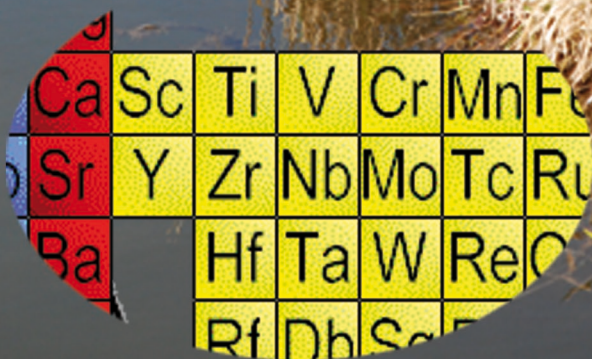


ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM II

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	Sg	Bo	Hs

ŚRODOWISKO I PRZEMYSŁ

TOM II

REDAKCJA
GRZEGORZ SCHROEDER
PIOTR GRZESIAK



CURSIVA
2011

Recenzent:

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

Wydanie I
2011

Cursiva

<http://www.cursiva.pl>

ISBN 978-83-62108-14-5

Spis treści

Książka adresowa **5**

Rozdział 1 **7**

WYKORZYSTANIE WSPÓLCZYNNIKA BIOAKUMULACJI
(BCF) W OCENIE SKAŻENIA WÓD METALAMI CIĘŻKIMI
NA PRZYKŁADZIE SŁODKOWODNEJ POPULACJI *ULVA* ZE
ZBIORNIKA MALTAŃSKIEGO W POZNANIU

Andrzej Rybak, Beata Messyasz, Bogusława Łęska

Rozdział 2 **31**

MOŻLIWOŚĆ ZMNIEJSZENIA OBCIĄŻENIA ŚRODOWISKA
PRZYRODNICZEGO ZWIĄZKAMI SIARKI POPRZEZ
OPTYMAKLIZACJĘ ROZKŁADU KATALIZATORA DO
UTLENIANIA SO_2

Piotr Grzesiak, Rafał Motąła, Marcin Grobela

Rozdział 3 **61**

MOŻLIWOŚĆ POPRAWY STANU ŚRODOWISKA NATURALNEGO
POPURZEZ OPTYMALIZACJĘ PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

Piotr Grzesiak, Rafał Motąła, Marcin Grobela

Rozdział 4 **89**

BADANIE SZYBKOŚCI REAKCJI UTLENIANIA SO_2 NA
KATALIZATORZE WYTWORZONYM NA BAZIE NOŚNIKA
ODZYSKANEGO ZE ZUŻYTYCH MAS WANADOWYCH

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

Rozdział 5 **111**

BADANIE WPŁYWU STĘŻENIA SO_3 W GAZIE
TECHNOLOGICZNYM FABRYKI KWASU SIARKOWEGO
NA WIELKOŚĆ EMISJI SIARKI DO ŚRODOWISKA
PRZYRODNICZEGO

*Marcin Grobela, Piotr Grzesiak, Rafał Motąła, Tadeusz Hłyń,
Aleksander Woźniak*

Rozdział 6 127

MOŻLIWOŚĆ ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU EKOSYTEMU
POPRAZ OPTYMALIZOWANIE PROCESÓW PRZEMYSŁOWYCH

*Marcin Grobela, Piotr Grzesiak, Rafał Motała, Tadeusz Hłyń,
Aleksander Woźniak*

Rozdział 7 181

NANOTECHNOLOGIA DLA ROLNICTWA

Grzegorz Schroeder, Joanna Kurczewska, Piotr Grzesiak

Książka adresowa

Marcin Grobela

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

Piotr Grzesiak

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

Tadeusz Hłyń

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

Joanna Kurczewska

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Bogusława Łęska

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Joanna Łukaszyk

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

Beata Messyasz

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Umultowska 89
61-614 Poznań

Rafał Motala

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

Andrzej Rybak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
Wydział Biologii
Instytut Biologii Środowiska
Umultowska 89
61-614 Poznań

Grzegorz Schroeder

Uniwersytet im. A. Mickiewicza
Wydział Chemii
Grunwaldzka 6
60-780 Poznań

Aleksander Woźniak

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

Rozdział 1

WYKORZYSTANIE WSPÓŁCZYNNIKA BIOAKUMULACJI (BCF) W OCENIE SKAŻENIA WÓD METALAMI CIĘŻKIMI NA PRZYKŁADZIE SŁODKOWODNEJ POPULACJI *ULVA* ZE ZBIORNIKA MALTAŃSKIEGO W POZNANIU

Andrzej Rybak¹, Beata Messyas¹, Bogusława Łęska²

¹Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Biologii, Instytut Biologii Środowiska, Umultowska 89, 61-614 Poznań

²Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

1. WPROWADZENIE

W ostatnich stuleciach w wyniku wzmożonej działalności gospodarczej człowieka do wód morskich i słodkich dostają się coraz wyższe ładunki metali ciężkich. Wraz ze ściekami komunalnymi i przemysłowymi metale te dostając się z wodami rzek i kanałów do jezior i mórz stają się przyczyną wielu problemów, wpływając przede wszystkim na stabilność w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych i zamieszkujących je organizmów.

Wykorzystanie organizmów jako bioindykatorów dla skażenia wód metalami ciężkimi jest bardzo powszechne. Zarówno glony, jak i bezkręgowce są zdolne do akumulowania metali w swoich tkankach. Niejednokrotnie akumulacja przebiega bardzo wydajnie, przez co koncentracja metali w tkankach może być nawet kilka tysięcy razy większa, niż stężenie tych samych metali w wodzie, czy osadzie z bezpośredniego otoczenia (Bryan i Langstrom, 1992; Föster, 1976; Rai i in., 1981).

Również makroglony wykorzystuje się w monitoringu zanieczyszczenia wód metalami ciężkimi (Phillips, 1977; Lobban i Harrison, 1997). Z pośród makroglonów stosuje się w tym procesie gatunki należące zarówno do

krasnorostów (Muse i in., 1995), brunatnic (Bryan i Hummerston, 1973) jak i zielenic (Villares i in., 2001, 2002; Orduna-Rojas i Langoria-Esponzoa, 2006). Z powyższych grup systematycznych największą wydolność w akumulowaniu metali posiadają zielenice, a najmniejszą krasnorosty (Al-Shwafi i Rushdi, 2008). W monitoringu skażenia metalami ciężkimi najczęściej wykorzystuje się taksony z gromady zielenic (Chlorophyta). Z kolei w obrębie tej gromady najpełniej pod względem bioakumulacji zbadano morskie gatunki z rodzaju *Ulva* (błonica) (Ulvophyce, Ulvaceae) (Ho, 1990; Say i in., 1990; Haritonidis i Malea, 1999).

W badaniach dotyczących bioakumulacji metali ciężkich przez gatunki z rodzaju *Ulva* nie wykorzystywano do tej pory populacji słodkowodnych tych taksonów, rozwijających się w ekosystemach takich jak: rzeki, stawy, jeziora czy strumienie. Słodkowodne stanowiska błonic obserwowano już od około 1895 roku i do tej pory na terenie Polski stwierdzono obecność 83 stanowisk (Messyasz i Rybak, 2009), Stanów Zjednoczonych ~ 30 stanowisk (Taft, 1964; Reinke, 1981) i Czech ~ 20 stanowisk (Mareš, 2009). We wszystkich wymienionych stanowiskach obserwowano jedynie taksony o plesze tubokształtnej w zarysie i jednokomórkowej szerokości w przekroju poprzecznym (np. *U. flexuosa* subsp. *pilifera* M. J. Wynne). Gatunków o plesze liściokształtnej i o dwukomórkowej szerokości (np. *U. lactuca* L.) nie odnotowano jak dotąd w ekosystemach słodkowodnych (Messyasz i Rybak, 2009).

W odniesieniu do mórz i oceanów przeprowadzono już znaczną ilość badań dotyczących oceny stopnia skażenia ich wód przez metale ciężkie przy wykorzystaniu gatunków z rodzaju *Ulva*. Niestety brak jest danych o możliwościach wykorzystania słodkowodnych populacji *Ulva* w ocenie skażeń słodkowodnych wód powierzchniowych, szczególnie takich ekosystemów jak jeziora, czy rzeki.

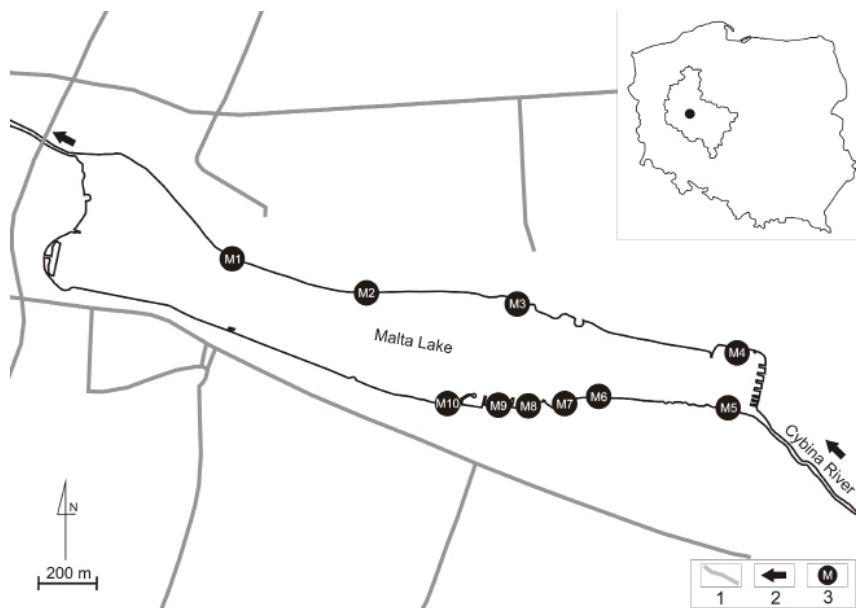
Celem pracy było uzyskanie szczegółowych informacji o możliwości zastosowania słodkowodnej populacji błonicy w biomonitoringu i ocenie skażenia wód powierzchniowych z wykorzystaniem współczynnika bioakumulacji (BCF - biocentration factor).

2. MATERIAŁY I METODY

2.1. TEREN BADAŃ – ZBIORNIK MALTAŃSKI

Badania prowadzono w miesiącach letnich (czerwiec – sierpień) w 2010 roku w optimum rozwoju słodkowodnych populacji *Ulva*. Próbkę plech *Ulva* pochodziły z ekosystemu wodnego o antropogenicznej genezie, zlokalizowanego na terenie Wielkopolski (Centralna Europa, Polska, Poznań). Stanowiska słodkowodnej zielenicy ulokowane były w Zbiorniku Maltańskim (znanym

również jako jezioro Maltańskie) (10 stanowisk) (Ryc. 1). Jezioro Maltańskie jest zbiornikiem wybudowanym w 1952 roku i od tego czasu intensywnie wykorzystywanym rekreacyjnie. Powierzchnia jeziora wynosi 0,64 km² przy długości 2,2 km, szerokości 0,46 km i głębokości średniej wynoszącej ok. 3 m. W części zachodniej Zbiornika Maltańskiego wpływa rzeka Cybina, która dalej wypływa z jego wschodniej części i następnie kieruje wody do rzeki Warty. Stanowiska śludkowodnej błonicy występowały w jeziorze Malta na północnym (stanowiska M1 – M4) i południowym brzegu (M5 – M10). Plechy błonicy rozwijały się w stanowiskach, w których dno było bardzo zróżnicowane pod względem struktury i pochodzenia (od ograniczanego przez piaszczyste do kamienisto-żwirowego). W stanowiskach M1 – M10, z których pobierano próby wody, plech i osadów głębokość wód wynosiła od 0,20 do 1,50m a miąższość osadów do 5 cm.



Ryc. 1. Lokalizacja stanowisk badawczych na Zbiorniku Maltańskim w Poznaniu. 1 – drogi, 2 – kierunek spływu wód, 3 – stanowiska badawcze.

2.2. POBIERANIE PRÓB

Plechy, które pobrano z badanych stanowisk zidentyfikowano jako gatunek *Ulva flexuosa* subsp. *pilifera* M. J. Wynne (błonica oszczepowata) (Ryc. 2), ale ze

względu na znaczne podobieństwo morfologiczne plech do innych taksonów nie udało się kilku próbek zidentyfikować do poziomu gatunku. Podobne problemy w identyfikacji gatunków *Ulva* napotkali inne badacze analizujący zdolność bioindykacyjną tych zielenic w ekosystemach morskich (Villares i in., 2001).



Ryc. 2. Plechy blonicy oszczepowatej ze stanowiska badawczego nr M10 zlokalizowanego na Zbiorniku Maltańskim (25.06.2010 r., fot. A. Rybak).

Próbki wody pobierano w tych samych stanowiskach co próby plech i osadu. Wodę po pobraniu ze stanowiska umieszczano w 0,5 L plastikowym pojemniku i transportowano w chłodni (4°C) do laboratorium w czasie do 3h. Próby wody konserwowano w terenie przy użyciu 15% HNO₃. W laboratorium próby filtrowano przez nitrocelulozowy sączonek mikrobiologiczny o średnicy porów 0,45 μm. Prześfiltrowaną próbę wody przelewano do 100 ml pojemników i deponowano w zamrażarce utrzymując temperaturę -20°C.

Próbki osadu pobierano bezpośrednio spod mat *Ulva* za pomocą plastikowego czerpacza rurowego do osadów, o średnicy rury 5 cm i długości 1 m. Do analiz pobierano jedynie powierzchniową warstwę osadu o miąższości 1cm. Osad umieszczano w plastikowym pojemniku i przetransportowano w chłodni do laboratorium. Następnie osad przesiano przez nylonowe sita (średnica oczek od 1 mm do 500 μm) w celu usunięcia szczątków roślinnych,

piasku, kamieni i innych zanieczyszczeń. Otrzymaną frakcję osadu suszono przez 2h w temperaturze 105 °C i umieszczano w plastikowych pojemnikach o pojemności 100 ml. Próby zdeponowano w wentylowanej szafie na odczynniki chemiczne utrzymującą stałą temperaturę 19°C, bez dostępu światła.

Próby plechy pobierano ręcznie przez rękawice ochronne z środkowej części maty makroglonowej, którą tworzyła *Ulva* w każdym stanowisku badawczym (Ryc. 3 i 4). Pobierano ok. 500g plechy, którą przepłukiwano pięciokrotnie wodą z danego stanowiska. Plechy następnie umieszczono w plastikowym pojemniku o pojemności 1 litra i przetransportowano w chłodni do laboratorium. Plechy ponownie przepłukiwano pięciokrotnie wodą destylowaną w celu usunięcia zawleczonych glonów nitkowatych, fragmentów roślin naczyniowych i innych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Plechy osuszano przez 30 min. na bibule celulozowej w temperaturze pokojowej. Następnie plechy suszono przez 2h w temperaturze 105 °C, a otrzymaną suchą masę umieszczono finalnie w plastikowych pojemnikach o pojemności 100 ml. Do czasu dalszych analiz plechy przechowywano w szafie na odczynniki chemiczne (temperatura - 19°C, bez dostępu światła).



Ryc. 3. Wolno unosząca się po powierzchni wody mata zbudowana przez błonicę oszczepowatą przy południowym brzegu Zbiornika Maltańskiego (stanowisko M10, 25.06.2010 r., fot. Andrzej Woyda-Płoszczyca).



Ryc. 4. Tubokształtne plechy błonicy oszczepowatej w macie z współwystępującymi glonami nitkowatymi z rodzaju *Oedogonium* (stanowisko M10, 25.06.2010 r., fot. Andrzej Woyda-Płoszczyca).

2.3. EKSTRAKCCJA METALI Z PLECH BŁONIC

Z każdej próbki glonów odważono 0,5 g plechy przeznaczonej do mineralizacji. Materiał umieszczono w bombach teflonowych, do których dodano 5 ml 30% H_2O_2 i 15 ml 65% HNO_3 . Bomby umieszczono w piecu mikrofalowym MarsX5 i poddano mineralizacji w dwóch etapach: I – czas: 300s i moc: 400W; II – czas 300s i moc: 800W. Po ostudzeniu próby umieszczano w plastikowych pojemnikach.

2.4. EKSTRAKCCJA METALI Z OSADU

Labilną frakcję ekstrahowano przy użyciu 1 M HCl; próbki pozostawiono na noc, aby usunąć burzenie roztworu wynikające z wydzielania CO_2 , który powstawał z rozkładu węglanów. Następnie próbki wstrząsano mechanicznie przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej, ekstrakt wirowano przy 5000 rpm przez 2 minuty. Ekstrakcja metali została przeprowadzona przez wytrawienie 0,4 g osadów. Następnie pobrany materiał umieszczono w bombach teflonowych. Do każdej próbki dodano 5 ml 30% H_2O_2 i 15 ml 65% HNO_3 . Bomby umieszczono w piecu mikrofalowym MarsX5 i poddano mineralizacji w dwóch etapach: I –

czas: 600s i moc: 800W; II – czas 180s i moc: 800W. Po zakończeniu procesu mineralizacji i ostudzeniu, przesączono próbki przez papierowe sączi w celu oddzielenia materiału, który nie uległ roztworzeniu (SiO_2). Przesącz przelano do plastikowych pojemników.

2.5. EKSTRAKCJA METALI Z WODY

Ekstrakcję metali przeprowadzono na próbce wody o objętości 25 ml. Do bomby teflonowej przelano 25 ml próbki i uzupełniono 5 ml 30% H_2O_2 i 15 ml 65% HNO_3 . Następnie bomby umieszczono w piecu mikrofalowym MarsX5 i poddano mineralizacji w dwóch etapach: I – czas: 360s i moc: 400W; II - czas 360s i moc: 800W.

Próbki po ostudzeniu przelano do plastikowych pojemników.

Wszystkie zmineralizowane próbki wody, plech i osadów zostały poddane analizie ilościowej i jakościowej Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn przy pomocy optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-OES). Kalibracja została przeprowadzona z użyciem standardowych roztworów wzorcowych. Stężenie metali w plechach *Ulva* i osadzie podano w $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. (suchej masy).

2.6. WSPÓŁCZYNNIK BIOAKUMULACJI METALI (BIOCONCENTRATION FACTOR)

Współczynnik bioakumulacji metali (bioconcentration factor, tzw.: BCF) jest wskaźnikiem określającym zdolność organizmów do akumulacji metali w odniesieniu do ich stężenia w otaczającym środowisku. BCF został zaprezentowany i przetestowany przez Zayed'a i in. (1998) w oparciu o stężenia danego pierwiastka mierzone w wodzie, osadzie oraz tkankach roślin naczyniowych. BCF można obliczyć z następującego wzoru:

$$\text{BCF} = \frac{\text{Średnia koncentracja metalu w tkance roślinnej } (\mu\text{g/g suchej masy})}{\text{Średnia koncentracja metalu w wodzie } (\mu\text{g/ml}) \text{ lub osadzie } (\mu\text{g/g})}$$

3. WYNIKI

3.1. SIEDLISSKO SŁODKOWODNEJ POPULACJI BŁONICY OSZCZEPOWATEJ

Maty *Ulva* rozwijały się w litoralu Zbiornika Maltańskiego w bliskim towarzystwie roślin naczyniowych, zwłaszcza *Phragmites australis*, *Potamogeton perfoliatus* i *P. pectinatus*. Pojedyncze plechy *Ulva* w jeziorze obserwowano pod koniec maja; jedynie jako nieliczne zalegające i płożące się

po dnie drobne nitki o długości kilku centymetrów i szerokości 0,5-1,0 mm. Jako wolno unoszące się na powierzchni wody maty, w największej biomacie słodkowodna *Ulva* występowała pod koniec czerwca i w lipcu; natomiast w sierpniu plech zielenicy już nie odnaleziono. Plechy *Ulva* rozwijały się w stanowiskach, w których obecne była zróżnicowana struktura i budowa dna od ograniczanego przez piaszczyste do kamienisto-żwirowego o zmiennym nachyleniu. W stanowiskach M1-M10, z których pobierano próby wody, plech i osadów, głębokość wód wynosiła od 0,20 do 1,50m. W wodach stanowisk *Ulva* przewodnictwo elektrolityczne wynosiło od 607,0 do 804,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$, pH od 6,57 do 8,99 a koncentracje Cl^- nie przekraczały 65,50 mg L^{-1} (Tabela 1).

Tabela 1. Parametry fizyczno-chemiczne wód w stanowiskach badawczych na Zbiorniku Maltańskim.

Parametr	Głębokość	Temp.	Kondukcja	Tlen	pH	Cl^-
Jednostki	(m)	($^{\circ}\text{C}$)	($\mu\text{S cm}^{-1}$)	(mg L^{-1})	-	(mg L^{-1})
Stanowisko						
M1	1,20-1,25	24,1-26,4	627,01-667,0	6,80-10,01	8,64-8,85	61,25-63,75
M2	1,20-1,50	21,0-25,0	607,01-668,0	8,93-10,34	8,47-8,69	63,50
M3	0,25-0,30	20,9-25,0	639,0-804,78	3,58-7,60	7,40-8,77	62,50-64,25
M4	0,50-0,75	24,6-26,6	665,01-671,0	6,20-9,70	8,70-8,99	59,25-64,75
M5	0,20-0,25	21,9-26,4	617,01-681,0	4,44-9,25	8,24-8,74	61,37-65,50
M6	0,50-0,60	21,0-27,7	616,01-677,0	8,10-11,85	8,54-8,88	60,25-62,75
M7	0,30	21,1	636,0	9,30	8,53	63,0
M8	0,50-0,70	21,4-27,9	639,0-679,0	7,02-9,74	8,53-8,81	61,50-65,25
M9	1,20	22,7	624,01	10,9	8,74	62,50
M10	1,20-1,40	22,60-25,9	632,0-659,0	8,22-10,56	5,57-8,85	61,75-63,0

3.2. KONCENTRACJE METALI W PLESZE SŁODKOWODNEJ BŁONICY OSZCZEPOWATEJ

Średnie koncentracje metali w tkance słodkowodnej błonicy występującej w Zbiorniku Maltańskim zmniejszały się w następującym porządku: $\text{Mn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Cd}$, natomiast w wodzie: $\text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd}$ i w osadzie: $\text{Ni} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$. Średnie koncentracje Mn, Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, Co i Cd w plesze słodkowodnej *Ulva* wyniosły kolejno: 549,90 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m., 253,25 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m., 152,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m., 36,34 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m., 18,47 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m., 3,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m., 3,46 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. i 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. (Tabela 2). Najwyższe koncentracje kadmu w plesze błonicy rozwijającej się w jeziorze odnotowano na początku lipca w stanowisku M6 (1,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m.);

na trzech stanowiskach koncentracje tego pierwiastka przez cały okres badawczy były poza zakresem wykrywalności (M1, M7 i M10). Najwyższe koncentracje kobaltu w plechce słodkowodnej *Ulva* zanotowano na stanowisku M6 na początku czerwca ($8,83 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.) a najniższe koncentracje Co zanotowano w plechce pobranej ze stanowiska M4 na początku lipca ($0,63 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.). W całym czasie poboru prób występowały fluktuacje w koncentracji kobaltu w plechach na stanowiskach M1, M4, M6, M8 i M10. Na stanowiskach M2 i M3 zanotowano wzrost koncentracji kobaltu w stosunku do prób pobranych tydzień wcześniej. W plechach błonicy ze stanowiska M5 występował stały spadek koncentracji Co z poziomu $8,30 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m. zanotowanego w czerwcu do zaledwie $1,66 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m. na końcu lipca. W odniesieniu do ołowiu, który występował w najwyższych koncentracjach jedynie na stanowisku M9 w czerwcu ($10,5 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.) tylko stężenia pierwiastka na stanowisku M6 były poniżej progu wykrywalności w połowie czerwca; na pozostałych stanowiskach koncentracje Pb były $> 0,75 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m. Na wszystkich stanowiskach notowano niekierunkowe zmiany w koncentracji ołowiu w plechce w czasie rozwoju makroglona. Koncentracje miedzi w plechce błonicy były najwyższe na początku czerwca na stanowisku M6 ($70,63 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.). Najniższe koncentracje miedzi występowały na początku lipca w plechach pobranych ze stanowiska M4 ($5,89 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.). W plechach ze stanowisk M2 i M3 obserwowano w okresie badań niewielki wzrost koncentracji miedzi z kolei z M1 i M5 spadek, a w pozostałych przypadkach wahania w poziomie badanego metalu.

Tabela 2. Średnie wartości i zakres koncentracji badanych metali w tkankach słodkowodnej błonicy, osadzie i wodzie ze wszystkich stanowisk w obrębie Zbiornika Maltańskiego (koncentracje metali: $\mu\text{g g}^{-1}$ suchej masy dla tkanek błonicy i osadu; $\mu\text{g ml}^{-1}$ dla wody ze zbiornika). Liczbę próbek podano w nawiasach.

	Plecha błonicy		Osad		Woda	
	x ± SE	Zakres	x ± SE	Zakres	x ± SE	Zakres
Cd	0,1 ± 0,005 (30)	PPW* – 1,0	± 0,03 (30)	0,07 – 1,0	PPW	PPW
Co	3,46 ± 0,44 (29)	0,63 – 8,83	1,90 ± 0,42 (30)	0,48 – 9,20	PPW	PPW
Cr	253,25 ± 34,89 (29)	43,06 – 676,06	7,15 ± 1,24 (30)	1,97 – 36,74	0,13 ± 0,01 (30)	0,06 – 0,16
Cu	18,47 ± 2,80 (29)	5,89 – 70,63	43,53 ± 12,38 (30)	0,14 – 306,65	0,02 ± 0,01 (30)	0,01 – 0,03
Mn	549,90 ± 42,02 (29)	140,51 – 1120,73	268,81 ± 70,80 (30)	21,72 – 1637,40	0,10 ± 0,01 (30)	0,03 – 0,23
Ni	152,2 ± 20,45 (30)	25,2 – 417,1	5,7 ± 1,0 (30)	1,7 – 24,0	1,6 ± 0,47 (30)	– 6,2
Pb	3,9 ± 0,55 (30)	PPW – 14,7	18,2 ± 5,64 (30)	1,20 – 113,30	PPW	PPW
Zn	36,34 ± 10,61 (29)	6,80 – 322,72	40,32 ± 7,09 (30)	6,88 – 173,10	0,03 ± 0,01 (30)	0,01 – 0,06

*PPW – poniżej progu wykrywalności.

Maksymalny poziom cynku ($173,10 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$) w plechach słodkowodnej błonicy był obserwowany w stanowisku M4 na początku lipca a minimalny na poziomie $6,88 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$ zanotowano w plesze zebranej ze stanowiska M5 na końcu lipca. Na wszystkich stanowiskach z wyjątkiem M2 i M3, gdzie odnotowano niewielki wzrost poziomu Zn z kolejnych okresów poboru prób, notowano wahania koncentracji tego metalu.

Najwyższe stężenie niklu zanotowano w połowie lipca w plechach ze stanowiska M6 ($417,06 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$). Wysokie koncentracje niklu występowały także w czerwcu na stanowisku M5 ($388,09 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$) i M10 ($339,50 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$). W stanowiskach M6, M8 i M10 obserwowano fluktuację w koncentracji niklu w plechach. Natomiast w plechach ze stanowisk M2, M3 i M4 odnotowano wzrost koncentracji tego metalu w stosunku do wcześniej analizowanych próbek z tych stanowisk. Spadek stężenia niklu w kolejnych datach poboru plech, obserwowano na dwóch stanowiskach – M1 i M5.

Najwyższe koncentracje chromu w plesze zanotowano w połowie lipca na stanowisku M6 ($676,06 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$), a najniższe na poziomie $43,06 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$ na początku lipca na stanowisku M4. W czasie rozwoju makroglona koncentracje chromu w plesze w kolejnych okresach poboru prób wzrosły prawie trzykrotnie na stanowiskach M2 i M3. Zanotowano fluktuację w koncentracji Cr z plech pochodzących ze stanowisk M4, M6 i M7 oraz wyraźny spadek koncentracji Cr z poziomu $648,55 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$ oznaczonego na początku czerwca do $103,77 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$ na końcu lipca.

Najwyższy poziom manganu ($1120,73 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$) był obserwowany w tkance makroglona pobranej ze stanowiska M7 a najniższy ($140,51 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$) zanotowano w plechach rozwijających się na stanowisku M10. W komórkach glona pobranego ze stanowisk M3 i M10 stwierdzono wzrost koncentracji Mn w kolejnych okresach poboru prób. Jedynie w plechach ze stanowiska M2 zaobserwowano spadek poziomu Mn z $449,71 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$ do $226,44 \mu\text{g g}^{-1} \text{ s. m.}$

3.3. WSKAŹNIK BIOKONCENTRACJI

Maksymalne wartości wskaźnika biokoncentracji (BCF) (koncentracja metalu w plesze / koncentracja metalu w wodzie) dla słodkowodnych populacji błonicy, którą badano w jeziorze, zanotowano dla manganu przez cały okres występowania makroglona we wszystkich badanych stanowiskach (Tabela 3). Wartości BCF wahały się od 2058 do powyżej 10000. Najwyższy BCF zanotowano 11 lipca na stanowisku M10 i wynosił on 19851. Notowane wartości BCF dla błonicy były zróżnicowane przestrzennie oraz czasowo (Ryc. 5 i 6). Na przykładzie stanowiska M3, M8 i M10 zaobserwowano wyraźny wzrost BCF w kolejnych tygodniach poboru prób plechy (Tabela 3). Z kolei na

stanowiskach M1, M2 i M6 zanotowano sytuację odwrotną. Jedynie dla ołowiu oszacowany BCF był bardzo niski (od 0 do 534) z wyjątkiem jednego przypadku ze stanowiska M9, gdy wartość BCF przekroczyła 1000. Średnie wartości BCF dla Mn, Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, z całego sezonu badawczego i wszystkich stanowisk były następujące: 7033, 2137, 857, 1354, 1217, 301.

