tradycyjnych metod oczyszczania wód i ścieków z pierwiastków biogennych. Organizmy te wykazują przede wszystkim wysoką wydajność procesu biofiltracji, prawdopodobnie ze względu na wysoki stosunek powierzchni do objętości biomasy (Littler i Littler 1980). Dodatkowo np. rodzaj *Ulva* prezentuje dużą efektywność procesu fotosyntezy i pobierania substancji odżywczych połączonych z szybkim wzrostem biomasy (Cohen i Neori 1991, Jiménez del Río i in. 1994). Efektywność usuwania pierwiastków biogennych z wód zależy zarówno od gatunku makroglona i roślin wodnych, rodzaju biogenów, jak i właściwości fizycznych i chemicznych wody (m.in. temperatury, zasolenia) (Reddy 1983, Gersberg i in. 1986). Udowodniono również, że w porównaniu do tradycyjnych sposobów oczyszczania wód, metody bazujące na biofiltrach są bardziej ekonomiczne (Khan i Ahmad 1992,

Reid 1976, Schroeder 1975). Wszystkie wyżej wymienione cechy glonów i roślin wodnych (skuteczność w pochłanianiu biogenów, szybki przyrost biomasy, relatywnie niskie koszty produkcji) sprawiają, że organizmy te mają wysoki potencjał w zakresie procesu biofiltracji i mogą być z powodzeniem wykorzystywane jako efektywne i funkcjonalne filtry biologiczne.

WNIOSKI

1. Do badań wybrano przedstawicieli pięciu różnych grup należących do:
 - zielenic nitkowatych – *Cladophora glomerata*
 - zielenic plechowatych – *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera*
 - mchów – *Vesicularia dubyana*
 - paproci – *Salvinia natans*
 - roślin wyższych – *Lemna minor*
2. Prace laboratoryjne przebiegały w ściśle określonych warunkach, miejscu i czasie.
 - aklimatyzacja
 - hodowla
3. Czas inkubacji glonów i roślin w pożywkach trwał 5 dób:
 - 0h, 24h, 48h, 72h, 96h
4. Źródłem azotu nieorganicznego dla gatunków roślin był:
 - azotan (V) potasu KNO_3
 - chlorek amonu NH_4Cl
5. Zróżnicowanie asymilacji nieorganicznych form azotu (NO_3^- i NH_4^+) pomiędzy różnymi gatunkami było niewielkie. Najwyższą wydajność asymilacji azotu spośród badanych roślin wykazuje mech jawajski – *Vesicularia dubyana*. Zakres różnic między nimi układała się w następującej kolejności:
 - dla jonów amonowych:
 $V. dubyana > L. minor > C. glomerata > S. natans > U. flexuosa$ subsp. *pilifera*
 - dla azotanów:
 $V. dubyana > L. minor > S. natans > C. glomerata > U. flexuosa$ subsp. *pilifera*
6. Zastosowanie makrozielenic z rodzaju *Ulva* i *Cladophora* i niektórych roślin wodnych (*Lemna*, *Salvinia*) jako biofiltru wspomagającego inne zabiegi rekultywacji, prowadzone równoległe na zbiorniku wodnym, otwiera nowe perspektywy dla gospodarki wodnej oraz ich praktycznego wykorzystania.

Badania finansowano z grantu MNiSW nr N N304 013 437 i grantu Dziekana Wydziału Biologii UAM nr GDWB 07/2010. Autorzy dziękują Pani Profesor Justynie Wiland-Szymańskiej z Ogrodu Botanicznego UAM w Poznaniu za udostępnienie roślin wodnych wykorzystanych w niniejszych badaniach.

LITERATURA

1. Ale M.T., Mikkelsen J. D., Meyer A. S. 2011. Differential growth response of *Ulva lactuca* to ammonium and nitrate assimilation. *Journal of Applied Phycology* 23: 345-351.
2. Alghamdi A. A. 2003. The Effect of Inorganic and Organic Nitrogen Sources and Their Combination on Growth and Metabolism of *Vesicularia dubyana*. Ph. D. Dissertation, Michigan Technological University, Houghton, MI, 150 pp.
3. Andersen R.A. 2005. Algal culturing techniques. Elsevier Academic Press, London 31-21: 425-500.
4. Bielawski W. 1994. Izoformy syntetazy glutaminowej w roślinach wyższych. *Wiadomości Botaniczne* 38 (1/2): 67-76.
5. Brault D., Quéquiner B. 1989. Effect of inorganic and organic nitrogen sources on growth of *Ulva gigantea* (Kützinger) Bliding. *Aquaculture – a biotechnology in progress*. European Aquaculture Society, Bredene, Belgium.
6. Britto, D.T., Kronzucker, H.J. 2002. NH_4^+ toxicity in higher plants: a critical review. *J. Plant Physiol.* 159: 567–584.
7. Brix H., Schierup H. H. 1989. The use of aquatic macrophytes in water pollution control. *Ambio*. 18: 101-107.
8. Brown D. H. 1982. Mineral nutrition. In: Smith A. J. E. (ed.). *Bryophyte Ecology*, Chapman & Hall, London, pp. 383-444.
9. Buapet P., Hiranpan R., Ritchie R. J., Prathep A. 2008. Effect of nutrient inputs on growth, chlorophyll, and tissue nutrient concentration of *Ulva reticulata* from a tropical habitat. *Science Asia* 34: 245-252.
10. Buczek J., Marciniak J. 1990. Reduktaza azotanowa i reduktaza azotynowa – kluczowe enzymy asymilacji azotanów w roślinach wyższych. *Wiadomości Botaniczne* 34(1): 19-32.
11. Chudyba H. 1965. *Cladophora glomerata* i glony towarzyszące w rzece Skawie. Rozmieszczenie i warunki występowania. Praca doktorska Wykonana w Katedrze Botaniki Wyższej Szkoły Rolniczej w Olsztynie, pp. 126.
12. Cohen I., Neori A. 1991. *Ulva lactuca* biofilters for marine fishponds effluents. Ammonia uptake kinetics and nitrogen-content. *Bot. Mar.* 34:

- 475–482.
13. Copertino M. D. S., Tormena T., Seeliger U. 2009. Biofiltering efficiency, uptake and assimilation rates of *Ulva clathrata* (Roth) J. Agardh (Chlorophyceae) cultivated in shrimp aquaculture waste water. *Journal of Applied Phycology* 21:31-45.
 14. Fang, Y. Y., Babourina, O., Rengel, Z., Yang, X. E., Pu, P. M., 2007. Ammonium and nitrate uptake by the floating plant *Landoltia punctata*. *Ann. Bot.* 99: 365–370.
 15. Fong P., Boyer K. E., Zedler J. B. 1998. Developing an indicator of nutrient enrichment in coastal estuaries and lagoons using tissue nitrogen content of the opportunistic alga, *Enteromorpha intestinalis* (L. Link). *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 231: 63-79.
 16. Fong P., Donohoe R. M., Zedler J. B. 1994. Nutrient concentration in tissue of the macroalga *Enteromorpha* as a function of nutrient history: an experimental evaluation using field microcosmos. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 106: 273-281.
 17. Fong P., Fong J. J., Fong C. R. 2004. Growth, nutrient storage, and release of dissolved organic nitrogen by *Enteromorpha intestinalis* in response to pulses of nitrogen and phosphorus. *Aquatic Botany* 78: 83-95.
 18. Freeman M.C. 1986. The role of nitrogen and phosphorus in the development of *Cladophora glomerata* (L.). Kutzting in the Manawatu River, New Zealand. *Hydrobiologia* 131: 23-30.
 19. Fries L. 1963. On the cultivation of axenic red algae. *Physiol. Plant.* 16: 695-708.
 20. Gerloff G. C., Fitzgerald G. P. 1976. The nutrition of Great Lakes *Cladophora*. *Ecological Research Series*.
 21. Gersberg R. M., Elkins B. V., Lyon S. R., Goldman C. R. 1986. Role of aquatic plants in wastewater treatment by artificial wetlands. *Wat. Res.* 20: 363-368.
 22. Gustinari J. M. S., Oliveira M. C., Milstein D., Pereira S. M. B. 2010. Phylogenetic analyses of *Cladophora vagabunda* (L.) C. Hoek (Cladophorales, Chlorophyta) from Brazil based on SSU rDNA sequences. *Revista Brasileira de Botanica* 32: 531-538.
 23. Gil M. N., Torres A. I., Esteves J. L. 2005. Uptake of sewage derived nitrogen by *Ulva rigida* (Chlorophyceae) in Bahía Nueva (Golfo Nuevo, Patagonia, Argentina). *Hydrobiologia* 532: 39-43.
 24. Gumbrecht T. 1993. Nutrient removal capacity in submersed macrophyte

- pond systems in a temperature climate. *Ecological Engineering* 2: 49-61.
25. Gumiński S. 1990. *Fizjologia glonów i roślin*. Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław.
 26. Habaki H., Tajiri S., Egashira R., Sato K. 2011. Uptake rate of ammonia-nitrogen with sterile *Ulva* sp. for water quality control in sensitive shrimp culture ponds in developing countries. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 25: 341-349.
 27. Hayden H. S., Blomster J., Maggs C. A., Silva P. C., Stanhope M., Waaland R. 2003. Linnaeus was right all along: *Ulva* and *Enteromorpha* are not distinct genera. *Eur J. Phycol.* 38: 277-294.
 28. Hein M., Pedersen M. F., Sand-Jensen K. 1995. Size-dependent nitrogen uptake in micro-and macroalgae. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 118: 247-253.
 29. Henry-Silva G. G., Camargo A. F. M. 2006. Efficiency of aquatic macrophytes to treat *Nile tilapia* pond effluents. *Sci. Agric.* 63: 433-438.
 30. Jabłońska-Trypuć A., Czerpak R. 2008. *Roślinne surowce kosmetyczne*, MedPharm Polska, Wrocław.
 31. Jampeetong A., Brix H. 2009a. Effects of NH_4^+ concentration of growth, morphology and NH_4^+ uptake kinetics of *Salvinia natans*. *Ecological Engineering* 35: 695-702.
 32. Jampeetong A., Brix H. 2009b. Nitrogen nutrition of *Salvinia natans*: Effects of inorganic nitrogen form on growth, morphology, nitrate reductase activity and uptake kinetics of ammonium and nitrate. *Aquatic Botany* 90: 67-73.
 33. Jiménez del Río M., Ramazanov Z., García Reina G. 1994. Optimization of yield and biofiltering efficiencies of *Ulva rigida* cultivated with *Sparus aurata* waste water. *Sci. Mar.* 58: 329-335.
 34. Kautsky L. 1982. Primary production and uptake kinetics of ammonium and phosphate by *Enteromorpha compressa* in a ammonium sulphate industry outlet area. *Aquatic Botany* 12: 23-40.
 35. Kennison R. L., Kamer K., Fong P. 2011. Rapid nitrate uptake rates and large short-term storage capacities may explain why opportunistic green macroalgae dominate shallow eutrophic estuaries. *J. Phycol.* 47: 483-494.
 36. Khan M. A., Ahmad, S. I. 1992. Performance evaluation of pilot waste stabilization ponds in subtropical region. *Water Science and Technology* 26: 1717-171.
 37. Korner S., Das S.K., Veenstra, S., Vermaat J. E. 2001. The effect of pH

- variation at the ammonium/ammonia equilibrium in wastewater and its toxicity to *Lemna gibba*. *Aquat. Bot.* 71: 71–78.
38. Kowalski W. 1975. Occurrence of the species of a Marine Green Alga *Enteromorpha* Link (1982) in the Szczecin Pomerania inland waters. *Fragm Flor Geobot Ser Polonica* 21: 527–536.
 39. Król K., Klimaszka K., Łęska B. 2010. Zastosowanie alg w kosmetyce, Nanotechnologia, kosmetyki, Chemia supramolekularna, Cursiva, Poznań. p. 141-162.
 40. Krzemieniewski M., Dębowski M., Zieliński M. 2009. Glony jako alternatywa dla lądowych roślin energetycznych. *Czysta energia* 9: 25-27.
 41. Lampert W., Sommer U. 2001. *Ekologia wód śródlądowych*. PWN, Warszawa
 42. Lartigue J., Sherman T. D. 2005. Response of *Enteromorpha* sp. (Chlorophyceae) to a nitrate pulse: Nitrate uptake, inorganic nitrogen storage and nitrate reductase activity. *Marine Ecology Progress Science* 292: 147-157.
 43. Leng R. A., Stambolie J. H., Bell R. 1995. Duckweed apotential high protein feed resource for domestic animals and fish. *Livestock Research for Rural Development* 7: 21-29.
 44. Łęska B., Ptaszkiwicz M., Messyasz B., Rybak A. 2010. Metale ciężkie w wodzie oraz plechach zielenicy *Ulva* (Ulvophyceae, Chlorophyta), w: G. Schroeder (red.), Środowisko i Przemysł, Cursiva, Poznań, s. 9-41.
 45. Littler M. M., Littler D. S. 1980. The evolution of thallus form and survival strategies in benthic marine macroalgae: field and laboratory tests of a functional form model. *Am. Nat.* 116: 25–44.
 46. Lobban C. S., Wynne M. J. 1981. *The Biology of Seaweeds*. University of California Press, Berkeley 17: 5-478.
 47. Magnusson G., Larsson C., Axelsson L. 1996. Effect of high CO₂ treatment on nitrate and ammonium uptake by *Ulva lactuca* grown in different nutrient regimes. *Sci. Mar.* 60: 197-189.
 48. Marshall-Darley W. 1982. *Algal Biology: a physiological approach*. *Basic Microbiology*. 9: 5-163.
 49. Martínez-Aragón J. F., Hernández I., Pérez-Llorens J. L., Vázquez R., Vergara J. J. 2002. Biofiltering efficiency in removal of dissolved nutrients by three species of estuarine macroalgae cultivated with sea bass (*Dicentrarchus labrax*) waste waters 1. Ammonium. *J. Appl. Phycol.* 14: 375–384.
 50. Mohan B. S. 2006. Phytotoxicity of cadmium on the physiological

- dynamics of *Salvinia natans* L. grown in macrophyte ponds. J. Environ. Biol. 27: 701–704.
51. Naldi M., Viaroli P. 2002. Nitrate uptake and storage in the seaweed *Ulva rigida* C. Agardh in relation to nitrate availability and thallus nitrate content in a eutrophic coastal lagoon (Sacca di Goro, Po River Delta, Italy). Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 269: 65-83.
 52. Naldi M., Wheeler P. A. 2002. 15N measurements of ammonium and nitrate uptake by *Ulva fenestrata* (Chlorophyta) and *Gracilaria pacifica* (Rhodophyta): Comparison of net nutrient disappearance, release of ammonium and nitrate, and 15N accumulation in algal tissue. Journal of Phycology 38: 135-144.
 53. Olguin E. J., Rodriguez D., Sanchez G., Hernandez E., Ramirez M. E. 2003. Productivity, protein content and nutrient removal from anaerobic effluents of coffee wastewater in *Salvinia minima* ponds, under subtropical condition. Acta Biotechnol. 23: 259-270.
 54. Panigatti M. C., Maine M. A. 2002. Influence of nitrogen species (NH_4^+ and NO_3^-) on the dynamics of P in water-sediment-*Salvinia herzogii* systems. Hydrobiologia 492: 151-157.
 55. Pedersen M. F., Borum J., Fotel F. L. 2010. Phosphorus dynamics and limitation of fast-and slow-growing temperate seaweeds in Oslofjord, Norway. Marine Ecology Series 399: 103-115.
 56. Petrucio M. M., Esteves F. A. 2000. Uptake rates of nitrogen and phosphorus in the water by *Eichhornia crassipes* and *Salvinia auniculata*. Rev. Brasil. Biol. 60(2): 229-236.
 57. Planas D., Maberly S. C., Parker J. E. 1996. Phosphorus and nitrogen relationships of *Cladophora glomerata* in two lake basins of different trophic status. Freshwater Biology 35: 609-622.
 58. Podbielkowski Z., Tomaszewicz H. 1979. Zarys hydrobotaniki. PWN, Warszawa.
 59. Priya A., Avishek K., Pathak G. 2012. Assessing the potentials of *Lemna minor* in the treatment of domestic wastewater at pilot scale. Environ. Monit. Assess. 184: 4301-4307.
 60. Radić S., Stipaničev D., Cvjetko P., Marijanović Rajčić M., Širac S., Pevalek-Kozlina B., Pavlica M. 2011. Duckweed *Lemna minor* as a tool for testing toxicity and genotoxicity of surface waters. Ecotoxicology and Environmental Safety 74: 182–187.
 61. Reddy K. R. 1983. Fate nitrogen and phosphorus in waste-water retention reservoir containing aquatic macrophytes. J. Environ. Qual.

- 12: 137-141.
62. Reid, G. V. 1976. Algae removal by fish production. Water Resources Symposium No. 9, ponds as a wastewater treatment alternatives. Centre for Research in Water Resources, University of Texas, Austin, p. 417.
 63. Runcie J. W., Ritchie R. J., Larkum A. W. D. 2003. Uptake kinetics and assimilation of inorganic nitrogen by *Catenella nipae* and *Ulva lactuca*. Aquatic Botany 76: 155-174.
 64. Rybak A., Messyasz B. 2011. Błonica oszczepowata *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* (Kütz.) Bliding 1963 (Chlorophyta, Ulvophyceae) na nowym słodkowodnym stanowisku w Poznaniu. Chrońmy Przyrodę Ojczystą 67 (2): 181-187.
 65. Rybak A., Messyasz B., Łęska B. 2012. Freshwater *Ulva* (Chlorophyta) as a bioaccumulator of selected heavy metals (Cd, Ni and Pb) and alkaline earth metals (Ca and Mg). Chemosphere 89: 1066-1076.
 66. Salisbury F. B., Ross, C. W. 1978. Plant Physiology. Wadsworth Publ. Co., Inc., Belmont, Calif. 2nd Ed.
 67. Schroeder G. L. 1975. Productivity of sewage fertilized fishpond. Water Research (UK) 9: 269.
 68. Schuurkes J. A. A. R., Kok C. J., Hartog D. C. 1986. Ammonium and nitrate uptake by aquatic plants from poorly buffered and acidified waters. Aquat. Bot. 24: 131-146.
 69. Schwoerbel J., Tillmanns G. C. 1974. Assimilation of nitrogen from the medium and nitrate reductase activity in submerged macrophytes: *Fontinalis antipyretica* L. Arch. Hydrobiol. Suppl. 47: 282-294.
 70. Sitkowska M. 1999. Two new localities from *Enteromorpha flexuosa* subsp. *pilifera* (Chlorophyta) in Poland. Fragm. Flor. Geobot. Ser. Polonica 6: 301-304.
 71. South G. R., Whittick A. 1987. Introduction to phycology. Blackwell Scientific Publications, s. 178.
 72. Taboada E. B. 2009. Simultaneous ammonium and phosphate uptake capacity of macroalga *Ulva* species in effluent seawater. Journal of Bioscience and Bioengineering 108.
 73. Teichberg M., Heffner L. R., Fox S., Valiena I. 2007. Nitrate reductase and glutamine synthetase activity, internal N pools, and growth of *Ulva lactuca*: responses to long
 74. Tylova E., Steinbachova L., Votrubova O., Lorenzen B., Brix H. 2008. Different sensitivity of *Phragmites australis* and *Glyceria maxima* to high availability of ammonium-N. Aquat. Bot. 88: 93-98.
 75. Vandermeulen H., Gordin H. 1990. Ammonium uptake using *Ulva*

- (Chlorophyta) in intensive fishpond system: mass culture and treatment of effluent. *Journal of Applied Phycology* 2: 363-374.
76. Wang J., Chen C. 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 27: 195-226.
 77. Yokoyama H., Ishihi Y. 2010. Bioindicator and biofilter function of *Ulva* spp. (Chlorophyta) for dissolved inorganic nitrogen discharged from a coastal fish farm – potential role in integrated multi-trophic aquaculture. *Aquaculture* 310: 74-83.
 78. Yuta U. 2005. Removal of Nitrate-Nitrogen in Seawater by Sterile *Ulva* sp. Bachelor Thesis, Department of International Development Engineering, Tokyo Institute of Technology
 79. Zalewska T. 2012. Distribution of ^{137}Cs in benthic plants along depth profiles in the outer Puck Bay (Baltic Sea). *J Radioanal. Nucl. Chem.* 293: 679-688.
 80. Zimmels Y., Kirchner F., Kadmon A. 2009. Effect of circulation and aeration on wastewater treatment by floating aquatic plants. *Separation and Purification Technology* 66: 570-577.

Rozdział 2

BADANIE SZYBKOŚCI REAKCJI UTLENIANIA SO₂ NA KATALIZATORZE WYTWORZONYM ZE ZUŻYTYCH MAS WANADOWYCH W ASPEKTCIE ZMNIEJSZENIA ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA ZWIĄZKAMI SIARKI

**Rafał Motała, Piotr Grzesiak, Marcin Grobela, Tadeusz Hłyń,
Joanna Łukaszyk**

Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorka 20, 60-318 Poznań

Przedstawiono wyniki badań zależności szybkości utleniania SO₂ od temperatury w zakresie 360-620°C na katalizatorach o różnym składzie fazy aktywnej wytworzonych z nośnika krzemionkowego odzyskanego ze zużytych katalizatorów wanadowych metodą wymywania kwaśnego i alkalicznego. Określono wpływ składu i objętości fazy aktywnej na aktywność wytworzonych układów katalitycznych oraz sposobu wymywania i obróbki otrzymanej krzemionki. Badania miały na celu potwierdzenie możliwości stosowania składników odzyskanych ze zużytych katalizatorów do produkcji świeżego katalizatora oraz określenie warunków realizacji tej koncepcji.

1. WSTĘP

Miarą aktywności katalitycznej katalizatorów wanadowych jest szybkość reakcji utleniania SO₂, natomiast projektant oczekuje danych kinetycznych

dotyczących rzeczywistej szybkości reakcji tzn. szybkości wyznaczonej dla warunków przebiegu procesu w warunkach przemysłowych. Rzeczywista szybkość reakcji jest także wykorzystywana do obliczeń rozkładu masy oraz nadmiarów katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego, zabezpieczających utrzymanie założonych wydajności procesu w stosowanych cyklach produkcyjnych. Zaprojektowanie właściwego rozkładu i nadmiaru katalizatora jest konieczne ze względu na dezaktywację katalizatora pracującego w warunkach przemysłowych, zmiany hydrauliki przepływu gazu w cyklach produkcyjnych [1].

W ramach realizowanego projektu badawczego NN 209759840 przeprowadzono badania nad możliwością ponownego wykorzystania krzemionki odzyskanej ze zużytych mas wanadowych metodami ekstrakcji alkalicznej i poddanej różnej obróbce do produkcji świeżego katalizatora. Określono porowatość i strukturę powierzchni krzemionki na aparatach PASCAL 140 i PASCAL 240 oraz rozkład wielkości ziarna krzemionki za pomocą laserowego miernika wielkości cząstek MicroTec 22. Wyniki badań wykazały inne właściwości krzemionki z odzysku – tabela 1-3 [2].

Tabela 1. Wyniki badań porowatości krzemionki czystej

Parametr	Pascal 140	Pascal 240	Sumarycznie
Całkowita objętość porów, mm ³ /g	946,748	768,699	1657,317
Całkowita powierzchnia właściwa, m ² /g	0,127	1,494	1,599
Średni promień porów, nm	30046,119	1293,652	30558,182

Tabela 2. Wyniki badań porowatości krzemionki po ekstrakcji alkalicznej bez obróbki term.

Parametr	Pascal 140	Pascal 240	Sumarycznie
Całkowita objętość porów, mm ³ /g	229,839	1182,661	1370,565
Całkowita powierzchnia właściwa, m ² /g	0,059	1,589	1,631
Średni promień porów, nm	4402,184	1199,517	1218,361

Tabela 3. Wyniki badań porowatości krzemionki po ekstrakcji alkalicznej po obróbce term.

Parametr	Pascal 140	Pascal 240	Sumarycznie
Całkowita objętość porów, mm ³ /g	185,0	154,231	381,539
Całkowita powierzchnia właściwa, m ² /g	0,028	15,356	15,698
Średni promień porów, nm	20253,063	1199,708	17443,527

Badania wykazały, że krzemionka odzyskana ze zużytych mas wanadowych charakteryzuje się inną strukturą porowatą od krzemionki naturalnej, a wpływ na jej strukturę ma sposób i warunki ekstrakcji oraz sposób jej obróbki. Krzemionka po suszeniu posiada porównywalną całkowitą powierzchnię właściwą z krzemionką naturalną, natomiast krzemionka po prażeniu posiada zdecydowanie największą całkowitą objętość porów, kilkakrotnie większą od krzemionki naturalnej. Krzemionka odzyskana ze zużytych katalizatorów posiada mniejszy średni promień porów od krzemionki naturalnej. Najmniejszy średni promień porów posiada krzemionka po ekstrakcji i suszeniu natomiast obróbka termiczna powoduje korzystny wzrost tego parametru. Krzemionka odzyskana ze zużytych katalizatorów po obróbce termicznej charakteryzuje się mniejszą całkowitą objętość porów od krzemionki bez obróbki termicznej przy zdecydowanie większej powierzchni właściwej i większym średnim promieniu porów.

Przeprowadzono także badania rozkładu wielkości ziarna krzemionki otrzymanej po alkalicznym wymywaniu składników fazy aktywnej ze zużytych mas wanadowych. Badania wykazały, że sposób obróbki krzemionki ma wpływ także na rozkład wielkości cząstek – rysunek 1,2. Krzemionka naturalna posiada największy udział mezoporów do $50\ \mu\text{m}$. Przeważająca wielkość ziarna wynosi do $48\ \mu\text{m}$, a udział tych porów wynosi 90%. Po ekstrakcji alkalicznej i suszeniu krzemionka posiada inny rozkład wielkości porów. W obrazie analitycznym pojawia się drugi, wydzielony pik makroporów $50\text{--}100\ \mu\text{m}$ – rysunek 1 [2].

Przeważająca wielkość ziarna wynosi do $67,9\ \mu\text{m}$, a udział tych porów wynosi 90%. Tak duże pory są niekorzystne w procesie katalitycznym. Zastosowana obróbka termiczna odzyskanej krzemionki spowodowała także inny obraz rozkładu wielkości porów – rysunek 2 [2].

Przeprowadzone testy aktywności katalitycznej w reakcji utleniania SO_2 w temperaturach standardowych 420 i 480°C katalizatorów wytworzonych na bazie krzemionki z odzysku wykazały wpływ składu fazy aktywnej na ich aktywność. Oznacza to, że sposób przygotowania krzemionki do ponownego użycia jako nośnika fazy aktywnej katalizatorów ma wpływ na ich aktywność katalityczną. Dlatego powinna ona zostać tak dobrana do właściwości użytego nośnika, żeby powodować jego optymalne właściwości katalityczne. Zbyt duża objętość może pogorszyć właściwości katalityczne katalizatora. Jest to związane z mechanizmem przebiegu procesu na poszczególnych etapach utleniania SO_2 . Szybkość dyfuzji substratów i produktu zależy od rodzaju i struktury katalizatora. Jeżeli absorpcja składników i reakcja zachodząca na powierzchni katalizatora jest stosunkowo szybka, wtedy szybkość reakcji jest limitowana szybkością dyfuzji substratów do powierzchni czynnej katalitycznie, za którą odpowiada struktura porowata układu katalitycznego – nośnik+faza aktywna.

WWW.FRITSCH.DE

ANALYSETTE 22 MicroTec plus

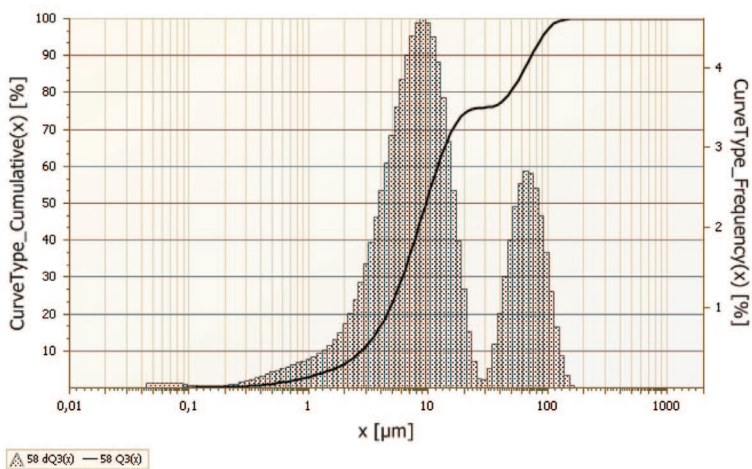
FRITSCH

Meas.Nr. 58 Date środa, 12 października 2011 09:36

Material krzemionka po ekstrakcji i suszeniu

Add. Info

Calculation	Fraunhofer	TradeOff	broad (1000,0)				
Refractive Index	---	Absorption Index	---				
Scans Fine	100	Scans Coarse	100	Channels	102	Beam Obscuration	11,00 %
Meas. Range	0,08 [µm] - 2000,00 [µm]		Pump	60 %	Ultrasonics	100 %	



Q3(x) [%]	x [µm]	CV [%]	M58	M59	M60	M61	M62
10	2,6	3,4	2,8	2,6	2,6	2,5	2,5
50	9,3	1,5	9,5	9,3	9,3	9,2	9,1
90	67,9	4,5	73,1	69,4	67	66	64,3

Rysunek 1. Wyniki analizy rozkładu wielkości ziarna krzemionki po ekstrakcji i suszeniu

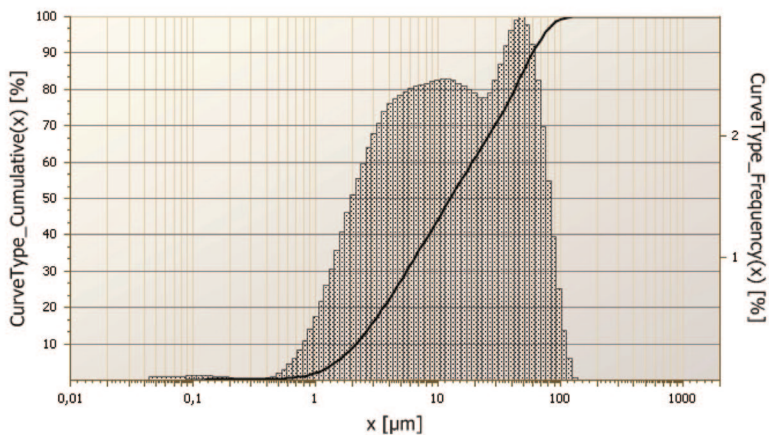


Meas.Nr. 63 Date środa, 12 października 2011 09:44

Material krzemionka po ekstrakcji i prażeniu

Add. Info

Calculation	Fraunhofer	TradeOff	broad (1000,0)				
Refractive Index	---	Absorption Index	---				
Scans Fine	100	Scans Coarse	100	Channels	102	Beam Obscuration	11,00 %
Meas. Range	0,08 [µm]	-	2000,00 [µm]	Pump	60 %	Ultrasonics	100 %



Q3(x) [%]	x [µm]	CV [%]	M63	M64	M65	M66	M67
10	2,1	2,3	2,1	2,1	2,1	2	2
50	11,5	6	12,6	12	11,3	11,1	10,7
90	55,8	3,9	59,5	57,1	54,9	54,4	53,3

Rysunek 2. Wyniki analizy rozkładu wielkości ziarna krzemionki po ekstrakcji i prażeniu

2. WYZNACZANIE SZYBKOŚCI REAKCJI

W celu otrzymania prawidłowej charakterystyki kinetycznej katalizatora i ustalenia zależności szybkości reakcji od temperatury czy składu gazu, należy prowadzić badania w obszarze kinetycznym, w którym obserwowana aktywność nie zależy od szybkości procesów przenoszenia masy i ciepła. Wskaźnikiem pracy w obszarze kinetycznym jest niezależność szybkości reakcji od rozmiaru ziaren katalizatora i liniowej szybkości przepływu gazu.

W warunkach przemysłowych katalizator nie zawsze pracuje w obszarze kinetycznym, dla niektórych warunków proces zachodzi w obszarze dyfuzji wewnętrznej. Obszar kinetyczny jest osiągalny tylko w bardzo niskich temperaturach. W warunkach przemysłowych reakcja zachodzi najczęściej w obszarze przejściowym między obszarem kinetycznym i obszarem dyfuzji zewnętrznej, tj. przy niepełnym wykorzystaniu wewnętrznej powierzchni katalizatora. W tym przypadku należy określić aktywność katalizatora bez zmielenia ziaren, tj. w warunkach, kiedy nie można wykluczyć wpływu procesów przenoszenia masy i ciepła reagujących substancji i ciepła wewnątrz ziarna. Rezultaty badania aktywności katalitycznej mogą być obciążone błędem spowodowanym wpływem procesów przenoszenia masy i ciepła oraz następstwem różnic temperatur w warstwie katalizatora wywoływanych stratami ciepła. W przemysłowych aparatach kontaktowych ta różnica może być niekiedy bardzo duża.

Dla uzyskania prawidłowych danych kinetycznych, charakteryzujących aktywność katalityczną katalizatorów wanadowych w reakcji utleniania SO_2 , badania należy prowadzić w warunkach bardzo zbliżonych lub całkowicie izotermicznych, ponieważ praktycznie niemożliwe jest modelowanie procesów heterogennej katalizy przy jednoczesnym zachowaniu podobieństwa hydraulicznego, cieplnego i kinetycznego. Na podstawie rezultatów badań w warunkach izotermicznych można natomiast rozpatrywać proces przebiegający z udziałem procesów wymiany ciepła i równomiernego rozdziału gazu po przekroju warstwy katalizatora w realnych warunkach. Dla przemysłowej charakterystyki katalizatora szybkość reakcji albo stałą szybkości w przypadku znanego równia kinetycznego wygodnie jest odnosić do jednostki objętości katalizatora, natomiast przy ocenie aktywności samego katalizatora, aktywność można odnieść do jednostki jego powierzchni.

Obecnie stosuje się w badaniach kinetycznych zmodyfikowaną metodę różniczkową. Układ badawczy wyposażony jest w przepływowy, izotermiczny reaktor badawczy z wewnętrzną cyrkulacją gazu eliminującą gradient stężenia i temperatury. Na reaktorze zamiast izolacji zewnętrznej jest zastosowana izolacja termiczna, wspomagana niezależnym układem grzejnym, sterowanym

termoparą umieszczoną wewnątrz reaktora badawczego. Zastosowane systemy wewnętrznego obiegu mieszanki reakcyjnej i system grzewczy uzupełniają jedynie straty ciepła wewnątrz reaktora badawczego i pozwalają utrzymywać stałą temperaturę na całej wysokości badanego złoża katalizatora – ΔT ściany jest równy 0 na całej wysokości warstwy katalizatora. Metoda pozwala badać aktywność katalizatorów dla dowolnych warunków przemysłowych i polega na określeniu zależności rzeczywistej szybkości reakcji jako funkcji temperatury $r=f(t)$ i przemiany $r=f(x)$, a więc podstawowych parametrów kinetycznych niezbędnych do obliczania rozkładu katalizatora w aparatach kontaktowych. Metoda charakteryzuje się dużą dokładnością pomiarów oraz wiarygodnością wyników i może być stosowana zarówno do badań kinetyki procesu, jak również do wykonywania badań testowych pozwalających określić dalszą przydatność katalizatorów do dalszej eksploatacji przemysłowej.

3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

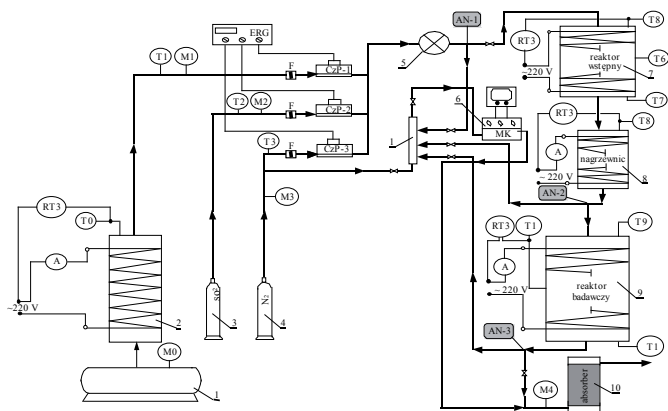
Wytworzono katalizatory na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych katalizatorów poprzez wymywanie wanadu i potasu roztworem 15% KOH oraz 5% roztworem H₂SO₄. Jako składników fazy aktywnej użyto technicznego V₂O₅ oraz K₂CO₃. Składniki te użyto w ilościach zapewniających zawartość wanadu 5, 6 i 7% V₂O₅ oraz stosunek molowy K₂O/V₂O₅ równy 2,0; 2,5 i 3,0. Katalizatory wytworzono metodą „na sucho”, mieszając krzemionkę z różnymi ilościami V₂O₅ oraz K₂CO₃ [3]. Do wytworzenia katalizatorów użyto krzemionki naturalnej oraz z odzysku, poddanej procesowi suszenia w temperaturze 120°C oraz obróbki termicznej w temperaturze 400°C. Wytworzone katalizatory poddano procesowi wstępnego formowania chemicznego celem wytworzenia docelowej struktury składników fazy aktywnej. W zaformowanych katalizatorach oznaczono zawartość V₂O₅ metodą manganometryczną, K₂O metodą fotometryczną, natomiast zawartość żelaza oznaczono metodą ASA [4] – tabela 4.

Tabela 4. Skład chemiczny katalizatorów wytworzonych na bazie SiO₂ odzyskanej ze zużytych katalizatorów

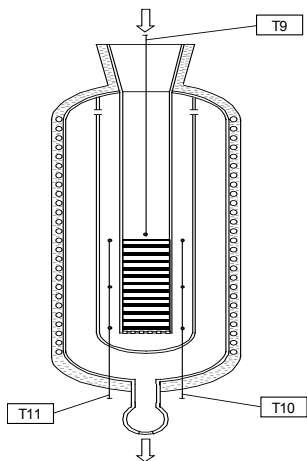
Składnik	Zawartość składnika, %								
	SiO ₂ suszona po wymyciu alkalicznym								
	P1(1-3)			P2(1-3)			P3(1-3)		
V ₂ O ₅	5,00			6,01			7,02		
K ₂ O	5,20	6,53	7,71	6,29	7,83	9,11	7,20	9,05	10,71
Fe ₂ O ₃	0,26			0,28			0,22		

SiO₂ prażona po wymyciu alkalicznym									
	P4(1-3)			P5(1-3)			P6(1-3)		
V ₂ O ₅	5,02			6,00			7,00		
K ₂ O	5,21	6,52	7,70	6,31	7,82	9,10	7,21	9,02	10,79
Fe ₂ O ₃	0,28			0,28			0,26		
SiO₂ suszona po wymyciu kwaśnym									
	P7(1-3)			P8(1-3)			P9(1-3)		
V ₂ O ₅	5,00			6,01			7,02		
K ₂ O	5,20	6,53	7,71	6,32	7,83	9,08	7,20	9,02	10,80
Fe ₂ O ₃	0,26			0,28			0,22		
SiO₂ prażona po wymyciu kwaśnym									
	P10(1-3)			P11(1-3)			P12(1-3)		
V ₂ O ₅	5,02			6,00			7,00		
K ₂ O	5,21	6,52	7,70	6,30	7,79	9,10	7,21	9,00	10,81
Fe ₂ O ₃	0,28			0,28			0,26		

Dla tak przygotowanych katalizatorów wyznaczono zależność szybkości reakcji utleniania SO₂ do SO₃ od temperatury $f=f(t)$ w zakresie temperatur od 360 – 620°C [2]. Badania kinetyczne przeprowadzono przy składzie gazu: 10,5% SO₂, 10,5% O₂, 79% N₂ i prędkości liniowej przepływu gazu 0,4 Nm/s liczonej na pusty przekrój reaktora dla próbki katalizatora o masie 40,0 g. Badania kinetyczne przeprowadzono na specjalistycznej aparaturze pomiarowej (rysunek 3), wyposażonej w reaktor badawczy z wewnętrzną cyrkulacją gazu, którego specjalna konstrukcja zapewnia izotermiczność badanego procesu – rysunek 4. Próbkę badanego katalizatora znajduje się w centralnie usytuowanej rurze wewnętrznej reaktora. Gorący gaz reakcyjny przepływa przez warstwę katalizatora i wypływa na zewnątrz rury, obmywając jej powierzchnię na całej wysokości, dalej przechodzi do wydzielonej przestrzeni zewnętrznej, z której odprowadzany jest poza reaktor. Reaktor jest wyposażony w systemy pomiaru, rejestracji i regulacji temperatur w całym obiegu wewnętrznym. Mierzy się, reguluje i rejestruje temperaturę gazu bezpośrednio nad warstwą katalizatora, natomiast w środku i w dole warstwy badanego katalizatora dokonuje się jedynie pomiaru i rejestracji rozkładu temperatury (T9).



Rysunek 3. Schemat aparatury do wyznaczania rzeczywistej szybkości reakcji. 1 – kompresor powietrza, 2 – osuszacz powietrza, 3, 4 – butle z gazami technicznymi SO_2 i N_2 , 5 – mieszalnik gazów, 6 – analizator gazów, 7 – reaktor wstępny, 8 – nagrzewnica gazów, 9 – reaktor badawczy, 10 – absorber SO_2 i SO_3



Rysunek 4. Schemat reaktora badawczego. T9, 10, 11 – termopary

2.1. WYZNACZANIE ZALEŻNOŚCI SZYBKOŚCI REAKCJI OD TEMPERATURY $R = F(T)$

Powietrze z kompresora (1) kieruje się do mieszalnika gazu (5) poprzez osuszacz (2) wypełniony sitem molekularnym. Z butli (3) podaje się do układu

badawczego SO_2 , natomiast z butli (4) podaje się azot, który jest jednocześnie gazem nośnym dla elektrochemicznego oznaczania SO_2 . Natężenie przepływu poszczególnych składników mieszaniny gazowej regulują elektroniczne regulatory gazu ERG współpracujące z urządzeniem sterującym ERG-3. W mieszalniku gazów (5) następuje dokładne wymieszanie poszczególnych składników mieszaniny gazowej. Po mieszalniku pobiera się próbkę gazową w celu określenia zawartości SO_2 – punkt pomiarowy (AN1). Tak przygotowany gaz kierowany jest do reaktora badawczego poprzez reaktory wstępne (7). W przypadku wyznaczania aktywności standardowej reaktor wstępny nie jest ogrzewany. Do reaktora badawczego gaz kierowany jest poprzez nagrzewnicę gazową (8), w której ogrzewa się do odpowiedniej temperatury. Reaktor badawczy umieszczony jest w piecu, co pozwala utrzymywać stałą temperaturę całego reaktora. Temperaturę w reaktorze badawczym reguluje się i kontroluje wskazaniami termopar T9, T10, T11. Po reaktorze pobiera się próbkę gazową celem określenia zawartości SO_2 – punkt pomiarowy (AN3). Następnie gaz kierowany jest do atmosfery poprzez układ absorpcyjny (10).

2.1.1. SPOSÓB PROWADZENIA BADAŃ KINETYCZNYCH

Do badań bierze się próbkę katalizatora zaformowanego o masie około $40,0 \pm 0,1$ g. Ustala się zadaną wielkość przepływu poszczególnych składników mieszaniny gazowej tzn. powietrza, azotu i dwutlenku siarki tak, aby gaz kierowany do układu posiadał odpowiednie stężenie SO_2 i odpowiednią prędkość liniową przepływu liczoną na pusty przekrój reaktora badawczego. Po ustabilizowaniu się przepływu poszczególnych składników mieszaniny gazowej dokonuje się oceny zawartości SO_2 w punkcie pomiarowym (AN1). W przypadku nie uzyskaniażądanego składu gazu wprowadza się odpowiednie korekty natężeń przepływu poszczególnych składników poprzez zadanie regulatorem ERG-3 odpowiednio wyższej lub niższej wartości stałej. W nagrzewnicy kwarcowej nagrzewa się gaz do takiej temperatury, aby na wlocie do reaktora właściwego (wskazania termopary T9) wynosiła 420°C i 480°C .

2.1.2. APARATURA DO POMIARU STĘŻENIA SO_2 I O_2

Do analizy zawartości SO_2 w gazie przed i po reaktorze badawczym stosuje się mikrokułometryczny analizator siarki typu MKSO2. Analizator składa się z następujących modułów: poboru próbki gazowej, miareczkującego i mikrokomputera. Zasada pomiaru polegała na automatycznym miareczkowaniu mieszaniną zawierającą SO_2 (wolną od SO_3) mianowanym roztworem jodu w KI stabilizowanym kwasem octowym (roztwór wodny o składzie KI – 0,1 mol/

dm^3 , CH_3COOH – 0,04% m/m). Analizator jest wyposażony w specjalny zawór objętościowy pozwalający pobierać stałą objętość gazu do analizy. Konstrukcja zaworu umożliwia ciągły przepływ gazu z danego punktu pomiarowego, co pozwala dokładnie przepłukać układ pomiarowy. Zmiana położenia zaworu powoduje automatyczne pobranie określonej objętości gazu do analizy z danego punktu pomiarowego. Celka mikrokulometryczna wyposażona jest w cztery elektrody: wskaźnikową obwodu potencjometrycznego typu OH-936P (detekcja stężenia jodu), elektrodę odniesienia obwodu ogniwa typu OH-9327, anodę obwodu prądowego typu OH-9327 (generacja jodu) oraz katodę obwodu prądowego typu OH-9377 (generacji jodu). Miareczkowanie następuje do zaprogramowanego wcześniej punktu końcowego. Zawartość SO_2 określana jest metodą całkowania prądu potrzebnego do regeneracji zużytego jodu. Miareczkowanie prowadzi się metodą serii statystycznej z obliczaniem średniej arytmetycznej wyników, względnego odchylenia standardowego i przedziału ufności średniej arytmetycznej. Dokładność oznaczenia stężenia SO_2 wynosi 0,01% SO_2 .

Elektrochemiczny analizator SO_2 współpracuje z elektronicznym analizatorem tlenu typu OM200, pozwalającym określać procentową zawartość O_2 w mieszaninie reakcyjnej. Analizator wyposażony jest w specjalną głowicę do pomiaru zawartości tlenu w mieszaninie. Dokładność oznaczenia stężenia O_2 wynosi 0,01% O_2 . W obiegu gazowym reaktora badawczego zainstalowany jest manometr pozwalający na pomiar ciśnienia mieszaniny reakcyjnej.

2.1.3. WYKONANIE OZNACZEŃ

Zawór objętościowy ustawić w położenie umożliwiające pobranie próbki gazowej z punktu pomiarowego (AN1). W czasie 5 minut (czas gotowości analizatora do wykonania oznaczeń) gaz płynie przez daną komorę objętościową do układu absorpcyjnego. Po upływie tego czasu zamknąć zawór powodując przetłoczenie danej objętości gazu do analizatora. Zamknięcie dopływu gazu z punktu pomiarowego (AN1) powoduje automatyczne otwarcie komory objętościowej połączonej z punktem pomiarowym (AN3). Po uzyskaniu gotowości analizatora do kolejnej analizy zamknąć komorę objętościową (punkt pomiarowy AN3) i skierować daną objętość gazu do urządzenia pomiarowego. Zawór objętościowy może być sterowany ręcznie, co umożliwia powtórzenie analizy w danym punkcie pomiarowym.

2.2.4. OBLICZANIE WYNIKÓW

Zawartość SO_2 (%) w danym punkcie pomiarowym odczytuje się

bezpośrednio z monitora mikrokulometrycznego analizatora siarki MKSO₂. Znając stężenie SO₂ przed i po reaktorze określić można stopień przemiany (x) korzystając z zależności:

$$x_t = \frac{(c_2 - c_3) \cdot 10^4}{c_2 \cdot (100 - 1,5 \cdot c_3)} \quad (1)$$

gdzie: x_t – przemiana SO₂ w temperaturze pomiaru t, %
 c_2 – stężenie SO₂ przed reaktorem badawczym w punkcie analitycznym AN2, %
 c_3 – stężenie SO₂ po reaktorze badawczym w punkcie analitycznym AN3, %

Rzeczywistą szybkość reakcji utleniania SO₂ (r) wyliczono z zależności:

$$r = \frac{V_{SO_2} \cdot x}{21,89 \cdot m_k} \quad (2)$$

gdzie: r – rzeczywista szybkość reakcji w temperaturze pomiaru t, mol SO₂/g_k·h V_{SO_2} – natężenie przepływu SO₂, Ndm³/h
 x – przemiana SO₂ w temperaturze pomiaru t, %
 m_k – masa katalizatora, g
 21,89 – objętość molowa SO₂, Ndm³/mol

Tabela 5. Zależność szybkości reakcji od temperatury dla katalizatorów P1(1-3) ÷ P3(1-3)

Temp.	Szybkość reakcji 10 ⁴ r, mol SO ₂ /g _{kat} ·h								
	P11	P12	P13	P21	P22	P23	P31	P32	P33
360	4,8	4,9	5,1	5,3	5,6	5,4	6,0	5,9	5,7
380	24,7	25,5	26,4	27,4	29,0	28,1	31,2	30,4	29,5
400	55,6	57,5	59,6	61,7	65,4	63,4	70,4	68,6	66,5
420	135,5	140,1	145,3	150,4	159,4	154,5	171,5	167,1	161,9
440	188,4	194,6	202,0	209,1	221,5	214,7	238,3	232,3	225,0
460	222,8	230,2	238,8	247,3	262,0	253,9	281,8	274,7	266,1
480	243,6	251,8	261,2	270,4	286,5	277,7	308,2	300,4	291,1
500	256,7	265,2	275,2	284,9	301,9	292,6	324,7	316,5	306,7
520	252,5	260,9	270,7	280,2	296,9	287,8	319,3	311,3	301,6
540	246,2	254,4	264,0	273,3	289,6	280,7	311,5	303,6	294,2
560	243,6	251,8	261,2	270,4	286,5	277,7	308,2	300,4	291,1
580	241,9	250,0	259,4	268,5	284,5	275,8	306,0	298,3	289,0
600	239,9	247,8	257,2	266,2	282,1	273,4	303,4	295,7	286,6
620	237,1	245,0	254,2	263,1	278,8	270,2	299,9	292,3	283,2

Tabela 6. Zależność szybkości reakcji od temperatury dla katalizatorów P4(1-3) ÷ P6(1-3)

Temp.	Szybkość reakcji 10 ⁴ r, mol SO ₃ /g _{kat.} h								
	P41	P42	P43	P51	P52	P53	P61	P62	P63
360	5,0	5,1	5,2	5,6	5,7	5,4	6,1	6,0	5,8
380	25,6	26,3	27,0	28,9	29,4	27,7	31,4	31,0	30,1
400	57,8	59,3	60,9	65,1	66,4	62,4	70,7	70,0	67,9
420	140,8	144,6	148,3	158,6	161,8	152,1	172,3	170,6	165,4
440	195,7	200,9	206,2	220,4	224,9	211,4	239,5	237,1	229,9
460	231,4	237,6	243,8	260,6	266,0	249,9	283,2	280,4	271,8
480	253,1	259,9	266,6	285,0	290,9	273,4	309,7	306,6	297,3
500	266,7	273,8	280,9	300,3	306,5	288,0	326,3	323,1	313,2
520	262,3	269,3	276,3	295,4	301,4	283,2	321,0	317,7	308,1
540	255,8	262,7	269,5	288,1	294,0	276,3	313,1	309,9	300,5
560	253,1	259,9	266,6	285,0	290,9	273,4	309,7	306,6	297,3
580	251,3	258,0	264,8	283,0	288,9	271,4	307,6	304,5	295,2
600	249,2	255,8	262,5	280,6	286,4	269,1	304,9	301,9	292,7
620	246,3	252,9	259,4	277,4	283,0	266,0	301,4	298,4	289,3

Tabela 7. Zależność szybkości reakcji od temperatury dla katalizatorów P7(1-3) ÷ P9(1-3)

Temp.	Szybkość reakcji 10 ⁴ r, mol SO ₃ /g _{kat.} h								
	P71	P72	P73	P81	P82	P83	P91	P92	P93
360	5,0	5,1	5,2	5,6	5,6	5,7	6,0	6,1	5,9
380	26,0	26,3	26,9	28,7	29,0	29,3	31,2	31,4	30,7
400	58,7	59,3	60,6	64,7	65,4	66,1	70,4	70,7	69,3
420	143,1	144,6	147,6	157,8	159,4	161,0	171,5	172,3	168,9
440	198,8	200,9	205,1	219,3	221,5	223,8	238,3	239,5	234,7
460	235,1	237,6	242,6	259,3	262,0	264,6	281,8	283,2	277,5
480	257,2	259,9	265,3	283,6	286,5	289,4	308,2	309,7	303,5
500	270,9	273,8	279,5	298,8	301,9	304,9	324,7	326,3	319,8
520	266,5	269,3	274,9	293,9	296,9	299,9	319,3	321,0	314,5
540	259,9	262,7	268,1	286,6	289,6	292,5	311,5	313,1	306,8
560	257,2	259,9	265,3	283,6	286,5	289,4	308,2	309,7	303,5
580	255,4	258,0	263,4	281,6	284,5	287,4	306,0	307,6	301,4
600	253,2	255,8	261,2	279,2	282,1	284,9	303,4	304,9	298,8
620	250,2	252,9	258,1	275,9	278,8	281,6	299,9	301,4	295,3

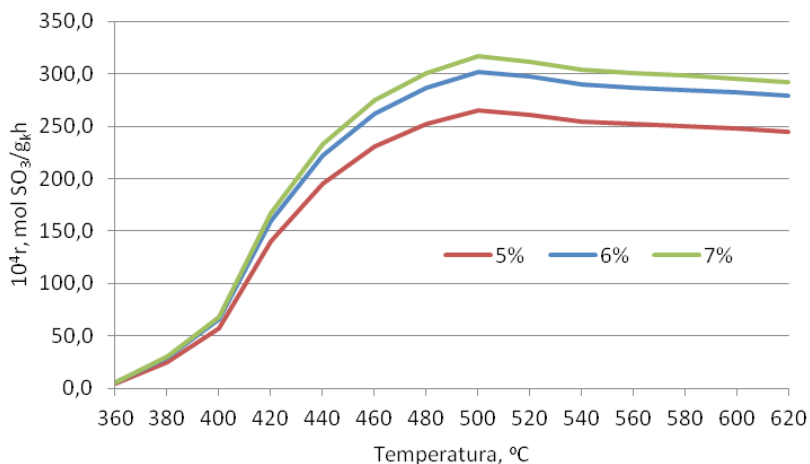
Tabela 8. Zależność szybkości reakcji od temperatury dla katalizatorów P10(1-3) ÷ P12(1-3)

Temp.	Szybkość reakcji 10 ⁴ r, mol SO ₃ /g _{kat.} ·h								
	P101	P102	P103	P111	P112	P113	P121	P122	P123
360	5,1	5,1	5,2	5,6	5,6	5,7	6,0	6,1	6,0
380	26,2	26,6	27,0	28,9	29,1	29,3	31,2	31,4	31,0
400	59,0	59,9	60,9	65,1	65,7	66,1	70,4	70,7	70,0
420	143,8	146,1	148,3	158,6	160,2	161,0	171,5	172,3	170,6
440	199,9	203,0	206,2	220,4	222,7	223,8	238,3	239,5	237,1
460	236,4	240,1	243,8	260,6	263,3	264,6	281,8	283,2	280,4
480	258,5	262,6	266,6	285,0	288,0	289,4	308,2	309,7	306,6
500	272,4	276,6	280,9	300,3	303,4	304,9	324,7	326,3	323,1
520	267,9	272,1	276,3	295,4	298,4	299,9	319,3	321,0	317,7
540	261,3	265,4	269,5	288,1	291,1	292,5	311,5	313,1	309,9
560	258,5	262,6	266,6	285,0	288,0	289,4	308,2	309,7	306,6
580	256,7	260,7	264,8	283,0	285,9	287,4	306,0	307,6	304,5
600	254,5	258,5	262,5	280,6	283,5	284,9	303,4	304,9	301,9
620	251,5	255,5	259,4	277,4	280,2	281,6	299,9	301,4	298,4

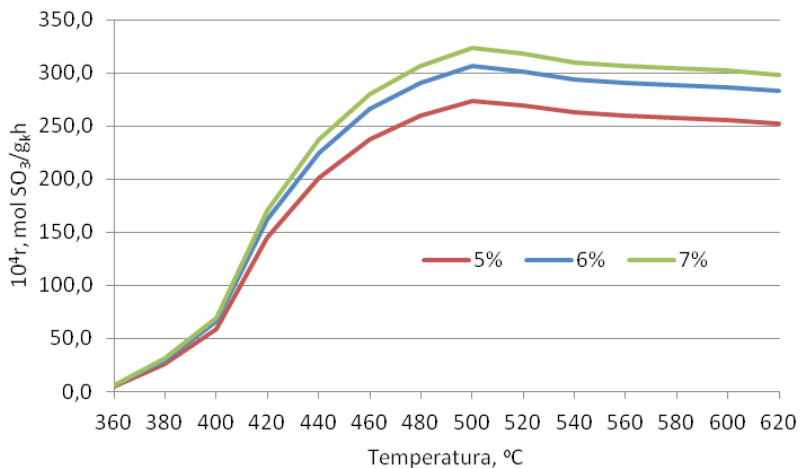
4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Katalizatory wytworzone na bazie odzyskanej krzemionki wykazywały klasyczny charakter krzywej kinetycznej zależności szybkości reakcji utleniania SO₂ od temperatury niezależnie od metody odzyskania krzemionki ze zużytych katalizatorów oraz obróbki nośnika i składu fazy aktywnej – rysunek 5-8. Szybkości reakcji wzrastały ze wzrostem temperatury, początkowo wolno w zakresie temperatur 360-400°C, następnie szybko do temperatury 500°C. W temperaturze 500°C nastąpiło przegięcie krzywych kinetycznych i szybkości reakcji zaczęły powoli spadać do temperatury 620°C.

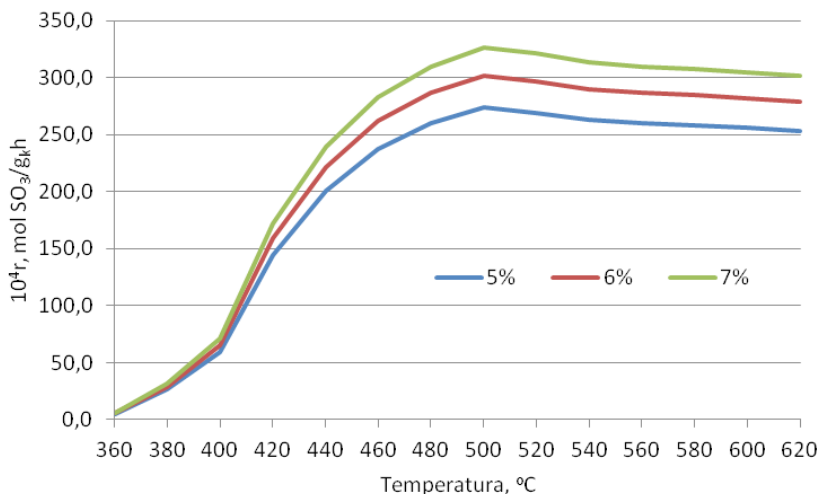
Badania wykazały zależność szybkości reakcji od sposobu wmywania nośnika krzemionkowego ze zużytych katalizatorów, niezależnie od zastosowanego sposobu jej obróbki – tabela 5,7. Szybkości reakcji utleniania SO₂ na katalizatorze zawierającym 5% V₂O₅ i 7,7% K₂O (P73 – tab. 7) wytworzonym na bazie suszonej krzemionki odzyskanej na drodze wmywania 5% roztworem H₂SO₄ były wyższe o około 4,3% od szybkości reakcji na katalizatorze wytworzonym na bazie krzemionki odzyskanej na drodze wmywania alkalicznego 15% roztworem KOH (P13 – tab. 5) w całym badanym zakresie temperatur – rysunek 9.



Rysunek 5. Zależność szybkości reakcji od temperatury na katalizatorach zawierających różne ilości wanadu przy stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ wynoszącym 2,5 wytworzonych na bazie suszonej krzemionki po wymywaniu alkalicznym



Rysunek 6. Zależność szybkości reakcji od temperatury na katalizatorach zawierających różne ilości wanadu przy stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ wynoszącym 2,5 wytworzonych na bazie prażonej krzemionki po wymywaniu alkalicznym

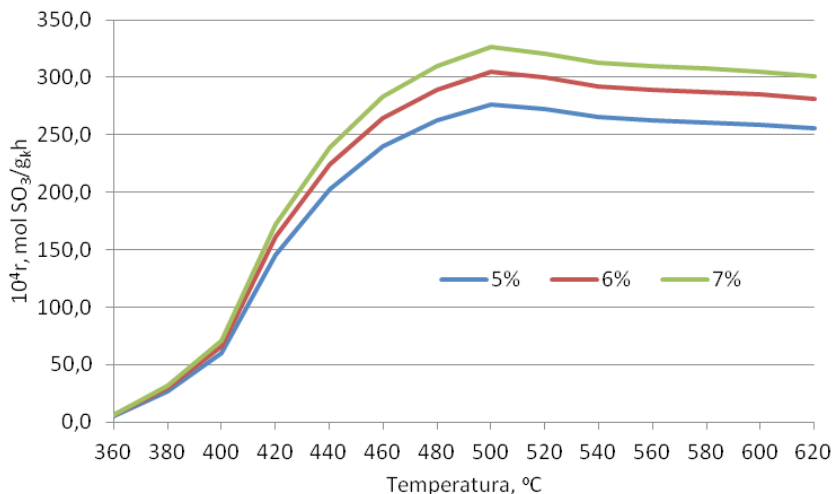


Rysunek 7. Zależność szybkości reakcji od temperatury na katalizatorach zawierających różne ilości wanadu przy stosunku K_2O/V_2O_5 wynoszącym 2,5 wytworzonych na bazie suszonej krzemionki po wmywaniu kwaśnym

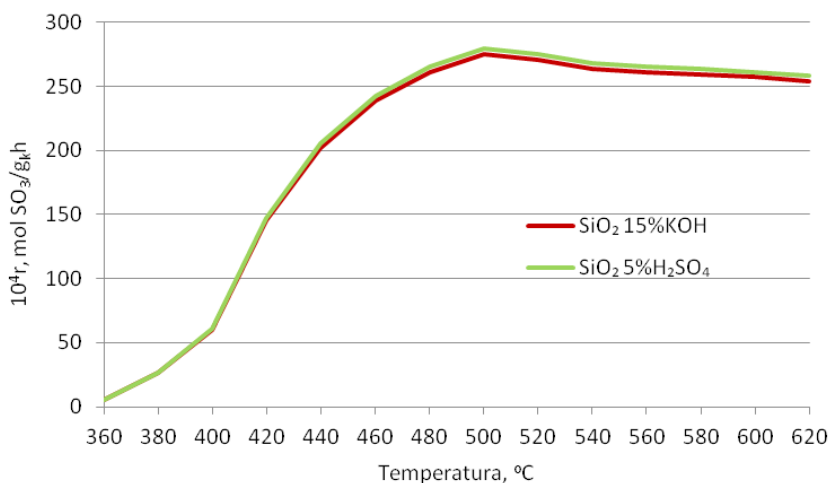
Podobnie przy zawartości 7% V_2O_5 i 10,8% K_2O w katalizatorze (P93 – tab. 7) szybkości reakcji utleniania SO_2 na katalizatorze wytworzonym na bazie suszonej krzemionki odzyskanej na drodze wmywania 5% roztworem H_2SO_4 są wyższe o około 4,3% od szybkości reakcji na katalizatorze wytworzonym na bazie krzemionki odzyskanej na drodze wmywania alkalicznego 15% roztworem KOH (P33 – tab. 5) – rysunek 10.

Gorsze właściwości katalityczne katalizatorów wytworzonych na bazie krzemionki odzyskanej poprzez wmywania alkaliczne są najprawdopodobniej związane z obecnością związków żelaza w krzemionce pochodzących ze zużytego katalizatora. Nie zostały one całkowicie wmyte, dlatego ich obecność może zmieniać niekorzystnie strukturę fazy aktywnej katalizatora.

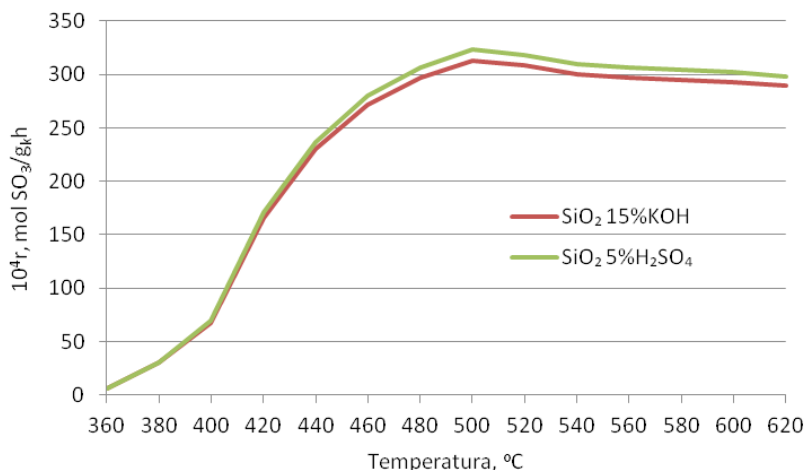
Badania wykazały wpływ obróbki krzemionki na właściwości katalityczne katalizatorów, niezależnie od sposobu wmywania składników fazy aktywnej – tabela 5, 6 i 7, 8. Obróbka termiczna przez prażenie krzemionki w 400°C wpływa korzystnie na właściwości katalityczne układów katalitycznych. Szybkości reakcji utleniania SO_2 w temperaturach standardowych 420°C i 480°C na katalizatorach zawierających 7% V_2O_5 i 10,8% K_2O posiadały wyższą aktywność katalityczną od katalizatorów wytworzonych na bazie krzemionki suszonej – rysunki 11, 12.



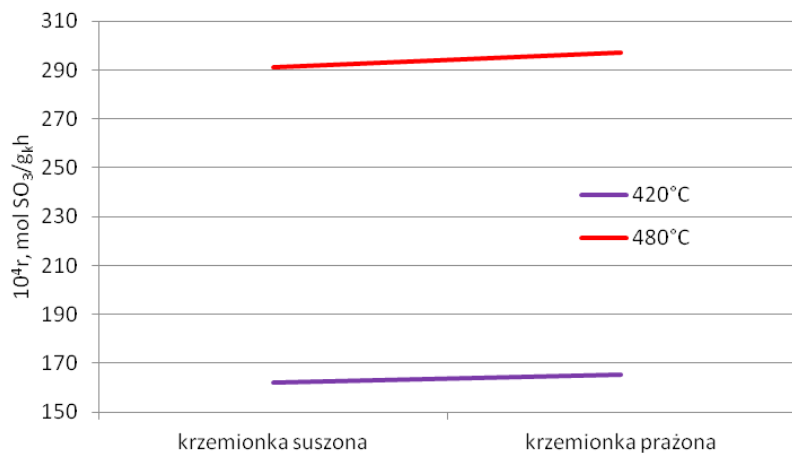
Rysunek 8. Zależność szybkości reakcji od temperatury na katalizatorach zawierających różne ilości wanadu przy stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ wynoszącym 2,5 wytworzonych na bazie prażonej krzemionki po wymywanii kwaśnym



Rysunek 9. Zależność szybkości reakcji od temperatury na katalizatorze zawierającym 5% V_2O_5 i 7,7% K_2O

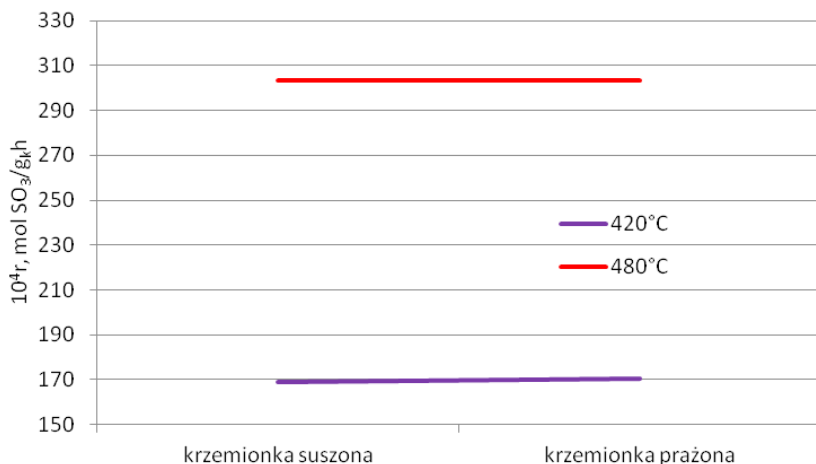


Rysunek 10. Zależność szybkości reakcji od temperatury na katalizatorze zawierającym 7% V₂O₅ i 10,8% K₂O



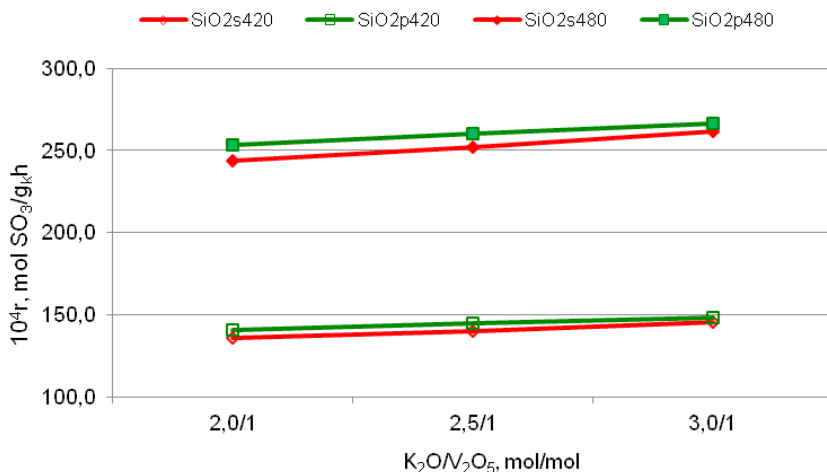
Rysunek 11. Zależność szybkości reakcji w temperaturach standardowych od sposobu obróbki krzemionki wmywanej roztworem alkalicznym na katalizatorach zawierających 7% V₂O₅ i 10,8% K₂O

Zróźnicowanie szybkości reakcji w zależności od sposobu obróbki nośnika nie jest duże, jednak występuje niezależnie od składu fazy aktywnej. Większe zróźnicowanie szybkości reakcji występuje przypadku katalizatorów wytworzonych na bazie krzemionki odzyskanej poprzez wymywanie alkalicznego (rysunek 11), nieznaczne w przypadku katalizatorów wytworzonych na bazie krzemionki odzyskanej poprzez wymywanie kwaśne – rysunek 12.

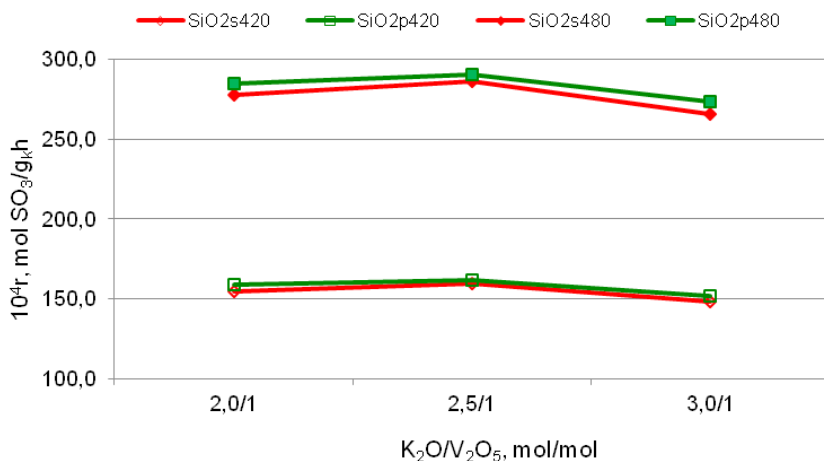


Rysunek 12. Zależność szybkości reakcji w temperaturach standardowych od sposobu obróbki krzemionki wymywanej roztworem kwaśnym na katalizatorach zawierających 7% V_2O_5 i 10,8% K_2O

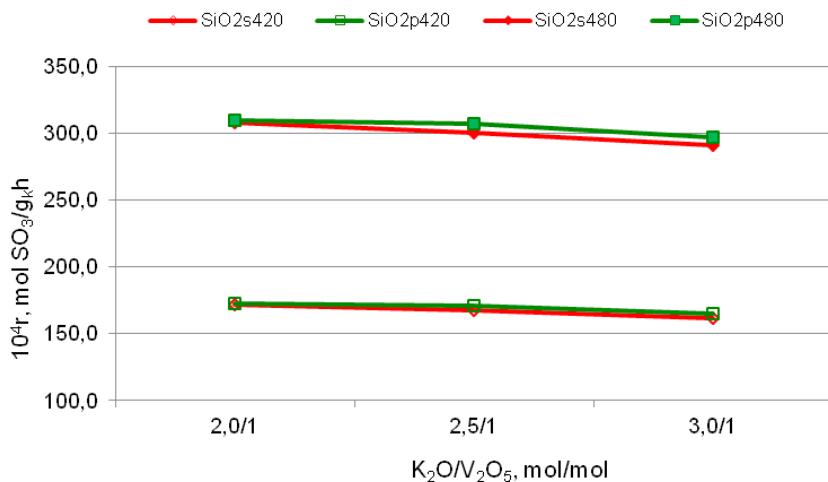
Badania wykazały wpływ składu i objętości fazy aktywnej na właściwości katalizatorów wytworzonych na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych katalizatorów w całym badanym zakresie temperaturowym – rysunki 13-15.



Rysunek 13. Zależność szybkości reakcji utleniania SO₂ w temperaturach standardowych od objętości fazy aktywnej na katalizatorach zawierających 5% V₂O₅, SiO₂s – krzemionka suszona, SiO₂p – krzemionka prażona



Rysunek 14. Zależność szybkości reakcji utleniania SO₂ w temperaturach standardowych od objętości fazy aktywnej na katalizatorach zawierających 6% V₂O₅, SiO₂s – krzemionka suszona, SiO₂p – krzemionka prażona

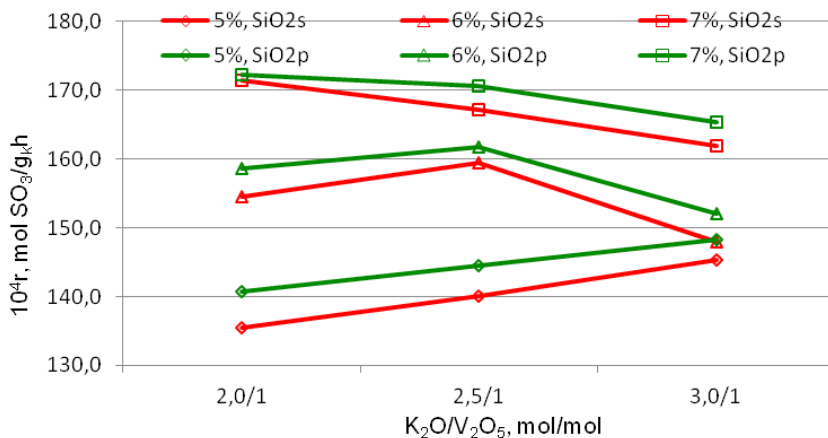


Rysunek 15. Zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 w temperaturach standardowych od objętości fazy aktywnej na katalizatorach zawierających 7% V_2O_5 . SiO_2s – krzemionka suszona, SiO_2p – krzemionka prażona

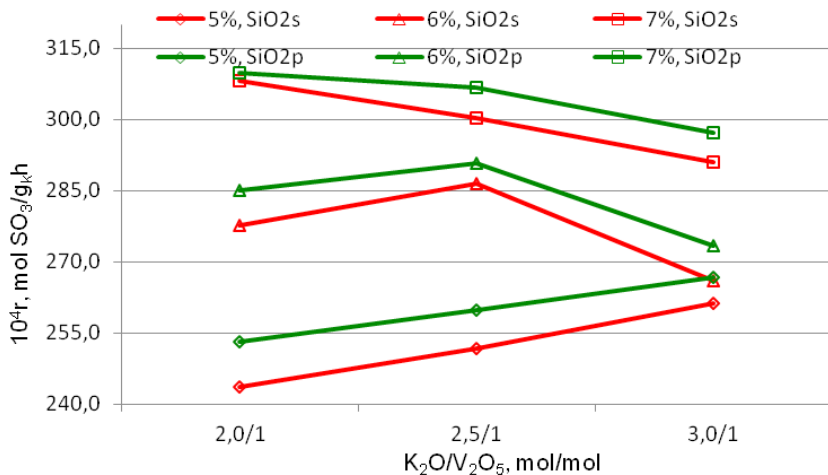
Ze wzrostem zawartości wanadu w katalizatorach szybkości reakcji wzrastały, przy czym charakter tego wzrostu był uzależniony od objętości fazy aktywnej. Dla katalizatorów zawierających 5% V_2O_5 szybkości reakcji wzrastały ze wzrostem stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ od 2 do 3. Oznacza to, że optymalny stosunek $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ dla katalizatorów o 5% zawartości V_2O_5 wynosił 3/1.

Optymalny stosunek $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ dla katalizatorów zawierających 6% V_2O_5 wynosił 2,5/1, natomiast dla katalizatorów zawierających 7% V_2O_5 optymalny stosunek $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ wynosi 2,0/1. Większa objętość fazy aktywnej była już zbyt duża w stosunku do właściwości zastosowanego nośnika, co pogarszało jego właściwości katalityczne.

Badania wykazały wpływ składu fazy aktywnej i obróbki krzemionki na aktywność układów katalitycznych wytworzonych na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych katalizatorów wanadowych – rysunek 16,17. Ze wzrostem zawartości wanadu w katalizatorach szybkości reakcji wzrastały, przy czym charakter tego wzrostu był uzależniony od składu fazy aktywnej.



Rysunek 16. Zależność szybkości reakcji utleniania SO₂ w temperaturze 420°C od składu fazy aktywnej



Rysunek 17. Zależność szybkości reakcji utleniania SO₂ w temperaturze 480°C od składu fazy aktywnej

Dla katalizatorów zawierających 5% V₂O₅ szybkości reakcji wzrastały ze wzrostem stosunku K₂O/V₂O₅ od 2 do 3, a różnicowanie szybkości w zależności od zastosowanej obróbki nośnika było widoczne niezależnie od temperatury. Przy

zawartości wanadu 6% V_2O_5 szybkości reakcji wzrastały ze wzrostem stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ od 2 do 2,5, przy czym zróżnicowanie szybkości w zależności od zastosowanej obróbki nośnika było już mniejsze w obu temperaturach. Natomiast dla katalizatorów zawierających 7% V_2O_5 optymalna stosunek (objętość fazy aktywnej) był najmniejszy i wynosił 2,0/1. Przy wyższym stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ szybkość reakcji malały co oznacza, że objętość fazy aktywnej jest już zbyt duża w stosunku do właściwości zastosowanego nośnika. Zróżnicowanie szybkości reakcji było najmniejsze i zależy od zawartości wanadu w katalizatorze.

5. MOŻLIWOŚĆ ZMNIJSZENIA ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA

Badania wykazały, że krzemionka odzyskana ze zużytych mas wanadowych posiada inną strukturę porowatą od krzemionki naturalnej, a wpływ na strukturę i rozkład wielkości cząstek ma zastosowana obróbka nośnika. Badania wykazały wpływ sposobu wymywania i obróbki krzemionki aktywnej odzyskanej ze zużytych mas wanadowych oraz składu i objętości fazy aktywnej na aktywność układów katalitycznych wytworzonych na bazie krzemionki z odzysku. Badania wykazały także wpływ zanieczyszczenia krzemionki związkami żelaza na aktywność katalityczną katalizatorów.

Oznacza to w przypadku zastosowania krzemionki z odzysku do produkcji świeżego katalizatora konieczność optymalizowania składu i objętości fazy aktywnej uwzględniającej właściwości i strukturę porowatą nośnika oraz zawartość związków żelaza.

Dla katalizatorów wyprodukowanych na bazie krzemionki z odzysku posiadających optymalny skład fazy aktywnej muszą zostać wyznaczone parametry kinetyczne reakcji utleniania SO_2 jako zależność $f=f(t)$ i $f=f(x)$ w całym zakresie temperatur i przemian, niezbędnych do obliczenia rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego i jego nadmiaru, uwzględniających długość cyklu produkcyjnego strategię produkcyjną danego zakładu.

Przez optymalizację rozkładu katalizatora i jego nadmiaru na poszczególnych półkach można uzyskać gwarancję minimalizowania emisji związków siarki do atmosfery i zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska naturalnego.

Obliczenia rozkładu i nadmiarów katalizatora należy dokonać za pomocą programu obliczeniowego RK-AJPG-2012 opracowanego specjalnie pod potrzeby optymalizacji rozkładu katalizatora w oparciu o rzeczywiste parametry kinetyczne procesu.

Takie postępowanie gwarantuje dotrzymanie poziomu emisję związków siarki z fabryk kwasu siarkowego w cały cyklu produkcyjnym zgodnie

z Dyrektywą UE IED dotyczącą emisji przemysłowych i gwarantuje poprawę stanu środowiska objętego oddziaływaniem tego przemysłu.

6. WNIOSKI

1. Krzemionka odzyskana ze zużytych katalizatorów posiada inną charakterystykę porowatą od krzemionki naturalnej, a jej właściwości zależą od sposobu wmywania składników aktywnych i obróbki nośnika.
2. Badania wykazały, że wmywanie roztworem kwaśnym składników aktywnych ze zużytych mas wanadowych jest korzystniejsze, najprawdopodobniej z względu na lepsze wmycie związków żelaza.
3. Badania wykazały mały wpływ obróbki termicznej krzemionki na aktywność katalityczną katalizatorów w reakcji utleniania SO_2 w stosunku do krzemionki bez obróbki termicznej (suszonej) niezależnie od składu i objętości fazy aktywnej.
4. Szybkości reakcji utleniania SO_2 są wyższe na katalizatorach wytworzonych na krzemionce po obróbce termicznej w stosunku do katalizatorów wytworzonych na krzemionce jedynie wysuszonej, niezależnie od zawartości wanadu w katalizatorach i składu fazy aktywnej.
5. Wpływ na aktywność katalizatorów wytworzonych na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych mas wanadowych ma skład i objętość fazy aktywnej, które muszą zostać dobrane do właściwości użytego nośnika i uwzględniać jego właściwości fizyczne.
6. Można stosować krzemionkę odzyskaną ze zużytych mas wanadowych pochodzących z instalacji typu siarkowego po wmywaniu 5% roztworem H_2SO_4 i 15% roztworem KOH. Krzemionka po wmywaniu musi być przemyta wodą, wysuszona w temperaturze 120°C i wyprażona.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki

LITERATURA

1. Grzesiak P., Schroeder G., „Kwas siarkowy(VI), technologia, ekologia, analityka, ekonomia”, Wydawnictwo UAM, Poznań 1999. ISBN 83–904685–6–5
2. Grzesiak P., „Kwas siarkowy”, Tom 6 „Metody oceny właściwości katalizatorów wanadowych do utleniania SO_2 ”, Wydawnictwo IOR,

Poznań 2006. ISBN 83-89867-70-2

3. Grzesiak P., „Kwas siarkowy”, Tom 5 „Katalizatory wanadowe do utleniania SO_2 ”, Wydawnictwo IOR Poznań 2005. ISBN 83–89867-50-8
4. Motała R., Grzesiak P., Grobela M., Hłyń T., Łukaszyk J. Badanie szybkości reakcji utleniania SO_2 na katalizatorze wytworzonym na bazie nośnika odzyskanego ze zużytych mas wanadowych (85-102). W „Przemysł i środowisko”, Tom 2. (Red. Schroeder G., Grzesiak P.) ISBN 978-83-62108-14-5, Poznań 2011

Rozdział 3

BADANIE PARAMETRÓW KINETYCZNYCH PROCESU UTLENIANIA SO₂ NIEZBĘDNYCH DO OPTYMALIZACJI ROZKŁADU KATALIZATORA I ZMNIEJSZENIA EMISJI ZWIĄZKÓW SIARKI

**Rafał Motala, Marcin Grobela, Tadeusz Hłyn, Piotr Grzesiak,
Joanna Łukaszyk**

Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorka 20, 60-318 Poznań

Przedstawiono wyniki badań zależności szybkości utleniania SO₂ od temperatury w zakresie 360-620°C i przemiany w zakresie 5-95% na katalizatorze o optymalnym składzie fazy aktywnej wytworzonym na bazie nośnika krzemionkowego odzyskanego ze zużytych katalizatorów wanadowych. W oparciu o badania opracowano parametry kinetyczne procesy utleniania SO₂ przeznaczone do obliczania rozkładu katalizatora w przemysłowym aparacie kontaktowym za pomocą programu obliczeniowego RK-AJPG-2012, które jednocześnie posłużą do weryfikacji tego programu.

1. WSTĘP

O wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego decydują właściwości stosowanego katalizatora i jego ilość oraz warunki pracy aparatu kontaktowego. Ponieważ fabryki kwasu siarkowego pracują coraz częściej w wydłużonych cyklach produkcyjnych, dlatego podczas projektowania rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego niezbędne

jest określenia współczynników nadmiaru katalizatora, rekompensujących postępującą utratę półkowych wydajności procesu utleniania SO_2 powodowaną zapyleniem się warstw i dezaktywacją względną katalizatora eksploatowanego w określonych warunkach przemysłowych.

Rozkład katalizatora w aparacie kontaktowym można obliczyć posługując się równaniami kinetycznymi opisującymi proces utleniania SO_2 na katalizatorze lub wyliczyć na podstawie danych kinetycznych wyznaczonych dla warunków rzeczywistych przebiegu procesu (skład i natężenie przepływu gazu i warunki temperaturowe pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego). Ta technika pozwala na dokonanie wiarygodnych obliczeń rozkładu katalizatora oraz jego nadmiarów, gwarantujących utrzymanie założonych wydajności procesu w stosowanych cyklach produkcyjnych [1-3]. Żeby z niej skorzystać potrzebne są parametry kinetyczne procesu dla określonych warunków pracy katalizatora. Aparatura do wyznaczania parametrów kinetycznych katalizatorów musi być uniwersalna i umożliwiać wykonanie badań zależności szybkości reakcji od temperatury i przemiany w szerokim zakresie zmian parametrów. Powinna być wyposażona w węzeł przygotowania i osuszania gazów oraz węzeł dozowania i analizowania mieszaniny gazowej w szerokim zakresie zmian składu i natężenia przepływu gazu. W układzie reakcyjnym musi istnieć możliwość wymiennego zastosowania reaktorów o różnych średnicach w zależności od rozmiarów badanych katalizatorów.

2. DOKUMENTACJA

Badania kinetyczne procesu prowadzi się na specjalnym stanowisku badawczym, na którym wyznacza się zależność szybkości reakcji od temperatury $r=f(t)$ w całym zakresie pracy katalizatora w warunkach przemysłowych tzn. od 360 do 620°C. Do obliczania rozkładu katalizatora koniecznym jest także wyznaczenie zależności szybkości reakcji od składu gazu $r=f(x)$ w zakresie temperatur pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego. Różny skład gazu uzyskuje się poprzez zastosowanie reaktorów wstępnych, w których poprzez stosowanie dla danego składu gazu różnych przemian SO_2 do SO_3 uzyskuje się wymagany skład gazu kierowanego do reaktora badawczego. Reaktor badawczy powinien umożliwiać realizację procesu w warunkach izotermicznych lub zbliżonych do izotermicznych. W nowoczesnych reaktorach efekt taki uzyskuje się poprzez wewnętrzną cyrkulację gazu eliminującą gradient stężenia i temperatury [4].

2.1. METODY WYZNACZANIA PARAMETRÓW KINETYCZNYCH PROCESU

Określenie aktywności katalizatorów sprowadza się do pomiaru szybkości reakcji w zakresie temperatur pracy aparatu kontaktowego i w zakresie przemian odpowiadających pracy poszczególnych jego pól – warunki przebiegu procesu przemysłowego. Przy odpowiedniej konstrukcji reaktora badawczego uwzględnione zostają wszystkie wyżej scharakteryzowane uwarunkowanie kinetyczne, a wyznaczone tak parametry kinetyczne pozwalają na wiarygodne obliczenia rozkładu katalizatora w aparatach kontaktowych i wyznaczenie parametrów pracy węzła kontaktowo – absorpcyjnego gwarantujących minimalizację emisji związków siarki w całym cyklu produkcyjnym instalacji przemysłowej. Metody laboratoryjne można podzielić na trzy podstawowe grupy:

- statyczne,
- dynamiczne,
- bezgradientowe.

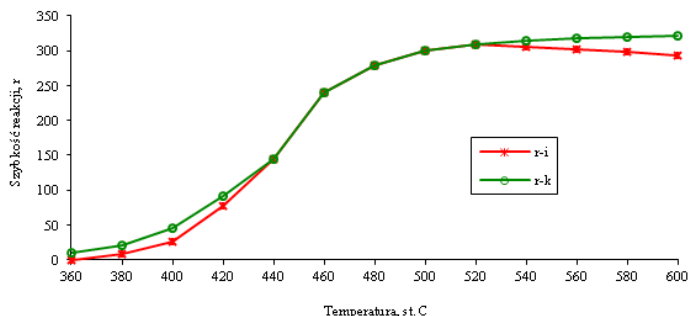
Metoda statyczna polega na przepuszczaniu bardzo małej ilości gazu przez małą ilość katalizatora. Jej zaletą jest małe zużycie reagentów oraz łatwość pomiaru szybkości reakcji przy różnych stopniach przemiany. Natomiast wadą jest niemożliwość określenia stacjonarnej wartości aktywacji. Metoda statyczna może być stosowana wtedy, gdy zmiana składu mieszaniny reakcyjnej nie ma istotnego wpływu na skład i aktywność powierzchni katalizatora lub gdy zmiany powierzchniowe zachodzą bardzo szybko w stosunku do samej szybkości badanej reakcji.

Metoda dynamiczna (przepływowa) polega na przepuszczaniu określonej objętości gazu przez nagrzaną warstwę badanego katalizatora. Metoda pozwala badać katalizatory w warunkach zbliżonych do przemysłowych. Wpływ na wyniki ma równomierność rozdziału gazu w całym przekroju reaktora oraz poziom izotermiczności w warstwie.

Metoda bezgradientowa (cyrkulacyjno-przepływowa) polega na przepuszczaniu określonej objętości dokładnie wymieszanego gazu gorącego przez warstwę katalizatora. Metoda pozwala na bezpośredni pomiar szybkości reakcji z dużą dokładnością, bez gradientu stężeń i temperatur. Eliminuje ograniczenia wynikające z wymiarów granulek. Małe stopnie przereagowania umożliwiają zachowanie stałej temperatury, a duża szybkość liniowa przepływu mieszaniny gazowej usuwa niebezpieczeństwo ograniczeń reakcji dyfuzją zewnętrzną.

Najdokładniejsze dane kinetyczne uzyskuje się w reaktorze izotermicznym z wewnętrzną cyrkulacją gazu reakcyjnego. Dzięki zastosowaniu takiej

konstrukcji gradient temperatury na całej wysokości badanego złoża jest równy zero. W reaktorze izotermicznym charakter krzywej kinetycznej procesu jest inny jak w klasycznym reaktorze rurowym. Wyznaczone szybkości reakcji w zakresie niskich temperatur w klasycznym reaktorze rurowym były wyższe w porównaniu do reaktora izotermicznego. Również wyższe były szybkości uzyskiwane w temperaturze powyżej 520°C, a charakter krzywej nie odpowiadał krzywej teoretycznej dla procesu egzotermicznego. W efekcie ilości katalizatora obliczone w oparciu o uzyskiwane dane dla wszystkich półek były zbyt niskie i nie gwarantowały uzyskania w warunkach przemysłowych wyliczonych wydajności procesu. W konsekwencji wprowadzano współczynnik korygujący ilość wypełnienia, co dawało znaczną niepewność wyników obliczeń rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego.



Rysunek 1. Krzywe zależności szybkości reakcji utleniania SO_2 uzyskane dla tych samych warunków dla samego katalizatora w reaktorze klasycznym i izotermicznym. r-i – reaktor izotermiczny, r-k – reaktor klasyczny

3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Badania parametrów kinetycznych procesu utleniania SO_2 niezbędne do obliczania rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym przeprowadzono na katalizatorze wytworzonym na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych mas wanadowych metodą wymywania kwaśnego 5% roztworem kwasu siarkowego. Wytworzony katalizator zawierał optymalny skład fazy aktywnej ustalony na podstawie wcześniejszych badań [5]. Zawartość wanadu wynosiła 6% V_2O_5 , natomiast potasu wynosiła 7,83% K_2O . Katalizator w kształcie pierścieni Raschiga o średnicach 12/5 mm został wytworzony metodą na sucho [6] i został poddany procesowi wstępnego formowania celem wytworzenia docelowej struktury fazy aktywnej. Badania parametrów kinetycznych procesu utleniania

SO₂ prowadzono dla mieszaniny o składzie: 10,5% SO₂, 10,5% O₂ i 79% N₂. Szybkość liniowa przepływu gazu przez reaktor wynosiła 0,35 Nm/s liczonej na pusty przekrój reaktora. Ustalono zależność szybkości reakcji utleniania SO₂ od temperatury $r=f(t)$ oraz od przemiany $r=f(x)$ modelując w ten sposób warunki pracy poszczególnych pólki przemysłowych – tabela 1-4. W oparciu o te dane kinetyczne przygotowano tabelę zależności szybkości reakcji od przemiany dla różnych temperatur w badanych zakresie – tabela 5.

Sposób prowadzenia badań szybkości reakcji od temperatury opisano wcześniej [5] Do analizy zawartości SO₂ w gazie w różnych punktach bilansowych zastosowano mikrokulometryczny analizator siarki typu MKSO2. Dokładność oznaczenia stężenia wynosiła $\pm 0,01\%$. Zawartość SO₂ określana była metodą całkowania prądu potrzebnego do regeneracji zużytego jodu. Miareczkowanie prowadzono się metodą serii statystycznej z obliczaniem średniej arytmetycznej wyników, względnego odchylenia standardowego i przedziału ufności średniej arytmetycznej. Do oznaczania stężenia telnu w mieszaninie reakcyjnej stosowano elektroniczny analizator tlenu typu OM200. Dokładność oznaczenia stężenia wynosiła $\pm 0,01\%$.

3.1. SPOSÓB PROWADZENIA BADAŃ KINETYCZNYCH

Do badań bierze się próbkę katalizatora zaformowanego o wadze $40,0 \pm 0,1$ g. Ustala się zadaną wielkość przepływu poszczególnych składników mieszaniny gazowej tzn. powietrza, azotu i dwutlenku siarki tak, aby gaz kierowany do układu posiadał odpowiednie stężenie SO₂ i odpowiednią prędkość liniową przepływu liczoną na pusty przekrój reaktora. Po ustabilizowaniu się przepływu poszczególnych składników mieszaniny gazowej dokonuje się oceny zawartości SO₂ w punkcie pomiarowym (AN1). W przypadku nie uzyskania żądanych parametrów stężeniowych wprowadza się odpowiednie korekty natężeń przepływu poszczególnych składników poprzez zadanie regulatorem ERG-3 odpowiednio wyższej lub niższej wartości stałej. W nagrzewnicy kwarcowej nagrzewa się gaz do takiej temperatury, aby na wlocie do reaktora właściwego (wskazania termopary T9) wynosiła 360°C.

3.2. WYZNACZANIE ZALEŻNOŚCI RZECZYWISTEJ SZYBKOŚCI REAKCJI OD PRZEMIANY $R = F(X)$

Przygotowaną mieszaninę reakcyjną o odpowiednim składzie kieruje się poprzez pracujący zespół reaktorów wstępnych, w których drogą przemiany wstępnej SO₂ ($x_{w(n)}$), uzyskiwanej na roboczym złożu katalitycznym, symuluje się żadaną zawartość SO₃ w gazie kierowanym do reaktora badawczego. Po

ustabilizowaniu się warunków pracy zespołu reaktorów wstępnych ($x_{w(1)} = \text{const.}$), potwierdzonych uzyskaniem stałego stężenia SO_2 w punkcie pomiarowym (AN2), dogrzewa się gaz w nagrzewnicy do takiej temperatury, aby na wlocie do reaktora badawczego temperatura wynosiła 400°C . Po osiągnięciu równowagi temperaturowej w reaktorze badawczym dokonuje się analizy gazowej w punkcie pomiarowym (AN3) w sposób podany wyżej. Następnie podwyższa się temperaturę gazu kierowanego do reaktora badawczego o 20°C tj. do temperatury 420°C i po ustaleniu równowagi temperaturowej dokonuje się analizy w ustalony sposób. Po wykonaniu pełnej serii pomiarów przy $x_{w(1)}$ obejmującej temperatury od 400 do 620°C , zmienia się układ temperatur w reaktorach wstępnych celem uzyskania innego składu gazu $x_{w(2)}$. Po ustabilizowaniu się warunków pracy reaktorów wstępnych ($x_{w(2)} = \text{const.}$), potwierdzonych uzyskaniem stałego stężenia SO_2 w punkcie pomiarowym (AN2), wykonuje się następną pełną serię pomiarów obejmujących temperatury od 400 do 620°C , w sposób jak wyżej. Wykonuje się (n) pełnych serii pomiarowych przy różnych przemianach wstępnych dla $x_{w(1)}$ do $x_{w(n)}$ (różny skład gazu).

Zawartość SO_2 w danym punkcie pomiarowym odczytuje się bezpośrednio z monitora mikrokulometrycznego analizatora siarki MKSO2. Znając stężenie SO_2 przed reaktorami (c_1) i po reaktorach wstępnych (c_2) oraz po reaktorze badawczym (c_3) można określić stopień przemiany wstępnej ($x_w, \%$) oraz stopień przemiany całkowitej reaktorze badawczym ($x_c, \%$) w danej temperaturze w korzystając z zależności:

$$x_w = \frac{(c_1 - c_2) \cdot 10^4}{c_1 \cdot (100 - 1,5 \cdot c_2)} \quad (1)$$

$$x_c = \frac{(c_2 - c_3) \cdot 10^4}{c_2 \cdot (100 - 1,5 \cdot c_3)} \quad (2)$$

gdzie: x_w – przemiana SO_2 po reaktorach wstępnych, %
 x_c – całkowita przemiana SO_2 , %
 c_1 – stężenie SO_2 w gazie przez reaktorami, %
 c_2 – stężenie SO_2 w gazie po reaktorach wstępnych, %
 c_3 – stężenie SO_2 po reaktorze badawczym, %

Rzeczywistą szybkość reakcji utleniania SO_2 (r) ze wstępnym kontaktowanie z zależności:

$$r = \frac{V_{SO_2} \cdot (x_c - x_w)}{21,89 \cdot m_k} \quad (3)$$

gdzie: r – rzeczywista szybkość reakcji w temperaturze pomiaru t , mol $SO_3/g_k \cdot h$
 V_{SO_2} – natężenie przepływu SO_2 , Ndm^3/h
 m_k – masa katalizatora, g
 21,89 – objętość molowa SO_2 , Ndm^3/mol

3.3. WYKONANIE OZNACZEŃ

Zawór objętościowy ustawić w położeniu umożliwiającym pobranie próbki gazowej z punktu pomiarowego (AN1). W czasie 5 minut (czas gotowości analizatora do wykonania oznaczeń) gaz płynie przez daną komorę objętościową do układu absorpcyjnego. Po upływie tego czasu zamknąć zawór powodując przetłoczenie danej objętości gazu do analizatora. Zamknięcie dopływu gazu z punktu pomiarowego (AN1) powoduje automatyczne otwarcie komory objętościowej połączonej z punktem pomiarowym (AN3). Po uzyskaniu gotowości analizatora do kolejnej analizy zamknąć komorę objętościową (punkt pomiarowy AN3) i skierować daną objętość gazu do urządzenia pomiarowego. Zawór objętościowy może być sterowany ręcznie, co umożliwia powtórzenie analizy w danym punkcie pomiarowym.

Tabela 1. Wyniki badania szybkości reakcji przy bez przemiany wstępnej $x_w=0$

Temp., °C	C_1 , %	C_2 , %	X_w , %	C_3 , %	X_c , %	r , mol $SO_3/g_k \cdot h$
360	10,72	-	0	10,67	0,55	5,3
380				10,46	8,88	27,4
400				10,13	6,49	61,8
420				9,26	15,82	150,6
440				8,67	21,98	209,3
460				8,28	25,99	247,5
480				8,14	28,43	270,7
500				7,89	29,95	285,2
520				7,97	29,14	285,3
540				8,01	28,73	279,2
560				8,04	28,43	270,2
580				8,06	28,23	260,5
600				8,12	27,62	252,3
620				8,21	26,58	241,5

Tabela 2. Wyniki badania szybkości reakcji przy przemiany wstępnej $x_w = 46,77\%$

Temp., °C	C ₁ , %	C ₂ , %	X _w , %	C ₃ , %	X _c , %	r, mol SO ₃ /g _k ·h
360	10,51	6,04	46,77	5,98	47,01	1,2
380				5,95	47,86	10,2
400				5,84	48,70	32,6
420				5,30	53,90	67,5
440				5,05	56,20	89,9
460				4,87	57,90	105,9
480				4,78	58,73	115,9
500				4,68	59,58	121,9
520				4,70	59,33	120,1
540				4,71	59,00	118,3
560				4,78	59,65	105,6
580				4,85	59,91	89,5
600				5,25	54,62	68,6
620				5,62	52,19	48,1

 Tabela 3. Wyniki badania szybkości reakcji przy przemianie wstępnej $x_w = 64,5\%$

Temp., °C	C ₁ , %	C ₂ , %	X _w , %	C ₃ , %	X _c , %	r, mol SO ₃ /g _k ·h
360	10,53	4,16	64,5	4,05	67,15	0,8
380				3,92	67,50	8,6
400				3,78	67,96	26,5
420				3,64	69,20	38,6
440				3,57	69,84	50,8
460				3,47	70,72	62,3
480				3,34	71,88	70,3
500				3,32	71,66	69,3
520				3,39	71,44	65,3
540				3,51	70,40	55,9
560				3,59	69,70	43,6
580				3,72	69,03	33,2
600				3,86	68,16	21,1
620				4,09	67,62	10,3

 Tabela 4. Wyniki badania szybkości reakcji przy przemiany wstępnej $x_w = 90,8\%$

Temp., °C	C ₁ , %	C ₂ , %	X _w , %	C ₃ , %	X _c , %	r, mol SO ₃ /g _k ·h
380	10,49	1,13	90,8	1,12	90,95	0,8
400				1,09	91,11	2,9
420				1,06	91,36	5,3
440				1,03	91,59	7,6
460				1,17	90,43	5,5
480				1,09	91,11	2,9
500				1,125	90,90	0,2

Tabela 5. Szybkość reakcji utleniania SO₂ przy przemianie (x) i w temperaturze (t)

x, n/n	Szybkość reakcji 10 ⁻⁴ r, (mol SO ₂ /g _{kat} ·h) w temperaturze t (°C)													
	360	380	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620
1,00	38,6	77,28	96,6	148,2	227,5	252,8	281,8	293,5	285,7	280,7	280,8	277,7	270,6	260,7
0,95	36,4	72,8	91,0	141,0	209,5	240,0	265,0	279,5	275,5	267,5	264,0	260,5	253,0	243,5
0,90	33,6	67,2	84,0	132,0	187,0	224,0	244,0	262,0	256,0	251,0	243,0	239,0	231,0	222,0
0,85	31,2	62,4	78,0	123,0	173,5	208,5	224,5	245,0	241,0	233,5	222,5	218,0	205,0	194,5
0,80	28,8	57,6	72,0	114,0	160,0	193,0	205,0	228,0	226,0	216,0	202,0	197,0	179,0	170,0
0,75	26,8	53,6	67,0	105,0	146,0	177,0	186,0	209,0	208,0	198,5	181,0	175,5	162,0	150,0
0,70	24,8	49,6	62,0	96,0	132,0	161,0	167,0	190,0	190,0	181,0	160,0	154,0	145,0	133,0
0,65	23,2	46,4	58,0	86,5	119,5	145,5	147,5	171,5	173,5	163,5	138,5	132,5	122,5	110,0
0,60	21,6	43,2	54,0	77,0	107,0	130,0	128,0	153,0	157,0	145,0	117,0	111,0	105,0	87,0
0,55	20,1	40,2	50,0	68,5	94,0	114,0	111,5	135,5	139,5	127,0	97,5	91,5	89,5	65,5
0,50	18,3	36,4	45,0	60,0	81,0	98,0	95,0	118,0	122,0	109,0	78,0	72,0	70,0	44,0
0,45	16,0	32,3	40,0	54,0	68,5	82,5	79,5	100,5	101,0	87,0	63,0	54,5	48,0	24,5
0,40	13,2	26,4	33,0	47,0	56,0	67,0	64,0	83,0	80,0	69,0	48,0	37,0	23,0	4,0
0,35	10,8	21,6	27,0	39,0	47,0	54,0	52,0	66,0	60,0	50,0	33,0	21,0	1,5	0,0
0,30	8,1	16,1	20,0	33,0	40,8	45,0	43,0	55,0	49,0	39,0	20,0	5,0	0,0	0,0
0,25	6,6	12,3	15,0	23,0	30,0	32,0	33,0	40,0	35,0	20,0	8,0	0,0	0,0	0,0
0,20	3,6	7,2	9,0	15,0	21,0	21,0	22,0	20,0	17,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
0,15	2,3	4,1	5,0	7,5	11,0	7,5	7,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,10	0,8	1,6	2,0	2,7	3,0	2,5	2,0	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,05	0	0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzono badania parametrów kinetycznych procesu utleniania SO_2 w zakresie niezbędnym do obliczenia rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym przemysłowej instalacji kwasu siarkowego za pomocą specjalistycznego programu obliczeniowego RK-AJPG-2012. Badano parametry dla katalizatora wytworzonego na bazie krzemionki odzyskanej ze zużytych mas wanadowych metodą ekstrakcji kwaśnej 5% roztworem H_2SO_4 o optymalnym składzie fazy aktywnej.

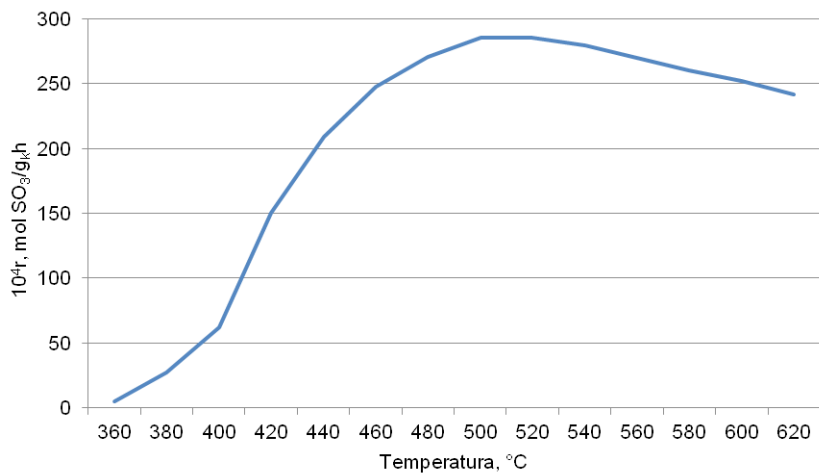
Wyznaczono zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 od temperatury jako funkcję $r=f(t)$ i przemiany (składu gazu – warunki pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego instalacji przemysłowej) jako funkcji $r=f(x)$. Badania prowadzona dla składu gazu 10,5% SO_2 , 10,5% O_2 i 79% N_2 . Szybkość linowa przepływu gazu przez reaktor wynosiła 0,35 Nm/s liczonej na pusty przekrój reaktora. Katalizator przebadano w całym zakresie temperatur od 360-620°C i przemian (składu gazu) odpowiadających pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego.

Dla takich warunków dostawca katalizatora dla instalacji przemysłowej obliczał rozkład katalizatora.

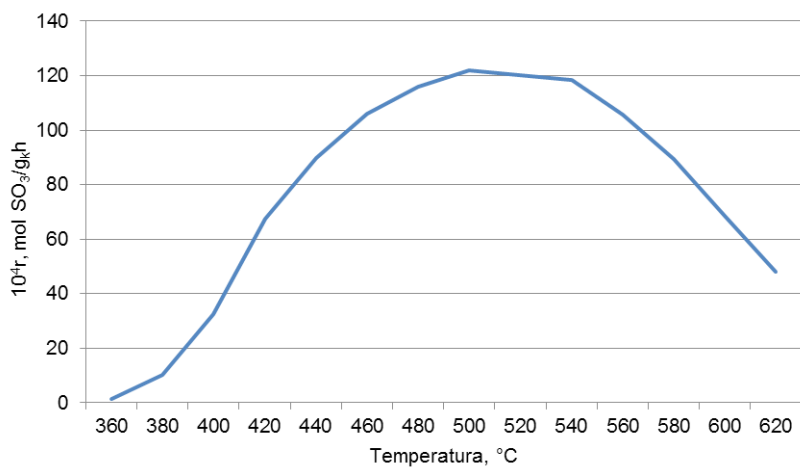
W oparciu o wyznaczone parametry kinetyczne obliczony zostanie rozkład katalizatora programem obliczeniowym RK-AJPG-2012 opracowanym w ramach realizowanego projektu badawczego, a wyniki porównane z obliczeniami wykonanymi przez dostawcę katalizatora. Przeprowadzone porównanie wyników obliczeń pozwoli na weryfikację i możliwość stosowania programu do obliczeń rozkładu katalizatora w warunkach przemysłowych.

Badanie zależności szybkości reakcji od temperatury w warunkach początkowych (przemiana wstępna $x_w=0$, tabela 1) wykazały prawidłowy układ krzywej kinetycznej – rysunek 2. Szybkość reakcji rosła w zakresie temperatur 360-500°C, a następnie stopniowo malała do temperatury 620°C. Przy przemianie wstępnej 46,77% (tabela 2) układ krzywej kinetycznej był również prawidłowy – rysunek 3. Przebieg krzywej kinetycznej nastąpiło w temperaturze 500°C, przy czym w temperaturach wyższych szybkość reakcji malała znacznie szybciej i w temperaturze 620°C osiągnęła wartość 48,1 mol $\text{SO}_3/\text{g}_k\text{h}$. Przy przemianie wstępnej 64,5% (tabela 3) układ krzywej kinetycznej był również prawidłowy – rysunek 4. Punkt przebieg krzywej kinetycznej nastąpił już w temperaturze 480°C. Od tej temperatury szybkość reakcji szybko malała i w temperaturze 620°C była już bardzo mała i wynosiła zaledwie 10,3 mol $\text{SO}_3/\text{g}_k\text{h}$. Przy przemianie wstępnej 90,8% (tabela 4) układ krzywej kinetycznej był także prawidłowy – rysunek 5. Przebieg krzywej kinetycznej nastąpił jednak znacznie wcześniej bo już w temperaturze 440°C. Od tej temperatury szybkość

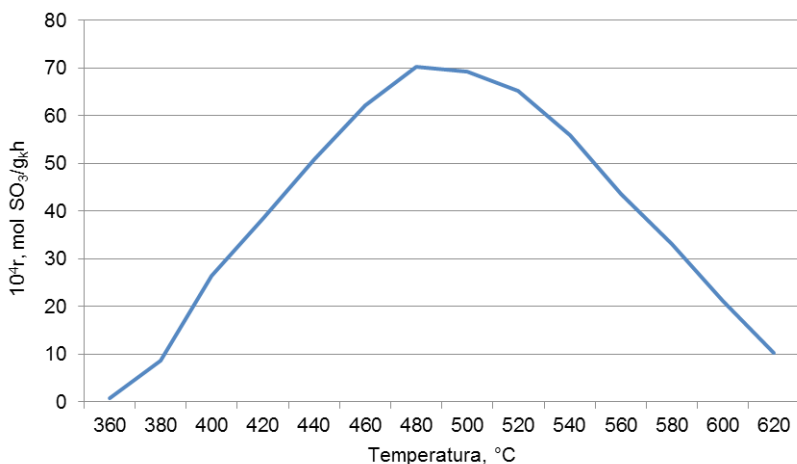
reakcji gwałtownie maleje i w temperaturze 500°C osiągnęła wartość $0,2 \text{ mol SO}_3/\text{g}_k\text{h}$.



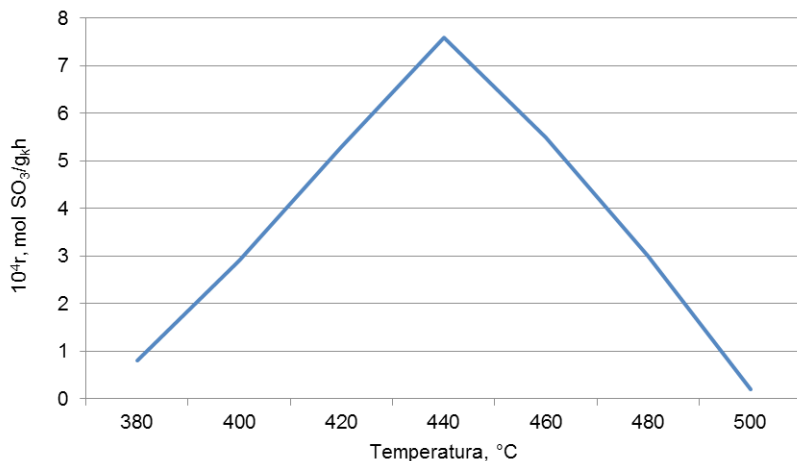
Rysunek 2. Zależność szybkości reakcji od temperatury dla warunków początkowych



Rysunek 3. Zależność szybkości reakcji od temperatury przy przemianie wstępnej 46,77%



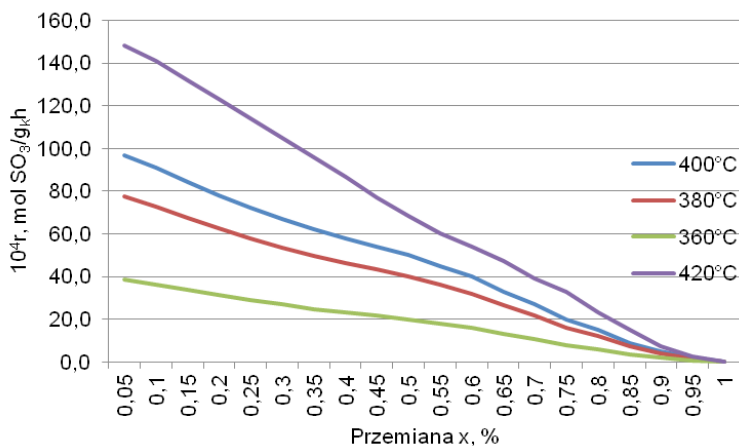
Rysunek 4. Zależność szybkości reakcji od temperatury przy przemianie wstępnej 64,52%



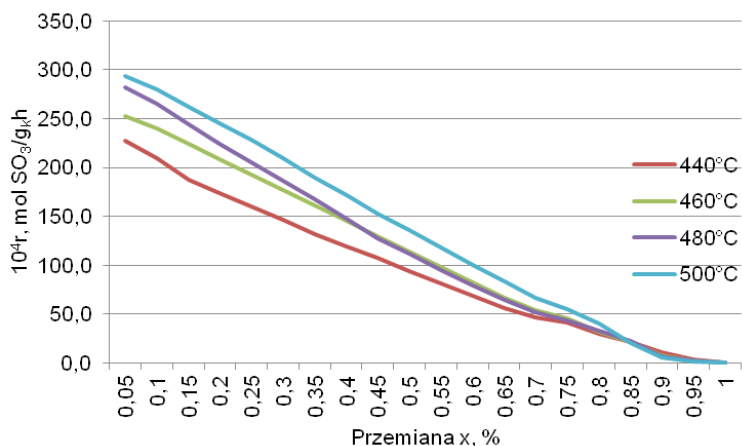
Rysunek 5. Zależność szybkości reakcji od temperatury przy przemianie wstępnej 90,8%

W oparciu o wyznaczone zależności szybkości reakcji od temperatury i przemiany wyznaczono parametry kinetyczne procesu jako zależności szybkości reakcji od przemiany dla poszczególnych temperatur – tabela 5. Analiza charakteru krzywych zależności szybkości reakcji od przemiany

wskazuje na ich prawidłowy przebieg. W temperaturach 360-420°C szybkości mały ze wzrostem przemiany – rysunek 6.



Rysunek 6. Zależność szybkości reakcji od przemiany w temperaturach 360-420°C

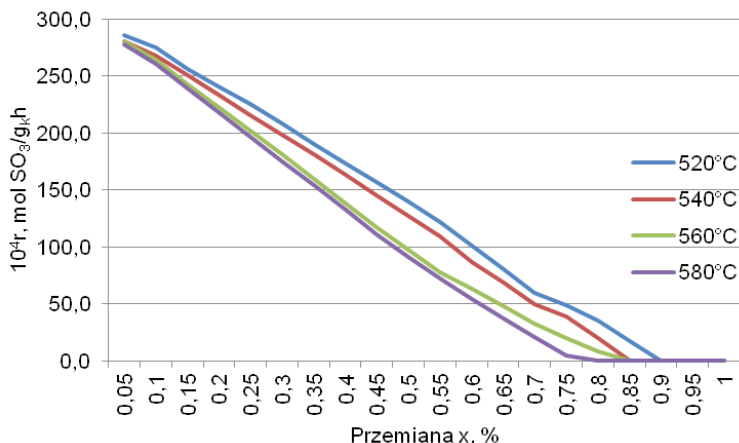


Rysunek 7. Zależność szybkości reakcji od przemiany w temperaturach 440-500°C

W temperaturach 440-500°C, w obszarze dużych przyrostów szybkości reakcji, szybkości także mały ze wzrostem przemiany – rysunek 7. Podobnie

w temperaturach 520-580°C, a więc w obszarze spadku przyrostu szybkości reakcji, szybkości również malały ze wzrostem przemiany – rysunek 8.

Spadek szybkości reakcji w poszczególnych temperaturach jest prawidłowy, a punkt przecięcia z osią x jest wyznaczony przemianą równowagową w danej temperaturze.



Rysunek 8. Zależność szybkości reakcji od przemiany w temperaturach 520-580°C

5. PODSUMOWANIE

Wyznaczono zależność szybkości reakcji od temperatury w zakresie 360-620°C na katalizatorze wytworzonym z krzemionki odzyskanej ze zużytej masy wanadowej o optymalnym składzie fazy aktywnej. Charakter krzywych kinetycznych jest prawidłowy.

Wyznaczono na tym katalizatorze zależność szybkości reakcji od przemiany w zakresie 5-95%. Układ krzywych kinetycznych jest prawidłowy, a punkt przecięcia izoterm z osią przemiany jest wyznaczony przemianą równowagową w danej temperaturze.

Przygotowano parametry kinetyczne jako zależność szybkości od przemiany w temperaturach 360-620°C, niezbędnych do obliczenia rozkładu katalizatora.

Wielkość emisji związków siarki z fabryk kwasu siarkowego zależy między innymi od ilości i rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego. Prawidłowy jego rozkład daje gwarancję minimalnej emisji związków siarki do atmosfery i jej stabilizacji w całym cyklu produkcyjnym.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki

LITERATURA

1. Grzesiak P., Schroeder G. Grzesiak P., Schroeder G., „Kwas siarkowy(VI), technologia, ekologia, analityka, ekonomia”, Wydawnictwo UAM, Poznań 1999. ISBN 83-904685-6-5
2. Szarawara J., Skrzypek J. Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych. WNT Warszawa, 1980
3. Świerkosz-Grzybowska B. Elementy katalizy heterogenicznej. PWN Warszawa, 1993
4. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 5. Katalizatory wanadowe do utleniania SO₂, Wydawnictwo IOR Poznań 2005, ISBN 83-89867-50-8
5. Motała R., Grzesiak P., Grobela M., Hłyń T., Łukaszyk J. Badanie szybkości reakcji utleniania SO₂ na katalizatorze wytworzonym na bazie nośnika odzyskanego ze zużytych mas wanadowych (85-102). W „Przemysł i środowisko”, Tom 2. (Red. Schroeder G., Grzesiak P.) ISBN 978-83-62108-14-5, Poznań 2011
6. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 6. Metody oceny właściwości katalizatorów wanadowych do utleniania SO₂. Wydawnictwo IOR, Poznań 2006, ISBN ISBN 83-89867-70-2_

Rozdział 4

BADANIA WPLYWU EKSTRAKCJI NA WYMYWANIE FORM ANIONOWYCH W STAŁYM MATERIALE ROŚLINNYM I GLEBOWYM

Rafał Motała, Joanna Łukaszyk, Marcin Grobela, Piotr Grzesiak
Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

Przeprowadzono badania nad zawartością pierwiastków anionowych niezbędnych dla życia i rozwoju roślin oraz w celu diagnozowania chorób pochodzenia nieorganicznego. W pierwszym etapie opracowano metody przygotowania wyciągów do oznaczania form rozpuszczalnych N-NO₃ i N-NH₄ w materiale roślinnym i glebowym. Badania przeprowadzono na materiał roślinnym i glebowym pobranym z poletek doświadczalnych założonych na polach uprawianych w gospodarstwach rolnych zlokalizowanych w byłej strefie ochronnej Huty Miedzi „Głogów”. Poletka doświadczalne wydzielono z upraw buraka ćwikłowego i marchwi. Przeprowadzono badania wpływu rodzaju ekstrahenta i czasu ekstrakcji na skuteczność wymywania form azotanowych i amonowych z materiału roślinnego i glebowego, określając przydatność tych metod do oceny zawartości form anionowych.

1. WSTĘP

Badania nad zawartością anionów nieorganicznych w materiale glebowym i roślinnym mają na celu diagnozowanie chorób roślin pochodzenia nieorganicznego.

W celach diagnostycznych w glebach i materiale roślinnym oznaczają się aniony nieorganiczne: azotany (V i III), bromki, chlorki, fluorki, fosforany i siarczany. Źródłem tych anionów w środowisku są naturalne procesy przebiegające w przyrodzie oraz działalność ludzi. Głównymi źródłami antropogenicznymi są stosowane w nadmiarze nawozy (mineralne i naturalne), ścieki (miejskie i przemysłowe) oraz opady atmosferyczne (suche i mokre). Naturalnym źródłem azotanów (V i III) w środowisku jest przebiegający w przyrodzie cykl azotowy, przemiany związków zawierających azot pod wpływem mikroorganizmów, procesy rozkładu roślin i złoża mineralne. Główne antropogeniczne źródła azotanów w środowisku stanowią ścieki miejskie i przemysłowe, nawozy sztuczne i naturalne, oraz opady atmosferyczne (kwaśne deszcze, pyły).

2. DOKUMENTACJA

Rośliny do prawidłowego wzrostu poza dwutlenkiem węgla i wodą potrzebują pierwiastków takich jak azot (N), fosfor (P), potas (K), siarka (S), magnez (Mg), wapń (Ca), żelazo (Fe), mangan (Mn), cynk (Zn), miedź (Cu), bor (B), molibden (Mo), chlor (Cl), zwanych składnikami pokarmowymi. W niektórych uprawach ważną rolę odgrywają także sód (Na), czy tytan (Ti) lub nikiel (Ni) [1,2]. Niedobór któregośkolwiek ze składników pokarmowych, zwanych też składnikami mineralnymi prowadzi do zakłócenia procesów życiowych rośliny i zmniejsza tym samym szansę na przeżycie i konkurencję z innymi gatunkami w zbiorowisku. Ponadto niedobór lub nadmiar wspomnianych składników bardzo często prowadzi do powstawania chorób pochodzenia nieorganicznego. Prawidłowe rozpoznanie chorób wywołanych czynnikami pochodzenia nieorganicznego jest sprawą niezwykle trudną, ponieważ objawy chorobowe występujące na roślinach często zbliżone są do tych, jakie wywoływane są przez chorobotwórcze bakterie, wirusy i grzyby. Badania tego typu wymagają specjalistycznego sprzętu oraz akredytowanych metod analitycznych.

Badania chorób pochodzenia nieorganicznego jest niezwykle ważny z punktu widzenia integrowanej ochrony roślin. Problematyką tą zajmuje się niewiele placówek naukowych, mimo, że nasilenie chorób tego typu gwałtownie wzrasta. Przyczyną tego jest stale nasilająca się antropopresja środowiska naturalnego. Korzenie roślin pobierają jony azotanowe oraz amonu bezpośrednio z gleby. Te jonowe formy uzupełniają niezbędny składnik pokarmowy roślin – azot. Ponieważ azot odgrywa kluczową rolę w rozwoju roślin, najłatwiej dostępne

rolnicze nawozy zawierają azotany. Składniki w glebie występują w różnej postaci. Najbardziej zmienne w czasie są tzw. ilości łatwo rozpuszczalne, tj. przechodzące do roztworów glebowych, a więc znajdujące się w nich, oraz te, które uzupełniają ubytki z roztworów. Podstawową pulę uzupełniającą roztwory glebowe stanowią składniki zaadsorbowane przez kompleks sorpcyjny i znajdujące się w postaci łatwo mineralizującej się substancji organicznej. Zawartość tych składników określa się ogólnie, jako tzw. składniki łatwo rozpuszczalne, tj. ekstrahowane z gleby słabymi roztworami kwasów (soli), a także wodą [3,4].

3. PLAN I METODYKA BADAŃ

Jony azotanowe oraz amonu należą do łatwo ekstrahowalnych z gleby, jakkolwiek jony amonu mogą być silnie związane przez koloidy glebowe.

3.1. MATERIAŁ

Materiał roślinny i glebowy pobrano z poletek doświadczalnych założonych na polach uprawianych w gospodarstwach rolnych zlokalizowanych w byłej strefie ochronnej Huty Miedzi „Głogów”. Poletka doświadczalne wydzielono z upraw buraka ćwikłowego i marchwi.

Pobrania próbek liści, naci i korzeni spichrzowych oraz gleby z tych upraw dokonano w październiku 2012.

3.2. SPORZĄDZANIE WYCIĄGÓW – ZASADA METODY

Rozdrobniony świeży materiał roślinny lub glebowy zalewa się wodą lub roztworem 2 % kwasu octowego dla materiału roślinnego i 0,03 M dla gleby i wytrząsa na mieszadle obrotowym, w wyniku, czego do wyciągu przechodzą łatwo rozpuszczalne formy $N-NO_3^-$, $N-NH_4^+$. Analiza chemiczna wyciągu informuje o aktualnej zawartości tych związków, dlatego ekstrakcję przeprowadza się w świeżych próbach.

3.2.1. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA WYCIĄGÓW Z MATERIAŁU ROŚLINNEGO – 2 % CH_3COOH

Materiał roślinny do analiz rozdrobniono poprzez pocięcie na kawałki o szerokości do 0,5 cm. Po zmieszaniu w stanie świeżym prób pojedynczych przygotowano wyciąg do analiz.

Do butelki plastikowej odważono 5 g świeżego, dodano 0,1 g węgla aktywowanego w celu otrzymania klarownego przesączu (do oznaczeń

kolorymetrycznych). Zalano 100 ml 2 % CH_3COOH i wytrząsano zawiesinę na wytrząsarce obrotowej z prędkością 30 obr/min. w czasie 15, 30, 45 min. a następnie sączono (sączek jakościowy średni, 80g/m^2), przenosząc na początku możliwie jak największą ilość materiału na sączek. Pierwszą porcję przesączu odrzucono, aby zapobiec przedostaniu się zanieczyszczeń z materiału sączka. Wyciąg do analizowany przygotowano ze świeżego materiału.

Odczynniki:

- roztwór ekstrakcyjny – 0.03 M roztwór kwasu octowego: 2,0 ml kwasu octowego 80% uzupełnić wodą do objętości 1000 ml.
- węgiel aktywowany wolny od oznaczanych składników.

3.2.2. PRZYGOTOWANIE WYCIĄGÓW Z MATERIAŁU GLEBOWEGO – 0,03 M CH_3COOH

Glebę po przywiezieniu do laboratorium przechowywano w temperaturze 0-5°C. Do butelki plastikowej odważono 20 g świeżej gleby, dodano 0,2 g węgla aktywowanego w celu otrzymania klarownego przesączu (do oznaczeń kolorymetrycznych). Zalano 200 ml 0,03 M CH_3COOH i wytrząsano zawiesinę na wytrząsarce obrotowej z prędkością 30 obr/min., a następnie sączono (sączek jakościowy średni, 80g/m^2), przenosząc na początku możliwie jak największą ilość materiału na sączek. Pierwszą porcję przesączu odrzucono, aby zapobiec przedostaniu się zanieczyszczeń z materiału sączka. Wyciąg do analizowany przygotowano ze świeżego materiału.

Odczynniki:

- roztwór ekstrakcyjny – 2% roztwór kwasu octowego: 20 ml kwasu octowego 80% uzupełnić wodą do objętości 1000 ml. Roztwór przygotowuje się do jednorazowego użycia.
- węgiel aktywowany wolny od oznaczanych składników.

3.2.3. PRZYGOTOWANIE WYCIĄGÓW Z MATERIAŁU ROŚLINNEGO I GLEBOWEGO – WODA

Postępowano jak przy przygotowaniu wyciągów z kwasem octowym.

3.3. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI ANIONÓW TECHNIKĄ PRZEPLYWOWĄ (FIA) – ZASADA METODY

W przepływowej analizie wstrzykowej (FIA – Flow Injection Analysis) próbkę wstrzykuje się do przepływającego strumienia roztworu buforowego (strumień nośny). Azotany w próbce redukowane są do azotynów metalicznym kadmem. Następnie dodawany jest roztwór kwasu fosforowego także

przepływający w sposób ciągły. Azotyny obecne w próbce i azotyny powstałe w wyniku redukcji azotanów są poddawane reakcji dwuazowania sulfanilamidem w roztworze kwaśnym do soli dwuazoniowej, sprzężanej następnie z N-(1-naftylo)etylenodiaminą z utworzeniem czerwonego barwnika. W przypadku jonów amonowych powstały amoniak oddziela się od roztworu w komorze dyfuzyjnej poprzez hydrofobową membranę półprzepuszczalną i absorbuje w płynącym strumieniu odbierającym, zawierającym wskaźnik pH. Wskutek zmiany pH roztwór wskaźnika zmienia barwę; zmiana ta jest rejestrowana w sposób ciągły w fotometrze przepływowym.

3.3.1. OZNACZENIA

Oznaczenie zawartości NO_3^- , NH_4^+ przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 13395:2001 Jakość wody. Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną oraz PN-EN ISO 11732:2007 – Jakość wody. Oznaczanie azotu amonowego. Metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną. W tabelach 1-4 przedstawiono wyniki oznaczeń.

Tabela 1. Zawartość azotanów i jonów amonowych w wyciągach wodnych z buraka ćwikłowego i gleby w zależności od czasu ekstrakcji

Burak ćwikłowy – ekstrakcja wodą		
Czas (min.)	w liściach, ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$ św. m.)	
	NO_3^-	NH_4^+
15	1509,00	28,00
30	1752,00	30,80
45	1770,00	31,20
w korzeniu spichrzowym, ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$ św. m.)		
15	1101,00	27,20
30	1330,00	28,90
45	1375,00	29,10
glebie, ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$)		
15	0,70	0,10
30	0,80	0,30
45	0,84	0,33

Tabela 2. Zawartość azotanów i jonów amonowych w wyciągach wodnych z marchwi i gleby w zależności od czasu ekstrakcji

Marchew – ekstrakcja wodą		
Czas (min.)	w naci, (mg × kg⁻¹ św. m.)	
	NO₃⁻	NH₄⁺
15	161,10	1,80
30	175,20	2,10
45	175,90	2,25
w korzeniu spichrzowym, (mg × kg⁻¹ św. m.)		
15	122,00	1,50
30	139,90	2,40
45	141,00	2,55
w glebie, (mg × kg⁻¹)		
15	0,50	0,10
30	0,70	0,30
45	0,75	0,35

Tabela 3. Zawartość azotanów i jonów amonowych w wyciągach octowych z buraka ćwikłowego i gleby w zależności od czasu ekstrakcji

Burak ćwikłowy – ekstrakcja kwasem octowym		
Czas (min.)	w liściach, (mg × kg⁻¹ św. m.)	
	NO₃⁻	NH₄⁺
15	1553,00	29,20
30	1820,00	31,31
45	1820,50	31,30
korzeniu spichrzowym, (mg × kg⁻¹ św. m.)		
15	1195,20	28,40
30	1401,30	30,05
45	1401,20	30,10
glebie, (mg × kg⁻¹)		
15	0,80	0,20
30	0,90	0,40
45	0,90	0,40

Tabela 4. Zawartość azotanów i jonów amonowych w wyciągach octowych z marchwi i gleby w zależności od czasu ekstrakcji

Marchew – ekstrakcja kwasem octowym		
Czas (min.)	w naci, (mg × kg⁻¹ św. m.)	
	NO₃⁻	NH₄⁺
15	162,00	1,90
30	180,10	2,20
45	180,15	2,20
korzeniu spichrzowym, (mg × kg⁻¹ św. m.)		
15	132,00	1,60
30	151,00	2,50
45	151,10	2,50
glebie, (mg × kg⁻¹)		
15	0,60	0,20
30	0,80	0,40
45	0,80	0,40

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Rozpoczęto badania nad opracowaniem metod przygotowania wyciągów do oznaczania form anionowych i uzyskanie możliwości precyzyjnego oznaczania zawartości tych form pierwiastków w materiale roślinnym i glebowym, niezbędnych dla życia i rozwoju roślin oraz w celu diagnozowania chorób pochodzenia nieorganicznego, odpowiadających wymogom procedury akredytacyjnej.

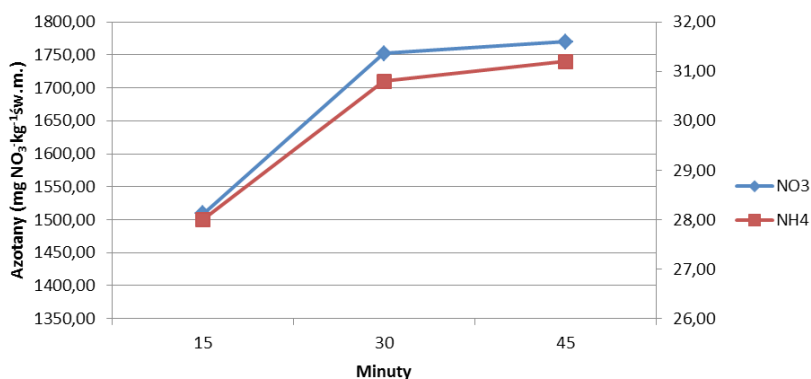
Rośliny potrzebują do prawidłowego wzrostu szereg pierwiastków zwanych składnikami pokarmowymi. Niedobór któregośkolwiek ze składników pokarmowych prowadzi do zakłócenia procesów życiowych rośliny i zmniejsza tym samym szansę na przeżycie i konkurencję z innymi gatunkami w zbiorowisku. Ponadto niedobór lub nadmiar wspomnianych składników bardzo często prowadzi do powstawania chorób pochodzenia nieorganicznego. Prawidłowe rozpoznanie chorób wywołanych czynnikami pochodzenia nieorganicznego jest sprawą niezwykle trudną, ponieważ objawy chorobowe występujące na roślinach często zbliżone są do tych, jakie wywoływane są przez chorobotwórcze bakterie, wirusy i grzyby. Realizacja tego typu badań wymaga nie tylko specjalistycznego sprzętu pozwalającego na określenie poziomu kationów i anionów niezbędnych dla prawidłowego rozwoju roślin, ale także niezwykle precyzyjnych akredytowanych metod analitycznych. Temat chorób pochodzenia nieorganicznego jest niezwykle ważny także z punktu widzenia integrowanej

ochrony roślin. Niewiele placówek naukowych zajmuje się tą problematyką badawczą mimo, że nasilenie chorób tego typu gwałtownie wzrasta. Przyczyną tego jest stale nasilająca się antropopresja środowiska naturalnego.

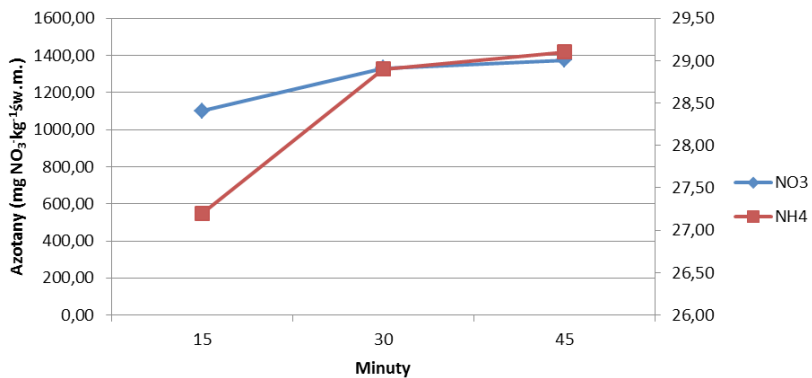
Do badań pobrano dojrzały materiał roślinny z upraw buraka ćwikłowego i marchwi oraz próbki gleb z tych upraw. Materiał pobrano z gospodarstw rolnych zlokalizowanych w byłej strefie ochronnej Huty Miedzi „Głogów”.

Zastosowano dwie techniki ekstrakcji form N-NO_3^- i N-NH_4^+ z materiału badawczego. Świeży materiał roślinny poddano rozdrobieniu, a następnie zalewano wodą lub roztworem 2 % kwasu octowego i wytrząsano na wytrząsarce obrotowej w temperaturze pokojowej przez 15, 30, 45 minut. Próbkę gleby poddano procesowi oddzielenia części stałych, a następnie zalewano wodą lub roztworem 0,03 M i wytrząsa na wytrząsarce obrotowej w temperaturze pokojowej przez 15, 30, 45 minut. Ponieważ analiza chemiczna wyciągu informuje o aktualnej zawartości tych związków w materiale roślinnym lub roztworze glebowym, ekstrakcję przeprowadzono w świeżych próbach.

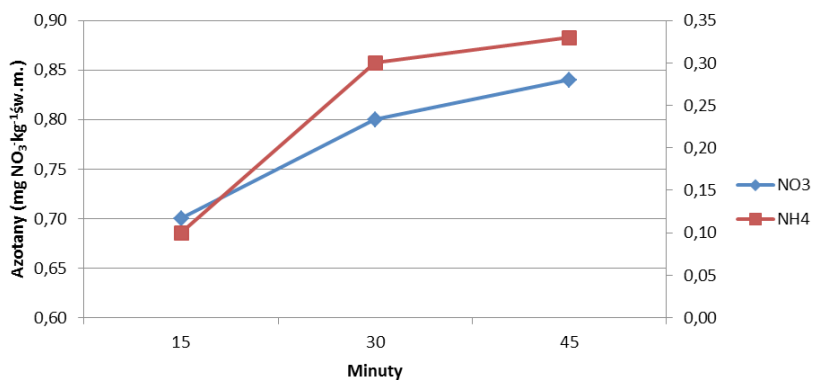
Oznaczenie zawartości NO_3^- , NH_4^+ przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 13395:2001. Jakość wody. Oznaczanie azotu azotynowego i azotanowego oraz ich sumy metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną oraz PN-EN ISO 11732:2007 Jakość wody. Oznaczanie azotu amonowego. Metoda analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją spektrometryczną.