Niemożliwe było oszacowanie BCF dla Co i Cd ze względu na stężenie tych metali w wodzie poza zakresem wykrywalności.

Bardzo wysokie wartości BCF notowano dla wszystkich pierwiastków przez większość czasu okresu badawczego na stanowisku M5 i M6 zlokalizowanych przy wpływie rzeki Cybiny do Zbiornika Maltańskiego (Tabela 3).

Tabela 3. Wskaźnik biokoncentracji (BCF) metali ciężkich dla błonicy oszczepowatej ze Zbiornika Maltańskiego. BCF obliczony dla koncentracji metali zanotowanych w pleśze i wodzie.

Stanowisko	Data poboru prób	Wskaźnik biokoncentracji – BCF (koncentracja metalu w pleśze [$\mu\text{g g}^{-1}$] / koncentracja metalu w wodzie [$\mu\text{g ml}^{-1}$])							
		Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
M1	01.07.2010	b. d.	b. d.	716,44	590,50	3237,64	b. d.	b. d.	951,50
	11.07.2010	b. d.	b. d.	1303,92	1159,00	6898,38	1005,40	282,00	485,50
	16.07.2010	b. d.	b. d.	1241,17	691,00	6277,43	7,43	126,00	306,25
M2	11.06.2010	b. d.	b. d.	769,53	1024,00	<i>14990,33</i>	459,73	-	1074,50
	25.06.2010	b. d.	b. d.	2229,93	1034,50	2058,55	1314,20	517,00	1437,00
M3	01.07.2010	b. d.	b. d.	401,23	520,50	6721,60	237,13	113,00	252,50
	11.07.2010	b. d.	b. d.	3655,00	648,50	<i>14410,75</i>	1341,80	527,00	496,50
M4	01.07.2010	b. d.	b. d.	307,57	294,50	5753,17	157,50	-	170,00
	11.07.2010	b. d.	b. d.	1562,50	363,00	10359,00	570,70	314,00	235,25
	23.07.2010	b. d.	b. d.	1510,57	572,50	2413,44	21,11	150,00	184,00
M5	11.06.2010	b. d.	b. d.	4323,67	3424,00	3727,69	2587,27	519,00	8068,00
	25.06.2010	b. d.	b. d.	3714,93	2248,00	9164,71	2077,94	94,00	1686,00
	11.07.2010	b. d.	b. d.	4291,50	964,00	6615,50	1596,00	482,00	514,33
	16.07.2010	b. d.	b. d.	868,80	864,00	<i>13467,83</i>	12,87	144,00	359,75
	23.07.2010	b. d.	b. d.	691,80	892,00	5799,56	10,55	83,00	814,50
M6	18.06.2010	b. d.	b. d.	4309,07	2354,33	6514,86	2439,27	0	2795,50

Stanowisko	Data poboru prób	Wskaźnik biokoncentracji – BCF (koncentracja metalu w pleśle [$\mu\text{g g}^{-1}$] / koncentracja metalu w wodzie [$\mu\text{g ml}^{-1}$])							
		Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
	25.06.2010	b. d.	b. d.	1188,00	2121,00	5019,90	660,69	158,50	870,50
	01.07.2010	b. d.	b. d.	2360,50	1652,00	4482,91	1423,64	413,00	929,50
	11.07.2010	b. d.	b. d.	3123,83	757,00	3492,47	1160,60	108,00	274,00
	16.07.2010	b. d.	b. d.	4829,00	1824,00	3399,30	68,48	365,00	1094,33
M7	18.06.2010	b. d.	b. d.	2528,53	1691,33	9339,42	1505,27	-	5835,00
M8	18.06.2010	b. d.	b. d.	1502,33	1651,00	5469,92	892,33	375,00	2098,50
	01.07.2010		b. d.	2504,46	907,50	4498,71	1220,94	534,00	1121,00
	16.07.2010	b. d.	b. d.	775,62	355,00	6177,67	10,13	91,50	385,40
	23.07.2010	b. d.	b. d.	682,43	1162,00	<i>13165,17</i>	9,65	187,00	1904,33
M9	25.06.2010	b. d.	b. d.	945,27	1000,50	2923,92	566,80	1050,00	858,67
M10	25.06.2010	b. d.	b. d.	3653,93	2356,00	1405,10	2121,88	-	2967,50
	01.07.2010	b. d.	b. d.	962,31	578,00	6630,57	462,33	372,00	276,40
	11.07.2010	b. d.	b. d.	5044,67	1602,00	<i>19851,00</i>	75,86	221,00	828,67

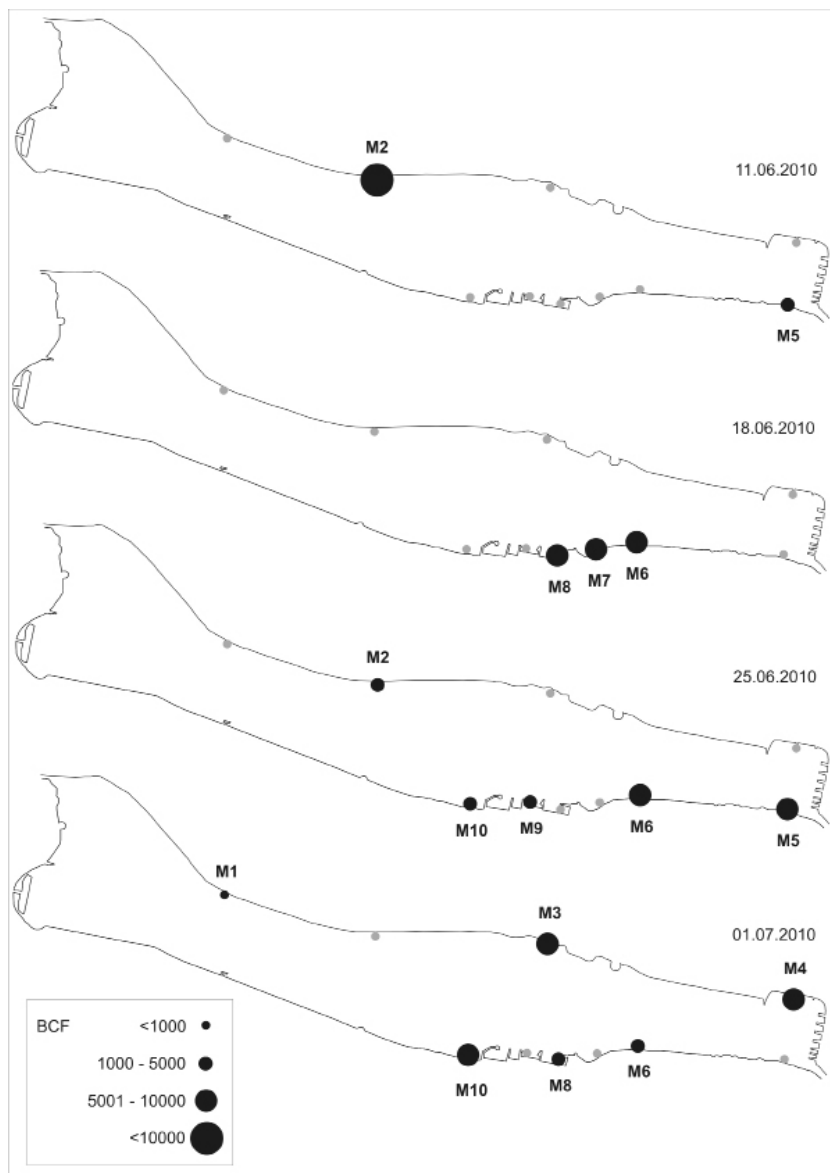
b. d. – brak danych, **pogrubienie** – $BCF > 1000$, *wyróżnienie* – $BCF > 10000$.

Wartości BCF wyliczone dla plechy i frakcji osadu były bardzo niskie (Tabela 4). Jednakże najwyższy BCF wyliczony dla tego układu zanotowano dla chromu analizowanego w pleśle słodkowodnej błonicy, pobranej ze stanowiska M5 na końcu czerwca ($BCF = 282,86$) oraz dla niklu z tego samego stanowiska i dnia poboru prób ($BCF = 162,98$).

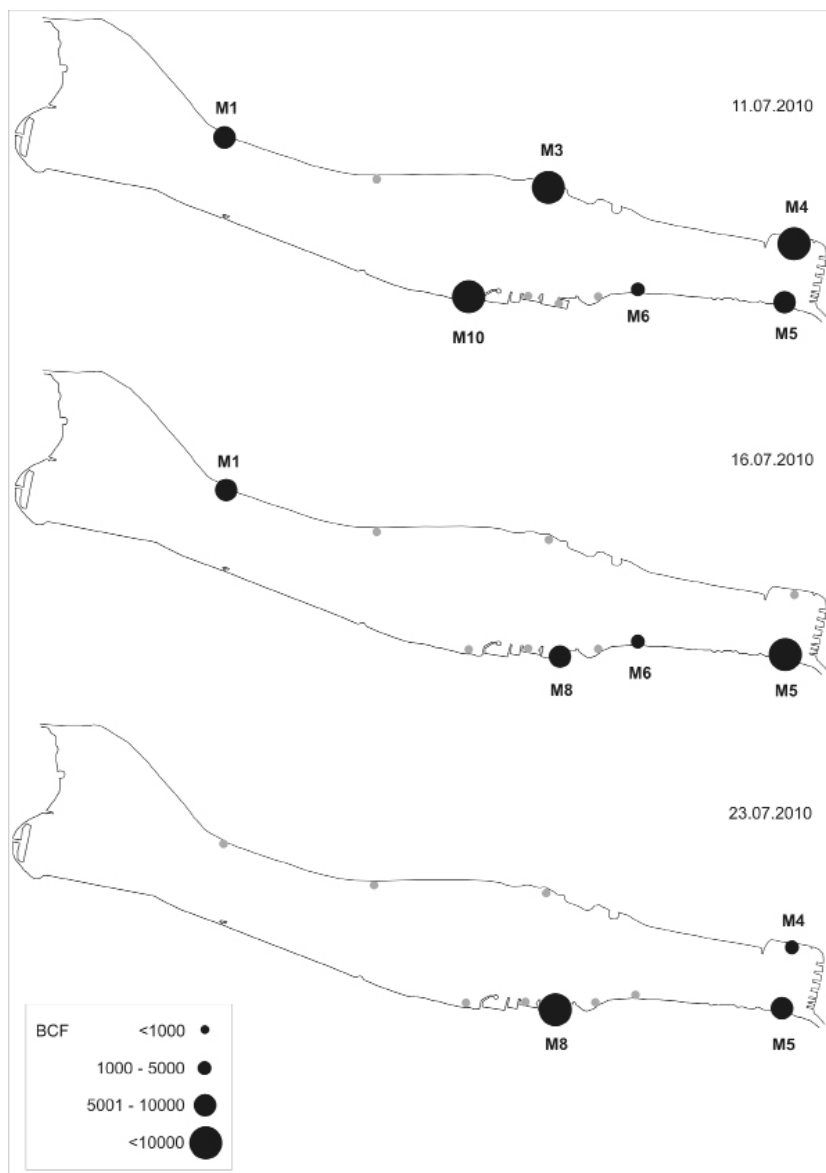
Tabela 4. Wskaźnik biokoncentracji (BCF) metali ciężkich dla błonicy oszczepowatej ze Zbiornika Maltańskiego. BCF obliczony dla koncentracji metali zanotowanych w pleśze i osadzie.

Stanowisko	Data poboru prób	Wskaźnik biokoncentracji – BCF (koncentracja metalu w pleśze [$\mu\text{g g}^{-1}$] / koncentracja metalu w osadzie [$\mu\text{g g}^{-1}$])							
		Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
M1	01.07.2010	b. d.	0,96	21,19	0,53	1,18	b. d.	b. d.	0,50
	11.07.2010	0	0,27	14,38	0,06	2,88	17,16	0,02	0,18
	16.07.2010	0	0,56	2,03	0,22	2,69	1,91	0,11	0,27
M2	11.06.2010	0	2,33	19,53	0,14	3,41	25,35	0,28	0,70
	25.06.2010	0	2,48	21,26	0,70	1,19	76,70	0,06	0,85
M3	01.07.2010	0,5	0,83	10,23	0,40	7,19	12,56	0,35	0,95
	11.07.2010	0	3,03	35,54	4,60	24,63	39,23	1,87	1,54
M4	01.07.2010	0,19	0,07	2,67	0,02	0,88	1,53	0,01	0,04
	11.07.2010	0,59	0,40	15,94	0,16	2,61	11,94	0,31	0,16
	23.07.2010	0	1,37	23,16	0,50	1,23	32,87	0,10	0,23
M5	11.06.2010	0	1,15	134,28	2,14	0,30	131,56	0,16	2,50
	25.06.2010	13,43	10,75	282,86	1,64	0,39	162,98	0,30	2,29
	11.07.2010	0	6,66	82,27	0,06	1,71	9,75	0,72	0,35
	16.07.2010	0	3,73	49,93	61,71	37,19	45,49	2,40	0,96
M6	23.07.2010	0	2,44	32,43	63,71	24,03	38,21	1,53	4,74
	18.06.2010	0	8,03	208,02	1,44	3,35	47,33	0	1,14
	25.06.2010	0	5,27	46,89	5,04	2,30	45,76	1,20	1,88
	01.07.2010	5,15	5,74	96,07	1,02	2,73	79,72	1,61	1,27
	11.07.2010	1,33	1,79	35,23	0,37	4,77	34,54	0,21	0,55
M7	16.07.2010	0	9,67	197,10	2,71	14,07	134,54	1,11	1,48
	18.06.2010	0	2,67	43,65	0,51	3,43	13,57	0,43	1,00
	18.06.2010	0	1,92	57,05	1,16	2,06	21,15	0,19	0,69
M8	01.07.2010	0	5,69	73,66	2,26	3,59	44,20	1,51	1,12
	16.07.2010	1,43	2,03	32,21	0,39	8,82	25,14	0,68	1,22
	23.07.2010	0	1,31	17,06	0,47	7,07	14,20	0,66	1,47
M9	25.06.2010	7,14	1,34	33,28	0,79	1,76	30,69	0,90	1,12
M10	25.06.2010	0	11,44	95,65	1,65	1,40	160,90	0,48	5,44
	01.07.2010	0	1,76	22,75	1,02	6,49	19,87	0,74	0,82
	11.07.2010	0	5,39	19,77	3,82	21,77	18,12	1,05	1,11

b. d. – brak danych.



Ryc. 5. Przestrzenne i czasowe zróżnicowanie współczynnika biokoncentracji (BCF) dla Mn w plechach słodkowodnej populacji błonicy z Zbiornika Maltańskiego w Poznaniu (czerwiec i początek lipca 2010).



Ryc. 6. Przestrzenne i czasowe zróżnicowanie współczynnika biokoncentracji (BCF) dla Mn w plechach słodkowodnej populacji błonicy z Zbiornika Maltańskiego w Poznaniu (lipiec 2010).

4. DYSKUSJA

4.1. BŁONICA JAKO BIOINDYKATOR SKAŻENIA ŚRODOWISKA WODNEGO METALAMI CIĘŻKIMI

Organizmy zaliczane do bioindykatorów skażeń środowiska wodnego charakteryzują się kilkoma ważnymi cechami, szczegółowo opisanymi przez Phillips'a (1977, 1990) i Rainbow'a i Phillips'a (1993). Najważniejsze jest by takie organizmy były osiadłe, łatwe do identyfikacji i kosmopolityczne (Rainbow i Phillips, 1993; Melville i Pulkownik, 2007). Bioindykatory powinny również być bardzo czułe na zanieczyszczenia i tolerować ich duże koncentracje w środowisku (Rainbow i Phillips, 1993). Badane w pracy słodkowodne populacje błonicy reprezentują rodzaj kosmopolityczny. Jego przedstawiciele spotyka się we wszystkich częściach świata, z wyjątkiem rejonów arktycznych (Bäck i in., 2000). W literaturze przedmiotu dostępne są wyniki badań dotyczących jedynie wykorzystania gatunków z rodzaju *Ulva* w monitoringu wód morskich i oceanicznych (Maela i Haritonidis, 1999; Tabudravu i in., 2002) oraz estuariów (Say i in., 1990). Brak danych o powyższym zastosowaniu w stosunku do populacji błonic, które występują w ekosystemach słodkowodnych, takich jak jeziora, rzeki, stawy i strumienie.

Szereg koncentracji metali notowanych w plechach słodkowodnej błonicy, dla populacji jeziornej przedstawiał się w następującym porządku: Mn>Cr>Ni>Zn>Cu>Pb>Co>Cd. Dla *U. rigida* z zatoki Tharmaikos w Grecji szereg względnego występowania metali w glonie był następujący: Mg>Na>K>Ca>Pb>Fe>Mn>Zn>Cr>Cu>Ni>Co>Cd (Maela i Haritonidis, 2000). Dla innej populacji *U. rigida* porastającej kamienie w Zatoce Palude della Rosa szereg ten układał się w porządku: Al>Fe>Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Co>Cd (Favero i in., 1996); gdy dla populacji tego gatunku występującego w Morzu Egejskim i okolicach Dardenalles kolejność wyglądała z kolei następująco: Zn>Cu>Pb>Cd (Boubonari i in., 2008; Ustanada i in., 2010). Szeregi metali ciężkich, szczególnie dla morskich gatunków takich jak *U. rigida* z Wenecji czy *U. compressa* (Favero i in., 1996; Al-Shwafi i Rushdi, 2008) są bardzo zbieżne z szeregami obserwowanymi dla słodkowodnej *Ulva*.

4.2. ZRÓŻNICOWANIE POZIOMU AKUMULACJI METALI

Spośród badanych metali ciężkich w plechach słodkowodnej błonicy w najwyższym stężeniu występował mangan ($1120,73 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.). Bardzo wysokie koncentracje tego pierwiastka powyżej $1721 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m. zanotowano w tkance morskiego gatunku *Ulva reticulata*, badanego u wybrzeży Goa w Indiach (Agadi i in. 1978). W literaturze brak informacji odnoszących się do stężenia manganu z plech błonic morskich, które przekraczają $1000 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.

Większość doniesień informuje o koncentracjach Mn w zakresie od 18-911 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. Najwyższe koncentracje chromu w słodkowodnej błonicy ze Zbiornika Maltańskiego zanotowano na poziomie 676 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. W literaturze brak doniesień o odnotowaniu tak wysokich koncentracji tego metalu w gatunkach morskich błonic. Najwyższe znane koncentracje chromu zanotowano w plesze *Ulva rigida* (28,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m.) zebranej w greckiej Zatoce Thermaikos (Maela i Haritonidis 2000). Notowane koncentracje niklu w plesze słodkowodnej *Ulva* były bardzo wysokie i dochodziły nawet do 417,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. Do tej pory najwyższe koncentracje niklu w zakresie od 7,64 do 339,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. zanotowało u liściokształtnych gatunków *Ulva* sp. (oznaczone jako *Enteromorpha* sp.) badanych u wybrzeży Galicji (Puente, 1992). W plechach najpospolitszego gatunku w basenie Morza Bałtyckiego - *U. intestinalis*, zebranych z wybrzeża Szwecji, koncentracje niklu nie przekraczały 70,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. (Hägerhäll, 1973). Najwyższe koncentracje cynku w słodkowodnej błonicy zanotowano na poziomie 322 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. W plechach nie oznaczonych do gatunku błonic (podane jako *Enteromorpha* sp.) badanych w brytyjskiej części wybrzeża Morza Północnego koncentracje Zn dochodziły nawet do 437 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. W nielicznych przypadkach koncentracje tego pierwiastka w plesze morskich błonic przekraczały próg 140 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. (Maela i Haritonidis 1999; Favero i in. 1996). Z kolei najwyższe koncentracje miedzi w tkance badanej słodkowodnej błonicy wynosiły 70,63 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. Prawie dwukrotnie wyższe koncentracje Cu zanotowano w plesze *U. lactuca* pobranej z zatoki nieopodal Hong Kongu w Chinach (Wong i in. 1982). U innych gatunków z tego rodzaju nie notowano tak wysokich koncentracji miedzi w tkankach. Najniższe koncentracje Cu stwierdzono w plesze *U. rigida* z Zatoki Thermaikos (Favero i in. 1996). Koncentracje ołowiu w plesze jeziornej *Ulva* wynosiły od poniżej progu wykrywalności do 14,73 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. W plechach *U. linza* zebranych z zatoki Thermaikos koncentracje Pb wynosiły nawet 87,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. (Maela i Haritonidis, 1999). Wysokie koncentracje Pb zanotowano również u *U. flexuosa* (do 62 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m.), którego plechy zebrano z estuarium na wyspie Viti Levu (Tabudravu i in., 2002) czy u *U. lactuca* (7,8 – 87,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m.) z okolic Suezu (Abdallah i in., 2005). Kobalt jest jednym z rzadziej badanych pierwiastków pod względem poziomu akumulacji w tkankach błonic. W słodkowodnej błonicy zanotowano maksymalne koncentracje Co do zaledwie 1,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. W znanych doniesieniach dla gatunków morskich najwyższe koncentracje Co występowały w plesze *U. fasciata* (wybrzeże nieopodal Goa) (Agadi i in. 1978). Dla gatunku takiego jak: *U. rigida* zebranego z Morza Śródziemnego u wybrzeży Włoch i Grecji koncentracje Co wahały się od 0,14 do 4,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. Koncentracje kadmu w plechach słodkowodnej błonicy były bardzo niskie i wynosiły do 0 do 1,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ s. m. W stanowiskach jeziornych

w większości przypadków koncentracje Cd były poniżej progu wykrywalności (DL= 0,001). Dolne zakresy notowanych koncentracji dla Cd ($\sim 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.) u gatunków takich jak: *U. compressa* – populacja Izraelska (Hornung i in., 1992) i *U. linza* z greckiej zatoki Thermaikos (Maela i Haritonidis, 1999) czy populacji *Ulva* sp. z wybrzeża Chorwacji i Wielkiej Brytanii (Say i in., 1990; Munda i Hudnik, 1991) są podobne do średnich koncentracji badanego metalu notowanych w plesze słodkowodnej błonicy ($\sim 0.14 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m.). Wahbeh i in. (1985) w plesze *U. clathrata* notował koncentracje kadmu na poziomie $8.1 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m. Również u morskich populacji takich gatunków jak *U. compressa* i *U. lactuca* notowano koncentracje Cd, kolejno nawet do 7.8 i $5.3 \mu\text{g g}^{-1}$ s. m. (Andrade i in., 2006; Abdallah i in., 2005). Notowane wartości były średnio od 40 do 50 razy wyższe niż w próbkach plech słodkowodnej błonicy. Słaba akumulacja kadmu wydaje się być cechą typową dla wszystkich gatunków z rodzaju *Ulva* reprezentujących zarówno typ budowy o monostromatycznej i tubularnej, jak i dystromatycznej i liściokształtnej plesze. Przedstawione powyżej szeregi informują także o zróżnicowanym potencjale akumulacyjnym poszczególnych gatunków (np. dla *U. lactuca* i *U. linza*), a także ich różnic pomiędzy populacjami tego samego gatunku (np. *U. rigida*), jak i podobieństw międzygatunkowych (np. *U. rigida* – *U. lactuca*). Wielu ekologów morza zwraca również uwagę, że zmiany kolejności metali w szeregu akumulacyjnym danego gatunku może wynikać także z uwarunkowań lokalnych tj. stopnia zanieczyszczenia wód przybrzeżnych, liczby źródeł zanieczyszczeń i czasu wymiany wód w basenie morza czy zatoki (Wong i in., 1982; Kamala-Kannan i in., 2008).

4.3. BCF A POTENCJAŁ AKUMULACYJNY SŁODKOWODNEJ POPULACJI BŁONICY

Wartości otrzymanego BCF dla koncentracji metali z plechy i wody wskazują na bardzo wysoki potencjał akumulacyjny w przypadku manganu i chromu w porównaniu z pozostałymi badanymi pierwiastkami. Otrzymane wyniki potwierdzają, że słodkowodne populacje błonicy są hiperakumulatorami manganu. Zanotowano jednakże bardzo niskie wartości BCF dla Pb (maksymalny BCF wyniósł zaledwie 1050), co dyskredytuje słodkowodną błonice w aplikacyjnych zastosowaniach w stosunku do tego pierwiastka. Bazując na kryteriach podanych przez Zayed'a (1998), który jako pierwszy podał zasadność stosowania wskaźnika biokoncentracji w ocenie zastosowania roślin wodnych w fitoremediacji. Jedynie przypadki, w których notowano BCF powyżej 1000, należy uznawać za potwierdzenie użyteczności rośliny np. w fitoremediacji. W niniejszej pracy wartości wskaźnika biokoncentracji

przekraczające 1000 zanotowano w odniesieniu do Mn, Cr, Cu i Zn. Tym samym nie zaleca się wykorzystania słodkowodnej błonicy w fitoremediacji metali takich jak: Cd, Co i Pb.

W badaniach nad akumulacją metali przez gatunki naczyniowych roślin wodnych, prowadzonych przez Thiébaud i in. (2010) ze wszystkich badanych metali również dla Mn wyznaczono najwyższy BCF (stosunek koncentracji metalu w tkance do koncentracji w wodzie). W przypadku *Elodea canadensis* (moczarka kanadyjska) BCF wynosił 743 a dla *E. nuttallii* (moczarka delikatna) 547. Natomiast najniższe wartości BCF zanotowano dla Cu, Cr i Pb w przypadku obu badanych makrofitów (Thiébaud i in., 2010). W badaniach Khellaf i Zerdaoui (2010) nad fito akumulacją metali przez *Lemna gibba* (rzęsa garbata) wartości BCF, które osiągały zakres od 300 do 966 zanotowano dla Cu a w stosunku do niklu BCF wynosił od 33 do 100. W pracy Aisien i in. (2010), w której badano fitoremediację na przykładzie *Eichhornia crassipes* (hiacynt wodny) maksymalne wartości BCF dla Zn, Pb i Cd wynosiły kolejno: 1674, 1531 i 1479. Powyższe wyniki potwierdzają założenie, że rośliny naczyniowe prowadzą mniej wydajną akumulację metali z roztworu, niż glony. W badaniach eksperymentalnych określono, że makroglon nitkowaty *Pithophora varia* cechuje się nawet do dziesięciokrotnie wyższą wydolnością w bioakumulacji Zn i Cu, niż rośliny naczyniowe (Michalak i Chojnacka, 2008). Prosta budowa plechy i komórek będzie również miała swoje odzwierciedlenie w wyższym poziomie BCF obserwowanym u glonów, niż u roślin wyższych.

Uzyskane w pracy wyniki badań prowadzonych bezpośrednio w środowisku występowania słodkowodnej błonicy, dostarczają istotnych informacji o zdolnościach do akumulowania metali przez tę grupę glonów. Dane te w kontekście możliwego wykorzystania plech błonic w fitoremediacji wód skażonych metalami, zwłaszcza: manganem, chromem, miedzi oraz cynkiem; wnoszą kolejne potencjalne możliwości zastosowania błonic w procesie oczyszczania wód np. poprzemysłowych w opozycji do stosowanych obecnie metod mechanicznych i chemicznych. Hiperakumulacja miedzi przez słodkowodne populacje błonic informuje także o możliwości zastosowania tego makroglona jako dodatku paszowego dla trzody chlewnej czy drobiu. Odpowiednia biodostępność tego mikroelementu z paszy zawierającej suchą plechę błonic dla zwierząt hodowlanych jest zapewniona dzięki tworzeniu biokompleksów miedzi z białkami w komórkach błonic. Taka forma związanych mikroelementów jest najłatwiej przyswajalną przez zwierzęta. Konieczne jest zatem przeprowadzenie dalszych szczegółowych badań nad bioakumulacyjnym potencjałem słodkowodnych błonic celem ich gospodarczego wykorzystania.

Badania finansowano z grantu MNiSW numer NN 304 013 437 oraz projektu GDWB-07/2011. Współautor – Andrzej Rybak jest stypendystą w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego (działanie 8.2.2 PO KL).