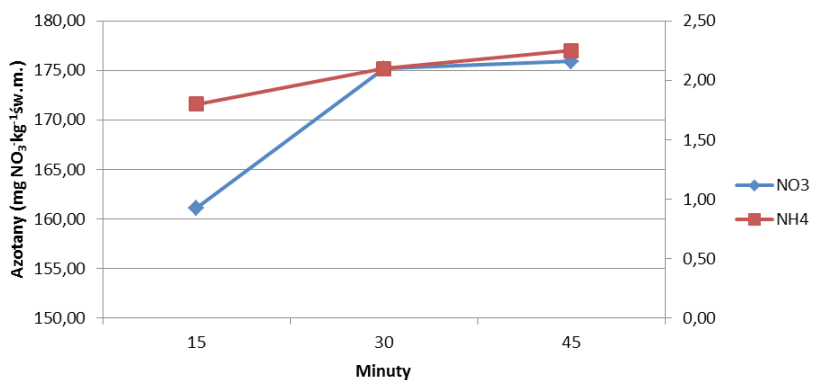
Rysunek 1. Buraki ćwikłowy – liście – ekstrakcja wodą



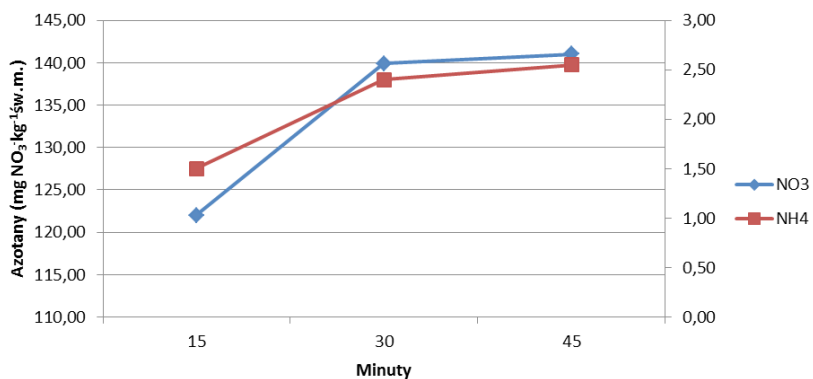
Rysunek 2. Buraki ćwikłowy – korzeń spichrzowy – ekstrakcja wodą



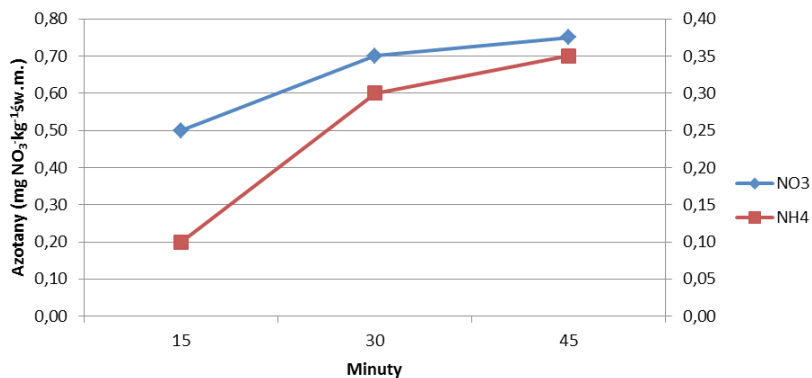
Rysunek 3. Buraki ćwikłowy – gleba – ekstrakcja wodą



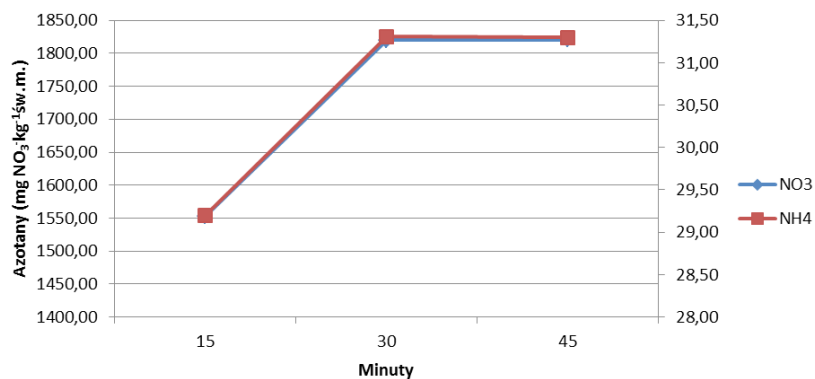
Rysunek 4. Marchew – liście – ekstrakcja wodą



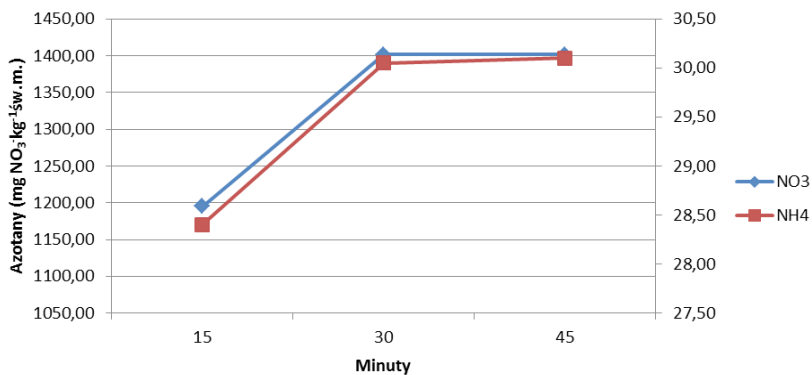
Rysunek 5. Marchew – korzeń spichrzowy – ekstrakcja wodą



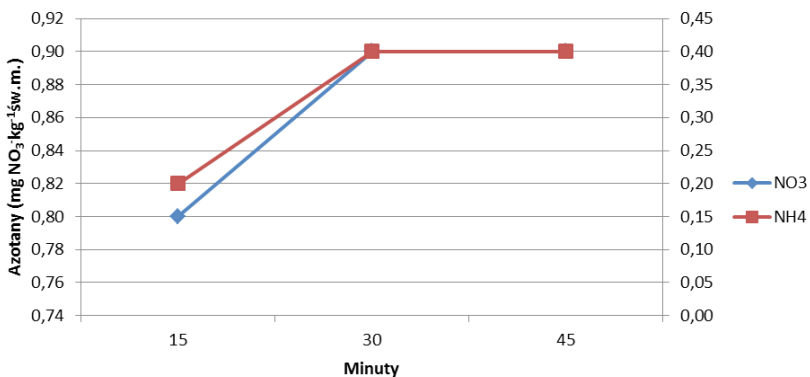
Rysunek 6. Marchew – gleba – ekstrakcja wodą



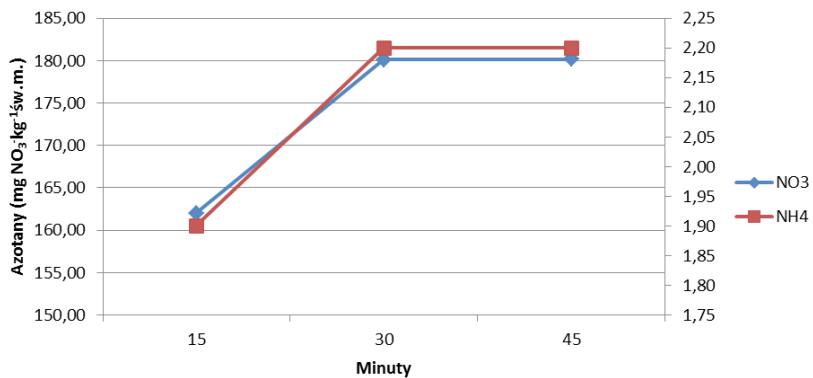
Rysunek 7. Buraki ćwikłowy – liście – ekstrakcja kwasem octowym



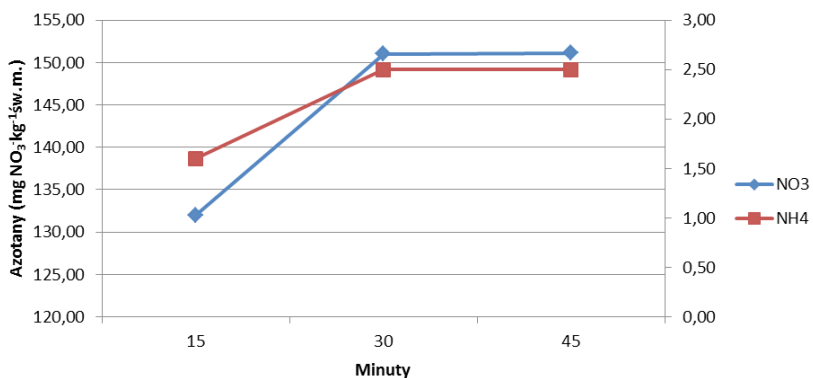
Rysunek 8. Buraki ćwikłowy – korzeń spichrzowy – ekstrakcja kwasem octowym



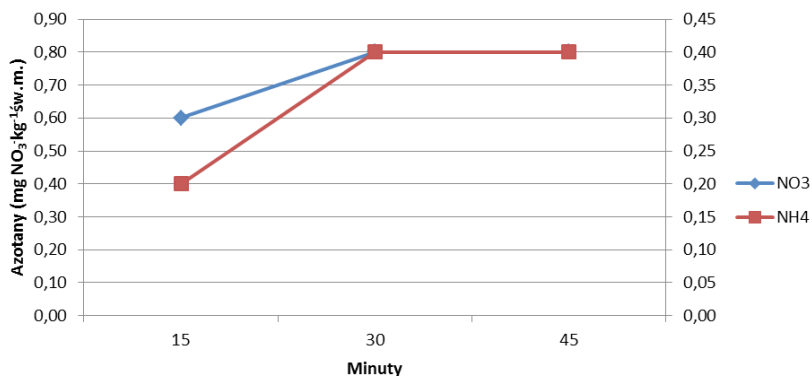
Rysunek 9. Buraki ćwikłowy – gleba – ekstrakcja kwasem octowym



Rysunek 10. Marchew – liście – ekstrakcja kwasem octowym



Rysunek 11 Marchew – korzeń spichrzowy – ekstrakcja kwasem octowym



Rysunek 12. Marchew – gleba – ekstrakcja kwasem octowym

Badania wykazały możliwość ekstrakcji azotanów i amonu z materiału roślinnego i gleby za pomocą kwasu octowego i wody, przy czym ilość wyekstrahowanych anionów zależy od czasu ekstrakcji i ekstrahenta.

4.1. WODA

W przypadku buraka ćwikłowego zawartość azotanów w liściach wynosiła 1509,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu uzyskanym po 15 minutach, 1752,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 1770,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast zawartość formy amonowej wynosiła odpowiednio: 28,00 mg kg⁻¹ św. m., 30,80 mg kg⁻¹ św. m., 31,20 mg kg⁻¹ św. m. W korzeniu buraka ćwikłowego zawartość azotanów wynosiła 1101,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu uzyskanym po 15 minutach, 1330,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 1375,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast zawartość formy amonowej wynosiła odpowiednio: 27,20 mg kg⁻¹ św. m., 28,90 mg kg⁻¹ św. m., 29,10 mg kg⁻¹ św. m. Natomiast w glebie pobranej z tej uprawy wynosiła 0,70 mg kg⁻¹ św. m. po 15 minutach, 0,80 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 0,84 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, przy zawartości formy amonowej odpowiednio: 0,10 mg kg⁻¹ św. m., 0,30 mg kg⁻¹ św. m., 0,33 mg kg⁻¹ św. m. – rys. 1-3.

W przypadku marchwi zawartość azotanów w naci wynosiła 161,10 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu uzyskanym po 15 minutach, 175,20 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 175,90 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast zawartość formy amonowej wynosiła odpowiednio: 1,80 mg kg⁻¹ św. m., 2,10

mg kg⁻¹ św. m., 2,25 mg kg⁻¹ św. m. W korzeniu marchwi zawartość azotanów wynosiła 122,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu uzyskanym po 15 minutach, 139,90 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 141,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast zawartość formy amonowej wynosiła odpowiednio: 1,50 mg kg⁻¹ św. m., 2,40 mg kg⁻¹ św. m., 2,55 mg kg⁻¹ św. m. Natomiast w glebie pobranej z tej uprawy wynosiła 0,50 mg kg⁻¹ św. m. po 15 minutach, 0,70 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 0,75 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast formy amonowej wynosiła odpowiednio: 0,10 mg kg⁻¹ św. m., 0,30 mg kg⁻¹ św. m., 0,35 mg kg⁻¹ św. m. – rys. 4-6.

4.2. KWAS OCTOWY

W przypadku buraka ćwikłowego zawartość azotanów w liściach wynosiła 1553,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu uzyskanym po 15 minutach, 1820,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 1820,50 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast zawartość formy amonowej wynosiła odpowiednio: 29,20 mg kg⁻¹ św. m., 31,31 mg kg⁻¹ św. m., 31,30 mg kg⁻¹ św. m. W korzeniu buraka ćwikłowego zawartość azotanów wynosiła 1195,20 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu uzyskanym po 15 minutach, 1401,30 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 1401,20 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast zawartość formy amonowej wynosiła odpowiednio: 28,40 mg kg⁻¹ św. m., 30,05 mg kg⁻¹ św. m., 30,10 mg kg⁻¹ św. m. Natomiast w glebie pobranej z tej uprawy wynosiła 0,80 mg kg⁻¹ św. m. po 15 minutach, 0,90 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 0,90 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, przy zawartości formy amonowej odpowiednio: 0,20 mg kg⁻¹ św. m., 0,40 mg kg⁻¹ św. m., 0,40 mg kg⁻¹ św. m. – rys. 7-9.

W przypadku marchwi zawartość azotanów w naci wynosiła 162,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu uzyskanym po 15 minutach, 180,10 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 180,15 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast zawartość formy amonowej wynosiła odpowiednio: 1,90 mg kg⁻¹ św. m., 2,20 mg kg⁻¹ św. m., 2,20 mg kg⁻¹ św. m. W korzeniu marchwi zawartość azotanów wynosiła 132,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu uzyskanym po 15 minutach, 151,00 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 151,10 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast zawartość formy amonowej wynosiła odpowiednio: 1,60 mg kg⁻¹ św. m., 2,50 mg kg⁻¹ św. m., 2,50 mg kg⁻¹ św. m. Natomiast w glebie pobranej z tej uprawy wynosiła 0,60 mg kg⁻¹ św. m. po 15 minutach, 0,80 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 30 minutach i 0,80 mg kg⁻¹ św. m. w wyciągu po 45 minutach, natomiast formy amonowej wynosiła odpowiednio: 0,20 mg kg⁻¹ św. m., 0,40 mg kg⁻¹ św. m., 0,40 mg kg⁻¹ św. m. – rys. 10-12.

Badania wykazały, że dwie oceniane techniki ekstrakcji, ekstrakcja wodą

i ekstrakcja roztworem kwasu octowego różnią się stopniem ekstrakcji zależnym od czasu ekstrakcji. Dla wody wymywanie wzrasta ze wzrostem czasu trwania ekstrakcji od 15 – 45 min., natomiast dla kwasu octowego po 30 min. ekstrakcji następuje stabilizacja wymycia badanego składnika.

5. WNIOSKI

1. Badania wykazały wpływ zastosowanego rodzaju ekstrahenta na skuteczność wymywania form azotanowych i amonowych w materiale roślinnym i glebowym.
2. Badania wykazały wpływ czasu ekstrakcji w badanym zakresie na zawartość form azotanowych i amonowych w materiale roślinnym i glebowym.
3. W przypadku wody zawartość badanych anionów wzrasta ze wzrostem czasu ekstrakcji w badanym zakresie od 15 – 45 minut.
4. W przypadku roztworu kwasu octowego maksymalny czas ekstrakcji badanych anionów wynosi 30 minut. Powyżej tego czasu zawartość badanych anionów w ekstrakcie nie wzrasta.

LITERATURA

1. A. Karczewska. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, 2002 nr 432, 159 ss. ISSN 0867-7964
2. Rosada J. Stan środowiska rolniczego w rejonie oddziaływania emisji Huty Miedzi GŁOGÓW. Raport z badań IOR – PIB, 2008
3. Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN warszawa 1993
4. Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Witek T. Ocena jakości i możliwości rolniczego użytkowania gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. W “Ocewna stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką”. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG Puławy 1993

Rozdział 5

WPLYW FENOKSYKWASÓW SKOMPLEKSOWANYCH METALAMI CIĘŻKIMI NA BEZPIECZEŃSTWO ŻYWNOŚCI

Marcin Grobela, Rafał Motała, Piotr Grzesiak, Joanna Łukaszyk
Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

Zmniejszenie zagrożenia środowiska rolniczego odpadami przemysłowymi daje możliwość stopniowego przywracania tych terenów do rolniczego wykorzystania. Wytwarzane na tych terenach produkty rolne, mimo podejmowanych działań rekultywacyjnych, mogą zawierać metale ciężkie, pochodzące z gleby, opadów atmosferycznych ewentualnie mogą one być przyswajane przez roślinność w wyniku stosowania środków ochrony roślin posiadających tendencje do kompleksowania metali ciężkich. Przedstawiono wyniki badań nad obecnością kompleksów metali ciężkich z substancją aktywną stosowanego środka ochrony roślin w roślinach i glebie na której uprawiano rośliny.

1. WSTĘP

W krajowym przemyśle chemicznym dokonał się bardzo duży postęp, co umożliwia przywracanie terenów objętych oddziaływaniem zakładów przemysłowych do rolniczego wykorzystania. Bardzo duże ilości znajdującej się narynku konsumenckim żywności pochodzi z obszarów objętych oddziaływaniem

przemysłu, warunkiem gwarancji jej bezpieczeństwa jest stałe monitorowanie tych terenów oraz wykonywanie zaleceń agrotechnicznych dla integrowanej ochrony roślin. Tylko w takim przypadku uzyskać można gwarancję stabilizacji chemicznej ksenobiotyków znajdujących się w środowisku glebowym oraz gwarancji skutecznego zwalczania chorób i szkodników. Uzyskanie gwarancji zdrowej żywności wymaga pełnego rozpoznania oddziaływań na środowisko obiektów przemysłowych.

2. DOKUMENTACJA

Wcześniejsze badania [1–4] wykazały tworzenie się kompleksów metali ciężkich z substancjami aktywnymi niektórych środków ochrony roślin. Kompleksy te mogą posiadać właściwości chemiczne odmienne od związków macierzystych, co powinno być uwzględnione przy doborze preparatów i wyznaczeniu właściwych dawek środków ochrony roślin, dla poszczególnych upraw roślinnych, a także przy opracowywaniu zaleceń dotyczących przygotowania i wykonania zabiegów w tych obszarach, które stanowią odrębną specyfikę ze względu na charakter chemiczny emisji.

Badania potwierdziły, że substancje biologicznie czynne zastosowane w środkach ochrony roślin takie jak prometon, ametryna, terbutryna i symazyna, MCPA i 2,4-D, terbutyloazyna i dichloroprop-p, chlopyralid i fluoksypyr oraz dikamba, mekoprop-p i MCPB tworzą trwałe kompleksy z Cu, Pb, Co, Hg i Cd – metalami będącymi składnikami emisji przemysłowych z Huty Miedzi GŁOGÓW. Badania możliwości tworzenia przez w/w metale ciężkie kompleksów z nikosufuronem (Accent 75 WG), etofumesatem (Betanal Elite 274 EC) wykazały brak trwałych kompleksów oraz powstawanie identyfikowalnych kompleksów jedynie z glifosatem posiadającym w swojej strukturze dwie grupy hydroksylowe. Badania materiału roślinnego i gleby pobranej z upraw polowych wykazały, że nikosufuronet oraz tofumesat nie tworzą kompleksów na roślinach w roślinach i glebie. Natomiast glifosat tworzy identyfikowane kompleksy z miedzią i ołowiem na powierzchni pszenicy ozimej. Z pozostałymi metalami ciężkimi glifosat nie tworzy identyfikowanych kompleksów.

Powstałe w wyniku tych reakcji kompleksy posiadają inną od związków macierzystych rozpuszczalność zależną od pH i mogą posiadać zmienione podstawowe funkcje fizjologiczne. Tworzenie tych kompleksów zostało potwierdzone w badaniach laboratoryjnych. Kompleksy te zostały zidentyfikowane także na uprawach polowych na poletkach doświadczalnych zlokalizowanych na obszarze oddziaływania emisji z Huty Miedzi.

Badania wykazały, że wpływ na tworzenie się kompleksów może mieć budowa chemiczna substancji aktywnej. Potwierdzają to kompleksy Cu i Pb

z glifosatem posiadającym dwie grupy hydroksylowe oraz brak kompleksów z nikosufuronetem i tofumesatem nie posiadającymi grup karboksylowych czy hydroksylowych.

Wpływ na tworzenie się kompleksów może mieć także koncentracja metali w opadzie pyłowym i w glebie, czas oddziaływania i warunki ich tworzenia oraz właściwości i budowa zastosowanych związków czynnych.

Tworzenie się tych kompleksów może wpływać na zmianę bioprzyswajalności metali i wskazuje kierunek ich przenikania do roślin uprawianych w tym obszarze.

Efektom powstającego układu środek ochrony roślin/metal mogą być między innymi zmiany szybkości i intensywności pobierania metali przez rośliny, a więc bioprzyswajalności metali przez rośliny i ich potencjalnej toksyczności dla uprawianych roślin.

Efektom prowadzonych badań powinna być zmiana zabiegów agrotechnicznych oraz sposobów przygotowania i wykonania oprysków dla upraw rolniczych na obszarach objętych emisjami przemysłowymi.

3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Celem badań była próba identyfikacji kompleksów metali ciężkich z 2,4-D (kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy) w materiale roślinnym po dokonaniu zabiegów agrotechnicznych wybranym środkiem ochrony roślin na uprawach polowych oraz określenia zawartości metali ciężkich w badanym materiale roślinnym.

Stosowany w rolnictwie herbicyd 2,4-D jest pochodną kwasu octowego o selektywnym działaniu układowym. Przemieszcza się szybko w roślinach i gromadzi się głównie w strefach ich wzrostu. Przenika do roślin przez liście (formy estrowe) i częściowo przez korzeń (sole). Wykorzystywany jest w uprawach zbóż jarych i ozimych, traw nasiennych, kukurydzy, ziemniaków, w sadach. Okres połowicznego rozkładu w glebie (DT_{50}): 2–16 dni. Substancja ta wchodzi w skład wielu preparatów: m.in. aminopielik, chwastox, compo, dicopur, mustang.

Herbicydy z grupy regulatorów wzrostu mają wciąż bardzo duże znaczenie praktyczne, chociaż mechanizm ich działania nie został do końca wyjaśniony. Herbicydy te imitują działanie naturalnej auksyny, jaki jest kwas 3-indoliloctowy. Wyżej wymienione herbicydy są tolerowane w różnych gatunkach roślin w różnych stężeniach, a ponadto są wolno inaktywowane w roślinach przez oksydazę IAA i metabolizowane na drodze hydroksylacji i koniugacji, co jest wykorzystywane do selektywnego zwalczania chwastów w roślinach uprawnych. Okres krótkotrwałego działania występuje w pierwszych godzinach po ich zastosowaniu i obejmuje aktywację wiązań enzymów ATP

w membranach, która prowadzi do tzw. ukwasowienia ścian komórkowych. Dopiero potem powodują one dalsze zmiany w liczebności i ilości RNA, białek i rybosomów. Modyfikują one bardzo mocno enzymatyczność. Herbicydy pobrane przez rośliny podlegają w ich komórkach, strukturalnym i chemicznym modyfikacjom do form nieszkodliwych lub form mniej fitotoksycznych.

Ważnym zagadnieniem w stosowaniu aktywnych substancji chemicznych w elementach biocenozy jest ich trwałość i przemiany, jakie zachodzą pod wpływem czynników środowiskowych, jak również oddziaływanie tych substancji z mikroflorą. Herbicydy z grupy kwasów fenoksykarboksylowych odznaczają się stosunkowo krótkim czasem zalegania w glebie. Czas, po upływie którego ich stężenie w glebie zmniejsza się o połowę wynosi poniżej 30 dni.

Aktywność fitotoksyczną wykazują herbicydy macierzyste oraz ich pochodne. W przypadku kompleksowania metali ciężkich lub wymiany atomu sodu na atom metalu ciężkiego (jeśli stosuje się herbicyd w postaci soli substancji aktywnej) mogą zmienić się własności substancji aktywnej, powodując zwiększenie mobilności lub ją zmniejszając.

Tworzenie kompleksów miedzi i ołowiu z substancją aktywną 2,4-D, jak również ich obecność w glebie zostało potwierdzone wcześniejszymi badaniami [5–8].

Do prowadzenia badań jako preparat herbicydowy wybrano Aminopielik ze względu na jego długi czas połowicznego rozkładu w glebie wynoszący 2–16 dni oraz wydłużony do 21 dni okres karencji. Wiele gatunków roślin uprawnych dwuliściennych wykazuje dużą wrażliwość na 2,4-D i dlatego podczas stosowania tej substancji aktywnej powinny być zachowane szczególne środki ostrożności, by nie dopuścić do znoszenia cieczy użytkowej na te rośliny.

Oprysków dokonano preparatem Aminopielik D 450 SL (2,4-D) na uprawie pszenicy jarej oraz pszenicy ozimej strefy oddziaływania Huty Miedzi Głogów.

Celem badań było również wytypowanie najbardziej skutecznych grup preparatów dla ochrony upraw w strefie oddziaływania przemysłu oraz określenie ich wpływu na bezpieczeństwo żywności.

Do badań herbicydów zastosowano technikę spektrometrii mas ESI – MS oraz uzupełniającą technikę IR [8]. Widma mas rejestrowano na spektrometrze typu ZQ firmy Waters/Micromass, wyposażonym w analizator quadropolowy. Natomiast badania w podczerwieni przeprowadzono na spektrometrze FTIR – 8501 Shimadzu przy długości fali 4000 – 400 cm^{-1} .

Oprócz badań kompleksów miedzi i ołowiu z 2,4-D dokonano porównawczych oznaczeń całkowitej zawartości miedzi w badanych roślinach elektrotermiczną i płomieniową absorpcyjną spektroskopią atomową AAS oraz zawartość ołowiu metodą ICP–MS.

Zabiegów dokonano na dwóch poletkach doświadczalnych założonych na polach uprawianych w gospodarstwach rolnych zlokalizowanych w północno wschodniej części byłej strefy ochronnej HMG. Poletka doświadczalne wydzielono z upraw pszenicy jarej oraz pszenicy ozimej. Pola te zostały wybrane ze względu na przeważającą różę wiatrów i prawdopodobieństwo transportowania znacznej ilości zanieczyszczeń metalicznych będących składnikami emisji z Huty Miedzi Głogów. Podstawą decyzji wyboru poletek są wieloletnie badania prowadzone w tej strefie przez Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska i stwierdzana wysoka zawartości metali ciężkich w roślinach uprawianych na tych terenach.

Każde poletko doświadczalne (pszenicy jarej, pszenicy ozimej) opryskiwano Aminopielikiem D 450 SL, który wybrano ze względu na jego długi czas połowicznego rozkładu w glebie wynoszący 2–16 dni oraz ze względu na możliwość jego oddziaływania na zwierzęta gospodarskie do 21 dni od momentu oprysku. Oprysków dokonywano w okresach i dawkach zgodnych z zaleceniami agrotechnicznymi.

Pobrano również próbki badanych zbóż w okresie dojrzałym celem oznaczenia całkowitej zawartości miedzi i ołowiu.

Przeprowadzono badania nad możliwością tworzenia kompleksów z 2,4-D, substancji aktywnej w zastosowanym środku ochrony roślin, z miedzią i ołowiem emitowanymi z procesów technologicznych. Dokonano oprysków poletek doświadczalnych z pszenicą jarą i pszenicą ozimą zlokalizowanych na terenach oddziaływania emisji Huty Miedzi GŁOGÓW. Po 1, 5, 9, 13 i 17 dniach od oprysku pobierano próbki roślin uwzględniając w ten sposób właściwości stosowanych preparatów w zakresie czasu połowicznego rozpadu i po przygotowaniu dokonano analizy pobranego materiału – tabela 1. Pobrane próbki roślin poddano analizie na zawartość kompleksów badanych metali ciężkich oraz całkowitej zawartości miedzi i ołowiu.

Przeprowadzone badania miały na celu ustalenie, czy substancja aktywna, pochodna fenoksykwasów, zawarta w zastosowanym środku ochrony roślin Aminopielik D 450 SL, ulega modyfikacji w następstwie tworzenia kompleksów z metalami ciężkimi zawartymi w przemysłowych pyłach opadowych i w jakim stopniu związki te są transponowane do roślin.

Badania materiału roślinnego pobranej z upraw polowych wykazały obecność miedzi i ołowiu, jako całkowita zawartość, w pobranych próbkach zarówno pszenicy jarej jak i ozime. Całkowita zawartość miedzi w pszenicy ozimej wynosiła 4,82 mg/kg, natomiast w pszenicy jarej wynosiła 5,73 mg/kg. Natomiast całkowita zawartość ołowiu wynosiła odpowiednio 0,086 mg/kg i 0,109 mg/kg w pszenicy jarej – tabela 1. Badania identyfikacyjne potwierdziły

także tworzenie się kompleksów metali ciężkich Cu i Pb z 2,4-D w materiale roślinnym, przy czym zawartość skompleksowanych form tych związków była nieznacznie zależna od czasu działania środka – tabela 2, 3.

Tabela 1. Wyniki całkowitej zawartości miedzi i ołowiu w roślinach

Analizowany materiał roślinny	Zawartość badanego metalu, mg/kg s.m.	
	Cu	Pb
Pszenica jara	5,73	0,109
Pszenica ozima	4,82	0,086

Tabela 2. Zawartość kompleksów 2,4-D z Cu w materiale roślinnym

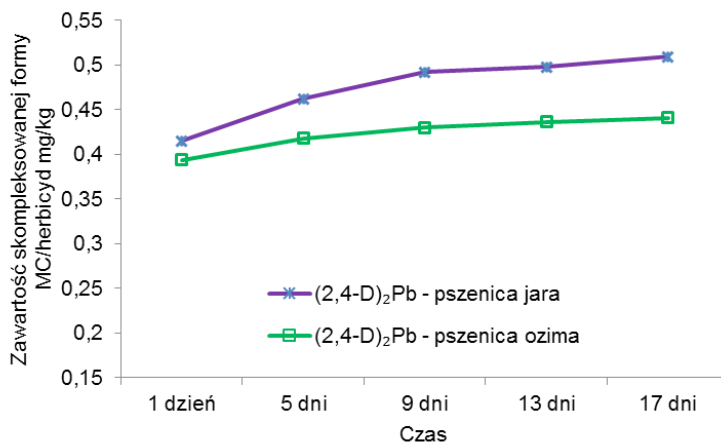
Kompleks	Czas od oprysku				
	1 dzień	5 dni	9 dni	13 dni	17 dni
Pszenica jara	Aminopielik (2,4 – D) w mg/kg				
Cu(2,4-D) ₂	0,415	0,462	0,492	0,498	0,509
Pszenica ozima	Aminopielik (2,4 – D) w mg/kg				
Cu(2,4-D) ₂	0,394	0,418	0,430	0,436	0,441

Tabela 3. Zawartość kompleksów 2,4-D z Pb w materiale roślinnym

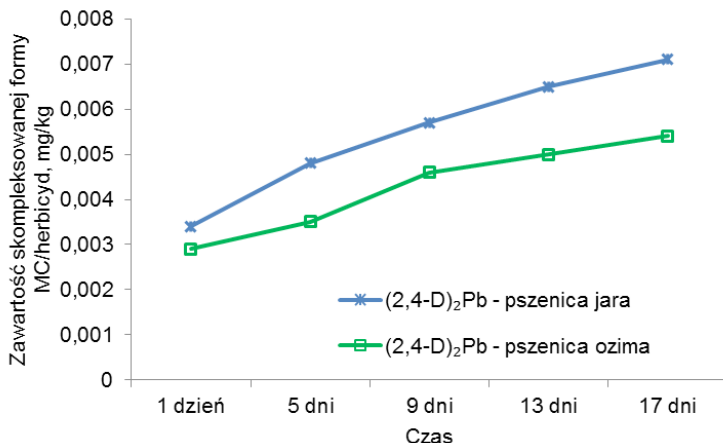
Kompleks	Czas od oprysku				
	1 dzień	5 dni	9 dni	13 dni	17 dni
Pszenica jara	Aminopielik (2,4 – D) w mg/kg				
Pb(2,4-D) ₂	0,0034	0,0048	0,0057	0,0065	0,0071
Pszenica ozima	Aminopielik (2,4 – D) w mg/kg				
Pb(2,4-D) ₂	0,0029	0,0035	0,0046	0,0050	0,0054

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania wykazały wzrastającą ilość formy skompleksowanej Cu z 2,4-D na uprawie pszenicy jarej oraz ozimej z czasem trwania ekspozycji środka na roślinie – rysunek 1. W przypadku pszenicy jarej zawartość ta wzrastała od 0,415 do 0,509 mg/kg, natomiast zawartości w pszenicy ozimej była niższa i wzrastała od 0,394 do 0,441 mg/kg. Maksymalna zawartość Cu w formie skompleksowanej była mniejsza jak całkowita zawartość miedzi oznaczona w pszenicy przed zbiorem. Oznaczona całkowita zawartość Cu wynosiła 5,73 mg/kg w przypadku pszenicy jarej i 4,82 mg/kg dla pszenicy ozimej, przy zawartości Cu(2,4-D)₂ wynosiła 0,509 mg/kg (pszenica jara) i 0,441 mg/kg (pszenica ozima).



Rysunek 1. Zależność zawartości skompleksowanej formy 2,4-D/miedź od czasu ekspozycji ś.o.r.



Rysunek 2. Zależność zawartości skompleksowanej formy 2,4-D/olów od czasu ekspozycji ś.o.r.

Podobnie jak w przypadku miedzi badania wykazały wzrost zawartości kompleksu Pb/2,4-D na uprawie pszenicy jarej oraz ozimej ze wzrostem czasu trwania ekspozycji ś.o.r. na roślinie – rysunek 2. W przypadku pszenicy jarej zawartość ta wzrastała od 0,0034 do 0,0071 mg/kg, natomiast zawartości

w pszenicy ozimej była niższa i wzrastała od 0,0029 do 0,0054 mg/kg. Maksymalna zawartość kompleksu Pb(2,4-D) była mniejsza jak całkowita zawartość ołowiu oznaczona w materiale roślinnym przed zbiorem, która wynosiła 0,109 mg/kg w przypadku pszenicy jarej i 0,086 mg/kg dla pszenicy ozimej – zawartość Pb(2,4-D)₂ wynosiła 0,0054 mg/kg (pszenica jara) i 0,0071 mg/kg (pszenica ozima).

Powodem rejestrowanego zróżnicowania ilościowego zawartości identyfikowanych kompleksów miedzi i ołowiu w badanych roślinach, jak również zróżnicowanie całkowitej zawartości tych metali w okresie przeprowadzonych badań może być koncentracja tych zanieczyszczeń w opadzie atmosferycznym. Miedź należy do głównych składników emisji w rejonie Huty Miedzi Głogów, natomiast w mniejszym stopniu ołów.

5. WNIOSKI

1. Badania wykazały, że 2,4-D tworzy kompleksy z miedzią i ołowiem, które zidentyfikowano analitycznie w pszenicy ozimej i jarej.
2. Badania wykazały wpływ czasu trwania ekspozycji środka na zawartość formy skompleksowanej Cu/2,4-D i Pb/2,4-D w pszenicy jarej oraz ozimej
3. Maksymalna zawartość kompleksu Cu/2,4-D i Pb/2,4-D była jednak zdecydowanie mniejsza od całkowitej zawartość miedzi w materiale roślinnym przed zbiorem.
4. Powodem rejestrowanego zróżnicowania ilościowego zawartości identyfikowanych kompleksów miedzi i ołowiu w badanych roślinach może być koncentracja tych zanieczyszczeń w opadzie atmosferycznym
5. Wyniki badań wskazują także możliwe drogi i warunki przedostawania się metali ciężkich do roślin uprawnych. Obecność środka chwastobójczego w ziemi może zwiększać dostępność biologiczną badanych metali przez systemy korzeniowe.
6. Wyniki badań mogą być wykorzystane w praktyce rolniczej przy opracowywaniu zaleceń dotyczących sposobu przygotowania środków ochrony roślin oraz wykonania zabiegów agrotechnicznych dla obszarów objętych emisjami przemysłowymi.
7. Wyniki badań mogą być wykorzystane do opracowywania zaleceń w zakresie doboru skutecznych środków ochrony roślin dla terenów objętych emisjami przemysłowymi.

LITERATURA

1. Grzesiak P., i in. (2011). Badanie chemizmu synergistycznego oddziaływania metali ciężkich ze środkami ochrony roślin w środowisku oddziaływania emisji przemysłowych. Sprawozdanie IOR nr 210, Poznań
2. Grzesiak P., Grobela M., Motała R. (2009). Tworzenie kompleksów metali ciężkich z substancjami aktywnymi środków ochrony roślin. (181–182). W *Chemik* 6, 2009
3. Grzesiak P., Pruszyński S. i in. (2006). Badanie chemizmu synergistycznego oddziaływania metali ciężkich ze środkami ochrony roślin w środowisku oddziaływania emisji przemysłowych. Sprawozdanie IOR nr 177, Poznań
4. Grzesiak P., Motała R., Grobela M., Schroeder G. (2007) Synergizm metali ciężkich ze środkami ochrony roślin. (54–57) *Prog. Plant Prot.* 47, 4
5. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Schroeder G. (2007) The complex study of heavy metals and phenoxycarboxylic acid derivatives (75–80). *Chemistry for Agriculture. Vol. 8, Chemicals in Agriculture and Environment.* (H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski, J. Hoffmann Red.) CZECH–POL TRADE 326 ss. ISBN 80–254–1047–1
6. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Schroeder G. (2008) Heavy metals complexing by triazine and phenoxycarboxylic acid derivatives (9-15). W *Chemistry for Agriculture, vol. 9, Modern Chemical Technology in Agriculture and Environment Protection.* (H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski, J. Hoffmann Red.) CZECH-POL TRADE 584 ss. ISBN 978-80-254-1047-9
7. Grzesiak P., Motała R., Grobela M. (2009) Kompleksy metali ciężkich z pochodnymi kwasów fenoksykarboksylowych. (1414–1418) *Prog. Plant Prot.* 49, 3
8. Schroeder G. (2008). Oznaczanie kompleksów 2,4-D i MCPA z metalami w roztworach, UAM, Poznań 2008

Rozdział 6

OPTIMALIZACJA PROCESU TECHNIKĄ SPEŁNIAJĄCĄ WYMAGANIA DYREKTYWY UNIJNEJ IED W ZAKRESIE EMISJI ZWIĄZKÓW SIARKI I OCHRONY ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak, Rafał Motała, Marcin Grobela, Tadeusz Hłyń
Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

Przedstawiono wyniki badań optymalizacyjnych procesu produkcji kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW w wydłużonym cyklu produkcyjnym i ich wpływ na wielkość emisji związków siarki do atmosfery. Nowa Dyrektywa UE w sprawie emisji przemysłowych nakłada na producentów obowiązek ograniczenia wielkość emisji związków siarki do poziomów wyznaczonych w Dyrektywie BAT. Utrzymanie nałożonych poziomów emisyjnych w całym wydłużonym cyklu produkcyjnym nie jest możliwe bez optymalizacji parametrów procesu.

Jednocześnie badania miały na celu określenie możliwości zastosowania katalizatora wyprodukowanego ze składników odzyskanych ze zużytych mas wanadowych oraz określenie warunków realizacji tej koncepcji.

1. WSTĘP

Okolo połowa produkowanego w Polsce kwasu siarkowego pochodzi

z instalacji typu metalurgicznych, generujących gaz procesowy zawierający znaczne ilości ditlenku siarki powstałego w procesie pirometalurgicznego przerobu rud metali nieżelaznych. Cechą charakterystyczną gazu procesowego jest między innymi duża zawartość zanieczyszczeń stałych i gazowych szkodliwych dla dalszego przebiegu procesu produkcji kwasu. Pył zawarty w gazie procesowym posiada skład jakościowy odpowiadający rodzajowi przerabianego koncentratu. Przed skierowaniem do fabryki kwasu siarkowego gaz poddawany jest procesowi oczyszczania od znajdujących się w nim zanieczyszczeń. Proces oczyszczania realizowany jest w węźle myjącym, w skład którego wchodzi: elektrofiltry suche, wieże myjące lub wieża myjąca Swemco z podwójnym obiegiem cieczy i elektrofiltry mokre. Gaz musi być oczyszczany, ponieważ zanieczyszczenia te pogarszają hydraulikę przepływu gazu przez warstwy katalizatora, powodują zatrucie katalizatora i niszczą wypełnienie ceramiczne urządzeń. Po oczyszczeniu gaz jest osuszany i kierowany do węzła kontaktowo – absorpcyjnego fabryki kwasu siarkowego.

Postęp jaki dokonał się w krajowym przemyśle metalurgicznym i kwasu siarkowego pozwolił podjąć działania mające na celu wydłużenie cykli produkcyjnych. Badania prowadzono na instalacji kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW.

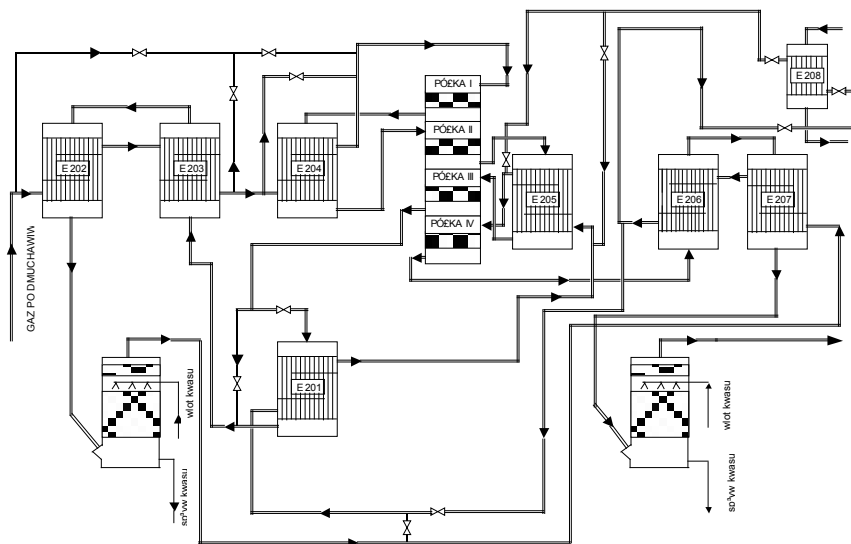
2. CHARAKTERYSTYKA PROCESU

Instalacja pracuje według technologii DK/DA, a aparat kontaktowy w klasycznym układzie półkowym 3+1 z międzystopniową absorpcją po pierwszym stopniu kontaktowania obejmującym 3 półki kontaktowe. Drugi stopień kontaktowy składa się z jednej półki kontaktowej (półka IV) i oddzielną końcową wieżę absorpcyjną (tzw. wieżę końcową). Aparat kontaktowy jest załadowany w całości niskooporowym katalizatorem typu LP produkcji TOPSOE o średnicach odpowiednio ϕ 11/4 (I półka) i ϕ 9/4 mm pozostałe półki.

Proces technologiczny jest realizowany w następujący sposób: oczyszczony od pyłu i osuszony z wilgoci gaz procesowy o temperaturze około 90°C kierowany jest w przestrzeń międzyrurową wymiennika ciepła E202, gdzie podgrzewa się do temperatury około 200°C i dalej kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymiennika ciepła E203, gdzie podgrzewa się do temperatury 333°C kosztem ciepła gazu po III półce – rysunek 1.

Ilość ciepła przekazywana na podgrzanie gazu procesowego optymalizowana jest w wymienniku ciepła E201 (7). W przypadku braku dostatecznej ilości ciepła na podgrzanie gazu procesowego bocznikuje się większą ilość gazu technologicznego po III półce poza wymiennikiem E201. Następnie gaz kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymiennika E204,

gdzie podgrzewany jest do temperatury około 430°C ciepłem gazu po I półce i kierowany jest na I półkę aparatu kontaktowego. Na I półce następuje utlenianie około 80% SO_2 , w wyniku czego temperatura gazu podwyższa się do około 600°C w zależności od stosowanego obciążenia instalacji gazowym SO_2 i uzyskiwanej przemiany półkowej. Przewidziano możliwość regulacji temperatury gazu kierowanego do aparatu kontaktowego poprzez by-pass omijający wymiennik. Gorący gaz po I półce kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika ciepła E204, gdzie następuje jego schłodzenie. Temperatura gazu technologicznego po wymienniku E204 wynosi około 450°C . Gaz kierowany jest na II półkę aparatu kontaktowego, gdzie następuje przereagowanie dalszych 16% SO_2 , w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do temperatury około 510°C .



Rysunek 1. Ogólny schemat technologiczny fabryki kwasu siarkowego HMG

Gorący gaz po II półce kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika E205 (6), gdzie schładzany jest do temperatury około 440°C i kierowany jest dalej na III półkę AK. Ciepło odzyskane w wymienniku przeznaczone jest do podgrzania gazu kierowanego na IV półkę tj. 2^o kontaktowania. Na III półce następuje utlenienie dalszych 3% SO_2 , w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do około 450°C . Gorący gaz kierowany jest do przestrzeni rurowej wymienników E201K (część gazu) i E203 i E202, gdzie następuje jego schłodzenie do temperatury około 200°C przed podaniem do absorpcji międzystopniowej

WA I. Gaz po absorpcji o temperaturze około 80°C kierowany jest do przestrzeni międzyrurowej wymienników E207 i E206, gdzie następuje jego podgrzanie do około 312°C kosztem ciepła gazu po IV półce. Po wymienniku E206 gaz kierowany jest do przestrzeni rurowych wymienników E201K i E205, w których podgrzewa się do temperatury około 430°C.

Na IV półce następuje końcowe utlenienie SO_2 do przemiany całkowitej powyżej 99,9%. Po IV półce gaz o temperaturze około 440°C kierowany jest do przestrzeni rurowej wymienników E206 i E207, w których schładza się do temperatury około 190°C i kierowany jest do absorpcji końcowej realizowanej w wieży absorpcyjnej WA II.

Celem pracy było określenie podstawowych parametrów pracy fabryki przy stosowanych obciążeniach gazowym SO_2 , ich optymalizacja pozwalająca na bezpieczną eksploatację instalacji przy najwyższej, możliwej do osiągnięcia przemianie SO_2 do SO_3 bez ograniczania wydajności produkcji miedzi.

Celem dodatkowym badań było określenie możliwości wprowadzenia do eksploatacji katalizatora wyprodukowanego na bazie składników odzyskanych ze zużytych mas wanadowych, a także uzyskanie danych do ewentualnego opracowania technologii produkcji katalizatora o składzie fazy aktywnej dostosowanej do wymagań realizacji tego procesu.

3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Badania optymalizacyjne prowadzono na instalacji kwasu siarkowego w całym cyklu produkcyjnym, które obejmowały:

1. Badanie skuteczności suszenia gazu w wieży suszącej (WS).
2. Badanie zawartości fluorków w kwasie cyrkulacyjnym WS, wież absorpcyjnych (WA I) i (WA II), oraz kondensacie z demisterów tych wież.
3. Badanie zawartości fluorków przed WS.
4. Badanie sprawności demistera WS.
5. Badanie parametrów pracy instalacji w poszczególnych etapach cyklu produkcyjnego.
6. Określenie stopnia szczelności międzypółkowej aparatu kontaktowego.
7. Określenie czasowych zmian parametrów technologicznych pracy wężła kontaktowego.
8. Określenie stanu cieplnego wężła kontaktowego.
9. Badanie wymiany ciepła w zespołach wymienników ciepła.
10. Badanie sprawności procesu absorpcji układów absorpcyjnych WA I i WA II.
11. Badanie sprawności demisterów WA I i WA II.

W poszczególnych punktach badano stężenie SO_2 , SO_3 , zawartość mgły i kropel kwasu siarkowego oraz opory hydrauliczne, temperatury i niezbędne parametry w zakresie natężenia i składu gazu procesowego. Badania prowadzono zgodnie z metodyką opracowaną przez Instytut Ochrony Roślin – PIB w Poznaniu i stosowaną w badaniach instalacji przemysłowych pracujących w wydłużonym cyklu produkcyjnym [1, 2]. Badania były zrealizowane etapowo.

W skład fabryki wchodzi węzeł osuszania gazu, aparat kontaktowy z wymiennikami ciepła oraz węzeł absorpcyjny z urządzeniami do oczyszczania gazu od mgły i kropel kwasu siarkowego. W takim też zakresie prowadzono badania.

3.1. BADANIE SKUTECZNOŚCI SUSZENIA GAZU W WS

Wieża susząca pracowała w ocenianym okresie przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego – tabela 1.

Tabela 1. Parametry pracy węzła susząco-absorpcyjnego

Seria	Wieża susząca				Wieża absorpcyjna WA I				Wieża absorpcyjna WA II			
	gaz, °C		kwas, °C		gaz, °C		kwas, °C		gaz, °C		kwas, °C	
	włot	wylot	włot	wylot	włot	wylot	włot	wylot	włot	wylot	włot	wylot
I	28	39	41	44	191	71	73	88	162	77	82	85
	28	42	43	45	193	73	76	97	174	75	79	84
II	34	39	40	48	198	76	77	97	170	76	80	82
	30	41	42	50	205	76	78	100	177	80	80	88
III	26	40	42	44	198	72	75	94	157	78	81	84
	26	41	42	45	197	73	76	94	155	76	80	83
IV	36	42	43	46	209	73	75	96	186	79	81	85
	38	43	44	48	214	75	78	100	179	77	80	84
	37	42	44	48	212	75	77	98	188	77	81	85
V	32	43	45	50	192	67	71	91	153	75	79	82
	30	43	44	47	194	73	74	96	164	75	79	83
VI	29	42	45	48	205	71	75	97	160	76	81	85
	30	39	42	45	203	72	76	97	173	76	80	84
Wartość minimalna	26	39	40	44	191	67	71	88	153	75	79	82
Wartość maksymalna	38	43	45	50	214	76	78	100	188	80	82	88
Średnia cyklu	31	41	43	47	201	73	75	96	169	77	80	84

Najniższa temperatura gazu wlotowego w cyklu produkcyjnym wynosiła 26°C, najwyższa 38°C. Średnia temperatura gazu wlotowego wynosiła około 31°C. Najniższa temperatura gazu na wylocie z wieży wynosiła 39°C, najwyższa 43°C. Średnia temperatura gazu wlotowego wynosiła około 41°C. Najniższa temperatura kwasu kierowanego na zraszanie w okresie badań wynosiła 40°C, najwyższa 45°C. Średnia temperatura wlotowa kwasu wynosiła około 43°C. Najniższa temperatura kwasu na spływie wynosiła 44°C, najwyższa 50°C. Średnia temperatura wylotowa kwasu wynosiła około 47°C.

W ocenianym cyklu produkcyjnym stosowano poprawne parametry pracy wieży suszącej w obiegach gazowym i kwasowym. Średnie parametry są zgodne z projektowym. Odstępstwa w zakresie minimalnym/maksymalnym nie są duże, są dopuszczalne i nie powinny wpływać w sposób znaczący na skuteczność pracy wieży suszącej.

Zawartość wilgoci w gazie technologicznym w ocenianym cyklu produkcyjnym wahała się od 0,0266 – 0,0707 g H₂O/Nm³, a skuteczność suszenia gazu procesowego wahała się od 99,72 – 99,91% – tabela 2. Opór hydrauliczny wieży wahał się od 85 – 137 mm sł. H₂O. Średni opór wieży w całym ocenianym cyklu produkcyjnym wyniósł 109 mm sł. H₂O – tabela 3.

Tabela 2. Parametry pracy WS i zawartość wilgoci w gazie kierowanym do AK

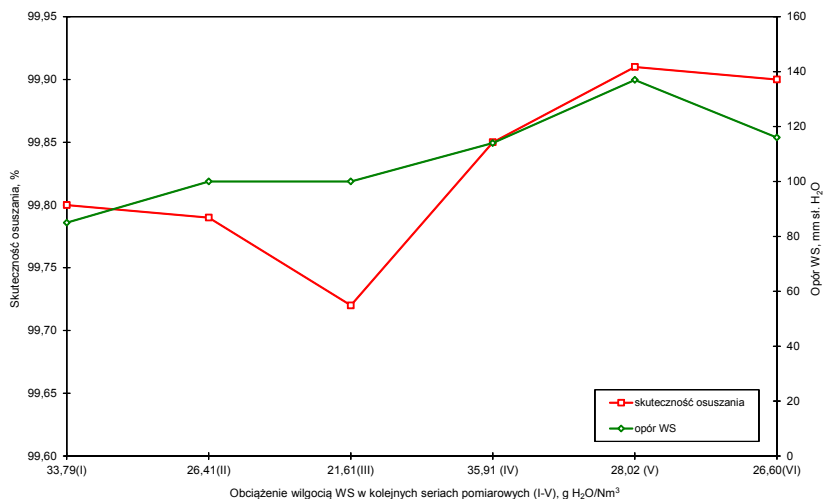
Seria	Przepływ Nm ³ /h	Stężenie kwasu %	Zawartość wilgoci do WS g/Nm ³	Zawartość wilgoci do AK g/Nm ³	Skuteczność %
1	2	3	4	5	6
I	88 000	96,04	33,79	0,0533	99,80
II	102 000	95,78	26,41	0,0707	99,79
III	99 000	95,95	21,61	0,0614	99,72
IV	97 500	95,71	35,91	0,0548	99,85
V	110 000	95,90	28,02	0,0266	99,91
VI	103 000	96,27	26,60	0,0275	99,90
Śr.	99 917	95,94	28,72	0,0491	99,83

Przeprowadzone badania wskazały na zależność skuteczności suszenia gazu od obciążenia wieży wilgocą oraz od oporu hydraulicznego wieży – rysunek 2, tabela 2.

Tabela 3. Opory hydrauliczne wieży suszącej, wież absorpcyjnych i ich demisterów

Seria	Przepływ gazu tys. Nm ³ /h	Opory hydrauliczne wież i demisterów, mm H ₂ O					
		WS		WA I		WA II	
		Wieża	DEMI	Wieża	DEMI	Wieża	DEMI
1	2	3	4	5	6	7	8
I	88,0	85	74	37	274	53	205
II	95,5	100	102	53	318	72	251
III	97,0	100	93	53	296	69	233
IV	100,3	114	122	62	307	74	237
V	110,4	137	126	53	339	85	261
VI	102,8	116	110	59	312	70	234
Śr.	99,0	109	105	53	308	71	237

Średnia zawartość wilgoci w ocenianym cyklu produkcyjnym wynosiła 0,049 gH₂O/Nm³, natomiast średnia skuteczność osuszania gazu wynosiła 99,83%. Wieża susząca pracowała stabilnie, nie generowała nadmiernej ilości mgły i kropeł kwasu siarkowego. Obserwuje się tendencję wzrostu oporu hydraulicznego wieży ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego oraz zależność skuteczności osuszania gazu od obciążenia wieży wilgocią i oporu hydraulicznego wieży, przy czym te zależności nie wpływają w sposób wyraźny na skuteczność osuszania gazu.

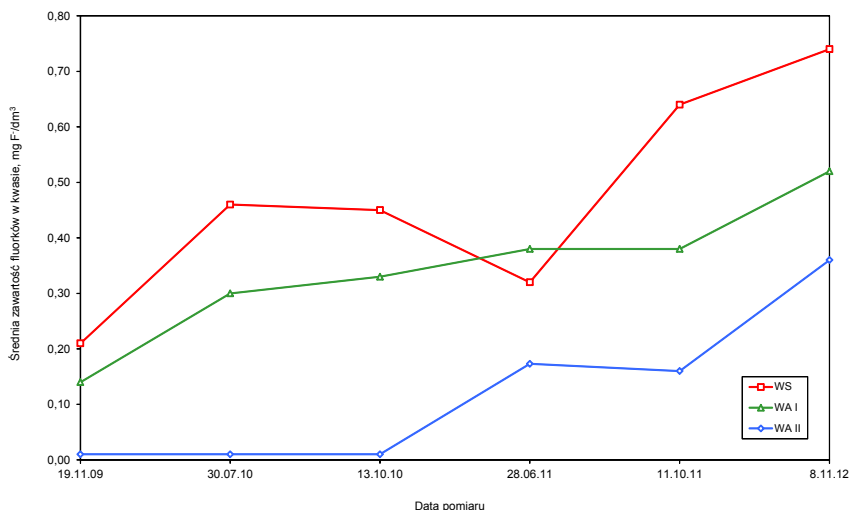


Rysunek 2. Zależność skuteczności osuszania gazu od obciążenia wilgocią i oporu wieży

3.2. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW W KWASIE CYRKULACYJNYM WS, WA I, WA II ORAZ W KONDENSACIE Z DEMISTERÓW

Badania zawartości fluorków w kwasach obiegowych wieży suszącej i obu wież absorpcyjnych zostały przeprowadzone w celu sprawdzenia, czy związki fluorków przechodzą do układu technologicznego węzła susząco-absorpcyjnego fabryki kwasu siarkowego.

W kwasie obiegowym wieży WS zawartość fluorków wahała się od 0,21–0,74 mg F/dm³, zawartość fluorków w kwasach obiegowych wieży absorpcyjnej WAI wahała się od 0,14 – 0,52 mg F/dm³ i od <0,01 – 0,36 mg F/dm³ w kwasie obiegowym WA II – tabela 4, rysunek 2. Zawartość fluorków w kondensacie spływającym z demisterów wszystkich wież pobranym ze wspólnego kolektora była bardzo niska i wynosiła 0,06 mg F/dm³, przy czym wyraźnie wzrosła do 0,30 mg F/dm³ w okresie realizacji ostatniej serii pomiarowej – tabela 4, rysunek 3.

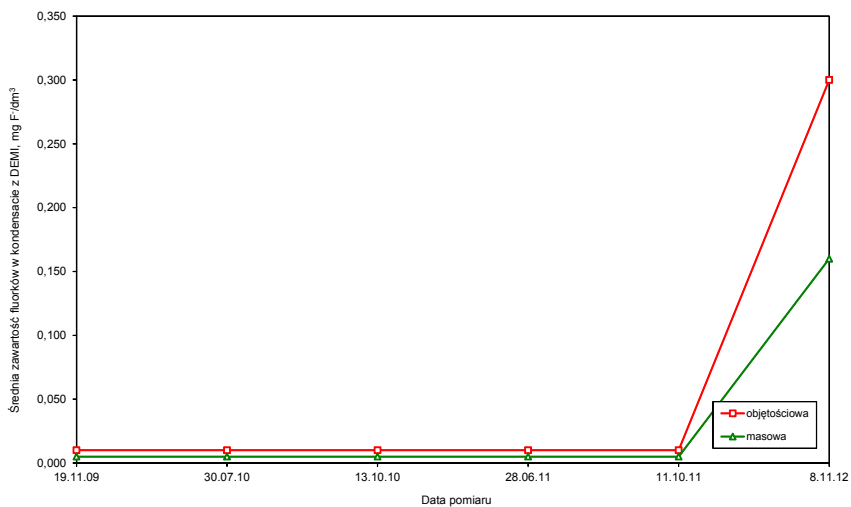


Rysunek 2. Średnia zawartość fluorków w kwasach obiegowych poszczególnych wież

Tabela 4. Zawartości fluorków w kwasach obiegowych WS, WA I i WA II – wartości średnie

Seria	Zawartość fluorków w kwasach obiegowych mg/dm ³ /mg/kg			
	WS	WA I	WA II	*Kond. DEMI
1	2	3	4	5
I	0,21/0,11	0,14/0,08	< 0,01/< 0,005	< 0,01/< 0,005
II	0,46/0,25	0,30/0,16	< 0,01/< 0,005	< 0,01/< 0,005
III	0,45/0,24	0,33/0,18	< 0,01/< 0,005	< 0,01/< 0,005
IV	0,32/0,17	0,38/0,21	0,173/0,094	< 0,01/< 0,005
V	0,64/0,35	0,38/0,21	0,160/0,087	< 0,01/< 0,005
VI	0,74/0,40	0,52/0,28	0,36/0,20	0,30/0,16
Śr.	0,47/0,25	0,35/0,19	0,12/0,07	0,06/0,031

*kondensat z kolektora zbiorczego



Rysunek 3. Średnia zawartość fluorków w kondensacie po demisterach

Badania wykazały wzrost zawartości fluorków w kwasach obiegowych wszystkich wież, przyniskiej zawartości fluorków w kondensacie z demisterów. Jest to sytuacja bardzo niepokojąca, mogąca doprowadzić do zagrożenia bezpieczeństwa tkanin demisterów.

3.3. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW W GAZIE PRZED WS

Średnia zawartość jonów F^- w całym cyklu produkcyjnym wahała się od 1,84 mg F^-/Nm^3 do 2,07 mg F^-/Nm^3 – tabela 5.

Tabela 5. Zawartość fluorków w gazie procesowym przed WS – wartości średnie

Seria	Zawartość fluorków w gazie przed WS, mg/ Nm^3			
	1	2	3	4
I	1,22	1,03	1,16	
II	1,40	1,75	2,52	
III	1,13	3,17	1,57	
IV	2,30	1,60	0,70	
V	0,46	0,33	0,66	
VI	4,51	3,69	5,80	
Śr.	1,84	1,93	2,07	

W okresie ostatniej serii pomiarowej zawartość fluorków w gazie przed wieżą suszącą zdecydowanie wzrosła i wynosiła powyżej dopuszczalnej, co jest bardzo niebezpieczne, chociaż średnia zawartość fluorków w gazie procesowym kierowanym do węzła kontaktowo – absorpcyjnego w ocenianym cyklu produkcyjnym wynosiła poniżej poziomu dopuszczalnego.

3.4. BADANIE SPRAWNOŚCI DEMISTERA WIEŻY SUSZĄCEJ

Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WS w ocenianym cyklu produkcyjnym nie była wysoka i wynosiła 0,01368 g/ Nm^3 – tabela 6. Zawartość drobnej frakcji mgły wynosiła 0,00949 g/ Nm^3 , a grubej frakcji 0,00231 g/ Nm^3 .

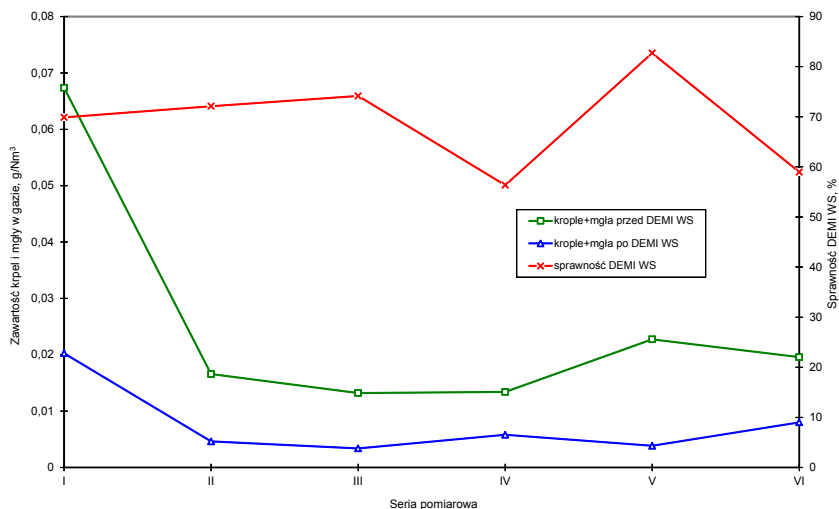
Po demisterze średnia zawartość kropeł wynosiła 0,00388 g/ Nm^3 , a mgły odpowiednio 0,00288 i 0,00090 g/ Nm^3 . Średnia sprawność pracy demistera WS wynosiła 69,03%. W całym dotychczasowym cyklu produkcyjnym zawartość tych składników w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego była niska, a nieznaczne wahania wynikały ze zmian obciążenia i parametrów pracy wieży – tabela 6, rysunek 4.

Średni opór hydrauliczny demistera WS przy stosowanych natężeniach przepływu gazu wynosił 105 mm H_2O – tabela 3. Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazie po demisterze była zmienna i zależała od obciążenia demistera – rysunek 5.

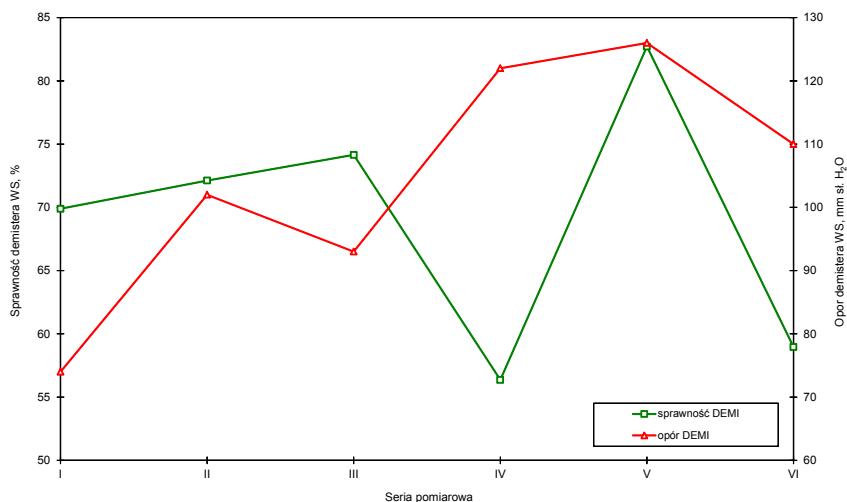
Tabela 6. Skład gazu i sprawność DEMI WS – wartości średnie

Seria	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze				Sprawność DEMI %
	g/Nm ³				g/Nm ³				
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
I	0,05129	0,00248	0,01360	0,00750	0,01480	0,00061	0,00485	0,00737	69,89
II	0,00934	0,00169	0,00555	0,00804	0,00118	0,00035	0,00309	0,00978	72,12
III	0,00502	0,00176	0,00643	0,01251	0,00144	0,00083	0,00111	0,01202	74,15
IV	0,00415	0,00364	0,00561	0,14830	0,00130	0,00230	0,00220	0,12873	56,36
V	0,00545	0,00207	0,01522	0,00717	0,00093	0,00035	0,00257	0,00711	82,72
VI	0,00683	0,00222	0,01052	0,29132	0,00361	0,00096	0,00344	0,23610	58,96
Śr.	0,01368	0,00231	0,00949	0,07914	0,00388	0,00090	0,00288	0,06685	69,03

W ocenianym cyklu produkcyjnym demister wieży suszącej pracował dobrze, przy czym wieża nie generowała nadmiernych ilości mgły i kropeł kwasu siarkowego. Wahanie zawartości tych składników w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego wynikały ze zmian parametrów i związanych z tym zmian hydrauliki przepływu gazu. Rejestruje się tendencję wzrostu oporu hydraulicznego demistera ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego.



Rysunek 4. Zmiany składu gazu i sprawności demistera WS w zależności od czasu pracy



Rysunek 5. Zmiany sprawności i oporu hydraulicznego demistera od czasu trwania cyklu produkcyjnego

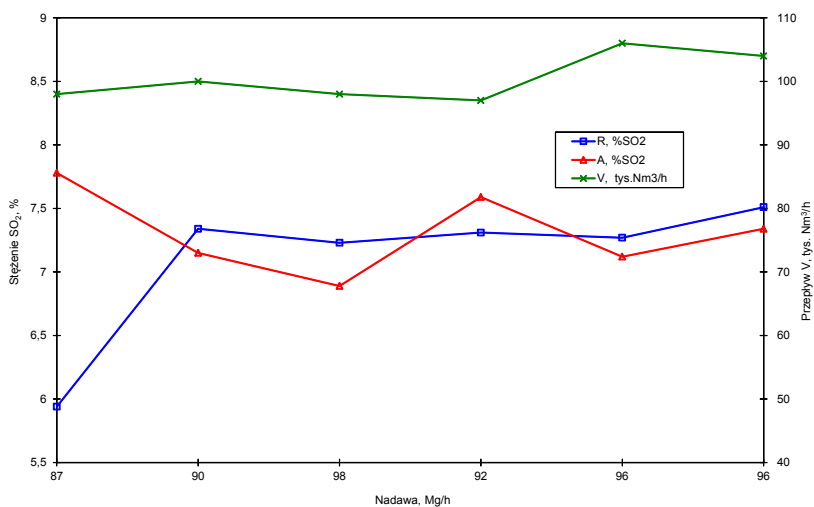
3.5. BADANIE PARAMETRÓW INSTALACJI W POSZCZEGÓLNYCH ETAPACH CYKLU PRODUKCYJNEGO

W okresie prowadzonych badań instalacja pracowała przy zmiennych parametrach gazu procesowego w zakresie przepływu i stężenia SO₂ w gazie procesowym. Średnie natężenie przepływu gazu wynosiło 100,5 tys. Nm³/h. Zmienna była także nadawa koncentratu do pieca i IOS. Średnie obciążenie instalacji gazowym SO₂ wynosiło około 7,35% – tabela 7. Instalacja pracowała przy zmiennych zaciągach gazu i zmiennym stężeniu SO₂ w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego – rysunek 6.

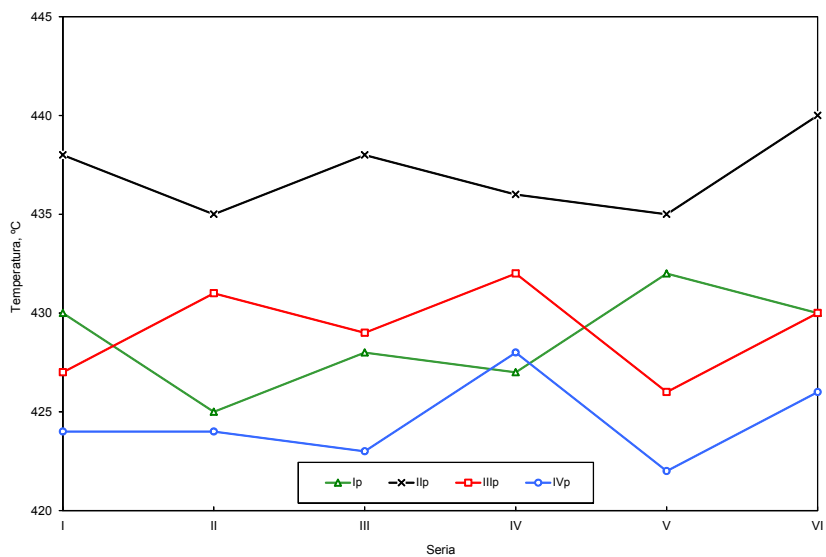
Tabela 7. Parametry pracy aparatu kontaktowego

Seria	Data	Przepływ Nm ³ /h	% SO ₂ do AK R/A	Temperatura gazu, °C							
				I półka		II półka		III półka		IV półka	
				wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
I	18.11.2009	99 000	5,94/8,00	430	579	438	472	427	440	424	434
II	28.07.2010	99 600	7,34/7,15	425	574	435	474	431	441	424	432
III	12.10.2010	97 800	7,23/6,89	428	579	438	473	429	438	423	430
IV	29.06.2011	97 150	7,31/7,59	427	592	436	479	432	445	428	436
V	11.10.2011	106 300	7,27/7,12	432	579	435	470	426	438	422	431
VI	7.11.2012	104 000	7,51/7,34	430	581	440	480	430	442	426	435
Śr.		100 642	7,10/7,35	429	581	437	475	429	441	425	433

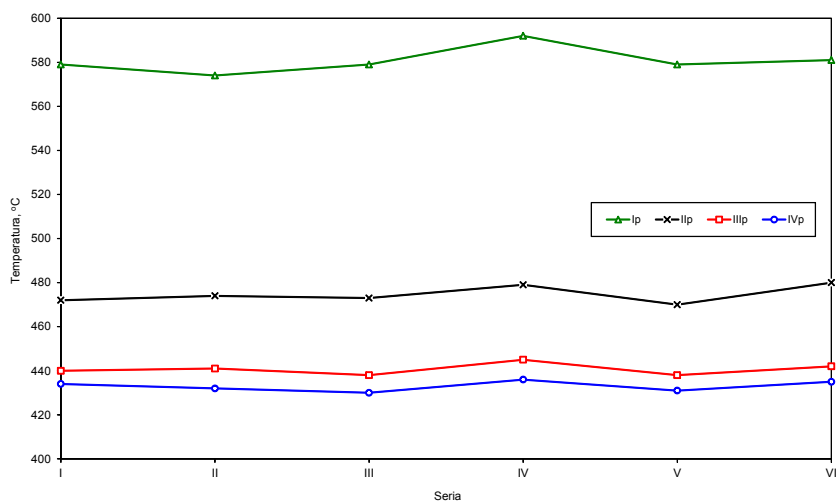
R/A – stężenie SO₂ wg wskazań rejestratora/ oznaczone analitycznie



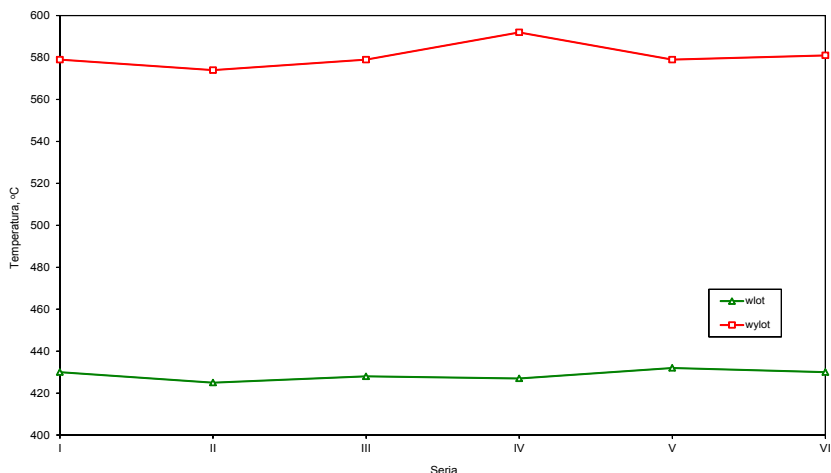
Rysunek 6. Parametry obciążeniowe pracy instalacji w cyklu produkcyjnym



Rysunek 7. Temperatury gazu na wlocie na poszczególne półki AK



Rysunek 8. Temperatury gazu na wylocie z poszczególnych półek



Rysunek 9. Zmiany temperatur gazu – I półka

W okresie prowadzonych badań rejestrowano nieznaczne wahania w rozkładzie temperatur gazu wlotowego na poszczególne półki i wylotowego z półek – tabela 7, rysunek 7,8. Średnia temperatura gazu wlotowego na I półkę wynosiła 428°C, natomiast średnia temperatura gazu po I półce wynosiła 581°C – tabela 8, rysunek 9. Średni półkowy przyrost temperatury ΔT_1 wyniósł 153°C. Charakter zmian temperatury gazu na wylocie z I półki odpowiadał charakterowi zmian temperatury gazu na wlocie, stosowanemu obciążeniu i wydajności półkowej procesu utleniania SO_2 .