LITERATURA

1. Abdallah, A.M.A., Abdallah, M.A., Beltagy, A.I., 2005. Contents of heavy metals in marine seaweeds from the Egyptian coast of the Red Sea. *Chemistry and Ecology* 21, 399-411
2. Agadi, V.V., Bhosle, N.B., Untawale, A.G., 1978. Metal concentration in some seaweeds of Goa. *India Botanica Marina* 21, 247-250
3. Aisien F.A., Faleye, O., Aisien, E.T., 2010. Phytoremediation of Heavy Metals in Aqueous Solutions. *Leonardo Journal of Sciences* 17, 37-46.
4. Al-Shwafi, N.A., Rushdi, A.I., 2008. Heavy metal concentrations in marine green, brown, and red seaweeds from coastal waters of Yemen, the Gulf of Aden. *Environmental Geology* 55(3), 653-60
5. Andrade, S., Medina, M.H., Moffett, J.W., Correa, J.A., 2006. Cadmium-copper antagonism in seaweeds inhabiting coastal areas affected by copper mine waste disposals. *Environmental Science and Technology* 40(14), 4382-4387
6. Bäck, S., Lehvo, A., Blomster, J., 2000. Mass occurrence of unattached *Enteromorpha intestinalis* on the Finnish Baltic Sea coast. *Annales Botanici Fennici* 37, 155-161
7. Boubonari, T., Malea, P., Kevrekidis, T., 2008. The green seaweed *Ulva rigida* as a bioindicator of metals (Zn, Cu, Pb and Cd) in a low-salinity coastal environment. *Botanica Marina* 51(6), 472-484
8. Bryan, G.W., Hummerstone, L.G., 1973. Brown seaweed as indicator of heavy metals in estuaries in south-west England. *Journal of Marine Biology Association* 53, 705-720
9. Bryan, G.W., Langston, W.J., Hummerstone, L.G., Burt, G.R., 1985. A guide to the assessment of heavy metal contamination in estuaries using biological indicators. *Marine Biological Association of the United Kingdom, Occasional Publication*
10. Favero, N., Cattalini, F., Bertaggia, D., Albergoni, V., 1996. Metal accumulation in a biological indicator (*Ulva rigida*) from the Lagoon of Venice (Italy). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 31(1), 9-18
11. Förster, P., 1976, *Concentrations and concentration factors of heavy metals in brown algae*. *Environmental Pollution* 10, 45-53
12. Hägerhäll, B., 1973. Marine botanical-hydrographical trace element

- studies in the Öresund area. *Botanica Marina* 16, 53-64
13. Haritonidis, S., Malea, P., 1999. Bioaccumulation of metals by the green alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece. *Environmental Pollution* 104, 365-372
 14. Ho, Y.B., 1990. *Ulva lactuca* as bioindicator of metal contamination in intertidal waters in Hong Kong. *Hydrobiologia* 203, 73-81
 15. Hornung, H., Kress, N., Friedlander, M., 1992. Trace element concentrations intertidal algae collected along the Mediterranean shore. *Israel Fresenius Environmental Bulletin* 1, 84-89
 16. Kamala-Kannan, S., Prabhu Dass Batvari, B., Lee, K.J., Kannan, N., Krishnamoorthy, R., Shanthi, K., 2008. Assessment of heavy metals (Cd, Cr and Pb) in water, sediment and seaweed (*Ulva lactuca*) in the Pulicat Lake, south east India. *Chemosphere* 71(7), 1233-1240
 17. Khellaf, N., Zerdaoui, M., 2010. Growth response of the duckweed *Lemna gibba* L. to copper and nickel phytoaccumulation. *Ecotoxicology* 19(8), 1363-1368
 18. Lobban, C.S., Harrison, P.J., 1997. *Seaweed Ecology and Physiology*. Cambridge University Press, *United Kingdom*
 19. Malea, P., Haritonidis, S., 1999. Metal content in *Enteromorpha linza* (Linnaeus) in Thermaikos Gulf (Greece). *Hydrobiologia* 394, 103-112
 20. Malea, P., Haritonidis, S., 2000. Use of the green alga *Ulva rigida* C. Agardh as an indicator species to reassess metal pollution in the Thermaikos Gulf, Greece, after 13 years. *Journal of Applied Phycology* 12(2), 169-176
 21. Mareš, J., 2009. Combined morphological and molecular approach to the assessment of *Ulva* (Chlorophyta, Ulvophyceae) in the Czech Republic. Master thesis. University of South Bohemia, Faculty of Science, Department of Botany, Czech Republic
 22. Melville, F., Pulkownik, A., 2007. Investigation of mangrove macroalgae as biomonitors of estuarine metal contamination. *Science of the Total Environment* 387(1-3), 301-309
 23. Messyasz, B., Rybak, A., 2009. The distribution of green algae species from the *Ulva* genera (syn. *Enteromorpha*; Chlorophyta) in Polish inland waters. *Oceanological and Hydrobiological Studies* 38(1), 121-138
 24. Michalak, I., Chojnacka, K., 2008. The application of macroalga *Pithophora varia* Wille enriched with microelements by biosorption as biological feed supplement for livestock. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 88(7), 1178-1186

25. Munda, I.M., Hudnik, V., 1991. Trace metal content in some seaweeds from the Northern Adriatic. *Botanica Marina* 34, 241-249
26. Muse, J.O., Tudino, M.B., d'Huicque, L., Troccoli, O.E., Carducci, C.N., 1995. A survey of some trace elements in seaweeds from Patagonia, Argentina. *Environmental Pollution* 87, 249-253
27. Orudña-Rojas, J., Langoria-Espinoza, R.M., 2006. Metal content in *Ulva lactuca* (Linnaeus) from Navachiste Bay (Southeast Gulf of California) Sinaloa, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 77, 574-580
28. Phillips, D.J.H. 1990. Use of macroalgae and invertebrates as monitors of metal levels in estuaries and coastal waters, in: Furness, R.W., Rainbow, P.S. (Eds.), *Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC Press, Florida, pp. 81-99
29. Phillips, D.J.H., 1977. The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments. *Environmental Pollution* 13, 281-317
30. Puente, X., 1992. Metais pesados en organismos bentónicos dos esteiros de Galicia. Tesis de Licenciatura. University of Santiago de Compostela, pp. 58
31. Rai, L.C., Gaur, J.P., Kumar, H.D., 1981. *Phycology of heavy metal pollution*. *Biological Reviews* 56, 99-151
32. Rainbow, P.S., Phillips, D.J.H., 1993. Cosmopolitan biomonitors of trace metals. *Marine Pollution Bulletin* 26(11), 593-601
33. Reinke, D.C., 1981. *Enteromorpha*, a Marine Alga in Kansas. *Transactions of the Kansas Academy of Science* 84(4), 228-230
34. Say, P.J., Burrows, J.G., Whitton, B.A., 1990. *Enteromorpha* as a monitor of heavy metals in estuaries. *Hydrobiologia* 195, 119-126
35. Tabudravu, J.N., Gangaiya, P., Sotheeswaran, S., South, G.R., 2002. *Enteromorpha flexuosa* (Wulfen) J. Agardh (Chlorophyta: Ulvales) – evaluation as an indicator of heavy metal contamination in a tropical estuary. *Environmental Monitoring and Assessment* 75(2), 201-213
36. Taft, C.E., 1964. The occurrence of *Monostoma* and *Enteromorpha* in Ohio. *The Ohio Journal of Science* 64(4), 272-273
37. Thiébaud, G., Gross, Y., Gierlinski, P., Boiché, A., 2010. Accumulation of metals in *Elodea canadensis* and *Elodea nuttallii*: Implications for plant-macroinvertebrate interactions. *Science of the Total Environment* 408(22), 5499-5505
38. Ustunada, M., Erdugan, H., Yilmaz, S., Akgul, R., Aysel, V., 2010. Seasonal concentrations of some heavy metals (Cd, Pb, Zn, and Cu)

- in *Ulva rigida* J. Agardh (Chlorophyta) from Dardanelles (Canakkale, Turkey). Environmental Monitoring and Assessment doi: 10.1007/s10661-010-1637-7
39. Villares, R., Puente, X., Carballeira, A., 2001. *Ulva* and *Enteromorpha* as indicators of heavy metal pollution. *Hydrobiologia* 462(1-3), 221-232
 40. Villares, R., Puente, X., Carballeira, A., 2002. Seasonal variation and background levels of heavy metals in two green seaweeds. *Environmental Pollution* 119(1), 79-90
 41. Wahbeh, M., 1984. Levels of Zn, Mn, Mg, Fe and Cd, in three species of seagrasses from Agaba (Jordan). *Aquatic Botany* 20, 179-183
 42. Wong, M.H., Kwok, T.T., Ho, K.C., 1982. Heavy metals in *Ulva lactuca* collected within Tolo Harbour, an almost landlocked sea. *Hydrobiological Bulletin* 16(2-3), 223-30
 43. Zayed, A., Gowthaman, S., Terry, N., 1998. Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: I. duckweed. *Journal of Environmental Quality* 27(3), 715-21

Rozdział 2

MOŻLIWOŚĆ ZMNIEJSZENIA OBCIĄŻENIA ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO ZWIĄZKAMI SIARKI POPRZEZ OPTYMAKLIZACJĘ ROZKŁADU KATALIZATORA DO UTLENIANIA SO₂

Piotr Grzesiak, Rafał Motała, Marcin Grobela

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

1. WSTĘP

Wielkość emisji związków siarki z fabryk kwasu siarkowego(VI) zależy między innymi od jakości i ilości stosowanego katalizatora wanadowego. Aktywność katalizatora maleje ze wzrostem czasu pracy w warunkach przemysłowych, dlatego jego ilość w aparacie musi być korygowana w sposób uwzględniający zachodzące zmiany. Można to uzyskać na drodze modelowania rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym, co daje gwarancję zmniejszenia obciążenia środowiska przyrodniczego ditlenkiem siarki oraz tritlenkiem siarki.

Kwas siarkowy(VI) pozostaje ciągle jednym z najważniejszych produktów nieorganicznych produkowanych na skalę masową. W 1997 roku wyprodukowano w Europie Zachodniej ponad 19 milionów ton kwasu, natomiast łączna produkcja światowa wynosiła około 160 milionów ton.

Głównym jego zastosowaniem pozostaje produkcja nawozów mineralnych i kwasu fosforowego. Oprócz tego kwas siarkowy znajduje nadal szerokie zastosowanie prawie we wszystkich gałęziach przemysłu. Około 50% światowej produkcji kwasu znajduje zastosowanie do wytwarzania chemikaliów, papieru, pigmentów i barwników, włókien sztucznych, wytrawiania wyrobów stalowych, oczyszczania produktów naftowych czy do produkcji materiałów wybuchowych, a także do sulfonowania i nitrowania.

Wzmocnienie roli BAT w procesie przyznawania pozwoleń zintegrowanych

wymusi na producentach kwasu konieczność maksymalizowania wydajności realizowanych procesów jednostkowych w cyklach produkcyjnych ze względu na konieczność ograniczania emisji związków siarki do środowiska.

Jednym z dwóch podstawowych procesów jednostkowych realizowanych w procesie produkcji kwasu siarkowego jest utlenianie SO_2 do SO_3 . W metodzie nitrozowej utleniania ditlenku siarki było realizowane za pomocą tlenków azotu, natomiast w obecnie stosowanej metodzie kontaktowej proces ten wymaga zastosowania katalizatora zwiększającego szybkość reakcji. Od szybkości tego procesu zależy wydajność termodynamiczna aparatu kontaktowego i tym samym ilość ditlenku siarki kierowanego do atmosfery jako pozostałości po realizowanym procesie. Od tego parametru zależy także wskaźnik odzysku siarki.

Wielkość emisji związków siarki jest obecnie limitowana pozwoleniem zintegrowanym, a jego przekroczenie oznacza konieczność płacenia kar za korzystanie ze środowiska. W przypadkach ekstremalnych oznaczać to może decyzję wymuszającą zaprzestanie produkcji. Natomiast konieczność maksymalizowania odzysku siarki wynika z zasady zrównoważonego rozwoju ekosystemu.

Te dwa kryteria decydują obecnie o możliwości produkcji kwasu siarkowego i oraz o kierunkach rozwoju technologii i optymalizacji realizowanych procesów. Są one bardzo ważnymi czynnikami szczególnie z powodu wzmocnienia roli BAT w przyznawaniu pozwoleń zintegrowanych dla zakładów produkcyjnych.

Pomiędzy tworzeniem się SO_3 , a jego termiczną dysocjacją istnieje w określonej temperaturze stan równowagi. Wzrost temperatury powoduje wzrost szybkości reakcji tworzenia się SO_3 , jednocześnie w wysokiej temperaturze układ osiąga stan równowagi przy niższym stężeniu SO_3 . Zastosowanie katalizatora obniża energię aktywacji i zwiększa szybkość reakcji utleniania SO_2 nie zmieniając jednocześnie równowagi procesu.

Współcześnie do zwiększania szybkości reakcji utleniania SO_2 stosuje się katalizator wanadowy. Został on po raz pierwszy zastosowany do utleniania SO_2 w warunkach przemysłowych na początku XX wieku przez firmę BASF. Jednak dopiero po opanowaniu technologii jego produkcji katalizator ten zaczęto coraz częściej stosować w fabrykach kwasu siarkowego z powodu niższej ceny oraz większej odporności na zatrucie. Jego cena i właściwości stały się podstawą dynamicznego rozwoju metody kontaktowej produkcji kwasu siarkowego.

Obecnie w produkcji kwasu siarkowego stosuje się wyłącznie katalizatory wanadowe, w których faza aktywna jest naniesiona na naturalny nośnik krzemionkowy. Fazę aktywną stanowią związki wanadowo – potasowe, które zawierają 5 – 8% V_2O_5 przy stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5 = 2 - 4$. Faza aktywna jest

niekiedy modyfikowana związkami cezu lub sodu obniżającymi „temperaturę zapłonu” katalizatora lub poprawiającymi jego właściwości katalityczne przy wyższym ciśnieniu parcjalnym SO_3 . W temperaturze pracy katalizatora składniki fazy aktywnej znajdują się w stanie ciekłym, a jej skład jakościowy uzależniony jest od temperatury i składu mieszaniny reakcyjnej. Temperatura, w której zapoczątkowywane jest działanie katalizatora w reakcji utlenianiu SO_2 jest powszechnie zwaną *temperaturą zapłonu katalizatora*.

Reakcja utlenienia SO_2 (1) jest reakcją silnie egzotermiczną i odwracalną. Jakościowe przewidywania wpływu różnych czynników na położenie równowagi tej reakcji opiera się na prawie działania mas Gulberga-Wagego oraz regule Le Chateliera-Brouna, według której zmiana położenia równowagi układu znajdującego się w stanie równowagi następuje w takim kierunku, który powoduje zmniejszenie wpływu dokonanej zmiany [1]. Wzrost temperatury będzie powodował przesunięcie równowagi w kierunku odpowiadającym reakcji endotermicznej, a więc przeciwdziałającym wzrostowi temperatury, natomiast podwyższenie ciśnienia spowoduje przebieg reakcji w kierunku związanym ze zmniejszeniem objętości.

Innym powodem konieczności odprowadzenia ciepła reakcji jest możliwość stopienia katalizatora.

Przemysłowe katalizatory wanadowe muszą posiadać określone właściwości, a mianowicie muszą charakteryzować się niskim oporem hydraulicznym warstwy, wysoką aktywnością katalityczną, niską temperaturą zapłonu, dobrą wytrzymałością mechaniczną, odpowiednią porowatością, dużą przewodnością cieplną pozwalającą zmniejszyć gradient temperatury w ziarnie i całej warstwie oraz wysokim współczynnikiem pyłochłonności.

2. FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY PROCESU UTLENIANIA SO_2

Proces utlenienia tlenku siarki(IV) do tlenku siarki(VI) przebiega według równania reakcji odwracalnej z wydzielaniem znacznej ilości ciepła procesowego:



Sam proces utlenienia SO_2 na katalizatorze wanadowym jest złożonym i przebiegającym w następujących kolejno etapach [2, 3]:

- transport substratów z fazy gazowej do powierzchni zewnętrznej katalizatora,
- dyfuzji substratów w porach katalizatora do jego powierzchni

- wewnętrznej,
- chemisorpcji substratów na powierzchni katalizatora,
- reakcji powierzchniowej, w wyniku której następuje przekształcenie zaadsorbowanych substratów i powstanie produktu,
- transport produktu z powierzchni katalizatora,
- transport produktu z wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni katalizatora do fazy gazowej.

Dyfuzja substratów i produktu jest procesem fizycznym, a jej szybkość zależy od właściwości fizycznych substratów oraz tekstury katalizatora. Pozostałe etapy są natury chemicznej, a ich szybkość jest limitowana rodzajem i strukturą katalizatora.

Szybkość reakcji (1) zależy od temperatury, ciśnienia cząstkowego składników mieszaniny gazowej, ciśnienia całkowitego oraz zawartości tlenu w mieszaninie reakcyjnej [4, 5]. Stałą równowagi chemicznej tej reakcji opisuje zależność:

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}} \quad (2)$$

gdzie:

P_{SO_2, SO_3, O_2} – ciśnienia cząstkowe poszczególnych składników mieszaniny gazowej w stanie równowagi,

K_p – stała równowagi chemicznej, $\text{atm}^{-0.5}$.

Wielkość ciśnień cząstkowych poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej określają zależności:

$$P_{SO_3} = \frac{P \cdot a(1-x)}{100 - 0,5a \cdot x}; P_{SO_2} = \frac{P \cdot a \cdot x}{100 - 0,5a \cdot x}; P_{O_2} = \frac{P(b - 0,5a \cdot x)}{100 - 0,5a \cdot x} \quad (3)$$

gdzie:

a – zawartość początkowa SO_2 w gazie, %,

b – zawartość początkowa O_2 w gazie, %,

x – stopień przemiany SO_2 do SO_3 , %,

P – ciśnienie całkowite mieszaniny, Pa.

Stała równowagi chemicznej K_p jest funkcją temperatury zgodnie z równaniem:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2} \quad (4)$$

gdzie:

Q_p – ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem odniesione do 1 mola utlenionego SO_2 ,
cal·mol⁻¹,

R – stała gazowa równa 1,987 cal·mol⁻¹·K⁻¹,

T – temperatura, K.

Zależność ciepła reakcji Q_p od temperatury określa równanie (5), natomiast zależność stałej równowagi chemicznej K_p od temperatury określa zależność (6):

$$Q_p = 22034,3 + 5,618T - 10,4575 \cdot 10^{-3}T^2 + 6,4212 \cdot 10^{-6}T^3 - 1,648 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (5)$$

$$\log K_p = 4812,3T^{-1} - 2,825 \cdot \log T + 2,284 \cdot 10^{-3}T - 7,012 \cdot 10^{-7}T^2 + 1,197 \cdot 10^{-10}T^3 + 2,23 \quad (6)$$

Wydajność procesu utleniania jest najczęściej charakteryzowana wielkością stopnia przemiany SO_2 do SO_3 (x) oraz stopień przemiany w stanie równowagi (7), natomiast praca aparatu kontaktowego wydajnością termodynamiczną (8).

Stopień przemiany SO_2 do SO_3 w stanie równowagi wyraża zależność:

$$x_r = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{\omega_0 - \omega_i}{\omega_0} \cdot 100 \quad (8)$$

gdzie:

ω_0 – szybkość reakcji w warunkach równowagowych,

ω – rzeczywista szybkość reakcji w warunkach rzeczywistych

Łączenie równania (7) powyższego z równaniem (2) pozwala otrzymać zależność pomiędzy przemianą równowagową, a stałą równowagi K_p w postaci:

$$x_r = \frac{K_p \sqrt{P_{O_2}}}{K_p \sqrt{P_{O_2}} + \sqrt{P_{O_2}}} \quad (9)$$

Kompilując równanie (9) i (3) otrzymuje się zależność pomiędzy stopniami przemiany w stanie równowagi, a stałą równowagi chemicznej:

$$x_r = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0,5a \cdot x_p}{P(b - 0,5a \cdot x_p)}}} \quad (10)$$

Równanie to określa stopień przemiany w stanie równowagi chemicznej (x_r), który zależy od składu gazu (a , b), temperatury oraz ciśnienia całkowitego mieszaniny reakcyjnej (P).

Ponieważ proces utleniania SO_2 realizowany jest w szerokim przedziale temperatury od 380-620°C i przebiega z różną dla każdej półki aparatu kontaktowego szybkością, co jest związane ze zmianami warunków realizacji procesu (ciśnieniami cząstkowymi składników, ciśnienia całkowitego mieszaniny reakcyjnej i zmian w strukturze fazy aktywnej katalizatora). Dla katalizatora wanadowego zależność szybkości utleniania SO_2 od składu mieszaniny reakcyjnej określa równanie:

$$\omega = \eta \cdot k^* \cdot P_{SO_2} \quad (11)$$

gdzie:

ω – szybkość reakcji,

η – współczynnik efektywności wykorzystania powierzchni czynnej katalitycznie przyjmujący wartości 0 – 1,

k^* – pseudo pierwszorzędowa stała szybkości reakcji,

P_{SO_2} – ciśnienie cząstkowe SO_2 na powierzchni katalizatora.

Najbardziej przydatne okazuje się równanie zaproponowane przez Borieskova – Iwanowa [6] na szybkość procesu utleniania SO_2 , w którym występują parametry bezpośrednio związane z procesem, a równanie ma postać:

$$\omega = k \cdot P_{O_2} = \frac{k \cdot P_{SO_2}}{P_{SO_2} + A^1 \cdot P_{SO_2}} \left[1 - \left(\frac{P_{SO_3}}{K_p P_{SO_2} \sqrt{P_{O_2}}} \right)^2 \right] \quad (12)$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji,

A^1 – stała przyjmująca wartości 0,8 – 1,0 w zależności od typu stosowanego katalizatora

K_p – stała równowagi

$P_{SO_2}, P_{O_2}, P_{SO_3}$ – ciśnienia odpowiednich cząstkowe składników

Oznaczając stężenia początkowe ditlenku siarki przez (a), tlenu przez (b) i stopień przemiany przez (x), wówczas równanie (12) można przekształcić w postać:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{a} \cdot \frac{b - \frac{ax}{2}}{1 - \frac{ax}{2}} \cdot \frac{1-x}{1-Ax} \left[1 - \frac{x^2}{K_p^2(1-x)^2} \cdot \frac{1 - \frac{ax}{2}}{b - \frac{ax}{2}} \right] \quad (13)$$

Wyraz $1 - (ax/2)$ uwzględnia zwiększenie stężenia SO_2 w skutek zmniejszenia objętości mieszaniny gazowej, natomiast współczynniki $A = (1 - A^1)$. Pomimo powszechnego stosowania równanie Borieskova-Iwanowa nie posiada charakteru równania uniwersalnego.

Z rozwojem technologii produkcji kwasu siarkowego pojawiały się coraz to nowe równania określające zależność szybkości reakcji od niektórych parametrów fizykochemicznych katalizatora, a wpływających szczególnie na przebieg procesu utleniania SO_2 na drugim stopniu kontaktowania [7].

$$w = \frac{k \cdot P_{SO_2} \cdot P_{O_2} \cdot \left[1 - \frac{(P_{SO_3})^2}{(P_{SO_2})^2 \cdot (K_p)^2 \cdot P_{O_2}} \right]}{1 + K_v \left[1 + K_s \frac{(P_{SO_2})^{1,2} \cdot (P_{SO_2})^{0,8}}{(P_{SO_2})^2 + \varphi(P_{O_2})^2} \right] \cdot \left[P_{SO_2} + A P_{SO_3} + \varphi P_{O_2} + \chi \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_2}} \right]} \quad (14)$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji

K_p – stała równowagi

P_n – ciśnienie cząstkowe n -tego składnika gazu,

A – współczynnik korekcyjny

K_v – stała równowagi pomiędzy aktywną i nieaktywną formą wanadu,

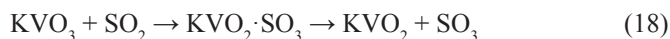
K_s – stała równowagi przejścia aktywnego składnika fazy aktywnej w formę nieaktywną,

A, φ, χ – parametry określające szybkość reakcji w oddzielnych stadiach mechanizmu

Mechanizm działania katalizatora wanadowego w reakcji utleniania SO_2 do SO_3 jest procesem złożonym i do dnia dzisiejszego nie jest jednoznacznie zdefiniowany. Według dawnej teorii Neumana, proces kontaktowy przy użyciu katalizatora wanadowego przebiega przez pośredni związek jakim jest siarczan(VI) wanadylu VOSO_4 , który w ostatnim etapie ulega dysocjacji [8]. Mechanizm ten wyrażają następujące równania reakcji:

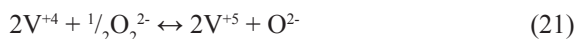
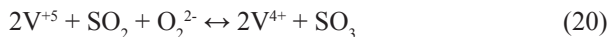


a w przypadku użycia wanadanu potasu zamiast V_2O_5 , nie tworzy się związek pośredni:

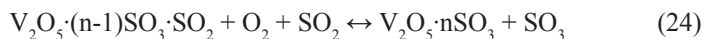
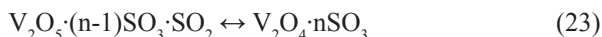
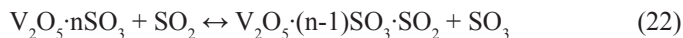


Obecnie jako najbardziej prawdopodobny uznaje się mechanizm utleniania SO_2 do SO_3 przedstawiony przez Iwanienkę [9, 10].

Mechanizm I

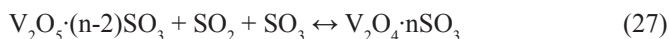
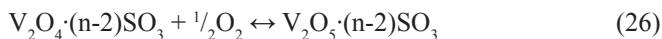


Mechanizm II



Mechanizm III





Stosunek SO_2/SO_3 w mieszaniu reakcyjnej (według mechanizmu I) powinien decydować o stacjonarnym składzie katalizatora rozumianym jako stosunek $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ w fazie aktywnej. Limitującym stadium reakcji powinno być utlenianie V^{4+} do V^{5+} tlenem z atmosfery reakcyjnej. W rzeczywistości stosunek $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ nie zależy od stężenia tlenu i może być również uwarunkowany stosunkiem SO_2/SO_3 . Gdyby reakcja przebiegała według mechanizmu I, szybkość reakcji powinna być równa szybkości utleniania katalizatora tlenem i mniejsza od szybkości redukcji katalizatora. Jednak szybkość reakcji katalizacyjnej w temperaturze powyżej 420°C jest dużo wyższa od szybkości redukcji katalizatora, co oznacza inny mechanizm, nie związany ze zmianą wartościowości wanadu. Według asocjacyjnego mechanizmu II szybkość reakcji jest proporcjonalna do udziału aktywnego komponentu znajdującego się na najwyższym stopniu utlenienia. Mechanizm III zaproponowano dla przypadku, gdy mieszanina reakcyjna zawiera tylko niewielkie ilości SO_3 . Szybkość reakcji utleniania SO_2 do SO_3 i reakcji utleniania V^{4+} do V^{5+} tlenem bez udziału SO_3 w substratach są podobne. Przy małych stopniach przemiany reakcja zachodzi wg mechanizmu redukcjno-utleniającego. W tym przypadku stadium II limituje całkowitą szybkość reakcji.

Przedstawione powyżej poglądy nad mechanizmu reakcji utleniania SO_2 na katalizatorze wanadowym potwierdzają złożoność samego procesu pod względem chemizmu reakcji i wynikające z tego trudności w jego opisie matematycznym. Ponieważ obszar temperatur pracy katalizatora rozciąga się od około $400 - 620^\circ\text{C}$, dlatego badania nad zdefiniowaniem mechanizmu reakcji są bardzo utrudnione ze względu na brak odpowiednich możliwości badawczych, a badanie struktury i tekstury katalizatora w temperaturach niższych, w których faza aktywna jest w stanie stałym nie pozwala na jednoznaczną definicję mechanizmu.

3. WIELKOŚCI FIZYCZNE DECYDUJĄCE O PRZEBIEGU PROCESU

3.1. OPÓR HYDRAULICZNY WARSTWY

Katalizator jest rozłożony na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego w postaci warstw o różnej wysokości. Każda warstwa stawia określony opór hydrauliczny wyrażony zależnością:

$$\Delta p = f \frac{\rho v^2 S}{2\varepsilon^3} \cdot H \quad (28)$$

gdzie:

- Δp – spadek ciśnienia przepływu gazu, Kg/m^2 ,
- f – współczynnik oporu warstwy, n/n
- ρ – gęstość gazu, kg/m^3
- v – liniowa prędkość przepływu gazu przez całkowity przekrój aparatu, m/s
- ε – objętości swobodnej warstwy, n/n
- H – wysokość warstwy katalizatora, m

Współczynnik oporu warstwy jest zależny od liczby Reynoldsa:

$$f = \frac{8K}{\text{Re}} + K_i \quad (29)$$

gdzie:

- $\text{Re} = 4v/S\mu$ (μ - lepkość kinematyczna gazu, m^2/s)
- K, K_i – współczynniki kształtu ziarna

Wzrost oporu warstwy następuje ze wzrostem czasu pracy aparatu kontaktowego, a szybkość zachodzących zmian zależy między innymi od zawartości w gazie stałych substancji nieorganicznych osadzających się na poszczególnych półkach. Jednak wzrostu oporu hydraulicznego aparatu kontaktowego jest procesem złożonym i należy uwzględnić przy jego analizie szereg innych czynników mogących mieć wpływ na ten parametr.