Tabela 8. Parametry technologiczne pracy I półki aparatu kontaktowego

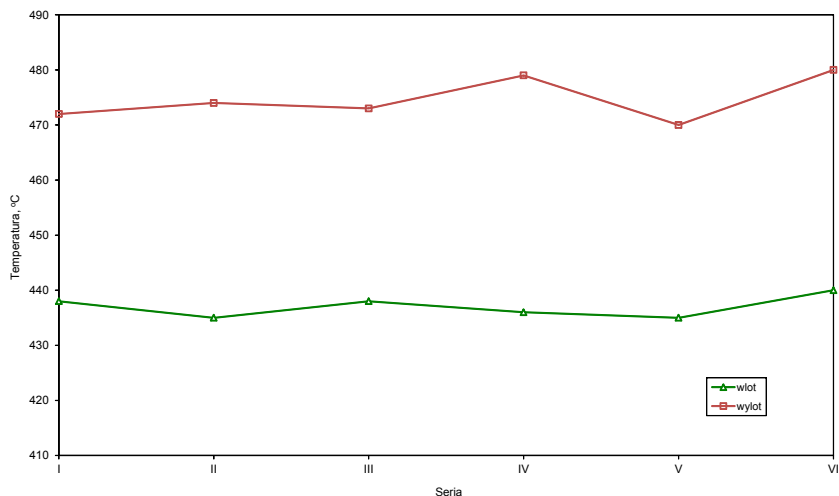
Seria	SO ₂ %	Temp. °C		ΔT °C	Temperatura w masie wg punktów pomiarowych °C									Prze- miana %	Opór mm sł. H ₂ O	
		wlot	wylot		1	2	3	4	5	6	7	8	9		półka	m-p
I	8,00	430	579	149	544	547	552	487	528	555	575	574	582	77,14	91	182
	–	427	576	149	532	536	542	475	516	546	571	569	581	–	–	–
II	7,15	425	574	149	512	518	525	458	500	528	556	558	573	75,42	108	215
	–	422	580	158	519	523	529	462	506	535	561	565	579	–	–	–
III	6,89	428	579	151	528	533	540	469	515	542	567	569	580	75,13	109	228
	–	426	579	153	529	535	542	469	517	544	567	570	580	–	–	–

IV	7,59	427	592	165	535	544	553	467	522	556	583	584	595	71,12	114	154
	–	428	594	166	539	547	555	471	526	560	586	586	596	–	–	–
V	–	431	575	144	516	525	532	462	506	534	559	562	573	–	–	–
	7,12	432	579	147	520	530	536	464	510	538	563	566	577	75,22	144	307
VI	7,34	430	581	151	526	536	542	461	516	549	572	575	587	74,36	143	263
	–	430	581	151	526	537	543	461	516	549	573	575	586	–	–	–
Śr.	7,35	428	581	153	527	534	541	467	515	545	569	571	582	74,73	118	225

Średnia temperatura gazu wlotowego na II półkę wynosiła 437°C – tabela 9, rysunek 10. Zmienna była także temperatura gazu na wylocie z II półki. Średnia temperatura gazu po półce wynosiła 475°C Średni półkowy przyrost temperatury ΔT_{II} wynosił 38°C.

Tabela 9. Parametry technologiczne pracy II półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂ % wlot	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk. %	Opór mm sł. H ₂ O	
		wlot	wylot		10	11	12		półki	m-p
I	2,02	438	472	34	467	469	479	72,26/93,66	92	90
	–	438	477	39	470	473	484	–	–	–
II	1,91	435	474	39	461	470	479	70,80/92,83	117	93
	–	435	476	41	464	472	481	–	–	–
III	1,86	438	473	35	460	472	477	63,08/90,82	121	112
	–	437	473	36	461	471	478	–	–	–
IV	2,38	436	479	43	463	477	482	65,88/90,15	134	136
	–	437	479	42	463	477	482	–	–	–
V	–	436	469	33	466	469	474	–	–	–
	1,92	435	470	35	466	469	475	68,09/92,09	155	140
VI	1,88	440	480	40	476	479	485	80,73/95,06	161	129
	–	440	479	39	475	479	484	–	–	–
Śr.	2,00	437	475	38	466	473	480	70,14/92,44	130	117

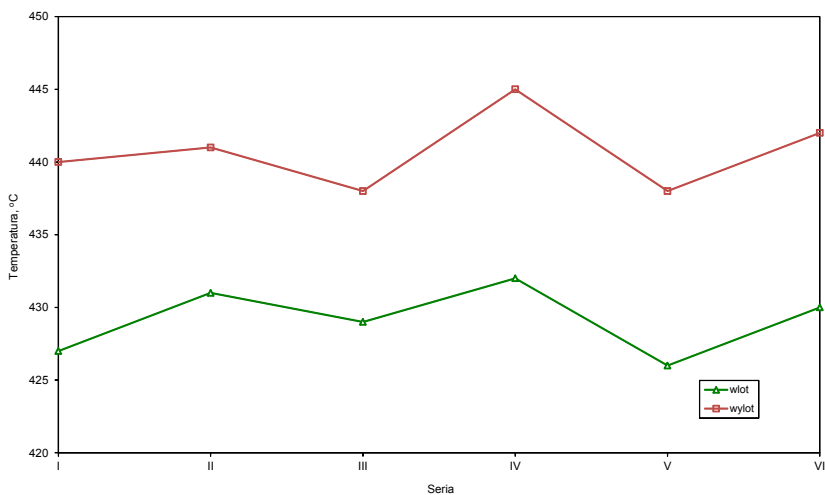


Rysunek 10. Zmiany temperatur gazu – II półka

Średnia temperatura gazu kierowanego na III półkę wynosiła 429°C – tabela 10, rysunek 11. Zmienna była też temperatura gazu na wylocie z III półki. Średnia temperatura gazu po półce wynosiła 440°C. Średni półkowy przyrost temperatury ΔT_{III} wynosił 11°C.

Tabela 10. Parametry technologiczne pracy III półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂ %	Temperatura °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./calc. %	Opór mm sl. H ₂ O	
		wlot	wylot		13	14	15		półki	m-p
I	0,572	427	440	13	438	438	438	49,91/96,82	88	1073
	–	428	439	11	438	437	442	–	–	–
II	0,569	431	441	10	440	439	444	54,27/96,72	108	1974
	–	429	440	11	428	438	443	–	–	–
III	0,698	429	438	9	438	437	441	63,66/96,66	113	2149
	–	429	437	8	437	436	439	–	–	–
IV	0,833	432	445	13	444	444	448	65,80/96,63	114	2463
	–	428	442	14	441	441	445	–	–	–
V	–	426	437	11	436	437	439	–	–	–
	0,625	426	438	12	436	438	440	55,19/96,46	140	1463
VI	0,389	430	442	12	441	442	444	39,16/96,99	128	2205
	–	430	442	12	441	442	444	–	–	–
Śr.	0,614	429	440	11	438	439	442	54,67/96,71	115	1888

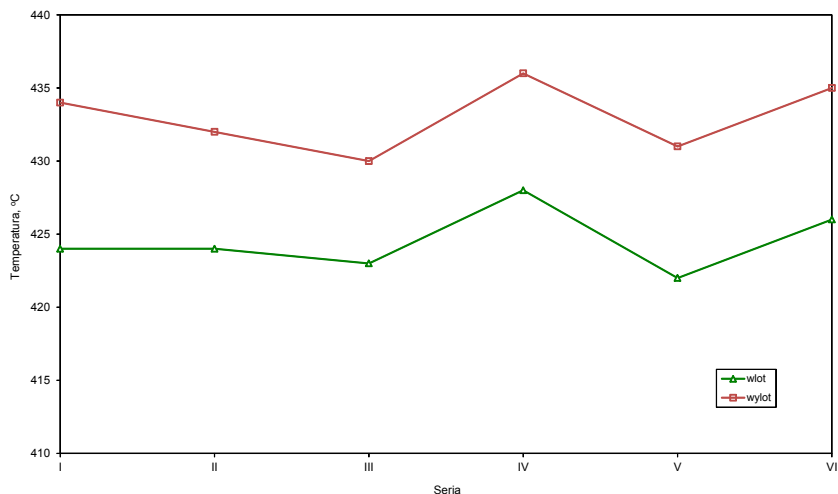


Rysunek 11. Zmiany temperatur gazu – III półka

Średnia temperatura gazu na IV półkę wynosiła 424°C – tabela 11, rysunek 12. Zmienna była natomiast temperatura gazu na wylocie z IV półki. Średnia temperatura gazu na wylocie wynosiła 432°C. Średni półkowy przyrost temperatury ΔT_{IV} wyniósł 8°C.

Tabela 11. Parametry technologiczne pracy IV półki aparatu kontaktowego

Seria	SO ₂ %	Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana %	Opór półki mm sł. H ₂ O
		wlot	wylot		16	17	18		
I	0,288	424	434	10	436	434	438	98,05/99,94	104
	–	424	431	7	435	433	436	–	–
II	0,262	424	432	8	433	434	437	97,46/99,92	128
	–	423	432	9	433	434	437	–	–
III	0,255	423	430	7	433	432	434	97,53/99,92	133
	–	423	429	6	433	431	434	–	–
IV	0,287	428	436	8	440	438	440	97,09/99,90	128
	–	425	434	9	437	435	438	–	–
V	–	422	430	8	432	430	433	–	–
	0,281	422	431	9	432	431	433	97,12/99,89	163
VI	0,247	426	435	9	438	436	438	96,05/99,88	151
	–	426	435	9	437	435	438	–	–
Śr.	0,270	424	432	8	435	434	436	97,12/99,91	135



Rysunek 12. Zmiany temperatur gazu – IV półka

Badania nie wykazały wyraźnych tendencji zmian w temperaturach gazu kierowanego na poszczególne półki. Stabilne były także temperatury gazu wylotowego z poszczególnych półek. Rejestrowane nieznaczne zmiany rozkładu temperatur na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego nie powodowały ograniczeń kinetycznych dla procesu utleniania SO_2 . Prowadzone badania i optymalizacja procesu pozwoliły stabilizować całkowitą wydajność aparatu kontaktowego na wysokim poziomie w dotychczasowym cyklu produkcyjnym. Obserwuje się systematyczny spadek przemiany na I półce ze wzrostem czasu pracy instalacji, przy czym obciążenie przejmowały skutecznie pozostałe półki. Pozwoliło to stabilizować przemianę po 1^o kontaktowania na wysokim poziomie. Ze wzrostem czasu pracy spadała nieznacznie przemiana całkowita. Jest to zjawisko normalne spowodowane czasem pracy.

3.6. OKREŚLENIE STOPNIA SZCZELNOŚCI MIĘDZYPÓŁKOWEJ APARATU KONTAKTOWEGO

W poszczególnych seriach pomiarowych określano stopień szczelności międzypółkowej aparatu kontaktowego w oparciu o dokładne badania zmian oporów hydraulicznych węzła kontaktowo – absorpcyjnego z wykorzystaniem przetworników ciśnienia typu SMAR LD 301 działających na zasadzie pomiaru pojemnościowego z wykorzystaniem techniki mikroprocesorowej – tabela 12. W tabeli 13 i rysunku 13 podano opory końcowych wymienników ciepła.

Tabela 12. Opory poszczególnych pólki i opory międzypółkowe – wartości średnie

Seria	I	II	III	IV	V	VI
[Nm ³ /h]	88 000	95 500	100 000	98 100	111 000	104 000
Opór I półki, mm sł. H ₂ O	91	108	109	114	144	143
Opór m/półkowy ΔpI/II, mm sł. H ₂ O	182	215	228	154	307	263
Opór II półki, mm sł. H ₂ O	92	117	121	134	155	161
Opór m/półkowy ΔpII/III, mm sł. H ₂ O	90	93	112	136	140	129
Opór III półki, mm sł. H ₂ O	88	108	113	114	140	128
Opór m/półkowy ΔpIII/IV, mm sł. H ₂ O	1073	1974	2149	2463	1463	2205
Opór IV półki, mm sł. H ₂ O	104	128	133	128	163	151

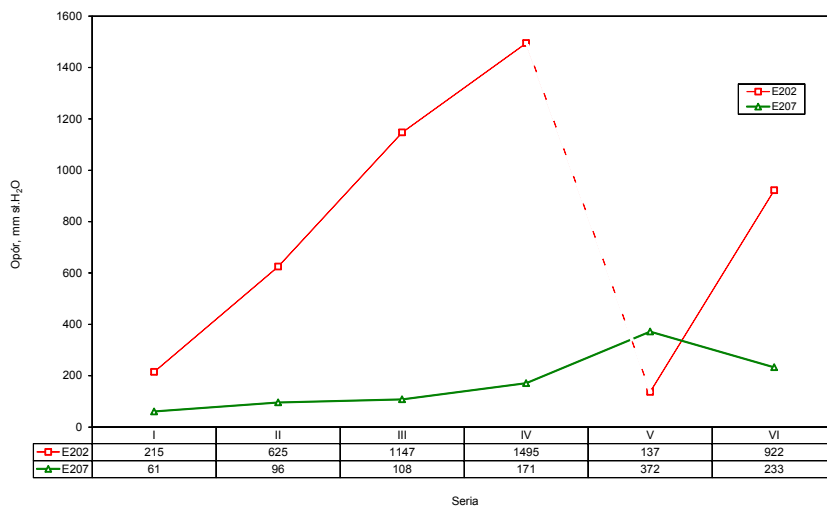
Na tym etapie przebiegu cyklu produkcyjnego stwierdza się szczelność międzypółkową aparatu kontaktowego. Opory hydrauliczne pólki są poprawne, chociaż rejestruje się już wyraźną tendencję wzrostu oporu pierwszych dwóch pólki. Jest to zjawisko dopuszczalne, chociaż niepokojące ze względu na możliwość wystąpienia już szybkiego wzrostu oporu w końcowym okresie cyklu produkcyjnego.

Opór wymiennika E202 znów zaczyna niepokojąco rosnąć i na przestrzeni roku wzrósł o 785 mm sł. H₂O. Opór wymiennika E207 jest stabilny.

Tabela 13. Opory końcowych wymienników ciepła (przestrzeń wewnątrzrurowa)

Seria	Wymiennik E 202		Wymiennik E 207	
	Nm ³ /h	mm sł. H ₂ O	Nm ³ /h	mm sł. H ₂ O
I	90 000	215	90 000	61
II	102 000	625	102 000	96
III	102 000	1147	102 000	108
IV	97 500	1495	97 700	171
V	111 500	137*	111 900	372
VI	101 500	922	101 500	233
Śr.	106 500	530	100 850	174

* wymiana E 202



Rysunek 13. Zmiany oporu końcowych wymienników ciepła

3.7. OKREŚLENIE CZASOWYCH ZMIAN PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH PRACY WĘZŁA KONTAKTOWEGO

Parametry pracy węzła określano zachowując dotychczasową metodykę pomiarową. Oznaczano stężenia SO_2 w poszczególnych punktach bilansowych, określano opory półkowe i analizowano zmiany poszczególnych parametrów. Po każdej serii pomiarowej dokonywano ewentualnej korekty parametrów. Wyniki pomiarów stężeń SO_2 w poszczególnych punktach bilansowych i uzyskiwane wydajności procesu zamieszczono w tabeli 14, natomiast podstawowe parametry pracy instalacji zestawiono w tabeli 15.

Średnia wielkość emisji SO_2 w ocenianym cyklu produkcyjnym wahała się od 13,9 – 26,81 kg SO_2/h i wzrastała ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego. Średnia emisja w całym okresie badanego cyklu wynosiła 20,39 kg/h (161,5 ton/r) – tabela 15.

Zmiany wydajności procesu korygowano i stabilizowano zmianą parametrów pracy aparatu kontaktowego.

Tabela 14. Przemiany półkowe/całkowite w poszczególnych okresach – zestawienie wyników

Półka	Przemiana SO ₂ w poszczególnych seriach pomiarowych					
	%					
Seria	I	II	III	IV	V	VI
I	<u>77,14</u>	<u>75,42</u>	<u>75,13</u>	<u>71,12</u>	<u>75,22</u>	<u>74,36</u>
	77,14	75,42	75,13	71,12	75,22	74,36
II	<u>72,26</u>	<u>70,80</u>	<u>63,08</u>	<u>65,88</u>	<u>68,09</u>	<u>80,73</u>
	93,66	92,83	90,82	90,15	92,09	95,06
III	<u>49,91</u>	<u>54,27</u>	<u>63,66</u>	<u>65,80</u>	<u>55,19</u>	<u>39,16</u>
	96,82	96,72	96,66	96,63	96,46	96,99
IV	<u>98,05</u>	<u>97,46</u>	<u>97,53</u>	<u>97,09</u>	<u>97,12</u>	<u>96,05</u>
	99,94	99,92	99,92	99,90	99,89	99,88

Rejestruje się spadek przemiany na I półce aparatu kontaktowego, co jest zjawiskiem normalnym. Jednak w końcowym okresie cyklu może nastąpić szybszy wzrost oporów pierwszych dwóch półek. Obciążenie przejmują skutecznie pozostałe półki, co pozwala na stabilną pracę aparatu kontaktowego przy wysokiej wydajności termodynamicznej procesu na poziomie nieco poniżej 99,9%.

Tabela 15. Podstawowe parametry pracy instalacji w ocenianym cyklu produkcyjnym

Seria	I	II	III	IV	V	VI
Produkcja, ton MH/r	280 925	252 548	238 918	253 369	268 325	270 604
Przepływ, Nm ³ /h	97 800	99 600	97 800	94 150	106 300	104 000
SO ₂ na wlocie do AK, %	8,00	7,15	6,89	7,59	7,12	7,34
SO ₂ na wylocie z AK, %	0,006	0,007	0,006	0,008	0,008	0,009
Wydajność utleniania SO ₂ , %	99,94	99,92	99,92	99,90	99,89	99,88
Emisja SO ₂ , kg/h	13,91	16,67	19,72	20,91	24,36	26,81
t/r	110,14	132,05	156,18	165,63	192,97	212,32
g/Nm ³	0,1598	0,1877	0,2251	0,2509	0,2568	0,2911

3.8. OKREŚLENIE STANU CIEPLNEGO WĘZŁA KONTAKTOWEGO

Ocenę stanu cieplnego węzła kontaktowego dokonano w oparciu o parametry pracy wymienników ciepła, aparatu kontaktowego oraz wież: suszającej i absorpcyjnych. Rozkład temperatur w układzie wymienników E201 i E202 podano w tabeli 16.

Tabela 16. Parametry pracy układu wymiany ciepła (wymienniki E201 i E202)

Seria	Temperatura gazu na wymiennikach, °C							
	E201				E202			
	Obieg zimny		Obieg gorący		Obieg zimny		Obieg gorący	
	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot
I	375	378	435	365	77	232	306	192
	378	367	436	346	78	234	306	196
II	373	376	442	357	85	155	252	200
	374	376	442	358	83	155	254	201
III	364	375	439	357	82	155	254	203
	364	374	437	357	82	155	254	203
IV	369	368	443	341	89	156	256	213
	361	373	442	351	90	156	258	213
V	347	381	439	360	87	249	312	188
	350	379	439	359	84	249	312	188
VI	350	377	443	352	85	155	258	203
	352	377	445	351	83	154	258	202
Śr.	363	375	440	355	84	184	273	200

Z obliczeń bilansowych wynika, że w wymienniku E201 przekazywano z 1^okontaktowania od około 1,000 do 1,300 MW ciepła na dogrzanie gazu kierowanego na IV półkę, stwarzając rezerwę cieplną – tabela 16.

W okresie prowadzonych badań instalacja pracowała przy obciążeniach 6,89 – 8,00 % SO₂. Nadwyżka ciepła w węźle wahała się od 0,209 – 0,374 MW, co stanowiło dostateczną rezerwę cieplną do utrzymania autotermiczności procesu.

Tabela 17. Teoretyczny bilans cieplny dla stosowanych parametrów pracy węzła*

Seria	% SO ₂	Rodzaj ciepła	1 ^o kont., MW	2 ^o kont., MW	P _A , °C
I 18.11.2009	8,00	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,729	11,535	+6,82
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	14,118	10,896	
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,001	
S			0,389	0,362	

II 30.07.2010	7,15	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,352	11,678	+1,4
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,636	10,688	
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,256	
S			0,283	0,265	
III 14.10.2010	6,89	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,219	11,572	+0,5
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,482	10,851	
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,960	
S			0,262	0,238	
IV 29.06.2011	7,59	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	12,537	11,067	+0,41
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	12,744	10,104	
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,170	
S			0,208	0,207	
V 10.10.2011	7,12	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	14,530	12,464	+0,49
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	14,773	11,414	
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,301	
S			0,243	0,251	
VI	7,34	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	15,641	12,321	+0,69
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	15,850	11,694	
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,000	
Σ			0,209	0,374	

* – bez uwzględnienia strat ciepła

W oparciu o rozkład temperatur w węźle kontaktowo-absorpcyjnym dokonano obliczeń bilansowych. Przy obliczeniach bilansowych za temperaturę gazu po półce przyjmowano temperaturę wyliczoną z oznaczonej przemiany. W obliczeniach bilansowych 2^o kontaktowania uwzględniono dodatkową ilość ciepła wymienianą w wymienniku E201. Dane bilansowe węzła zestawiono w tabeli 16.

Bilans cieplny węzła kontaktowo-absorpcyjnego jest dodatni na obu stopniach kontaktowania przy stosowanych parametrach. Węzeł pracuje autotermicznie. Ciepło niezbędne do podgrzania gazu kierowanego na 2° kontaktowania jest uzupełniane z nadwyżki ciepła po 1° kontaktowania w wymienniku buforowym E201.

3.9. BADANIE WYMIANY CIEPŁA W ZESPOŁACH WYMIENNIKÓW CIEPŁA

Na tym etapie oceny obecnego cyklu produkcyjnego nie stwierdzano niekorzystnych zmian temperaturowych parametrów pracy poszczególnych wymienników ciepła, czy nieuzasadnionych odstępstw od projektowych zakresów temperatur w obiegach zimnym i gorącym. Ilość ciepła uzyskanego w węźle wymiany ciepła gwarantuje autotermię procesu.

Układ wymiany ciepła pracował poprawnie po dokonanej wymianie wymiennika E202, chociaż rejestruje się ponownie narastający opór hydrauliczny tego wymiennika. Istnieje możliwość regulacji temperatury gazu kierowanego na poszczególne półki aparatu kontaktowego.

3.10. BADANIE SKUTECZNOŚCI PROCESU ABSORPCJI UKŁADÓW ABSORPCYJNYCH WA I I WA II

3.10.1. ABSORPCJA MIĘDZYSTOPNIOWA – WA I

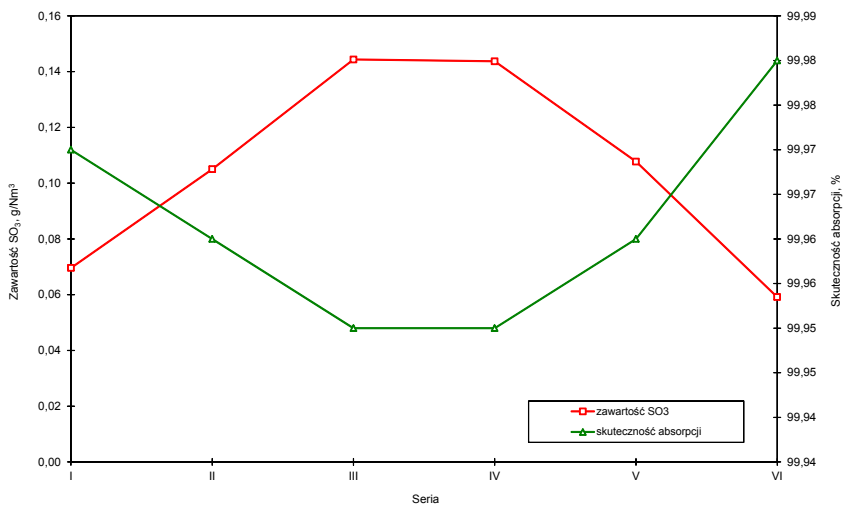
Wieża absorpcji międzystopniowej WA I pracowała przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego – tabela 18. Średnia temperatura gazu na wlocie wynosiła 196°C, na wylocie wynosiła 73°C. Średnia temperatura kwasu na zraszanie gazu wynosiła 77°C, natomiast na splywie wynosiła 95°C. Średnie stężenie kwasu podawanego na zraszanie było poprawne i wynosiło 98,06%.

Średnia zawartość SO₃ w gazie kierowanym na IV półkę wynosiło 0,10493 g/Nm³ – tabela 18, rysunek 14. Średnia skuteczność absorpcji SO₃ w wieży absorpcyjnej WA I wynosiła 99,96%. Średni opór hydrauliczny WA I wynosił 53 mm sł. H₂O – tabela 3, rysunek 15.

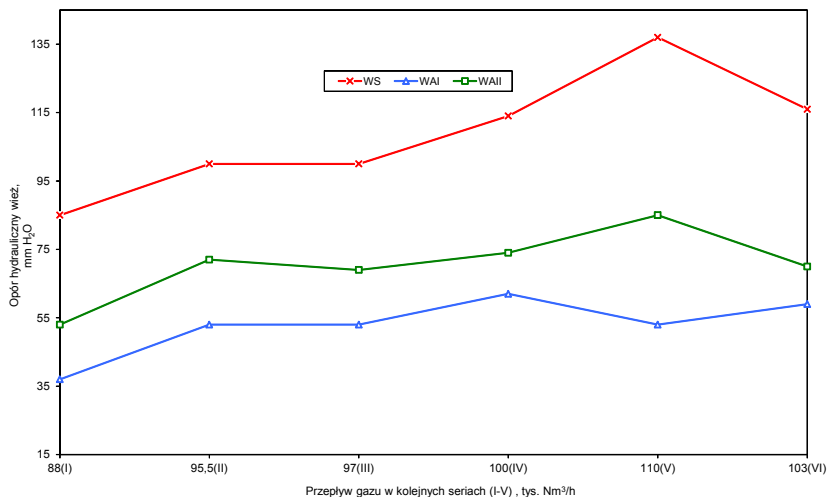
W badanym cyklu produkcyjnym skuteczność międzystopniowej absorpcji SO₃ w WA I była bardzo wysoka i wynosi minimum 99,96%. Opór hydrauliczny wieży był poprawny, a zależność oporu od natężenia przepływu gazu mieściła się w dopuszczalnych granicach.

Tabela 18. Parametry pracy i zawartość SO_3 przed i po wieży absorpcyjnej WA I

Lp. Seria	Temperatura °C				Stężenie kwasu %	Zawartość SO_3 w gazie technologicznym, g/Nm ³			Skuteczność absorpcji WA I %	
	Gaz		Kwas			Przed WA I	Po WA I, przed DEMI	Po WA I, po DEMI		
	wlot	wylot	wlot	splyw						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	I	193	72	75	97	98,05	268,56	0,07018	0,06959	99,97
2	II	168	76	79	83	97,72	294,57	0,10551	0,10501	99,96
3	III	198	72	75	94	98,15	278,74	0,14413	0,14437	99,95
4	IV	218	73	80	100	98,15	295,09	0,14520	0,14370	99,95
5	V	194	73	74	96	98,22	287,13	0,11105	0,10774	99,96
6	VI	203	72	76	97	98,09	294,57	0,06997	0,05914	99,98
Śr.		196	73	77	95	98,06	286,44	0,10767	0,10493	99,96



Rysunek 14. Zmiany zawartości SO_3 w gazie po WA I i skuteczność absorpcji SO_3



Rysunek 15. Zmiany oporu hydraulicznego wież w zależności od natężenia przepływu

3.10.2. ABSORPCJA KOŃCOWA – WA II

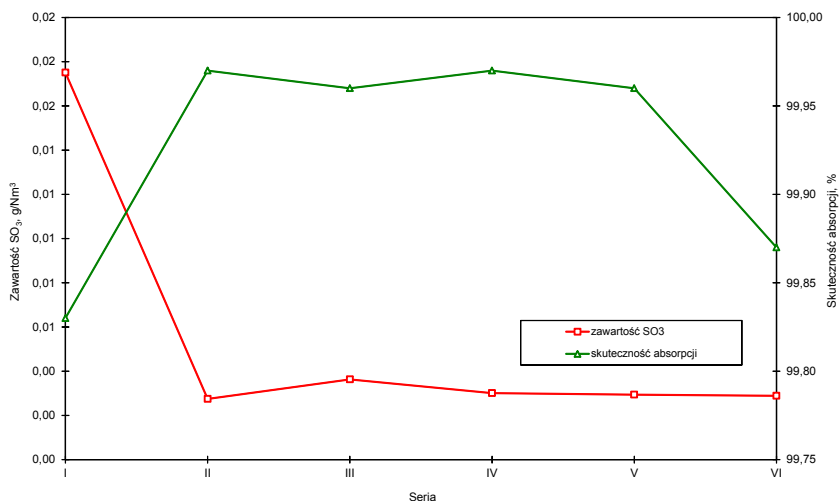
Wieża absorpcji końcowej WA II pracowała przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego. Średnia temperatura gazu na wlocie wynosiła 169°C, natomiast na wylocie wynosiła 76°C – tabela 19. Średnia temperatura kwasu na zraszanie wynosiła 79°C, natomiast na spływie wynosiła około 83°C. Średnie stężenie kwasu wynosiło 97,89%.

Tabela 19. Parametry pracy i zawartość SO₃ przed i po końcowej wieży absorpcyjnej WA II

Lp.	Seria	Temperatura °C				Stężenie kwasu %	Zawartość SO ₃ w gazie technologicznym, g/Nm ₃			Skuteczność absorpcji WAIi %
		Gaz		Kwas			Przed WA II	Po WA II, przed DEMI	Po WA II, po DEMI	
		wlot	wylot	wlot	wylot					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	I	174	75	79	84	97,78	10,19	0,01750	0,01751	99,83
2	II	168	76	79	83	97,72	9,36	0,02472	0,00275	99,97
3	III	157	78	81	84	97,92	8,97	0,00349	0,00363	99,96
4	IV	177	75	78	82	97,72	9,74	0,00319	0,00301	99,97
5	V	164	75	79	83	98,17	8,26	0,00323	0,00294	99,96
6	VI	173	76	80	84	98,00	9,25	0,01193	0,00289	99,87
Śr.		169	76	79	83	97,89	9,30	0,01068	0,00546	99,93

Średnia zawartość SO_3 w gazie przed wieżą wynosiła $9,30 \text{ g/Nm}^3$, a średnia zawartość SO_3 w gazie po WA II wynosiła $0,00546 \text{ g SO}_3/\text{Nm}^3$ – tabela 19, rysunek 16. Średnia skuteczność absorpcji SO_3 wynosiła około $99,93\%$. Średni opór hydrauliczny WA II wynosił $71 \text{ mm sł. H}_2\text{O}$ – tabela 3.

Wieża absorpcji końcowej WA II pracowała bardzo dobrze. Średnia skuteczność absorpcji SO_3 jest wysoka i wynosi $99,93\%$. Opór hydrauliczny wieży był poprawny, a zależność oporu od natężenia przepływu gazu mieściła się w dopuszczalnych granicach.



Rysunek 16. Zależność zawartości SO_3 w gazie po WA II i skuteczność absorpcji od czasu pracy

3.11. BADANIE SPRAWNOŚCI DEMISTERÓW WA I I WA II

3.11.1. DEMISTER WA I

Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WA I wynosiła $0,10053 \text{ g/Nm}^3$. Średnia zawartość drobnej frakcji mgły była wysoka i wynosiła $2,04531 \text{ g/Nm}^3$, zawartość grubszej frakcji mgły natomiast $0,34177 \text{ g/Nm}^3$ – tabela 20.

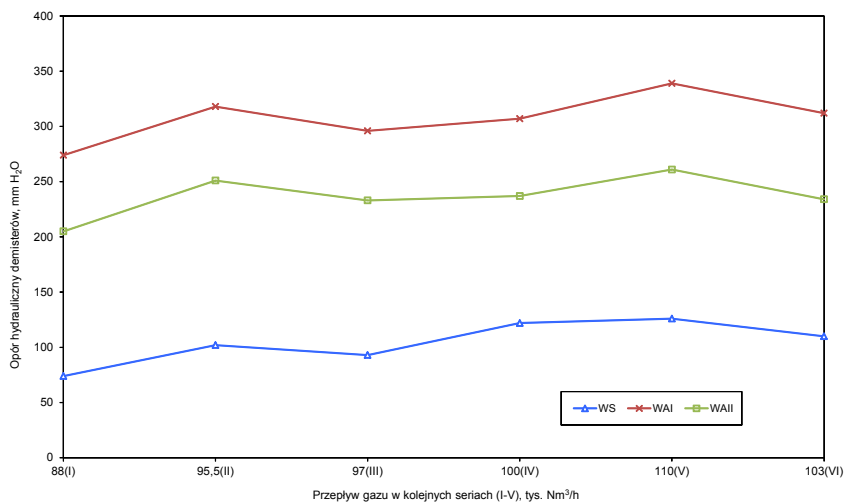
Średnia zawartość kropeł po demisterze wynosiła $0,00586 \text{ g/Nm}^3$, natomiast frakcji drobnej mgły $0,16354 \text{ g/Nm}^3$ i frakcji grubszej mgły $0,01697 \text{ g/Nm}^3$ – tabela 20. Średnia sprawność demistera wieży absorpcyjnej WA I wynosił

91,46%. Średni opór hydrauliczny demistera wynosił 308 mm H₂O przy średnim natężeniu przepływu gazu 99 000 Nm³/h – tabela 3.

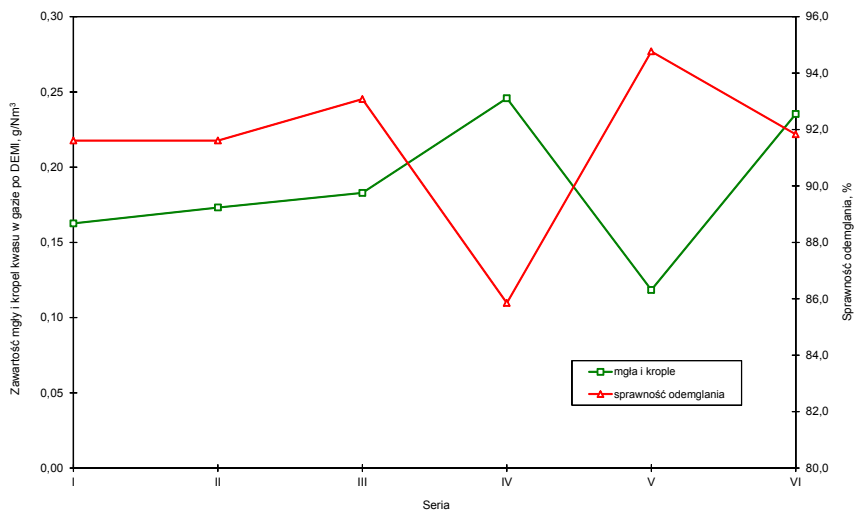
Nie stwierdza się istotnych zmian oporu hydraulicznego demistera WA I, a rejestrowane zmiany są wynikiem zmian natężenia przepływu gazu i czasu pracy instalacji – rysunek 17, rysunek 18.

Tabela 20. Skład gazu przed i po oraz sprawność DEMI WA I

Seria pom.	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem, g/Nm ³				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze, g/Nm ³				Sprawność DEMI %
	krople	mgła		SO ₃	krople	mgła		SO ₃	
		> 0,5µm	< 0,5µm			> 0,5µm	< 0,5µm		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	0,07229	0,19866	1,72972	0,07018	0,00402	0,01718	0,14140	0,06959	91,61
II	0,09641	0,26819	2,26706	0,10551	0,00374	0,01928	0,15016	0,10501	91,61
III	0,09537	0,36980	2,36729	0,14413	0,00386	0,02402	0,15501	0,14437	93,08
IV	0,10644	0,33579	1,47026	0,14520	0,00470	0,01540	0,2257	0,14366	85,85
V	0,06073	0,29947	1,58345	0,11105	0,00305	0,01388	0,10144	0,10774	94,77
VI	0,17192	0,57868	2,85405	0,06997	0,01578	0,01204	0,20754	0,05914	91,83
Śr.	0,10053	0,34177	2,04531	0,10767	0,00586	0,01697	0,16354	0,10492	91,46



Rysunek 17. Zmiany oporu hydraulicznego demisterów w zależności od natężenia przepływu



Rysunek 18. Zależność zawartości mgły i kropel kwasu oraz sprawność odemglania demistera WA I od czasu pracy

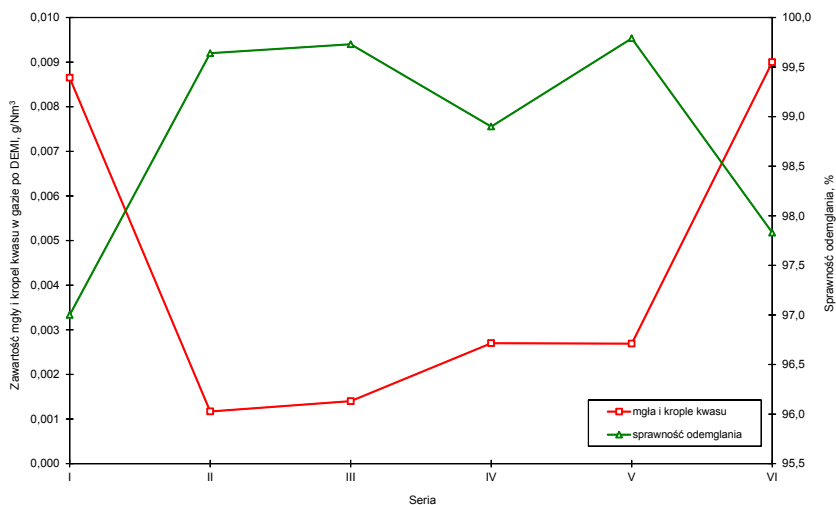
Demister wieży międzystopniowej absorpcji SO₃ WA I pracował dobrze, a rejestrowana średnia sprawność wynosiła 91,46%. Zawartość mgły kwasu siarkowego – szczególnie drobnej frakcji – w gazie po demisterze była podwyższona. Powodem tego jest zbyt duża zawartość mgły w gazie po wieży, której nie może w stopniu wystarczającym wylapać demister. Podwyższona zawartość mgły była spowodowana parametrami temperaturowymi pracy wieży. Opór demistera był poprawny.

3.11.2. DEMISTER WA II

Średnia zawartość kropel kwasu siarkowego przed demisterem WA II wynosiła 0,28675 g/Nm³. Średnia zawartość drobnej frakcji mgły wynosiła 0,17866 g/Nm³, zawartość grubszej frakcji mgły natomiast 0,12438 g/Nm³ – tabela 21, rysunek 19. Średnia zawartość kropel w gazie po demisterze wynosiła 0,00252 g/Nm³, natomiast średnia zawartość frakcji drobnej mgły wynosiła 0,00123 g/Nm³ i frakcji grubszej mgły 0,00052 g/Nm³ – tabela 21. Średnia sprawność demistera wynosiła 98,82%. Średni opór hydrauliczny demistera wynosił około 237 mm H₂O przy natężeniu przepływu gazu około 99 000 Nm³/h – tabela 3.

Tabela 21. Skład gazu przed i po oraz sprawność DEMI WA II – wartości średnie

Seria pom.	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem, g/Nm ³				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze, g/Nm ³				Sprawność DEMI %
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
I	0,03389	0,07296	0,18463	0,01750	0,00339	0,00082	0,00444	0,01751	97,00
II	0,08136	0,07441	0,17073	0,00275	0,00047	0,00035	0,00035	0,00275	99,64
III	0,07701	0,16015	0,28893	0,00349	0,00058	0,00035	0,00047	0,00363	99,73
IV	0,11774	0,12318	0,14916	0,00319	0,0005	0,00090	0,0013	0,00301	98,90
V	1,22531	0,08088	0,20185	0,00323	0,00199	0,00035	0,00035	0,00294	99,79
VI	0,18520	0,23467	0,07665	0,01193	0,00818	0,00035	0,00047	0,00289	97,83
Śr.	0,28675	0,12438	0,17866	0,00702	0,00252	0,00052	0,00123	0,00546	98,82



Rysunek 19. Zależność zawartości ilości mgły i kropeł kwasu oraz skuteczności odemglania demistera WA II od czasu pracy

Demister wieży absorpcji końcowej WA II pracował dobrze. Całkowita sprawność demistera wynosiła średnio około 98,8%, a zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego kierowanych do atmosfery była bardzo mała. Opór demistera był poprawny.

4. PODSUMOWANIE

Ze wzrostem czasu pracy instalacji dotrzymanie parametrów projektowych staje się coraz trudniejsze, szczególnie w instalacjach typu metalurgicznego. Temperaturowe zakresy pracy poszczególnych pól aparatu kontaktowego są niekorzystnie przesuwane z powodu występujących uwarunkowań i ograniczeń procesowych. Z tego powodu praca instalacji w dłuższym okresie czasu wymaga optymalizacji parametrów wszystkich realizowanych procesów.

W dyrektywie BAT optymalizacja procesów wskazana jest jako konieczna, jednak zaproponowane w dyrektywie rozwiązania nie gwarantują osiągnięcia założonego celu, jakim jest stabilizacja emisji związków siarki do atmosfery.

W Zakładzie Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin – PIB opracowana została inna technika optymalizacji parametrów pracy fabryk kwasu siarkowego, pozwalająca skutecznie i trwale minimalizować wielkość emisji związków siarki w całym cyklu eksploatacyjnym, polegająca na:

- Charakterystyce optymalizowanego układu technologicznego.
- Badaniu właściwości eksploatowanego katalizatora i określeniu współczynników dezaktywacji względnej.
- Specjalistycznych pomiarach bilansowych w węzle kontaktowo – absorpcyjnym.
- Określeniu sprawności układu wymiany ciepła.
- Obliczeniu optymalnego rozkładu katalizatora uwzględniającego możliwości wymiany ciepła w poszczególnych wymiennikach.
- Opracowaniu technologii produkcji dla nowych warunków.
- Pomiarach parametrów pracy instalacji pracującej przy nowych parametrach.

Bez szczegółowego rozpoznania możliwości układu technologicznego danej instalacji optymalizacja parametrów procesów nie jest możliwa. Fabryka kwasu siarkowego jest bowiem złożonym układem technologicznym, w skład którego wchodzi kilka węzłów, a ich praca decyduje o możliwości utrzymania projektowych parametrów procesowych. W skład fabryki wchodzi węzły: oczyszczania gazu (tylko w instalacjach typu metalurgicznego), osuszania gazu lub powietrza oraz kontaktowo – absorpcyjny wraz z układem wymiany ciepła i urządzeniami wspomagającymi oczyszczanie gaz technologicznego.

Ażeby uzyskać oczekiwany efekt końcowy, jakim jest minimalna emisja związków siarki do atmosfery, która zostaje określona w pozwoleniu zintegrowanym, każdy z wymienionych węzłów musi pracować z maksymalną wydajnością/sprawnością. Jej utrzymanie w całym cyklu produkcyjnym nie jest proste ze względu na wpływ wielu czynników i występujące zależności.

Określone parametrów przebiegu procesu produkcyjnego i warunków pracy

katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO_2 miało jednocześnie na celu określenie możliwości zastosowania w instalacjach typu metalurgicznego katalizatora wyprodukowanego ze składników odzyskanych ze zużytych mas wanadowych oraz określenie warunków realizacji tej koncepcji. W instalacjach tego typu warunki pracy katalizatora są zdecydowanie trudniejsze, co oznacza konieczność ich uwzględnienia przy opracowywaniu technologii produkcji katalizatora. Parametry i warunki pracy będą w przyszłości brane pod uwagę przy podejmowaniu decyzji o możliwości zastosowania tego katalizatora w aparacie kontaktowym fabryki kwasu siarkowego w Hucie Miedzi GŁOGÓW.

5. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Wieża susząca pracuje poprawnie, a zawartość wilgoci w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego nie przekracza dopuszczalnej wartości. Wzrasta natomiast opór hydrauliczny wieży.
2. Rejestruje się systematyczny, bardzo niebezpieczny wzrost zawartości fluorków w gazie. W okresie realizacji ostatniej serii pomiarowej zawartości fluorków w gazie kierowanym do węzła kontaktowo – absorpcyjnego fabryki kwasu siarkowego wzrosła powyżej dopuszczalnego poziomu.
3. Rejestruje się systematyczny spadek zawartości fluorków w roztworach myjących skrubera i wieży chłodzącej, co jest zjawiskiem niepokojącym.
4. Następuje systematyczny wzrost zawartości fluorków w roztworach kwasów obiegowych wszystkich wież, co jest bardzo niebezpieczne dla wypełnień ceramicznych wież i tkanin demisterów.
5. Nastąpił znaczny wzrost zawartości wolnego SO_3 w gazie procesowym. To generowało objętość zrzutów odpadowych kwasów płuczkowych, ale przede wszystkim mogło powodować okresowe zaburzenia stężeń roztworów myjących w skruberze RFS i wieży WCH i wpływać na skuteczność wymywania fluorków.
6. Demistery wszystkich wież pracowały poprawnie. Obserwuje się tendencję wzrostu oporu demistera WS.
7. Stosowano optymalne parametry temperaturowe pracy aparatu kontaktowego. Pomimo tego obserwuje się systematyczny spadek przemiany na I półce, przy czym obciążenie przejmowały skutecznie pozostałe półki. Pozwoliło to stabilizować przemianę po 1^o kontaktowania na wysokim poziomie, chociaż ze wzrostem czasu pracy spadała nieznacznie przemiana całkowita.
8. Opory hydrauliczne pierwszej i drugiej półki zaczynają wzrastać, co jest zjawiskiem niepokojącym przy katalizatorze pierścieniowym.

9. Stwierdza się szczelność międzypółkową aparatu kontaktowego.
10. Węzeł kontaktowy pracował autotermicznie. Istniała nadwyżka ciepła na obu stopniach kontaktowania.
11. Emisja SO₂ do atmosfery nieco wzrosła, jednak jest ciągle mała.
12. Układ wymiany ciepła był szczelny i pracował poprawnie.
13. Niepokojąco wzrósł opór wymiennika E202.
14. Skuteczność absorpcji SO₃ w WA I i WA II była wysoka, a opory hydrauliczne wież i ich demisterów poprawne.
15. Stwierdza się obecność kwasu nitrozylosiarkowego w układzie technologicznym fabryki kwasu siarkowego.

Badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki

LITERATURA

1. Grzesiak P., Schroeder G. (1999) Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka. Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań 402 ss. ISBN 83-904685-6-5
2. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Hłyń T. Badanie wpływu czasu na skuteczność pracy układu osuszania gazu fabryki kwasu siarkowego. W Środowisko i przemysł (red. Schroeder G.). Cursiva 2010, 167-179, ISBN 978-83-62108-05-3
3. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 199/2009
4. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 202/2010
5. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 203/2010
6. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 206/2011
7. Grzesiak P., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 208/2011

Rozdział 7

BADANIE WPLYWU PARAMETRÓW PROCESU WYTOPU MIEDZI NA WŁAŚCIWOŚCI KATALIZATORA I STAN ŚRODOWISKA

Piotr Grzesiak, Marcin Grobela, Rafał Motała

Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

Przedstawiono wyniki badań warunków prowadzenia procesu wytopu miedzi na skład gazu kierowanego do fabryki kwasu siarkowego i właściwości eksploatowanego katalizatora. Badania miały na celu określenie zagrożenia dla układu technologicznego obecnością w gazie szkodliwych zanieczyszczeń gazowych. Badania miały także na celu potwierdzenie możliwości stosowania w tych warunkach katalizatorów wyprodukowanych na bazie składników odzyskanych ze zużytych katalizatorów oraz określenie warunków realizacji tej koncepcji technologicznej.

1. WSTĘP

W procesie przerobu rud metali nieżelaznych gaz procesowy zawierający SO_2 i szkodliwe zanieczyszczenia gazowe takie jak związki fluoru, chloru i SO_3 . Szkodliwość zanieczyszczeń gazowych wynika z destrukcyjnego działania na katalizator wanadowy i jego przyspieszoną dezaktywację, destrukcji wypełnień ceramicznych urządzeń, niszczenia tkanin demisterów oraz szybkiej korozji większości stosowanych materiałów konstrukcyjnych

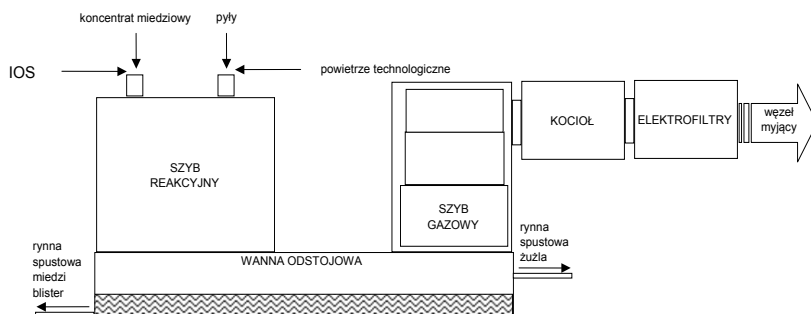
stalowych i tworzywowych. Obecność tritlenku siarki powoduje natomiast wzrost zagrożenia korozyjnego oraz wzrost ilości odpadowych kwasów płuczkowych odprowadzanych na składowisko, a także zaburzenia pracy urządzeń odpylających wywoływane zmianami stężenia roztworów myjących. Obecność żelaza korozyjnego jest odpowiedzialna za pogorszenie właściwości eksploatowanego katalizatora.

Od skuteczności pracy węzła myjącego w tego typu fabrykach kwasu siarkowego zależy bezpieczeństwo produkcyjne i możliwość stosowania wydłużonych cykli produkcyjnych.

Przeprowadzono badania wpływu zawartości fluorków w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego na wielkość emisji związków siarki do atmosfery (stan katalizatora wanadowego) i stan środowiska w całym cyklu produkcyjnym fabryki kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW. Pogorszenie właściwości katalizatora wpływa dodatkowo na wielkość odpadu zużytego katalizatora wycofywanego z eksploatacji do dalszego przerobu.

2. OPIS WYTWARZANIA I MYCIA GAZU PROCESOWEGO

W Hucie Miedzi GŁOGÓW II stosuje się do wytopu miedzi technikę pieca zawieszinowego – rysunek 1 [1]. Gaz procesowy po piecu zawierający SO_2 jest kierowany poprzez szyb gazowy do kotła odzysknicowego i elektrofiltrów suchych. Wstępnie odpylony gaz kierowany jest do węzła mycia gazu Fabryki Kwasu Siarkowego – rysunek 2. W węźle tym następuje dalsze oczyszczenie gazu procesowego od zanieczyszczeń stałych i gazowych, wpływających niekorzystnie na przebieg procesu na dalszych etapach produkcji kwasu siarkowego.

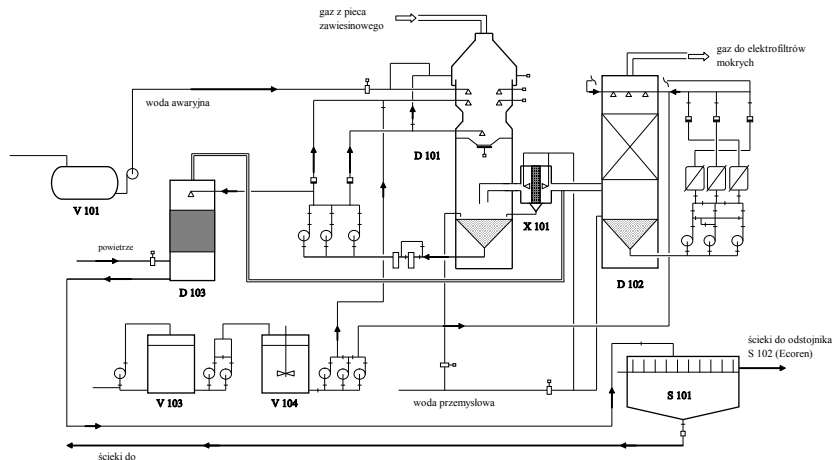


Rysunek 1. Ogólny schemat pieca elektrycznego do wytopu miedzi

W skład węzła mycia gazu wchodzi: dwustopniowy skrubler RFS (Radial Flow Scrubber), wieża chłodzenia adiabatycznego oraz instalacja dozowania szkła wodnego wraz z obiegami cyrkulacyjnymi do usuwania nadmiaru fluorków. W pierwszym stopniu zastosowano zwężkę Venturiego dla adiabatycznego chłodzenia i nasycenia gazu wodą, tutaj też w wyniku intensywnego mieszania i spadku ciśnienia w gardzieli zwężki Venturiego usuwa się część stałych cząstek. Proces usuwania zanieczyszczeń stałych jest realizowany w drugim stopniu z promieniowym przepływem gazu. Gaz procesowy z pieca zawieszinowego wpływa do kanału gorącego w głowicy zwężki Venturiego skrubera, do której wtryskiwany jest równocześnie współprądowo roztwór kwasu siarkowego o niskim stężeniu. Krople kwasu pokrywają cały przekrój poprzeczny gardzieli dyszy. Roztwór kwasu o całkowitym wydatku przepływu 260 m³/h jest wtryskiwany za pomocą 6 głównych wtryskiwaczy. Ciecz jest dostarczana przez jedną z trzech pomp odśrodkowych. Cyrkulująca ciecz oziębia i nasycza gaz. W gardzieli osiąga się, mimo krótkiego czasu retencji, chłodzenie adiabatyczne do temperatury nasycenia, która mieści się między 62 i 65°C odpowiednio do entalpii gazu w zależności od warunków eksploatacyjnych. Głowica zwężki wyposażona jest na wlocie w kanał przelewowy dla cieczy przemijającej w celu uniknięcia narastania pyłu. Korpus zwężki jest wykonany ze stali węglowej z twardą wykładziną gumową i wyłożony ceglami odpornymi na ciepło i kwas. Niższa część spływu promieniowego i pozostałe urządzenia wykonane są z laminatu poliestrowo-szklanego, więc muszą być zabezpieczone przed wysoką temperaturą. W tym celu temperatura w gardzieli zwężki jest monitorowana przez czułe termoelementy, które przy wzroście temperatury powyżej 80°C otwierają dodatkowy awaryjny zawór wodny. Sekcja przepływu promieniowego stanowi regulowany skrubler o wysokiej sprawności. Gaz wpływa do niego od góry, natomiast ciecz płuczająca jest wtryskiwana przez jedną centralną dyszę położoną nad strefą płukania. Strefa ta jest ograniczona przez dwa pierścienie, jeden nad drugim. Gaz i ciecz płuczająca wpływają od góry i przechodzą przez szczelinę pomiędzy tymi pierścieniami w przepływie promieniowym, od środka w kierunku zewnętrznej obudowy skrubera. Parametrem decydującym o sprawności mycia gazu jest prędkość względna gazu i roztworu płuczającego w najwęższym przekroju poprzecznym strefy płukania.

Przekrój poprzeczny strefy płukania może być zmieniany poprzez podnoszenie lub opuszczanie jednego pierścienia, przy użyciu mechanizmu napędzanego silnikiem elektrycznym. Zapewnia to utrzymywanie stałej prędkości gazu w szczelinie pomiędzy pierścieniami (mimo zmiany objętości gazu) i utrzymywanie stałego spadku ciśnienia w poprzek strefy płukania. Ciecz myjąca jest wtryskiwana do wlotu stożkowego strefy przepływu promieniowego

przez jedną dyszę centralną. Ciecz jest dostarczana przez drugą z trzech pomp. Przepływ wody do głównej dyszy wynosi od 228 do 240 m³/h, w zależności od ilości upustu, który jest odbierany z tego samego obiegu pompy.



Rysunek 2. Schemat węzła mycia i chłodzenia gazu. V101-zbiornik wody, D101- skrubler RFS, D102-wieża chłodząca, D103-wieża przedmuchowa, X101-separator kropeł, V103-zbiorniki roztworu szkła wodnego, V104- dozownik roztworu szkła wodnego, S101- osadownik szlamu

Równocześnie w zbiorniku ściekowym skrubera zbierany jest słaby kwas i zawracany do obiegu przez pompy kwasu. Poziom w zbiorniku ściekowym jest kontrolowany przez wskaźnik poziomu działający na zaworze upustowym w przewodzie spustowym prowadzącym do wieży przedmuchowej słabego kwasu. W celu utrzymania stężenia zanieczyszczeń na wymaganym poziomie dostarcza się dodatkową wodę procesową do zbiornika ściekowego.

Gas wypływa ze skrubera przez kanał wylotowy umieszczony w obudowie i otwarty ku dołowi w celu ograniczenia porywanych kropeł cieczy. Dalsze usuwanie kropeł z gazu następuje w płytkowym separatorze kropeł, przepłukiwanym wodą chłodzącą. Odseparowana ciecz sphywa grawitacyjnie do zbiornika ściekowego skrubera. Po przejściu przez separator gaz wpływa od dołu do wieży chłodzącej i przechodzi przez warstwę wypełnienia, które składa się ze specjalnych pustych polipropylenowych kulek. Tutaj ulega schłodzeniu do temperatury 35°C (maksymalnie do 40°C) w zależności od przepływu gazu i temperatury cieczy chłodzącej. Ciecz chłodząca (roztwór kwasu siarkowego)

doprowadzana jest do wieży od góry (a więc w przeciwnym kierunku do gazu) i sływa w dół przez wypełnienie. W wyniku bezpośredniej wymiany ciepła z cieczą chłodzącą gaz procesowy jest schładzany, a para wodna ulega kondensacji, w wyniku czego ciecz chłodząca zostaje podgrzana.

Cyrkulację cieczy zraszającej wieżę zapewniają trzy pompy o wydajności 260 m³/h każda. Ciecz jest schładzana w dwóch chłodnicach węglowych usytuowanych za pompami i podawana do wieży. Kondensat z wieży chłodzącej jest odprowadzany grawitacyjnie do studzienki skrubera RFS.

W trakcie procesu oczyszczania gazu dokonuje się upustu nadmiaru roztworu myjącego. Jest to powodowane zawartością wody w gazie procesowym oraz ewentualnie dodawaną wodą procesową dla utrzymania bilansu zanieczyszczeń poniżej poziomu projektowego. Głównymi czynnikami określającymi przepływ upustowy są stężenia Cl⁻ i F⁻. Ich suma nie powinna wzrastać powyżej 3 g/l.

W odprowadzonym roztworze myjącym znajduje się rozpuszczony SO₂, który nie może dostać się do atmosfery. W tym celu SO₂ zostaje odpędzane za pomocą powietrza w wieży z wypełnieniem, do której wprowadza się od góry rozpyloną nad wypełnieniem ciecz, pobieraną z bocznika pompy cyrkulacyjnej. Powietrze jest zasysane z otoczenia i wprowadzane od dołu do wieży w przeciwnym kierunku z cieczą. Niskie ciśnienie panujące w wieży przedmuchowej umożliwia zasysanie powietrza z otoczenia. Pozbawiony SO₂ kwas jest kierowany do odstożnika szlamu i dalej do kanalizacji kwaśnej.

W oczyszczanym gazie procesowym występuje fluorowodór, który usuwany jest przez dodanie 5% roztworu szkła wodnego sodowego. Zastosowanie szkła wodnego jest konieczne do usunięcia fluorowodoru, gdyż w warunkach roboczych skrubera i wieży chłodzącej ciśnienie równowagi rozpuszczonego HF w roztworze płuczącym jest zbyt wysokie dla usunięcia tego składnika do wymaganych wartości czystego gazu. Układ magazynowania i dozowania szkła wodnego składa się ze zbiornika 37,5% roztworu szkła wodnego sodowego, mieszalnika statycznego i dozującego, do ciągłego przygotowywania 5% roztworu szkła wodnego oraz odpowiednich pomp dozujących stężony i rozcieńczony roztwór szkła wodnego [2].

Dla uniknięcia lokalnego przedawkowania szkła wodnego, które mogłoby prowadzić do wytrącania się kwasu krzemowego, dodawaną ilość dzieli się na dwa strumienie. Większa ilość jest dostarczana do skrubera RFS (150 l/h), mniejsza natomiast do obwodu wieży chłodzącej (100 l/h), za chłodnicami kwasu.

Roztwór szkła poddawany jest recyrkulacji w zbiorniku, aby uniknąć tworzenia warstwy powierzchniowej i wyrównać temperaturę podczas ogrzewania zbiornika.

Ogrzewanie jest niezbędne do utrzymywania roztworu szkła wodnego powyżej punktu zamarzania (ok. 10°C) w celu uniknięcia wytrącania i utrzymywania odpowiedniej lepkości. Ze zbiornika dozującego roztwór jest doprowadzony do obiegów roztworów myjących przy użyciu nastawnych pomp przeponowych.

3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Badania prowadzono w następującym zakresie:

1. Badanie składu gazu procesowego (SO_3 , F^- , Cl^-) przed skruberm RFS przy różnych warunkach pracy pieca zawieszinowego.
2. Badanie składu gazu procesowego (SO_3 , F^- , Cl^-) po skrubierze RFS, przed wieżą chłodzącą przy różnych warunkach pracy pieca zawieszinowego.
3. Badanie składu gazu procesowego (SO_3 , F^- , Cl^-) po wieży chłodzącej przy różnych warunkach pracy pieca zawieszinowego.
4. Badanie stężenia roztworów kwasów cyrkulacyjnych oraz zawartości fluorków i chlorków w roztworach kwasów cyrkulacyjnych skrubera RFS i wieży chłodzącej przy różnych obciążeniach pieca.
5. Badanie zależności skuteczności absorpcji F^- , Cl^- w skrubierze i wieży od stężenia roztworów kwasów cyrkulacyjnych w skrubierze i wieży chłodzącej dla różnych warunków pracy pieca.
6. Badanie wpływu ilości i sposobu dozowania roztworu szkła wodnego na skuteczność usuwania fluoru z gazu.

Badania przeprowadzono w zakresie możliwych zmian parametrów technologicznych pracy węzła pirometalurgicznego przerobu rudy miedziowej i zgodnie z metodyką opracowaną przez Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin – PIB przeznaczoną do badań przemysłowych [3].

3.1. BADANIE SKŁADU GAZU PROCESOWEGO (SO_3 , F^- , Cl^-) PRZY RÓŻNYCH WARUNKACH PRACY PIECA

Przeprowadzono badania zawartości wolnego SO_3 oraz fluorków i chlorków w gazie procesowym przed skruberm RFS przy różnych parametrach pracy pieca zawieszinowego w zakresie różnego obciążenia i dodatku komponentów wsadu – tabela 1.

Obciążenie pieca zawieszinowego nadawą koncentratu wynosiło od około 90 – 96 Mg/h przy natężeniu przepływu powietrza do pieca od 32,5 – 35,0 Nm^3/h oraz dodatkiem pyłu od około 10–13,3 Mg/h i odpadu z IOS około 1,5–5,1 Mg/h. Stężenie SO_2 w gazie wynosiło około 6,4 – 7,0%, stężenie tritlenku siarki wynosiło 0,35 – 0,65%, zawartość badanych halogenków wynosiło od 1,191 – 1,605 g F^-/Nm^3 i od 5,984 – 6,857 g Cl^-/Nm^3 .

Tabela 1. Parametry pracy pieca zawieszinowego

Pomiar	Parametry							
	V do pieca Nm ³ /h	Koncentrat Mg/h	Pył Mg/h	IOS Mg/h	SO ₂ %	SO ₃ %	F ⁻ mg/Nm ³	Cl ⁻ mg/Nm ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	33500	95	11,0		6,80	0,35	1186	6258
2	32500	95	10,5	-	6,78	0,40	1244	6322
3	34000	92	11,3	-	6,62	0,40	1305	6110
4	33700	96	11,0	-	6,98	0,35	1458	6288
Śr.	33425	94,5	10,95		6,80	0,38	1298	6245
5	31400	92	10,0	2,0	7,0	0,60	1235	6857
6	32700	91	13,3	2,8	6,37	0,65	1496	6476
7	32500	90	13,4	5,1	6,84	0,60	1491	6857
8	35000	91	11,9	4,2	6,73	0,65	1605	5984
9	35000	92	12,0	4,0	6,78	0,60	1526	6248
10	33500	91	11,0	1,5	6,63	0,60	1191	6262
Śr.	33350	91,2	11,9	3,3	6,70	0,62	1424	6447

W panujących w piecu warunkach część ditlenku siarki zostaje utleniona do tritlenku siarki, a ilość powstającego SO₃ jest funkcją wielu zmiennych.

Aby określić wpływ dodawanego odpadu z Instalacji Odsiarczania Spalin (IOS) na skład gazu procesowego po piecu zawieszinowym dokonano badań składu gazu w okresie bez dodatku i z dodatkiem odpadu z IOS. Główne składniki odpadu to: uwodnione siarczany (IV i VI) wapnia (II). W odpadzie z IOS znajdują się także halogenki w ilości 0,705% (Cl⁻) i 1,07% (F⁻) oraz pierwiastki śladowe (Mg, Al, Si, K, Fe, Cu, Zn, As, Sr i Pb), których łączna zawartość wynosi 1,35% pierwiastkowy.

Ponieważ skład odpadu z IOS wskazywał na możliwość zamiany składu gazu po piecu zawieszinowym, dlatego przeprowadzono badania wpływu ilości tego dodatku na skład gazu. Badania wykazały, że dodatek odpadu z IOS powodował zmianę warunków pracy pieca i składu gazu procesowego – tabela 2. Ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS malała temperatura gazu w piecu od 1302°C do 1284°C przy dodatku 5,1 Mg/h.

Wzrasta zawartość tlenu w gazie procesowym z 21 Nm³/h do 25,8 Nm³/h, wzrastała zawartość w gazie procesowym wolnego tritlenku siarki z 0,005 g/Nm³ do 0,029 g/Nm³, wzrastała zawartość NO₂ z 28 ppm do 44 ppm przy dodatku 5,1 Mg/h odpadu z IOS i malała zawartość NO w gazie procesowym z 402 ppm do 372 ppm.

Tabela 2. Skład gazu po piecu przy dodatku różnych ilości odpadu z IOS

Nadawa,	Pył	IOS	Temp.	O ₂	NO	NO ₂	SO ₃
Mg/h	Mg/h	Mg/h	°C	Nm ³ /h	ppm	ppm	g/Nm ³
1	2	3	4	5	6	7	8
92	11,3	-	1302	22,5	289	21	0,005
91	11,0	1,5	1295	23,1	402	28	0,007
92	10,0	2,0	1291	23,8	397	32	0,010
91	13,3	2,8	1288	24,5	388	36	0,014
92	12,0	4,0	1286	25,2	380	40	0,020
90	13,4	5,1	1284	25,8	372	44	0,029

3.2. BADANIE SKŁADU GAZU PROCESOWEGO (SO₃, F⁻, CL⁻) PO SKRUBERZE RFS, PRZED WIEŻĄ CHŁODZĄCĄ PRZY RÓŻNYCH WARUNKACH PRACY PIECA ZAWIESINOWEGO

Przeprowadzono badania składu gazu procesowego po skruberze RFS na zawartość fluorków i chlorków przy różnych warunkach pracy pieca zawiesinowego – tabela 3,4. W tym punkcie bilansowym nie przeprowadzono oznaczeń zawartości wolnego SO₃ ze względu na brak możliwości przeprowadzenia wiarygodnej analizy w związku ze stanem nasycenia gazu wilgocią. Oznaczenie wolnego SO₃ w badanym układzie technologicznym jest możliwe dopiero przed wieżą suszącą – punk bilansowy po wieży chłodzącej.

Tabela 3. Skład gazu procesowego po skruberze RFS

Pomiar	IOS Mg/h	SO ₂ %	Stęż. kwasu w RFS, %	Zawartość F ⁻ , mg/Nm ³		Skutecz. usuw., %	Zawartość Cl ⁻ , mg/Nm ³		Skutecz. usuw., %
				Przed RFS	Po RFS		Przed RFS	Po RFS	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	-	6,80	3,0	1186	7,5	99,37	6258	37,5	99,40
2	-	6,78	3,2	1244	7,9	99,36	6322	45,6	99,28
3	-	6,62	3,1	1305	8,2	99,37	6110	35,1	99,43
4	-	6,98	3,3	1458	9,0	99,38	6288	40,3	99,36
Śr.				1298	8,2	99,36	6245	39,6	99,37
5	2,0	7,0	3,2	1235	9,1	99,26	6857	42,5	98,88
6	2,8	6,37	3,2	1496	9,4	99,37	6476	38,9	98,52
7	5,1	6,84	3,2	1491	12,9	99,13	6857	60,3	99,07
8	4,2	6,73	5,0	1605	13,4	99,17	5984	64,1	99,03
9	4,0	6,78	5,0	1526	12,4	99,19	6248	69,2	98,89
10	1,5	6,64	5,0	1191	8,1	99,12	6262	50,7	98,58
Śr.				1424	10,9	99,23	6447	54,3	99,16

Tabela 4. Skład gazu procesowego po wieży chłodzącej

Pomiar	IOS Mg/h	SO ₂ %	SO ₃ g/Nm ³	Stęż. kwasu F ⁻ , mg/Nm ³		Skutecz. usuw., %	Zawartość Cl ⁻ mg/Nm ³		Skutecz. usuw., %	Temp. kwasu w WCh, °C	
				w WCh, %	Przed WCh		Przed WCh	Po WCh			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	-	6,80	0,04551	1,00	7,5	3,3	56,00	37,5	19,0	49,33	27,3
2	-	6,78	0,04601	0,91	7,9	5,2	34,18	45,6	20,3	55,48	28,5
3	-	6,62	0,04320	0,93	8,2	5,7	30,49	35,1	18,4	47,58	28,0
4	-	6,98	0,04282	0,99	9,0	5,9	34,44	40,3	19,9	50,62	29,5
Śr.			0,04438	0,958	8,2	5,0	39,02	39,6	19,4	51,01	29,1
5	2,0	7,00	0,00788	0,850	9,1	5,8	36,26	42,5	27,7	34,82	28,1
6	2,8	6,37	0,00854	0,855	9,4	6,0	36,17	38,9	24,6	36,76	32,9
7	5,1	6,84	0,00456	0,892	12,9	8,5	34,11	60,3	39,5	34,49	30,7
8	4,2	6,73	0,00724	0,865	13,4	8,8	34,33	64,1	42,9	33,07	29,4
9	4,0	6,78	0,00752	0,864	12,4	7,4	40,32	69,2	40,8	28,03	29,4
10	1,5	6,64	0,00761	0,851	8,1	5,1	37,04	50,7	36,1	28,80	27,2
Śr.			0,00723	0,862	10,9	6,9	36,70	54,3	35,3	32,03	29,1

Zawartość fluorków w gazie po skruberze RFS zależała od początkowego obciążenia skrubera i była niższa w okresie bez dodawania odpadu z IOS. Średnia zawartość fluorków wynosiła 8,2 mg/Nm³, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 99,36% – tabela 3. Podobne zależności wystąpiły w zawartości chlorków w gazie – tabela 4. Średnia zawartość chlorków w okresie pracy pieca bez dodatku odpadu z IOS wynosiła 39,6 mg/Nm³, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 99,37%.

W okresie dodawania odpadu z IOS średnia zawartość fluorków w gazie po skruberze RFS była wyższa i wynosiła 10,9 mg/Nm³, natomiast chlorków wynosiła 54,3 mg/Nm³. Skuteczność wymywania fluorków była niższa i wynosiła 99,23%, natomiast skuteczność wymywania chlorków wynosiła 99,16%.

3.3. BADANIE SKŁADU GAZU PROCESOWEGO (SO₃, F⁻, CL⁻) PO WIEŻY CHŁODZĄCEJ PRZY RÓŻNYCH WARUNKACH PRACY PIECA ZAWIESINOWEGO

Przeprowadzono badania wpływu warunków pracy pieca zawiesinowego na zawartość fluorków i chlorków w gazie procesowym po wieży chłodzącej – tabela 4. Oznaczenie wolnego SO₃ w badanym układzie technologicznym dokonano przed wieżą suszącą i na podstawie tych pomiarów określono stopen

wymywania SO_3 w całym węźle myjącym.

Wieża chłodząca pracowała przy praktycznie stałym stężeniu roztworu myjącego wynoszącego 0,86 – 0,96% H_2SO_4 . W okresie prowadzonych badań zmieniła się jedynie temperatura roztworu w zakresie od około 27 – 33°C.

Średnia zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej w okresie bez dodawania do pieca odpadu z IOS wynosiła 5,0 mg/Nm³, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 39,02%. W okresie dodawania odpadu z IOS średnia zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej była nieznacznie wyższa i wynosiła 6,9 mg/Nm³, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 36,7%.

Średnia zawartość chlorków w gazie po wieży chłodzącej w okresie bez dodawania do pieca odpadu z IOS wynosiła 19,4 mg/Nm³, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 51,01%. W okresie dodawania odpadu z IOS średnia zawartość chlorków w gazie po wieży chłodzącej była nieznacznie wyższa i wynosiła 35,3 mg/Nm³, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 32,03%.

3.4. BADANIE STĘŻENIA ROZTWORÓW KWASÓW CYRKULACYJNYCH ORAZ ZAWARTOŚCI FLUORKÓW I CHLORKÓW W ROZTWORACH KWASÓW CYRKULACYJNYCH SKRUBERA RFS I WIEŻY CHŁODZĄCEJ PRZY RÓŻNYCH OBCIĄŻENIACH PIECA

Przeprowadzono badania wpływu stężenia roztworów myjących na zawartość fluorków i chlorków w roztworach kwasów cyrkulacyjnych skrubera RFS (tabela 5) i wieży chłodzącej przy różnych obciążeniach pieca – tabela 6.

Stężenie roztworu myjącego w skruberze RFS wahało się od około 3 do 5%. Stężenie 5% uznawane jest za graniczne i było rzadko osiąganym. Badania wykazały, że dodatek odpadu z IOS do pieca, powodujący wzrost zawartości oznaczanych halogenków w gazie, powodował także wzrost zawartości tych zanieczyszczeń w kwasie obiegowym skrubera RFS – tabela 5. W okresie bez dodawania IOS zawartość fluorków w kwasie obiegowym skrubera RFS o stężeniu około 3,2% wahało się w od 1225 do 2800 mg/dm³, natomiast chlorków wahała się od 3841 do 4601 mg/dm³. W okresie z dodatkiem odpadu z IOS zawartość fluorków w kwasie o podobnym stężeniu około 3,2% była większa i wahała się od 3500 do 8200 mg/dm³, natomiast chlorków wahała się od 10042 do 14000 mg/dm³. Przy wyższym stężeniu roztworu kwasu myjącego wynoszącym 5% zawartość fluorków w kwasie obiegowym skrubera RFS była zmienna i wahała się od 3200 do 7050 mg/dm³, natomiast chlorków wahała się od 8354 do 13531 mg/dm³ – tabela 6.

Tabela 5. Zawartość F⁻ i Cl⁻ w kwasie obiegowym skrubera przy różnych obciążeniach pieca

Pomiar	IOS Mg/h	SO ₂ %	Stęż. kwasu w RFS %	Zawartość F ⁻ w kwasie RFS mg/dm ³	Zawartość Cl ⁻ w kwasie RFS mg/dm ³
1	2	3	4	5	6
1	-	6,80	3,0	1225	4256
2	-	6,78	3,2	1830	4012
3	-	6,62	3,1	1700	3841
4	-	6,98	3,3	2800	4601
Śr.		6,79	3,2	1889	4177
5	2,0	7,0	3,2	3760	10042
6	2,8	6,37	3,2	3500	11521
7	5,1	6,84	3,2	8200	14000
8	4,2	6,73	5,0	7050	13531
9	4,0	6,78	5,0	5500	12069
10	1,5	6,64	5,0	3300	8354
Śr.		6,73	4,1	5218	11586

Badania kwasu obiegowego wieży chłodzącej wykazały, że stężenie roztworu myjącego wahało się nieznacznie i wynosiło od 0,86 do 0,96%. Stężenie 1% uznawane jest za graniczne i było rzadko osiąganym. Dodatek odpadu z IOS do pieca także powodował wzrost zawartości oznaczanych halogenków w kwasie obiegowym wieży chłodzącej – tabela 6. W okresie bez dodawania IOS zawartość fluorków w kwasie obiegowym wieży o stężeniu 0,95% wahała się w od 145 do 160 mg/dm³, natomiast chlorków wahała się od 246 do 260 mg/dm³.

Tabela 6. Zawartość F⁻ i Cl⁻ w kwasie obiegowym WCH przy różnych obciążeniach pieca

Pomiar	IOS Mg/h	SO ₂ %	SO ₃ g/Nm ³	Stęż. Kwasu WCH %	Zawartość F ⁻ w kwasie WCH mg/dm ³	Zawartość Cl ⁻ w kwasie WCH mg/dm ³
1	2	3	4	5	6	7
1	-	6,80	0,04551	1,00	156	256
2	-	6,78	0,04601	0,91	145	251
3	-	6,62	0,04320	0,93	150	246
4	-	6,98	0,04282	0,99	160	260
Śr.		6,79	0,04438	0,96	153	253

5	2,0	7,00	0,00788	0,850	205	314
6	2,8	6,37	0,00854	0,855	250	320
7	5,1	6,84	0,00456	0,892	290	462
8	4,2	6,73	0,00724	0,865	258	364
9	4,0	6,78	0,00752	0,864	252	338
10	1,5	6,64	0,00761	0,851	212	299
Śr.		6,73	0,00722	0,863	245	350

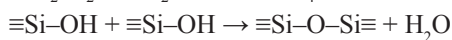
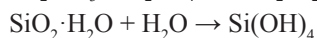
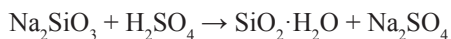
W okresie pracy pieca z dodatkiem IOS zawartość fluorków w kwasie obiegowym wieży chłodzącej o stężeniu około 0,86% była większa i wahała się od 205 do 290 mg/dm³, natomiast chlorków wahała się od 299 do 462 mg/dm³.

3.5. BADANIE ZALEŻNOŚCI SKUTECZNOŚCI ABSORPCJI F⁻, Cl⁻ W SKRUBERZE I WIEŻY OD STĘŻENIA ROZTWORÓW KWASÓW CYRKULACYJNYCH W SKRUBERZE I WIEŻY CHŁODZĄCEJ DLA RÓŻNYCH WARUNKÓW PRACY PIECA

Usuwanie zanieczyszczeń z gazu procesowego jest realizowane w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu do 5% H₂SO₄, a nadmiar fluorowodoru jest usuwany za pomocą 5% roztworu szkła wodnego dodawanego do obiegów skrubera RFS i wieży chłodzącej. Operacja ta jest konieczna, ponieważ w warunkach pracy tych urządzeń wężła myjącego ciśnienie równowagowe rozpuszczonego HF w roztworach myjących jest zbyt wysokie dla usunięcia tego składnika do wymaganej czystości gazu.

Dozowany do układu technologicznego wężła myjącego roztwór szkła wodnego przygotowuje się w sposób ciągły ze stężonego około 37,5% roztworu szkła wodnego sodowego w układzie przygotowania roztworu roboczego. Dla uniknięcia lokalnego przedawkowania szkła wodnego, które mogłoby prowadzić do wytrącania się kwasu krzemowego, całkowita objętość roztworu szkła dzieli się na dwa strumienie. Większa ilość jest dostarczana do skrubera RFS (150 l/h), mniejsza natomiast do obwodu wieży chłodzącej (100 l/h) za chłodnicami kwasu. W zbiorniku dozującym roztwór szkła poddawany jest recyrkulacji dla uniknięcia tworzenia warstwy powierzchniowej i wyrównania temperatury w zbiorniku. Gazowy fluorowodor jest wiązany w postaci fluorokrzemianu sodowego (Na₂SiF₆) i wyprowadzany na zewnątrz układu technologicznego do instalacji neutralizującej.

Wadą tego sposobu usuwania fluorowodoru jest niebezpieczeństwo żelowania szkła wodnego związanego z tworzeniem się wodorotlenku krzemu Si(OH)₄ przy zmianie pH:



Niebezpieczeństwo to jest związane z wytrącaniem się żelu w aparatach technologicznych węzła myjącego, co prowadzi do spadku ich przepustowości i wymusza konieczność postojów ciągu produkcyjnego. Proces żelowania szkła wodnego zależy głównie od stężenia roztworu kwasu siarkowego. W przypadku roztworu szkła wodnego o stężeniu 3,5 – 5% proces żelowania występuje przy stężeniu kwasu 15% po dodaniu szkła w objętości 0,11%. Proces żelowania szkła wodnego w roztworze kwasu siarkowego zależy także od stężenia roztworu szkła wodnego. W przypadku roztworu szkła wodnego o stężeniu 10% dodawanego do roztworu kwasu siarkowego wolnego od zanieczyszczeń proces żelowania następuje już przy stężeniu roztworu kwasu siarkowego wynoszącym 3,5% po dodaniu szkła wodnego w ilościach 0,45 % obj. W roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 10 – 15% ilość roztworu szkła wodnego powodująca żelowanie spada do 0,11%, tak jak w przypadku stosowania 15% roztworu szkła wodnego, kiedy to proces żelowania występuje niezależnie już od stężenia roztworu kwasu siarkowego.

Badania wykazały, że w przypadku stosowania zanieczyszczonych roztworów kwasu siarkowego proces żelowania szkła wodnego zależało także od stężenia roztworu kwasu i roztworu szkła wodnego. W przypadku roztworu szkła wodnego o stężeniu 3,5 – 5% dodawanego do roztworu kwasu siarkowego, proces żelowania występował przy stężeniu kwasu od 10% po dodaniu szkła w objętości 0,11% obj.

Badania wykazały także wpływ zanieczyszczeń procesowych obecnych w roztworze kwasu siarkowego na proces żelowania szkła wodnego. Ich obecność w roztworze kwasu siarkowego przyspieszała zjawisko żelowania szkła wodnego w kwasie o stężeniu 10%. Stwierdzono, że proces żelowania roztworu szkła wodnego zależał od stężenia roztworu kwasu siarkowego w zakresie stężeń 3,8 – 15%. Proces żelowania szkła wodnego w roztworze kwasu siarkowego w zakresie stężeń 3,8 – 15% zależał także od zawartości w kwasie zanieczyszczeń procesowych, które przyspieszały proces żelowania w kwasie o stężeniu 10%.

Stężenie roztworu kwasu siarkowego (myjącego) zawierającego zanieczyszczenia procesowe powinno wynosić maksymalnie 5% przy dozowaniu roztworu szkła wodnego o stężeniu do 5%. Wzrost stężenia roztworu szkła wodnego powodowało proces żelowania szkła niezależnie od stężenia roztworu kwasu siarkowego myjącego.

Przeprowadzono badanie zależności skuteczności wmywania F⁻, Cl⁻ w skruberze RFS od stężenia roztworu kwasu cyrkulacyjnego, ograniczając zakres stężenia skutecznością wmywania fluorków i procesem żelowania szkła wodnego – tabela 7. Ocenę wpływu wzrostu stężenia roztworu kwasu obiegowego na skuteczność usuwania oznaczanych halogenków dokonano w oparciu o badanie ich zawartości w gazie po skruberze. Założono, że zmiany stężenia będą dokonywane jedynie w skruberze RFS nie natomiast w wieży chłodzącej, gdzie stężenie roztworu myjącego jest praktycznie stałe.

Tabela 7. Zawartość F⁻, Cl⁻ w gazie po RFS i WCh przy różnym stężeniu kwasu myjącego

Pomiar	SO ₂ %	Stęż. kwasu w RFS %	Zawartość w gazie F ⁻ , mg/Nm ³		Zawartość w gazie Cl ⁻ mg/Nm ³		Dodatek szkła (RFS+WCh) dm ³ /h	Uwagi
			po RFS	po WCh	po RFS	po WCh		
1	3	4	5	6	7	8	9	10
1	6,73	5	13,4	8,5	64,1	42,9	250+100	
2	6,78	5	11,8	8,6	69,2	40,8	250+100	
3	6,64	5	8,1	8,2	50,7	36,1	248+100	
Śr.		5,0	11,3	8,4	61,3	39,9	249+100	
4	6,82	5,5	11,5	9,0	65,7	40,2	251+100	M
5	6,86	5,5	12,0	8,8	66,2	42,6	248+100	M
6	6,85	5,5	11,3	9,2	64,9	41,0	250+100	M
Śr.		5,5	11,6	9,0	65,6	41,3	250+100	
7	6,82	6	15,1	13,5	75,1	49,2	250+100	Ż
8	6,88	6	14,9	13,2	72,2	48,8	250+100	Ż
9	6,81	6	14,4	12,8	74,1	49,5	251+100	Ż
Śr.		6,0	14,8	13,2	73,8	49,2	250+100	
10	6,77	6,5	18,5	17,3	83,2	55,1	250+100	Ż
11	6,69	6,5	19,2	17,6	83,6	57,7	250+100	Ż
12	6,75	6,5	18,7	17,5	82,9	58,5	251+100	Ż
Śr.		6,5	18,8	17,5	83,2	57,1	250+100	

Badania wykazały, że wzrost stężenia kwasu obiegowego w skruberze RFS do 5,5% nie powodował wyraźnego wzrostu zawartości oznaczanych halogenków w gazie po skruberze RFS i po wieży chłodzącej – tabela 13. Jednak obserwowano zmętnienie roztworu obiegowego skrubera RFS (przy 250 dm³/h 5% roztworu szkła wodnego) – początek procesu żelowania szkła wodnego.

Natomiast wzrost stężenia roztworu myjącego do 6% H₂SO₄ powodował wzrost zawartości fluorków w gazie o około 31% do średnio 14,8 mg/Nm³ oraz

wzrost zawartości chlorków o około 13% do średniej zawartości 73,8 mg/Nm³. Przy tym stężeniu kwasu myjącego i dodawaniu 250 dm³/h 5% roztworu szkła wodnego wystąpił wyraźnie proces polegający na wytrącaniu się większych aglomeratów żelu. Spadek skuteczności wymywania oznaczanych halogenków w skruberze RFS spowodował wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków o około 47% do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej 13,2 mg/Nm³ i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 19% do średniej zawartości chlorków w gazie po WCH wynoszącej 49,2 mg/Nm³.

Podwyższenie stężenia roztworu myjącego skrubera RFS do 6,5% H₂SO₄ spowodowało dalszy wzrost zawartości fluorków w gazie po skruberze o około 27% do średniej zawartości w gazie 18,8 mg/Nm³, a także wzrost zawartości chlorków o około 13% do średniej zawartości 83,2 mg/Nm³. Temu towarzyszyło żelowanie szkła wodnego w roztworze kwasu obiegowego skrubera RFS. Wzrost stężenia kwasu myjącego w skruberze RFS spowodował dalszy wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków w tym urządzeniu o około 33% do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej 17,5 mg/Nm³ i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 16% do średniej zawartości chlorków w gazie po wieży wynoszącej 57,1 mg/Nm³.

3.6. BADANIE WPLYWU ILOŚCI I SPOSOBU DOZOWANIA ROZTWORU SZKŁA WODNEGO NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA FLUORU Z GAZU

Przeprowadzono badania wpływu ilości i sposobu dozowania roztworu szkła wodnego na skuteczność usuwania fluoru z gazu procesowego. Ilość dozowanego szkła regulowano zmieniając strumień masowy kierowany do obiegu skrubera RFS. Natomiast sposób dozowania szkła polegał na zmianie rozdziału strumieni masowych kierowanych do obiegu skrubera i wieży chłodzącej.

Badania nad możliwością zwiększenia stężenia kwasu siarkowego prowadzono przy dodatku 5% roztworu szkła wodnego do obiegu skrubera RFS w ilości około 250 dm³/h oraz do wieży chłodzącej w ilości 100 dm³/h. Procesu żelowania nastąpił przy wzroście stężenia roztworu myjącego do 5,5%. Dlatego w dalszych badaniach obniżono ilość dodawanego roztworu szkła wodnego do obiegu skrubera RFS do 200 dm³/h, zwiększając równocześnie ilość roztworu szkła dodawanego do obiegu wieży chłodzącej do 150 dm³/h – tabela 8.

Badania wykazały, że wzrost ilości roztworu szkła wodnego dodawanego do obiegu wieży chłodzącej do 150 dm³/h poprawiał nieznacznie wymywanie halogenków, jednak nie w sposób rekompensujący niekorzystny wpływ

obciążenia wieży halogenkami. Przy stężeniu kwasu obiegowego w skruberze RFS wynoszącym 5,5% i mniejszym dodatku roztworu szkła wodnego (200 dm³/h) spadała skuteczność wymywania fluorków i chlorków w skruberze (wzrasta obciążenie wieży chłodzącej). Zawartości fluorków w gazie po RFS wzrosła o około 8% do zawartości średniej 14,6 mg/Nm³ oraz wzrosła zawartości chlorków o około 8,5% do średniej zawartości 66,5 mg/Nm³. Nie wystąpił proces żelowania szkła wodnego. Jednak spadek skuteczności wymywania halogenków w skruberze RFS spowodował wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków o około 26% do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej 10,6 mg/Nm³ i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 7% do średniej zawartości chlorków w gazie po WCH wynoszącej 42,6 mg/Nm³. Nie obserwowano objawów zmętnienia roztworu obiegowego skrubera RFS (przy 200 dm³/h 5% roztworu szkła wodnego).

Tabela 8. Zawartość F⁻, Cl⁻ w gazie po RFS i WCH przy różnym stężeniu kwasu myjącego

Pomiar	SO ₂ %	Stęż. kwasu w RFS %	Zawartość w gazie F ⁻ , mg/ Nm ³		Zawartość w gazie Cl ⁻ mg/Nm ³		Dodatek szkła (RFS+WCH) dm ³ /h	Uwagi
			po RFS	po WCh	po RFS	po WCh		
1	6,73	5	13,4	8,5	64,1	42,9	200+150	
2	6,78	5	11,8	8,6	69,2	40,8	200+1500	
3	6,64	5	8,1	8,2	50,7	36,1	200+150	
Śr.		5,0	11,3	8,4	61,3	39,9	200+150	
4	6,82	5,5	14,6	10,2	65,2	43,0	201+150	
5	6,86	5,5	14,3	10,5	65,9	41,9	200+150	
6	6,85	5,5	14,8	11,2	65,4	42,8	200+150	
Śr.		5,5	14,6	10,6	66,5	42,6	200+150	
7	6,82	6	18,7	13,5	78,9	51,1	200+150	M
8	6,88	6	19,3	15,0	78,2	50,8	201+150	M
9	6,81	6	19,5	14,2	78,5	52,1	201+149	M
Śr.		6,0	19,2	14,2	78,5	51,3	200+150	
10	6,77	6,5	22,9	19,5	98,6	59,1	200+151	Ż
11	6,69	6,5	23,1	19,7	98,7	60,2	200+151	Ż
12	6,75	6,5	24,2	20,3	98,0	61,0	200+150	Ż
Śr.		6,5	23,4	19,8	98,4	60,1	200+150	

Podwyższenie stężenia roztworu myjącego skrubera RFS do 6% H₂SO₄ spowodowało dalszy wzrost zawartości fluorków w gazie po skruberze o około

9% do zawartości średniej w gazie $19,2 \text{ mg/Nm}^3$, a także wzrost zawartości chlorków o około 18% do średniej zawartości $78,5 \text{ mg/Nm}^3$. Wzrost stężenia kwasu myjącego w skruberze RFS spowodował wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków w tym urządzeniu o około 33% do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej $14,2 \text{ mg/Nm}^3$ i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 20% do średniej zawartości chlorków w gazie po wieży wynoszącej $51,3 \text{ mg/Nm}^3$. Niestety wystąpiły już proces żelowania obserwowany jako zmętnienie roztworu myjącego skrubera.

Żelowanie szkła wodnego w roztworze kwasu obiegowego skrubera RFS w postaci wytrącania większych aglomeratów żelu wystąpiło przy wzroście stężenia kwasu do 6,5%. Równocześnie zmalała skuteczność wymywania oznaczanych halogenków w skruberze i wieży chłodzącej. Wzrosła zawartości fluorków w gazie po skruberze o około 22% do zawartości średniej w gazie $23,4 \text{ mg/Nm}^3$ oraz zawartość chlorków o około 26% do średniej zawartości $98,4 \text{ mg/Nm}^3$. Spowodowało to wzrost obciążenia wieży chłodzącej i spadek skuteczności wymywania fluorków w tym urządzeniu o około 39% do średniej zawartości fluorków w gazie po wieży wynoszącej $19,8 \text{ mg/Nm}^3$ i spadek skuteczności wymywania chlorków o około 17% do średniej zawartości chlorków w gazie po wieży wynoszącej $60,1 \text{ mg/Nm}^3$.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Proces mycia gazu w układzie myjącym Wydziału P-26 Huty Miedzi GŁOGÓW jest procesem złożonym, na który wpływ mają parametry pracy pieca zawieszinowego, ale głównie rozwiązanie konstrukcyjno – materiałowe i zastosowany sposób doczyszczania gazu od szkodliwych halogenków realizowanego za pomocą roztworu szkła wodnego.

W okresie objętym badaniami średnie obciążenie pieca nadawą koncentratu wynosiło $94,5 \text{ Mg/h}$ w okresie bez dodawania odpadu z IOS i $91,2 \text{ Mg/h}$ w okresie stosowania odpadu. Średnia nadawa pyłu wynosiła $10,95 \text{ Mg/h}$ (bez IOS) i $11,9 \text{ mg/h}$ (z IOS), a nadawa odpadu z IOS wynosiła $3,3 \text{ Mg/h}$ – tabela 2. Średnie natężenie przepływu powietrza do pieca wynosiło około $33400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ niezależnie od ilości dodawanego do pieca odpadu z IOS. W tym okresie średnie stężenie SO_2 w gazie procesowym wynosiło 6,75% niezależnie od ilości odpadu z IOS dodawanego do pieca zawieszinowego. Różne było natomiast stężenie wolnego SO_3 w gazie procesowym i zależała od dodatku IOS. W okresie bez stosowania tego odpadu średnie stężenie było wyższe i wynosiło 0,53%, natomiast w okresach z dodatkiem odpadu z IOS było mniejsze i wynosił 0,29%.

Rejestrowane parametry pracy pieca zawieszinowego są typowymi

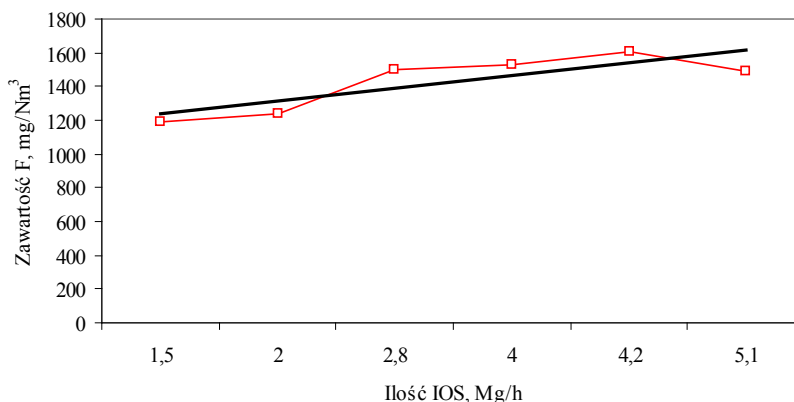
parametrami prowadzenia procesu. Wahania parametrów w rejestrowanych zakresach odpowiadają zakresowi obciążenia od minimalnego do maksymalnego.

Proces pirometalurgiczny jest realizowany głównie z dodatkiem do pieca zawieszinowego odpadu z instalacji odsiarczania spalin IOS. Jedynie w krótkim okresie realizowanego cyklu produkcyjnego nie dodawano tego składnika.

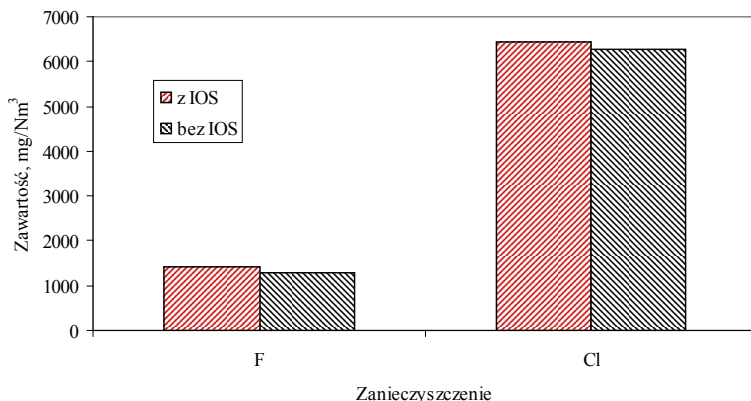
Głównymi składnikami odpadu są uwodnione siarczany (IV i VI) wapnia(II) – tabela 3. W odpadzie znajdują się także halogenki w ilości 0,705% (Cl⁻) i 1,07% (F⁻) oraz pierwiastki śladowe (Mg, Al, Si, K, Fe, Cu, Zn, As, Sr i Pb), których łączna zawartość nie jest duża i wynosi 1,35% w przeliczeniu na zawartość pierwiastkową.

Przeprowadzone badania wykazały wpływ ilości dodawanego odpadu z IOS na warunki panujące w piecu zawieszinowym i skład gazu procesowego po piecu – tabela 4.

Dodatek odpadu z IOS do procesu pirometalurgicznego wpływa na wzrost zawartości fluorków i chlorków w gazie procesowym kierowanym do węzła mycia gazu. W okresie prowadzenia procesu pirometalurgicznego z dodatkiem odpadu z IOS średnia zawartość fluorków w gazie po piecu (przed skruberem RFS) była wyższa o około 126 mg/Nm³ jak w okresach prowadzenia procesu bez dodatku IOS. Zawartość fluorków w gazie wzrasta ze wzrostem ilości dodawanego odpadu – rysunek 4. Średnia zawartość chlorków była również większa o około 185 mg/Nm³ w okresie dodawania odpadu z IOS – rysunek 5.



Rysunek 4. Zależność zawartości F w gazie przed RFS od ilości dodawanego IOS



Rysunek 5. Zależność zawartości halogenków w gazie po piecu od składu wsadu

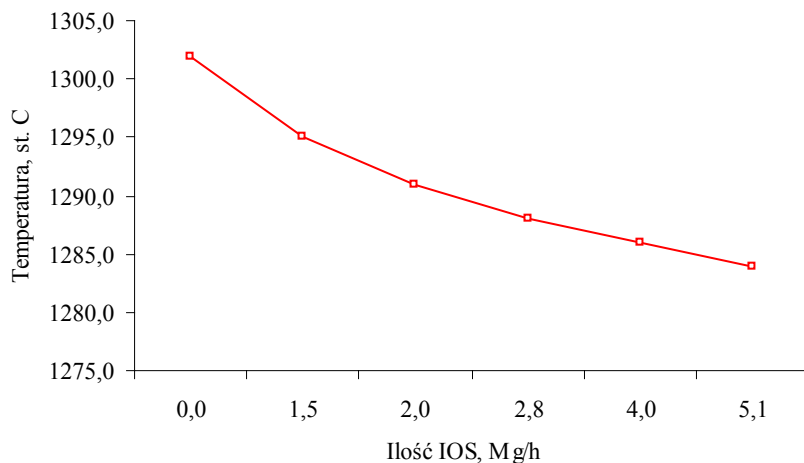
Dodatek do pieca odpadu z instalacji odsiarczania spalin IOS powodował wzrost zawartości oznaczanych halogenków w gazie procesowym kierowanym do węzła myjącego. Zawartość halogenków wzrastała ze wzrostem ilości IOS dodawanego do pieca zawieszinowego. Jest to wynikiem zawartości fluorków i chlorków w tymże odpadzie.

Badania wykazały, że ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS obniżała się temperatura gazu w piecu – rysunek 6. Przy dodatku odpadu z IOS w ilości 5,1 Mg/h temperatura topu obniża się około 18°C z temperatur 1302°C do 1284°C.

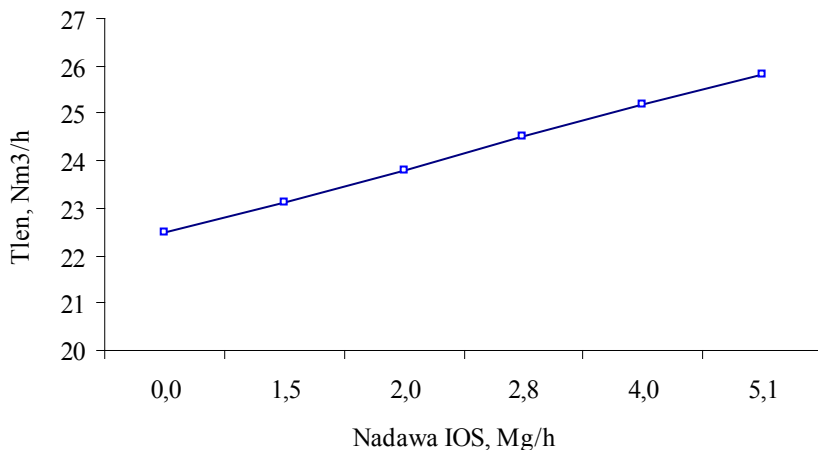
Obniżenie temperatury w tym zakresie nie powinno mieć wpływu na utlenianie SO_2 do SO_3 nawet, jeżeli proces mógłby być katalizowany tlenkami żelaza znajdującymi się na orurowaniu pieca zawieszinowego. W tym zakresie temperatur może następować dysocjacja termiczna SO_3 z powstaniem SO_2 i O_2 .

Dodatek odpadu z IOS powoduje obniżenie temperatury gazu w piecu. Obniżenie temperatury do podanego zakresu nie powinno wpływać na utlenianie SO_2 do SO_3 nawet, gdy proces może być katalizowany tlenkami żelaza znajdującymi się na orurowaniu pieca zawieszinowego. W tym zakresie temperatur możliwa jest dysocjacja termiczna SO_3 .

Badania wykazały, że dodatek IOS do pieca do 5,1 Mg/h powodował wzrost zawartości tlenu w układzie technologicznym po piecu zawieszinowym o 3,3 Nm^3/h – rysunek 7. Jest to zjawisko niekorzystne ze względu na możliwość utleniania SO_2 w strefie orurownia usytuowanego w zakresie niższych temperatur.



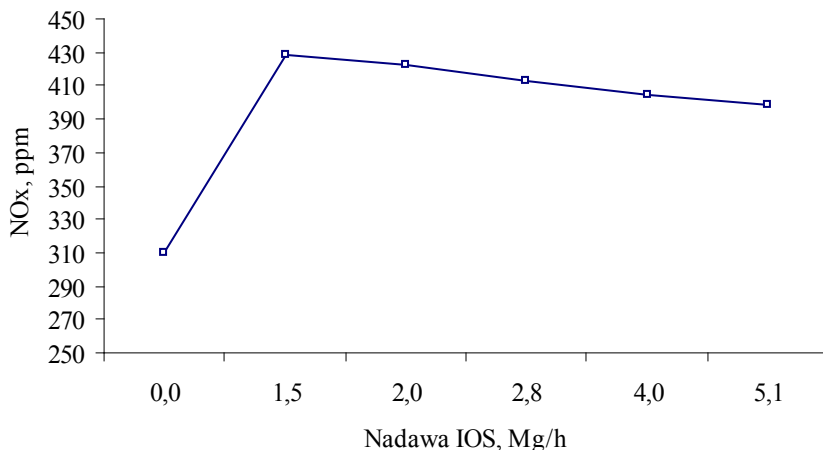
Rysunek 6. Zależność temperatury w piecu od ilości odpadu z IOS



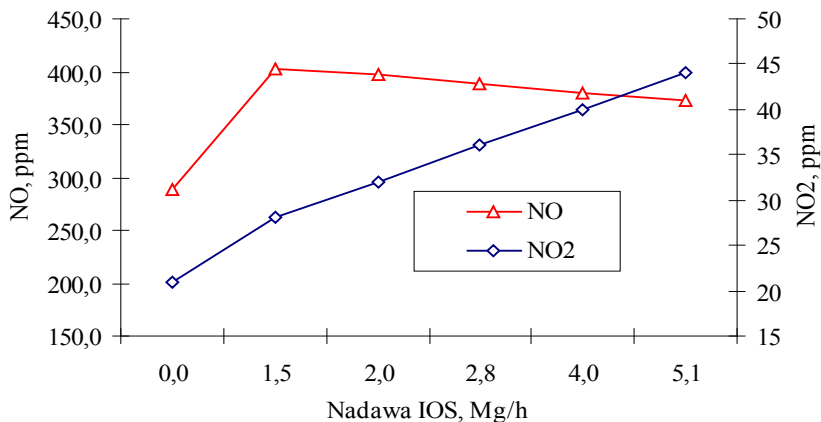
Rysunek 7. Zależność zawartości tlenu w gazie po piecu od ilości odpadu z IOS

Dodatek odpadu z IOS do procesu pirometalurgicznego powodował wzrost zawartości tlenu w gazie procesowym. Jest to zjawisko niekorzystne i może powodować utlenianie SO_2 w strefie rurownia usytuowanego w zakresie niższych temperatur. Jednocześnie stwierdzono także, że dodatek odpadu z IOS powodował wzrost zawartość tlenków azotu NO_x w układzie technologicznym

po piecu – rysunek 8. Ze wzrostem dodatku IOS do poziomu 1 Mg/h wzrost zawartości tlenków azotu jest znaczący, natomiast przy dodatku odpadu IOS do ilości 5,1 Mg/h zawartość tlenków azotu NO_x w gazie po piecu nieznacznie spada, przy czym następują zmiany jakościowe w składzie gazu – rysunek 9. Wzrasta bowiem zawartość NO_2 , maleje zawartość NO.



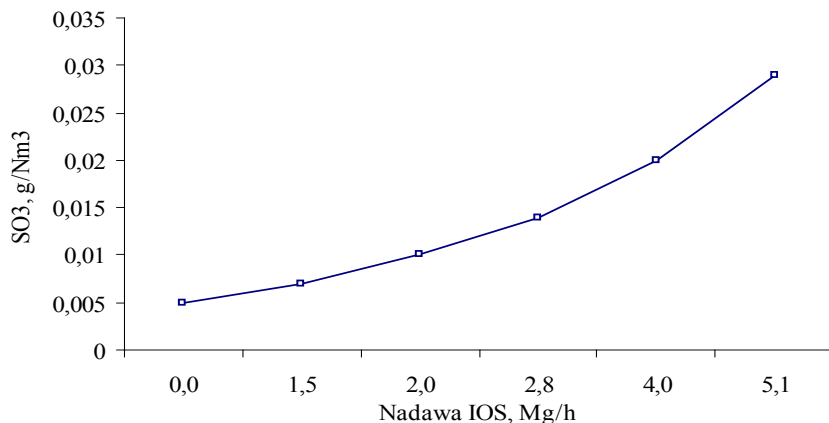
Rysunek 8. Zależność zawartości NO_x w gazie od ilości dodawanego odpadu z IOS



Rysunek 9. Zależność NO_x w gazie od ilości dodawanego odpadu z IOS

Dodatek odpadu z IOS do procesu pirometalurgicznego powodował wzrost zawartości tlenków azotu w gazie, przy czym przy większym dodatku następują niekorzystne zmiany jakościowo – ilościowe w składzie gazu.

Tym zmianom towarzyszy wzrost SO_3 w gazie przed węzłem myjącym ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS – rysunek 10.



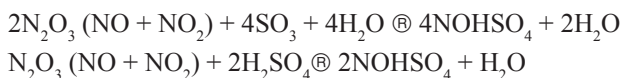
Rysunek 10. Zależność zawartości SO_3 od ilości dodawanego odpadu z IOS

Ze wzrostem udziału odpadu z IOS we wsadzie do pieca do 5,1 Mg/h zawartość SO_3 w gazie po piecu wzrasta z 0,005 – 0,029g/Nm³. Oznaczać to powinno wzrost ilości odprowadzanych ścieków kwaśnych z węzła mycia gazu w okresie dodawania tego składnika.

Wyniki badań wskazują, że wpływ na skład gazu procesowego po piecu zawieszynowym kierowanym do węzła mycia gazu ma wiele czynników, a mechanizm tworzenia się poszczególnych składników gazu – będący następstwem realizowanego procesu przerobu rud miedziowych – jest bardzo złożony. Ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS spada temperatura w piecu (zjawisko korzystne), wzrasta zawartość w gazie O_2 , SO_3 i NO_x (zjawisko niekorzystne), wzrasta średnia zawartości w gazie oznaczanych halogenków (zjawisko niekorzystne), wzrasta udział NO_2 (zjawisko niekorzystne). Zdefiniowane zależności mogą mieć charakter synergistyczny, co oznacza złożone przełożenie na ilość odprowadzanych ścieków kwaśnych z węzła mycia gazu zależne od dodatkowych czynników.

Efektom zachodzących procesów w piecu spowodowanych dodawaniem odpadu z IOS jest także możliwość powstawania w układzie technologicznym fabryki kwasu siarkowego niepożądanego kwasu nitrozylosiarkowego ze

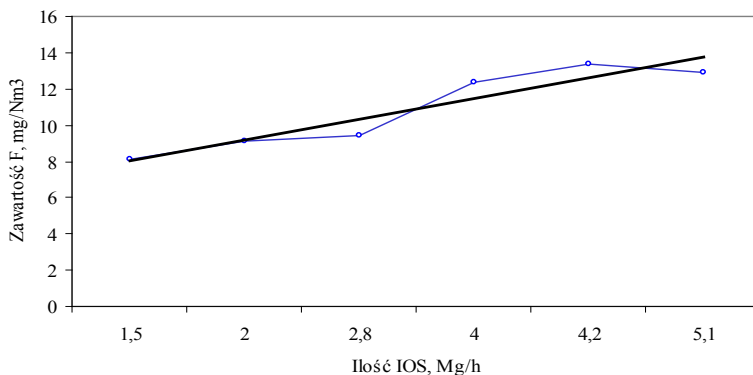
względu na możliwość jego dysocjacji i powstania składników gazowych tego kwasu. Kwas nitrozylosiarkowy tworzy się wtedy, gdy dochodzi do równomolowego stosunku poszczególnych reagentów (1 ppm NO₂, 0,65 ppm NO, 1,74 ppm SO₃ i 0,4 ppm H₂O). Tworzenie kwasu może zachodzić zarówno w fazie gazowej jak również w fazie ciekłej z powodu rozpuszczania się ditlenku azotu i ditlenku diazotu w kwasie siarkowym. Utlenianie tlenku azotu może przebiegać szybciej w fazie ciekłej niż w fazie gazowej.



Warunkiem koniecznym tworzenia się kwasu nitrozylosiarkowego w fazie gazowej jest obecność wody w układzie technologicznym. Ilość tworzącego się kwasu jest uwarunkowana ilością NO₂ w układzie reakcyjnym, a więc zależy od warunków pracy pieca.

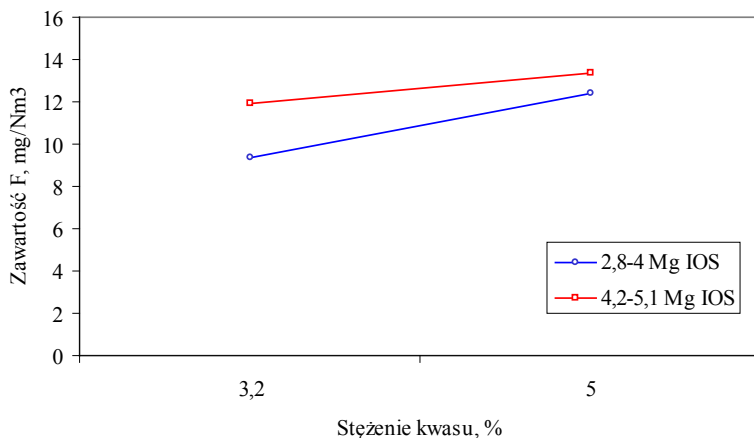
Proces oczyszczania gazu procesowego jest realizowany w skruberze RFS i wieży chłodzącej. Przeprowadzone badania wpływu niektórych parametrów prowadzenia procesu pirometalurgicznego na skuteczność wymywania szkodliwych zanieczyszczeń w węźle myjącym potwierdza złożoność tego procesu.

W okresie dodawania odpadu z IOS zawartość fluorków w gazie po skruberze RFS wzrastała ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS – rysunek 11. Średnia zawartość fluorków w gazie po skruberze RFS wynosiła 10,9 mg/Nm³, a skuteczność wymywania tego zanieczyszczenia wynosiła 99,23% i była niższa niż w okresie bez dodawania odpadu z IOS – tabela 4.



Rysunek 11. Zależność zawartości F⁻ w gazie po RFS od ilości dodawanego IOS

Skuteczność wmywania fluorków w skruberze RFS zależy od obciążenia skrubera wmywanym halogenkiem oraz od stężenia roztworu myjącego – rysunek 12.



Rysunek 12. Zależność wmywania F w RFS od stężenia roztworu myjącego

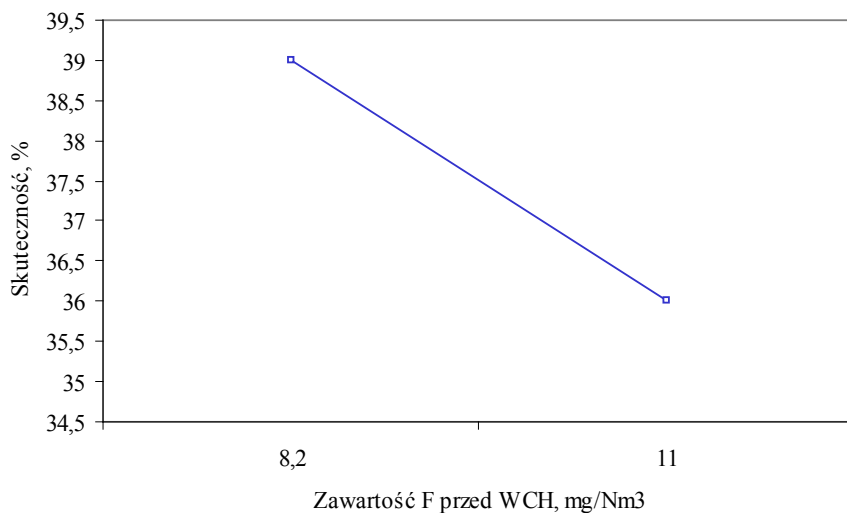
Ze wzrostem obciążenia wynikającego z większej ilości dodawanego odpadu z IOS oraz wzrostem stężenia roztworu kwasu siarkowego od 3,2 do 5% spada skuteczność wmywania fluorków (wzrasta zawartość fluorków w gazie po skruberze) niezależnie od ilości dodawanego odpadu IOS.

Taka sama zależność istnieje jeżeli chodzi o wmywanie chlorków – tabela 4. Średnia zawartość chlorków w gazie po skruberze RFS w okresie dodawania odpadu z IOS wynosiła 6447 mg/Nm³, a skuteczność wmywania tego zanieczyszczenia w skruberze wynosiła 54,3% i była niższa niż w okresie bez dodawania odpadu z IOS.

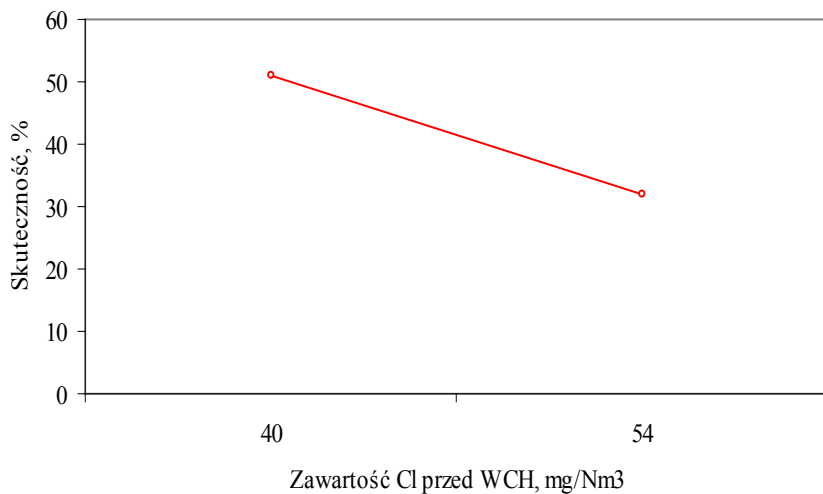
Badania wykazały, że wmywanie fluorków i chlorków z gazu procesowego następowało głównie w skruberze RFS – około 99% początkowej ich zawartości w gazie. Badania wykazały, że dodatek do pieca odpadu z IOS powodował wzrost zawartości oznaczanych halogenków w gazie przed skruberm RFS. Ze wzrostem obciążenia skrubera tymi zanieczyszczeniami spadała skuteczność ich wmywania i wzrasta zawartość fluorków i chlorków w gazie po skruberze kierowanym do wieży chłodzącej. Skuteczność wmywania badanych halogenków w skruberze RFS spadała ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego w roztworze myjącym niezależnie od ilości IOS.

Proces dalszego wmywania oznaczanych halogenków następował w wieży chłodzącej. Istnieje zależność skuteczności wmywania oznaczanych halogenków od obciążenia wieży chłodzącej halogenkami oraz od temperatury roztworu myjącego – tabela 5. Wzrost obciążenia wieży chłodzącej halogenkami jest większy w okresie dodawania odpadu z IOS.

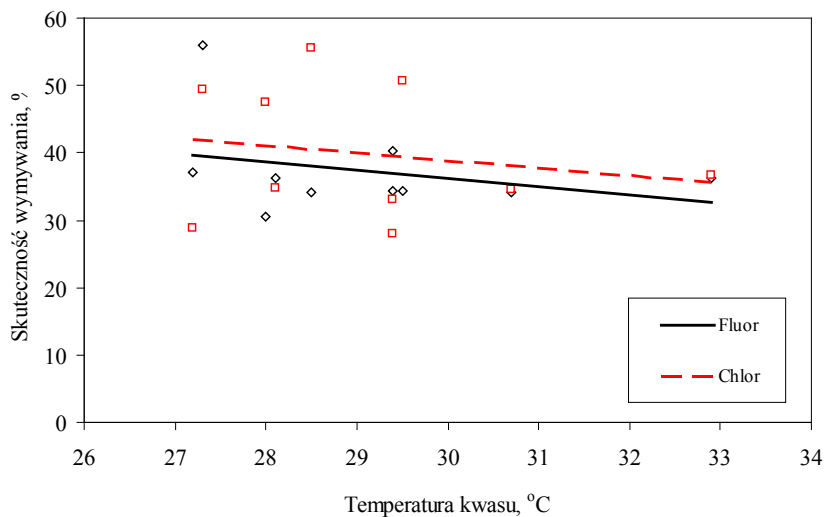
W okresie dodawania odpadu z IOS zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej WCH wzrastała ze wzrostem obciążenia wieży ilością dodawanego odpadu z IOS – tabela 5. Średnia zawartość fluorków w gazie po WCH wynosiła $6,9 \text{ mg/Nm}^3$, a skuteczność wmywania tego zanieczyszczenia wynosiła zaledwie 36,7% i była niższa o około 2,3% niż w okresie bez dodawania odpadu z IOS – rysunek 13. Podobnie jeżeli chodzi o wmywanie chlorków w wieży chłodzącej – rysunek 14. Średnia zawartość chlorków w gazie po WCH wynosiła $35,38 \text{ mg/Nm}^3$, a skuteczność wmywania tego zanieczyszczenia wynosiła 32,0% i była niższa o około 19% niż w okresie bez dodawania odpadu z IOS.



Rysunek 13. Skuteczność wmywania F^- od obciążenia



Rysunek 14. Skuteczność wmywania Cl od obciążenia

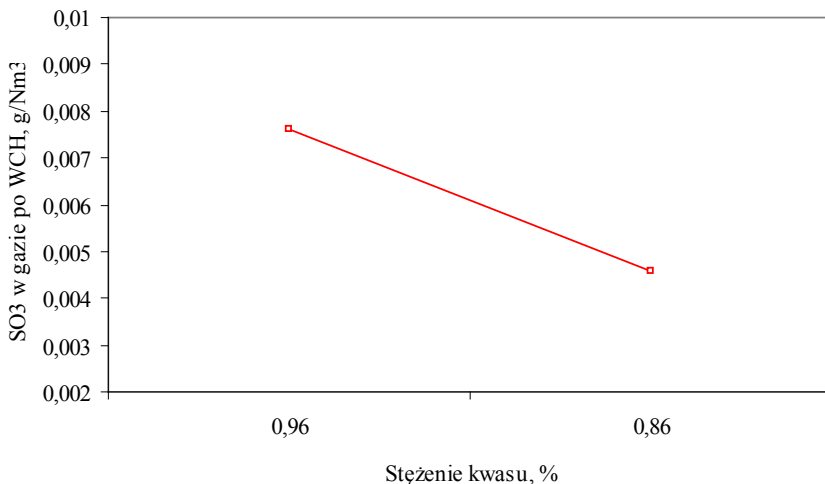


Rysunek 15. Zależność skuteczności wmywania F i Cl w WCH od temperatury roztworu myjącego

Skuteczność wymywania oznaczanych halogenków zależy także od temperatury roztworu myjącego w wieży chłodzącej, ze wzrostem której spada skuteczność ich wymywania – rysunek 15.

Badania wykazały, że wymywanie fluorków i chlorków z gazu procesowego w wieży chłodzącej było nieduże i zależało głównie od ich zawartości w gazie przed wieżą oraz od temperatury roztworu myjącego. Ze wzrostem obciążenia wieży zanieczyszczeniami oraz ze wzrostem temperatury roztworu myjącego spadała skuteczność ich wymywania w wieży chłodzącej. Obciążenie wieży fluorkami i chlorkami wzrastało w okresie dodawania do pieca odpadu z IOS. Nie stwierdzono natomiast zależności skuteczności wymywania oznaczanych halogenków od stężenia roztworu myjącego w stosowanym zakresie 0,86 – 0,96%.

Rejestrowano natomiast zależność zawartości wolnego SO_3 w gazie po wieży chłodzącej od stężenia roztworu myjącego – rysunek 16. Średnia zawartość tritlenku siarki w gazie po wieży chłodzącej (pomiar przed WS) przy stężeniu roztworu 0,96% H_2SO_4 wynosiła 0,04438 g/Nm^3 , natomiast przy stężeniu roztworu 0,86% H_2SO_4 średnia zawartość SO_3 w gazie po wieży chłodzącej była mniejsza i wynosiła 0,00723 g/Nm^3 . Nie można jednak wykluczyć wpływu temperatury na ten proces.

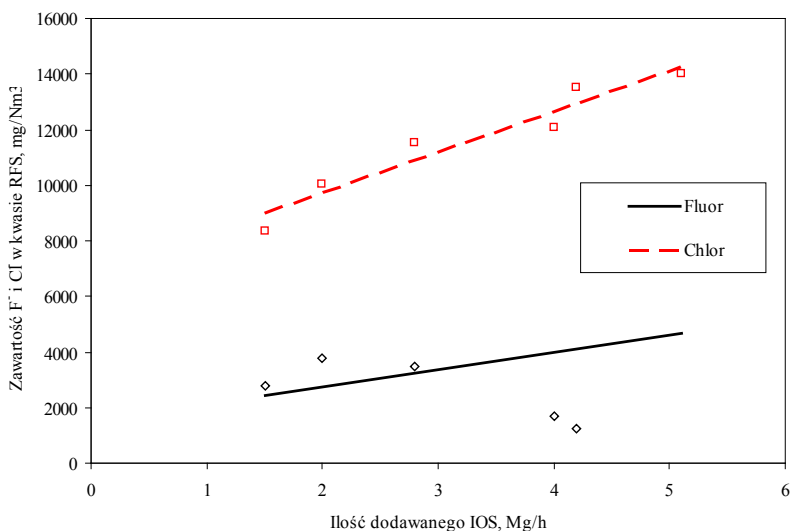


Rysunek 16. Zależność zawartości SO_3 w gazie po WCH od stężenia roztworu myjącego (ilości IOS)

Wieża chłodząca pracuje przy nieznacznych wahaniach stężenia roztworu myjącego. Stwierdzono zależność skuteczności wymywania wolnego SO_3 od stężenia kwasu w roztworze myjącym. Skuteczność wymywania w wieży chłodzącej wzrasta ze spadkiem stężenia roztworu kwasu myjącego.

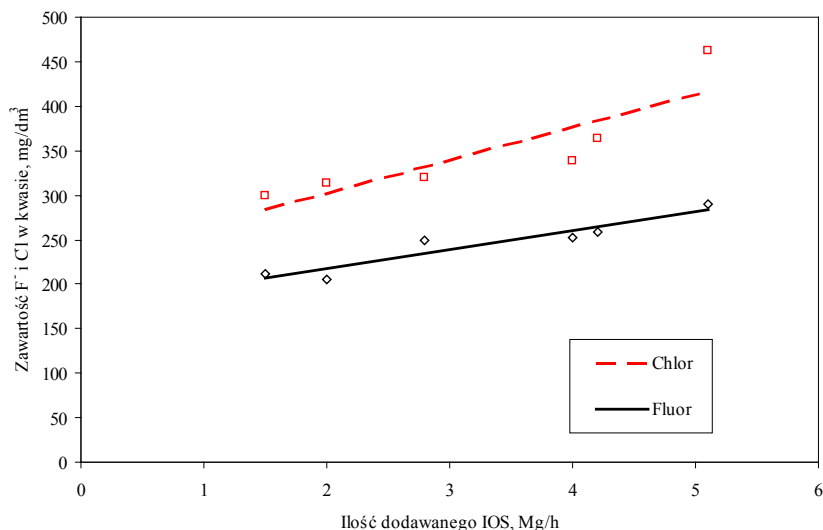
Przeprowadzone badania zawartości halogenków w roztworach kwasów obiegowych skrubera RFS i wieży chłodzącej WCH potwierdzają realizowane w tych aparatach procesy wymywania, wskazując równocześnie na istniejące uwarunkowania – tabela 7, 8.

Ze wzrostem ilości dodawanego odpadu z IOS wzrastało obciążenie skrubera RFS oznaczanymi halogenkami, jednocześnie wzrastała ich zawartość w kwasie obiegowym – rysunek 17. Średnia zawartość fluorków w kwasie obiegowym skrubera RFS w okresie bez dodawania odpadu IOS do pieca zawieszinowego wynosiła 1889 mg/dm³, natomiast w okresie pracy z dodatkiem IOS zawartość wzrastała do 5218 mg/dm³. Natomiast średnia zawartość chlorków w kwasie obiegowym skrubera RFS wynosiła 4177 mg/dm³, natomiast w okresie pracy z dodatkiem IOS zawartość wzrastała do 11586 mg/dm³. Potwierdza to, że proces wymywania jest realizowany pomimo istniejących uwarunkowań ograniczających skuteczność tego procesu.



Rysunek 17. Zależność zawartości F⁻ i Cl⁻ w kwasie obiegowym skrubera od ilości dodawanego IOS

Podobna sytuacja występowała w wieży chłodzącej – tabela 8. Ze wzrostem ilości dodawanego do pieca odpadu z IOS wzrastało obciążenie wieży chłodzącej halogenkami w wyniku gorszego wymywania tych zanieczyszczeń w skruberze RFS, jednocześnie wzrastała ich zawartość w kwasie obiegowym WCH – rysunek 18.



Rysunek 18. Zależność zawartości F^- i Cl^- w kwasie obiegowym wieży chłodzącej od ilości dodawanego IOS

Średnia zawartość fluorków w kwasie obiegowym wieży chłodzącej w okresie bez dodawania odpadu IOS do pieca zawieszinowego wynosiła 153 mg/dm^3 , natomiast w okresie pracy z dodatkiem IOS zawartość wzrastała do 245 mg/dm^3 . Średnia zawartość chlorków w kwasie obiegowym WCH w okresie bez dodawania odpadu IOS wynosiła 253 mg/dm^3 , natomiast w okresie pracy z dodatkiem IOS zawartość wzrastała do 350 mg/dm^3 . Potwierdza to, że proces wymywania jest realizowany pomimo istniejących uwarunkowań ograniczających skuteczność tego procesu.

Potwierdzeniem realizowanego procesu wymywania fluorków i chlorków w skruberze RFS i wieży chłodzącej jest wzrost zawartości oznaczanych halogenków w kwasach obiegowych tych urządzeń węzła myjącego. Potwierdzono, że wymywanie następowało głównie w skruberze RFS, natomiast

ilość wymywanych zanieczyszczeń w wieży chłodzącej była już nieznaczna. Stwierdzono zależność ilości wymytych zanieczyszczeń od obciążenia aparatów tymi zanieczyszczeniami wynikającymi z dodatku do procesu pirometalurgicznego odpadu z IOS.

Badania miały dodatkowo na celu potwierdzenie możliwości stosowania w tych warunkach katalizatorów wyprodukowanych na bazie składników odzyskanych ze zużytych katalizatorów oraz określenie warunków realizacji tej koncepcji technologicznej. W instalacjach typu metalurgicznego poważnym zagrożeniem dla katalizatora i całego układu technologicznego są halogenki i gazowe SO_3 . Powodują one destrukcję materiałów zawierających krzemionkę oraz nadmierną korozję urządzeń, a powstający w układzie technologicznym siarczan żelaza powoduje pogorszenie właściwości eksploatowanego katalizatora. Te warunki stawiają bardzo wysokie wymagania przez katalizatorem wanadowym stosowanym w procesie utleniania SO_2 . Pogorszenie właściwości katalitycznych jest związane ze wzrostem emisji ditlenku siarki do atmosfery. Określone parametry i zależności będą musiały zostać uwzględnione przy opracowywaniu założeń technologicznych produkcji katalizatora na bazie składników odzyskanych ze zużytych mas wanadowych oraz podstawą przy podejmowaniu decyzji o ich zastosowaniu w instalacjach typu metalurgicznego.

5. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Wpływ na skład gazu procesowego po piecu zawieszinowym i ilość powstających w węźle myjącym ścieków ma wiele czynników, głównie obciążenie ilościowo – jakościowe pieca. Mechanizm tworzenia się poszczególnych składników gazu jest bardzo złożony, często synergistyczny, co oznacza dodatkową zależność ilości ścieków kwaśnych od innych czynników.
2. Dodawanie odpadu z IOS wpływa na skład ilościowo – jakościowy gazu i skuteczność pracy węzła myjącego, tym samym na ilość odprowadzanych ścieków kwaśnych.
3. Skuteczność wymywania fluorków i chlorków z gazu następuje głównie w skruberze RFS i częściowo w wieży chłodzącej, przy czym skuteczność wymywania zależy między innymi od stężenia kwasu i ilości dodawanego szkła wodnego.
4. Bezpieczne stężenie kwasu myjącego w skruberze RFS wynosi poniżej 5,5%. Spadek wymywania oznaczanych halogenków przy tym stężeniu

nie jest niebezpieczny dla procesu technologicznego realizowanego na dalszych etapach produkcji kwasu.

5. Przy istniejącym rozwiązaniu konstrukcyjnym i technologicznym węzła mycia gazu w HMG Wydziału P-26 nie ma możliwości znacznego zmniejszenia ilości ścieków kwaśnych przy jednoczesnej gwarancji wymycia związków fluoru z roztworów kwaśnych zawierających zanieczyszczenia metaliczne do bezpiecznego poziomu bez zmiany czynnika absorbującego fluorki – np. na tlenosiarczan tytanu.
6. Zmiana czynnika absorbującego wymaga przeprowadzenia badań zależności skuteczności wymywania fluoru od czynników charakterystycznych dla realizowanego w HMG procesu pozwalających na opracowanie technologii mycia gazu.

Badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki

LITERATURA

1. Grzesiak P. (2007) Kwas siarkowy. Tom 8. Intensyfikacja procesu produkcji kwasu siarkowego w instalacji typu metalurgicznego pracującej wg technologii DK/DA ss. 100. Instytut Ochrony Roślin Poznań, ISBN 83-89867-75-3
2. Grzesiak P, Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T. (2005) Wykonanie pomiarów parametrów procesowych instalacji FKS na HMG w całym cyklu eksploatacyjnym. Sprawozdanie IOR 214/2012
3. Grzesiak P., Schroeder G. Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka, ekonomia. WN UAM Poznań, 1995 ISBN 83-904685-6-5

Rozdział 8

BADANIE MOŻLIWOŚCI WIĄZANIA METALI CIĘŻKICH ZA POMOCĄ WYBRANYCH NANOPREPARATÓW SILANOWYCH

**Piotr Grzesiak¹, Joanna Łukaszyk¹, Rafał Motała¹, Marcin Grobela¹,
Grzegorz Schroeder², Wioletta Bendzińska-Berus²**

¹Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem wybranych nanopreparatów silanowych do wiązania metali ciężkich zdeponowanych w glebach objętych oddziaływaniem Huty Miedzi GŁOGÓW. Obecnie stosowana technika glebowej stabilizacji metali ciężkich (MC) za pomocą regulacji odpowiedniego odczynu gleby nie jest techniką gwarantującą trwale ich zablokowanie w kompleksie sorpcyjnym. Badania mają wpływ na bezpieczeństwo żywności uprawianej na tych terenach oddziaływaniem przemysłu.

1. WSTĘP

Badania nad opracowaniem kierunków i możliwości zastosowania nanotechnologii w rolnictwie mają na celu poprawę stanu środowiska i bezpieczeństwa żywności uprawianej na terenach objętych oddziaływaniem przemysłu. Tematyka ta nabiera szczególnego znaczenia ze względu na

zmiany w przepisach spowodowane nową unijną dyrektywą IED o emisjach przemysłowych, której transpozycja do prawa krajowego jest wyznaczona na początek 2013 roku. Dyrektywa ta określa nowe warunki konieczne do uzyskania pozwolenia zintegrowanego – pozwolenie na prowadzenie działalności gospodarczej, ale także definiuje pojęcie gleby jako warstwy uprawnej. Innym, bardzo ważnym argumentem przemawiającym za podjęciem tego typu badań jest możliwości wprowadzenia integrowanej ochrony i zrównoważonego rolnictwa w specyficznych warunkach uprawy na terenach objętych oddziaływaniem przemysłu.

2. DOKUMENTACJA

Teren objęty oddziaływaniem przemysłu jest narażony na skutki emisji szkodliwych zanieczyszczeń stałych i gazowych. W strefie oddziaływania Huty Miedzi GŁOGÓW mamy do czynienia z emisją metali ciężkich i związków siarki oraz innych szkodliwych związków lotnych będących pozostałością po realizowanym procesie technologicznym. Obecność w powietrzu kwaśnych składników powoduje wzrost zakwaszenia gleby i wzrost mobilności glebowej zanieczyszczeń metalicznych znajdujących się w glebie.

Metale ciężkich, to wszystkie te pierwiastki, które mają liczbę atomową powyżej 20 i gęstość właściwą większą od $4,5 \text{ g/cm}^3$. Do nich należą pierwiastki emitowane z procesów przerobu miedzi takie jak: Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Hg, As. W naturalnej postaci są one praktycznie nieszkodliwe, gdyż występują w postaci głównie trudno rozpuszczalnych tlenków i rzadziej w postaci trudno rozpuszczalnych soli. W takiej postaci formy te nie są mobilne, czyli są nieprzyswajalne przez rośliny i inne organizmy żywe.

Szereg metali, przy stężeniach śladowych, wykazuje nawet działanie korzystne na organizmy, gdyż potrzebne są one jako katalizatory zachodzących w organizmie reakcji chemicznych i nazywamy je mikroelementami. Do takich należy np. miedź. O zanieczyszczeniu mówimy dopiero wtedy, gdy zawartość poszczególnych metali znacznie przekroczy tło. Dostają się one do środowiska w wyniku działalności człowieka, który poprzez swoją działalność techniczno-technologiczną nie tylko rozprasza metale po kuli ziemskiej, ale także czyni je bardziej mobilnymi – bardziej szkodliwymi.

Podwyższone stężenie metali ciężkich w glebie wpływa negatywnie na zbiorowiska roślinne, a także na pozostałe elementy łańcucha pokarmowego, gdyż mogą one powodować liczne zaburzenia w metabolizmie ludzi i zwierząt. Działają one szkodliwie na mikroorganizmy glebowe, co wpływa negatywnie na właściwości chemiczne i fizyczne tych gleb. Ich szkodliwość wynika z faktu sorbowania pierwiastków śladowych przez kompleks glebowy, co w efekcie

powoduje zmianę chemizmu minerałów ilastych i wpływa negatywnie na wartość i przydatność rolniczą gleb. Naturalna zawartość pierwiastków śladowych w glebach jest uzależniona od składu mineralnego skały macierzystej, czynników klimatycznych i biologicznych oraz od sposobu oddziaływania człowieka na środowisko glebowe. Wzrost zawartości pierwiastków śladowych w powierzchniowej warstwie gleby jest głównie związane z działalnością gospodarczą człowieka.

Najgroźniejszymi źródłami antropogenicznych zanieczyszczeń gleby pierwiastkami śladowymi są opady pyłowe pochodzące z działalności przemysłowych i komunikacyjnych, osady ściekowe, komposty komunalne, nawozy i inne produkty chemiczne, które są stosowane w rolnictwie oraz odpady przemysłowe. Przyczyną podwyższenia zawartości pierwiastków śladowych w glebie może być również zmineralizowanie podłoża na obszarach występowania złóż pierwiastków.

Zanieczyszczeń pyłowe emitowane przez zakłady przemysłowe obejmują swym zasięgiem tereny przyległe do zakładów, ale są także przenoszone na duże odległości od centrów przemysłowych. Niebezpieczeństwo wynikające z deponowania w środowisku pierwiastków śladowych przez człowieka jest potęgowane faktem ich bioakumulacji. Prowadzi to do wzrostu zawartości określonego metalu w organizmie w miarę upływu czasu, nawet przy małych stężeniach zanieczyszczenia w środowisku glebowym, a także powoduje wzrost jego koncentracji w łańcuchu pokarmowym.

Z reguły metale ciężkie są bardziej mobilne w środowisku kwaśnym i obojętnym, natomiast w środowisku alkalicznym ulegają imobilizacji poprzez wytrącanie się w postaci słabo rozpuszczalnych wodorotlenków.

Skutkami skażenia gleb metalami ciężkimi są: zmniejszenie różnorodności gatunkowej mikroorganizmów glebowych, spadek ilości produkowanych przez nie enzymów. Rezultatem spadku liczebności fauny glebowej jest pogorszenie żywności gleby np. poprzez zakłócenia procesu mineralizacji materii organicznej, czy pogorszenie struktury i przepuszczalności gleby.

Dopuszczalna roczna ilość metali ciężkich, jaka może być wprowadzana do gleb uprawnych w ciągu 10 lat wynosi w kg/ha/rok: dla kadmu 0,15; miedzi 12,0; niklu 3,0; ołowiu 15,0; cynku 30,0 i dla rtęci wynosi 0,1 kg/ha/rok. Graniczne zawartości mg/kg s.m. (ppm) metali ciężkich w warstwie 0-25 cm gleb o różnym stopniu zanieczyszczeń podano w tabeli 1.

Tabela 1. Graniczne zawartość MC w warstwie ornej w poszczególnych klasach gleb

Metale	Klasa zanieczyszczeń							
	pH	0	I	II	III	IV	V	
Ołów (Pb)	4,5	30	70	100	500	2.500	>2.500	0 – niezanieczyszczone
	4,5-6,5	70	100	250	1000	5.000	>5.000	
	6,5	100	200	400	2000	10.000	>10.000	
Cynk (Zn)	4,5	50	70	200	400	2.000	>2.500	I – bardzo słabo zanieczyszczone
	4,5-6,5	70	100	250	700	3.5000	>3.500	
	4,5	100	200	400	1000	5.000	>5.000	
Miedź (Cu)	4,5	20	30	40	80	300	>300	II – słabo zanieczyszczone
	4,5-6,5	30	50	70	100	450	>450	
	6,5	50	70	100	150	600	>600	
Nikiel (Ni)	4,5	20	30	50	75	200	>200	III – średnio zanieczyszczone
	4,5-6,5	30	50	75	100	350	>350	
	6,5	50	70	100	200	500	>500	
Kadm (Cd)	4,5	0,30	0,75	1,50	2,00	10,0	>10,0	IV – silnie zanieczyszczone
	4,5-6,5	0,50	1,00	2,00	3,00	15,0	>15,0	
	6,5	0,75	15,0	3,00	5,00	25,0	>25,0	

Wykorzystanie gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi zależy od stopnia zanieczyszczenia tymi pierwiastkami oraz od ich właściwości (uwilgotnienie, właściwości chemiczne, skład granulometryczny itp.). W pewnym okresie zostały wprowadzone klasy gleb w różnym stopniu zanieczyszczonych metalami ciężkimi, uprawiające do podejmowania decyzji o rolniczym ich wykorzystaniu [1,2]:

- 0 Gleby niezanieczyszczone. Gleby te mogą być wykorzystane pod uprawę wszystkich roślin ogrodniczych i rolniczych, szczególnie roślin przeznaczonych do konsumpcji dla dzieci i niemowląt.
- I Gleby o podwyższonej zawartości metali. Na glebach tych mogą być uprawiane wszystkie rośliny uprawy polowej z ograniczeniem warzyw przeznaczonych na przetwory i do bezpośredniej konsumpcji dla dzieci.
- II Gleby słabo zanieczyszczone. Rośliny uprawiane na tych glebach mogą być chemicznie zanieczyszczone. Z uprawy należy wykluczyć niektóre warzywa, takie jak: kalafior, szpinak, sałatę itp. Dozwolona jest natomiast uprawa zbóż, roślin okopowych i pastewnych oraz użytkowanie kośne i pastwiskowe.
- III Gleby średnio zanieczyszczone. Rośliny uprawiane na tych glebach są narażone na skażenie metalami ciężkimi. Zaleca się tu uprawę

roślin zbożowych, okopowych i pastewnych, kontrolując okresowo zawartość metali ciężkich konsumpcyjnych i paszowych częściach roślin. Na glebach tych zalecana jest również uprawa roślin przemysłowych oraz roślin do produkcji materiału nasiennego.

IV Gleby silnie zanieczyszczone. Gleby te, a szczególnie gleby lekkie, powinny być wyłączone z produkcji rolniczej. Na lepszych odmianach gleb (ciężkich) zaleca się uprawiać rośliny przemysłowe (konopie, len), wiklinę, zboża i trawy (materiał siewny), ziemniaki i zboża z przeznaczeniem na produkcję spirytusu, rzepak na olej techniczny, sadzonki drzew i krzewów itp. Wykorzystanie na użytki zielone ograniczyć.