3.2. CZAS KONTAKTOWANIA

Objętość katalizatora w stacjonarnej warstwie wypełnienia półkowego oblicza się z równania:

$$V_k = CV_0\tau \quad (30)$$

gdzie:

- V_k – objętość półkowej warstwy katalizatora, m^3
- C – współczynnik rezerwy wypełnienia półkowego, n/n
- V_0 – objętość gazu przepływającego przez warstwę wypełnienia, Nm^3/s
- τ – umowny czas kontaktowania objętości przepływającego gazu, s

Umowny czas kontaktowania oblicza się z równania:

$$\frac{dx}{d\tau} = w(x, T) \quad (31)$$

$$\tau = \int_{x_p}^{x_k} \frac{dx}{w(x, T)} \quad (32)$$

Gaz przepływający przez warstwy w aparacie kontaktowym musi mieć dostateczną ilość czasu na kontakt z katalizatorem celem przereagowania SO_2 do SO_3 . Jest on zależny do warunków pracy katalizatora i jego właściwości. W niskich temperaturach, kiedy tylko część fazy aktywnej znajduje się w stanie ciekłym czas ten musi być dłuższy i musi być uwzględniony wpływ ściany na temperaturę złoża. W wysokich temperaturach, kiedy może już następować restrukturyzacja fazy aktywnej w kierunku układów mniej aktywnych, czas kontaktowania musi być również dłuższy.

Wszystkie parametry i czynniki wpływające na czas kontaktowania SO_2 z katalizatorem muszą być uwzględnione przy projektowaniu rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym. W przeciwnym wypadku nie uzyska się założonych w projekcie parametrów, determinujących przebieg procesów jednostkowych i wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego.

4. PROJEKTOWANIE ROZKŁADU KATALIZATORA

Podstawową czynnością związaną z projektowaniem rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym przemysłowej instalacji kwasu siarkowego jest dobór typu katalizatora najbardziej dostosowanego do możliwości realizacji procesu w rzeczywistych warunkach i określenie właściwego rozkładu masy w aparacie z uwzględnieniem odpowiednich nadmiarów katalizatora wynikających z warunków pracy katalizatora oraz strategii produkcyjnej danej instalacji. Problem właściwego doboru katalizatora oraz jego półkowego rozkładu wymaga:

1. Określenia warunków pracy katalizatora i możliwości wymiany ciepła w węzle kontaktowo-absorpcyjnym.
2. Określenia typu katalizatora dla poszczególnych pól aparatu kontaktowego.
3. Wyznaczenia parametrów kinetycznych procesu dla warunków rzeczywistych.
4. Obliczenia rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym uwzględniającego straty ciepła, współczynniki przegrzania masy oraz półkowe nadmiary masy wanadowej.

Projektowanie reaktorów kontaktowych do utleniania SO_2 nastęrczało duzo trudności ze względu na konieczność wyznaczenia parametrów kinetycznych dla warunków rzeczywistych. Zachowanie warunków prawdopodobieństwa procesu przy zmianie wymiarów aparatów kontaktowych bez zmiany właściwości katalizatorów lub warunków prowadzenia procesu jest najczęściej niemożliwe. Poza tym, przy bezpośrednim modelowaniu nie uwzględnia się całego szeregu tak istotnych czynników jak chociażby wpływ ściany aparatu, stopnia przegrzania masy czy martwych kinetycznie stożków wypełnień półkowych. Z tego powodu metody bezpośredniego modelowania aparatów kontaktowych budzą wiele wątpliwości, a ich zastosowanie kończy się najczęściej złym rozkładem masy kontaktowej. Konsekwencje z tego wynikające są bardzo duże i prowadzą do utraty autotermiczności procesu w instalacjach typu metalurgicznego i niekontrolowanego wzrostu emisji związków siarki do atmosfery. Takie konsekwencje przekreślają obecnie możliwość stosowania metod polegających na bezpośrednim modelowaniu reaktorów kontaktowych.

4.1. OKREŚLENIE WARUNKÓW PRACY KATALIZATORA

Każda instalacja jest zaprojektowana dla konkretnych warunków procesowych. Jeżeli tylko one pozwalają musi to być technologia wielostopniowa DK/DA z powodów wymogów w zakresie wielkości emisji związków siarki do atmosfery. Określone zostają warunki prowadzenia procesu i dopuszczalne ich wahania. Dla założonych warunków zostaje zaprojektowana instalacja dla parametrów optymalnych i wyznaczony zakres minimalnych i maksymalnych wahań parametrów uwzględniających konieczność dotrzymania nałożonych progów emisyjnych.

Wpływ na szybkość reakcji utleniania SO_2 mają temperatura w zakresie pracy katalizatora i skład gazu (stężenie SO_2 , O_2 i SO_3).

Temperatura wywiera zmienny wpływ na szybkość reakcji utleniania SO_2 z udziałem katalizatora wanadowego. Dla początkowych warunków realizacji procesu szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem temperatury w przedziale od 380°C do 520°C , przy czym do temperatury 420°C wzrost jest umiarkowany, natomiast od 420°C obserwuje się duży wzrost szybkości reakcji w zależności od właściwości stosowanego katalizatora i początkowego stężenia SO_2 w gazie. W temperaturze powyżej 520°C obserwuje się powolny spadek szybkości reakcji. Ponieważ przemiana SO_2 do SO_3 na I półce aparatu kontaktowego nie jest ograniczana przemianą równowagową, optymalny zakres pracy półki wynosi około $420 - 610^\circ\text{C}$ z powodów jedynie ograniczeń termicznych i materiałowych. Wzrost ciśnienia cząstkowego SO_3 (II półka) powoduje szybszy spadek szybkości reakcji i możliwość ograniczania przemiany SO_2

przemianą równowagową. Optymalny zakres pracy dla katalizatora na II półce aparatu kontaktowego wynosi około 440 – 520°C. Na III półce optymalny zakres pracy wynosi od około 430°C do około 460°C. Dalszy wzrost przemiany powoduje już spadek szybkości reakcji z przesunięciem maksimum szybkości reakcji w obszar niższych temperatur, co ogranicza wyraźnie optymalny zakres temperatury pracy katalizatora. Dla warunków panujących na wyższych półkach przemiana SO_2 jest już ograniczana przemianą równowagową.

Przy stężeniu około 1% SO_2 (2^okontaktowy) charakter zależności szybkości reakcji utleniania SO_2 od temperatury jest w zakresie temperatur 400 – 520°C podobny i zależy w podobny sposób od czynników wyżej omówionych. Szybkość reakcji wzrasta do określonego ciśnienia cząstkowego SO_3 , a wzrost ma charakter prawie liniowy. Przy jeszcze wyższym ciśnieniu cząstkowym SO_3 szybkość procesu wzrasta do niższej temperatury (440°C), a następnie nieznacznie maleje, natomiast przy jeszcze wyższych ciśnieniach cząstkowych szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem temperatury jedynie do 420°C i dalej wyraźnie spada. Oznacza to inny optymalny przedział pracy półki, który musi być wyznaczony, ażeby uzyskać maksymalną wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego w stosowanych obecnie dłuższych cyklach produkcyjnych fabryk.

Zmiana warunków pracy powoduje zmianę ciśnień cząstkowych poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej. Szybkość reakcji utleniania SO_2 maleje wraz ze zmniejszaniem się ciśnienia cząstkowego SO_2 . Najwyższe szybkości reakcji uzyskuje się przy wysokim początkowym ciśnieniu cząstkowym SO_2 – 1^okontaktowania. Szybkość reakcji utleniania SO_2 maleje ze wzrostem ciśnienia cząstkowego SO_3 niezależnie od początkowego stężenia SO_2 . Spadek szybkości reakcji ma charakter liniowy w zakresie przemian SO_2 do SO_3 od 10 – 80%, natomiast w zakresie bardzo wysokich przemian (powyżej 80%) obserwuje się w niektórych przypadkach odstępstwo od liniowego charakteru tej zależności. Niezależnie od zastosowanego typu katalizatora wzrost temperatury reakcji od 400 – 500°C powoduje wzrost szybkości reakcji utleniania, ograniczając jednocześnie zakres efektywnego wykorzystania katalizatora.

Utrzymanie parametrów projektowych w dłuższym okresie eksploatacyjnym nie jest możliwe z wielu powodów. Dlatego konieczna jest ich optymalizacja.

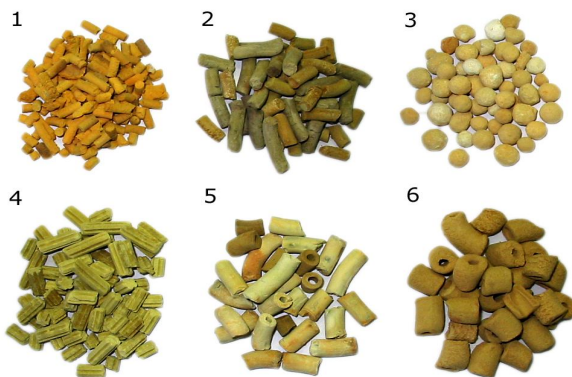
4.2. OKREŚLENIE TYPU KATALIZATORA

Teoretycznie mogą istnieć różne kształty katalizatorów wanadowych, jednak obecnie są powszechnie stosowane katalizatory w kształcie pierścieni Raschiga o różnych średnicach. Ich przewaga nad katalizatorem cylindrycznym polega na zdolności gromadzenia dużej ilości pyłu bez wzrostu oporu hydraulicznego

warstwy (wysoki współczynnik pyłochłonności względnej warstwy). Zastosowanie katalizatora pierścieniowego daje szereg wymiernych korzyści polegających na: możliwości stosowania wyższych stężeń SO_2 , podwyższeniu średniej wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego w cyklu produkcyjnym, możliwości wydłużenia cyklu produkcyjnego, zwiększeniu wskaźnika odzysku pary i zmniejszeniu wskaźnika zużycia siarki czy obniżeniu kosztów produkcji kwasu.

Od właściwości stosowanego katalizatora zależy możliwość autotermicznej realizacji procesu i wydajność termodynamiczna aparatu kontaktowego. Od właściwości katalizatora zależy także wielkość emisji związków siarki i możliwość jej stabilizowania w całym cyklu produkcyjnym. Od właściwości katalizatora zależą również wskaźniki ekonomiczne procesu, decydujące bardzo często o możliwości zbytu produktu. Możliwe do przemysłowego zastosowania kształty geometryczne granulek pokazano na rysunku 1.

Głównymi producentami katalizatora wanadowego pozostają ciągle: BASF (Niemcy), HALDER TOPSOE (Dania), MONSANTO (USA) i TECHMETAL (Rosja) [11].



Rysunek 1. Możliwe do przemysłowego zastosowania kształty katalizatora wanadowego. 1 – cylindry ϕ 4 mm, 2 – cylindry ϕ 6 mm, 3 – kuleczki, 4 – cylindry ϕ 6 mm karbowane, 5 – pierścienie ϕ 9/4 mm, 6 – pierścienie ϕ 12/5 mm

Wszystkie te firmy mają w swoich ofertach zarówno katalizatory w formie cylindrów oraz w kształcie pierścieni Raschiga o różnych średnicach. Katalizatory różnią się między sobą składem fazy aktywnej i przeznaczeniem do pracy na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego.

Wszystkie z wymienionych firm produkują katalizatory różnego typu,

zarówno w kształcie tradycyjnych cylindrów, jak również niskooporowe w kształcie pierścieni Raschiga lub pierścieni Raschiga karbowanych. Katalizatory pierścieniowe posiadają zazwyczaj taki sam skład chemiczny jak katalizatory cylindryczne, w związku z czym porównywalną z nimi aktywność katalityczną.

W ostatnim okresie lansuje się katalizatory wanadowe promotorowane cezem (*katalizatory cezowe*). Katalizatory te preferuje się jako wypełnienie górnej części warstwy I półki, a szczególnie jako wypełnienie ostatniej półki I^o kontaktowania ze względu na ich bardzo dobre właściwości katalityczne w zakresie niskich temperatur od 360–420°C. Jednak dotychczasowe doświadczenia eksploatacyjne z tym katalizatorem nakazują ostrożność przy podejmowaniu decyzji o jego stosowaniu. Uzasadnieniem tych wątpliwości są badania ciepła desorpcji SO₃ z powierzchni cezowych katalizatorów wanadowych w zależności od stopnia sulfatacji powierzchniowej, które wskazują na wzrost ciepła desorpcji ze wzrostem liczby masowej promotora. Oznaczałoby to ograniczone efekty i możliwości stosowania tego katalizatora.

Wszystkie katalizatory wanadowe pracujące w warunkach przemysłowych ulegają dezaktywacji. Proces czasowych zmian aktywności związany jest ze zmianami struktury i tekstury katalizatora, a zachodzące zmiany są zazwyczaj wynikiem utraty homogeniczności stopu fazy aktywnej. Jedną z przyczyn tych zmian mogą być związki zawierające pierwiastki łatwo wbudowalne w sieć krystalograficzną składnika aktywnego, powodujące utratę homogeniczności stopu i obniżenie lub utratę jego aktywności katalitycznej. Substancje odpowiedzialne za to zjawisko nazywamy moderatorami. W przypadku, kiedy następuje utrata homogeniczności stopu, następuje bardzo szybki i nieodwracalny spadek aktywności katalitycznej. Konsekwencją dezaktywacji jest spadek szybkości reakcji utleniania SO₂ i obniżenie wydajności procesu, co wiąże się ze wzrostem emisji SO₂.

Szybsze zmiany właściwości katalizatorów obserwuje się w instalacjach typu metalurgicznego. Zmiany te wskazują na związek pomiędzy dezaktywacją, a warunkami pracy instalacji. Jedną z przyczyn tego zjawiska mogą być zanieczyszczenia metaliczne wprowadzane do fazy aktywnej katalizatora z gazem procesowym. Potwierdza to także fakt, że najszybszej dezaktywacji ulega katalizator pracujący na pierwszej półce aparatów kontaktowych, a w przypadku stosowania katalizatorów pierścieniowych dezaktywacji ulegała także wierzchnia warstwa wypełnienia II półki.

Związki żelaza powodują przyspieszoną dezaktywację katalizatora, przy czym wielkość współczynnika dezaktywacji względnej zależy od ilości i formy wprowadzonego żelaza [12]. Powszechnie wiadome było, że tlenki żelaza

katalizują reakcję utleniania SO_2 do SO_3 , co prawda w wysokich temperaturach, ale ich obecność w katalizatorze nie powinna pogarszać ich właściwości w niskich temperaturach. Powodem niekorzystnego oddziaływania związków żelaza są przemiany fazowe, w wyniku których powstaje szereg związków disiarczanowych i trisiarczanowych typu $\text{KFe}_x\text{V}_{1-x}(\text{SO}_4)_2$ i $\text{K}_3\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}(\text{SO}_4)_3$. Temperatura topnienia tych związków jest wyższa od aktywnych związków $\text{K}_x\text{Me}_{1-x}\text{V}(\text{SO}_4)_2$ lub $\text{K}_x\text{Me}_{1-x}\text{V}(\text{SO}_4)_3$ i wzrasta ze wzrostem udziału molowego żelaza. Końcowym etapem tych przemian fazowych są nieaktywne katalitycznie układy typu $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$ i $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ o temperaturze topnienia wyższej od maksymalnej temperatury pracy katalizatora. Tak więc zachodzące zmiany fazowe ograniczają przydatność przemysłową eksploatowanych katalizatorów.

Moderator żelazowy reagować będzie w podobny sposób z aktywnymi związkami typu K-Cs-V-S lub K-Na-V-S odpowiedzialnymi za właściwości kinetyczne w zakresie niskich temperatur, co tłumaczy pogorszenie właściwości w przypadku katalizatorów niskotemperaturowych promotorowanych czem (częste przypadki przemysłowe).

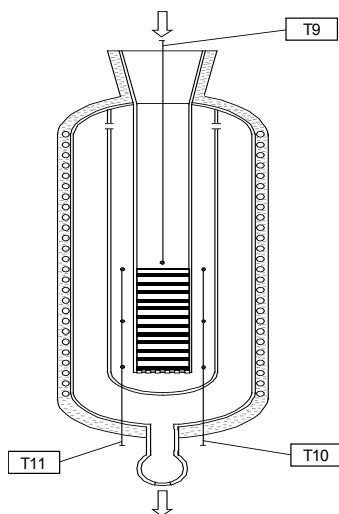
Niezależnie od warunków pracy najniższe szybkości reakcji uzyskuje się dla katalizatorów pierścieniowych, natomiast najwyższe szybkości reakcji dla katalizatorów cylindrycznych o najniższej średnicy ϕ 4 mm. Stosowanie katalizatora cylindrycznego 4 mm jest jednak bardzo ograniczone ze względu na niski współczynnik płyłchłonności warstwy kontaktowej.

4.3. PARAMETRY KINETYCZNE PROCESU

Do projektowania rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowych muszą być wyznaczone parametry kinetyczne procesu dla warunków rzeczywistych. Do badań parametrów kinetycznych procesu stosuje się zmodyfikowaną metodę różniczkową z przepływowym izotermicznym reaktorem badawczym z wewnętrzną cyrkulacją gazu eliminującym gradient stężenia i temperatury – rysunek 2 [13]. Specjalna jego konstrukcja zapewnia izotermiczność badanego procesu. Próbką 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). Na reaktorze, zamiast izolacji zewnętrznej, może być zastosowana izolacja termiczna wspomaganą

niezależnym układem grzejnym, sterowanym termoparą umieszczoną wewnątrz reaktora badawczego. Zastosowane systemy wewnętrznego chłodzenia oraz system grzejny uzupełniają jedynie straty ciepła wewnątrz reaktora badawczego i pozwalają utrzymywać stałą temperaturę na całej wysokości badanego złoża katalizatora. Taka konstrukcja reaktora badawczego zapewnia izotermiczny przebieg procesu (ΔT ściany = 0 na całej wysokości warstwy katalizatora).

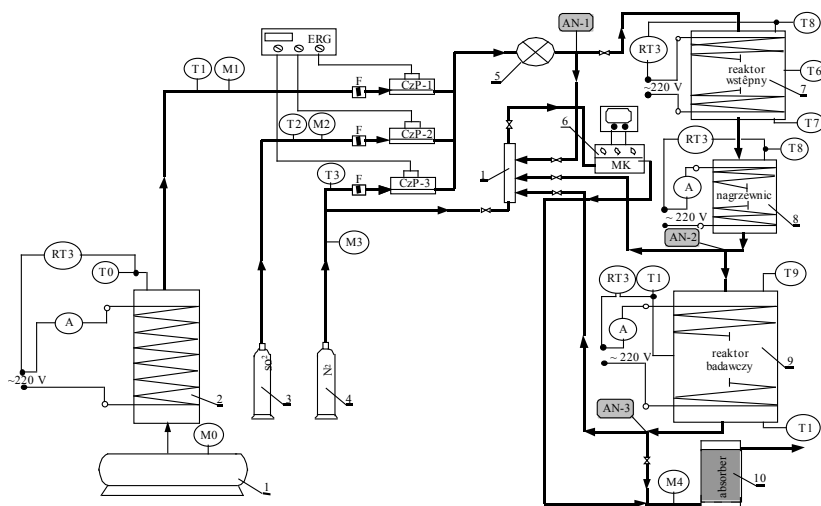
Metoda pozwala w sposób szybki badać aktywność katalizatorów dla dowolnych warunków przemysłowych i polega na określeniu rzeczywistej szybkości reakcji jako funkcji temperatury $r=f(t)$ i przemiany $r=f(x)$, a więc podstawowych parametrów kinetycznych niezbędnych do obliczania rozkładu katalizatora w aparatach kontaktowych. Badania są prowadzone na specjalnym stanowisku laboratoryjnym – rysunek 3. Metoda pozwala zwiększyć dokładność pomiarów oraz wiarygodność wyników i nadaje się zarówno do badań kinetyki procesu, jak również do wykonywania badań testowych dalszej przydatności przemysłowej eksploatowanych katalizatorów.



Rysunek 2. Schemat reaktora badawczego. T – termopary

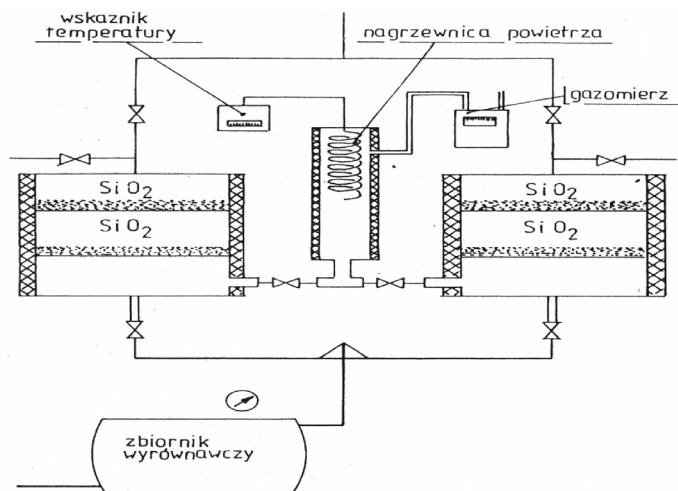
Aparatura składała się z następujących układów:

- dozowania i regulacji poszczególnych składników mieszaniny gazowej,
- reaktora badawczego,
- kontrolno-pomiarowego,
- absorpcyjnego.



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

Aparatura została wyposażona w specjalny układ osuszania powietrza – rysunek 4.



Rysunek 4. Układ osuszania powietrza

W reaktorze badawczym można badać próbkę katalizatora o masie około 40,0 g. Dla danych warunków ustala się zadaną wielkość przepływu poszczególnych składników mieszaniny gazowej tzn. powietrza, argonu i dwutlenku siarki tak, aby gaz kierowany do układu posiadał odpowiednie stężenie SO_2 i odpowiednią prędkość liniową przepływu liczoną na pusty przekrój reaktora. Po ustabilizowaniu się przepływu poszczególnych składników mieszaniny gazowej dokonuje się oceny zawartości SO_2 w punkcie pomiarowym (AN1). W nagrzewnicy kwarcowej nagrzewa się gaz do takiej temperatury, aby na wlocie do reaktora właściwego (wskazania termopary T9) wynosiła np. 420°C lub 480°C jeżeli katalizator jest badany w standardowych temperaturach. Do analizy zawartości SO_2 w gazie przed i po reaktorze badawczym stosuje się mikrokulometryczny analizator siarki typu MKSO2. 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 0,001% SO_2 . Elektrochemiczny analizator SO_2 współpracuje z elektronicznym analizatorem tlenu typu OM200, pozwalającym określać procentową zawartość O_2 w mieszaninie reakcyjnej.

Zawartość SO_2 (%) w danym punkcie pomiarowym odczytuje się bezpośrednio z monitora mikrokulometrycznego analizatora siarki MKSO2. Znając stężenie SO_2 przed i po reaktorze określić można stopień przemiany (x) korzystając z zależności:

$$x_t = \frac{(c_1 - c_3) \cdot 10^4}{c_1 \cdot (100 - 1,5 \cdot c_3)} \quad (33)$$

gdzie:

- x_t – przemiana SO_2 w temperaturze pomiaru t , %
- c_1 – stężenie SO_2 przed reaktorem badawczym w punkcie analitycznym AN1, %
- c_3 – stężenie SO_2 po reaktorze badawczym w punkcie analitycznym AN3, %

Rzeczywistą szybkość reakcji utleniania SO_2 (r) wyliczono z zależności:

$$r = \frac{V_{SO_2} \cdot x_t}{21,89 \cdot m_k} \quad (34)$$

gdzie:

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

Znając stężenie SO_2 przed (c_1) i po reaktorach wstępnych (c_2) oraz przed i po reaktorze badawczym (c_3) można określić stopień przemiany wstępnej (x_w , %) oraz stopień przemiany dla danej temperatury w reaktorze badawczym (x_t , %) korzystając z zależności:

$$x_w = \frac{(c_{AN1} - c_{AN2}) \cdot 10^4}{c_{AN1} \cdot (100 - 1,5 \cdot c_{AN2})} \quad (35)$$

$$x_t = \frac{(c_{AN2} - c_{AN3}) \cdot 10^4}{c_{AN2} \cdot (100 - 1,5 \cdot c_{AN3})} \quad (36)$$

gdzie:

x_t – przemiana SO_2 w temperaturze pomiaru t , %

c_{AN1} – stężenie SO_2 w mieszaninie reakcyjnej w punkcie analitycznym AN1, %

c_{AN2} – stężenie SO_2 po zespole reaktorów wstępnych w punkcie analitycznym AN2, %

c_{AN3} – stężenie SO_2 po reaktorze badawczym w punkcie analitycznym AN3, % – rysunek 3.

Pracujący w warunkach przemysłowych katalizator ulega dezaktywacji, co musi być każdorazowo uwzględnione przy obliczaniu rozkładu katalizatora poprzez wyznaczenie rzeczywistych parametrów kinetycznych procesu.

Dezaktywacja katalizatora jest wynikiem zmniejszeniem się ilości składnika aktywnego i powierzchni katalitycznie czynnej, a więc zmian jakie zachodzą w składzie fazy aktywnej katalizatora i zmian zachodzących w strukturze nośnika. Wśród licznych procesów powodujących dezaktywację katalizatora można wymienić:

- osadzanie się substancji nieaktywnych, powstających w czasie reakcji bądź zawartych w surowcu,
- zmniejszanie się stopnia dyspersji składnika aktywnego w wyniku spiekania,
- reakcje w fazie stałej składnika aktywnego z nośnikiem,
- parowanie lub sublimację składnika aktywnego.

Procesy spiekania polegają na łączeniu się w wysokich temperaturach małych cząstek (kształtów) ciała stałego w większe, czemu towarzyszy zmniejszenie powierzchni właściwej, objętości porów, liczby defektów, a także w niektórych przypadkach zmiany morfologii krystalitów. Wzrost kryształów, powodując zmniejszenie się powierzchni właściwej katalizatora, prowadzi do zmniejszenia aktywności katalizatora, a zmiany względnego stosunku różnych ścian krystalograficznych ziaren katalizatora mogą także prowadzić do zmiany

selektywności. Spiekanie jest procesem samorzutnym. Zmniejszenie się liczby małych cząstek o dużym nadmiarze energii powierzchniowej, powoduje zmniejszenie entalpii swobodnej całego układu. Takie procesy mogą zachodzić w przypadku katalizatorów tlenkowych, w których w czasie spiekania może dochodzić do zmiany rozmiarów kryształów lub ich struktury, a także do reakcji w fazie stałej.

5. OBLICZANIE ROZKŁADU KATALIZATORA

Podstawową czynnością technologiczną w zakresie aparatu kontaktowego jest obliczenia rozkładu masy na poszczególnych półkach w sposób pozwalający na realizację przyjętej technologii w całym cyklu produkcyjnym fabryki. Ponieważ długość cykli produkcyjnych jest systematycznie wydłużana, także w instalacjach typu metalurgicznego, dlatego to zagadnienie staje się niezmiernie ważne z punktu widzenia strategii przedsiębiorstwa. Waga tego problemu jest dodatkowo potęgowana wymogami Unii Europejskiej w zakresie działalności gospodarczej i wymogami w zakresie stosowania najlepszych, dostępnych technik produkcji kwasu siarkowego z których wynikają dosyć surowe limity emisyjne. Ich dotrzymanie w całym cyklu produkcyjnym jest możliwe wyłącznie przy prawidłowym zaprojektowaniu rozkładu masy wanadowej na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego.

Rozkład masy można obliczyć korzystając z równań szybkości reakcji. Jednak ten sposób jest obarczony dużym błędem, nawet korzystając z zależności uwzględniających mechanizm działania katalizatora w procesie utleniania SO_2 .

Bardzo poważnym utrudnieniem w tego typu postępowaniu jest sposób obliczenia właściwego współczynnika nadmiaru masy. Konieczność stosowania nadmiaru masy wynika ze zmian aktywności katalitycznej katalizatora podczas pracy w warunkach przemysłowych, zmian oporu hydraulicznego warstw oraz konieczności uwzględnienia charakterystyki aparatu kontaktowego. W sposób stosunkowo prosty można uwzględnić wpływ trucizn znajdujących się w gazie na współczynnik dezaktywacji względnej eksploatowanego katalizatora. *Zatrucie* katalizatora wyraża się ilościowo poprzez zmniejszenie stałej szybkości reakcji (w) wskutek wprowadzenia 1 kg substancji zatrującej, przypadającej na 1 dm^3 masy katalizatora:

$$w = \frac{dk}{k \cdot dg} \quad (37)$$

gdzie:

dk – zmiana stałej szybkości reakcji

dg – ilość wprowadzonej trucizny

Przy założeniu stałej wartości (w) równania to przyjmuje postać:

$$w = \frac{2,303}{g} \lg \frac{k_p}{k_t} \quad (38)$$

gdzie:

- g – ogólna ilość trucizny wprowadzonej do katalizatora
- k_p – stała szybkości reakcji przed zatruciem katalizatora
- k_t – stała szybkości reakcji po zatruciu katalizatora

Do trucizn katalizatorów wanadowych powodujących dezaktywację trwałą zalicza się między innymi następujące zanieczyszczenia znajdujące się w gazie: H_2O , HF, HCl i ostatnio także tzw. moderatory metaliczne fazy aktywnej (Pb, Fe, Zn, Cd, Cu). Wszystkie z wymienionych trucizn powodują dezaktywację trwałą katalizatorów. Ponieważ mechanizm działania poszczególnych *trucizn* jest różny, dlatego określenie ich wpływu na zmianę aktywności katalitycznej katalizatora wymaga dużego doświadczenia.