V Gleby bardzo silnie zanieczyszczone. Gleby te powinny być całkowicie wyłączone z produkcji rolniczej i zalesione, ze względu na przenoszenie zanieczyszczeń z pyłami glebowymi. Jedynie najlepsze odmiany tych gleb można przeznaczyć pod uprawę roślin przemysłowych, podobnie jak gleb o IV stopniu zanieczyszczenia.

Głównymi źródłami zanieczyszczeń gleby metalami ciężkimi są:

- przemysł (hutniczy, chemiczny, celulozowo-papierniczy, rafinerie paliw, produkcja cementu i azbestu, kopalnictwo rud i przetwórstwo metali kolorowych),
- energetyka (duże ilości pyłów metalonośnych),
- komunikacja,
- nawozy mineralne głównie fosforowe i organiczne,
- ścieki i osady ściekowe (przemysłowe, komunalne, rolnicze),
- pestycydy,
- wysypiska odpadów,
- inne (wyroby z tworzyw sztucznych, pigmenty, powłoki ochronne, środki impregnacyjne, stopy metali, ogniwa elektryczne).

Pod względem chemicznym metale ciężkie charakteryzują się:

- zdolnością tworzenia, transportu i stabilnością form alkilowych,
- zdolnościami oksydacyjno – redukcyjnymi określającymi ich podatność na wytrącanie i rozpuszczalność,
- stabilnością i małą rozpuszczalnością siarczków, co wpływa na odkładanie się tych metali w środowisku,
- zdolnościami asocjacyjnymi, dysocjacyjnymi oraz wymianą jonową,
- zdolnością tworzenia kompleksów ze związkami organicznymi i nieorganicznymi decydującą o ich wzajemnej koncentracji względem czynnika kompleksującego i zatrzymaniu w glebie lub osadzie bądź ich przemieszczeniu,

- stabilnością i trwałością połączeń (szczególnie organicznych) w środowisku.

Pod względem biologicznym charakteryzują się:

- toksycznością jony oraz związków dla żywych organizmów,
- zdolnościami do akumulowania przez poszczególne ogniwa łańcucha troficznego (np. plankton i algi zawierają zwykle ok. 900 razy, a rośliny wodne 1600 razy więcej kadmu od wody morskiej, w której żyją),
- długim okresem ich nagromadzenia w organizmie (połowa kadmu znajdującego się w organizmie człowieka może ulec wydaleniu w czasie 10-30 lat, a połowa ołowiu średnio w ciągu 5 lat),
- możliwością utleniania lub redukcji na drodze mikrobiologicznej,
- zdolnością do biologicznej metylacji.

Natomiast pod względem fizycznym charakteryzują się:

- naturalnym występowaniem, dostępnością i szerokim stosowaniem,
- lotnością metali i ich związków,
- transportem na drodze dyfuzji poprzez membrany biologiczne i ich rozpuszczalność w tłuszczach,
- właściwościami adsorpcyjnymi lub desorpcyjnymi na różnych materiałach decydującymi o ich labilności bądź przyswajalności przez organizmy żywe,

Dotychczas znanych jest i stosowanych szereg metod stabilizowania metali ciężkich w środowisku glebowym. Najbardziej rozpowszechnioną techniką jest chemiczne ograniczanie mobilności glebowej tych zanieczyszczeń, polegające na doprowadzaniu uprawnej warstwy gleby do pH w którym istnieją trudnorozpuszczalne formy wodorotlenkowe tych zanieczyszczeń [3]. Ta metoda jest powszechnie stosowana na dużych obszarach – do takich zaliczamy obszary oddziaływania przemysłu.

Stosowanie tej techniki, chociaż skuteczne, nie daje pełnej gwarancji bezpieczeństwa żywności. Wynika to z faktu, że obszary te są najczęściej narażone na oddziaływanie emisji gazowych, których charakter jest prawie wyłącznie kwaśny. W efekcie następuje niekontrolowany wzrost zakwaszenia gleby, a co za tym idzie nieunikniony wzrost mobilności większości zanieczyszczeń metalicznych. Istnienie takiego mechanizmu wskazuje na konieczność ciągłego monitorowania tych terenów, określania i podejmowania właściwych zabiegów agrotechnicznych prowadzących do stabilizowania tych zanieczyszczeń w formach niedostępnych dla roślin. Wadą tej techniki jest ograniczenie, czy nawet wyeliminowanie możliwości stosowania niektórych upraw na tych terenach – upraw nie tolerujących alkalicznego środowiska glebowego. Nie przestrzeganie tych zasad powoduje negatywne konsekwencje,

w tym gorsze plonowanie roślin uprawnych, czy rozwój niektórych chorób obniżających bezpieczeństwo żywności.

Dlatego koniecznym jest określenie możliwości stosowania nowych technik do wiązania MC w środowisku glebowym. Takie możliwości daje nanotechnologia.

2.1. NANOTECHNOLOGIA

Nanotechnologia to dziedzina nauki i techniki tworzenia struktur o rozmiarach nanometrycznych od 10 do 1000 nm (nanometr 1×10^{-9} m = 10 Å) czyli na poziomie pojedynczych atomów lub cząstek, charakteryzujących się właściwościami przypisanymi tylko do tej skali wielkości. Główny aspekt nanotechnologii jest związany ze zmianą właściwości materiału oraz zjawisk fizycznych zachodzących w skali nanometrycznej.

2.1.1. PODSTAWY NANOTECHNOLOGII

W oparciu o kryteria wielkości lub technologii wytwarzania materiałów używa się kilkadziesiąt definicji nanotechnologii [4]. Najbardziej trafna definicja wydaje się być ta, która określa tę dziedzinę nauki jako zestaw technik i sposobów tworzenia rozmaitych struktur o rozmiarach nanometrycznych (od 10 do 1000 nm), czyli na poziomie atomowo molekularnym, charakteryzujących się właściwościami przypisanymi tylko do tej skali wielkości. Istotnym aspektem nanotechnologii jest więc wielkość obiektu i zmiana właściwości materiału oraz zjawisk fizycznych zachodzących w skali nanometrycznej.

Podstawowym celem nanotechnologii jest wykorzystanie tych właściwości poprzez osiągnięcie kontroli nad wytwarzaniem tych materiałów oraz opracowanie sposobów ich wykorzystania. Tak więc nanomateriały to struktury chemiczne, fizyczne lub biologiczne, które są inne niż ich makro odpowiedniki. Różnice te mogą obejmować zmiany integralności strukturalnej, chemicznej lub biologicznej, a także zmiany właściwości optycznych lub magnetyczno-elektrycznych [2-4].

Przykładowo długość wiązania C-C w związkach organicznych to około 0,15 nm, wielkość cząsteczek organicznych to około kilka nanometrów, nić DNA czy czerwone ciała krwi to układy o wymiarach od 2,5 - 7 000 nm, grubość włosa ludzkiego to aż 80 000 nm.

2.1.2. ZASTOSOWANIE NANOTECHNOLOGII

Wraz z opanowaniem sposobów i technik tworzenia struktur o rozmiarach nanometrycznych pojawiły się nowe materiały o wyjątkowych właściwościach,

których cechą charakterystyczną nie jest skład, a wielkość struktury lub kompleksu.

Wiedza z zakresu nanotechnologii jest wykorzystywana na dużą skalę w medycynie i farmakologii. Naukowe podstawy nanotechnologii tworzą takie dziedziny jak nanonauka – zajmująca się badaniem materiałów i zjawisk w nanoskali czy nanomedycyna – interdyscyplinarny dział nauki zajmujący się medycznym zastosowaniem nanomateriałów i nanotechnologii, jak również chemia supramolekularna – dział chemii zajmujący się strukturami złożonymi z wielu podjednostek cząsteczek, które powstają samorzutnie na skutek słabych oddziaływań międzycząsteczkowych. Dzięki intensywnym badaniom zastosowanie nanotechnologii jest coraz szersze.

2.1.3. MOŻLIWE KIERUNKI ZASTOSOWAŃ NANOTECHNOLOGII W OCHRONIE ŚRODOWISKA I ROLNICTWIE

W ochronie środowiska, rolnictwie czy ochronie roślin zastosowanie tej technologii dopiero się zaczyna [8-11]. Wykorzystanie nanotechnologii w ochronie środowiska i rolnictwie może w krótkim czasie poprawić ilość i jakość plonów, przy równoczesnym zmniejszeniu ilości środków ochrony roślin dotychczas stosowanych w procesie produkcji żywności [12]. Zmiany w technice rolniczej są głównym czynnikiem kształtowania nowoczesnego rolnictwa.

W ostatnim okresie, wśród innowacyjnych zmian technologicznych, nanotechnologia zajmuje znaczącą pozycję w przekształcaniu rolnictwa i produkcji żywności. Nanotechnologia pozwala na szybki postęp w rolnictwie, w takich dziedzinach jak: technologia produkcji rolnej, konwersja rolnych odpadów w energię, wykorzystanie produktów ubocznych z zastosowaniem enzymatycznych nanobioprocessów czy zapobieganie chorobom roślin [13-17]. Te działania obejmują samą glebę, skuteczniejsze i bardziej ukierunkowane wykorzystanie środków produkcji, nowe preparaty zawierające toksyny do zwalczania szkodników, nowe uprawy oraz dywersyfikację i zróżnicowanie praktyk rolniczych i produktów w ramach dużych i jednolitych systemów produkcji. Oddzielnym, ale niezmiernie ważnym kierunkiem jest wykorzystanie nanotechnologii w ochronie środowiska rolniczego, wpływającym na poprawę bezpieczeństwa żywności – jeden z priorytetów państwa.

W ramach programu „Gospodarka oparta na wiedzy” Unia Europejska planuje zwiększyć potencjał biotechnologii na rzecz gospodarki, społeczeństwa i środowiska naturalnego [18]. Pojawia się wzrost zapotrzebowania na zdrowie, bezpieczeństwo, zmniejszanie ryzyka wystąpienia chorób, a przede wszystkim na produkcję rolną niezależną od zmian pogody, w tym na okresowy

nadmiar lub niedomiar wody. Jednak tworzenie biogospodarki jest złożonym procesem polegającym na konwergencji różnych dziedzin nauki.

Nanotechnologia ma potencjał aby zrewolucjonizować rolnictwo i przemysł spożywczy, a nowe narzędzia molekularne mogą znaleźć zastosowanie w szybkim wykrywaniu i leczeniu chorób oraz zwiększeniu zdolności roślin do absorbowania substancji odżywczych. Inteligentne czujniki i systemy uwalniania wirusów znajdują zastosowanie w walce z innymi patogenami roślin uprawnych.

Nanostrukturalne katalizatory mogą zwiększać efektywność działania pestycydów i herbicydów, co pozwala obniżyć dawki ich stosowania. Ta technologia, wykorzystująca nowoczesne systemy zarządzania uprawami, nazywana jest metodą sterowanego środowiska rolniczego (CEA) (*Controlled Environment Agriculture*). CEA jest zaawansowaną i intensywną formą uprawy roślin w kontrolowanym i optymalizowanym środowisku. Skomputeryzowany system monitoruje i reguluje dawki nawożenia, co czyni te uprawy bardziej ekologicznymi.

Zastosowanie nawigacji GPS w koncepcji indywidualnego podejścia do roślin lub nawet pojedynczych liści roślin jest dzisiaj w centrum uwagi naukowców i plantatorów [19]. Superprecyzyjne pozycjonowanie roślin zaczyna się na etapie siewu lub sadzenia, a następnie wykorzystywane jest w precyzyjnych zabiegach pielęgnacyjnych oraz przy zbiorze plodów.

Systemy CEA – Hydroponics pozwala na uprawę roślin bez gleby w środowisku wodnym ze składnikami odżywczymi. Podłoże może składać się z wielu różnych rodzajów materiałów, takich jak: piasek, trociny, zrębki drewna, kamienie lub wełna mineralna. Wszystkie tego typu podłoża muszą zapewnić dobrą pojemność wodną, a jednocześnie powinny być porowate w celu umożliwienia wymiany gazowej [20-22].

W oparciu analizę potrzeb można wskazać następujące obszary zastosowania nanotechnologii w rolnictwie [23]:

- nanonośniki substancji bioaktywnych,
- nanosystemy dostarczania,
- nanostrukturalne katalizatory poprawiające skuteczność działania środków ochrony roślin,
- mikro i nanoanalitikę,
- nanotechnologię żywności,
- nanotechnologię środowiska.

3. PLAN I METODYKA BADAŃ

Badania były prowadzone według następującego planu:

1. Wytypowanie i przygotowanie próbek glebowych zawierających MC.
2. Wytypowanie i przygotowanie roztworów nanopreparatów.
3. Wprowadzenie nanopreparatów do próbek glebowych.
4. Wykonanie ekstrakcji sekwencyjnej MC z gleby.
5. Oznaczenie zawartości MC w ekstraktach.

3.1. WYTYPOWANIE I PRZYGOTOWANIE PRÓBEK GLEBOWYCH ZAWIERAJĄCYCH MC

Do badań pobrano większą ilość gleby z obszaru oddziaływania Huty Miedzi GŁOGÓW, tj. z obszaru na którym IOR – PIB prowadzi wieloletnie badania, określając między innymi zawartość poszczególnych metali ciężkich i arsenu. Glebę przesiano oddzielając zanieczyszczenia stałe. Do badań pobierano próbki gleby o masie około 30 g, suszono w temperaturze 105°C do stałej masy i mielono.

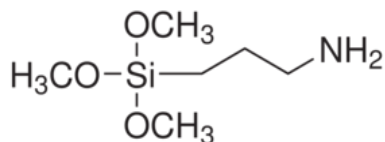
Warunki przygotowania gleby do badań

- Wilgotność glebowy (105°C) – poniżej 0,5%
- Sposób obróbki próbki – próba zmielona
- Masa gleby do badań – 25g

3.2. WYTYPOWANIE I PRZYGOTOWANIE ROZTWORÓW NANOPREPARATÓW

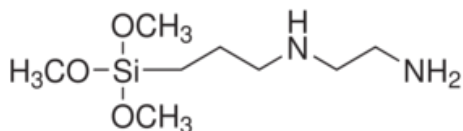
Do badań skuteczności wiązania metali ciężkich w glebie wytypowano trzy preparaty.

Preparat 1 – 3-aminopropylotrimetoksylan, ciecz bezbarwna, wzór strukturalnym – rys. 1.



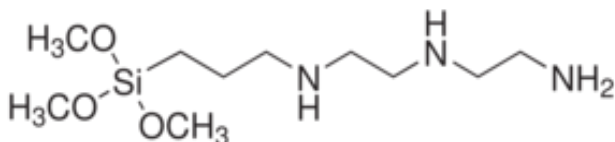
Rysunek 1. Wzór strukturalny 3-aminopropylotrimetoksylanu

Preparat 2 – 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksylan, ciecz żółtawa o wzorze strukturalnym – rys. 2.



Rysunek 2. Wzór strukturalny 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksylanu

Preparat 3 – N1-(3-trimetoksylpropylo)dietylenotriamina, proszek koloru szafirowego o wzorze strukturalnym – rys. 3.



Rysunek 3. Wzór strukturalny N1-(3-trimetoksylpropylo)dietylenotriaminy

Warunki przygotowania nanopreparatów do badań

- Stężenie nanopreparatu w roztworze – 0,1%
- Dozowana objętość roztworu nanopreparatu – 2,5 cm³
- Masa nanopreparatu dodawana do gleby – 0,1 g

3.3. WPROWADZENIE NANOPREPARATÓW DO PRÓBEK GLEBOWYCH

Odmierzoną objętość/masę roztworu/proszku nanopreparatu wymieszano dokładnie z glebą i pozostawiono na okres 4 dni, codziennie dokładnie mieszając próbkę. W przypadku mieszania gleby z nanopreparatem proszkowym dolano do próbki 2,5 cm³ wody re destylowanej.

Warunki przygotowania próbki glebowej

- Wilgotność gleby po wprowadzeniu nanopreparatu – 16%

3.4. WYKONANIE EKSTRAKЦИИ SEKWENCYJNEJ MC Z GLEBY

Przygotowane próbki wraz z próbką bez dodatku nanopreparatów (próbka⁰) poddano ekstrakcji sekwencyjnej. Do oznaczenia ilości i form metali ciężkich zastosowano 5 stopniową ekstrakcję sekwencyjną Tessiera stosując kolejno różne ekstrahenty [24]. Badania specjacyjne obejmowały rozróżnienie

i oznaczenie 4 operacyjne zdefiniowanych frakcji (form występowania) MC wg schematu zamieszczonego poniżej [25].

- Frakcja 1 (F_1)** – metale wymienne, występujące w roztworze glebowym w postaci jonów lub rozpuszczalnych kompleksowych połączeń z ligandami mineralnymi lub organicznymi.
- Frakcja 2 (F_2)** – metale związane z węglanami, adsorbowane na pozycjach jonowymiennych związanych z trwałymi i zmiennymi ładunkami mineralnych i organicznych składników kompleksu sorpcyjnego gleby.
- Frakcja 3 (F_3)** – metale okludowane (współstrącone) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu lub obecne w nich na skutek dyfuzji wewnątrzkrystalicznej.
- Frakcja 4 (F_4)** – metale związane z materią organiczną, głównie w formie kompleksów metaloorganicznych tworzących się przy udziale grup karboksylowych. Kompleksy niskocząsteczkowe charakteryzują się znaczną rozpuszczalnością, natomiast wielocząsteczkowe są nierozpuszczalne w wodzie.

Do badań odważono 1 g suchej i zmielonej próbki gleby. Poszczególne etapy ekstrakcji sekwencyjnej prowadzono w szklanych probówkach wirówkowych o pojemności 50 ml. Stabilizowano kwasowość roztworu w poszczególnych etapach ekstrakcji sekwencyjnej zgodnie z metodyką. Próbki wstrząsano w wytrząsarce poziomej wyposażonej w termostatowaną łaźnię wodną z programowaną temperaturą w zakresie od 20°C do 100°C z dokładnością $\pm 2^\circ\text{C}$. Po każdym etapie ekstrakcji próbki odwirowywano przez 30 minut. Klarowny roztwór odpipetowywano z nad osadu do kalibrowanej probówki polipropylenowej z hermetycznym zamknięciem. Pozostały w probówce wirówkowej osad płukano 5 ml wody demineralizowanej, ponownie wirowano przez 30 minut, odpipetowywano roztwór popłuczyn, który łączono z pierwszą porcją ekstraktu. Otrzymane roztwory pozostawiano do oznaczenia zawartości metali. Roztwory z trzech pierwszych etapów ekstrakcji zakwaszono czterema kroplami stężonego kwasu azotowego(V).

Warunki przygotowania próbki do ekstrakcji sekwencyjnej MC i arsenu

- Naważka do oznaczeń MC – 1,000 g ($\pm 0,005$ g)
- Działanie sekwencyjne (F_1) – 10 cm³ 1M CH₃COONH₄ (pH=7), czas wytrząsania 1h, temp. pokojowa
- Działanie sekwencyjne (F_2) – 20 cm³ 1M CH₃COONa zakwaszone CH₃COOH do pH=5), czas wytrząsania 5h, temp. pokojowa
- Działanie sekwencyjne (F_3) – 20 cm³ 0,04M NH₂OH*HCl rozpuszczony w 25% CH₃COOH

- Działanie sekwencyjne (F_4) – 5 cm³ 0,02 M HNO₃+5 cm³ 30% H₂O₂ (pH=2), czas wytrząsania 2h, temp. 85°C, następnie 5 cm³ 30% H₂O₂ (pH=2), czas wytrząsania 3h, temp. 85°C i dalej 10 cm³ 3,2 M CH₃COONH₄ w 20% HNO₃, czas wytrząsania 0,5h, temp. pokojowa

3.4. OZNACZENIE ZAWARTOŚCI MC W PRÓBKACH.

Oznaczanie MC w ekstraktach dokonano techniką ASA, natomiast arsen oznaczono techniką generacji wodorków, używając bromowodoru sodu i kwasu chlorowodorowego – tabela 2-5.

Tabela 2. Zawartość MC w roztworze po ekstrakcji – frakcja 1

Preparat	F_1				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	mg/kg				
0	19,5438	0,8119	3,3708	0,1426	0,5691
1	10,1629	0,4177	3,0536	0,1248	0,464
2	9,335	0,3895	2,8621	0,1082	0,4024
3	8,284	0,3248	2,7837	0,1006	0,3837

Tabela 3. Zawartość MC w roztworze po ekstrakcji – frakcja 2

Preparat	F_2				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	mg/kg				
0	7,535	4,1779	3,5202	0,0489	0,3209
1	5,3731	3,3475	3,0563	0,0362	0,2841
2	4,3497	3,0133	3,0744	0,0329	0,2509
3	3,9025	2,6176	2,8011	0,0288	0,2231

Tabela 4. Zawartość MC w roztworze po ekstrakcji – frakcja 3

Preparat	F_3				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	mg/kg				
0	99,3676	45,5062	17,3895	0,6847	2,1375
1	80,4095	40,3035	17,1527	0,4911	1,8620
2	68,1288	32,2851	16,7918	0,4708	1,2288
3	60,0040	28,5433	16,2090	0,4665	1,1366

Tabela 5. Zawartość MC w roztworze po ekstrakcji – frakcja 4

Preparat	Frakcja 4				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	mg/kg				
0	50,8522	21,1384	2,9861	0,3138	1,3706
1	45,0888	20,7558	2,0937	0,2371	1,3092
2	44,5975	19,9129	2,0822	0,2286	1,1583
3	41,1003	16,3520	1,3648	0,2263	1,0678

W oparciu o wyniki oznaczeń zawartości MC w różnych frakcjach (tabela 6-9) wyliczono współczynniki zatrzymania według zależności:

$$\eta = \frac{c_o - c_i}{c_o} \cdot 100$$

gdzie:

- n – współczynnik zatrzymania MC w danej frakcji
- c_o – zawartość MC we frakcji w próbie (0) bez nanpreparatu
- c_i – zawartość MC we frakcji w próbie (i) z nanpreparatem

Tabela 6. Współczynniki zatrzymania MC+As w różnych frakcjach

Preparat	Frakcja 1				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	η, %				
1	48,0	48,6	9,4	12,5	18,5
2	52,2	52,0	15,1	24,1	29,3
3	57,6	60,0	17,4	29,5	32,6

Tabela 7. Współczynniki zatrzymania MC+As w frakcji 2

Preparat	Frakcja 2				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	η, %				
1	28,7	19,9	13,2	26,0	11,5
2	42,3	27,9	12,7	32,7	21,8
3	48,2	37,3	20,4	41,1	30,5

Tabela 8. Współczynniki zatrzymania MC+As w frakcji 3

Preparat	Frakcja 3				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	η , %				
1	19,1	11,4	1,4	28,3	12,9
2	31,4	29,1	3,4	31,2	42,5
3	39,6	37,3	6,8	31,9	46,8

Tabela 9. Współczynniki zatrzymania MC+As w frakcji 4

Preparat	Frakcja 4				
	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	η , %				
1	11,3	1,8	29,9	24,4	4,5
2	12,3	5,8	30,3	27,2	15,5
3	19,2	22,6	54,3	27,9	22,1

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzono badania nad skutecznością stabilizowania metali ciężkich i arsenu w glebie za pomocą trzech nanopreparatów. Badania mają na celu poprawę stanu środowiska i zwiększenia bezpieczeństwa żywności uprawianej w specyficznych warunkach uprawowych w rejonach oddziaływania przemysłu. Badania prowadzono na próbkach gleby pobranej z rejonu oddziaływania Huty Miedzi GŁOGÓW.

Do oceny stabilności MC + As w glebie zastosowano metodę ekstrakcji sekwencyjnej Teissiera, polegającą na ekstrakcji z gleby metali ciężkich i arsenu związanych z poszczególnymi jej składnikami poprzez działanie na tą samą próbkę gleby kolejno różnymi preparatami chemicznymi, coraz silniejszymi związkami chemicznymi.

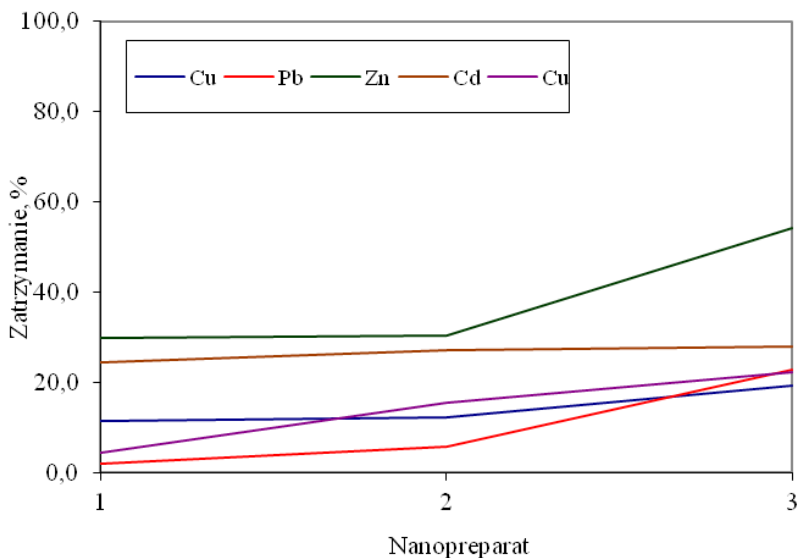
Ekstrakcja sekwencyjna jest ważnym źródłem informacji o pochodzeniu form metali występujących w glebie i ich dostępności biologicznej. Metoda ta dostarcza informacji o prawdopodobieństwie zmian rozpuszczalności i bioprzyzwajalności metali w wyniku przemian zachodzących w określonym środowisku.

Przebadano 3 nanopreparaty pochodne silanów 3-aminopropylotrimetoksylan i 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksylan oraz pochodną aminy trzeciorzędowej N1-(3-trimetoksylpropylo)dietylenotriamina. Przygotowano po 4 frakcje (F_1 - F_4) dla każdego z badanych nanopreparatów, w których oznaczono zawartość miedzi, ołowiu, cynku, kadmu

i arsenu. Przygotowano także próbkę odniesienia bez dodatku nanopreparatów – próbka „0”. Określono współczynniki zatrzymania MC i arsenu dla frakcji metali wymiennych (frakcja F_1), metali związanych z węglanami (frakcja F_2), związanych z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja F_3) oraz związanych z materią organiczną (frakcja F_4).

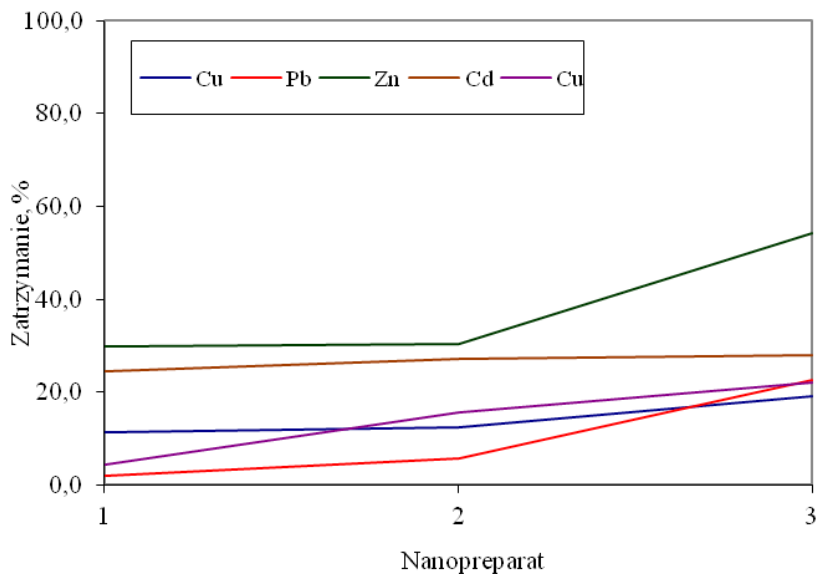
Analiza zawartości poszczególnych metali ciężkich i arsenu we frakcji F_1 (metale wymienne) wskazuje wzrost współczynników zatrzymania niezależnie od zastosowanego nanopreparatu. W przypadku Cu współczynnik zatrzymania waha się od 48,0% dla preparatu 1 do 57,6% w przypadku zastosowania preparatu 3 – rysunek 1. Dla Pb współczynnik ten waha się od 48,6% do 60,0%, dla Zn waha się od 9,4% do 17,4%, dla Cd współczynnik waha się od 12,5% do 29,5%, natomiast dla As współczynnik zatrzymania waha się od 18,5% dla preparatu 1 do 32,6% w przypadku zastosowania preparatu 3. Dla frakcji F_1 najskuteczniejszym preparatem wiążącym MC + As jest N1-(3-trimetoksysilopropylo) dietylenotriamina, a skuteczność wiązania badanych kationów jest najwyższa dla miedzi i ołowiu oraz arsenu i kadmu. Najmniej skutecznym nanopreparatem jest 3-aminopropylotrimetoksysilan.

Analiza zawartości badanych metali ciężkich i arsenu we frakcji F_2 (metale związane z węglanami) także wskazuje wzrost współczynników zatrzymania niezależnie od zastosowanego nanopreparatu. W przypadku Cu współczynnik zatrzymania waha się od 28,7% dla preparatu 1 do 48,2% w przypadku zastosowania preparatu 3 – rysunek 2. Dla Pb współczynnik waha się od 19,9% do 37,3%, dla Zn waha się od 13,2% do 20,4%, dla Cd waha się od 26,0% do 41,1%, natomiast dla As współczynnik zatrzymania waha się od 11,5% dla preparatu 1 do 30,5% w przypadku zastosowania preparatu 3. Dla frakcji F_2 najskuteczniejszym preparatem jest także N1-(3-trimetoksysilopropylo) dietylenotriamina, a jego skuteczność wiązania metali jest najwyższa dla miedzi i ołowiu oraz kadmu i arsenu. Najmniej skutecznym nanopreparatem jest silan 3-aminopropylotrimetoksysilan.

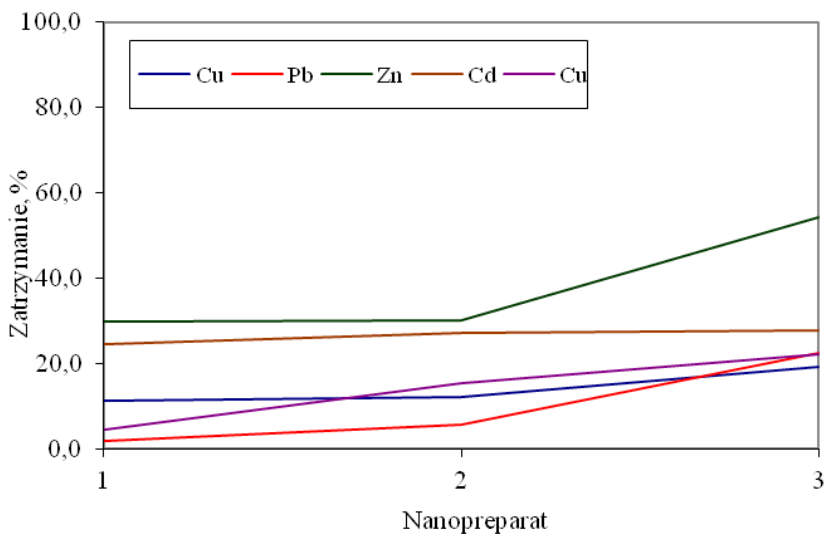


Rysunek 1. Zależność współczynnika zatrzymania MC od rodzaju nanopreparatu – F₁

Analiza zawartości metali ciężkich we frakcji F₃ (metale okludowane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) wskazuje również wzrost współczynników zatrzymania niezależnie od zastosowanego nanopreparatu. W przypadku Cu współczynnik zatrzymania waha się od 19,1% dla preparatu 1 do 39,6% w przypadku zastosowania preparatu 3 – rysunek 3. Dla Pb współczynnik ten waha się od 11,4% do 37,3%, dla Zn waha się od 1,4% do 6,8%, dla Cd waha się od 28,3% do 31,9%, natomiast dla As współczynnik zatrzymania waha się od 12,9% dla preparatu 1 do 46,8% w przypadku zastosowania preparatu 3. Dla frakcji F₃ najskuteczniejszym preparatem jest N1-(3-trimetoksypropylo) dietylenotriamina, a jego skuteczność wiązania kationów jest najwyższa dla arsenu i miedzi oraz ołowiu i kadmu. Najmniej skutecznym nanopreparatem jest ponownie silan 3-aminopropylotrimetoksyilan.

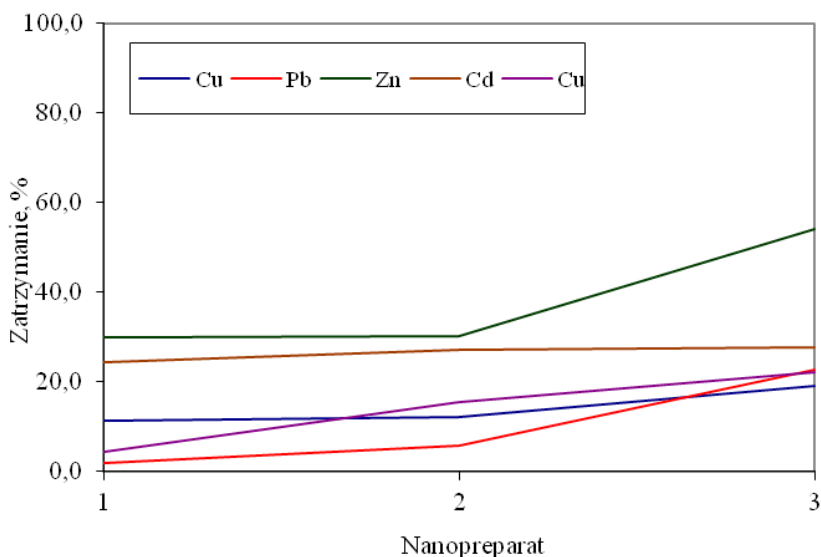


Rysunek 2. Zależność współczynnika zatrzymania MC od rodzaju nanopreparatu – F_2



Rysunek 3. Zależność współczynnika zatrzymania MC od rodzaju nanopreparatu – F_3

We frakcji F_4 (metale związane z materią organiczną) rejestruje się podobny wzrost współczynników zatrzymania MC przez badane nanopreparaty. W przypadku Cu współczynnik zatrzymania waha się od 11,3% dla preparatu 1 do 19,2% w przypadku zastosowania preparatu 3 – rysunek 4. Dla Pb współczynnik ten waha się od 1,8% do 22,6%, dla Zn waha się od 29,9% do 54,3%, dla Cd waha się od 24,4% do 27,9%, natomiast dla As współczynnik zatrzymania waha się od 4,5% dla preparatu 1 do 22,1% w przypadku zastosowania preparatu 3. Dla frakcji F_4 największą skuteczność posiada nanopreparat N1-(3-trimetoksyilopropyl)dietylenotriamina, a jego skuteczność wiązania metali jest najwyższa dla cynku i kadmu. Najmniej skutecznym nanopreparatem jest ponownie silan 3-aminopropylotrimetoksyilan.



Rysunek 4. Zależność współczynnika zatrzymania MC od rodzaju nanopreparatu – F_4

Badania wykazały, że badane nanopreparaty są skuteczne w wiązaniu miedzi, ołowiu, cynku, kadmu i arsenu niezależnie od formy ich związania w glebie – frakcje. Z badanych nanopreparatów najbardziej skutecznym w wiązaniu badanych metali ciężkich i arsenu jest pochodna aminy N1-(3-trimetoksyilopropyl)dietylenotriamina, mniej skutecznym jest silan 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksyilan, najmniej skutecznym okazał się

3-aminopropylotrimetoksylan.

Badania wykazały różną skuteczność wiązania poszczególnych pierwiastków, w zależności od formy jego występowania w glebie. Najsilniej są wiązane kationy wymienne (frakcja 1), a w niej najslabiej cynk. Natomiast najslabiej są wiązane kationy związane z materią organiczną (frakcja 4), a cynk jest wiązany w tej frakcji najmocniej.

5. WNIOSKI

1. Badane nanopreparaty wykazują dużą skuteczność wiązania Cu, Pb, Zn, Cd i As zawartych w glebie.
2. Najwyższą skuteczność wiązania badanych metali posiada nanopreparat N1-(3-trimetoksylpropylo)dietylenotriamina, będący aminą posiadającą trzy grupy aminowe.
3. Niższą skuteczność wiązania badanych metali posiadają silany 3-(2-aminoetyloamino)propylotrimetoksylan oraz 3-aminopropylotrimetoksylan, przy czym ten ostatni wykazuje najniższą skuteczność wiązania badanych MC i As.
4. Badane nanopreparaty wykazują różną skuteczność wiązania poszczególnych pierwiastków w zależności od formy jego występowania w glebie.
5. Wpływ na skuteczność wiązania metali może mieć budowa chemiczna nanopreparatów.

LITERATURA

1. Kabata-Pendias A., Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN warszawa 1993.
2. Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Witek T. Ocena jakości i możliwości rolniczego użytkowania gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. W "Ocewna stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką". Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG Puławy 1993.
3. Rosada J. Stan środowiska rolniczego w rejonie oddziaływania emisji Huty Miedzi GŁOGÓW. RN IOR – PIB, 2008.
4. Nanonauki i nanotechnologie, Stan i perspektywy rozwoju. Praca pod red. A. Mazurkiewiczza, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, 2007.
5. European Nanotechnology Gateway, Nanotechnology in agriculture and food, nanoforum.org (May 2006).
6. The National Nanotechnology Initiative: Research and Development

- Leading to a Revolution in Technology and Industry – Supplement to the President’s 2011 Budget. Arlington, VA: National Science and Technology Council (NSTC), 2010.
7. The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan. Arlington, VA: National Science and Technology Council (NSTC), 2011.
 8. J. Paull, Food, Agriculture and Nanotechnology: Applying the Snow White Test to the Nano-Apple, BioFach 2011 Nuremberg, Germany, (16-19 February 2011).
 9. V. Ghormade, M. V. Deshpande, K. M. Paknikar, Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants, *Biotechnology advances*, 29, (2011), 792-803.
 10. W. Jordan, Nanotechnology and Pesticides: Pesticide Program Dialogue Committee, Office of Pesticide Programs, US EPA, (29 April 2010).
 11. D. Malina, A. Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek, Nanobiotechnologia – dziś i jutro, *Chemik*, 65, (2011), 1027-1034.
 12. P. Grzesiak, J. Kurzewska, G. Schroeder (2011) Nonotechnologia dla rolnictwa (15-34). W „Środowisko a przemysł. Tom 2”. (G. Schroeder, P. Grzesiak Red.), *Cursiva Poznań*, 176 ss., ISBN 978-83-62108-14-5.
 13. G. Scrinis, K. Lyons, The emerging nano-corporate paradigm: nanotechnology and the transformation of nature, food and agri-food systems, *Int. J. Sociol. Food Agric.*, 15, (2007), 22–44.
 14. G. Scrinis, K. Lyons, The emerging nano-corporate paradigm: nanotechnology and the transformation of nature, food and agri-food systems, *Int. J. Sociol. Food Agric.*, 15, (2007), 22–44.
 15. S.D. Caruthers, S.A. Wickline, G.M. Lanza, Nanotechnological applications in medicine, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 18, (2007), 26–30.
 16. F. Patolsky, G. Zheng, C.M. Lieber, Nanowire sensors for medicine and life sciences, *Nanomedicine*, 1, (2006), 51–65.
 17. I. U. Carmen, P. Chithra, Q. Huang, P. Takhistov, S. Liu, J.L. Kokini, Nanotechnology: A New Frontier in Food Science, *Food Technol.*, 57, (2003), 24–29.
 18. ETC Group News, ETC Group releases Down on the Farm: The Impact of Nano-Scale Technologies on Food and agriculture Release November 23, 2004, www.etcgroup.org (dostęp 20.12.2011).
 19. L. Zimny, Definicje i podziały systemów rolniczych, Definitions and division of farming systems, *Acta Agrophys.* 10(2), 2007.
 20. G. Doruchowski, Postęp i nowe koncepcje w rolnictwie precyzyjnym, *Inżynieria Rolnicza* 9(107), (2008), 19-31.
 21. J. B. Jones. Hydroponics: Its history and use in plant nutrition studies,

- Journal of Plant Nutrition, 5, (1982), 1-52.
22. Controlled Environment Agriculture, http://www.cornellcea.com/handbook_home.htm (dostęp 20.12.2011).
 23. Grzesiak P., Kurczewska J., Schroeder G. (2011) Nonotechnologia dla rolnictwa (15-34). W „Środowisko a przemysł. Tom 2”. (G. Schroeder, P. Grzesiak Red.), Cursiva Poznań, 176 ss., ISBN 978-83-62108-14-5.
 24. A. Tessier, P.G. Campbell, M. Bisson (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844-851.
 25. A. Karczewska (2002) Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, nr 432, 159 ss. ISSN 0867-7964.

Rozdział 9

PROJEKTOWANIE ROZKŁADU KATALIZATORA W APARACIE KONTAKTOWYM POD KĄTEM ZMNIEJSZENIA EMISJI SO₂

Piotr Grzesiak¹, Andrzej Józefowicz²

¹Institut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska,
ul. W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

²ZETO S.A. Poznań ul. Fredry 8a, 60-101 Poznań

Przedstawiono podstawy matematyczne procesu utleniania SO₂ na katalizatorze, algorytmy oraz metodologię obliczania rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym w oparciu o parametry kinetyczne procesu za pomocą programu obliczeniowego RK-AJPG-2012.

1. WSTĘP

Każda fabryka kwasu siarkowego, niezależnie od typu, emituje do atmosfery związki siarki (SO_x), głównie ditlenek siarki i w znacznie mniejszych ilościach tritlenek siarki. W przypadku złej pracy demisterów, może także emitować mgłę i krople kwasu siarkowego. Dopuszczalna wielkość emisji związków siarki jest określona w pozwoleniu zintegrowanym. Zgodnie z Dyrektywą UE o emisjach przemysłowych IED, której transpozycja do prawa polskiego upływa 05.01.2013, podstawą przyznawania progów emisyjnych będą tzw. BAT – Conclusions, mające postać decyzji Komisji Unii Europejskiej, a więc aktu prawnego wiążącego bezpośrednio zakład i organ administracji ustalający treść pozwolenia zintegrowanego [1]. Konkluzje BAT będą podstawą ustalania

warunków pozwolenia, natomiast wielkości emisji określone w pozwoleniu zintegrowanym muszą być zgodne z wartościami podanymi w konkluzji BAT.

Postęp w przemyśle kwasu siarkowego pozwala wydłużać czas pracy instalacji, co daje bardzo wymierne korzyści ekonomiczne. Jednak utrzymanie nałożonych progów emisji SO_x w wydłużonym cyklu produkcyjnym, szczególnie po wzmocnieniu roli BAT, wymagać będzie zastosowania technik optymalizacyjnych, w tym optymalizacji rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego uwzględniającego uwarunkowania procesowe związane z właściwościami katalizatora i konstrukcją aparatu kontaktowego. Nie uwzględnienie ich kończy się najczęściej złym rozkładem masy kontaktowej i wpływa negatywnie na przebieg procesu technologicznego – wzrost emisji związków siarki.

2. PARAMETRY WPLYWAJĄCE NA PRZEBIEG PROCESU UTLENIANIA SO_2

Utlenienie SO_2 jest reakcją odwracalną i przebiega z wydzieleniem znacznej ilości ciepła. Wpływ na przebieg procesu i równowagę termodynamiczną reakcji mają głównie stężenie substratów i produktu oraz temperatura.

Wpływ temperatury na przebieg procesu utleniania SO_2 na katalizatorze wanadowym jest zmienny i wynika z właściwości katalizatora. Szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem temperatury do 520°C , przy czym do temperatury $400/420^\circ\text{C}$ wzrost jest umiarkowany, natomiast od 420°C obserwuje się duży wzrost szybkości reakcji w zależności od stężenia SO_2 w gazie. Od temperatury 520 do 620°C obserwuje się dla wysokich katalizatorów powolny spadek szybkości reakcji. Wzrost stężenia SO_3 powoduje przesunięcie punktu przegięcia krzywej kinetycznej w kierunku niższych temperatur i większy spadek szybkości reakcji. Ze wzrostem stężenia produktu pojawia się możliwość ograniczania przebiegu procesu przemianą równowagową, co ogranicza wyraźnie optymalny zakres temperatury pracy katalizatora.

Podobne zależności występują przy niskim stężeniu SO_2 i niskim stężeniu SO_3 (2^okontaktowania). Charakter zależności szybkości reakcji utleniania SO_2 od temperatury jest w zakresie temperatur $400 - 520^\circ\text{C}$ podobny i zależy od składu mieszaniny reakcyjnej i temperatury.

Najwyższe szybkości reakcji utleniania SO_2 uzyskuje się przy wysokim początkowym stężeniu SO_2 . Niezależnie od początkowego stężenia SO_2 szybkość reakcji maleje ze wzrostem stężenia SO_3 .

Ze wzrostem czasu pracy instalacji następuje zmiana warunków przenoszenia ciepła i masy powodowana tworzeniem się martwych kinetycznie stożków katalizatora oraz występowanie zjawiska lokalnego przegrzewania katalizatora.

Szybkość zachodzących zmian zależy głównie od zawartości w gazie stałej substancji nieorganicznej (pyłu) osadzającego się na poszczególnych półkach oraz zmian zachodzących w fazie aktywnej katalizatora na skutek oddziaływanie między innymi związków żelaza ze składnikami fazy aktywnej. Przy obliczaniu rozkładu katalizatora należy uwzględnić także wszystkie czynniki fizyczne wpływające w sposób znaczący na hydraulikę przepływu gazu przez stacjonarną warstwę katalizatora.

Wszystkie parametry kinetyczne procesu i czynniki wpływające na przebieg procesu oraz czas kontaktowania SO₂ muszą być uwzględnione przy projektowaniu rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym. W niskich temperaturach, kiedy tylko część fazy aktywnej znajduje się w stanie ciekłym czas kontaktowania musi być dłuższy i uwzględniony wpływ ściany na temperaturę złoża. W wysokich temperaturach, kiedy proces może być ograniczany równowaga termodynamiczną czas kontaktowania musi być również dłuższy. W przeciwnym wypadku nie uzyska się projektowych parametrów determinujących wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego.

Przy projektowaniu rozkładu katalizatora należy uwzględnić warunki przenoszenia ciepła i masy [2-3]. W przemysłowym aparacie występują znaczne zmiany temperatury w przekroju poprzecznym warstwy zarówno w kierunku ściany, jak również wzdłuż wysokości warstwy. W niektórych jej częściach, pracujących w pobliżu temperatury zapłonu katalizatora, mogą wystąpić różnice temperatury i stężenia reagentów w zakresie wpływającym na szybkość reakcji utleniania SO₂ – szczególnie przy małych prędkościach liniowych przepływu gazu.

Transport ciepła w stałym złożu katalizatora jest bardzo zróżnicowany i opisywany współczynnikiem efektywnego przewodnictwa ciepła wiążącym temperaturę w dowolnym punkcie warstwy z parametrem położenia tego punktu po promieniu (r) oraz parametrem położenia tego punktu po wysokości warstwy (z) [4]. Jest on opisywany jednym z dwóch równań:

$$- G \cdot c_p \frac{\partial t}{\partial z} + \lambda_e \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (1)$$

$$- G \cdot c_p \frac{\partial t}{\partial z} + \lambda_e \cdot \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) + \frac{\partial \lambda_e}{\partial r} + \frac{\partial t}{\partial r} = 0 \quad (2)$$

gdzie: G – masowa prędkość przepływu gazu
 c_p – ciepło właściwe mieszaniny gazowej pod stałym ciśnieniem

λ_e – współczynnik efektywnego przewodnictwa cieplnego
 t – temperatura
 z – wysokość warstwy katalizatora
 r – promień warstwy katalizatora (reaktora)

Równania można scałkować metodą przybliżoną jeżeli znane są współczynniki efektywnego przewodzenia ciepła dla poszczególnych punktów warstwy katalizatora, co pozwala wyznaczyć wartość temperatury w dowolnym punkcie. Współczynnik ten opisuje w rzeczywistości właściwości samego złoża zależne od takich parametrów jak: prędkość przepływu gazu, średnica i porowatość ziarna, przewodnictwa cieplne złoża stałego i fazy gazowej czy temperatura.

Podobnie jest z przenoszeniem masy w reaktorze ze stacjonarnym złożem katalizatora. Aby zapewnić odpowiedni czas kontaktowania (wydajność procesu) szybkość przepływu gazu nie może być duża, a burzliwość przepływu wystarczająca do uzyskanie całkowitego wymieszania reagentów w poprzecznym przekroju warstwy – szczególnie ważne w przypadku katalizatorów niskooporowych w kształcie pierścieni Raschiga, gdzie kształt ziarna wpływa znacząco na te procesy.

Proces przenoszenia masy jest podobny do procesu przenoszenia ciepła, chociaż z pewnymi różnicami wynikającymi z szybkości dyfuzji przez ziarno katalizatora w stosunku do dyfuzji w fazie gazowej. Jeżeli współczynnik dyfuzji wyrazimy za pomocą gradientu stężeń w odniesieniu do powierzchni to równanie różniczkowe wiążące stężenie składników w dowolnym punkcie warstwy przyjmie postać:

$$-\frac{\partial(u, c)}{\partial z} + \frac{D_e}{u} \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(u, c)}{\partial r} + \frac{\partial^2(u, c)}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (3)$$

gdzie: u – szybkość przenoszenia masy odniesiona do powierzchni przekroju poprzecznego warstwy
 c – stężenie składnika mieszaniny gazowej
 D_e – współczynnik efektywnej dyfuzji

W ramach realizowanego projektu badawczego opracowano specjalistyczny program obliczeniowy RK-AJPG-2012 [5]. Po jego zweryfikowaniu obliczeniami rozkładu katalizatora dla określonych warunków i porównaniu obliczonego rozkładu z rozkładem podanym przez producenta i dostawcę katalizatora program zostanie przekazany do użytku.

3. METODOLOGIA OBLICZANIA ROZKŁADU KATALIZATORA

Program dysponuje możliwościami w zakresie tworzenia danych modelowych oraz projektowanie reaktora kontaktowego. Etap tworzenia danych modelowych jest związany z badaniami parametrów kinetycznych katalizatora w dowolnych warunkach przebiegu procesu oraz przygotowaniem na ich podstawie tablicy szybkości reakcji utleniania SO₂. Program dysponuje możliwościami wprowadzania wyników pomiarów kinetycznych uzyskiwanych zarówno z oznaczeń analitycznych, jak również z pomiarów instrumentalnych.

Badania kinetyczne prowadzi się w pełnym zakresie zmian składu gazu tj. bez lub z wykorzystaniem reaktorów wstępnych. Pozwala to badać parametry kinetyczne katalizatora przy różnym składzie mieszaniny gazowej, co odpowiada warunkom pracy poszczególnych pól aparatu kontaktowego. Na podstawie wyznaczonych danych zależności szybkości reakcji od temperatury i przemiany program wylicza szybkości reakcji dla danych warunków procesowych. Program posiada kontrolę uzyskanych wyników pomiarów w odniesieniu do warunków równowagowych i możliwość ich korygowania. Po zoptymalizowaniu tych zależności program wyznacza zależności szybkości reakcji od przemiany w temperaturach pomiaru. W oparciu o wyznaczone dane kinetyczne program oblicza następnie rozkład katalizatora w aparacie kontaktowym, uwzględniając wszystkie dane fizyczne związane z katalizatorem i urządzeniem.

Obliczanie rozkładu katalizatora jest bardzo ważne ze względu na konieczność realizacji przyjętej technologii i dotrzymanie wymogów w zakresie emisji związków siarki w całym cyklu produkcyjnym fabryki. Ponieważ długość cyklu produkcyjnego jest systematycznie wydłużana, dlatego to zagadnienie staje się niezmiernie ważne z punktu widzenia strategii przedsiębiorstwa produkującego kwas siarkowy.

Rozkład katalizatora można obliczyć z wykorzystaniem równań szybkości reakcji. Jednak jest to sposób obarczony dużym błędem, nawet przy uwzględnianiu algorytmów opisujących mechanizm działania katalizatora w procesie utleniania SO₂. Dotyczy to także obliczenia właściwego nadmiaru masy.

Ponieważ przy projektowaniu guazi adiabatycznego aparatu kontaktowego musimy uwzględnić rozkład stężeń reagentów i stopnie przemiany reagującego składnika mieszaniny gazowej do obliczeń zastosowano rozszerzone równania bilansu ciepła i masy uwzględniające przebieg reakcji utleniania SO₂ w warunkach rzeczywistych:

$$\lambda_e \left(\frac{\partial^2 t}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) + c_p G \frac{\partial t}{\partial z} - r_c \Delta H \rho_k = 0 \quad (4)$$

$$-\frac{\partial(u, c)}{\partial z} + \frac{D_e}{u} \left[\frac{\partial^2(u, c)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial(u, c)}{\partial r} \right] - r_c \rho_k = 0 \quad (5)$$

gdzie: r_c – szybkość reakcji utleniania SO_2
 ΔH – ciepło reakcji
 ρ_k – ciężar nasypany katalizatora

Ponieważ wartość efektywnego przewodnictwa osiowego ciepła $\lambda_e \frac{\partial^2 t}{\partial z^2}$ jest bardzo mała w stosunku do innych wartości równania, można ją pominąć. Te równania można rozwiązać przy pewnych uproszczonych założeniach, polegających na numeryczno-graficznym sposobie rozwiązania równań różniczkowych w postaci przyrostów skończonych, przyjmując następujące wyrażenie na promień reaktora ($r=n\Delta r$) oraz na wysokość warstwy ($z=L\Delta z$). W przypadku kiedy katalizator stanowi nieruchomą warstwę, a mieszanina reakcyjna jest fazą gazową, występuje zróżnicowany mechanizm przenoszenia ciepła λ_e w warstwie zależny od szeregu czynników związanych z właściwościami samej warstwy takimi jak: szybkość przepływu gazu, średnica ziarna, porowatość, przewodnictwo cieplne faz czy temperatura. W związku z tym wyznaczono je metodą obliczeń opartą na rozdzieleniu λ_e na oddzielne udziały odpowiadające różnym mechanizmom przenoszenia ciepła. Efektywny współczynnik dyfuzji D_e obliczono na podstawie zależności podanych przez Bernarda i Wilhelma [6] opierając się na zmodyfikowanej liczbie Pecleta.

W analizowanym przypadku warstwa katalizatora stanowi walec podzielony na n odcinków wzdłuż promienia i L odcinków wzdłuż osi od dołu do góry warstwy temperatura wycinka warstwy jest równa $t_{n,L}$. Po zastąpieniu różniczek przyrostami pierwszego i drugiego rzędu wzdłuż promienia i wzdłuż osi równanie przybierze następującą przybliżoną postać:

$$t_{n,L+1} = t_{n,L} + \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} \frac{\lambda_e}{G \cdot c_p} \left[\frac{1}{n} (t_{n+1,L} - t_{n,L}) + t_{n+1,L} - 2t_{n,L} + t_{n-1,L} \right] - \frac{\Delta H \cdot \rho_k}{G \cdot c_p} \Delta z \cdot r_c \quad (6)$$

gdzie: n – liczba odcinków po promieniu warstwy
 L – liczba odcinków wzdłuż osi warstwy

W podobny sposób można przedstawić równanie bilansu masy 950. Po zastąpieniu różniczek przyrostami skończonymi i zastąpieniu stężenia reagentów

(c) stopniem przemiany (x) związanymi ze początkowym stężeniem reagentów (c_0) i szybkością przenoszenia masy w początkowych warunkach procesu (u_0) zależnością:

$$x = \frac{c_0 u_0 - cu}{c_0 u_0} \quad (7)$$

oraz wprowadzając do obliczeń wielkości y_1 ($y_1 = \frac{c_0 u_0 M_{sr}}{G}$) oznaczającej początkowy ułamek molowy substratu można równanie (6) przedstawić w następującej postaci:

$$x_{n,L+1} = x_{n,L} + \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} \frac{D_{ef}}{u} \left[\frac{1}{n} (x_{n+1,L} - x_{n,L}) + x_{n+1,L} - 2x_{n,L} + x_{n-1,L} \right] + \frac{\rho_k M_{sr}}{G \cdot y_1} \Delta z \cdot r_c \quad (8)$$

Dla $n=0$ zastosowano następującą zależność:

$$t_{0,L+1} = t_{0,L} + \frac{2\Delta z}{(\Delta r_0)^2} \frac{\lambda_e}{G \cdot c_p} (2t_{1,L} - t_{0,L}) - \frac{-\Delta H \cdot \rho_k}{G \cdot c_p} \Delta z \cdot r_c \quad (9)$$

$$x_{0,L+1} = x_{0,L} + \frac{2\Delta z}{(\Delta r_0)^2} \frac{D_e}{u} (2x_{1,L} - x_{0,L}) + \frac{\rho_k \cdot M_{sr}}{G \cdot y_1} \Delta z \cdot r_c \quad (10)$$

przy czym rozkład temperatury po promieniu określony jest wzorem:

$$t_{n,o} = t_o - \frac{\Delta Q \cdot (n \cdot \Delta r)^2}{r^2 \cdot K_s} \quad (11)$$

gdzie: t – średnia temperatura mieszaniny reagującej
 t_n – temperatura ściany aparatu
 $n = 1, \dots$ (il. podz.+1)
 del. Q – straty ciepła na m³ warstwy inertej
 K_s – globalny współczynnik przenoszenia ciepła

Rozwiązanie tych równań pozwala na wyznaczenie rozkładu temperatur i przemian w warstwie poszczególnych katalizatora przy założeniu, że

temperatura gazu i powierzchnia katalizatora są jednakowe. Przy takim założeniu dokładność obliczeń nie jest wystarczająca. W warunkach przemysłowych mamy do czynienia z występowaniem różnicy temperatur pomiędzy powierzchnią katalizatora, a gazem – tzw. przegrzaniem katalizatora. Dlatego przy obliczeniach rozkładu temperatury i przemiany w warstwie zastosowano równanie Boreskowa:

$$\Delta t = \frac{(-2\Delta H \cdot d_p \cdot 10^{-2} \cdot \text{Re}^{-0.7} \cdot \varepsilon \text{Pr}^{-0.33} \cdot r_c)}{((1 - \varepsilon) \cdot \lambda \cdot 0,43)} \quad (12)$$

Z zależności (12) wynika, że wielkość przegrzania zależy przede wszystkim od liczby Reynoldsa, tzn. od prędkości przepływu gazu. Przy nierównomiernym przepływie lub zbyt małej prędkości liniowej przepływu występują lokalne, niekiedy kilkudziesięciostopniowe przegrzania katalizatora, co ma wpływ na przebieg procesu utleniania SO_2 .

Wartości $t_{n,l}$ i $x_{n,l}$ wyznaczone są iteracyjnie, aż do ustalenia się wartości r_c z żadaną dokładnością.

Zastosowane symbole i ich znaczenie:

ω – prędkość linowa przepływu gazu

εPr – zdolność emisyjna ziarna

d_p – średnica zastępcza granulki katalizatora

ε – ułamek wolnej objętości w warstwie katalizatora (porowatość złoża)

ρ_B – ciężar nasypowy katalizatora

D_e/M – współczynnik dyfuzji

$K's$ – globalny współczynnik przenoszenia ciepła

Pr – liczba znamienna Prandtla

λ – współczynnik przenikania ciepła w powietrzu

T_o – temperatura początkowa dla obliczenia wielkości, C_p , Re , Ke

ΔT – stały krok dla tablicy wielkości obliczanych

R – promień reaktora, cm

ΔQ – straty ciepła na m^3 warstwy inertyjnej

ΔH – ilość ciepła wydzielona na Kmol przerobionego SO_2

L_1 – pierwsza wysokość na ścianie

TL_1 – temperatura w miejscu L_1

L_2 – druga wysokość na ścianie

TL_2 – temperatura w miejscu L_2

W – wyróżnik wyznaczania wysokości warstwy

1 – różnice między dwoma kolejnymi wysokościami (dokładność)

2 – przemiana końcowa

3 – ilość cm w warstwie

E – dokładność iteracji

E_1 – określenie wyróżnika

T_0^1, \dots, T_0^n – temperatury początkowe dla procesu iteracyjnego ($n=1, \dots, 7$)

Wartości $t_{n,1}$ i $X_{n,1}$ wyznaczone są iteracyjnie, aż do ustalenia się wartości r_c z żadaną dokładnością.

Występującą w równaniach szybkość reakcji (r_c) należy wyznaczyć laboratoryjnie dla rzeczywistych warunków projektowanego przebiegu procesu, w zakresie temperatur pracy katalizatora i w zakresie przemian charakterystycznych dla pracy poszczególnych półek. W oparciu o uzyskane dane kinetyczne program dokona obliczeń rozkładu katalizatora i temperatury dla poszczególnych półek według powyższych algorytmów.

Należy podkreślić, że wpływ na przebieg procesu katalizacyjnego poszczególnych czynników nie jest w każdym przypadku technologicznym równy. Praktycznie musi być analizowany indywidualnie dla każdej instalacji ze względu na zróżnicowaną specyfikę produkcyjną oraz inne warunki realizacji procesu.

Wprowadzenie nowego typu katalizatora i podjęcie działań zmierzających do zastosowania składników z odzysku do produkcji nowego katalizatora wymaga nowego podejścia do zagadnienia i opracowania programu do tego typu obliczeń. Badania zależności rzeczywistej szybkości reakcji od temperatury i przemiany muszą być prowadzone w taki sposób, żeby uwzględnić wszystkie czynniki zmienne związane z teksturą i strukturą eksploatowanego katalizatora wpływające na przebieg procesu. W ten sposób eliminuje się konieczność uwzględniania przy obliczaniu rozkładu masy stałych współczynników związanych z warunkami przebiegu procesu.

Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin – PIB, w ramach realizowanego Grantu pn. *Badanie kinetyki utleniania SO_2 na katalizatorach wanadowych wytworzonych ze składników odzyskanych ze zużytych mas wanadowych* opracował metodę obliczania rozkładu katalizatora w aparatach kontaktowych różnego typu instalacji, o dowolnej wydajności, w oparciu o matematyczny model procesu utleniania dwutlenku siarki oraz o rzeczywiste parametry kinetyczne procesu. Metoda ta będzie pozwalała także na wyznaczanie parametrów jego pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego w różnych typach instalacji.

W celu wyznaczenia tablicy szybkości reakcji, dla poszczególnych

temperatur podawane będą rzeczywiste pary wartości przemiany i szybkości reakcji dla określonych warunków pracy katalizatora. Metoda obliczania rozkładu katalizatora polegać będzie na obliczaniu rozkładu temperatury i stopni przemian w poszczególnych punktach aparatu kontaktowego oraz średnich stopni przemian dla zadanej temperatury początkowej i dla poszczególnych odcinków głębokości w warstwie. Można także będzie realizować obliczenia dla kilku temperatur początkowych. Program uwzględniac będzie różnicę temperatur między powierzchnią kontaktu i otaczającym ją gazem, (tzw. stopień przegrzania, martwe kinetycznie stożki) oraz wpływ efektu ściany. Wartości temperatur i stopni przemiany w warstwie katalizatora wyznaczane będą iteracyjnie do chwili ustalenia się szybkości reakcji z żądaną dokładnością.

W programie został przyjęty podział warstwy po promieniu na zmienną ilość części i po osi co 1 cm. Dodatkowo wybierane będą w procesie iteracyjnym wartości C_p , Re i Ke przez interpolację w zależności od temperatury. Wynikiem obliczeń będą tabulogramy wartości temperatur i przemian w całym poprzecznym i podłużnym przekroju warstwy katalizatora.

W oparciu o dane kinetyczne przygotowane dla gazu o stężeniu 10,5% SO_2 , 10,5% O_2 i 79% N_2 , szybkości linowej przepływu gazu przez reaktor wynosiła 0,35 Nm/s liczonej na pusty przekrój reaktora program obliczył według powyższej procedury rozkład katalizatora dla poszczególnych półek – tabele 1-3.

Tabela 1. Rozkład przemian i temperatur dla I półki aparatu kontaktowego

Nr odcinka głębokości w warstwie	Temp. = 400,00		Temp. = 410,00		Temp. = 420,00		Temp. = 430,00		Temp. = 440,00	
	średnia		średnia		średnia		średnia		średnia	
	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.
I półka										
L = 5	0,06	400,01	0,0705	413,27	0,0742	424,42	0,0788	435,84	0,0820	446,81
L = 10	0,06	400,02	0,1416	435,44	0,1724	454,89	0,1847	468,62	0,1911	480,50
L = 15	0,1066	414,59	0,2356	464,56	0,2702	485,08	0,2837	498,90	0,2886	510,41
L = 20	0,1809	437,74	0,3260	492,41	0,3554	511,23	0,3644	523,77	0,3668	534,31
L = 25	0,2703	465,44	0,4018	515,66	0,4237	532,10	0,4294	543,60	0,4295	553,37
L = 30	0,3556	491,73	0,4627	534,25	0,4789	548,90	0,4810	559,28	0,4783	568,17
L = 35	0,4272	513,64	0,5121	549,30	0,5224	562,10	0,5210	571,57	0,5158	579,52
L = 40	0,4845	531,21	0,5511	561,13	0,5557	572,19	0,5514	580,59	0,5450	588,34
L = 45	0,5316	545,57	0,5809	570,17	0,5807	579,74	0,5751	587,72	0,5682	595,30
L = 50	0,5692	557,12	0,6029	576,80	0,5999	585,53	0,5939	593,39	0,5867	600,86
L = 55	0,5986	565,93	0,6191	581,69	0,6152	590,13	0,6091	597,94	0,6013	605,23
L = 60	0,6203	572,48	0,6314	585,41	0,6273	593,78	0,6214	601,81	0,6126	608,61
L = 65	0,6355	577,08	0,6415	588,44	0,6375	596,81	0,6309	604,45	0,6209	611,10
L = 70	0,6449	579,94	0,6465	589,91	0,6444	598,89	0,6375	606,44	0,6272	612,95
L = 75	0,6479	580,85	0,6485	590,50	0,6474	599,78	0,6422	607,83	0,6319	614,35
L = 80	0,6492	581,16	0,6493	590,74	0,6488	600,17	0,6451	608,66	0,6353	615,35
L = 85	0,6497	581,29	0,6497	590,83	0,6495	600,34	0,6469	609,17	0,6378	616,06
L = 90	0,6499	581,34	0,6499	590,86	0,6498	600,40	0,6480	609,48	0,6395	616,55
L = 95	0,6499	581,35	0,6499	590,87	0,6499	600,43	0,6487	609,67	0,6408	616,91
L = 100	0,65	581,35	0,6500	590,86	0,6499	600,43	0,6491	609,79	0,6418	617,20

Tabela 2. Rozkład przemian i temperatur dla II półki aparatu kontaktowego

Nr odcinka głębokość: w warstwie	Temp. = 430,00		Temp. = 440,00		Temp. = 450,00		Temp. = 460,00		Temp. = 470,00	
	ocednia		ocednia		ocednia		ocednia		ocednia	
	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.
	II półka									
L = 5	0,6058	431,73	0,6065	441,92	0,6071	452,11	0,6075	462,22	0,6073	472,15
L = 10	0,6347	440,34	0,6383	451,37	0,6411	462,18	0,6414	472,24	0,6417	482,29
L = 15	0,6627	448,68	0,6683	460,29	0,6709	471,01	0,6711	481,01	0,6746	492,11
L = 20	0,6899	456,74	0,6951	468,18	0,6972	478,72	0,6996	489,42	0,7058	501,16
L = 25	0,7144	464,28	0,7185	475,15	0,7219	486,07	0,7274	497,61	0,7334	509,25
L = 30	0,7366	470,58	0,7407	481,71	0,7467	493,35	0,7533	505,21	0,7573	516,26
L = 35	0,7563	476,55	0,7624	488,11	0,7707	500,41	0,7759	511,82	0,7777	522,24
L = 40	0,7761	482,24	0,7842	494,52	0,7922	506,74	0,7954	517,53	0,7947	527,18
L = 45	0,7951	487,83	0,8047	500,54	0,8106	512,11	0,8116	522,28	0,8082	531,14
L = 50	0,8132	49312	0,8218	505,57	0,8252	516,35	0,8242	525,87	0,8183	534,08
L = 55	0,8288	497,71	0,8351	509,45	0,8362	519,61	0,8329	528,46	0,8258	536,23
L = 60	0,8417	501,56	0,8455	512,51	0,8447	522,11	0,8396	530,42	0,8315	537,89
L = 65	0,8521	504,59	0,8539	514,97	0,8511	523,95	0,8446	531,87	0,8361	539,17
L = 70	0,8604	507,06	0,8608	516,96	0,8562	525,42	0,8481	532,89	0,8395	540,18
L = 75	0,8673	509,08	0,8663	518,58	0,8603	526,62	0,8507	533,61	0,8422	540,95
L = 80	0,8733	510,73	0,8708	519,89	0,8638	527,63	0,8528	534,22	0,8441	541,51
L = 85	0,8776	512,08	0,8744	520,94	0,8667	528,47	0,8546	534,74	0,8456	541,92
L = 90	0,8812	513,15	0,8774	521,82	0,8692	529,19	0,8562	535,21	0,8466	542,22
L = 95	0,8838	513,92	0,8798	522,51	0,8713	529,81	0,8577	535,61	0,8475	542,44
L = 100	0,8856	514,42	0,8818	523,08	0,8732	530,36	0,8589	535,97	0,8481	542,61

Z obliczeń rozkładu katalizatora na I półce wynika, że przy wysokości warstwy 0,60 m i temperaturze gazu wlotowego 400°C można uzyskać przemianę 62,0%, a temperatura gazu po półce powinna wzrosnąć do 572,5°C. Natomiast przy temperaturze 410°C przemiana powinna wynieść 63,1%, a temperatura gazu po półce powinna wzrosnąć do 585,4°C. Dalsze podwyższanie temperatury gazu wlotowego na I półkę powoduje spadek przemiany. Aby uzyskać przemianę na I półce około 65% należy usypać warstwę katalizatora o wysokości 0,90 m i stosować temperaturę gazu kierowanego na półkę 410°C.

Zakładając przemianę na I półce 62% i chcąc uzyskać przemianę po II półce 88% należy usypać warstwę katalizatora o wysokości 0,90 m i stosować temperaturę gazu wlotowego 430°C. Podwyższenie temperatury gazu na II półkę będzie powodowało spadek przemiany.

Chcąc uzyskać po I^o kontaktowania przemianę 92% należy usypać warstwę katalizatora o wysokości 0,90 m i stosować temperaturę gazu na półkę 420°C.

Przy innym rozkładzie katalizatora uzyskiwane przemiany będą oczywiście inne.

Niezależnie od zaprojektowanego rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym stabilność wskaźników emisyjnych uzyskuje się poprzez optymalizację przebiegu procesu produkcyjnego w całym cyklu produkcyjnym – szczególnie w cyklach wydłużonych. Nabiera to szczególnego znaczenia ze względu na wydłużenie cyklu produkcyjnego – w ostatnim okresie nawet do 3 lat w instalacjach typu metalurgicznego. Konieczność minimalizacji emisji związków siarki z fabryk kwasu siarkowego wynika z obowiązującego ustawodawstwa, a technika optymalizacji parametrów pracy instalacji jest

techniką wskazaną przez BAT jako najlepsze, dostępna i konieczna do zastosowania technika pozwalająca minimalizować emisję związków siarki.

Tabela 3. Rozkład przemian i temperatur dla III półki aparatu kontaktowego

Nr odcinka głębokość w warstwie	Temp. = 400,00		Temp. = 410,00		Temp. = 420,00		Temp. = 430,00		Temp. = 440,00	
	średnia		średnia		średnia		średnia		średnia	
	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.
III półka										
L = 5	0,8200	400,00	0,8220	410,59	0,8223	420,69	0,8225	430,73	0,8226	440,78
L = 10	0,8200	400,00	0,8315	413,45	0,8333	423,98	0,8343	434,25	0,8350	444,45
L = 15	0,8276	402,29	0,8407	416,19	0,8435	427,01	0,8450	437,46	0,8460	447,72
L = 20	0,8350	404,50	0,8494	418,81	0,8528	429,79	0,8548	440,37	0,8557	450,59
L = 25	0,8420	406,62	0,8576	421,26	0,8614	432,36	0,8637	443,01	0,8642	453,12
L = 30	0,8488	408,66	0,8652	423,53	0,8694	434,75	0,8716	445,36	0,8717	455,34
L = 35	0,8553	410,62	0,8723	425,64	0,8769	436,97	0,8786	447,44	0,8782	457,26
L = 40	0,8617	412,54	0,8788	427,60	0,8838	439,03	0,8848	449,27	0,8838	458,92
L = 45	0,8679	414,39	0,8849	429,43	0,8900	440,89	0,8902	450,87	0,8887	460,36
L = 50	0,8738	416,16	0,8906	431,12	0,8956	442,53	0,8949	452,26	0,8929	461,61
L = 55	0,8795	417,86	0,8959	432,69	0,9005	443,98	0,8989	453,46	0,8967	462,71
L = 60	0,8848	419,46	0,9008	434,15	0,9048	445,29	0,9025	454,51	0,9000	463,67
L = 65	0,8898	420,96	0,9054	435,53	0,9088	446,47	0,9058	455,48	0,9030	464,56
L = 70	0,8945	422,36	0,9098	436,85	0,9125	447,55	0,9088	456,37	0,9059	465,41
L = 75	0,8988	423,65	0,9140	438,09	0,9158	448,55	0,9116	457,20	0,9086	466,21
L = 80	0,9028	424,87	0,9179	439,26	0,9189	449,46	0,9142	457,97	0,9112	466,96
L = 85	0,9067	426,04	0,9215	440,34	0,9217	450,29	0,9167	458,69	0,9136	467,68
L = 90	0,9105	427,17	0,9248	441,32	0,9243	451,07	0,9189	459,35	0,9159	468,35
L = 95	0,9141	428,25	0,9278	442,22	0,9267	451,78	0,9210	459,97	0,9181	468,99
L = 100	0,9176	429,29	0,9306	443,04	0,9290	452,44	0,9230	460,56	0,9201	469,58

Skuteczna realizacja tej techniki wymaga obliczenia odpowiednich nadmiarów katalizatora na poszczególnych półkach, uwzględniających uwarunkowania procesowo-technologiczne. Można tego dokonać także za pomocą opracowanego programu obliczeniowego.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki

LITERATURA

1. Dz. Urz. UE L.2010.334.17. (directive on industrial emissions – dyrektywa IED)
2. Kępiński J. Technologia Chemiczna Nieorganiczna. PWN Warszawa 1964
3. Bond G. C. Kataliza heterogeniczna. Podstawy i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 1979
4. Smith J. H. Kinetyka procesów chemii stosowanej. Wydawnictwo techniczne PWT Warszawa, 1960
5. Grzesiak P., Józefowicz A. Projektowanie rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym dla warunków rzeczywistych z wykorzystaniem specjalistycznego programu matematycznego. Chemistry for Agriculture, Karpacz 02-06.12.2012

6. Grzesiak P. Wpływ niektórych parametrów fizyko – chemicznych na proces wielostopniowego utleniania SO₂. UAM Poznań, 1995

Rozdział 10

WYKORZYSTANIE PŁYNÓW ODPADOWYCH METODY SOLVAY'A W PROCESIE PRECYPITACJI WĘGLANU WAPNIA

Katarzyna Białowicz, Krzysztof Mazurek

Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7,
87-100 Toruń

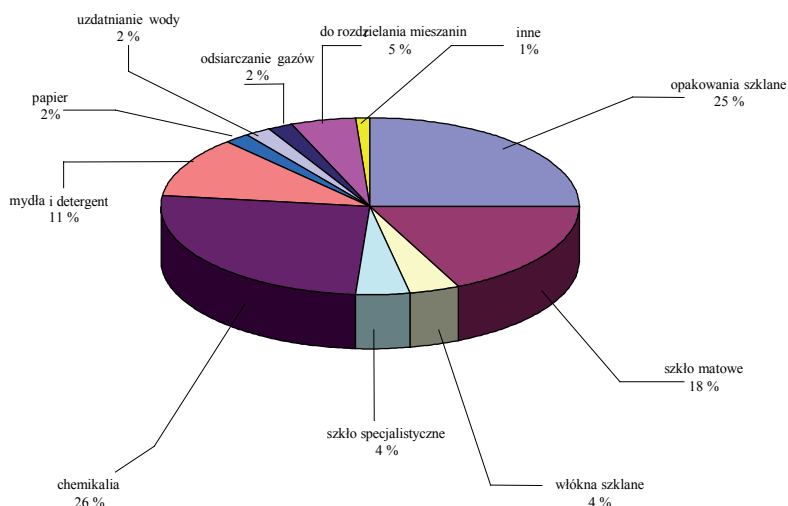
Przedstawiono wyniki badań nad metodą zagospodarowania odpadowego płynu podestylacyjnego DS i ługu pofiltracyjnego do otrzymywania węglanu wapnia na potrzeby różnych branż przemysłu chemicznego oraz otrzymywania NH_4Cl i NaCl z ługu pofiltracyjnego po oddzieleniu osadu CaCO_3 .

1. WSTĘP

Węglan sodu jest cennym produktem przemysłu chemicznego o szerokim spektrum zastosowań. Wykorzystywany jest przede wszystkim do produkcji opakowań szklanych i szkła specjalistycznego. Stanowi surowiec do produkcji innych soli sodowych. Duże ilości Na_2CO_3 zużywane są w przemyśle hutniczym, papierniczym, spożywczym i kosmetycznym. Dynamiczny rozwój poszczególnych gałęzi przemysłu prowadzi do coraz to większego wzrostu zapotrzebowania na węglan sodu [1-4].

Soda amoniakalna w krajach Unii Europejskiej wytwarzana jest wyłącznie metodą Solvay'a [1, 3]. Spowodowane jest to ogólną dostępnością i względnie niską ceną stosowanych surowców oraz wysoką jakością produktu finalnego. Oprócz tych niekwestionowanych zalet metoda Solvay'a ma również wiele wad. Do głównych z nich należy zaliczyć bardzo małą sprawność energetyczną

i materiałową. W warunkach przemysłowych wydajność procesu karbonizacji względem jonu sodu (W_{Na^+}) wynosi średnio około 70%. Stopień wykorzystania surowców wynosi odpowiednio: dla NaCl około 70%, dla kamienia wapiennego około 68%, dla koksu tylko 53%. Całość jonów chlorkowych, wprowadzanych do układu w postaci nasyconej solanki NaCl, pozostaje niewykorzystana. Para w destylacji jest wykorzystywana tylko w około 13%, zaś w kalcyntorach parowych w 20%. Z tego względu udział energii w kosztach ogólnych produkcji sody stanowi aż 33%. Wszystkie te czynniki poważnie obniżają wskaźniki ekonomiczne omawianego procesu [1-5].



Rysunek 1. Przemysłowe zastosowanie węglanu sodu.

Dużym minusem w technologii sody metodą Solvay'a jest również zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Ilość odpadów płynnych powstających w procesie regeneracji amoniaku ponad dziesięciokrotnie przewyższa ilość wytwarzanej sody. Wyprodukowanie w ciągu roku 1 mln ton sody powoduje powstanie 10.6 mln m³ odpadów płynnych. Głównymi składnikami tych odpadów są: nieprzereagowany NaCl i CaCl₂ w ilościach równoważnych do rozkładanego NH₄Cl, które są kierowane poprzez studzienki osadnikowe do otwartych zbiorników wodnych, powodując naruszenie ich równowagi biologicznej. W ciągu roku podczas produkcji 1 mln ton węglanu sodu w odpadach płynnych traci się ponad 430 tys. ton nieprzereagowanego NaCl i ponad 1 mln ton CaCl₂.

Obecnie wielkość produkcji sody na świecie wynosi ok. 50 mln ton rocznie. Światowym liderem w tej dziedzinie są Stany Zjednoczone, produkujące prawie 11 mln ton/rok sody ze źródeł naturalnych (z trony – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times \text{NaHCO}_3 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Drugim co do wielkości producentem sody na świecie są Chiny, produkujące obecnie ok. 8.5 mln ton/rok. W całej Europie produkcja węglanu sodu wynosi ok. 27 mln ton/rok.

W Polsce produkcją sody zajmuje się spółka SODA POLSKA CIECH, w której wielkość produkcji sody szacowana jest obecnie na poziomie 2.2 mln ton rocznie i pod względem wielkości zajmuje drugie miejsce w Europie, po koncernie Solvay'a. W warunkach krajowych metoda Solvay'a będzie nadal realizowana ze względu na zasoby surowcowe. O jej konkurencyjności zadecydują jednakże wyniki prac badawczych, dotyczących modyfikacji procesów jednostkowych oraz utylizacji odpadów do pełnowartościowych produktów.

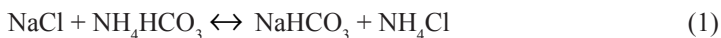
Z literatury znane są sposoby otrzymywania węglanu wapnia technicznego i modyfikowanego wykorzystywanego jako wypełniacz, oraz dla potrzeb farmacji o dużym ciężarze utrzęsowym [6-8]. Powstaje on w wyniku reakcji płynu podestylacyjnego powstającego podczas produkcji sody metodą Solvay'a z ługiem pokryształacyjnym z oddziału produkcji sody oczyszczonej lub roztworem wodorowęglanu sodu, w temperaturze nie przekraczającej 323K. Niedogodnością tych rozwiązań jest to, że płyn pofiltracyjny po odsączeniu CaCO_3 , zawierający głównie NaCl, kierowany jest w całości do otwartych zbiorników wodnych, wpływając negatywnie na naturalne środowisko. Wykorzystanie Na_2CO_3 , NaHCO_3 lub gazowego tlenku węgla(IV) w procesie precypitacji węglanu wapnia wpływa niekorzystnie na wskaźniki ekonomiczne metody Solvay'a otrzymywania węglanu sodu.

Ogólnosiwiatowe tendencje przemysłu chemicznego zmierzające w kierunku ograniczenia emisji szkodliwych gazów do atmosfery, ograniczenia ilości ścieków i odpadów oraz racjonalnego gospodarowania zasobami naturalnymi sprawiły, iż wiele procesów technologicznych poddaje się modernizacji w celu ograniczenia ich uciążliwości dla środowiska naturalnego. W związku z wejściem w życie dyrektywy 2010/75/WE w sprawie emisji przemysłowych (IED) Kraje Członkowskie UE, a więc również Polska, zostały zobowiązane do transpozycji postanowień dyrektywy do dnia 7 stycznia 2013 r. Dyrektywa ta ustanawia nowe zasady dotyczące zintegrowanego zapobiegania zanieczyszczeniom powstającym w wyniku działalności przemysłowej oraz obowiązki dotyczące kontroli tych zanieczyszczeń.

Mając powyższe na uwadze, zaproponowano rozwiązanie zapewniające całkowite wyeliminowanie zrzutu jonów chlorkowych do otwartych zbiorników

wodnych po procesie strącania CaCO_3 . W tym celu w procesie precypitacji CaCO_3 należy wykorzystać roztwór pofiltrycyjny, po odfiltrowaniu osadu NaHCO_3 będący źródłem jonów węglanowych i płyn odpadowy z działu regeneracji amoniaku, jako źródło jonów wapnia [9]. W takim ujęciu roztwór pofiltrycyjny, po odsączeniu CaCO_3 , zawierać będzie wyłącznie NH_4Cl w ilości równoważnej do wypadającego osadu NaHCO_3 w procesie karbonizacji solanki amoniakalnej z dodatkową ilością NH_4Cl powstającą w procesie precypitacji CaCO_3 z soli NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oraz nieprzereagowany NaCl . Roztwór ten stanowić będzie podstawowe źródło stałego NH_4Cl otrzymywanego w procesie odparowania i krystalizacji frakcyjnej. Powstający także w tym procesie stały NaCl może być zawrócony do procesu Solvay'a w celu sporządzenia solanki lub użyty w innych branżach przemysłowych.

Używając do procesu strącania roztworu pofiltrycyjnego o składzie: 283 kg NH_4HCO_3 , 155 kg $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 24.3 kg NaHCO_3 , 1009 kg NH_4Cl i 432 kg NaCl (w przeliczeniu na 1 tonę wyprodukowanego węglanu sodu), nie tracimy jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} zawartych w tym roztworze. Nie wymaga to również dostarczania dodatkowych ilości ciepła do rozkładu nietrwałych soli amonowych, które w procesie precypitacji w równoważnych ilościach przechodzą w NH_4Cl , powiększając pierwotne jego stężenie, wynikające z przebiegu reakcji par soli zwrotnych:



Wyżej wymienione zjawisko jest bardzo korzystne z punktu widzenia otrzymywania NH_4Cl z roztworu po filtracji CaCO_3 .

Dodatkową zaletą tego procesu jest otrzymywanie strącanego węglanu wapnia w temperaturze nie przekraczającej 323K, co pozwala na otrzymanie kredy o wybranych właściwościach fizykochemicznych, dzięki łatwemu doborowi warunków procesowych w trakcie precypitacji (kolejność, stężenie, szybkość dozowania reagentów i wprowadzanie zarodków krystalizacyjnych do reaktora).

Ponadto zaletą tej metody jest utylizacja kondensatów (po oddzieleniu osadów NH_4Cl i NaCl) do usuwania jonów chlorkowych ze strącanego CaCO_3 , zastępując stosowaną dotychczas do tego celu wodę zdemineralizowaną.

Pomimo że CaCO_3 jest minerałem szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie (stanowi ok. 4% skorupy ziemskiej) jego produkcja stoi niezmiennie na wysokim poziomie, co związane jest z szerokim zastosowaniem tego produktu.

Wykorzystanie węglanu wapnia w odpowiedniej branży przemysłowej związane jest ściśle z jego właściwościami. Literatura przedmiotu, jak też

badania własne wykazały, że duży wpływ na właściwości fizykochemiczne CaCO_3 mają odpowiednie warunki prowadzenia procesu precypitacji [6-8, 10-13]. Należy nadmienić, że różne branże przemysłu stosujące węglan wapnia, stawiają różnorodne wymagania co do stopnia czystości, uziarnienia oraz wartości gęstości nasypowej i utrząsowej, chłonności wody, oleju parafinowego, ftalanu dibutyli itp. Szczególnie rygorystyczne wymagania w tym względzie ma przemysł farmaceutyczny i kosmetyczny. Syntetyczny węglan wapnia produkowany na potrzeby tych gałęzi przemysłowych powinien charakteryzować się wysokim stopniem czystości oraz dużymi wartościami gęstości nasypowej i utrząsowej.

Jakość uzyskiwanego produktu (jego ciężar nasypowy i utrząsowy, właściwości hydrofilowo – hydrofobowe, czystość czy też odmiana polimorficzna) zależy od temperatury strącania, stężenia użytych roztworów, szybkości i sposobu ich dozowania oraz od zastosowania szczepienia kryształami CaCO_3 bądź też obecności substancji trzecich w środowisku reakcji.

Proces otrzymywania kredy strącanej przebiega w układzie trójfazowym: ciało stałe – ciecz – gaz i zmniejszenie napięcia międzyfazowego na granicy faz wpływa w istotny sposób na wielkość średniego wymiaru liniowego pojedynczych kryształów i geometryczną formę zlepieńców. Interesujące wydaje się być zastosowanie w tym celu środków powierzchniowo czynnych w procesie precypitacji węglanu wapnia. Środki te, gromadząc się na powierzchni rozdziału faz, mogą w znacznym stopniu zmieniać właściwości powierzchniowe cieczy, w której są rozpuszczone. Jak wiadomo, węglan wapnia ma właściwości hydrofilowe, a więc jest zwilżany przez rozpuszczalniki polarne. Stopień hydrofilności zależy od struktury CaCO_3 , i najwyższy jest dla odmiany araganiotowej, którą wykorzystuje się w przemyśle kosmetycznym.

Najlepsze efekty obniżenia napięcia międzyfazowego osiąga się wprowadzając niewielki dodatek środków powierzchniowo czynnych do układu. Dalszy wzrost ich stężenia nie wpływa na zmiany napięcia powierzchniowego, co związane jest z tworzeniem się warstwy monomolekularnej na powierzchni granicznej. Należy podkreślić, że w procesie precypitacji węglanu wapnia można wykorzystywać wyłącznie te środki powierzchniowo czynne, które wykazują słabe właściwości pianotwórcze.

Zgromadzony bogaty materiał badawczy [9, 14-19], pozwala na określenie warunków precypitacji węglanu wapnia z płynu odpadowego po procesie regeneracji NH_4Cl i płynu pofiltracyjnego metody Solvay'a, które pozwolą na otrzymanie produktu o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych tj. odpowiednim ciężarze nasypowym, utrząsowym, właściwościach hydrofilowo-hydrofobowych, składzie granulometrycznym czy też odmianie polimorficznej.

2. PRZEBIEG BADAŃ

Podstawowymi surowcami do otrzymywania strącanego węgla wapnia były produkty odpadowe z procesu otrzymywania sody metodą Solvaya – płyn podestylacyjny (płyn DS) oraz ług pofiltracyjny będący źródłem jonów węglanowych. Płyn DS oraz ług pofiltracyjny pochodziły z Janikowskich Zakładów Sodowych Janikosoda SA.

Płyn podestylacyjny jest produktem powstającym w węźle regeneracji amoniaku. Proces regeneracji amoniaku przebiega w dwóch fazach. Pierwsza z nich polega na podgrzewaniu ługu najpierw przeponowo, a następnie bezpośrednio aż do zakończenia rozkładu węglanów w temperaturze ok. 380K. Druga faza to rozkład NH_4Cl za pomocą zawiesiny $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oraz wydzielenie wolnego NH_3 bezprzeponowo przy użyciu pary wodnej zgodnie z reakcją:



Płyn podestylacyjny zawiera znaczne ilości chlorku sodu i chlorku wapnia, a liczne zanieczyszczenia w postaci jonów siarczanowych oraz części stałych sprawiają, że płyn podestylacyjny wymaga oczyszczenia na drodze filtracji i klarowania przed wykorzystaniem go do strącenia kredy.

Ług pofiltracyjny powstaje po procesie karbonizacji w wyniku oddzielenia kryształów wodorowęglanu sodu od roztworu macierzystego na próżniowych filtrach obrotowych. Jest to roztwór wodny czterech soli uczestniczących w procesie produkcji węgla sodu metodą amoniakalną. Zawiera chlorek amonu, wodorowęglan amonu, chlorek sodu i wodorowęglan sodu oraz inne sole w niewielkich ilościach. Proporcje w jakich występują te związki zależą od stopnia przesunięcia podstawowej reakcji w kierunku powstawania wodorowęglanu sodu:



W skali przemysłowej przyjmuje się jako właściwy współczynnik uzysku ługu pofiltracyjnego na 1 Mg sody kalcynowanej na poziomie 6,0-6,2 m³. Temperatura ługu waha się w granicach 298 – 303K. Jego gęstość to 1110-1120 g/dm³ w temperaturze 293K. Ług pofiltracyjny jest medium, które zawiera zdecydowaną większość jonów amonowych, z racji czego poddawany jest procesowi destylacji w celu regeneracji NH_3 i zawrócenia go do obiegu produkcyjnego. Związki amonowe zawarte w ługu różnią się trwałością. Węglan i wodorowęglan amonu oraz wodorotlenek amonu stanowią tzw. amoniak wolny, chlorek amonowy – amoniak związany. Regeneracja odbywa

się w dwóch fazach: pierwsza to termiczny rozkład węglanów i oddestylowanie NH_3 z roztworu. Następuje rozkład lotnych związków amonowych NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i NH_4OH za pomocą pary wodnej. Druga faza to rozkład trwałych związków NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ za pomocą mleka wapiennego i pary wodnej. Mleko wapienne, wykorzystywane do regeneracji amoniaku, otrzymuje się przez gaszenie wapna palonego (CaO) wodą.

Badania dotyczące procesu precypitacji węglanu wapnia w oparciu o płyn podestylacyjny (DS) i roztwór pofiltracyjny z metody Solvay'a obejmowały następujące etapy:

2.1. ANALIZA ILOŚCIOWA SKŁADU ODPADOWEGO PŁYNU PODESTYLACYJNEGO (DS) I ŁUGU POFILTRACYJNEGO, OCZYSZCZENIE ICH OD CZĘŚCI STAŁYCH

Określony średni skład surowców stosowanych w procesie otrzymywania węglanu wapnia przedstawiono w tabeli 1 [14, 18].

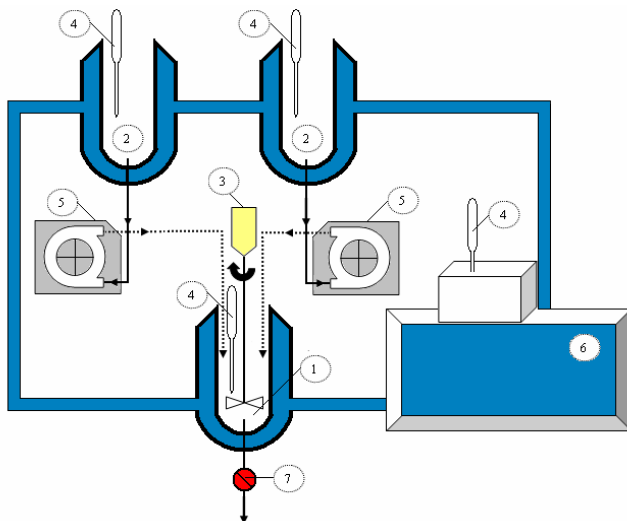
Tabela 1. Średni skład ługu pofiltracyjnego oraz płynu podestylacyjnego.

Płyn podestylacyjny	
Składnik	c (mol/dm³)
Ca^{2+}	1.064
Na^+	0.952
$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$	$8.92 \cdot 10^{-4}$
Cl^-	2.931
SO_4^{2-}	0.023
pH = 10.0 – 10.05	
Ług pofiltracyjny	
CO_3^{2-}	0.690
NH_4^+	4.962
Cl^-	4.389
$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$	$5.92 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	0.012

2.2. PROCES PRECYPITACJI WĘGLANU WAPNIA

Otrzymywanie kredy strącanej prowadzono w zestawie aparaturowym składającym się ze szklanych zbiorników zasilających (górných), reaktora głównego (dolnego) z zaworem spustowym, termostatu, automatycznego mieszadła mechanicznego, termometrów rtęciowych oraz wykalibrowanych pomp perystaltycznych, które zapewniały kontrolę szybkości dozowania substratów ze zbiorników zasilających do reaktora. W trakcie badań utrzymywano stałą szybkość mieszania mediów reakcyjnych.

Określoną objętość substratów wprowadzono do reaktorów: płyn DS do dolnego (1), natomiast ług pofiltracyjny do górnego (2) i termostatowano do uzyskania odpowiedniej temperatury. Następnie dozowano ług pofiltracyjny w określonym czasie do płynu DS. Zawiesinę poreakcyjną, utrzymywano w reaktorze jeszcze przez 30 minut, zachowując stałe obroty mieszadła. Następnie przenoszono ją do odstojnika i stabilizowano. Osad węglanu wapnia, pozostały po oddzieleniu części klarownej, odsączano na szklanym tyglu z dnem porowatym i przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia jonów chlorkowych. Otrzymany osad suszono w temperaturze 378K i poddawano analizie fizykochemicznej.



Rysunek 2. Schemat zestawu aparaturowego do otrzymywania kredy strącanej z dwoma zbiornikami zasilającymi: 1 – reaktor, 2 – zbiorniki zasilające, 3 – mieszadło, 4 – termometry, 5 – pompy perystaltyczne, 6 – termostat, 7 – zawór spustowy.

Podczas realizacji badań określono wpływ wybranych parametrów procesowych: warunków mieszania mediów, sposobów dozowania reagentów na kinetykę zarodkowania i wzrost kryształów produktu. Zbadano wpływu temperatury oraz intensywności dozowania ługu pofiltracyjnego do płynu podestylacyjnego oraz wpływ koncentracji fazy stałej w zawieszynie reakcyjnej na przebieg procesu precypitacji CaCO_3 i jego właściwości fizykochemiczne. Określono wpływ środków powierzchniowo czynnych o różnych właściwościach na proces precypitacji CaCO_3 dla wybranych serii pomiarowych o określonych wartościach gęstości nasypowej i utrzásowej.

Proces precypitacji węglanu wapnia prowadzono w następujących zakresach zmienności:

- temperatura 293 – 323K
- szybkość dozowania ługu pofiltracyjnego do reaktora 23 – 350 cm^3/min .

Stwierdzono, że media reakcyjne będą mieszane ze stałą szybkością – 500 obrotów mieszadła/min. Ustalono również, że wydłużanie czasu przebywania zawiesziny poreakcyjnej w reaktorze powyżej 30 minut nie ma wpływu na jakość otrzymanego osadu CaCO_3 .

Zbadano przebieg procesu strącania węglanu wapnia oraz określono właściwości fizykochemiczne produktu otrzymanego w następujących seriach pomiarowych:

- zastosowanie stężonych płynów odpadowych z procesu sodowego
- zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 1:1 oraz stężonego płynu DS
- zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 2:1 oraz stężonego płynu DS
- zastosowanie ługu pofiltracyjnego rozcieńczonego wodą w stosunku 3:1 oraz stężonego płynu DS
- zastosowanie płynu DS rozcieńczonego wodą w stosunku 2:1 oraz stężonego ługu pofiltracyjnego
- zastosowanie płynu DS rozcieńczonego wodą w stosunku 4:1 oraz stężonego ługu pofiltracyjnego
- wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej anionowego środka powierzchniowo czynnego Rosulfanu L w ilościach 0.5; 1.0 oraz 1.5 części wagowych, liczonych w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu
- wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej anionowego środka powierzchniowo czynnego Sulforokanolu L225/1 w ilościach 0.5; 1.0 oraz 1.5 części wagowych, liczonych w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu

- wprowadzenie mieszaniny reakcyjnej niejonowego środka powierzchniowo czynnego Rokafenolu N w ilościach 0.1; 0.5; 1.0 oraz 1.5 części wagowych, liczonych w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu
- wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej zawiesiny kryształów CaCO_3 .

2.3. OCENA JAKOŚCI OTRZYMANEGO PRODUKTU, WYTWORZONEGO W RÓŻNYCH WARUNKACH

W każdej serii pomiarowej dokonano oceny jakości otrzymanego produktu wytworzonego w różnych warunkach pod względem czystości oraz odmiany krystalograficznej. Oznaczano podstawowe parametry fizykochemiczne otrzymanego węgla wapnia: gęstość nasypową oraz gęstość utrząsową. Właściwości hydrofilowe i hydrofobowe otrzymanego węgla wapnia scharakteryzowane zostały poprzez ilość pochłoniętej wody, oleju parafinowego i ftalanu dibutyli przez próbkę w odniesieniu do masy tej próbki w stanie suchym. Wyznaczono w ten sposób chłonność wody (H_w), chłonność oleju parafinowego (H_o) oraz chłonność ftalanu dibutyli (H_f) [14-19].

W celu określenia struktury krystalicznej strącanego węgla wapnia przeprowadzono badania z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej oraz analizy rentgenograficznej. Badania morfologii i struktury krystalicznej otrzymanych próbek węgla wapnia wykonano za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego LEO 1430VP. Na ich podstawie określono formę geometryczną zlepieńców oraz kształt kryształów. Badania jakościowe strącanego węgla wapnia wykonano metodą rentgenograficzną, wykorzystując zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Badania zostały wykonane w Pracowni Analiz Instrumentalnych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, przy użyciu aparatu rentgenowskiego X-Pert PRO System firmy Philips. W oparciu o te badania określono formę krystalograficzną otrzymanego węgla wapnia.

Dla wybranych próbek strącanego węgla wapnia zbadano także wielkość cząstek oraz ich rozkład z wykorzystaniem zjawiska dyfrakcji wiązki laserowej. Badania wykonano aparatem Mastersizer 2000. Próbkę CaCO_3 zdyspergowano w wodzie. Do pomiaru wykorzystano przystawkę „na mokro” Hydro 2000G.

2.4. OPRACOWANIE I ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ, USTALENIE OPTIMALNYCH, A JEDNOCZEŚNIE REALNYCH Z TECHNOLOGICZNEGO PUNKTU WIDZENIA WARUNKÓW STRĄCANIA WĘGLANU WAPNIA

3. PREZENTACJA WYNIKÓW

3.1. OTRZYMYWANIE CaCO_3 ZE STĘŻONYCH ROZTWORÓW PRZEMYSŁOWYCH

Wyniki analiz właściwości fizykochemicznych węglanu wapnia otrzymanego ze stężonych płynów przemysłowych w zakresie temperatur 293-313K w zależności od szybkości dozowania substratów zawarto w pracach [14, 18, 19].

Stwierdzono, że wpływ szybkości dozowania substratów na wartości ciężaru nasypowego i utrzásowego otrzymanego produktu oraz na jego właściwości hydrofilowo-hydrofobowe jest analogiczny w każdej z badanych temperatur. Wraz z wydłużaniem czasu dozowania ługu pofiltracyjnego do płynu DS wzrastają wartości zarówno gęstości nasypowej jak i utrzásowej. Jednocześnie wielkości chłonnosci wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyłu zmieniają się odwrotnie proporcjonalnie.

W tabeli 2 zestawiono dane obrazujące wpływ temperatury na właściwości fizykochemiczne kredy strącanej ze stężonych roztworów przemysłowych.

Tabela 2. Wpływ temperatury na właściwości węglanu wapnia strącanego z roztworów stężonych.

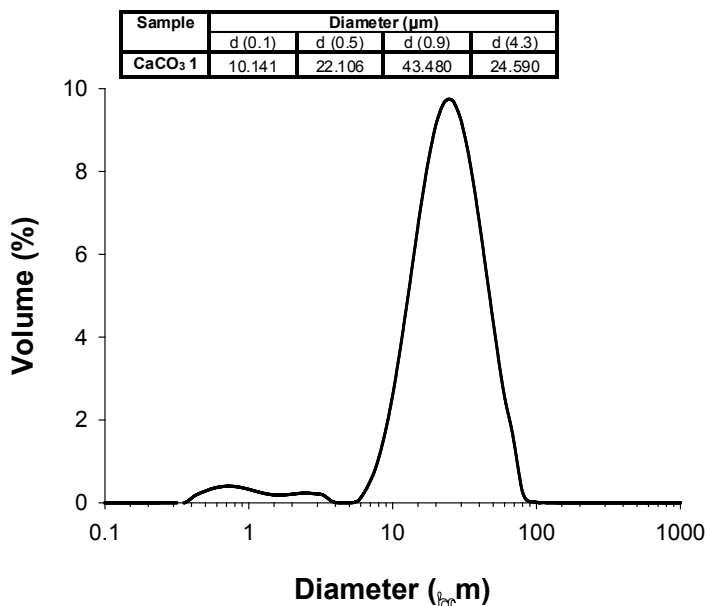
T (K)	Gęstość (g/dm ³)		Chłonność (cm ³ /100g)		
	nasypowa	utrzásowa	woda	olej parafinowy	ftalan dibutyłu
293	625-769	800-909	92-77	109-93	94-81
303	715-770	910-960	68-60	76-64	71-62
313	755-833	1000-1111	67-58	71-63	69-61
323	889-1176	1250-1429	57-48	71-57	67-56

Ze wzrostem temperatury, przy stałych pozostałych parametrach procesu precypitacji CaCO_3 wzrastają wartości gęstości nasypowej i utrzásowej, natomiast chłonnosci wszystkich oznaczanych mediów maleją.

Dla większości próbek węglanu wapnia otrzymanych w zakresie temperatur

293 – 313K określono rozkład wielkości cząstek [14, 15, 18]. Przykładowy wynik analiz zaprezentowano na rysunku 3.

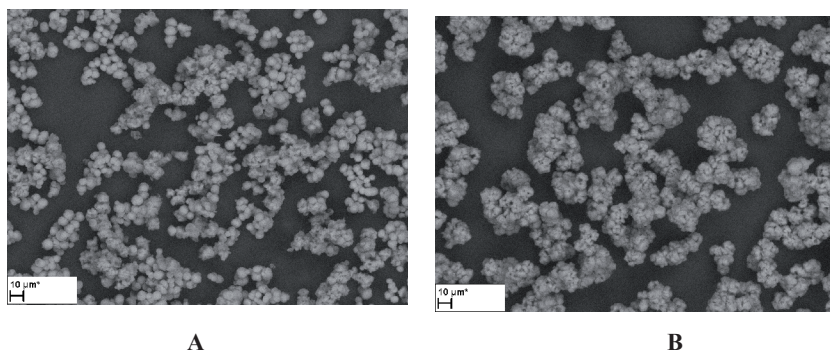
Aby ustalić zależność pomiędzy wielkością kryształów, ich formą geometryczną a gęstością nasypową i utrzásową produktu przeprowadzono analizę mikroskopową próbek kredy strącanej (rys. 4). W celu określenia odmiany polimorficznej otrzymanych kryształów węglanu wapnia wykonano analizę XRD (rys.5). Poniżej zaprezentowano przykładowe pojedyncze wyniki wymienionych analiz uzyskane dla CaCO_3 strącanego w temperaturze 293K.



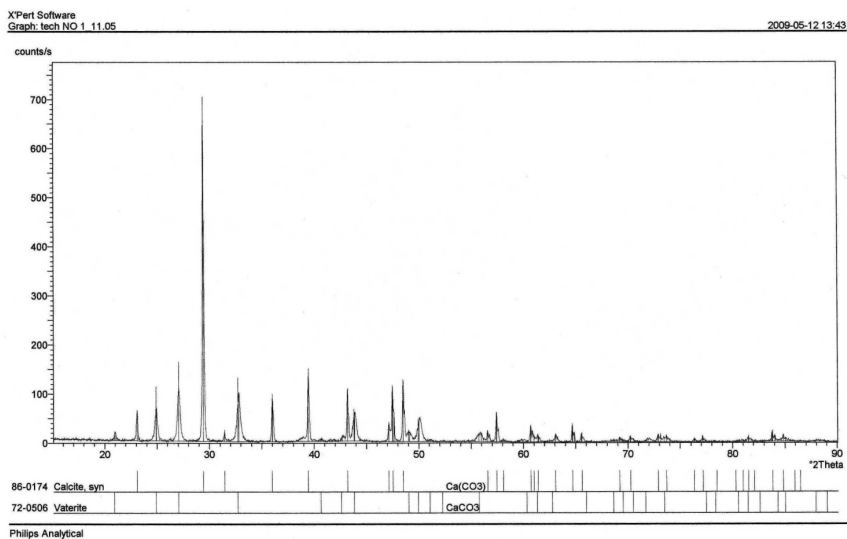
Rysunek 3. Rozkład wielkości cząstek węglanu wapnia o najniższym ciężarze utrzásowym strącanego w temperaturze 293K.

We wszystkich analizowanych próbkach większa część kryształów występuje w formie „zlepnięć” o zróżnicowanej postaci geometrycznej (rys. 4). Próbki otrzymanej kredy o niższej wartości gęstości nasypowej charakteryzują się większym udziałem pojedynczych kryształów – rys. 4A, natomiast dla kredy o wyższej wartości gęstości nasypowej zaobserwowano większy udział „zlepnięć” – rys. 4B.

Zarejestrowane dyfraktogramy wykazały obecność dwóch odmian polimorficznych w próbkach strącanego węglanu wapnia: kalcytu i waterytu.



Rysunek 4. Zdjęcie SEM węglańu wapnia o najniższej (A) oraz najwyższej (B) wartości gęstości nasypowej otrzymanego w temperaturze 293 K.



Rysunek 5. Dyfraktogram węglańu wapnia o najniższym ciężarze utrzęsowym strącanego w temperaturze 293K.

3.2. OTRZYMYWANIE CaCO₃ Z ROZCIĘNCZONYCH ROZTWORÓW PRZEMYSŁOWYCH

Jak wiadomo zastosowanie roztworów o różnych stężeniach zapewnia zdecydowanie odmienne warunki przesyconie w czasie przebiegu procesu

strącania węgla wapnia. W przypadku stosowania roztworów stężonych, przesylenie względne jonów wapnia jest kilkaset razy większe od stężenia tych jonów w stanie równowagi. Proces precypitacji CaCO_3 przebiega wówczas w sposób całkowicie niekontrolowany. Rozcieńczenie reagentów zapewnia radykalne obniżenie wielkości przesylenia, a tym samym otrzymanie produktu o innym wymiarze ziaren. Z tego względu przeprowadzono również badania nad otrzymywaniem CaCO_3 z zastosowaniem płynów odpadowych o różnym rozcieńczeniu wodą destylowaną [15, 18]. Badania obejmowały dwa etapy. W pierwszym z nich do otrzymywania kredy strącanej zastosowano DS bez rozcieńczania oraz ług pofiltracyjny rozcieńczony wodą w stosunku objętościowym ługu do wody 1:1, 2:1 oraz 3:1. W drugim etapie zastosowano ług pofiltracyjny bez rozcieńczania, natomiast rozcieńczano płyn DS w stosunku objętościowym DS do wody 2:1 oraz 4:1.

Z analizy danych otrzymanych w temperaturze 293K [15] wynika, że dla każdego zastosowanego rozcieńczenia ługu pofiltracyjnego, wraz z wydłużaniem czasu dozowania ługu do płynu DS wzrastają wartości zarówno gęstości nasypowej jak i utrząsowej. Jednocześnie, w każdej serii pomiarowej maleje chłonność wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyli wraz ze wzrostem gęstości nasypowej. Dla każdej próby otrzymanego węgla wapnia wartość chłonności ftalanu dibutyli mieści się między wartością chłonności wody, a wartością chłonności oleju parafinowego.

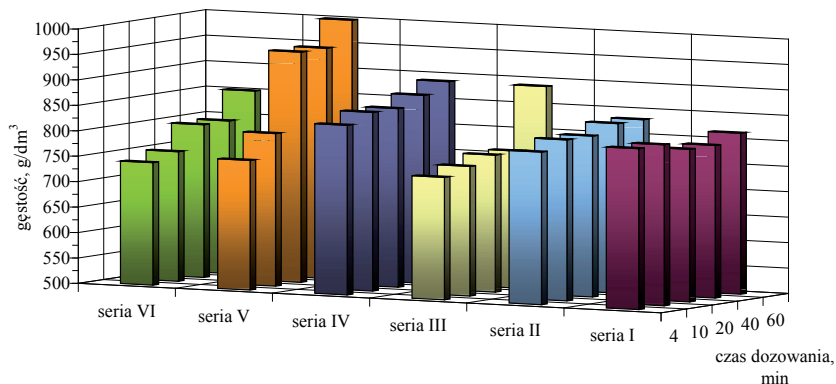
Najwyższe wartości gęstości nasypowej i utrząsowej uzyskano przy rozcieńczeniu ługu wodą w stosunku 2:1. Wartości gęstości nasypowej dla tej serii pomiarowej mieszczą się w zakresie 691 – 774 g/dm³, natomiast gęstości utrząsowej w zakresie 800 – 949 g/dm³.

Przy rozcieńczeniu ługu pofiltracyjnego wodą w stosunku 3:1 otrzymano węgiel wapnia o najniższej gęstości nasypowej (596 – 741 g/dm³).

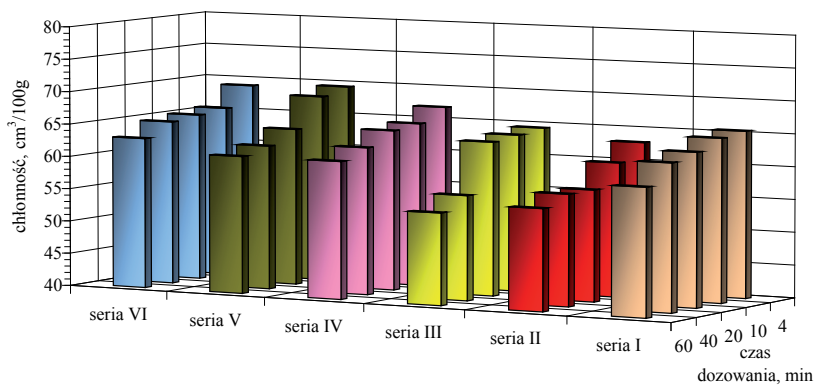
Również w przypadku zastosowania do procesu precypitacji rozcieńczonego płynu DS dla każdej serii pomiarowej, im dłuższy jest czas dozowania reagentów tym wyższe wartości gęstości nasypowej i utrząsowej strącanej kredy. Ze wzrostem gęstości nasypowej otrzymanych prób maleją wartości chłonności wszystkich zastosowanych mediów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że rozcieńczenie płynu DS ma wpływ na właściwości otrzymanego węgla wapnia. Wyższe wartości gęstości nasypowej uzyskano przy mniejszym rozcieńczeniu płynu DS (4:1). Wartości gęstości nasypowej dla tej serii pomiarowej mieszczą się w zakresie 598 – 810 g/dm³.

Wyniki badań procesu precypitacji węgla wapnia z rozcieńczonych płynów przemysłowych w temperaturze 313K przedstawiono na rysunkach 6 – 9 zestawiając dane w odpowiednich seriach badawczych:

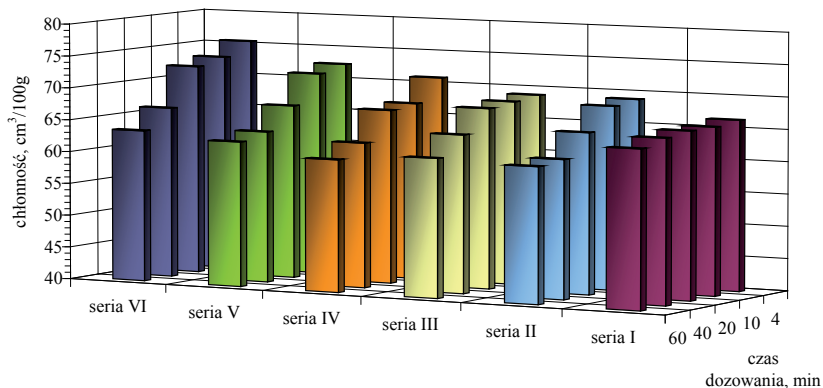
- **seria I:** roztwory stężone
- **seria II:** DS : H₂O 2:1
- **seria III:** DS : H₂O 4:1
- **seria IV:** ług pofiltracyjny : H₂O 1:1
- **seria V:** ług pofiltracyjny : H₂O 2:1
- **seria VI:** ług pofiltracyjny : H₂O 3:1



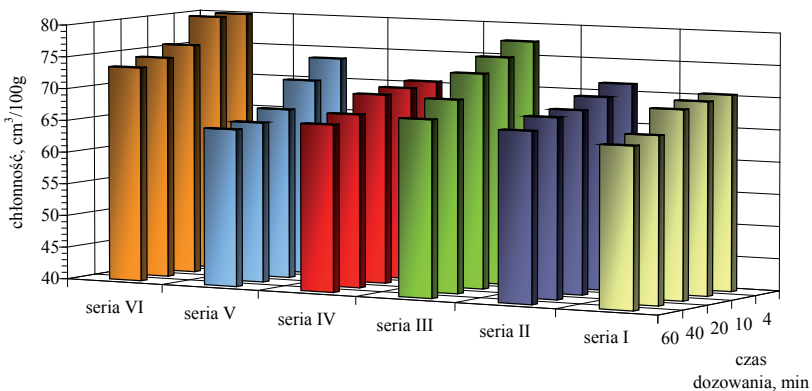
Rysunek 6. Wartości gęstości nasypowej węglanu wapnia otrzymanego z roztworów rozcieńczonych w temperaturze 313K.



Rysunek 7. Chłonność wody próbek węglanu wapnia otrzymanego z roztworów rozcieńczonych w temperaturze 313K.



Rysunek 8. Chłonność oleju parafinowego próbek węgla wapnia otrzymanego z roztworów rozcieńczonych w temperaturze 313K.



Rysunek 9. Chłonność ftalanu dibutyli próbek węgla wapnia otrzymanego z roztworów rozcieńczonych w temperaturze 313K.

Stwierdzono, że wpływ szybkości dozowania substratów na wartości ciężaru nasypowego i utrząsowego otrzymanego produktu oraz na jego właściwości hydrofilowo-hydrofobowe jest analogiczny w każdej z badanych temperatur [15, 18]. Wraz z wydłużaniem czasu dozowania ługu filtracyjnego do płynu DS

wzrastają wartości zarówno gęstości nasypowej jak i utrząsowej. Jednocześnie wielkości chłonności wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyłu zmieniają się odwrotnie proporcjonalnie.

Zastosowanie rozcieńczonych płynów przemysłowych w temperaturze 293K pozwala na otrzymanie węglanu wapnia charakteryzującego się niskimi wartościami gęstości utrząsowej, które nie przekraczają 1000 g/dm³.

Wzrost temperatury procesu precypitacji do 303K [18] i powyżej powoduje otrzymywanie kredy strącanej o wyższych wartościach gęstości nasypowej, które rosną proporcjonalnie ze wzrostem temperatury.

3.3. OTRZYMYWANIE KREDY STRĄCANEJ W OBECNOŚCI SZCZEPIONKI KRystalicznej

Badania nad wpływem koncentracji fazy stałej w zawiesinie reakcyjnej prowadzono w zakresie temperatur 293 – 323K [16]. W procesie wykorzystano roztwory stężone, które dozowano w stosunku stechiometrycznym, szybkość dozowania zmieniała się w zakresie 350 – 23 cm³/min, a szybkość mieszania reagentów wynosiła 500 obr/min.

Ług pofiltracyjny oraz płyn podestylacyjny umieszczano w górnych zbiornikach zasilających. Do reaktora dolnego wprowadzano 250 cm³ zawiesiny kryształów CaCO₃. Jako szczepionkę krystaliczną stosowano macierzystą zawiesinę pokryształacyjną kryształów węglanu wapnia. Koncentracja kryształów węglanu wapnia w zawiesinie wynosiła ok. 30 g CaCO₃/250 cm³.

Z analizy otrzymanych danych wynika, że w każdej z badanych temperatur wraz z wydłużaniem czasu dozowania ługu pofiltracyjnego do płynu DS wzrastają wartości zarówno gęstości nasypowej jak i utrząsowej. Wartości gęstości nasypowej otrzymanej kredy w badanym zakresie temperatur mieszczą się w zakresie 690 – 1052 g/dm³, natomiast gęstości utrząsowej w zakresie 851–1379 g/dm³.

Zależności pomiędzy gęstością nasypową i utrząsową otrzymanych prób węglanu wapnia, a zmianami w wartościach chłonności wody, oleju oraz ftalanu są odwrotnie proporcjonalne. W każdej z badanych temperatur wraz ze wzrostem czasu dozowania ługu maleją wartości chłonności wszystkich oznaczanych mediów. Wartości chłonności wody – H_w mieszczą się w zakresie 90.0 – 47.5 cm³/100g, oleju parafinowego – H_o w zakresie 97.0 – 53.5 cm³/100g, natomiast ftalanu dibutyłu – H_f w zakresie 92.0 – 54.0 cm³/100g.

Wykorzystanie zjawiska szczepienia umożliwiło uzyskanie strącanej kredy o dużym ciężarze utrząsowym, w całym badanym zakresie temperatury. Szczególnie wysoka gęstość utrząsowa charakteryzuje węglan wapnia otrzymany w temperaturze 323K (976 – 1379 g/dm³). Ma to istotne znaczenie

z punktu widzenia przemysłowej produkcji kredy farmaceutycznej, opartej na wykorzystaniu odpadowego płynu podestylacyjnego. Roztwór ten na wyjściu z destylera ma temperaturę około 373K i w przypadku strącania węglanu wapnia w temperaturze 323K nie wymagałby intensywnego chłodzenia przed zmieszaniem z ługiem pofiltracyjnym lub roztworem wodorowęglanu sodu o temperaturze około 293K.

3.4. OTRZYMYWANIE WĘGLANU WAPNIA W OBECNOŚCI ŚRODKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH

Otrzymano strącany węglan wapnia z płynu podestylacyjnego DS i ługu pofiltracyjnego w obecności dwóch anionowych środków powierzchniowo czynnych: Rosulfanu L i Sulforokanolu L225/1 oraz surfaktanta niejonowego Rokafenolu N3 [17, 19]. Substancje pozyskane zostały z PCC Rokita SA w Brzegu Dolnym.

Surfaktanty wprowadzono do mieszaniny reakcyjnej (do reaktora dolnego) w ilościach: 0.1; 0.5; 1.0 oraz 1.5 części wagowych, liczonych w odniesieniu do 100 g otrzymanego produktu.

Z analizy otrzymanych danych [17, 19] wynika, że w przypadku obu użytych w eksperymencie anionowych środków powierzchniowo czynnych, zarówno gęstość nasypowa jak i utrząsowa rosną za wzrostem temperatury, dla ustalonej ilości odpowiedniego surfaktanta. Jednocześnie widać, że w każdej badanej temperaturze wartości D_n oraz D_u rosną w miarę zwiększania ilości surfaktanta w mieszaninie reakcyjnej. Zmniejszenie szybkości dozowania ługu pofiltracyjnego do płynu DS z 350 do 23 cm^3/min , a więc wydłużenie czasu procesu precypitacji powoduje znaczący wzrost wartości zarówno gęstości nasypowej jak i utrząsowej uzyskiwanej kredy, bez względu na rodzaj zastosowanego surfaktanta.

Wartości gęstości nasypowej węglanu wapnia otrzymanego w obecności Sulforokanolu L225/1 w badanym zakresie temperatur, czasu dozowania reagentów i ilości surfaktanta mieszczą się w szerokim zakresie 417 – 930 g/dm^3 , natomiast gęstości utrząsowej w zakresie 741 – 1143 g/dm^3 .

Jeszcze większy wpływ na zmiany gęstości nasypowej i utrząsowej węglanu wapnia wywiera obecność Rosulfanu L w środowisku reakcji. W zakresie zmiennych parametrów zastosowanych podczas realizacji projektu wartości gęstości nasypowej CaCO_3 otrzymanego w obecności tego surfaktanta mieszczą się w zakresie 444 – 1215 g/dm^3 , natomiast gęstości utrząsowej w zakresie 814 – 1334 g/dm^3 .

4. PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych badań jednoznacznie wynika, że parametry, które w największym stopniu wpływają na zmianę właściwości kredy strącanej to temperatura i szybkość dozowania substratów do mieszaniny reakcyjnej, a więc czas prowadzenia procesu precypitacji. Wraz ze wzrostem temperatury strącania ciężar nasypowy i utrząsowy produktu znacznie wzrasta, przy ustalonych pozostałych parametrach procesu precypitacji. Węglan wapnia o niskim ciężarze utrząsowym (poniżej 1000 g/dm^3) można otrzymać w temperaturze 293K, niezależnie od rozcieńczenia substratów, czy wprowadzenia substancji trzecich do mieszaniny reakcyjnej. Otrzymanie kredy strącanej o ciężarze utrząsowym wyższym niż 1000 g/dm^3 gwarantuje prowadzenie procesu precypitacji w temperaturze 303K i wyższej.

Stwierdzono, że dla ustalonych warunków temperaturowo-hydrodynamicznych wraz z wydłużaniem czasu strącania (ze zmniejszającą się intensywnością dozowania ługu pofiltracyjnego do reaktora) wzrastają wartości gęstości nasypowej i utrząsowej otrzymanego węglanu wapnia.

Jednocześnie w każdej serii pomiarowej właściwości hydrofilowo-hydrofobowe węglanu wapnia, scharakteryzowane poprzez wartość chłonności wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyli zmieniają się odwrotnie proporcjonalnie do zmian ciężaru nasypowego i utrząsowego próby. Wraz ze wzrostem ciężaru nasypowego i utrząsowego CaCO_3 maleje chłonność wody, oleju parafinowego oraz ftalanu dibutyli.

Zasadniczy wpływ na właściwości fizykochemiczne otrzymywanej kredy strącanej ma stężenie jonów wapnia i jonów węglanowych w płynach wyjściowych. Można stwierdzić, że im większe rozcieńczenie ługu pofiltracyjnego i płynu podestylacyjnego, tym mniejszy ciężar utrząsowy otrzymanego produktu.

Wprowadzenie do środowiska reakcyjnego zawiesiny kryształów CaCO_3 , jak również zastosowanie anionowych i niejonowych środków powierzchniowo czynnych powoduje otrzymanie produktu o zdecydowanie wyższym ciężarze nasypowym i utrząsowym.

Węglan wapnia otrzymany z płynów odpadowych przemysłu sodowego charakteryzuje się wysoką czystością przekraczającą 98%. Zanieczyszczenia produktu stanowią: Al_2O_3 (0.28-0.34%), SO_3 (0.39-1.19%), Fe_2O_3 (0.09-0.13%). Stwierdzono, że wprowadzenie do środowiska reakcji substancji powierzchniowo czynnych nie powoduje wzrostu ilości zanieczyszczeń w produkcie finalnym.

W zdecydowanej większości prób otrzymano węglan wapnia w dwóch odmianach polimorficznych: kalcytu i waterytu. Nie stwierdzono obecności aragonitowej odmiany CaCO_3 . We wszystkich próbach dominujący jest

ilościowy udział odmiany kalcytowej, co związane jest z jej trwałością. Większą ilość kalcytu można zauważyć dla prób CaCO_3 o długich czasach dozowania substratów oraz w wyższych temperaturach precypitacji. Wateryt występuje w większych ilościach w próbach o krótkim czasie strącania.

Analiza płynu pofiltracyjnego pozostałego po odsączeniu kryształów węglanu wapnia strącanego z roztworów stężonych wykazała, że gęstość tego roztworu mieści się w zakresie $1.065 - 1.087 \text{ g/cm}^3$, stężenie jonów wapnia nie przekracza w żadnym przypadku wartości 5.35 mmol/dm^3 , natomiast stężenie jonów węglanowych jest mniejsze niż 0.0504 mol/dm^3 . Odnosząc te wartości do odpowiednich stężeń w roztworach wyjściowych można stwierdzić, że wydajność procesu strącania węglanu wapnia z płynów odpadowych przemysłu sodowego jest wysoka i przekracza 93%.

W zależności od założonych parametrów procesu strącania węglanu wapnia otrzymywano produkt o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych. Wartości gęstości nasypowej otrzymanej kredy strącanej wahają się w granicach $417 - 1215 \text{ g/dm}^3$, natomiast gęstości utrząsowej $625 - 1429 \text{ g/dm}^3$. Bardzo szeroki zakres zmienności omawianych wielkości umożliwia dobranie odpowiednich parametrów procesu precypitacji w zależności od oczekiwanych właściwości kredy i jej przeznaczenia. Sterując odpowiednimi parametrami procesowymi można otrzymać strącany węglan wapnia o określonych właściwościach fizykochemicznych.

Jak zaznaczono wcześniej szczególnie wysoka gęstość utrząsowa charakteryzuje węglan wapnia otrzymany w temperaturze 323K (sięga wartości 1429 g/dm^3). Może to mieć istotne znaczenie w przypadku przemysłowej produkcji kredy farmaceutycznej, opartej na wykorzystaniu odpadowego płynu podestylacyjnego. Temperatura roztworu na wyjściu z destylera wynosi około 373K i w wypadku strącania węglanu wapnia w temperaturze 323K nie wymagałby on intensywnego chłodzenia przed zmieszaniem z ługiem pofiltracyjnym lub roztworem wodorowęglanu sodu o temperaturze około 293K.

Zaprezentowane badania wykazały w sposób jednoznaczny możliwość zagospodarowania odpadowego płynu podestylacyjnego DS i ługu pofiltracyjnego do:

- otrzymywania węglanu wapnia na potrzeby różnych branż przemysłu chemicznego
- otrzymywania NH_4Cl i NaCl z ługu pofiltracyjnego po oddzieleniu osadu CaCO_3 .

Płyn podestylacyjny może być dobrym reagentem, zwłaszcza w procesie otrzymywania CaCO_3 na potrzeby farmacji, należy jednak uprzednio zmniejszyć w nim zawartość jonów siarczanowych do ok. 0.2 g/dm^3 . W przypadku innych

branż przemysłu chemicznego zawartość jonów SO_4^{2-} w gotowym produkcie nie jest tak rygorystycznie przestrzegana i zwykle odpowiada wymaganiom podanym w odpowiednich normach.

LITERATURA

1. Niederliński A., Bukowski A., Koneczny H. *Soda i produkty towarzyszące*. WNT, Warszawa 1978.
2. Urząd Rady Ministrów. Polityka ekologiczna Państwa na lata 2003 – 2006, z uwzględnieniem prognozy na lata 2006 – 2010. Warszawa 2002.
3. Szokin I.N., Kraszeninnikow S.A. *Technologia sody*. Chemia, Moskwa 1975.
4. OCI Soda Ash Markets and Applications. Materiały informacyjne korporacji OCI. Shelton, USA 2003.
5. Trypuć M., Buczkowski R., Torski Z. *Bezodpadowe metody produkcji sody*. Materiały X Sympozjum „CHEMTECH”, Sobótka, 1993.
6. Sposób wytwarzania węgla wapnia, zwłaszcza dla potrzeb farmacji – UP – Nr 158 809 (UMK).
7. Sposób wytwarzania technicznego węgla wapnia – UP – Nr 158 672 (UMK).
8. Sposób wytwarzania węgla wapnia o dużym ciężarze utrząsowym – UP – Nr 158 673 (UMK).
9. Zgł. Pat. P 388347 (22.06.2009) „Skojarzony sposób otrzymywania węgla wapnia i chlorku amonu w metodzie Solvay'a otrzymywania węgla sodu”
10. Trypuć M., Buczkowski R. Badania nad otrzymywaniem węgla wapieniowego z płynu podestylacyjnego i wodnego roztworu wodorowęglanu sodowego. *Przem. Chem.*, 3, 131, 1990.
11. Trypuć M., Buczkowski R. The effect of solution grafting on the precipitation kinetics and physico-chemical properties of calcium carbonate. *Pol. J. Appl. Chem.*, 3-4, 193, 1991.
12. Trypuć M., Kielkowska U., Torski Z. Badania nad otrzymywaniem węgla wapnia z płynów odpadowych przemysłu sodowego. *Prace naukowe IChN*, Gliwice 1995.
13. Söhnel O., Mullin J.W. Precipitation of calcium carbonate. *J. Crystal Growth*, 59, 239, 1982.
14. Białowicz K., Trypuć M., Kielkowska U. (2010). Strącanie węgla wapnia z płynu podestylacyjnego i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay'a w temperaturze 293K. Cz. 1. Wykorzystanie roztworów

- stężonych. *Przemysł Chemiczny*, 89/1, 72 – 76.
15. Białowicz K. (2010). Otrzymywanie węglań wapnia z płynu podestylacyjnego i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay'a w temperaturze 293K. Cz. 2. Wykorzystanie roztworów rozcieńczonych. *Przemysł Chemiczny*, 89/1, 77 – 80.
 16. Trypuć M., Białowicz K. (2010). Strącanie węglań wapnia z płynu podestylacyjnego i ługu pofiltracyjnego pochodzących z metody Solvay'a w obecności szczepionki. *Przemysł Chemiczny*, 89/10, 1357 – 1360.
 17. Białowicz K., Trypuć M. (2011). Wpływ Rosulfanu L i Sulforokanolu L225/1 na właściwości strącanego węglań wapnia. *Przemysł Chemiczny*, 90/1, 2011, 148 – 152.
 18. Trypuć M., Białowicz K. (2011). CaCO₃ production using liquid waste from Solvay method. *Journal of Cleaner Production*, 19, 751 – 756.
 19. Białowicz K., Trypuć M. (2011). Wpływ warunków strącania na właściwości CaCO₃ otrzymanego z płynu podestylacyjnego i ługu pofiltracyjnego z metody Solvay'a w temperaturze 313 K. *Przemysł Chemiczny*, 90/8, 1604 – 1607.

Rozdział 11

PROCESY HYDROMETALURGICZNE I SEPARACYJNE W TECHNOLOGII ODZYSKU SKŁADNIKÓW ZUŻYTEGO KATALIZATORA WANADOWEGO

Krzysztof Mazurek, Katarzyna Białowicz

Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7,
87-100 Toruń

Przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem różnych procesów hydrometalurgicznych i separacyjnych do odzysku składników fazy aktywnej ze zużytych katalizatorów.

1. WSTĘP

Zmiany klimatu, degradacja środowiska naturalnego, rosnące ilości odpadów komunalnych i przemysłowych sprawiają, iż ochrona środowiska naturalnego stała się podstawowym wyzwaniem bieżącego stulecia. Głównym priorytetem krajów uprzemysłowionych stał się zrównoważony rozwój gospodarczy, uwzględniający dodatkowo potrzeby ochrony środowiska naturalnego i stosujący proekologiczne i prośrodowiskowe technologie. Konieczne stało się stosowanie recyklingu, a więc wykorzystanie półproduktów, produktów ubocznych, surowców wtórnych i odpadowych, w tym również i odpadów niebezpiecznych. Odpady przemysłowych są obecnie traktowane jako substancje nadające się do ponownego wykorzystania i źródło cennych surowców. Przetwarzając surowce odpadowe ogranicza się wykorzystanie surowców naturalnych, co przyczynia się do ochrony ich zasobów. Odzyskiwanie i przetwarzanie jednocześnie pozwala na redukcję ilości odpadów.

Jednym z odpadów możliwych do zastosowania w procesie recyklingu jest

zdezaktywowany katalizator wanadowy. Głównymi składnikami zużytych mas kontaktowych są związki wanadu i potasu oraz siarczany niezależnie od typu instalacji, w której katalizatory pracowały. Natomiast obecność pozostałych zanieczyszczeń jest zależna od typu instalacji. Katalizatory pochodzące z instalacji typu siarkowego zanieczyszczone są wyłącznie związkami żelaza. Natomiast wycofane z dalszej eksploatacji z fabryk przerabiających gaz po wyprażeniu rud miedzi zawierają pewne ilości miedzi, cynku, arsenu i ołowiu. Katalizatory pochodzące z fabryk przerabiających gaz procesowy pochodzący z hut cynku i ołowiu zawierają w większej ilości cynk i ołów, w mniejszej ilości miedź i pozostałe metale.

Obecność wolnego SO_3 , siarczanów i wilgoci powoduje, że odczyn odcieku jest kwaśny i jego pH może wynosić około 1-2. Tak więc składowane katalizatory mogą być źródłem zagrożenia ekologicznego. Zagrożenie to wynika głównie z możliwości przedostania się do gleb i wód szkodliwych związków chemicznych znajdujących się w katalizatorach. Kwasowość odcieku może systematycznie wzrastać co spowoduje wzrost mobilności zawartych w odpadzie zanieczyszczeń.

Utylizacja zużytego katalizatora stanowi obecnie jeden z ważniejszych problemów wielu zakładów produkujących H_2SO_4 metodą kontaktową. Problem ten wynika nie tylko ze względów ekologicznych ale również i ekonomicznych. Szacuje się, że ilość tego typu nagromadzonych odpadów wynosi ponad 3 tys. Mg, a ilość odpadów powstających na około 100÷250 Mg/rok. Wielkość odpadów oraz złożoność ich struktury i składu chemicznego uzasadniają konieczność podjęcia badań nad kompleksowym rozwiązaniem tego problemu i jest zgodna z ustawą Prawo Ochrony Środowiska oraz wymogami w zakresie oceny skutków oddziaływania działalności na środowisko wynikającymi z dyrektywy UE 67/11/CE. Dodatkowym uzasadnieniem podjęcia tych badań jest cena rynkowa V_2O_5 oraz wzrastające zapotrzebowanie na związki wanadu związane z coraz to większym zainteresowaniem wanadowymi ogniwami redox, alternatywnymi źródłami energii elektrycznej.

2. ŁUGOWANIE KWASEM

Ługowania odpadów przemysłowych kwasem jest powszechnie stosowane do procesu odzyskiwania metali z odpadów stałych. Znacząca część wanadu rozpuszcza się w kwasie przy jednoczesnej niewielkiej rozpuszczalności krzemionki. Do wymywania składników zużytego katalizatora mogą być wykorzystywane kwasy nieorganiczne takie jak: siarkowy(VI), solny i azotowy(V) oraz kwasy organiczne, takie jak szczawiowy i cytrynowy.

2.1. ŁUGOWANIE KWASEM SIARKOWYM(VI)

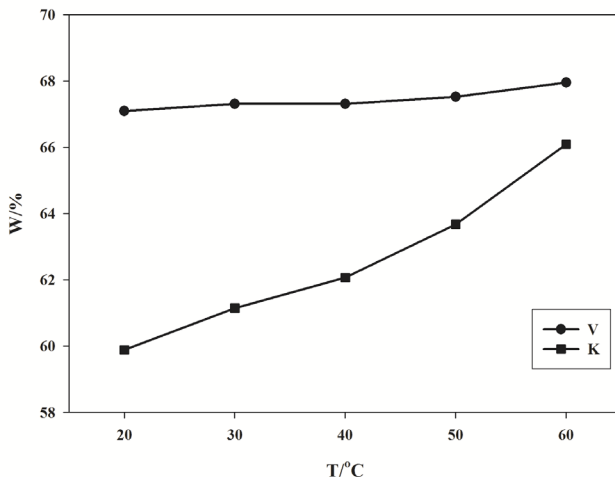
Kwas siarkowy (również odpadowy) może być wykorzystywany do wydzielania składników fazy aktywnej katalizatora (związków wanadu i potasu) zarówno ze zużytego katalizatora wanadowego jak i odpadowej bezkształtnej masy powstałej w trakcie cyklicznego przesiewania katalizatora.

Optymalnymi parametrami ługowania są [1]:

- czas – min. 1 h,
- temperatura – min. 20°C,
- stężenie kwasu – 5% wag.,
- rozmiar ziaren katalizatora – poniżej 250 μm ,
- stosunek S/L ($\text{g}:\text{cm}^3$) – powyżej 1:10.

Takie parametry ługowania pozwalają na wyługowanie około 90% zawartych w katalizatorze związków wanadu i 75% związków potasu [1].

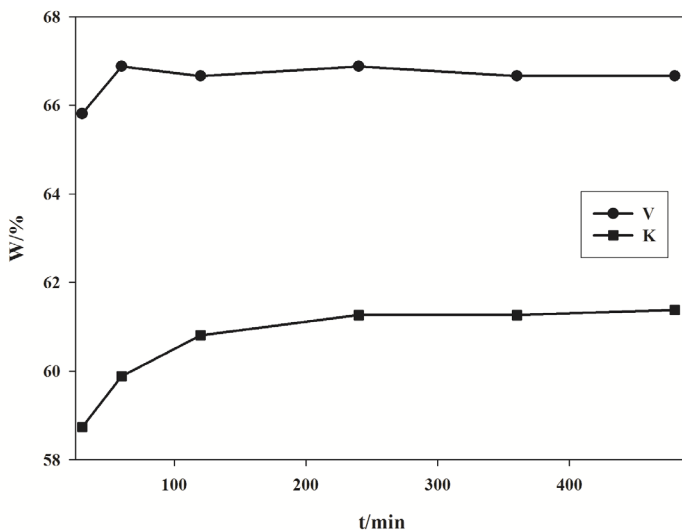
Temperatura procesu ługowania ma niewielki wpływ na stopień wyługowania związków wanadu [1]. Podwyższenie temperatury z 20 do 60°C powoduje wzrost stężenia tlenku wanadu(V) w roztworze po ługowaniu jedynie o 0.04 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. W przypadku związków potasu obserwuje się liniowy wzrost stężenia rozpatrywanego pierwiastka wraz ze wzrostem temperatury. Podwyższenie temperatury procesu ługowania z 20 do 60°C powoduje wzrost stężenia tlenku potasu w roztworze z wartości 5.21 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ do wartości 5.75 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Wzrost wydajności procesu ługowania związków potasu wynosi zatem w przybliżeniu 7%.



Rysunek 1. Wpływ temperatury na wydajność procesu ługowania związków wanadu i potasu ze zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI).

Stan równowagi w przypadku związków wanadu ustala się po 1 godzinie ługowania katalizatora [1]. Widoczny wzrost stężenia występuje jedynie w przypadku zwiększenia interwału czasowego ługowania z 0.5 do 1 h. Dalsze wydłużenie czasu ługowania nie wpływa znacząco na zmianę stężenia tlenu wanadu(V) w roztworach po ługowaniu. Wanad występuje w katalizatorach na różnym stopniu utlenienia (+5, +4), część w postaci niestechiometrycznego tlenu o ogólnym wzorze V_nO_{2n-1} , gdzie $3 < n < 8$, część w postaci siarczanów wanadowo-potasowych i żelazo-wanadowo-potasowych. Zapewne część z tych form jest lepiej i szybciej rozpuszczalna a część trudno rozpuszczalna.

Wydłużenie czasu ługowania do 8 godzin powoduje wzrost wydajności procesu względem K_2O o niecałe 4% w stosunku do wartości uzyskanej dla czasu 0.5 h.



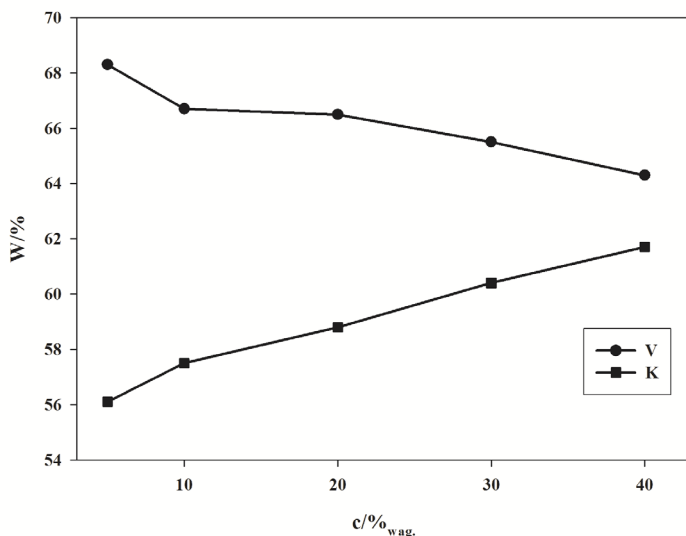
Rysunek 2. Wpływ czasu ługowania na stopień odzysku związków wanadu i potasu ze zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI).

Wzrost stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze ługującym powoduje zmniejszenie wydajności procesu wyługowania związków wanadu [1]. Spadek wydajności wynosi 4% przy zwiększeniu stężenia kwasu w roztworze z 5 do 40%. Natomiast analogiczny wzrost stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze ługującym powoduje wyższy stopień wyługowania K_2O o ponad 5%.