Innym czynnikiem powodującym pogorszenie wydajności procesu utleniania SO_2 jest pył transportowany z gazem do aparatu kontaktowego. Pył osadza się w poszczególnych warstwach, powoduje wzrost oporu hydraulicznego warstwy i zaburzenia hydrauliki przepływu gazu oraz pogorszenie wydajności termodynamicznej procesu. Wielkość oporu hydraulicznego warstwy określa zależność:

$$\Delta p = f \frac{\rho \cdot v^2 S}{2\varepsilon^2} H \quad (39)$$

gdzie:

- Δp – spadek ciśnienia przepływu gazu
- f – współczynnik oporu zależny od liczby Reynoldsa
- ρ – gęstość gazu
- v – prędkość liniowa przepływu gazu
- S – powierzchnia warstwy
- H – wysokość warstwy
- ε – współczynnik upakowania warstwy

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

Podejmowano próby zmierzające obliczenia rozkładu katalizatora wanadowego [14, 15]. Jednak 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.

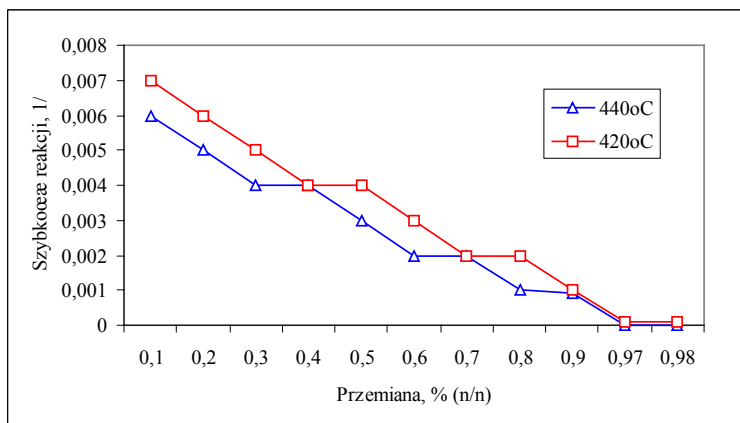
Dlatego obliczanie rozkładu masy jest procesem złożonym i musi być dokonywane przez doświadczonych technologów przy użyciu specjalistycznego oprogramowania pozwalającego uwzględnić oddzielnie dla poszczególnych pólek wszystkie parametry wpływające na pracę aparatu kontaktowego. Od dokładności tych obliczeń zależy poprawność pracy węzła kontaktowo-absorpcyjnego i wydajność procesu utleniania SO_2 w stosowanym cyklu produkcyjnym. Obecnie stosowane katalizatory niskooporowe pozwalają wydłużyć cykl produkcyjny nawet do 3 lat.

Drugi sposób obliczenia rozkładu katalizatora jest oparty o rzeczywiste parametry kinetyczne wyznaczone laboratoryjnie dla danego katalizatora w warunkach odpowiadających warunkom pracy instalacji przemysłowej. Parametrami, które należy wyznaczyć dla tej metody jest rzeczywista szybkość reakcji (r) i jej zależność od temperatury (t) i przemiany (x). Jeżeli badania zależności rzeczywistej szybkości reakcji od temperatury i przemiany prowadzone są w sposób właściwy uwzględnione zostają 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 opracowuje w ramach realizowanego Grantu pn. *Badanie kinetyki utleniania SO_2 na katalizatorach wanadowych wytworzonych ze składników odzyskanych ze zużytych mas wanadowych* metodę obliczania rozkładu katalizatora w aparatach kontaktowych różnego typu instalacji kwasu siarkowego w oparciu o matematyczny model procesu utleniania dwutlenku siarki oraz o rzeczywiste parametry kinetyczne procesu [16]. Doświadczalnie wyznaczone parametry w rzeczywistych warunkach pracy katalizatora umożliwiają obliczanie rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym dowolnej wydajności w sposób wiarygodny. Metoda ta będzie pozwalała także na wyznaczanie parametrów jego pracy poszczególnych pólek aparatu kontaktowego o dowolnej wydajności w różnych typach instalacji kwasu siarkowego.

Metoda będzie oparta na wyznaczaniu w warunkach laboratoryjnych zależności szybkości reakcji od temperatury w całym zakresie pracy katalizatora i przy różnych ciśnieniach parcjalnych składników mieszaniny gazowej –

warunki odpowiadające warunkom pracy katalizatora w instalacji przemysłowej. W oparciu o uzyskane dane program przygotowuje izotermy zależności szybkości reakcji od przemiany $r=f(x)$ dla temperatur znajdujących się w badanym zakresie pracy katalizatora – rysunek 5.



Rysunek 5. Przykładowa zależność rzeczywistej szybkości reakcji od przemiany w różnych temperaturach

Następnie program przygotowuje tabelę szybkości reakcji w zależności od przemiany dla pełnego zakresu temperaturowego – tabela 1.

W celu wyznaczenia tablicy szybkości reakcji, dla poszczególnych temperatur podawane będą rzeczywiste pary wartości przemiany i szybkości reakcji dla określonych warunków pracy katalizatora. Te zależności muszą być wyznaczone dla poszczególnych stopni kontaktowania i typu katalizatora przeznaczanego dla stosowania ze względu na różne charakterystyki przebiegu procesu kinetycznego.

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 wyznaczone będą iteracyjnie do chwili ustalenia się szybkości reakcji z żadaną dokładnością.

Tabela 1. Przykładowa zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 od przemiany w różnych temperaturach – wartości przykładowe

Przem.	Szybkość reakcji (1/s) w temperaturze (°C)												
X, %	400	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600	620	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5	0,0324	0,0495	0,0801	0,0997	0,1101	0,1155	0,1121	0,1025	0,0979	0,0934	0,0872	0,0891	
10	0,0305	0,0454	0,0752	0,0945	0,0972	0,1093	0,1091	0,1001	0,0925	0,0877	0,0828	0,0830	
20	0,0260	0,0405	0,0641	0,0810	0,0854	0,0932	0,0928	0,0872	0,0788	0,0737	0,0702	0,0679	
30	0,0219	0,0354	0,0543	0,0673	0,0735	0,0773	0,0769	0,0695	0,0648	0,0595	0,0556	0,0527	
40	0,0177	0,0305	0,0428	0,0536	0,0618	0,0622	0,0616	0,0561	0,0507	0,0449	0,0409	0,0378	
50	0,0128	0,0246	0,0312	0,0403	0,0501	0,0512	0,0508	0,0442	0,0372	0,0305	0,0265	0,0230	
60	0,0082	0,0161	0,0232	0,0297	0,0379	0,0386	0,0381	0,0311	0,0219	0,0153	0,0128	0,0074	
70	0,0047	0,0099	0,0175	0,023	0,027	0,0285	0,0281	0,0219	0,015	0,0037	0,0002		
80	0,0025	0,0084	0,0142	0,0179	0,0201	0,0208	0,0201	0,0113	0,0012				
90	0,0007	0,0049	0,0069	0,0058	0,0057	0,0042							
91	0,0007	0,0044	0,0061	0,0048	0,0034	0,0012							
92	0,0006	0,0038	0,0053	0,0038	0,0016								
93	0,0005	0,0033	0,0044	0,0028	0,0009								
94	0,0004	0,002	0,0036	0,0018	0,0001								
95	0,0004	0,0018	0,0027	0,0007									
96	0,0003	0,0015	0,0016	0,0001									
97	0,0002	0,0009	0,0002										
98	0,0002	0,0001											
99	0,0001												
100													

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.

Przyjęta metoda projektowania quazi adiabaticznego reaktora uwzględni zmiany temperatury w kierunku promienia i w kierunku długości oraz rozkład stężeń i stopnia przemiany reagującej mieszaniny. Podstawowymi zależnościami w przyjętej metodzie są równania bilansujące przyrost energii:

$$G * C_p \frac{\partial t}{\partial z} + Ke \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (40)$$

oraz równanie bilansujące przyrost masy:

$$\frac{\partial(\mu, c)}{\partial z} + \frac{De}{\mu} \left(\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial(\mu, c)}{\partial r} + \frac{\partial^2(\mu, c)}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (41)$$

Powyższe równania, po niezbędnych przekształceniach, rozwiązywane będą metodą siatek, wobec czego w efekcie program da temperaturę i stopień przemiany w poszczególnych punktach reaktora ora sumaryczną przemianę w danej warstwie. Temperatura, przemiana i szybkość reakcji dla danej głębokości warstwy związane są następującymi zależnościami:

$$t_{n,L+1} = t_{n,L} + \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} \cdot \frac{Ke}{G * Cp} \left[\frac{1}{n} (t_{n+1,L} - t_{n,L}) + t_{n+1,L} - 2t_{n,L} + t_{n-1,L} \right] - \frac{\Delta H \cdot \rho_B}{G \cdot Cp} \cdot \Delta z \cdot r_c \quad (42)$$

$$X_{n,L+1} = X_{n,L} + \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2} \cdot \frac{De}{\mu} \left[\frac{1}{n} (X_{n+1,L} - X_{n,L}) + X_{n+1,L} - 2X_{n,L} + X_{n-1,L} \right] - \frac{M_{sr} \cdot \rho_B}{G \cdot a} \cdot \Delta z \cdot r_c \quad (43)$$

przy czym rozkład temperatury po promieniu określony jest wzorem:

$$t_{n,o} = t_o - \frac{Q \cdot (n \cdot \Delta r)^2}{r^2 \cdot k'_S} \quad (44)$$

$n = 1, \dots$ (il. podz.+1)

Przy obliczaniu rozkładu temperatur oraz stopni przemiany uwzględniono stopień przegrzania, dotyczący różnicy temperatur pomiędzy powierzchnią katalizatora a gazem, wykorzystując równanie Borieskowa:

$$\Delta t = \frac{(-2\Delta H \cdot dp \cdot 10^{-2} \cdot Re^{-0.7} \cdot Pr^{-0.33} \cdot \varepsilon * r_c)}{((1 - \varepsilon) \cdot \lambda \cdot 0,43)} \quad (45)$$

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

gdzie:

ω – prędkość liniowa gazu

εPr – zdolność emisyjna ziarna

dp – średnica zastępcza granulki katalizatora

Pem – liczba Pem

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

ρ_B – ciężar nasypowy katalizatora

De/M – współczynnik dyfuzji

$K's$ – globalny współczynnik przenoszenia ciepła przez warstwę inertną ($Kcal/m^*h$)

Pr – liczba znamienna Prandtla

λ – współczynnik przenikania ciepła w powietrzu ($Kcal/m^*h$)

To – temperatura początkowa dla obliczenia wielkości, Cp , Re , Ke

ΔT – stały krok dla tablicy wielkości obliczanych

a – ułamki molowe SO_2

b – ułamki molowe O_2

c – ułamki molowe N_2

d – ułamki molowe SO_3

R – promień reaktora (cm)

Q – straty ciepła na m^3 warstwy inertnej

ΔH – ilość ciepła wydzielanego na $Kmol$, przerobionego SO_2 (dla reakcji egzotermicznej liczba ujemna)

$L1$ – pierwsza wysokość na ścianie

$TL1$ – temperatura w miejscu $L1$

$L2$ – druga wysokość na ścianie

$TL2$ – temperatura w miejscu $L2$

W – wyróżnik wyznaczania wysokości warstwy

1 – dokładności = różnica między dwiema kolejnymi wysokościami

2 – przemiana końcowa

3 – ilość cm w warstwie

E – dokładność iteracji

$E1$ – określenie wyróżnika

To^1, \dots, To^n – temperatury początkowe dla procesu iteracyjnego w programie KCU1
($n = 1, \dots, 7$)

W oparciu o tak przygotowane dane doświadczalne program obliczy według powyższej procedury rozkład katalizatora dla poszczególnych półek – tabela 2. W tabeli zestawione są przykładowe wartości przemian i temperatur gazu po półkach uzyskiwanych dla danej wysokości warstwy przy określonych temperaturach gazu na wlocie do półek.

Tabela 2. Przykładowy rozkład katalizatora na I°kontaktowania

Nr odcinka	Temp. = 400,00		Temp. = 410,00		Temp. = 420,00		Temp. = 430,00		Temp. = 440,00	
głębokości	średnia		średnia		średnia		średnia		średnia	
w warstwie	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.
I półka										
L = 40	0,4845	531,21	0,5511	561,13	0,5557	572,19	0,5514	580,59	0,5450	588,34
L = 41	0,4947	534,33	0,5577	563,14	0,5613	573,87	0,5566	582,16	0,5501	589,86
L = 42	0,5045	537,32	0,5640	565,06	0,5665	575,47	0,5616	583,65	0,5549	591,32
L = 43	0,5139	540,19	0,5700	566,86	0,5715	576,97	0,5663	585,07	0,5595	592,71
L = 44	0,5230	542,94	0,5756	568,57	0,5762	578,41	0,5708	586,43	0,5639	594,03
L = 45	0,5316	545,57	0,5809	570,17	0,5807	579,74	0,5751	587,72	0,5682	595,30
II półka										
	Temp. = 420,00		Temp. = 430,00		Temp. = 440,00		Temp. = 450,00		Temp. = 460,00	
	średnia		średnia		średnia		średnia		średnia	
	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.	przem.	temp.
L = 50	0,6081	422,53	0,8361	503,02	0,8418	514,61	0,8404	523,98	0,8346	532,03
L = 51	0,6121	423,80	0,8393	504,03	0,8442	515,32	0,8421	524,52	0,8359	532,43
L = 52	0,6162	425,08	0,8424	504,97	0,8464	516,00	0,8438	525,02	0,8371	532,80
L = 53	0,6203	426,37	0,8453	505,86	0,8484	516,63	0,8452	525,44	0,8382	533,14
L = 54	0,6245	427,66	0,8480	506,70	0,8504	517,22	0,8465	525,84	0,8393	533,47
L = 55	0,6287	428,98	0,8506	507,49	0,8522	517,78	0,8477	526,22	0,8403	533,77
III półka										
	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.
L = 50	0,8654	414,26	0,8956	433,62	0,9099	447,99	0,9135	459,03	0,9114	468,52
L = 51	0,8667	414,63	0,8972	434,14	0,9112	448,41	0,9146	459,55	0,9123	468,56
L = 52	0,8681	415,09	0,8989	434,64	0,9125	448,80	0,9156	459,67	0,9131	468,81
L = 53	0,8694	415,51	0,9005	435,15	0,9137	449,19	0,9166	459,98	0,9139	469,06
L = 54	0,8707	415,93	0,9021	435,64	0,9150	449,57	0,9175	460,28	0,9147	469,29
L = 55	0,8721	416,35	0,9030	436,13	0,9161	449,93	0,9185	460,56	0,9154	469,52

Przykładowe dane wskazują, że na I półce można np. przy wysokości warstwy 0,45 m i temperaturze gazu wlotowego 400°C uzyskać przemianę 53,1%, natomiast przy temperaturze 420°C przemianę 58,1%. Dalsze podwyższenie

temperatury gazu wlotowego na I półkę powoduje spadek przemiany. Na II półce optymalna temperatura gazu wlotowego na półkę przy warstwie o wysokości 0,55 m będzie wynosiła 440°C, co gwarantuje przemiana całkowita 85,2%. Natomiast na III półce optymalną temperaturą gazu wlotowego na półkę przy warstwie o wysokości 0,55 cm będzie wynosiła 430°C, co gwarantuje przemiana całkowita 91,9%.

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 wydłużanie 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.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego NN 209759840

6. LITERATURA

1. Kępiński J. Technologia Chemiczna Nieorganiczna, PWN Warszawa 1964
2. Świerkosz – Grzebowska B. Elementy katalizy heterogenicznej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993
3. Germain E.M. Kataliza w układach niejednorodnych. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 1962
4. Panczekow G. M., Lebediew W. P. Kinetyka chemiczna i kataliza. WNT Warszawa, 1969
5. Bond G. C. Kataliza heterogeniczna. Podstawy i zastosowanie. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 1979
6. Boreskow G. K. Kataliz w proizwodstwie siernoj kisloty. Moskwa – Leningrad, Goschimizdat 1954
7. Grzesiak P. Wpływ niektórych parametrów fizyko – chemicznych na proces wielostopniowego utleniania SO₂. UAM Poznań, 1995
8. Malin K. M. Technologia produkcji kwasu siarkowego. PWT, Warszawa 1956

9. Iwanienko S.W., „Kinetika okislenia SO_2 w SO_3 na wanadiewych katalizatorach”, Siernokis Łotryj Kataliz, Międzynarodowy Kongres Nowosybirsk 1982
10. Iwanienko S. W., „Kinetическое уравнение для реакции окисления диоксида серы на ванадиевых катализаторах”, Trudy ICHT, 132, 3 – 9, 1984
11. Grobela M., „Wpływ związków żelaza na kinetykę procesu utleniania SO_2 i właściwości katalizatora wanadowego”, praca doktorska, UAM, Poznań 2007
12. Grzesiak P. Kwas siarkowy. Tom 5 Katalizatory wanadowe do utleniania SO_2 . Wydawnictwo IOR Poznań 2005. ISBN 83-89867-50-8
13. Grzesiak P., Schroeder G., „Kwas siarkowy(VI), technologia, ekologia, analityka, ekonomia”, Wydawnictwo UAM, Poznań 1999. ISBN 83-904685-6-5
14. Kowalewski Z. Obliczanie przemysłowego reaktora do utleniania SO_2 do SO_3 , Chemia Stosowana 1, 101-110, 1972
15. Kowalewski Z. Skrocki G., Grzesiak P. Metodyka uproszczonych obliczeń reaktorów z warstwą katalizatora w formie pionowo-cylindrycznej lub walca. Praca własna ZKS, Poznań 1973
16. Józefowicz A., Grzesiak P. Projektowanie rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym. Poznań 2011

Rozdział 3

MOŻLIWOŚĆ POPRAWY STANU ŚRODOWISKA NATURALNEGO POPRZEZ OPTIMALIZACJĘ PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH

Piotr Grzesiak, Rafał Motała, Marcin Grobela

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

1. WSTĘP

Każda instalacja kwasu siarkowego(VI) pracuje optymalnie przy parametrach projektowych. Ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego wymuszane są odstępstwa od parametrów projektowych. Prowadzi to najczęściej do wzrostu emisji związków siarki i negatywnego wpływa na stan środowiska naturalnego objętego oddziaływaniem danego zakładu. Technika nakazywaną przez BAT i pozwalającą na zmniejszenie emisji związków siarki jest optymalizacja parametrów procesu. Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin – PIB opracował własną technikę, dającą możliwość poprawy stanu środowiska naturalnego objętego oddziaływaniem tego typu zakładów poprzez optymalizację wszystkich procesów technologicznych realizowanych przy produkcji kwasu siarkowego. Zastosowanie tej techniki daje gwarancję minimalnego obciążenia środowiska naturalnego ditlenkiem siarki oraz tritlenkiem siarki.

Ze wzrostem czasu pracy instalacji dotrzymanie parametrów projektowych staje się coraz trudniejsze, szczególnie w instalacjach typu metalurgicznego ze względu na warunki realizacji procesu produkcyjnego. Temperaturowe zakresy pracy poszczególnych pól aparatu kontaktowego są niekorzystnie przesuwane z powodu występujących uwarunkowań i ograniczeń procesowych. Szczególnie jest to widoczne w wydłużonych cyklach produkcyjnych, które obecnie wynoszą w niektórych fabrykach powyżej 3 lat.

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 [1, 2].

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 [3, 4], polegająca na:

- Charakterystyce optymalizowanego układu technologicznego.
- Badaniu właściwości eksploatowanego katalizatora i określeniu współczynników dezaktywacji względnej.
- Specjalistycznych pomiarach bilansowych w węźle 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.

Ażebymy 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.

2. CHARAKTERYSTYKA UKŁADU TECHNOLOGICZNEGO

Obecnie każda fabryka kwasu siarkowego jest projektowana pod indywidualne założenia procesowe i nie wykorzystuje się przy projektowaniu tzw. typoszeregów fabryk o wielokrotnianej wydajności [5]. Każda fabryka posiada zdolność produkcyjną dostosowaną do realizowanej strategii produkcji

i rozwoju danego zakładu, a technologia jest dostosowana do spełnienia limitów emisji związków siarki i wymogów prawnych związanych ze zrównoważonym rozwojem ekosystemu. Obecnie dostępne są także skuteczne urządzenia i aparaty dla poszczególnych węzłów fabryki kwasu siarkowego dowolnego typu.

Warunkiem niezbędnym optymalizacji parametrów pracy fabryki kwasu siarkowego jest znajomość poszczególnych układów technologicznych wchodzących w jej skład. Muszą być optymalizowane parametry pracy tych układów, żeby osiągnąć założony cel końcowy jakim jest stabilna praca całej instalacji. Ma to szczególne znaczenie ze względu na tendencję do wydłużania czasu trwania cykli produkcyjnych i podejmowanych prac remontowych fabryk.

Ze wzrostem czasu pracy instalacji pojawiają się niekorzystne zależności ograniczające możliwości skutecznej pracy poszczególnych urządzeń. Zależności te trzeba wyznaczyć i muszą zostać podjęte działania prowadzące do usunięcia przyczyn powodujących te zmiany. Zmiany te są powodowane różnymi czynnikami zależnymi i niezależnymi od realizowanego procesu.

Węzeł mycia gazu w fabrykach typu metalurgicznego musi pracować realizowanych warunkach procesowych z maksymalną skutecznością w całym cyklu produkcyjnym. Należy jednak pamiętać o istniejących uwarunkowaniach procesowych. W węźle następuje wymywanie wszystkich zanieczyszczeń stałych i gazowych, szkodliwych dla przebiegu procesów na dalszych etapach produkcji kwasu siarkowego. Przy technologii kwaśnego wymywania skuteczność pracy tego węzła jest kompromisem pomiędzy usuwaniem zanieczyszczeń stałych, a wymywaniem zanieczyszczeń gazowych. Wzrost stężenia roztworu myjącego wpływa korzystnie na skuteczność wymywania zanieczyszczeń stałych, obniża jednak zdecydowanie skuteczność wymywania zanieczyszczeń gazowych. Wzrost stężenia roztworu myjącego następuje automatycznie i zależy od zawartości SO_3 w oczyszczanym gazie. Dlatego stężenie roztworu musi być kontrolowane i regulowane, co niekiedy jest bardzo utrudnione ze względu chociażby na zmienność parametrów oczyszczanego gazu.

Wzrost zawartości wymywanych zanieczyszczeń w gazie kierowanym do węzła kontaktowo – absorpcyjnego fabryki zawsze prowadzi do niekorzystnych następstw od optymalnych parametrów realizacji procesu.

Układ wymienników ciepła służy do regulacji temperatur w węźle kontaktowo-absorpcyjnym poprzez użycie ciepła procesowego powstającego w reakcji utleniania SO_2 do SO_3 . Wzrost zawartości zanieczyszczeń w gazie technologicznym prowadzi do zarastania wymienników i wzrostu ich oporu cieplnego, co powoduje obniżenie możliwości wymiany ciepła przez poszczególne wymienniki ciepła. Jeżeli wymiennik nie wymienia dostatecznej ilości ciepła może następować przesuwanie przedziałów temperaturowych pracy

poszczególnych półek w zakresy niekorzystne dla kinetyki procesu utleniania SO_2 . Na początkowym etapie tego zjawiska należy dopasować ilość katalizatora na danej półce do możliwości wymiany ciepła przez dany wymiennik, przenosząc obciążenie na inną półkę. Jeżeli to nie jest możliwe, a zaproponowana zmiana nie daje wymaganych efektów, należy podjąć decyzję o przygotowaniu nowego wymiennika ciepła i jego włączeniu w układ technologiczny wtedy, kiedy operacja ta spowoduje najmniejsze z możliwych skutków produkcyjnych.

Ze wzrostem czasu pracy pojawiają się niekorzystne zależności skuteczności osuszania gazu od obciążenia wieży suszącej wilgocią i natężenia przepływu gazu. Efektem tego jest wzrost zawartości wilgoci w gazie kierowanych do węzła kontaktowo – absorpcyjnego i związany z tym wzrost zagrożenia korozyjnego układu. Obecność w układzie technologicznym związków żelaza nie jest korzystna ze względu między innymi na przyspieszoną dezaktywację katalizatora. W niektórych fabrykach zagrożenie to jest tak duże, że istnieje konieczność systematycznego określania współczynników dezaktywacji względnej katalizatora i konieczność dokonywania korekt wypełnień półkowych.

Wzrost zanieczyszczeń stałych powoduje nadmierny wzrost oporów hydraulicznych poszczególnych półek aparatu kontaktowego, zmianę hydrauliki przepływu gazu i nieunikniony spadek wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego. Natomiast obecność w gazie fluorków powoduje zmiany w strukturze nośnika krzemionkowego w katalizatorze wanadowych i pogorszenie jego właściwości fizycznych, a niekiedy nawet jego destrukcję fizyczną. Wtedy część katalizatora pracującego na półkach musi zostać wymieniona.

Spadek wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego jest związany nierozdzielnie ze spadkiem skuteczności absorpcji SO_3 w wieżach absorpcyjnych z powodu spadku siły napędowej absorpcji. Oznacza to wzrost zawartości absorbowanego składnika w gazie technologicznym kierowanym na 2^o kontaktowania. To zawsze prowadzi do spadku wydajności procesu utleniania SO_2 oraz wzrostu emisji ditlenku siarki do atmosfery. Wzrost zawartości w gazie technologicznym niepożądanych składników może prowadzić do pojawienia się niekorzystnych zależności skuteczności absorpcji SO_3 od obciążenia wież, co wpływa niekorzystnie na siłę napędową absorpcji.

Przedstawione pobieżnie uwarunkowania procesowe wskazują na złożoność realizowanych procesów technologicznych przy produkcji kwasu siarkowego oraz zależność od szeregu parametrów i czynników, często niezależnych, które w sposób istotny wpływających na przebieg realizowanych procesów. Uwarunkowania te uzasadniają konieczność dokonania szczegółowej analizy pracujących układów technologicznych i rozpoznanie istniejących uwarunkowań

procesowych. Dopiero wtedy jest możliwa skuteczna optymalizacja procesu prowadząca do wyeliminowania uwarunkowań procesowych i uzyskiwania wysokiej wydajności pracy poszczególnych aparatów i urządzeń.

3. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI KATALIZATORA

W procesie utleniania SO_2 bierze udział katalizator wanadowy, który jest rozłożony na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego. Od jego właściwości zależy wydajność termodynamiczna procesu, a tym samym wielkość emisji SO_x do atmosfery [6].

Najważniejszymi cechami katalizatorów wanadowych jest ich aktywność katalityczna oraz żywotność określająca czas efektywnej pracy w warunkach przemysłowych.

Pracujący w warunkach przemysłowych katalizator ulega dezaktywacji, w wyniku czego spada szybkość reakcji utleniania SO_2 . Konsekwencją tego procesu jest wzrost zawartości w gazie nieprzereagowanego SO_2 . Dezaktywacja jest wywoływana różnymi przyczynami, także znajdującymi się w gazie związkami żelaza, które tworzą ze składnikami fazy aktywnej związku typu K-V-Fe-S [7]. Żelazo powoduje rekrytalizację układu aktywnego w układy katalitycznie nieaktywne o wysokiej temperaturze topnienia, mające tendencję do migracji poza granulkę w formie mniej aktywnych lub nieaktywnych związków – zjawisko wysalania składników fazy aktywnej. Zachodzące zmiany mogą doprowadzić także do pogorszenia wytrzymałości mechanicznej katalizatorów zawierających związki żelaza. Jeżeli zmiany te wiążą się z nierównomiernym przepływem gazu przez warstwę, prowadzi to do wyeliminowania części katalizatora z procesu utleniania SO_2 .

Nierównomierność przepływu gazu towarzyszy lokalne przegrzewanie masy, więc tworzone są warunki do występowania zmian fazowych. Problemy związane z nierównomiernością przepływu gazu występują częściej i są bardziej intensywne w przypadku stosowania katalizatora typu cylindrycznego.

Kwas siarkowy może także kondensować wewnątrz kapilar katalizatora powodując zmiany właściwości fizycznych, a nawet rozkruszenie granulek. Podczas wyładunku, przesiewania i ponownego załadunku katalizatora do aparatu kontaktowego występują nieuzasadnione i nadmierne straty katalizatora, które muszą być uzupełnione.

Pełny zakres oceny dalszej przydatności przemysłowej eksploatowanych katalizatorów obejmuje:

1. Identyfikację próbek katalizatora.
2. Określenie właściwości fizycznych próbek katalizatorów z różnych półek AK (ciężar nasypowy, ścieralność i wytrzymałość mechaniczna

- na ściskanie).
3. Określenie składu chemicznego próbek katalizatorów z różnych półek AK (zawartość V_2O_5 , zawartość K_2O i zawartość $(SO_4)^{2-}$).
 4. Badanie właściwości katalitycznych próbek katalizatorów (rzeczywista szybkość reakcji utleniania SO_2 , rzeczywista szybkość reakcji utleniania SO_2 w warunkach obciążeń półkowych i temperatura zapłonu dla stosowanych warunków).

Ocenie poddane są uśrednione próbki katalizatorów pobranych z poszczególnych półek aparatu kontaktowego [8]. Na podstawie wyników badań podejmuje się decyzję dotyczącą ich dalszego eksploataowania lub decyzję o zakupie świeżej masy. Badania są prowadzone zgodnie z metodyką opracowaną przez Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska Instytutu Ochrony Roślin – PIB w Poznaniu i powszechnie stosowaną.

Dokonana w pełnym zakresie ocena eksploatowanego katalizatora zawiera zalecenia w zakresie zmian w wypełnieniach półkowych katalizatora, gwarantujących minimalizowanie emisji związków siarki w kolejnym cyklu produkcyjnym. Pozwala to ograniczyć nakłady finansowe z tym związane oraz eliminować niepotrzebne rezerwy magazynowe oraz koszty związane ze składowaniem świeżej masy.

Identyfikacja próbek jest bardzo ważnym etapem oceny dalszej przydatności przemysłowej katalizatorów i polega na ocenie wizualnej próbek. Pozwala stwierdzić charakter zmian zachodzących na powierzchni katalitycznie czynnej i wskazać jej przyczyny. Bardzo często na powierzchni granulek występują przebarwienia. Są dwa powody tego zjawiska. Pierwszym, mniej groźnym powodem jest sposób zatrzymania instalacji. W tym zakresie musi być przestrzegana odpowiednia procedura polegająca na przedmuchianiu aparatu kontaktowego. Jeżeli jest ona źle przeprowadzona, wtedy źródłem przebarwień jest kwas siarkowy kondensujący na powierzchni granulek. Zmiany tego typu nie mają charakteru naciekowego i trwałego pod warunkiem stosowania odpowiedniej procedury ponownego uruchamiania aparatu kontaktowego. Drugim i zdecydowanie groźniejszym powodem zmian powierzchniowych są zmiany w strukturze i teksturze fazy aktywnej, spowodowane warunkami i czasem pracy katalizatora. Pod wpływem tych zmian dochodzi do utraty homogeniczności stopu aktywnego, a powstające związki wpływają na powierzchnię aktywnie czynną w postaci trwałych nacieków. Są one odrywane od powierzchni granulek w procesie przesiewania masy, co powoduje spadek zawartości wanadu i potasu w katalizatorze. Mogą one także blokować pory i jako związki trwałe powodować obniżenie aktywności katalitycznej, pomimo poprawnej zawartości składników aktywnych. Identyfikacja próbek pozwala

także określić rzeczywisty stan katalizatora, szczególnie w zakresie granulacji.

Niezależnie od projektowego rozkładu katalizatora należy optymalizować rozkład katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego ze wzrostem czasu jego pracy w warunkach przemysłowych. Pozwala to optymalizować temperaturowe przedziały pracy poszczególnych półkach aparatu kontaktowego i racjonalizować zakupy świeżego katalizatora na uzupełnianie strat przesiewania oraz wymianę katalizatora.

4. SPECJALISTYCZNE POMIARY BILANSOWE

W przypadku stosowania każdej technologii produkcji kwasu siarkowego wystąpienie nieszczelności w układzie technologicznym powodujące przedostawanie się gazów surowych poza układ technologiczny, jest bardzo niekorzystne ze względu na wzrost emisji związków siarki do atmosfery. W przypadku nieszczelności jest to najczęściej wzrost niekontrolowany. Dlatego niezmiernie ważne i wymagane przez dyrektywę BAT jest optymalizowanie parametrów pracy instalacji w całym cyklu produkcyjnym fabryki.

Można tego dokonać w oparciu o pomiary stężenia SO_2 i SO_3 w różnych punktach bilansowych, które pozwalają określić wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego i sprawność pozostałych aparatów oraz wskazać ewentualne nieszczelności występujące w fabryce i określić nieprawidłowości w przebiegu poszczególnych procesów.

W celu zoptymalizowania parametrów pracy fabryki kwasu siarkowego należy przeprowadzić badania w następującym zakresie:

1. Węzła mycia gazu.
2. Węzła osuszania gazu łącznie z demisterem WS.
3. Węzła kontaktowego poprzez określenie stopni przemian półkowych i przemiany całkowitej oraz określenie oporów hydraulicznych poszczególnych półek.
4. Węzła absorpcji SO_3 łącznie z demisterami wież absorpcyjnych.

W oparciu o badania należy dokonać szczegółowej analiza wyników i określić sprawności poszczególnych urządzeń. Tego typu badania specjalistyczne prowadzi na obiektach przemysłowych Instytut Ochrony Roślin – PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska w Poznaniu zgodnie z opracowaną metodyką [8].

Obecność wilgoci w gazie technologicznym ma niewątpliwy wpływ na pracę węzła kontaktowego i wymiany ciepła, szczególnie w instalacjach typu metalurgicznego. Jest to wpływ bardzo negatywny. W tego typu instalacjach dochodzi często do pogorszenia pracy wieży suszącej ze względu na skład przerabianego gazu i zmienną skuteczność pracy węzła myjącego powodowaną

zmiennością parametrów gazu. Zawartość w gazie przed wieżą pyłu i niektórych zanieczyszczeń gazowych jest szkodliwa i powoduje zaszlamianie wieży i wzrost porowatości wypełnienia. Efektem tego jest pogorszenie wymiany masy i obniżenie skuteczności osuszania gazu. Niekiedy obserwuje się także zależność skuteczności osuszania gazu od natężenia przepływu gazu, co jest zawsze zależnością bardzo niekorzystną. Skutkiem nadmiernej ilości wilgoci w gazie jest wzrost zagrożenia korozyjnego układu wymiany ciepła, pogorszenie wymiany ciepła w wymiennikach do utraty możliwości regulacyjnych włącznie, wzrost tendencji do zarastania wymienników, wzrost oporów hydraulicznych pólek aparatu kontaktowego, wzrost dezaktywacji katalizatora spowodowany zmianami w fazie aktywnej, spadek wydajności termodynamicznej reakcji w stosowanym cyklu produkcyjnym, wzrost ilości odsiewów katalizatora.

Pomiary zawartości wilgoci w gazie dokonuje się zmodyfikowaną metodą Karola Fischera, polegającą na absorpcji wody w bezwodnym alkoholu metylowym nasyconym SO_2 i miareczkowaniu uzyskanego roztworu mianowanym roztworem Karola Fischera [9].

Badania optymalizacyjne obejmują także badania skuteczności pracy wież absorpcyjnych. Sprawność urządzeń określa się na podstawie pomiaru zawartości wolnego SO_3 w gazie przed wieżą i w gazie po wieży absorpcyjnej. Badania prowadzi się zgodnie z metodyką opisana [8].

Badania optymalizacyjne obejmują badania wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego. Jest ona określana na podstawie pomiaru zawartości SO_2 w gazie przed i po półce aparatu kontaktowego zgodnie z metodyką opisaną [8].

Badania optymalizacyjne obejmują badania sprawności demisterów wieży suszącej i wież absorpcyjnych. Ocena skuteczności ich pracy jest dokonywana na podstawie pomiaru zawartości kwasu i mgły kwasu siarkowego w gazie przed i po demisterze zgodnie z metodyką [8].

Po przeprowadzeniu określonych badań wyniki są poddawane szczegółowej analizie w oparciu o którą opracowywane są zalecenia dotyczące optymalizacji przebiegu procesu.

5. OKREŚLENIE SPRAWNOŚCI UKŁADU WYMIANY CIEPŁA

Badania sprawności układu wymiany ciepła polegają na określeniu szczelności poszczególnych wymienników ciepła oraz określeniu możliwości wymiany ciepła poprzez określenie rzeczywistych powierzchni wymiany.

Szczelność układu wymiany ciepła jest wyznaczana przez pomiar stężeń SO_2 względnie SO_3 na wlocie lub wylocie gazu z poszczególnych wymienników ciepła oraz pomiar różnicy ciśnień.

Określenie rzeczywistych możliwości wymiany ciepła poprzez poszczególne

wymienniki wymaga badań specjalistycznych polegających na określeniu ilości ciepła wymienianego przy różnych warunkach realizacji procesu i określenie zaangażowanej powierzchni ciepła [10]. Obliczanie rzeczywistej powierzchni wymiany ciepła polega na określeniu obciążenia cieplnego wymiennika (Q), jego powierzchni wymiany ciepła (F) i oporu hydraulicznego (Δp) oraz przybliżonych wymiarów konstrukcyjnych. Przy obliczaniu obciążenia cieplnego przyjmuje się zasadę równoważności ilości ciepła wymienionego (oddanego i pobranego), a wielkość ciepła wymienionego Q obliczamy ze wzoru:

$$Q = G * c_p * \Delta t_m \quad (1)$$

gdzie:

G – masa wszystkich składników mieszaniny gazowej

c_p – ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

Δt_m – średni spadek temperatur

Średni spadek temperatury obliczamy jako średnią arytmetyczną (jeżeli spadki etapowe nie różnią się zasadniczo):

$$\Delta t_m = \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2}{2} \quad (2)$$

lub jako średnią logarytmiczną, jeżeli różnica spadków jest duża:

$$\Delta t_m = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} \quad (3)$$

Znając wartość obciążenia cieplnego i średni spadek temperatury obliczamy niezbędną powierzchnię wymiany ciepła ze wzoru:

$$F = \frac{Q}{k * \Delta t_m} \quad (4)$$

gdzie:

k – współczynnik przenikania ciepła

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{\delta}{\lambda}} \quad (5)$$

gdzie:

α_1, α_2 – współczynniki wnikania ciepła po obu stronach przegrody
 δ – grubość ścianki
 λ – opór cieplny osadu

Opór hydrauliczny wymiennika ciepła oblicza się na podstawie zależności:

$$\Delta p = \left(\lambda \frac{l}{d} + \sum \zeta \right) \frac{W^2}{2\rho} \quad (6)$$

gdzie:

λ – współczynnik tarcia
 l – długość rury
 d – średnica rury
 $\sum \zeta$ – suma współczynników oporów miejscowych
 W – masowa prędkość przepływu gazu
 ρ – gęstość gazu

6. OBLICZENIE OPTYMALNEGO ROZKŁADU KATALIZATORA

Stabilna wydajność pracy aparatu kontaktowego w całym cyklu produkcyjnym instalacji wymaga optymalizacji rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym. Dokonuje się tego w oparciu o parametry kinetyczne procesu utleniania SO_2 wyznaczone dla badanego katalizatora dla warunków przebiegu procesu przemysłowego, uwzględniające istniejące uwarunkowania w realizacji procesu w warunkach przemysłowych. Optymalizacja rozkładu katalizatora musi uwzględniać:

- potrzeby wynikających z realizowanej technologii,
- warunki pracy katalizatora wynikające ze sprawności układu wymiany ciepła,
- straty ciepła i współczynniki przegrzania masy,
- nadmiar masy wanadowej dostosowany do warunków realizacji procesu.

Podstawową operacją w zakresie aparatu kontaktowego jest obliczenia rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach w sposób pozwalający na realizację przyjętej technologii w całym cyklu produkcyjnym fabryki. Ponieważ długość cyklu jest systematycznie wydłużana, także w instalacjach typu

metalurgicznego, dlatego to zagadnienie staje się niezmiernie ważne z punktu widzenia strategii przedsiębiorstwa i bezpieczeństwa produkcji. Dotrzymanie wymogów w zakresie emisji związków siarki w całym cyklu produkcyjnym jest możliwe pod warunkiem dokonania optymalnego rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego.

Można dokonać obliczenia rozkładu katalizatora w oparciu o znane równania kinetyczne. Najczęściej wykorzystywanymi równaniami są równania Borieskowa-Iwanowa opisujące zależność szybkości reakcji od ciśnień i składu gazu. Metody bezpośredniego modelowania aparatów kontaktowych budzą wiele wątpliwości, a ich zastosowanie kończy się najczęściej złym rozkładem katalizatora [11]. Konsekwencje z tego wynikające są bardzo duże i prowadzą do niekontrolowanego wzrostu emisji związków siarki do atmosfery oraz utraty autotermiczności procesu w instalacjach typu metalurgicznego. To praktycznie przekreśla możliwość stosowania tych metod do modelowania reaktorów kontaktowych.

Przy obliczaniu rozkładu masy wanadowej w aparacie kontaktowym można oczywiście korzystać z innych znanych równań. Należy jednak zaznaczyć, że żadne ze znanych równań nie spełnia kryteriów równania uniwersalnego, co oznacza w dalszym ciągu konieczność stosowania współczynników korygujących. Praktyka przemysłowa dowodzi, że tak obliczony półkowy rozkład masy musiał być praktycznie zawsze korygowany po krótkim okresie pracy instalacji w oparciu o uzyskiwane wydajności procesu. Obecnie ten sposób postępowania nie może być akceptowany ze względu na obowiązujące wymagania w zakresie emisji związków siarki.

Bardzo poważnym utrudnieniem w tego typu postępowaniu jest sposób obliczenia właściwego współczynnika nadmiaru masy. Konieczność stosowania nadmiaru masy wynika ze zmian aktywności katalitycznej katalizatora podczas pracy w warunkach przemysłowych, zmian oporu hydraulicznego warstw oraz konieczności uwzględnienia charakterystyki aparatu kontaktowego.

Innym czynnikiem który musi być uwzględniony, a który powoduje pogorszenie wydajności procesu utleniania SO_2 , jest wzrost oporu hydraulicznego aparatu kontaktowego następujący w wyniku osadzania się pyłu transportowanego z gazem do aparatu kontaktowego. Pył osadza się na poszczególnych półkach kontaktowych powodując wzrost oporu hydraulicznego warstwy oraz zaburzenia hydrauliki przepływu gazu i w konsekwencji pogorszenie wydajności termodynamicznej procesu. Należy podkreślić, że wpływ na przebieg procesu katalitycznego poszczególnych czynników nie jest w każdym przypadku równy. Praktycznie musi być analizowany indywidualnie dla każdej instalacji ze względu na zróżnicowaną specyfikę produkcyjną oraz

inne warunki realizacji procesu.

Drugi sposób obliczenia rozkładu katalizatora jest oparty o rzeczywiste parametry kinetyczne wyznaczone laboratoryjnie dla danego katalizatora w warunkach odpowiadających warunkom pracy instalacji przemysłowej. Parametrami, które należy wyznaczyć dla tej metody jest rzeczywista szybkość reakcji (r) i jej zależność od temperatury (t) i przemiany (x). Jeżeli badania zależności rzeczywistej szybkości reakcji od temperatury i przemiany prowadzone są w sposób właściwy, uwzględnione zostają wszystkie czynniki zmienne związane z teksturą i strukturą eksploatowanego katalizatora, wpływające na przebieg procesu. W ten sposób eliminuje się konieczność uwzględniania przy obliczaniu rozkładu katalizatora stałych współczynników związanych z warunkami przebiegu procesu.

Istnieją standardowe zasady postępowania technologicznego prowadzące do maksymalizowania wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego ze wzrostem czasu pracy instalacji w danym cyklu produkcyjnym. W początkowym okresie cyklu eksploatacyjnego ze spadkiem przemiany na I półce aparatu kontaktowego stosuje się podwyższanie temperatury gazu na wlocie. Zabieg ten można stosować bezpiecznie tylko w określonych przypadkach. Dla wysokiego obciążenia instalacji gazowym SO_2 zbyt duży nadmiar masy będzie powodował przegrzewanie warstwy i konsekwencje z tym związane w postaci stopienia się katalizatora. Jednocześnie zbyt mały nadmiar masy jest także niekorzystny, gdyż powoduje wzrost emisji SO_2 do atmosfery bez możliwości jego obniżenia w wyniku korekty parametrów pracy instalacji. Obliczanie rozkładu masy jest procesem złożonym i musi być dokonywane przez specjalistów dysponujących odpowiednim oprogramowaniem. Od dokładności tych obliczeń zależy poprawność pracy węzła kontaktowo-absorpcyjnego i wydajność procesu utleniania SO_2 w stosowanym cyklu produkcyjnym. Przy prowadzonej optymalizacji przebiegu procesu produkcyjnego można obecnie wydłużyć cykl produkcyjny nawet do ponad 3 lat.

Instytutu Ochrony Roślin – PIB pracował przez nad wiarygodną metodą modelowania rozkładu katalizatora wanadowego w aparatach kontaktowych różnego typu instalacji produkcyjnych, w efekcie czego opracowana została metoda projektowania aparatów kontaktowych w oparciu o matematyczny model procesu utleniania dwutlenku siarki oraz o rzeczywiste parametry kinetyczne procesu [12].

Metoda polega 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 realizować obliczenia dla kilku temperatur

początkowych. Metoda pozwala uwzględnić 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 wyznacza się iteracyjnie do chwili ustalenia się szybkości reakcji z żadaną dokładnością. W metodzie został przyjęty podział warstwy po promieniu na zmienną ilość części i po osi co 1 cm. Dodatkowo wybierane są w procesie iteracyjnym wartości C_p , Re i Ke przez interpolację w zależności od temperatury. Wynikiem obliczeń są tabulogramy wartości temperatur i przemian w całym poprzecznym i podłużnym przekroju warstwy katalizatora.

Doświadczalnie wyznaczone parametry w rzeczywistych warunkach pracy katalizatora umożliwiają modelowanie aparatów kontaktowych o dowolnej wydajności w sposób wiarygodny. Metoda ta będzie pozwalała na wyznaczanie gabarytów aparatów kontaktowych, ilości i układu półek w reaktorze, parametrów przepływu gazu, sposobu rozkładu dowolnego typu katalizatora i parametrów jego pracy w aparacie kontaktowym o dowolnej wydajności w instalacji kwasu siarkowego.

Każdy katalizator ulega dezaktywacji, co oznacza spadek szybkości reakcji ze wzrostem czasu jego pracy. Ta zależność musi być dokładnie zdefiniowana i uwzględniona przy obliczaniu rozkładu masy w kolejnym cyklu produkcyjnym.

Temperatura wywiera wyraźny i zmienny wpływ na szybkość reakcji utleniania SO_2 na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego niezależnie od obciążenia instalacji gazowym SO_2 . Możliwości kinetyczne I półki muszą być maksymalnie wykorzystane ażeby uzyskać wysoka wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego. Wzrost przemiany do 90% (II półka) powoduje szybszy spadek szybkości reakcji i ograniczanie przemiany SO_2 przemianą równowagową. Optymalny zakres pracy dla katalizatora na II półce aparatu kontaktowego wynosić będzie 440-520°C. Natomiast na III półce występują już znaczne ograniczenia kinetyczne procesu. Ze wzrostem przemiany szybkość reakcji zdecydowanie spada z przesunięciem maksimum szybkości reakcji w obszar niższych temperatur, co ogranicza wyraźnie optymalny zakres temperatury pracy katalizatora. Optymalny przedział temperaturowy pracy półki wynosi 420-440°C.

Podobne zasady optymalizacyjne obowiązują na pozostałych stopniach kontaktowania.

Dla uzyskania projektowych wydajności procesu dokonuje się w praktyce zmian przedziałów temperaturowych pracy aparatu kontaktowego. Ten sposób jest początkowo skuteczny, jednak po pewnym czasie nieuniknionym skutkiem tych zmian jest przesunięcie przedziałów w obszary niekorzystne dla kinetyki procesu.

Ażeby tego uniknąć należy optymalizować rozkład katalizatora w każdym postoju technologicznym, w oparciu o wyznaczone rzeczywiste dane kinetyczne uwzględniające współczynniki dezaktywacji względnej katalizatora, stosując nadmiary masy uwzględniające istniejące straty ciepła w aparacie kontaktowym, jego konstrukcję oraz specyfikę związaną z hydrauliką przepływu gazu. Zoptymalizowany rozkład katalizatora musi umożliwić pracę aparatu kontaktowego w zakresie optymalnych parametrów temperaturowych w całym cyklu produkcyjnym .

7. OPRACOWANIE TECHNOLOGII PRODUKCJI DLA NOWYCH WARUNKÓW

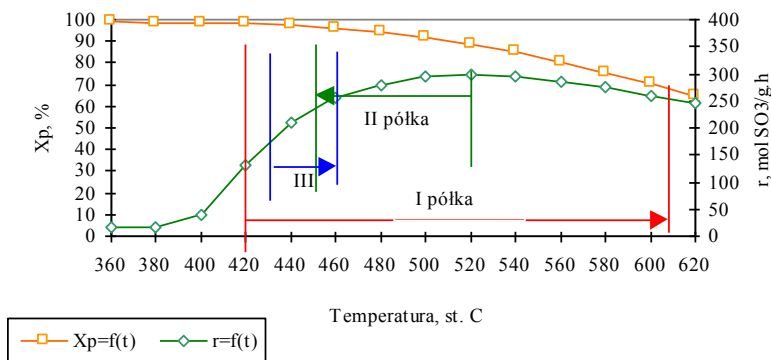
Proces utleniania SO_2 przebiega na kolejnych półkach aparatu kontaktowego. Temperaturowe przedziały ich pracy zależą od składu gazu oraz ilości zastosowanego katalizatora i mogą wahać się od około 380 do nawet 620°C, przy maksymalnym przyroście temperatury na I półce ΔT_I wynoszącym nawet ponad 200°C i minimalnym przyroście wynoszącym ΔT_{IV} około 2°C (IV półka; 2°kontaktowania). Po każdej półce zmienia się stężenie reagentów w mieszaninie reakcyjnej. Na 1° kontaktowania proces utleniania przebiega z wydajnością około 96% początkowego stężenia SO_2 , co wywołuje zmiany ciśnień cząstkowych poszczególnych składników mieszaniny reakcyjnej. Spada ciśnienie cząstkowe P_{SO_2} i P_{O_2} oraz wzrasta ciśnienie cząstkowe P_{SO_3} . Na pozostałych stopniach proces przebiega z wydajnością około 96 – 98%, a zmiany ciśnień cząstkowych poszczególnych składników mieszaniny gazowej nie są już tak duże. Na tym etapie proces może już przebiegać w obszarze dyfuzyjnym, co oznacza dodatkowy wpływ struktury wewnętrznej katalizatora na przebieg procesu utleniania SO_2 . Po 1° kontaktowania następuje obniżenie całkowitego ciśnienia gazu spowodowane zmniejszeniem całkowitej objętości gazu. Po 2°kontaktowania zmiany ciśnienia gazu są mniejsze. Różna jest także temperatura gazu kierowanego do węzła kontaktowo-absorpcyjnego i różne są temperatury gazu kierowanego na poszczególne półki aparatu kontaktowego.

Jeszcze trudniejsze warunki realizacji procesu utleniania SO_2 panują w instalacjach typu metalurgicznego. Temperatura gazu procesowego kierowanego do instalacji waha się od 30 – 100°C w zależności od temperatury otoczenia i zastosowanych rozwiązań w węźle oczyszczania gazu, co powoduje konieczność jego podgrzewania. W przypadku niedoboru ciepła w węźle kontaktowo-absorpcyjnym następuje wymuszanie niekorzystnych dla kinetyki procesu utleniania SO_2 przedziałów temperaturowych pracy poszczególnych półek aparatu kontaktowego. Mogą występować także chwilowe zmiany w składzie gazu i natężeniu jego przepływu, niekiedy bardzo duże, co także

powoduje zaburzenia w pracy aparatu kontaktowego i prowadzić może do okresowej utraty autotermiczności procesu.

Wszystkie te uwarunkowania wywierają wpływ na przebieg procesu utleniania SO_2 i powinny być uwzględnione przy projektowaniu instalacji kwasu siarkowego w sposób umożliwiający uzyskiwanie wysokich wydajności procesu utleniania SO_2 i absorpcji SO_3 . Tylko wtedy można zagwarantować minimalną wielkość emisji związków siarki do atmosfery, co jest obecnie wymogiem podstawowym.

Na I półce aparatu kontaktowego mogą występować ograniczenia materiałowe i ograniczenia wynikające z właściwości stosowanego katalizatora, co w praktyce ogranicza temperaturowy przedział pracy półki od około 400°C do 620°C – rysunek 1. Jest to półka ilościowa, co oznacza możliwości kinetyczne uzyskiwania maksymalnych przemian półkowych. Jednak ze wzrostem czasu pracy instalacji półkowy przyrost temperatury (ΔT_p) jest coraz mniejszy (spadek wydajności procesu utleniania SO_2). Jeżeli możliwości ilościowe półki nie zostaną wykorzystane, to uzyskanie wysokiej wydajności aparatu kontaktowego w całym cyklu produkcyjnym nie jest możliwe. W warunkach przemysłowych I półka będzie spełniała rolę półki ilościowej tylko wtedy, gdy właściwie zostanie dobrana ilość masy dla danych warunków jej pracy z uwzględnieniem zmian zachodzących w całym cyklu eksploatacyjnym. Zwiększanie przemiany jest realizowane poprzez przesunięcie przedziału temperaturowego w zakres wyższych temperatur.



Rysunek 1. Przykładowa zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 (r) i przemiany w stanie równowagi (x_p) od temperatury dla 1^okontaktowania

Na II półce aparatu kontaktowego nie występują już ograniczenia

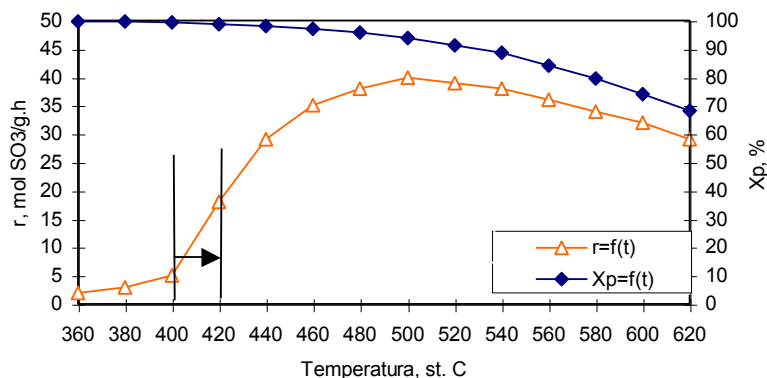
materiałowe. Mogą jednak wystąpić ograniczenia kinetyczne, co w praktyce prowadzi do sytuacji, w której zwiększenie ilości masy nie powoduje wzrostu przemiany. Przy określaniu przedziału temperaturowego pracy dla II półki należy kierować się charakterystyką kinetyczną katalizatora w zakresie optymalnych szybkości reakcji i starać się uzyskać ilościowy charakter przebiegu procesu. Zmiana temperaturowego przedziału pracy półki w zakres wyższych temperatur (470-540°C) nie spowoduje wzrostu wydajności procesu ze względu na ograniczenia kinetyczne procesu. Dlatego zwiększenie wydajności procesu na II półce uzyskuje się poprzez obniżenie temperatury gazu na wlocie tak, żeby temperatura w dole masy nie przekraczała 520°C.

Na III półce aparatu kontaktowego występują już wyraźne ograniczenia kinetyczne w procesie utleniania SO_2 . Przy określaniu przedziału temperaturowego pracy półki należy jednocześnie uwzględniać wpływ wysokiego ciśnienia cząstkowego SO_3 na szybkość reakcji utleniania SO_2 . Przy przedstawionych założeniach i temperaturze gazu kierowanego na III półkę około 430°C należy uzyskać stopień przereagowania zbliżony do równowagowego. Przesunięcie przedziału temperaturowego pracy półki w zakres niższych temperatur (420-440°C) zwiększa nieznacznie możliwości kinetyczne półki, stwarzając jednocześnie niebezpieczeństwo spadku szybkości reakcji utleniania SO_2 związane z wysokim ciśnieniem cząstkowych SO_3 .

Podobna zasada obowiązuje na IV półce aparatu kontaktowego, która w klasycznych układach wielostopniowego realizowania procesu technologicznego stanowi 2^o kontaktowania. Na IV półce aparatu kontaktowego występują ograniczenia kinetyczne, a wielkość przemiany jest zależna od składu i temperatury gazu. W wyniku międzystopniowej absorpcji SO_3 następuje eliminacja tego składnika z mieszaniny gazowej, co powoduje zwiększenie możliwości kinetycznych półki. Przy określaniu przedziału temperaturowego pracy dla IV półki należy uwzględnić wpływ ciśnień cząstkowych SO_2 i O_2 na szybkość reakcji utleniania SO_2 . Temperaturę gazu wlotowego należy ustalić w oparciu o charakterystykę kinetyczną katalizatora określoną dla danych warunków pracy – rysunek 2.

Przy temperaturze gazu kierowanego na IV półkę około 400°C można uzyskać stopień przereagowania zbliżony do równowagowego i wynoszącą około 99%, co gwarantuje wysoką całkowitą wydajność procesu około 99,8%. Każde przesunięcie przedziału temperaturowego pracy półki w zakres wyższych temperatur zwiększa ograniczenia procesu przemianą równowagową ($x_r^{425}=98,5\%$). Określając parametry prac 2^o kontaktowania należy pamiętać, że obecność w gazie SO_3 jest dla kinetyki procesu tożsama z obecnością SO_2 . Dlatego w przypadku niskiej skuteczności absorpcji SO_3 w międzystopniowej

wieży absorpcyjnej nie ma możliwości uzyskania wysokiej przemiany nawet przy bardzo dużym nadmiarze katalizatora.