Wydajność procesu w stosunku do związków wanadu zwiększa się znacząco

wraz ze zmniejszeniem wielkości ziaren katalizatora [1]. Najniższą wydajność wylugowania wanadu otrzymano dla największej badanej frakcji cząstek (355 – 500 μm). Zmniejszenie wielkości cząstek do 180-250 μm powoduje znaczny wzrost wylugowania wanadu. Dalsze zmniejszenie wielkości ziaren nie prowadzi do znacznego wzrostu wydajności procesu. Badania struktury i tekstury zużytego katalizatora wykazały występowanie licznych spieków, które utrudniają dostęp czynnika ługującego do składników katalizatora. Rozdrobnienie katalizatora poniżej 250 μm całkowicie eliminuje tą przyczynę.

Dla związków obu rozpatrywanych pierwiastków obserwuje się wzrost uzyskiwanych wydajności procesu ługowania wraz ze wzrostem stosunku S/L [1].



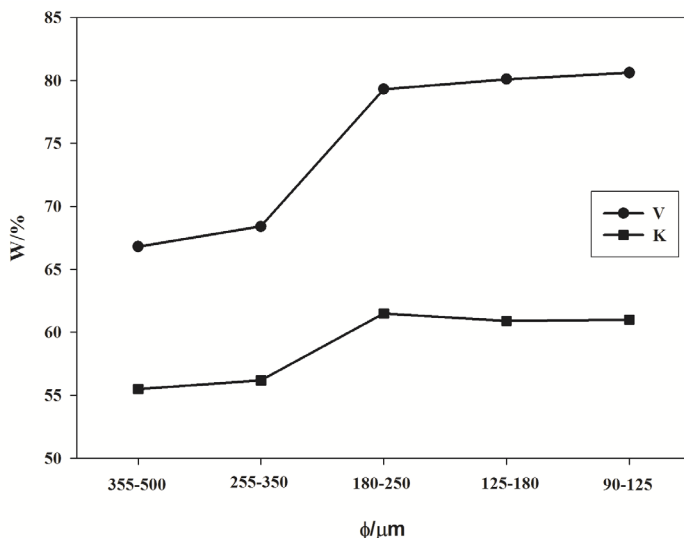
Rysunek 3. Wpływ stężenia kwasu siarkowego(VI) w roztworze ługującym na stopień odzysku związków wanadu i potasu ze zużytego katalizatora wanadowego.

W przypadku ługowania zużytego katalizatora wanadowego pochodzącego z instalacji typu siarkowego obok związków wanadu i potasu współługuje się ponad 30% zawartych w katalizatorze związków żelaza [1]. Związki te muszą zostać usunięte z roztworu przed możliwością wykorzystania go do produkcji świeżej masy lub przed procesem wydzielania poszczególnych składników fazy aktywnej. Najprostszym sposobem wydaje się być zmiana pH roztworu do silnie

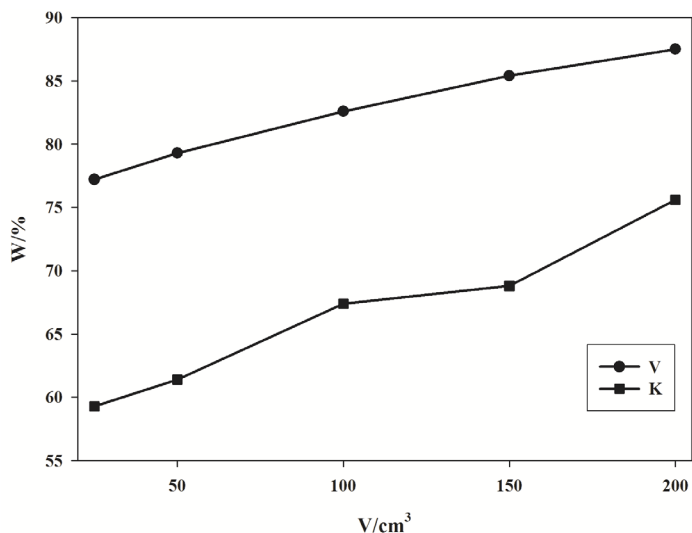
alkalicznego i wytrącenie tlenków żelaza [2].

Zmiany pH można dokonać za pomocą roztworu wodorotlenku potasu, a więc pierwiastka wchodzącego w skład fazy aktywnej. W trakcie badań niezbędne okazało się również stosowanie utleniacza w postaci nadtlenu wodoru, którego obecność powoduje zmniejszenie strat związków wanadu w wyniku procesu zmiany pH roztworu. Dodatkowo taki roztwór, po korekcie składu, może być wykorzystany bezpośrednio do produkcji świeżej masy katalizatora metodą mokrą, bowiem zawiera wyłącznie związki wanadu i potasu.

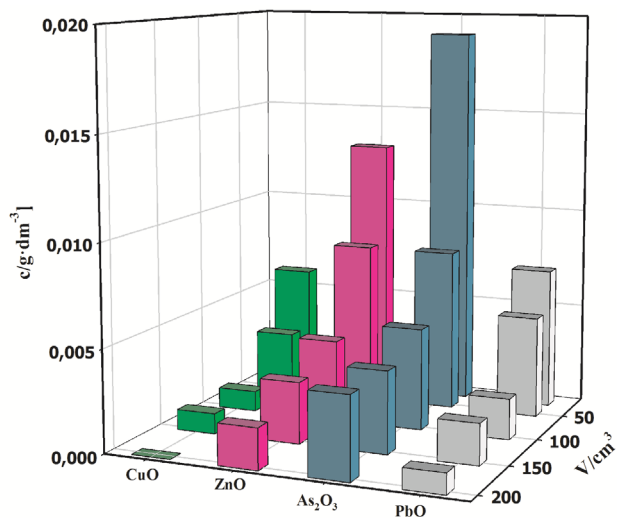
W przypadku ługowania katalizatora pochodzącego z instalacji typu metalurgicznego roztwór po ługowaniu może być dodatkowo zanieczyszczony związkami miedzi, cynku, ołowiu i arsenu [3]. Jednak koncentracja tych jonów w roztworze wynosi od kilku do kilkunastu ppm i w żaden sposób nie ogranicza możliwości wykorzystania roztworu do dalszej obróbki.



Rysunek 4. Wpływ rozdrobnienia zużytego katalizatora na stopień odzysku związków wanadu i potasu za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI).



Rysunek 5. Wpływ objętości czynnika lęgającego na stopień odzysku związków wanadu i potasu za pomocą roztworu kwasu siarkowego(VI).

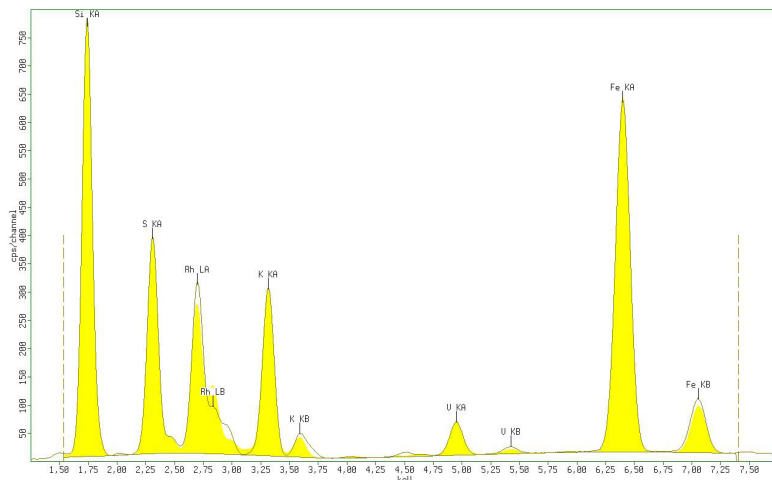


Rysunek 6. Wpływ objętości roztworu kwasu siarkowego(VI) użytej do procesu lęgania na stopień zanieczyszczenia roztworu po lęganiu zużytego katalizatora wanadowego pochodzącego z instalacji typu metalurgicznego [3].

Pomimo tego, że w wyniku procesu ługowania do roztworu przechodzi znaczna część zawartych w zużytym katalizatorze związków żelaza, ich zawartość w pozostałości po ługowaniu jest nadal dość znaczna. Dlatego aby zapewnić dobrą jakość katalizatora krzemionka odzyskana w ten sposób nie może być wykorzystana do produkcji świeżej masy katalizatora i musi być poddana dodatkowym operacjom zmniejszającym zawartość związków żelaza w niej do poziomu poniżej 0.5%.

3. ŁUGOWANIE ALKALICZNE

Ługowanie zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworów alkaliów może być stosowane do selektywnego wylugowania związków wanadu. Do roztworu w wyniku ługowania mogą również przechodzić związki glinu zawarte w zużytym katalizatorze, jednak w fazie stałej po ługowaniu pozostaje prawie całkowita ilość związków żelaza w nim zawartych. Fakt ten w znaczącym stopniu ułatwia wydzielanie i oczyszczanie wanadu z roztworu po ługowaniu.



Rysunek 7. Widmo pozostałości po ługowaniu zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworu H_2SO_4 .

3.1. ŁUGOWANIE WODOROTLENKIEM SODU

Wraz ze wzrostem stężenia roztworu ługującego wzrasta stopień odzysku wanadu(V) ze zużytego katalizatora [4]. Znaczący wpływ stężenia widoczny

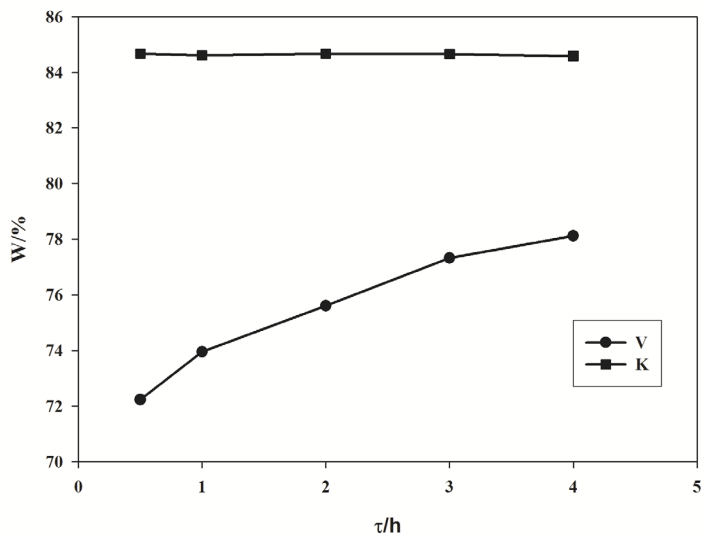
jest dla roztworów NaOH w przedziale stężeń od 5 do 15%. Dalsze zwiększenie stężenia NaOH powoduje jedynie nieznaczny wzrost wydajności. Dla czasu ługowania wynoszącego 4h, wzrost stężenia roztworu NaOH z 5% do 15%, powoduje wzrost stopnia wyługowania związków wanadu o ok. 6%.

Zbliżone zależności obserwuje się w przypadku odzyskiwania związków potasu ze zużytego katalizatora wanadowego roztworami NaOH, gdzie ze wzrostem stężenia czynnika ługującego wzrasta stopień odzysku. Najwyższy wzrost stopnia wyługowania związków potasu widoczny jest przy zmianie stężenia czynnika ługującego z 5 na 10% i wynosi ok. 10%.

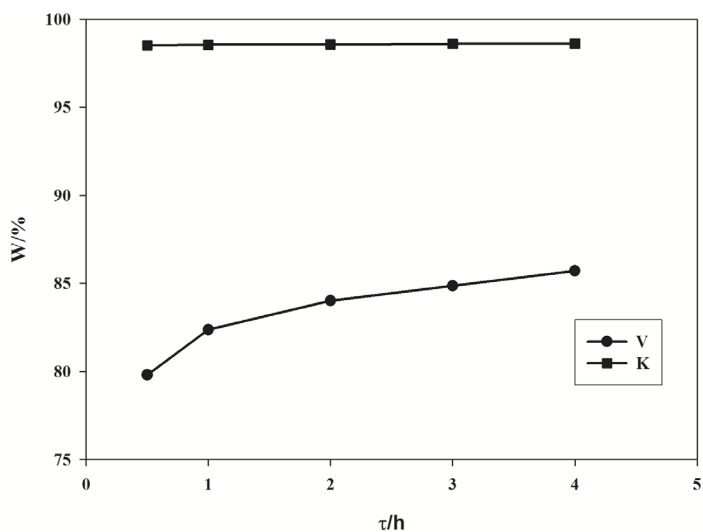
Czas kontaktu fazy stałej i ciekłej wpływa jedynie na stopień wyługowania wanadu(V) ze zużytego katalizatora wanadowego. Dla roztworów ługujących o stężeniach NaOH zawartych w przedziale 5 – 20% stopień wyługowania wanadu(V) wzrasta w miarę wydłużania czasu procesu ługowania z 0.5 do 4 h. Zmiany te wahają się w zakresie 5 – 6%.

Temperatura prowadzenia procesu ługowania zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworów NaOH ma istotny wpływ na stopień odzysku wanadu(V). Ze wzrostem temperatury rośnie wydajność procesu. Różnice w otrzymanych wartościach w zależności od temperatury wahają się w granicach $\pm 5,5\%$ dla 1h ekstrakcji oraz $\pm 6,5\%$ dla procesu prowadzonego w ciągu 4h. Najwyższy wzrost wartości stopnia wyługowania związków wanadu(V) obserwuje się dla zmiany temperatury z 20 na 30°C.

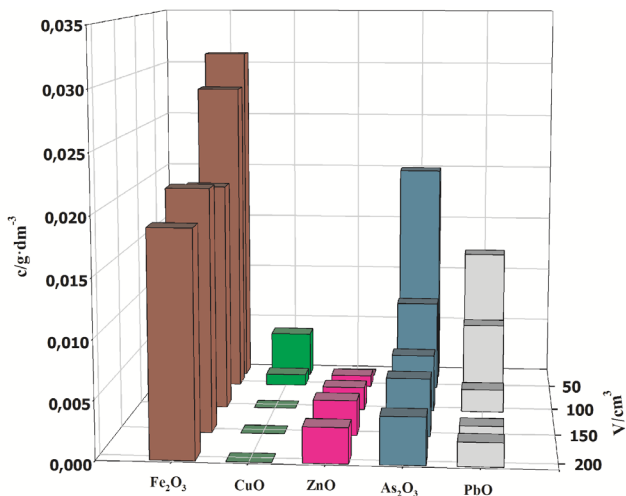
Roztwór po ługowaniu zużytego katalizatora za pomocą roztworu NaOH jest w niewielkim stopniu zanieczyszczony jonami innych metali, których związki znajdują się w odpadowej masie katalitycznej. Główne zanieczyszczenie stanowią związki żelaza, których poziom w roztworze może się wahać w granicach od kilku do kilkudziesięciu ppm. Ten poziom zanieczyszczenia będzie się utrzymywał niezależnie od źródła pochodzenia zużytego katalizatora. Natomiast w przypadku stosowania katalizatora pochodzącego z instalacji typu metalurgicznego roztwór jest dodatkowo zanieczyszczony związkami miedzi, cynku, arsenu i ołowiu, jednak ich stężenie nie powinno przekraczać w roztworze 10 ppm (dla stosunku S:L $\geq 1:10$) [5].



Rysunek 8. Wpływ czasu ługowania na stopień odzysku związków wanadu i potasu ze zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworu NaOH o stężeniu 5%_{wag.}

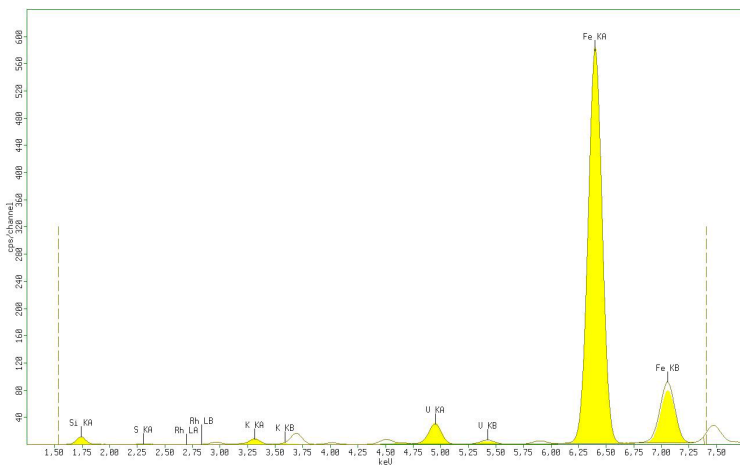


Rysunek 9. Wpływ czasu ługowania na stopień odzysku związków wanadu i potasu ze zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworu NaOH o stężeniu 20%_{wag.}



Rysunek 10. Wpływ objętości roztworu NaOH użytej do procesu ługowania na stopień zanieczyszczenia roztworu po ługowaniu zużytego katalizatora wanadowego [5].

Odzyskana w wyniku procesu ługowania zużytego katalizatora wanadowego roztworami NaOH krzemionka nie może być wykorzystana do produkcji nowego katalizatora. Zawiera ona bowiem duże ilości żelaza, których obecność wpływałoby negatywnie na parametry jakościowe świeżej masy katalitycznej.

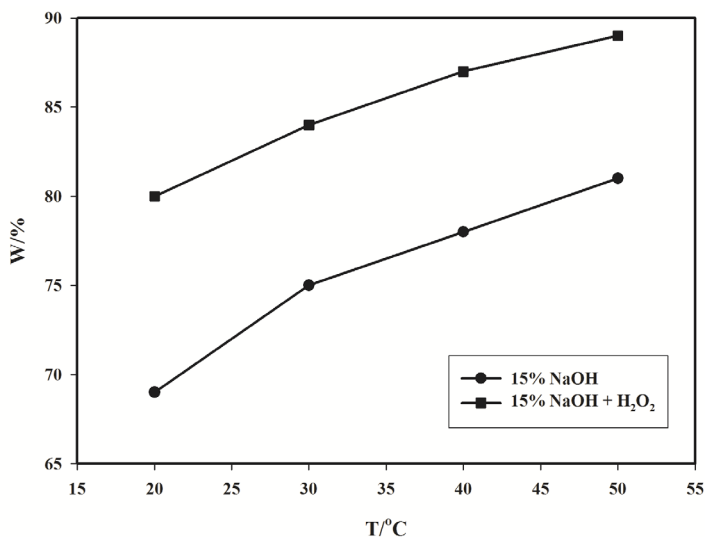


Rysunek 11. Widmo pozostałości po ługowaniu zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworu NaOH.

3.2. ŁUGOWANIE WODOROTLENKIEM SODU Z DODATKIEM H_2O_2

Wpływ dodatku czynnika utleniającego na stopień wylugowania związków wanadu(V) ze zużytego katalizatora wanadowego jest bardzo wyraźny [6].

Ługowanie związków wanadu roztworem NaOH z dodatkiem H_2O_2 daje rezultaty lepsze maksymalnie o ok. 8% w zależności od temperatury ekstrakcji. Najwyższy wzrost wartości stopnia odzysku wanadu(V) zaobserwowano w temperaturze 20°C prowadząc proces ługowania w czasie 1h z dodatkiem czynnika utleniającego [6].



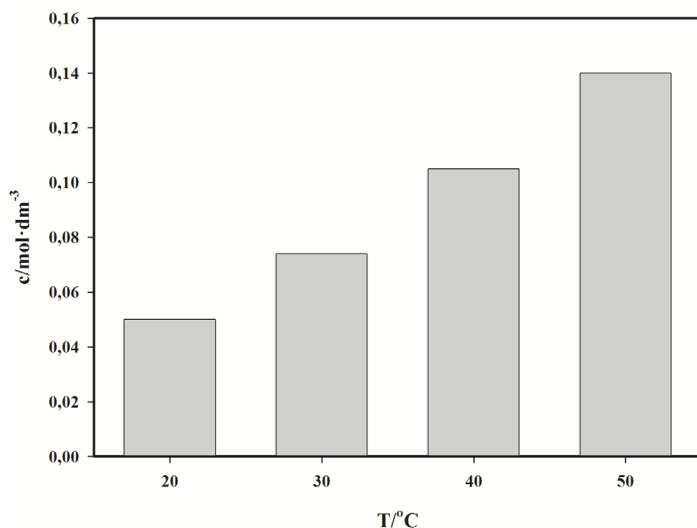
Rysunek 12. Wpływ dodatku czynnika utleniającego na stopień wylugowaniu związków wanadu ze zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworu NaOH.

4. PRECYPITACJA ZWIĄZKÓW WANADU

Precypitacja chemiczna jest najczęściej stosowanym i najprostszym sposobem odzyskiwania metali z roztworów po ługowaniu odpadów. Istnieje wiele możliwości przeprowadzenia tego procesu. Jednym z nich jest precypitacja siarczku wanadu – V_2S_5 . Proces ten może być stosowane w przypadku kwaśnego ługowania. Strącanie siarczku może odbywać się na drodze nasycania roztworu gazowym H_2S , bądź poprzez dodatek do roztworu wielosiarczku np. wapnia [7].

Drugą możliwość to precypitacja wanadu w postaci soli amonowej NH_4VO_3 , poprzez dodanie do roztworu siarczanu(VI) amonu, azotanu(V) amonu lub chlorku amonu [8]. Wanadan(V) amonu należy do jednych z najsłabiej

rozpuszczalnych soli wanadu(V). Jego rozpuszczalność w temperaturze 20°C wynosi 0.050 mol·dm⁻³ i stopniowo wzrasta wraz ze wzrostem temperatury [9]. Ze względów ekonomicznych najbardziej optymalne wydaje się zastosowanie do tego celu chlorku amonu. Niezbędne jest jednak zastosowanie jego nadmiaru, ponieważ powoduje on nie tylko przesunięcie równowagi reakcji w kierunku produktów, ale również działa wysalająco na wanadan(V) amonu na skutek występowania efektu wspólnego jonu. W Tabeli 1 przedstawiono porównanie rozpuszczalności wanadanu(V) amonu w wodzie oraz punktach eutonicznych układów trójskładnikowych NH₄VO₃ + NH₄Cl + H₂O (1) [10] i NH₄VO₃ + NH₄NO₃ + H₂O (2) [11].



Rysunek 13. Wpływ temperatury na rozpuszczalność wanadanu(V) amonu w wodzie.

Tabela 1. Wpływ soli amonowych na rozpuszczalność wanadanu(V) amonu w roztworach wodnych.

Temperatura/ °C	Rozpuszczalność NH ₄ VO ₃ / mol·1000gH ₂ O ⁻¹		
	H ₂ O	Punkt eutoniczny układu (1)	Punkt eutoniczny układu (2)
20	0.053	6.8·10 ⁻⁵	3.5·10 ⁻⁵
30	0.073	0.8·10 ⁻⁵	5.5·10 ⁻⁵
40	0.104	1.3·10 ⁻⁴	9.1·10 ⁻⁵
50	0.146	2.5·10 ⁻⁴	1.3·10 ⁻⁴

Związki wanadu równie łatwo można wydzielić z roztworu zakwaszając lub alkalizując roztwór, w zależności od przyjętej metody, do pH = 5 – 7. Pomiędzy pH 4 a 7 dominują formy oksypoliwanadanowe, jednocześnie w tym zakresie pH z roztworu wytrącają się trudnorozpuszczalne tlenki V_2O_5 i VO_2 . Znajduje to potwierdzenie w literaturze przedmiotu. Autorzy wielu prac określają zakres pH 5 – 7 jako optymalny do prowadzenia procesu precypitacji związków wanadu z roztworów kwaśnych lub zasadowych [8].

Dobre wyniki uzyskuje się również strącając wanad z roztworu w postaci $Ba_3(VO_4)_2$, który jest związkiem bardzo słabo rozpuszczalnym w roztworach wodnych. Stosując stechiometryczne ilości wodorotlenku baru i stosunkowo krótki czas reakcji uzyskuje się wydajności rzędu 90% [7].

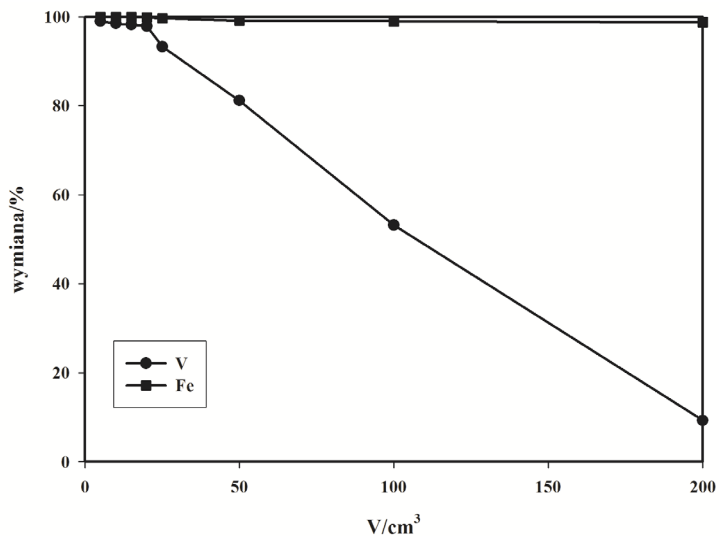
5. ZASTOSOWANIE WYMIANY JONOWEJ DO SEPARACJI ZWIĄZKÓW WANADU

Wymiana jonowa jest dobrze znaną technologią do oczyszczania i separacji metali. Jest ona procesem wymiennej adsorpcji, w której jony związane ze stałym adsorbentem, wymieniane są na jony z roztworu. Zjawisko wymiany jonowej występuje w niektórych naturalnych ciałach stałych, takich jak uwodnione glinokrzemiany litowców, dolomity, ligniny, torf, węgiel brunatny. Zdolność wymiany jonów posiadają także różnorodne substancje jonowymienne zwane jonitami, otrzymywane na drodze syntezy chemicznej.

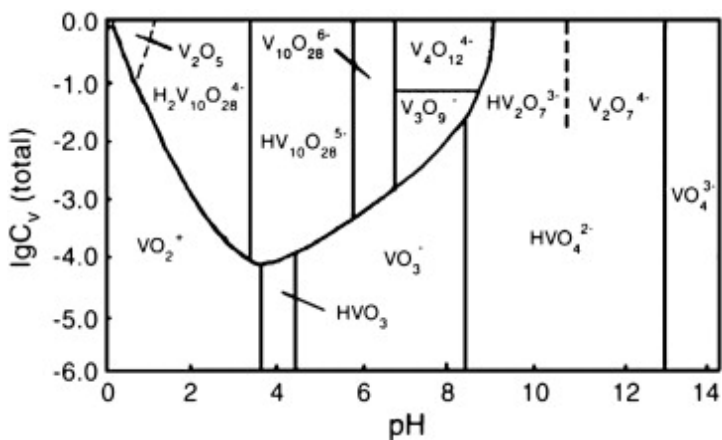
Do separacji wanadu od potasu i żelaza z powodzeniem można zastosować złoża kationo-wymienne. Złoża te charakteryzują się największym powinowactwem w stosunku do jonów żelaza, następnie do jonów potasu i wanadu. Dla przykładu żywica jonowymienna Dowex 50W pozwala na separację związków wanadu od związków potasu i żelaza przy stratach wanadu nie przekraczających 10% [8].

Należy pamiętać, że wanad w roztworze wodnym o pH < 3 i przy stężeniu wynoszącym około $3 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ występuje w postaci kationowej VO_2^+ i w postaci anionowej $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ [12]. Przy bardzo niskim pH formą dominującą jest forma kationowa VO_2^+ i ulega ona przekształceniu do postaci anionowej wraz ze wzrostem pH roztworu.

Należy zatem domniemać, że przy niskich pH roztworu stopień adsorpcji wanadu na złożu jonowymiennym będzie większy, ponieważ w roztworze dominować będzie forma kationowa wanadu.



Rysunek 14. Procent wymiany w zależności od objętości roztworu nanoszonej na jonit.



Rysunek 15. Formy występowania wanadu w roztworach wodnych [12].

6. PODSUMOWANIE

Pośród wszystkich procesów metalurgicznych sposób ługowania zużytego katalizatora wanadowego kwasem siarkowym(VI) wydaje się być najlepszym

rozwiązaniem, ponieważ wszystkie cenne składniki katalizatora rozpuszczają się w nim. Ługownie zasadowe (z wykorzystaniem NaOH lub KOH) ma niewątpliwą zaletę podczas rozważania możliwości wykorzystania roztworu po ługowaniu bezpośrednio do produkcji nowej masy katalizatora. Roztwór ten bowiem zawiera niewielkie ilości związków żelaza, których obecność w katalizatorze działa destrukcyjnie na jego właściwości fizyczne i katalityczne.

W celu odzyskania związków wanadu roztwór po ługowaniu musi być poddany procesom separacji i oczyszczania niezależnie od rodzaju stosowanego czynnika ługującego. Do tego celu należy zastosować takie procesy jak: precypitacja, ekstrakcja rozpuszczalnikowa i wymiana jonowa.

Zaletą metody precypitacji chemicznej są niewątpliwie niski koszt i łatwa obsługa, jednak roztwór musi być uprzednio oczyszczony ze związków żelaza, których obecność powodować będzie współstrącanie się związków żelaza i zanieczyszczenie produktu finalnego związkami tego metalu.

Skala zastosowania wymiany jonowej w przemyśle jest ograniczona, jednakże można ją z sukcesem stosować w celu separacji wanadu od żelaza oraz do wytwarzania produktów o wysokiej czystości.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki.

LITERATURA

1. K. Mazurek, M. Trypuć, Odzysk składników zużytego katalizatora wanadowego za pomocą roztworów kwasu siarkowego(VI), *Przemysł Chemiczny*, 2009, 11, 1248 – 1251.
2. K. Mazurek, M. Trypuć, K. Białowicz, S. Drużyński, The influence of leaching solution pH and addition of peroxide hydrogen on recovery of some components from the used vanadium catalyst with urea solutions, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2008, 4, 34-36.
3. K. Mazurek, Extraction of vanadium and potassium compounds from the spent vanadium catalyst from the metallurgical plant, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2012, 2, 49 – 53.
4. U. Kiełkowska, K. Białowicz, M. Trypuć, K. Mazurek, P. Grzesiak, Ekstrakcja związków wanadu ze zużytego katalizatora wanadowego roztworem NaOH, *Kwas Siarkowy – Nowe możliwości*, ISBN 978-83-89867-30-8, 2008, 315 – 322.
5. K. Mazurek, Opracowanie optymalnych parametrów ługowania zużytego katalizatora wanadowego pochodzącego z instalacji typu metalurgicznego roztworami wodorotlenku sodu, *Przemysł Chemiczny*, 2012, 2, 234 – 238.

6. U. Kielkowska, K. Białowicz, M. Trypuć, K. Mazurek, R. Motała, Wpływ czynnika utleniającego na proces ekstrakcji składników zużytego katalizatora wanadowego roztworem wodorotlenku sodu, Kwas Siarkowy – Nowe możliwości, ISBN 978-83-89867-30-8, 2008, 323 – 330.
7. L. Zeng, C.Y. Cheng, A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalysts. Part II: separation and purification, Hydrometallurgy, 2009, 98, 10 – 20.
8. K. Mazurek, K. Białowicz, M. Trypuć, Recovery of vanadium, potassium and iron from a spent catalyst using urea solution, Hydrometallurgy, 2010, 103, 19 – 24.
9. M. Trypuć, K. Mazurek, K. Białowicz, Solubility in the system $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ at 293 – 323 K, Fluid Phase Equilibria, 2002, 203, 285 – 293.
10. M. Trypuć, G. Łyjak, Solubility in the $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{VO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system, Russian Journal of Applied Chemistry, 1997, 70, 921 – 925.
11. M. Trypuć, S. Drużyński, Investigation of mutual solubility in the $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system, Industrial Engineering Chemistry Research, 2009, 48, 5058 – 5063.
12. L. Wang, Y. Zhang, T. Liu, J. Huang, Y. Wang, Comparison of ion exchange and solvent extraction in recovering vanadium from sulfuric acid leach solutions of stone coal, Hydrometallurgy, 2013, 131 – 132, 1 – 7.

Rozdział 12

MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CHROMOWYCH WARSTW DYFUZYJNYCH I POWŁOK CHROMOWANYCH GALWANICZNIE, PRZED I PO MODYFIKOWANIU LASEROWYM

Andrzej Młynarczak, Przemysław Borecki, Dariusz Bartkowski
Politechnika Poznańska, Instytut Inżynierii Materiałowej,
ul. M. Skłodowskiej-Curie 5, 60-965 Poznań

Omówiono wyniki badań wpływu mikrostruktury i właściwości chromowych warstw dyfuzyjnych i powłok galwanicznych modyfikowanych laserowo na ich odporność korozyjną. Wykazano, że laserowa modyfikacja warstw chromowanych galwanicznie powoduje zredukowanie lub całkowite usunięcie porów i pęknięć przez co polepsza odporność korozyjną w następstwie zwiększenia grubości warstw węglików chromu.

1. WSTĘP

Jednym z podstawowych problemów inżynierii materiałowej jest zjawisko korozji. Wyroby eksploatowane w środowisku korozyjnym powinny charakteryzować się określonymi właściwościami fizykochemicznymi. Na odporność korozyjną wyrobów mają wpływ głównie właściwości ich warstwy wierzchniej. Zwiększenie odporności na korozję można uzyskać poprzez modyfikacje warstwy wierzchniej chromem. Istnieje wiele metod chromowania. Do najbardziej popularnych można zaliczyć chromowanie dyfuzyjne oraz

chromowanie galwaniczne [1, 2].

Chromowanie dyfuzyjne jest zabiegiem obróbki cieplno-chemicznej. Stosuje się je zarówno do wyrobów ze stali wysokowęglowych jak i do niskowęglowych stali stopowych. Skład fazowy chromowanych warstw dyfuzyjnych determinowany jest zawartością węgla w podłożu oraz czasem i temperaturą procesu dyfuzyjnego. W przypadku nasycania podłoża o zawartości węgla mniejszej niż 0,2%, warstwę chromowaną stanowi roztwór stały chromu w żelazie α . Roztwór ten charakteryzuje się podwyższoną odpornością na działanie wody wodociągowej, morskiej oraz wilgotnej atmosfery. Zastosowanie podłoża o większej zawartości węgla, powoduje powstanie warstwy o budowie strefowej w skład której wchodzi odporne na zużycie przez tarcie węgliki chromowo-żelazowe. W praktyce zabieg chromowania dyfuzyjnego stosowany jest dla stali o zawartości 0,7-1,5% C w zakresie temperatury 950-1050°C w czasie do 6 godzin. Wyroby chromowane dyfuzyjnie w zależności od przeznaczenia i rozkładu obciążeń eksploatacyjnych można poddawać różnym zabiegom obróbki cieplnej. Przykładowo wyroby chromowane dyfuzyjnie pracujące w warunkach obciążeń statycznych lub niewielkich obciążeń dynamicznych nie wymagają hartowania. W przypadku gdy obciążenia te są bardzo duże, to obróbka cieplna podłoża jest konieczna. Chromowanie dyfuzyjne znalazło szereg zastosowań, między innymi na narzędzia do obróbki plastycznej na zimno, narzędzia do odlewania metali oraz na różnego rodzaju części maszyn [2, 3, 4, 5].

Powłoki galwaniczne chromu uzyskuje się w procesie elektrolitycznego nakładania tego metalu na podłoże przewodzące. W przypadku powłok technicznych grubość warstwy chromu może mieścić się w zakresie 10÷150 μm . Powłoki te nakładane są bezpośrednio na podłoże metalowe. Charakteryzuje je duża twardość i odporność na ścieranie. Powłoki galwaniczne chromu o grubości większej od 25 μm mają szereg zalet: dużą odporność na zużycie przez tarcie, niższy współczynnik tarcia względem stali, dobrą przewodność cieplną oraz trwałość w wysokiej temperaturze. Właściwości te powodują, że chromowanie galwaniczne znajduje się w czołowie technologii stosowanych do obróbki wyrobów, którym stawia się wymagania związane z odpornością na ścieranie oraz odpornością na erozję i korozję wysokotemperaturową. Powłoki chromu technicznego są porowate, a szczelność uzyskuje się dopiero wtedy gdy ich grubość jest większa od 0,1 mm. Chromowanie galwaniczne jest często stosowane na wyroby takie jak: cylindry silników spalinowych, pierścienie tłokowe czy tłoczyska podnośników hydraulicznych. Technologia ta doskonale nadaje się także do poprawiania właściwości powierzchniowych matryc i tłoczników, zwłaszcza do produkcji przedmiotów z tworzyw sztucznych i gumy. Istotnym zastosowaniem

chromowania galwanicznego jest także regeneracja zużytych części maszyn. Chromuje się również narzędzia pomiarowe i sprawdziany, a także łożyska [1, 7].

Istnieje możliwość wpływu na właściwości warstw wytwarzanych na drodze procesów dyfuzyjnych i galwanicznych przy pomocy wiązki lasera. Technologie laserowe stwarzają szerokie możliwości i perspektywy zarówno przy wytwarzaniu nowych warstw powierzchniowych jak i modyfikacji już istniejących. Technologia laserowa w inżynierii materiałowej pozwala na uzyskanie uniklanych właściwości powierzchniowych, które często są niemożliwe do uzyskania tradycyjnymi metodami [9, 10, 11, 12].

Autorzy opisali metody modyfikowania warstwy wierzchniej stali narzędziowej chromem. Jako pierwszą zastosowano metodę gazowo-kontaktową w wyniku której wytworzono warstwę węglików chromu. Druga metoda polegała na chromowaniu galwanicznym. Następnie wytworzone obiema metodami warstwy zostały poddane modyfikacji wiązką lasera CO₂. Przeprowadzono badania mikrostruktury, składu chemicznego, mikrotwardości oraz odporności na korozję elektrochemiczną. Określono wpływ wiązki lasera na mikrostrukturę i właściwości korozyjne wytworzonych warstw.

2. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Do badań użyto próbek w kształcie płytek o wymiarach 14x14x4 mm, wykonanych ze stali 102Cr6. Jest to stal stopowa do pracy na zimno, stosowana na narzędziaskrawające do obróbki plastycznej. Skład chemiczny stali 102Cr6 zgodny z normą PN – EN ISO 4957:2004 przedstawiono w tabeli 1. Procesy chromowania dyfuzyjnego i galwanicznego oraz następująca po nich modyfikacja laserowa została przeprowadzona zgodnie z zaleceniami przedstawionymi w tabeli nr 2.

Tabela 1. Skład chemiczny stali 102Cr6

Material	C	Mn	Si	Cr	P	S
102Cr6	1,32	0,56	0,22	1,42	0,025	0,026

Tabela 2. Parametry przeprowadzanych procesów

Material	Proces chromowaia dyfuzyjnego			Proces chromowania galwanicznego				Proces modyfikacji laserowej	
	Skład mieszaniny [%]	Czas [h]	Temp [°C]	Skład kąpieli [g/l]	Czas [h]	Temp [°C]	Gęstość prądu [A/dm ²]	Moc [kW]	Szybkość skanowania [m/min]
102Cr6	60 żelazochrom 39,5 kaolin 0,5 NH ₄ Cl	6	1000 1050	250 CrO ₃ 18 K ₂ SiF ₆ 1 SrSO ₄	5 10	50	45	0,6 1,2 1,8	2,5

Dowytworzenia węglkowych warstw dyfuzyjnych zastosowano metodę z tzw. otwartą retortą. Zastosowano retortę z estali żaroodpornej H25T o średnicy $\varnothing 6,8$ cm i długości 55 cm. Umieszczone w niej próbki zasypało mieszaniną proszkową o składzie przedstawionym w tabeli 2 i granulacji ziarna mniejszej od 63 μm . Mieszaninę uprzednio przesiano kilkakrotnie przez sito, celem ujednorodnienia ziaren poszczególnych składników. Aktywator wchodzący w skład mieszaniny ma na celu zainicjowanie reakcji chemicznej, powodującej wydzielanie się lotnych halogenków chromu, które są nośnikami tego pierwiastka od powierzchni w stronę rdzenia materiału. Zastosowanie wypełniacza ceramicznego wiąże się z zapobieganiem spiekaniu się ziaren. Proces chromowania przeprowadzono w czasie 45 min. podgrzewania retorty od temperatury pokojowej do temperatury procesu, a następnie przez 6 h wygrzewania w tej temperaturze. Po procesie retortę studzono w temperaturze pokojowej.

Do wytworzenia powłok chromowanych galwanicznie zastosowano kąpiel samosterującą o składzie podanym w tabeli 2. Kąpiel ta gwarantuje dobrą wydajność i równomierność osadzania się chromu.

Wytworzone warstwy zostały poddane laserowej modyfikacji przy użyciu lasera molekularnego CO₂ firmy TRUMPF, model TLF 2600 TURBO o mocy znamionowej 2,6 kW. Podstawowe dane techniczne zastosowanego lasera przedstawiono w tabeli 3. Obróbka laserowa polegała na prowadzeniu wiązki lasera wzdłuż linii prostej przy zastosowaniu parametrów przedstawionych w tabeli 2. Celem obróbki było przetopienie uformowanych wcześniej warstw wierzchnich i powłok i częściowe wymieszanie ich składników z podłożem. Rozkład gęstości mocy wiązki użytego lasera (mod TEM_{01*}) jest osiowo symetryczny [10], a maksymalna wartość gęstości mocy jest oddalona od osi o ok. 1/4 średnicy wiązki.

Tabela 3. Parametry techniczne lasera TRUMPF TLF 2600 TURBO

Moc nominalna [W]	Częstotliwość pulsacji mocy [kHz]	Długość fali promieniowania laserowego [μm]	Zakres regulacji mocy [W]	Średnica emitowanej wiązki lasera [mm]
2600	0,1 ÷ 100	10,6	130 ÷ 2600	17

Badania mikrostruktury przeprowadzono na poprzecznych zglądach metalograficznych, przy użyciu mikroskopu optycznego Neophot 2 firmy Carl Zeiss z cyfrowym zapisem obrazu. W celu ujawnienia mikrostruktury, zglądy trawiono 2% roztworem HNO_3 .

Grubość powłoki chromowanej galwanicznej określono na podstawie pomiarów uzyskanych za pomocą passometru, wyliczając różnicę grubości przed i po procesie. Grubość pozostałych warstw mierzono na poprzecznych zglądach metalograficznych przy użyciu mikroskopu PMT-3, podając wartość grubości jako wynik średniej arytmetycznej z 20 pomiarów.

Badania składu chemicznego przeprowadzono na poprzecznych zglądach metalograficznych przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego firmy PGT, model AVALON. Zastosowano napięcie przyspieszające 20kV oraz prąd o wartości A.

Pomiary twardości wykonano przy użyciu mikrotwardościomierza Vickersa typu PMT-3, zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:1999, stosując skalę HV0,05. Pomiary wykonywano zależnie od rodzaju warstwy w odstępach nie mniejszych niż 10 lub 20 μm w obrębie wytworzonej warstwy i nie mniejszych niż 20 lub 30 μm w obrębie strefy utwardzonej i w podłożu stalowym.

Przeprowadzono potencjostatyczne badania korozyjne przy użyciu potencjostatu Eco Chemie Autolab, stosując jako elektrolit 3% roztwór NaCl. Badania przeprowadzono na próbkach o powierzchni 56 mm^2 w temperaturze 22°C, przy szybkości zmiany potencjału równej 1mV/s. Próbki polaryzowano w kierunku anodowym w zakresie potencjałów od -2,0 do 1,5 V. Na podstawie krzywych potencjostatycznych wyznaczono prąd oraz potencjał korozyjny.

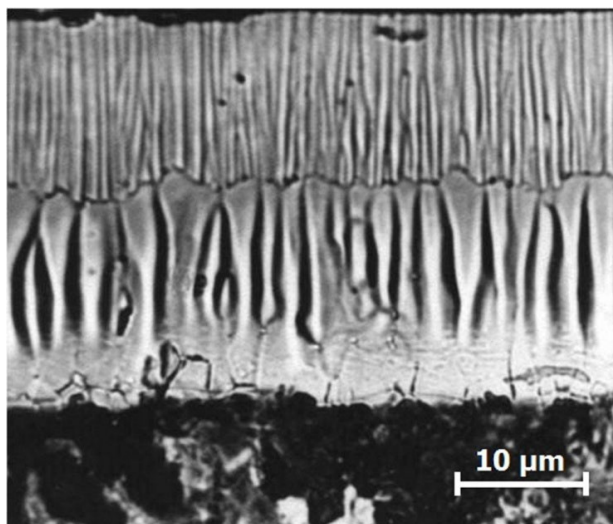
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Warstwy wytworzone w wyniku chromowania dyfuzyjnego stali 102Cr6 (rys. 1) mają typową mikrostrukturę węglika Cr_7C_3 szeroko opisywaną w literaturze. Dalsze modyfikowanie warstwy przy użyciu wiązki lasera skutkuje zmianą mikrostruktury. Budowa zmodyfikowanej warstwy zależna jest od zastosowanej mocy wiązki lasera. Z uwagi na temperaturę topnienia węglika chromu Cr_7C_3 równą 1665 °C, która jest

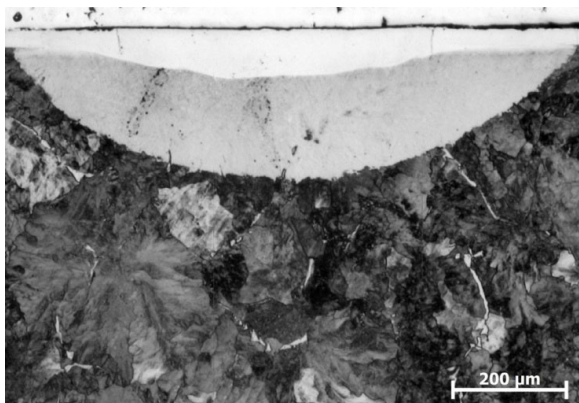
wyższa od temperatury topnienia podłoża stalowego, zastosowanie wiązki lasera o mocy 0,6 kW nie wpływa na zmiany w strefie węglkowej. Powoduje jedynie wytworzenia struktury martenzytycznej pod tą strefą. Istotny wpływ na budowę warstwy natomiast zastosowanie wiązki laserowej o mocy 1,2 kW. Powoduje ona zmianę zarówno podłoża jak i poszerzenie strefy węglkowej wskutek dyfuzji chromu i żelaza, powodującej zmianę składu chemicznego jednak bez zmiany składu fazowego. Zmodyfikowana w ten sposób warstwa wierzchnia finalnie składa się z poszerzonej strefy węglków chromu Cr_7C_3 , zahartowanej strefy skrytoiglastego martenzytu oraz perlitycznego podłoża stalowego (rys. 2).

W wyniku chromowania galwanicznego uzyskano powłokę chromu uwidocznioną na mikrostrukturze (rys. 3) w postaci białego pasma przylegającego do podłoża niezmienionego w stosunku do stanu wyjściowego.

Charakterystyczną cechą strukturalną są pęknięcia powłoki od powierzchni do podłoża, będące przyczyną podatności korozyjnej wyrobów stalowych z tego typu powłokami. Powłoki chromu zalicza się do powłok katodowych, które aby pełnić swoją rolę muszą być szczelne. Autorzy zaproponowali zastosowanie obróbki laserowej do uszczelnienia powłoki galwanicznej. Wykazano, że wiązka lasera niezależnie od jej mocy wpływa na przetopienie powłoki chromu z podłożem czego wynikiem jest powstanie strefowej warstwy wierzchniej.

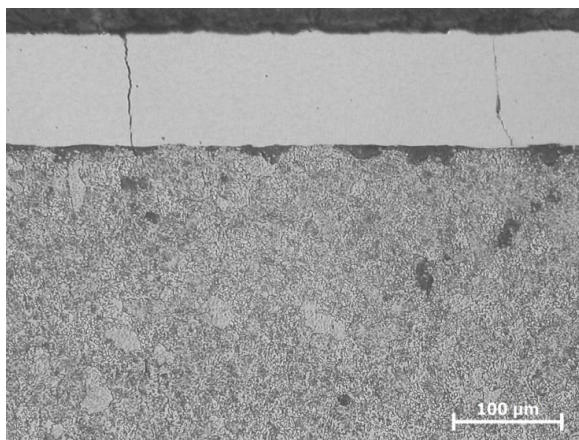


Rysunek 1. Mikrostruktura chromowanej dyfuzyjnej warstwy węglkowej wytworzonej na stali 102Cr6 w temperaturze 1000°C w ciągu 6 godzin

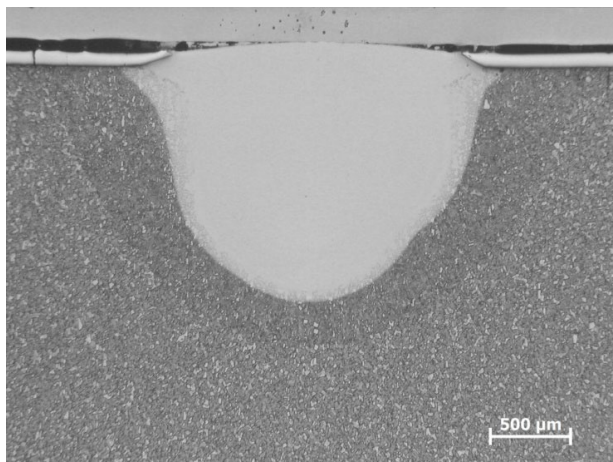


Rysunek 2. Mikrostruktura warstwy węglkowej wytworzoną na stali 102Cr6 w temperaturze 1000°C w ciągu 6 h po modyfikowaniu laserowym wiązką o mocy 1,2kW

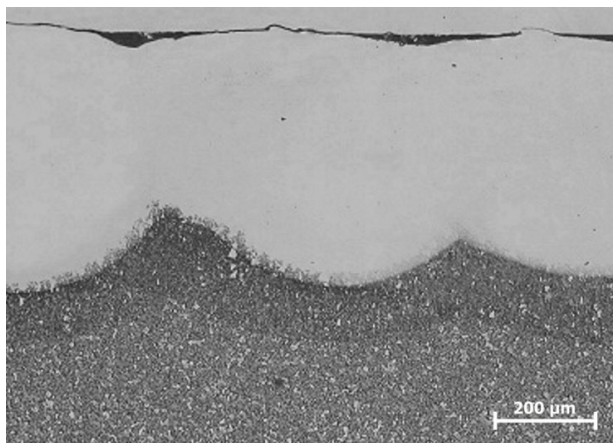
Mikrostrukturę warstwy galwanicznej po modyfikowaniu laserowym przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Widoczna biała, nietrawiąca się strefa przetopiona, oraz strefy częściowo przetopione i wpływu ciepła o różnych odcieniach szarości. Strefy te różnią się od siebie morfologią martenzytu oraz obecnością węglików i austenitu szczątkowego. Zaletą tego typu obróbki poza uszczelnieniem warstwy wierzchniej jest brak wpływu ciepła na rdzeń materiału podczas procesów galwanicznych, dzięki czemu nie zmieniają się jego właściwości.



Rysunek 3. Powłoka chromu na stali 102Cr6 wytworzona w ciągu 10h.



Rysunek 4. Mikrostruktura warstwy wierzchniej stali 102Cr6 z powłoką galwaniczną chromu po laserowej modyfikacji wiązką o mocy 1,8 kW



Rysunek 5. Mikrostruktura warstwy wierzchniej stali 102Cr6 z powłoką galwaniczną chromu po laserowej modyfikacji wiązką o mocy 1,8 kW (nakładające się ścieżki)

Wyniki pomiarów grubości węglkowych warstw dyfuzyjnych zmierzonych bezpośrednio po procesie chromowania dyfuzyjnego i po modyfikacji laserowej przedstawiono w tabeli 4. Laserowa modyfikacja skutkowałą wytworzeniem warstw o charakterze strefowym, a grubość każdej z dwóch stref uwarunkowana

była mocą wiązki lasera oraz początkową grubością warstwy dyfuzyjnej. Z danych zamieszczonych w tabeli jednoznacznie wynika, że moc wiązki ma bardzo duży wpływ na zasięg występowania warstwy węglkowej. Przy zastosowaniu mocy wiązki o wartości 0,6 kW grubość tej warstwy praktycznie nie ulega zmianie, natomiast zwiększanie mocy wiązki do 1,2 kW wpłynęło na poszerzenie strefy węglkowej. Zastosowanie maksymalnej mocy, tj. 1,8 kW spowodowało przetopienie warstwy węglkowej i podłoża stalowego przez co grubość całej utwardzonej strefy znacząco wzrosła. Analizując wpływ początkowej warstwy dyfuzyjnej na efekty związane z obróbką laserową, można zauważyć, że im grubsza warstwa wytworzonych węglków chromu tym szersza biała strefa.

Tabela 4. Grubości węglkowych warstw dyfuzyjnych oraz stref wchodzących w skład warstw modyfikowanych laserowo

Material	Temp [°C]	Grubość powłoki chromu [µm]	Moc wiązki [kW]	Grubość strefy białej [µm]	Grubość strefy pośredniej [µm]	Grubość strefy utwardzonej [µm]
102Cr6	1000	28	0,6	30	125	155
	1050	33		33	120	153
	1000	27	1,2	72	160	237
	1050	32		80	140	220
	1000	28	1,8	620	260	880
	1050	33		590	230	800

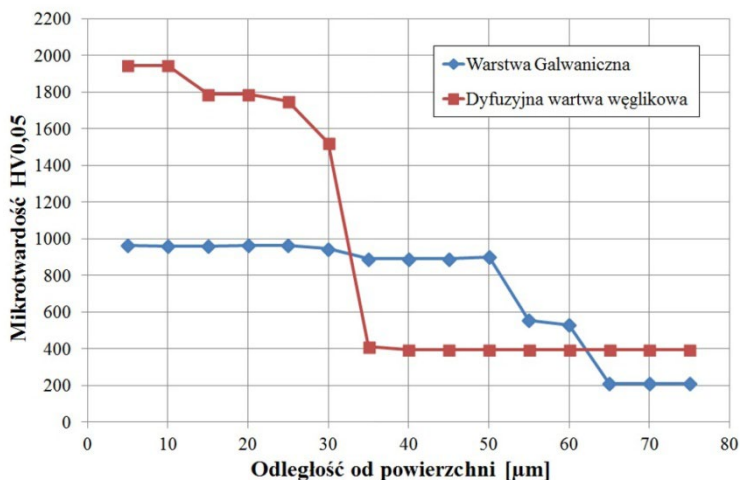
Wyniki pomiarów grubości warstw chromowanych galwanicznie oraz modyfikowanych wiązką laserową po obróbce galwanicznej przedstawiono w tabeli 5. Zastosowanie modyfikacji laserowej powoduje wytworzenie warstw wielostrefowych o zróżnicowanej grubości, zależnej od mocy wiązki lasera oraz od grubości wstępnej powłoki galwanicznej chromu. Na podstawie tabeli 5 można wnioskować, że im większa grubość powłoki chromu galwanicznego tym grubość białej strefy jest mniejsza, co skutkuje mniejszą szerokością strefy utwardzonej. Całkowita grubość wytworzonych na drodze obróbki laserowej warstwy powierzchniowej na stali zmienia się od około 300 µm do 800 µm.

Tabela 5. Grubości chromowanych warstw galwanicznych oraz stref wchodzących w skład warstw modyfikowanych laserowo

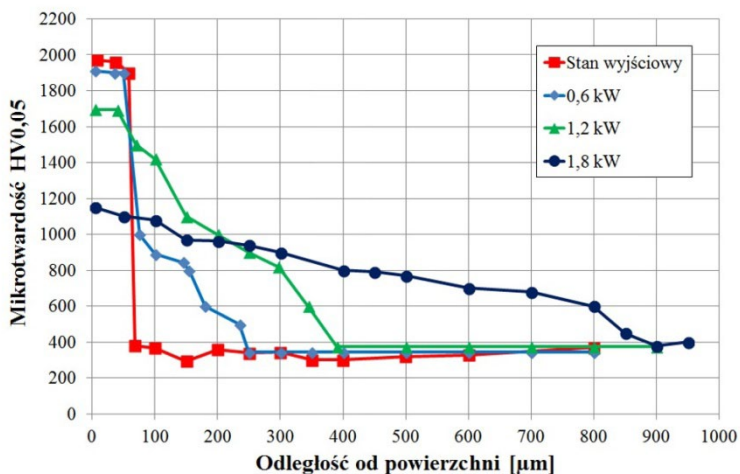
Material	Czas [h]	Grubość powłoki chromu [μm]	Moc wiązki [kW]	Grubość strefy białej [μm]	Grubość strefy pośredniej [μm]	Grubość strefy utwardzonej [μm]
102Cr6	5	65	0,6	120	130	250
	10	105		100	110	220
	5	64	1,2	500	160	660
	10	104		290	120	410
	5	65	1,8	620	180	800
	10	105		300	200	500

Twardość węglkowych warstw dyfuzyjnych wytworzonych na próbkach ze stali 102Cr6 mieści się w zakresie od 1600 do 2000 HV_{0,05} i jest determinowana składem chemicznym węglika M_7C_3 . Skład ten zmienia się bowiem w wyniku dyfuzji chromu w głąb podłoża stalowego, czego skutkiem są zmiany stosunku żelaza do chromu. W miarę wzrostu odległości od powierzchni, zawartość chromu maleje, a zawartość żelaza rośnie powodując obniżenie twardości. W przypadku chromowania galwanicznego stwierdzono twardość równomierną na całej grubości powłoki wynoszącą około 900 HV_{0,05}. Temperatura procesów dyfuzyjnych spowodowała zmniejszenie twardości podłoża, natomiast procesy galwaniczne nie wpłynęły na zmiany twardości podłoża. Na rysunku 6 przedstawiono rozkłady mikrotwardości w warstwach wytwarzanych obiema metodami.

Na końcową twardość wytworzonych powłok i warstw miały wpływ zastosowane moce wiązki laserowej. W przypadku chromowanych warstw dyfuzyjnych zastosowanie mocy wiązki o wartości 0,6 kW wpłynęło jedynie na wzrost twardości martenzytycznej strefy wpływu ciepła, która wynosiła 900 – 600 HV_{0,05}. Wyraźne zmiany twardości można zauważyć przy zastosowaniu wiązki o mocy 1,2 kW oraz 1,8 kW. W przypadku tej pierwszej maksymalna twardość wyniosła około 1700 HV_{0,05} i stopniowo malała do podłoża. Znaczne obniżenie twardości zaobserwowano przy zastosowaniu 1,8 kW. Uzyskano twardość około 1150 HV_{0,05}, przy najbardziej korzystnym gradiencie twardości od powierzchni do rdzenia. Profile twardości warstw chromowanych dyfuzyjnie i modyfikowanych laserowo przedstawiono na rysunku 7.

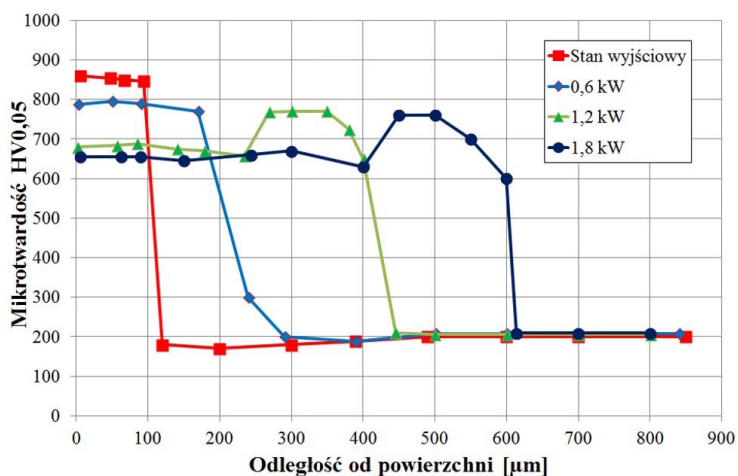


Rysunek 6. Rozkład mikrotwardości w warstwach wierzchnich stali 102Cr6 po chromowaniu dyfuzyjnym w temperaturze 1000°C w czasie 6 h i po chromowaniu galwanicznym w ciągu 5 godzin



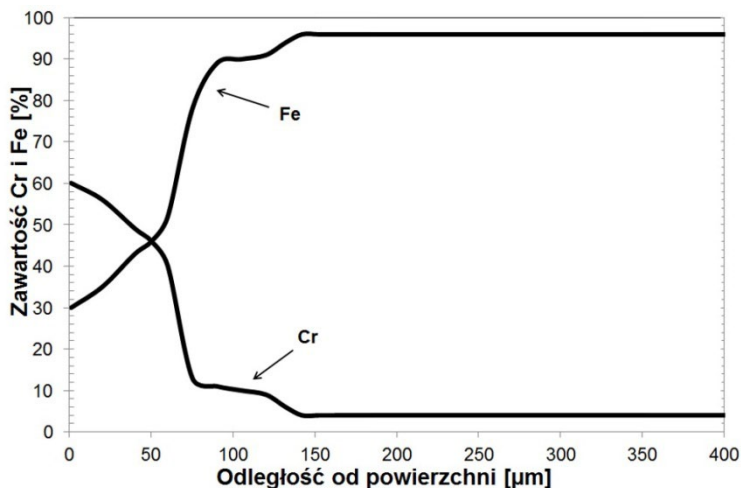
Rysunek 7. Rozkłady mikrotwardości w warstwach wierzchnich stali 102Cr6 po chromowaniu dyfuzyjnym w temperaturze 1050°C w czasie 6 h i laserowej modyfikacji wiązkami o różnej mocy

Przykłady profili twardości warstw po chromowaniu galwanicznym i modyfikacji laserowej przedstawiono na rysunku 8. W przypadku zastosowania mocy wiązki o wartości 0,6 kW twardość powłoki nieznacznie się obniżyła, poszerzając jednocześnie zakres strefy o podwyższonej twardości. Nie ma w tym przypadku do czynienia z szeroką strefą martenzytu pod powłoką z uwagi na odbieranie większości ciepła poprzez naniesiony galwanicznie chrom. W przypadku większych wartości mocy wiązki, powłoka chromu przetapia się powodując obniżenie twardości do około 650–700 HV_{0,05}. Ilość dostarczanego ciepła jest na tyle duża, że po przetopieniu powłoki chromu, oddawana jest do podłoża, a następnie pod wpływem szybkiego chłodzenia tworzy się strefa martenzytu charakteryzująca się wyższą twardością.



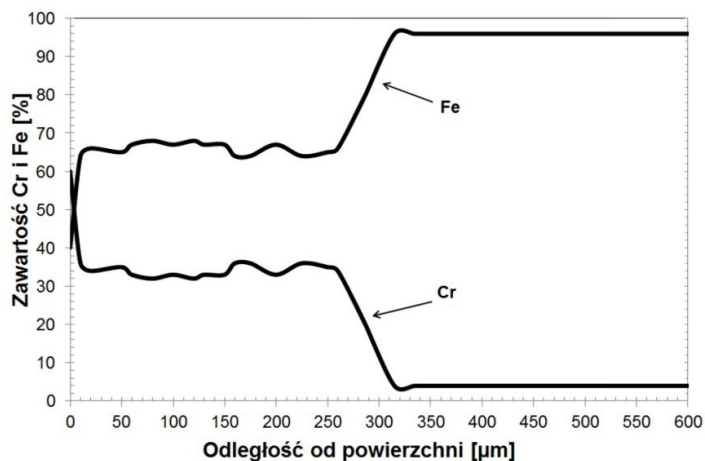
Rysunek 8. Rozkłady mikrotwardości w warstwach wierzchnich stali 102Cr6 po chromowaniu galwanicznym w czasie 10 h i laserowej modyfikacji wiązkami o różnej mocy

Przeprowadzone badania składu chemicznego wykazały zwiększenie zakresu występowania chromu w warstwie wierzchniej zarówno w przypadku laserowej modyfikacji warstw chromowanych galwanicznie jak i dyfuzyjnie. W przypadku warstw chromowanych dyfuzyjnie mikroanaliza EDS potwierdziła poszerzenie strefy występowania węglików chromu oraz dalszą dyfuzję chromu w głąb podłoża (rys. 9). Na powierzchni próbek stwierdzono obecność 60% chromu zmniejszającą się w miarę wzrostu odległości od powierzchni. Stwierdzono obecność podwyższonej zawartości chromu do grubości około 100 μm.



Rysunek 9. Zawartość Cr i Fe w warstwie wierzchniej stali 102Cr6 po chromowaniu dyfuzyjnym w temperaturze 1050°C w czasie 6h i laserowym modyfikowaniu

W przypadku analizy chemicznej warstw po obróbce galwaniczno-laserowej stwierdzono obniżenie zawartości chromu w stosunku do galwanicznej powłoki chromu, która teoretycznie zawiera 100% tego pierwiastka. Modyfikacja laserowa spowodowała poszerzenie strefy występowania chromu do około 250 µm, a w całej tej strefie stwierdzono obecność około 35% chromu. Aby stal posiadała odporność korozyjną musi zawierać minimum 13% chromu, można więc wnioskować, że powłoka o takim składzie chemicznym będzie odporna na korozję. Wyniki liniowej analizy składu chemicznego przedstawiono na rysunku 10. Stwierdzono także, że niezależnie od metody wprowadzania chromu do podłoża, użycie wiązki lasera o mocy 1,8 kW powoduje znaczne obniżenie zawartości chromu w stali do około 10%. Wiązka o mocy 0,6 kW nie wpływa znacznie na zmianę składu chemicznego. Najbardziej pożądaną mocą wiązki jest 1,2 kW, po której stwierdzono najlepsze właściwości.



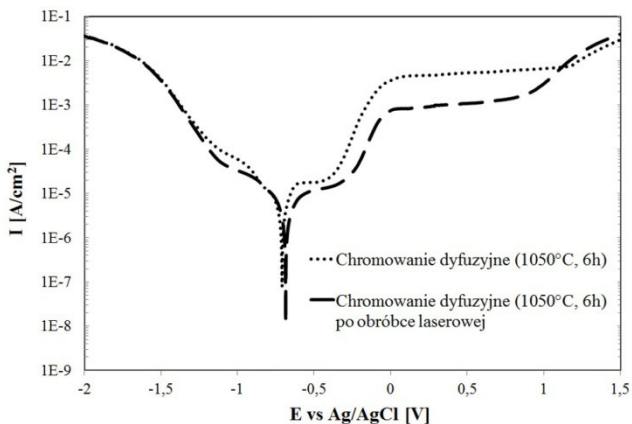
Rysunek 10. Zawartość Cr i Fe w warstwie wierzchniej stali 102Cr6 po chromowaniu galwanicznym w ciągu 5h i laserowym modyfikowaniu

Przeprowadzono analizy porównawcze próbek po procesach wytwarzania dyfuzyjnej warstwy węglkowej oraz powłoki chromowanej dyfuzyjnie z próbkami po procesach modyfikowania laserowego. Parametry korozji określono przy pomocy ekstrapolacji prostych Tafela. W obu przypadkach stwierdzono wpływ modyfikacji laserowej na poprawienie odporności korozyjnej udokumentowany obniżeniem prądu korozji, a także przesunięciem potencjału stacjonarnego w stronę wyższych wartości. Krzywe potencjodynamiczne przedstawiono na rysunkach 11 i 12, a wartości E_{corr} i I_{corr} poszczególnych próbek w tabeli 6.

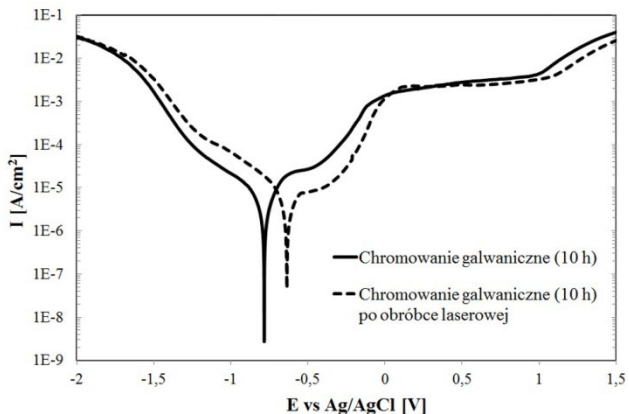
Tabela 6. Wartości potencjału korozyjnego E_{corr} i prądu korozji I_{corr} poszczególnych próbek

Rodzaj obróbki stali 102Cr6	Potencjał korozyjny E_{kor} [mV]	Gęstość prądu korozyjnego i_{kor} [mA/cm ²]
Chromowanie galwaniczne (5h)	-933	0,0105103
Chromowanie galwaniczne (5 h) po obróbce laserowej	-815	0,0102722
Chromowanie dyfuzyjne (1050°C, 6 h)	-709	0,0065064
Chromowanie dyfuzyjne (1050°C, 6 h) po obróbce laserowej	-685	0,0048859

Podwyższenie odporności korozyjnej jest związane z przetopieniem warstwy wierzchniej powodującej wymieszanie podłoża z chromem.



Rysunek 11. Krzywe potencjodynamiczne próbek chromowanych dyfuzyjnie przed i po modyfikacji laserowej (1,2 kW)



Rysunek 12. Krzywe potencjodynamiczne próbek chromowanych galwanicznie przed i po modyfikacji laserowej (1,2 kW)

Laserowa modyfikacja warstw chromowanych galwanicznie skutkuje zredukowaniem lub całkowitym usunięciem porów i pęknięć. Pozwala na wytworzenie szczelnej i odpornej na korozję warstwy wierzchniej zbudowanej

z roztworu stałego chromu w żelazie. W przypadku warstw chromowanych dyfuzyjnie polepszenie odporności korozyjnej związane jest ze zwiększeniem grubości warstw węglików chromu.

LITERATURA

1. Burakowski T., Wierzchoń T., Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995
2. Młynarczak A., Modyfikowanie budowy i właściwości jedno- i wieloskładnikowych dyfuzyjnych warstw węglików chromu, wanu i tytanu wytwarzanych na stalach metodą proszkową, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2005
3. Młynarczak A., Jastrzębowski K., Struktura, własności i zastosowanie niektórych powłok dyfuzyjnych wytworzonych metodami proszkowymi, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo, 1979, nr 18, s. 19-32
4. Młynarczak A., Wpływ składu mieszaniny proszkowej na strukturę, skład chemiczny i fazowy oraz grubość i twardość wielofazowych dyfuzyjnych warstw węglkowych wytwarzanych na narzędziach ze stali narzędziowych, Inżynieria Materiałowa, nr 5 (130), 2002 r. s. 477-481
5. Młynarczak A., Zastosowanie chromowania dyfuzyjnego stali w procesie zwiększania trwałości narzędzi. Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, Mechanika, 1971, nr 13, s. 129-148
6. Młynarczak A., Jakubowski J., Obróbka powierzchniowa i powłoki ochronne, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 1998
7. Biestek T., Socha J., Weber J., Nowoczesne metody wytwarzania konwersyjnych i metalicznych powłok ochronnych, PWT, Warszawa 1960
8. Kusiński J., Technologie laserowe w inżynierii materiałowej, III Szkoła Letnia Inżynierii Powierzchni, Zeszyt Naukowe Politechniki Świętokrzyskiej 82, Kielce 2005
9. Kusiński J., Zmiany struktury i właściwości mechanicznych stali pod wpływem obróbki laserowej, Metalurgia i odlewnictwo, Zeszyty naukowe 132, Kraków, 1989
10. Paczkowska M., Możliwości modyfikacji struktury i właściwości warstwy powierzchniowej elementów maszyn przez borowanie laserowe, Inżynieria Materiałowa 6, listopad-grudzień 2008, s. 585-590
11. Bartkowska A., Pertek A., Jankowiak M., Józwiak K., Laser surface modification of borochromizing C45 steel.

- Archives of Metallurgy and Materials, vol. 57, nr 1, 2012 r., s. 211-214
12. Borecki, P., Młynarczak, A., Modification of chromized diffusion carbide layer on tool steels using laser treatment, Archives of Metallurgy and Materials, Volume 53, Issue 3, 2008, Pages 939-943



ISBN 978-83-62108-18-3