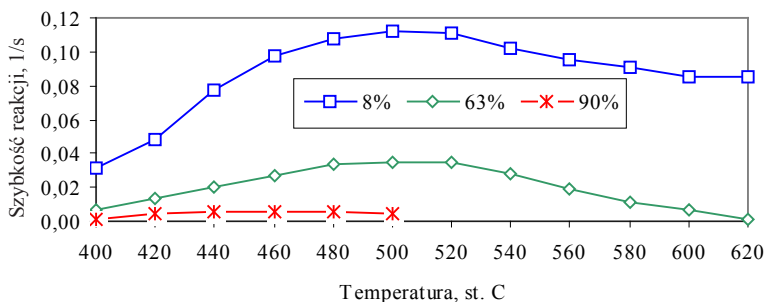
Rysunek 2. Przykładowa zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 (r) i przemiany w stanie równowagi (x_p) od temperatury dla 2^o kontaktowania

Ustalenie przedziałów temperaturowych pracy poszczególnych pólki jest celem optymalizacji procesu. Źle dobrane parametry pracy aparatu kontaktowego lub niewłaściwie zaprojektowany układ wymiany ciepła uniemożliwiają autotermiczną pracę instalacji i uzyskiwanie maksymalnych wydajności procesu utleniania SO_2 i absorpcji SO_3 .

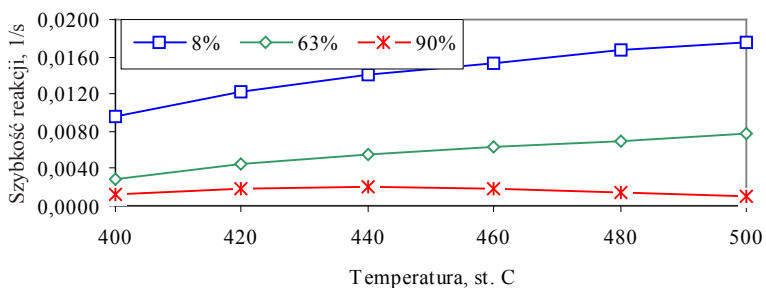
Proces utleniania SO_2 przebiega na każdej półce/stopniu w różnych, zmiennych warunkach kinetycznych – rysunek 3, 4.

Każdy typ katalizatora posiada inną charakterystykę kinetyczną i inne właściwości fizyczne. Najkorzystniejsze parametry kinetyczne posiada katalizator cylindryczny o najmniejszej średnicy – rysunek 5. Jednak jego zastosowanie na 1^o kontaktowania nie jest wskazane ze względu na niski współczynnik pyłochłonności warstwy. Jego zastosowanie na pierwszym stopniu kontaktowania instalacji typu metalurgicznego oznacza w praktyce półroczny cykl produkcyjny lub nawet krótszy.

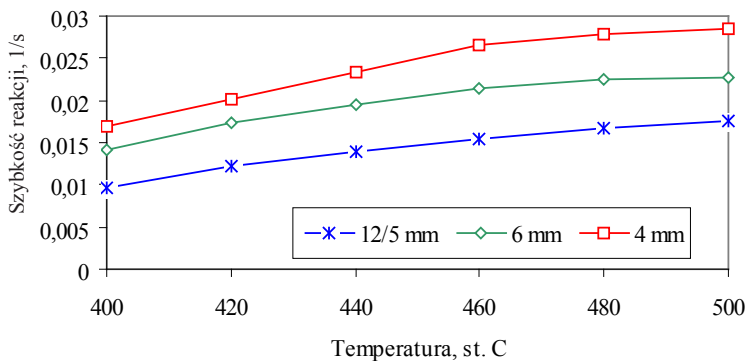
Każdy katalizator ulega stopniowej dezaktywacji, co oznacza spadek szybkości reakcji ze wzrostem czasu jego pracy – rysunek 6. Ta zależność musi być dokładnie zdefiniowana i uwzględniona przy opracowywaniu zmian technologicznych dla zoptymalizowanego rozkładu katalizatora w kolejnym cyklu produkcyjnym.



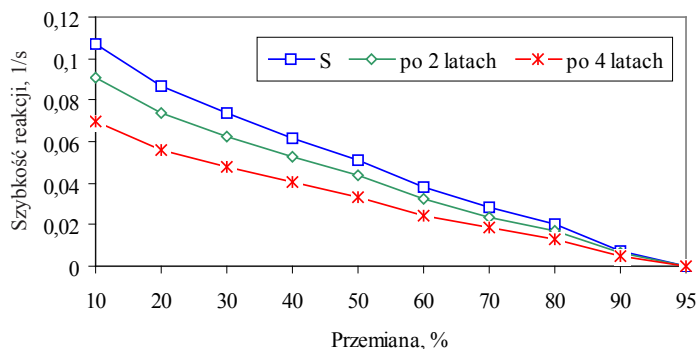
Rysunek 3. Przykładowa zależność rzeczywistej szybkości reakcji od temperatury dla 1^o kontaktowania



Rysunek 4. Przykładowa zależność rzeczywistej szybkości reakcji od temperatury dla 2^o kontaktowania



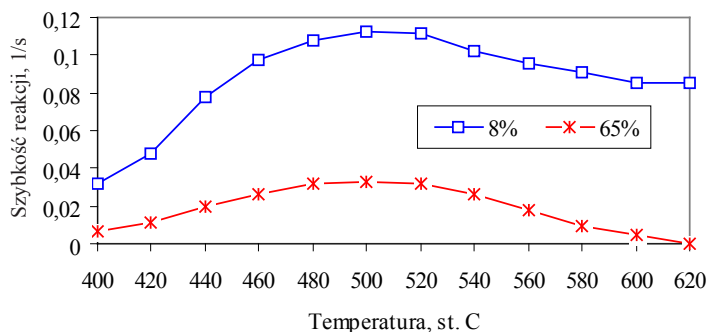
Rysunek 5. Przykładowa zależność rzeczywistej szybkości reakcji na różnych typach katalizatorów od temperatury dla 2^o kontaktowania



Rysunek 6. Przykładowa zależność rzeczywistej szybkości reakcji od przemiany i czasu pracy katalizator na I półce aparatu kontaktowego

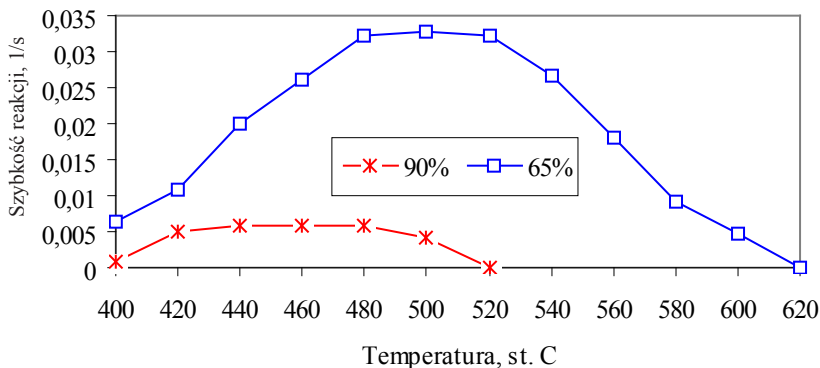
Temperatura i stężenie SO_3 wywierają wyraźny i zmienny wpływ na szybkość reakcji utleniania SO_2 niezależnie od obciążenia instalacji gazowym SO_2 . Szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem temperatury w przedziale od 400°C do 520°C , przy czym w temperaturze do 420°C wzrost jest umiarkowany, natomiast od 420°C obserwuje się duży wzrost szybkości reakcji – rysunek 7. W temperaturze powyżej 520°C obserwuje się spadek szybkości reakcji.

Ta charakterystyka musi być uwzględniony przy opracowywaniu technologii. Na I półce aparatu kontaktowego nie jest ograniczana przemianą równowagową, a optymalny zakres pracy wynosić będzie $400\text{--}620^\circ\text{C}$, z powodów ograniczeń termicznych i materiałowych. Możliwości kinetyczne I półki muszą być maksymalnie wykorzystane ażeby uzyskać wysoka wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego.

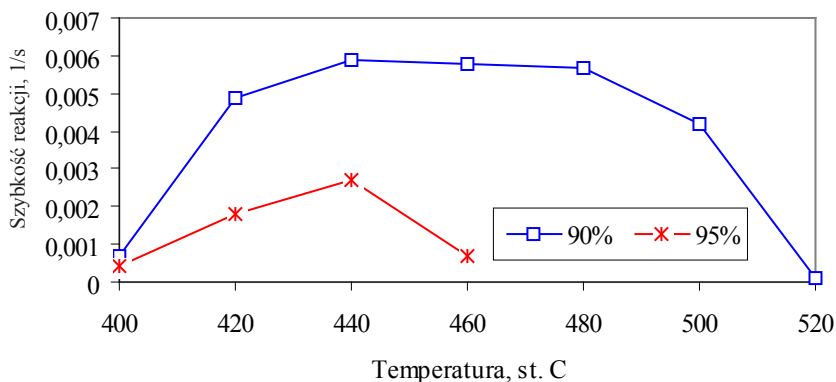


Rysunek 7. Przykładowa zależność szybkości reakcji na I półce od temperatury przy różnych przemieńach

Optymalny zakres temperatur dla II półki wynosi 440-520°C, przy czym mogą na tej półce wystąpić już ograniczenia kinetyczne procesu – rysunek 8. Natomiast na III półce występują już znaczne ograniczenia kinetyczne procesu, a optymalny zakres pracy półki wynosi 420-440°C – rysunek 9.



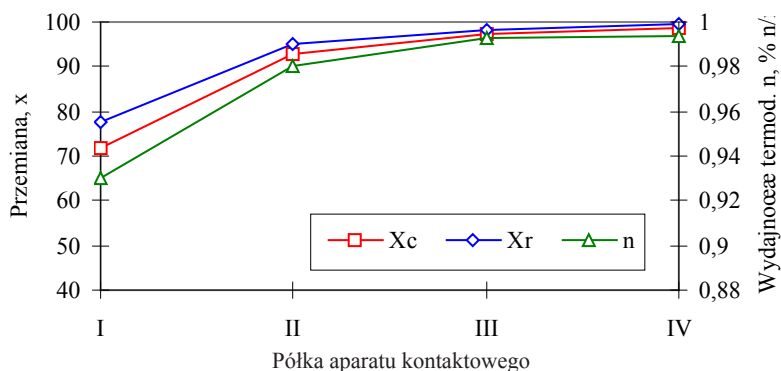
Rysunek 8. Przykładowa zależność szybkości reakcji na II półce od temperatury przy różnych przemianach



Rysunek 9. Przykładowa zależność szybkości reakcji na III półce od temperatury przy różnych przemianach

Podobne zasady obowiązują na 2 stopniu kontaktowania.

Zoptymalizowane parametry procesu muszą umożliwić stabilną pracę aparatu kontaktowego w całym cyklu produkcyjnym – rysunek 10.



Rysunek 10. Parametry pracy zoptymalizowanego aparatu kontaktowego

Przedstawione powyżej procedury związane z opracowywaniem technologii produkcji kwasu siarkowego dostosowanej do nowych warunków pokazują ich złożoność wynikającą z wpływu szeregu parametrów na przebieg procesu. Dlatego kontynuacją takiej procedury optymalizacyjnej powinny być pomiary parametrów pracy aparatu kontaktowego w cyklu produkcyjnym. Dopiero wtedy można gwarantować emisję związków siarki na poziomie ekologicznie bezpiecznym.

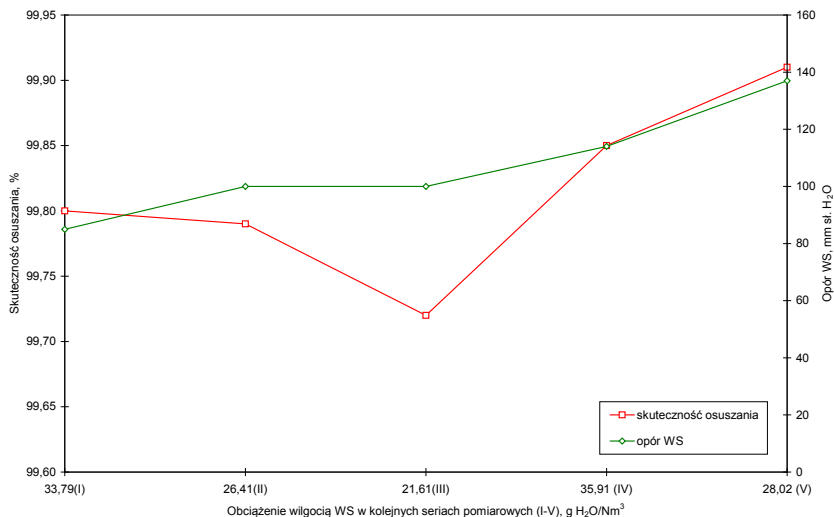
8. POMIAR PARAMETRÓW PRACY INSTALACJI DLA NOWYCH WARUNKÓW

Badania optymalizacyjne prowadzone są od kilkunastu lat w fabrykach kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW [13]. Pozwala to wydłużyć cykle produkcyjne do prawie 4 lat przy zachowaniu nałożonych limitów emisyjnych. Na każdej z dwóch fabryk kwasu siarkowego prowadzone są badania parametrów pracy poszczególnych węzłów w odstępach kwartalnych. Po każdej serii pomiarowej przeprowadzana jest szczegółowa analiza wyników badań i opracowywane są zalecenia dotyczące warunków dalszej eksploatacji fabryk – także zalecenia dotyczące czynności i operacji do wykonania podczas postoju remontowego. Taki mechanizm pozwala skrócić czas trwania postoju remontowego.

W okresach postojowych dokonywana jest ocena dalszej przydatności eksploatowanych katalizatorów. Obliczany jest nowy rozkład katalizatora uwzględniający właściwości eksploatowanego katalizatora i strategię produkcji zakładu.

Po rozpoczęciu nowego cyklu produkcyjnego prowadzone są pomiary

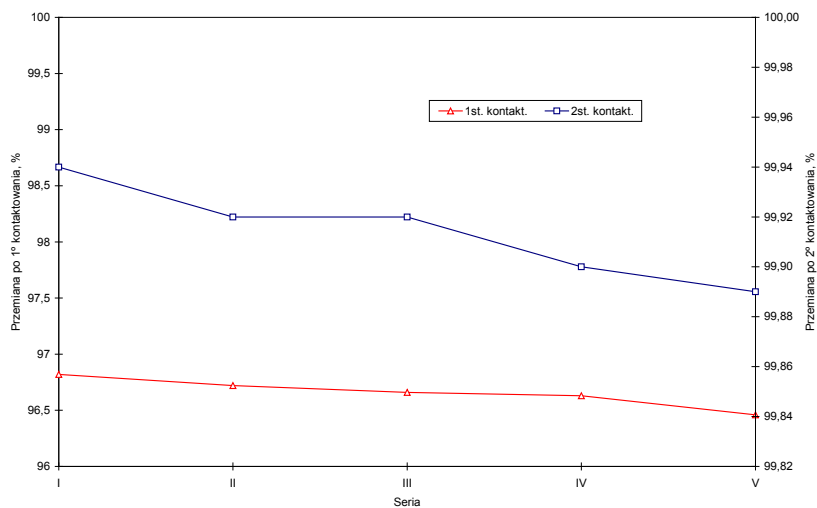
parametrów pracy poszczególnych węzłów celem weryfikacji słuszności wprowadzonych zmian optymalizacyjnych oraz w celu zebrania danych doświadczalnych niezbędnych do dalszej optymalizacji procesu. Poniżej na wykresach przedstawiono efekty prowadzonej optymalizacji fabryki kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW II – rysunek 11-17.



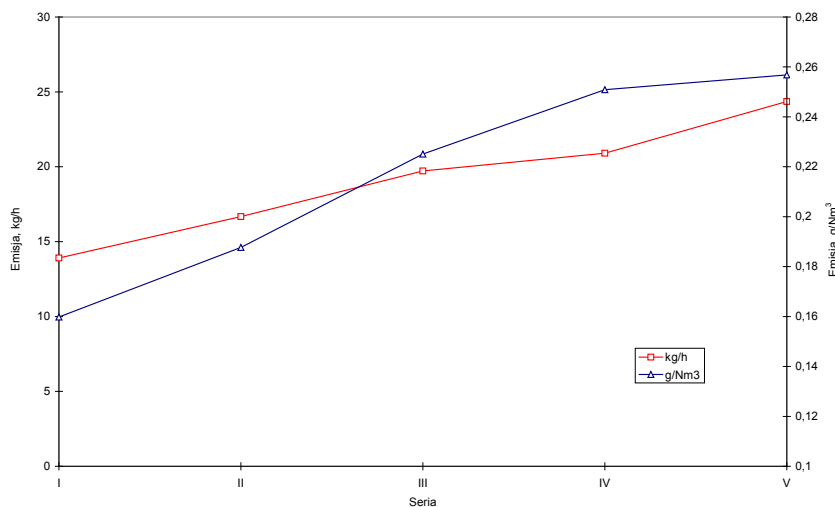
Rysunek 11. Zależność skuteczności osuszania gazu od oporu hydraulicznego i obciążenia wieży wilgocią

Krzywe na wykresie potwierdzają istniejące od początku cyklu zależności skuteczności osuszania powietrza od obciążenia wieży wilgocią i oporu hydraulicznego wieży. W początkowym okresie skuteczności osuszania gazu jest wysoka i wynosi 99,8-99,9%, przy nieznacznych wahańciach w okresie trzeciej serii pomiarowej. Tą sytuację uznano za uzasadnioną. Dla tego typu instalacji maksymalna zawartość wilgoci w gazie nie powinna przekraczać 0,2 g H₂O/Nm³ w całym cyklu produkcyjnym i to kryterium jest w tym przypadku jest spełniane.

Z zamieszczonych na rysunku 12 krzywych wynika, że wydajność procesu utleniania jest stabilizowana na wysokim poziomie na obu stopniach kontaktowania. Całkowita przemiana wynosi powyżej 99,89%, co pozwala stabilizować emisję SO₂ na poziomie poniżej 0,26 g/Nm³, tj. poniżej 25 kg/h przy wydajności instalacji około 200 tys. ton MH/rok – rysunek 13. Takich wskaźników emisyjności nie uzyskuje żadna inna instalacji kwasu siarkowego w Polsce i świecie. Jest to efektem prowadzonej optymalizacji parametrów procesu i wynikających z tego efektów ekonomiczno-środowiskowych.



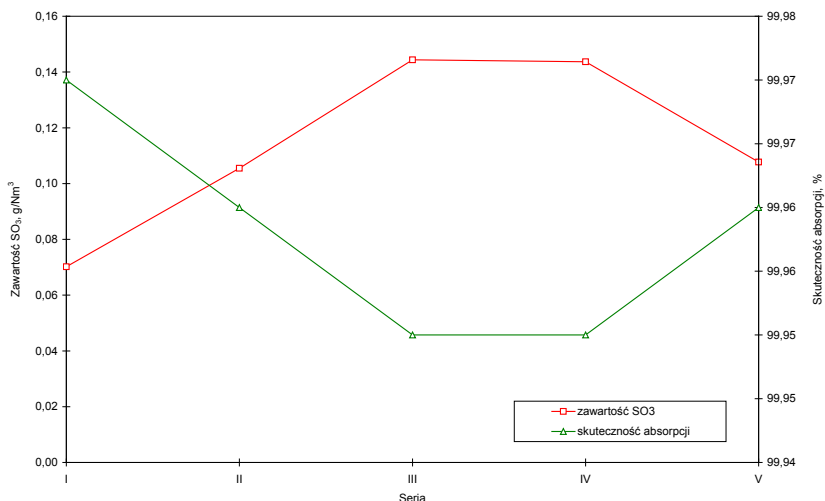
Rysunek 12. Wydajność utleniania SO₂ w ocenianym cyklu produkcyjnym



Rysunek 13. Zależność emisji SO₂ od czasu pracy instalacji

Z zamieszczonych na rysunku 14 krzywych wynika, że wydajność procesu absorpcji SO₃ jest bardzo wysoka i wynosi minimum 99,95%, co pozwala minimalizować zawartość SO₃ w gazie kierowanym na 2^o kontaktowania

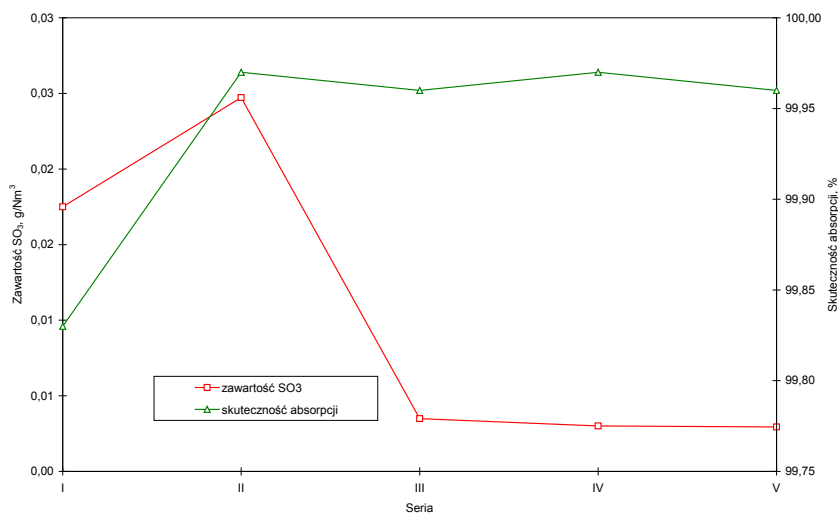
do poziomu bezpiecznego tj. poniżej $0,15 \text{ g/Nm}^3$. Tak niska zawartość nie powoduje ograniczeń w przebiegu procesu utleniania SO_2 na IV półce aparatu kontaktowego.



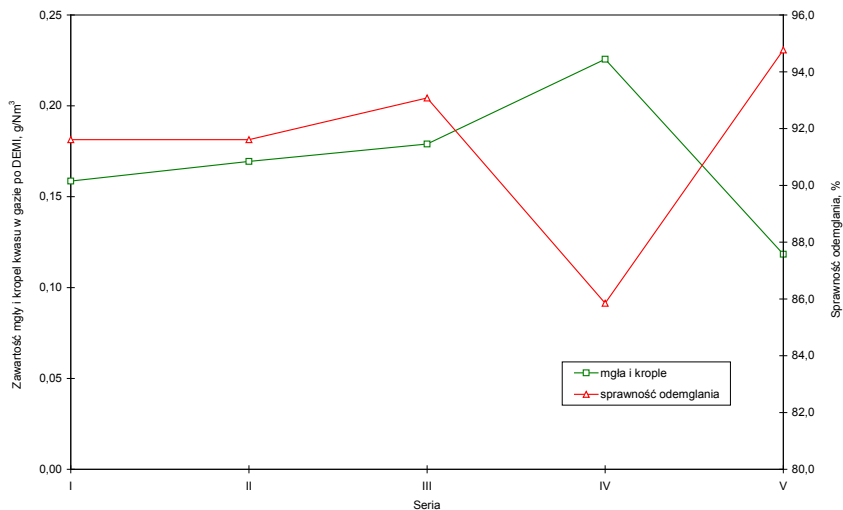
Rysunek 14. Zmiany zawartości SO_3 w gazie po WA I i skuteczność absorpcji SO_3

Na rysunku 15 pokazano skuteczność procesu absorpcji SO_3 realizowanego w wieży absorpcji końcowej WA II i zmiany zawartości SO_3 w gazie kierowanym do atmosfery. Z zamieszczonych krzywych wynika, że zawartość emitowanego tritlenku siarki jest bardzo niska i wynosi poniżej $0,03 \text{ g/Nm}^3$.

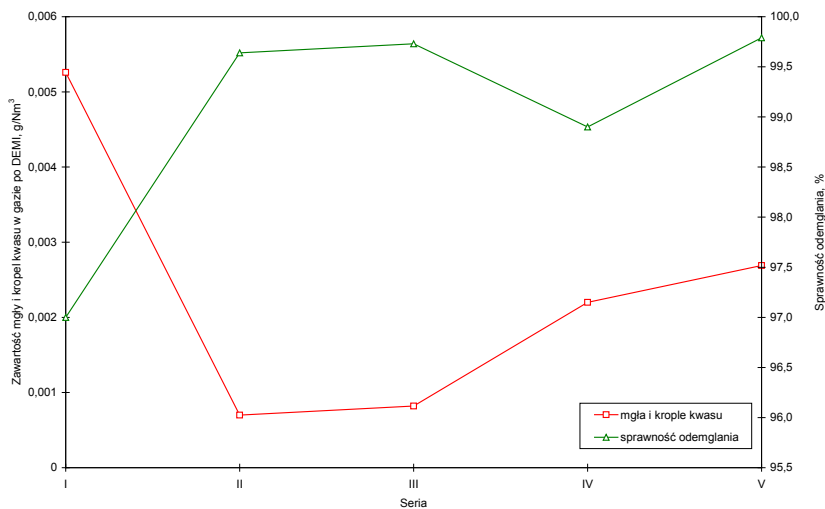
Badania obejmują także ocenę bardzo ważnych urządzeń wspomagających przebieg procesu – demisterów wież absorpcyjnych – rysunek 16 i 17.



Rysunek 15. Zależność zawartości SO₃ w gazie po WA II i skuteczność absorpcji od czasu pracy



Rysunek 16. Zależność zawartości mgły i kropel kwasu oraz sprawność odemglania demistera WA I od czasu pracy



Rysunek 17. Zależność zawartości ilości mgły i kropeł kwasu oraz skuteczności odemglania demistera WA II od czasu pracy

9. PODSUMOWANIE

Optymalizacja parametrów procesowych jest technika BAT pozwalającą obniżyć wielkość emisji związków siarki z fabryk kwasu siarkowego i stabilizować ją w dłuższym cyklu produkcyjnym, co jest zgodne z obowiązującym ustawodawstwem w zakresie ochrony środowiska i zagospodarowania odpadów przemysłowych.

Prowadzenie optymalizacji daje szereg wymiernych korzyści, zarówno wynikających z ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju ekosystemu, jak również korzyści ekonomicznych wynikających z przyrostu produkcji i wyeliminowania kosztów postojowo - remontowych.

Optymalizacja parametrów pracy pozwala maksymalnie wykorzystać surowiec używany do produkcji kwasu siarkowego, co jest zgodne z zasadą zrównoważonego rozwoju ekosystemu.

Optymalizacja procesu pozwala także opracować wyprzedzająco zalecenia dotyczące niezbędnych działań przygotowawczych do postoju remontowego i doprowadzić do skrócenia jego czas.

Optymalizacja procesu pozwala podjąć racjonalną decyzję dotyczącą zakupu katalizatora na uzupełnienie strat przesiewania masy i korekty wypełnień półkowych w następstwie jego dezaktywacji.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego NN 209759840

10. LITERATURA

1. Grzesiak P. (2001). Najlepsze dostępne techniki BAT w przemyśle kwasu siarkowego. 9 ÷ 28. W KWAS SIARKOWY NA PROGU INTEGRACJI EUROPEJSKIEJ. IOR Poznań 391 ss. ISBN 83-916204-0-9
2. Grzesiak P. (2004). Kwas siarkowy. Tom 2. Najlepsze dostępne techniki BAT w produkcji kwasu siarkowego. WNT IOR Poznań ISBN 83-916204-7-6
3. Grobela M., Grzesiak P., Motała R., Łukaszuk J. (2011). Wpływ składu gazu na właściwości katalizatora wanadowego (2193-2197). Przem. Chemiczny 90 (12)
4. Grzesiak P., Grobela M., Motała R. (2008) Optymalizacja parametrów pracy aparatu kontaktowego w cyklu produkcyjnym (93-102). w: Kwas Siarkowy – Nowe Możliwości. (Red. Grzesiak P., Schroeder G. Pruszyński S.) 383 ss. IOR PIB Poznań. ISBN 978-83-89867-30-8
5. Grzesiak P. Kwas Siarkowy. Tom 1. Metody i technologie produkcji kwasu siarkowego. WN IOR Poznań 2002 ISBN 83-916204-2-5
6. Grzesiak P. Kwas Siarkowy. Tom 5. Katalizatory wanadowe do utleniania SO₂. WN IOR Poznań 2005 ISBN 83-89867-50-8
7. Grzesiak P. Grobela M. (2007) Kwas Siarkowy. Tom 9. Wpływ żelaza na niektóre właściwości katalizatora wanadowego stosowanego do utleniania SO₂. ss. 180, Instytut Ochrony Roślin Poznań ISBN 978-83-89867-20-9
8. Grzesiak P., Schroeder G. (1999) Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka. UAM, Poznań ISBN 83-904685-6-5
9. Fischer K. Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern, Angew, Chemie 48, 394-396, 1935
10. Kępiński J. Technologia Chemiczna Nieorganiczna, PWN Warszawa 1964
11. Grzesiak P. Wpływ niektórych parametrów fizyko – chemicznych na kinetykę procesu wielostopniowego utleniania SO₂. Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań 1995
12. Józefowicz A., Grzesiak P. Projektowanie rozkładu katalizatora w aparacie kontaktowym. Poznań 2011
13. Grobela M., Grzesiak P., Motała R. 2011. Badanie parametrów pracy

węzła kontaktowo – absorpcyjnego fabryki kwasu siarkowego typu metalurgicznego w wydłużonym cyklu produkcyjnym. w: „Środowisko i przemysł. Tom 2”. G. Schroeder (Red.), Cursiva 2011, ISBN 978-83-62108-14-5

Rozdział 4

BADANIE SZYBKOŚCI REAKCJI UTLENIANIA SO_2 NA KATALIZATORZE WYTWORZONYM NA BAZIE NOŚNIKA ODZYSKANEGO ZE ZUŻYTYCH MAS WANADOWYCH

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

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

1. WSTĘP

W reakcji utleniania SO_2 do SO_3 stosuje się katalizatory wanadowe przyspieszające szybkość reakcji. O ich właściwościach decyduje struktura opisująca rodzaj i rozkład atomów/ionów w objętości i na powierzchni katalizatora, tekstura katalizatora opisująca kształt granulek katalizatora, rozkład wolnych przestrzeni między ziarnami i mikro ziarnami, rozmiar i kształt porów oraz właściwości nośnika fazy aktywnej.

W celu zwiększenia stosunku powierzchni substancji aktywnej do jej masy, substancję osadza się na nośniku, którym w przypadku katalizatorów wanadowych jest krzemionka wąskoporowata (I półki aparatów kontaktowych, szczególnie instalacji typu metalurgicznego, ze względu na bardzo trudne warunki pracy) lub szerokoporowata – końcowe półki 1° kontaktowania i półki pozostałych stopni kontaktowania. Istotnymi parametrami opisującymi teksturę katalizatorów są:

Z – stosunek molowy potasu do wanadu,

N – stopień napełnienia nośnika substancją aktywną,

U_p – początkowy stopień usiarczenia masy wanadowej określany jako stosunek siarki do potasu,

T_{pr} – temperatura prażenia katalizatora.

Ilość użytych składników aktywnych wyznacza współczynnik (Z). Przyjmuje

się, że dla katalizatorów pracujących w wysokich temperaturach powinien on wynosić 2–3, natomiast jego zwiększenie do 4 podwyższa szybkość reakcji utleniania SO_2 w niskich temperaturach w następstwie obniżenia lepkości stopu fazy aktywnej. Szybkość reakcji w wysokich temperaturach nie ulega zmianie, natomiast obniża się dopiero przy (Z) około 5.

Ilość użytych składników fazy aktywnej musi być dostosowana do porowatości nośnika i jego powierzchni właściwej [1] i musi być tak dobrana, żeby utworzyć polimolekularną warstwę aktywną opisaną zależnością:

$$t = \frac{G}{S \cdot \gamma} \quad (1)$$

gdzie:

G – stężenie związków aktywnych na gram katalizatora

S – powierzchnia właściwa nośnika

γ – ciężar właściwy fazy aktywnej

Wielkość sumarycznego ciśnienia kapilarnego w zapełnionych stopem porach nośnika opisuje zależność:

$$P_k = \frac{E_l}{E} \cdot \frac{N}{D_0} \delta \cos Q \quad (2)$$

gdzie:

E_l – porowatość upakowania w lokalnych częściach struktury

E – porowatość cząsteczki nośnika

N – stopień zapełnienia nośnika

D_0 – rozmiar cząsteczki nośnika

Q – kąt zwilżalności

Całkowite ciśnienie kapilarne wzrasta ze spadkiem odległości między drobinami, zmniejszeniem wielkości cząstek i zależy od stopnia napełnienia nośnika fazą aktywną (N). Niezależnie od wielkości powierzchni początkowej nośnika, jakość katalizatora nie różni się od siebie w sposób zasadniczy, jeżeli chodzi o zawartość wanadu w przeliczeniu na gram nieblokowanego V_2O_5 , natomiast optymalna zawartość wanadu powinna wynosić od 0,6-1,9 V_2O_5 w przeliczeniu na gram katalizatora.

Efektywność rozprawdzenia związków aktywnych zależy od średnicy porów oraz stopnia ich zapełnienia i decyduje o transporcie stopu w trakcie procesu utleniania SO_2 . Ciśnienie kapilarne wzrasta ze spadkiem odległości

między drobinami i zmniejszeniem wielkości cząstek. Stopień napełnienia fazą aktywną (N) nośnika krzemionkowego określa zależność:

$$N = \frac{V_s}{E_0} \quad (3)$$

gdzie:

V_s – objętość stopu
 E_0 – porowatość nośnika

Przy małych stopniach napełnienia pojawiają się na powierzchni nośnika monomolekularne i polimolekularne warstewki, natomiast przy dalszym zwiększaniu współczynnika (N) zaczyna się objętościowe zapełnianie najdrobniejszych porów. Po osiągnięciu krytycznego napełnienia mikroporów (N_K) uzyskuje się najwyższą gęstość upakowania struktury porowatej. Przy $N < 0,1$ stop jest równomiernie rozprowadzany po powierzchni nośnika, gdy $N \approx 0,15 - 0,20$ stop rozkłada się nierównomiernie i obserwuje się obszary o zapełnionych porach. Przy $N < 1,0$ siły kapilarne już nie oddziałują w wewnętrznej objętości katalizatora, a stop pozostaje jedynie na powierzchni nośnika. Tak więc o jakości katalizatora decydują przede wszystkim właściwości nośnika oraz ilość i skład roztworu składników aktywnych, które można korygować poprzez odpowiedni dobór ilości wanadu oraz promotorów uwzględniający charakterystykę porowatą nośnika.

Wynika z tego, że przy nieodpowiednim napełnieniu nośnika nie można uzyskać dobrych właściwości katalitycznych ze względu na brak odpowiednich kapilar doprowadzających reagenty do miejsc aktywnych. Przy nieprawidłowym zapełnieniu kapilar mogą powstawać siły niszczące strukturę katalizatora, którą można określić zależnością:

$$\Delta P_K = \frac{2\delta \cdot \cos Q}{\tau_m} \approx \frac{4\delta \cdot E_l \cos Q}{0,6D_0(1 - E_l)} \quad (4)$$

gdzie:

τ_m – promień krzywizny menisku
 Q – kąt zwilżalności
 D_0 – średnia wielkość cząstek
 E_l – porowatość upakowania w lokalnych częściach struktury

Z zależności tej wynika, że przy temperaturze 460°C ciśnienie ΔP_K wynosi 200 atm. W warunkach tych stop może przechodzić nawet w najbardziej małe

struktury porowate katalizatora, a przy niedostatecznie silnej strukturze nośnika może nastąpić jego deformacja.

1.1. MECHANIZM TWORZENIA SIĘ STRUKTURY POROWATEJ KATALIZATORA

W zależności od stopnia napełnienia nośnika składnikami fazy aktywnej zachodzą zmiany struktury porowatej katalizatora wanadowego. Wraz ze wzrostem zawartości stopu fazy aktywnej w katalizatorze całkowita objętość porów praktycznie niewiele się zmienia, natomiast rozkład wielkości porów zmienia się znacznie. Im większy jest stopień napełnienia, tym w większym stopniu zanikają pory małe. Natomiast więcej pojawia się porów większych. Ponieważ na tym etapie procesu produkcyjnego składniki fazy aktywnej nie rozmieszczają się równomiernie we wszystkich porach, dlatego zmienia się rozkład porów. Ze wzrostem stopnia napełnienia, a więc w toku wypełniania się porów stopem, pory napełniają się selektywnie najpierw najmniejsze, a później stopniowo coraz większe. Całkowita objętość porów w katalizatorze nie zmienia się w sposób istotny na poszczególnych etapach produkcji. Natomiast zmienia się w sposób istotny struktura porowata, czyli rozkład objętości porów. Najwięcej porów najdrobniejszych znajduje się w katalizatorze wysuszonym. Po procesie prażenia wzrasta zawartość porów dużych, natomiast maleje zawartość porów najmniejszych. Zmiany te narastają także ze wzrostem czasu pracy katalizatora w warunkach przemysłowych, co jest związane z zalewaniem małych porów składnikami fazy aktywnej. Prowadzi to w konsekwencji do ich całkowitego zaniku. Zmiany struktury porowatej w toku pracy katalizatora są najprawdopodobniej wywoływane tworzeniem się nowych struktur w fazie aktywnej w następstwie oddziaływania gazowego SO_3 . Tworzeniu tych struktur może towarzyszyć zalewanie małych porów lub zamykanie dostępu do nich reagentów. Jednak przemieszczający się stop pozostawia nieco większe pory, które tworzą rzeczywistą strukturę porowatą katalizatora.

Mechanizm tworzenia się struktury porowatej katalizatora i rozmieszczanie fazy aktywnej przebiega następująco: surowa granulka wytłoczonej masy twardnieje podczas suszenia, a następnie prażenia. Kształt i wymiary granulki nie ulegają istotnym zmianom podczas obróbki termicznej, natomiast zmienia się w tym czasie struktura porów. Zmiana struktury porowatej wywołwana jest głównie stapianiem się składników fazy aktywnej w procesie prażenia oraz pracy katalizatora w warunkach przemysłowych. Następuje to w wyniku przemieszczania się ciekłego stopu na ziarenka nośnika z pozostawieniem pustych przestrzeni po stopionych kryształach. Przemieszczający się stop wypełnia przede wszystkim małe pory o promieniu $<1000 \text{ \AA}$ w ziarnach

i aglomeratach ziarenek nośnika. Przy większych ilościach stopu (większe N) rośnie ilość zanikających porów o małym promieniu <1000 Å, a stop zaczyna pokrywać całą powierzchnię aglomeratów i pojedynczych ziarenek. Prowadzi to oczywiście do równoczesnego wypełnienia lub blokowania drobnych porów na powierzchni ziarenek nośnika z równoczesnym powstawaniem porów większych po stopionych kryształach. Wielkość tych porów jest więc zależna od wielkości kryształów ulegających stopieniu. Rzeczywisty obraz struktury porowatej ziarna odbiega od stosowanego powszechnie w rozważaniach kinetycznych dla katalizatorów wanadowych modelu cylindrycznych kapilar tworzonych przez nośnik, wewnątrz których po całej powierzchni równomiernie rozmieszcza się ciekły stop. Różnice między rzeczywistą strukturą, a tym modelem są tak znaczne, że model ten nie może być przyjmowany jako podstawa do rozważań i obliczeń kinetycznych.

W katalizatorach wanadowych wielkość powierzchni wewnętrznej jest zdecydowanie większa od powierzchni zewnętrznej i właśnie ta powierzchnia decyduje o aktywności katalizatorów wanadowych. Do oznaczania wielkości porów nośnika krzemionkowego oraz katalizatora stosuje się metodę porozymetrii rtęciowej, szczególnie przydatną do określania mezo- i makroporów [2]. Metoda polega na stopniowym zapelnieniu porów rtęcią pod narastającym ciśnieniem. Granice rozmiarów poszczególnych porów są umowne. Dzielimy je na:

- Mikropory poniżej 2,0 nm
- Mezopory 2,0-50 nm
- Makropory powyżej 50 nm

Graniczne rozmiary poszczególnych grup porów zależą głównie od ich kształtu i właściwości adsorbenta. W przypadku mezoporów dolna granica jest na tyle duża, że pozwala na wielowarstwową adsorpcję cząsteczek adsorbantu i kondensację kapilarną.

Zależność między wielkością porów i ciśnieniem zewnętrznym jest wyrażona równaniem:

$$r = \frac{2\rho \cos\theta}{P} \quad (5)$$

gdzie:

- r* – promień porów
- ρ* – napięcie powierzchniowe
- θ* – kąt zwilżenia
- P* – ciśnienie

Przy założeniu, że cylindryczne kapilary napełnia się rtęcią o napięciu powierzchniowym 480 dyn/cm i kącie jej zwilżenia 141,3° zależność (3) przyjmuje postać:

$$r = \frac{75000}{P} \quad (6)$$

gdzie:

r – promień porów, Å
 P – ciśnienie absolutne, KG/cm²

Zależność pozwala obliczyć objętość porów dla danego ciśnienia, znając objętość rtęci zapelniającej pory przy danych ciśnieniach otrzymuje się rozkład wielkości porów w próbce. Z krzywej rozkładu objętości porów według promienia oblicza się dla małych przedziałów odpowiedni przyrost objętości V i dla każdego z tych przedziałów średni promień porów. Powierzchnię cylindra kapilary o znanej objętości i promieniu oblicza się ze wzoru:

$$S = \frac{2\Delta V_{og}}{r}, \text{ m}^2 \quad (7)$$

Suma powierzchni obliczonych dla poszczególnych przedziałów daje całkowitą powierzchnię:

$$S = \sum_{n=1}^{n=i} \Delta S = \frac{2\Delta V_1}{r_1} + \frac{2\Delta V_2}{r_2} + \dots + \frac{2\Delta V_i}{r_i}, \text{ m}^2 \quad (8)$$

Średni promień porów w katalizatorze oblicza się z zależności:

$$\bar{r} = \frac{2V_{og}}{S}, \text{ Å} \quad (9)$$

W badaniach podstawowych wymagana jest pełna charakterystyka układu katalitycznego obejmująca określenie składu fazowego i morfologii katalizatora, składu pierwiastkowego i struktury powierzchni, wartości

całkowitej powierzchni właściwej i powierzchni składnika aktywnego (gdy jest on rozproszony w nośniku), chemisorpcyjnych właściwości substratów reakcji, identyfikacji form chemisorpcyjnych, poznanie ich struktury i sposobu wiązania z katalizatorem. Na podstawie tych informacji można określić strukturę połączeń pośrednich substratów z centrum aktywnym katalizatora i zaproponować mechanizm ich przekształceń. Ze względu na zachodzące w katalizatorze zmiany charakterystyka powinna być prowadzona dla układu: reagenty reakcji/katalizator w warunkach przebiegu reakcji katalitycznej [3]. Warunek ten jest spełniany jedynie w nielicznych przypadkach. Wynika to z trudności stosowania wielu technik dla oceny jakości katalizatora.

2. METODYKA I PRZEBIEG BADAŃ

Badano wpływ krzemionki odzyskanej ze zużytych mas wanadowych na aktywność wytworzonych katalizatorów. Krzemionkę odzyskano z katalizatorów wycofanych po wieloletniej eksploatacji w instalacji typu siarkowego na drodze ekstrakcji alkalicznej składników aktywnych 10% roztworem KOH. Krzemionkę po ekstrakcji filtrowano, przemywano wodą destylowaną do pH 7, suszono w temperaturze 393 K. Część krzemionki odzyskanej poddano obróbce termicznej poprzez prażenie w temperaturze 673 K.

Otrzymaną krzemionkę poddano badaniom wielkości cząstek oraz porowatości. Analizę wielkości cząstek nośnika wykonano laserowym miernikiem wielkości cząstek MicroTec 22 – rysunek 1 [4]. Natomiast porowatość określono metodą porozymetrii rtęciowej na aparatach PASCAL 140 i PASCAL 240 – rysunek 3.

Urządzenie MicroTec 22 jest wyposażone w system pomiarowy z dwoma laserami półprzewodnikowymi (zielony/IR) z odwróconym systemem optycznym Fouriera oraz automatycznym justowaniem obu wiązek laserowych. Urządzenie jest wyposażone w nowoczesny detektor rozproszonego światła (2 segmenty, 57 elementów) do 108 rozpoznawanych klas wielkości w jednym pomiarze oraz wysokiej jakości komponenty optyczne i mechaniczne. Istnieje możliwość używania różnych rozpuszczalników jako medium dyspergującego. Urządzenie wyposażone jest standardowo w łaźnię ultradźwiękową (36 kHz, 60W) oraz wydajną pompę rotacyjną i inteligentne oprogramowanie wykorzystujące sieci neuronowe do analizy wyników.



Rysunek 1. Aparat MicroTec 22 do oznaczania wielkości cząstek

Podstawowe dane techniczne aparatu:

Zakres pomiarowy dla dyspersji w cieczy: 0,08-2000 μm

Ilości cieczy w układzie dyspersji próbki na mokro: około 300-500 ml

Ilości próbki przy dyspersji na mokro: około 0,1-2 cm^3

Powtarzalność według ISO 13320: $d_{50} \leq 1\%$

Długość fali lasera: 532 i 940 nm

Czas pomiaru: około 10 s

Próbkę przed pomiarem dyspersowano wstępnie z wykorzystaniem dodatkowej, zewnętrznej łaźni ultradźwiękowej typu GRANT XUBA3 celem maksymalnego eliminowania zbrzylenia analizowanych cząstek – rysunek 2.



Rysunek 2. Łaźnie ultradźwiękowa do eliminowania zbrylenia

Porowatość krzemionki wykonano metodą porozymetrii rtęciowej [2]. Metoda polega na wtłoczeniu par rtęci w pory katalizatora pod różnym ciśnieniem, powodującym wypełnienie się porów o określonym promieniu i oparta jest na zachowaniu się niezwilżających się cieczy w kapilarach. Z odczytu objętości rtęci wypełniającej pory uzyskuje się bezpośrednio dane o objętości porów w katalizatorze. Wielkość stosowanego ciśnienia zależy od charakterystyki badanego materiału i dla katalizatora wanadowego wynosi do około 200 MPa. Badania wykonano na porozymetrach: PASCAL 140 i PASCAL 240 – rysunek 3. PASCAL 140 służy do odgazowania próbki przy pomocy próżni oraz do automatycznego napełniania dylatometru rtęcią, określenia wielkości, objętości i rozdziału porów w zakresie 1900 – 58000 nm oraz promienia przy ciśnieniu 0,1 – 400 kPa. PASCAL 240 służy do określenia wielkości, objętości i rozdziału porów w zakresie od 0,1 do 200 MPa. Do obróbki danych wykorzystuje się oprogramowanie Pascal 140/240 Ver. 1.05.

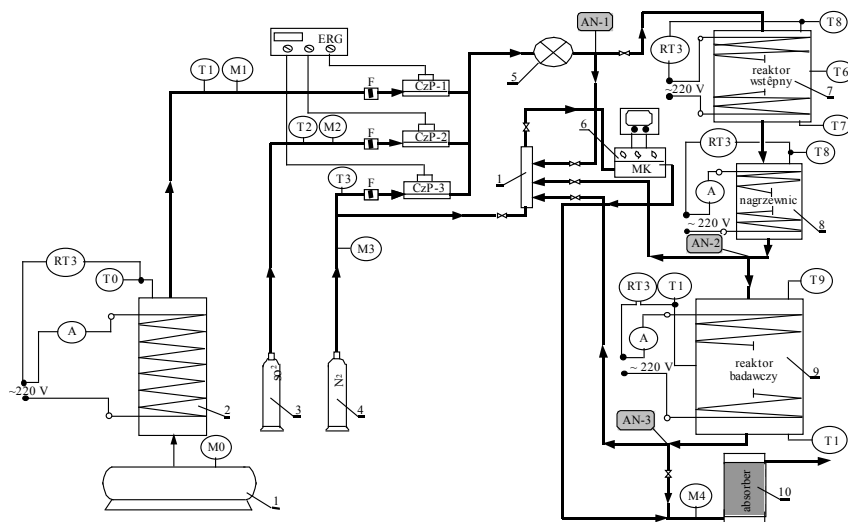


Rysunek 3. Aparaty PASCAL 140 i PASCAL 240 do oznaczania porowatości

Badaną próbkę należy umieścić w specjalnym naczyniu zwanym dylatometrem. Masa próbki nie powinna przekraczać 0,5 g (średnio ok. 0,25 g). Dylatometr przyłącza się w odpowiednim miejscu do porozymetru Pascal 140. Pierwszym etapem analizy jest zalanie próbki rtęcią. Po dokonaniu tej czynności przeprowadza się analizę mezoporów, a proces przebiega automatycznie. Po zakończeniu analizy dylatometr zdejmuje się z porozymetru i waży. Następnie przenosi się go do porozymetru Pascal 240 i umieszcza w autoklawie, gdzie bada się ilość mikroporów pod mniejszym ciśnieniem. Sama analiza dokonywana jest w sposób automatyczny, a porozymetrami steruje komputer, który również dokonuje obliczeń na podstawie uzyskanych danych. W wyniku analizy uzyskuje się takie wielkości charakteryzujące badaną próbkę jak: całkowitą objętość porów (mm^3/g), całkowite pole powierzchni właściwej (m^2/g), średni promień porów (nm), całkowitą porowatość (%), ciężar nasypowy (g/cm^3) i ciężar pozorny (g/cm^3).

Na bazie odzyskanej krzemionki wytworzono próbki katalizatorów o średniej zawartości wanadu wynoszącej 6% zachowując stosunek molowy składników aktywnych fazy aktywnej $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ równy 2; 2,5 i 3,0 – próbki P11-P13 (na bazie krzemionki po ekstrakcji bez obróbki termicznej) oraz próbki P21-P23 (na bazie krzemionki po ekstrakcji i po obróbce termicznej). Wytworzono także próbki katalizatorów na bazie krzemionki naturalnej – próbki P01-P03.

Na wytworzonych katalizatorach przeprowadzono badania szybkości reakcji utleniania SO_2 do SO_3 na stanowisku badawczym wyposażonym w przepływowy izotermiczny reaktor badawczy z wewnętrzną cyrkulacją gazu eliminującym gradient stężenia i temperatury – rysunek 4 [2, 5]. Miarą aktywności katalitycznej była zależność szybkości reakcji w temperaturach pracy katalizatora jako funkcji temperatury $r=f(t)$. Badania kinetyczne prowadzono przy mieszaninie gazowej o składzie: 6% SO_2 , 15% O_2 , 79% N_2 i prędkości liniowej przepływu gazu 0,3 Nm/s liczonej na pusty przekrój reaktora. Badania kinetyczne prowadzono na próbce katalizatora o masie około 40,0 g.



Rysunek 4. Schemat aparatury do wyznaczenia 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

Badania prowadzi się w następujący sposób: dla danych warunków ustala się zadaną wielkość przepływu poszczególnych składników mieszaniny

gazowej tzn. powietrza, argonu i dwutlenku siarki tak, aby gaz kierowany do układu posiadał odpowiednie stężenie SO_2 i odpowiednią prędkość liniową przepływu liczoną na pusty przekrój reaktora. Po ustabilizowaniu się przepływu poszczególnych składników mieszaniny gazowej dokonuje się oceny zawartości SO_2 w punkcie pomiarowym (AN1). W nagrzewnicy kwarcowej nagrzewa się gaz do takiej temperatury, aby na wlocie do reaktora właściwego (wskazania termopary T9) wynosiła np. 420°C lub 480°C , jeżeli katalizator jest badany w standardowych temperaturach. Do analizy zawartości SO_2 w gazie przed i po reaktorze badawczym stosuje się mikrokulometryczny analizator siarki typu MKSO2. 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 $0,001\%$ SO_2 . Elektrochemiczny analizator SO_2 współpracuje z elektronicznym analizatorem tlenu typu OM200, pozwalającym określać procentową zawartość O_2 w mieszaninie reakcyjnej.

Zawartość SO_2 (%) w danym punkcie pomiarowym odczytuje się bezpośrednio z monitora mikrokulometrycznego analizatora siarki MKSO2. Znając stężenie SO_2 przed i po reaktorze określić można stopień przemiany (x) korzystając z zależności:

$$x_t = \frac{(c_1 - c_3) \cdot 10^4}{c_1 \cdot (100 - 1,5 \cdot c_3)} \quad (10)$$

gdzie:

x_t – przemiana SO_2 w temperaturze pomiaru t , %

c_1 – stężenie SO_2 przed reaktorem badawczym w punkcie analitycznym AN1, %

c_3 – stężenie SO_2 po reaktorze badawczym w punkcie analitycznym AN3, %

Rzeczywistą szybkość reakcji utleniania SO_2 (r) wyliczono z zależności:

$$r = \frac{V_{\text{SO}_2} \cdot x_t}{21,89 \cdot m_k} \quad (11)$$

gdzie:

r – rzeczywista szybkość reakcji w temperaturze pomiaru t , mol $\text{SO}_2/\text{g}_k\text{h}$

V_{SO_2} – natężenie przepływu SO_2 , Ndm^3/h

x_t – przemiana SO_2 w temperaturze pomiaru t , %

m_k – masa katalizatora, g

21,89 – objętość molowa SO_2 , Ndm^3/mol

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wytworzono próbki katalizatora wanadowego w formie pierścieni Raschiga o średnicach $\phi 12/5$ mm używając jako składników aktywnych technicznych V₂O₅ oraz K₂CO₃. Jako nośnika użyto krzemionki naturalnej (próbki odniesienia) oraz krzemionki odzyskanej ze zużytych mas wanadowych pochodzących z instalacji typu siarkowego metodą ekstrakcji alkalicznej 10% roztworem KOH. Krzemionkę po ekstrakcji wysuszono. Część krzemionki poddano obróbce termicznej na drodze prażenia. Składniki aktywne dodawano w ilościach zapewniających stosunek molowy K₂O/V₂O₅ równy 1,5; 2,0; 2,5 i 3,0. Próbki wytworzono metodą „na sucho” mieszając nośnik z różnymi ilościami V₂O₅ oraz K₂CO₃ [5]. Wytłoczoną masę poddano procesowi suszenia w temperaturze 120°C przez 4 godziny i prażenia w temperaturze 400°C przez kolejne 4 godziny. Wyprażony katalizator poddano wstępnemu formowaniu chemicznemu w temperaturze 420°C przez 8 godzin za pomocą mieszaniny gazowej o składzie: 8% SO₂, 13% O₂ i 79% N₂ celem wytworzenia docelowych składników fazy aktywnej.

W zaformowanych katalizatorach oznaczono zawartość K₂O, V₂O₅ [2, 5] – tabela 1. Średnia zawartość wanadu w próbkach wynosiła 5,95% V₂O₅, natomiast zawartość potasu była różna i wynosiła 6,25 – 6,30% K₂O dla katalizatorów w których K₂O/V₂O₅ wynosił 2/1. Dla katalizatorów, w których K₂O/V₂O₅ wynosił 2,5/1 średnia zawartość wanadu wynosiła 6,00 – 6,05% V₂O₅ natomiast potasu 7,75 – 7,80% K₂O. Dla katalizatorów, w których zawartość fazy aktywnej była największa (K₂O/V₂O₅ 3,0/1) zawartość wanadu wynosiła 6,00% V₂O₅, natomiast zawartość potasu wynosiła 9,05 – 9,10% K₂O – tabela 1.

Tabela 1. Skład chemiczny wytworzonych próbek katalizatorów

Składnik	Próbka katalizatora i zawartość składnika, %								
	P01	P02	P03	P11	P12	P13	P21	P22	P23
V ₂ O ₅	5,95	6,0	6,0	5,95	6,05	6,0	5,95	6,05	6,0
K ₂ O	6,25	7,75	9,05	6,30	7,75	9,10	6,30	7,80	9,10

Badania porowatości krzemionek użytych do wytworzenia próbek katalizatorów wykazały, że całkowita objętość porów krzemionki naturalnej użytej do wytworzenia próbek odniesienia (P01-P03) wynosiła 1657,317 mm³/g, całkowita powierzchnia właściwa wynosiła 1,599 m²/g, natomiast średni promień porów wynosił 30558,18 nm – tabela 2. Całkowita objętość porów krzemionki odzyskanej na drodze ekstrakcji alkalicznej i suszeniu wynosiła 1370,565 mm³/g, całkowita powierzchnia właściwa wynosiła 1,631 m²/g, natomiast średni

promień porów wynosił 1218,361 nm – tabela 3. Całkowita objętość porów krzemionki odzyskanej na drodze ekstrakcji alkalicznej po obróbce termicznej w procesie prażenia wynosiła 381,539 mm³/g, całkowita powierzchnia właściwa wynosiła 15,698 m²/g, natomiast średni promień porów wynosił 17443,527 nm – tabela 4.

Tabela 2. Wyniki badań porowatości krzemionki czystej

Parametr	Pascal 140 (do 150 kPa)	Pascal 240 (do 200 MPa)	Sumarycznie Pascal 140 + Pascal 240
Całkowita objętość porów (mm ³ /g)	946,748	768,699	1657,3170
Całkowita powierzchnia właściwa (m ² /g)	0,127	1,494	1,5990
Średni promień porów (nm)	30046,119	1293,652	30558,1816

Tabela 3. Wyniki badań porowatości krzemionki po ekstrakcji alkalicznej bez obróbki term.

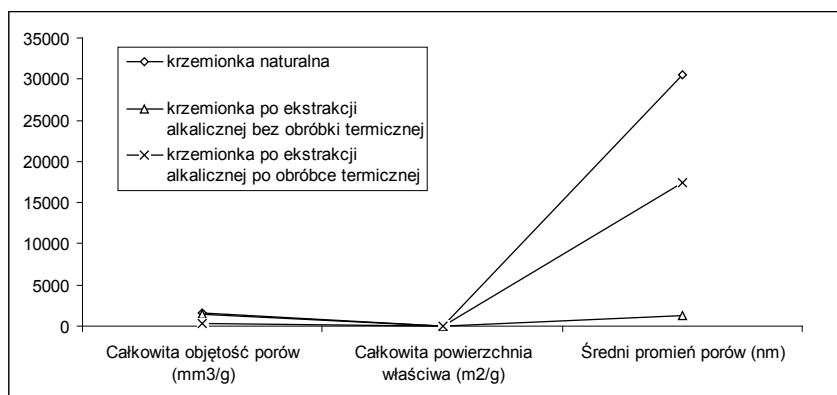
Parametr	Pascal 140 (do 150 kPa)	Pascal 240 (do 200 MPa)	Sumarycznie Pascal 140 + Pascal 240
Całkowita objętość porów, mm ³ /g	229,839	1182,661	1370,565
Całkowita powierzchnia właściwa (m ² /g)	0,059	1,589	1,631
Średni promień porów (nm)	4402,184	1199,517	1218,361

Tabela 4. Wyniki badań porowatości krzemionki po ekstrakcji alkalicznej po obróbce term.

Parametr	Pascal 140 (do 150 kPa)	Pascal 240 (do 200 MPa)	Sumarycznie Pascal 140 + Pascal 240
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

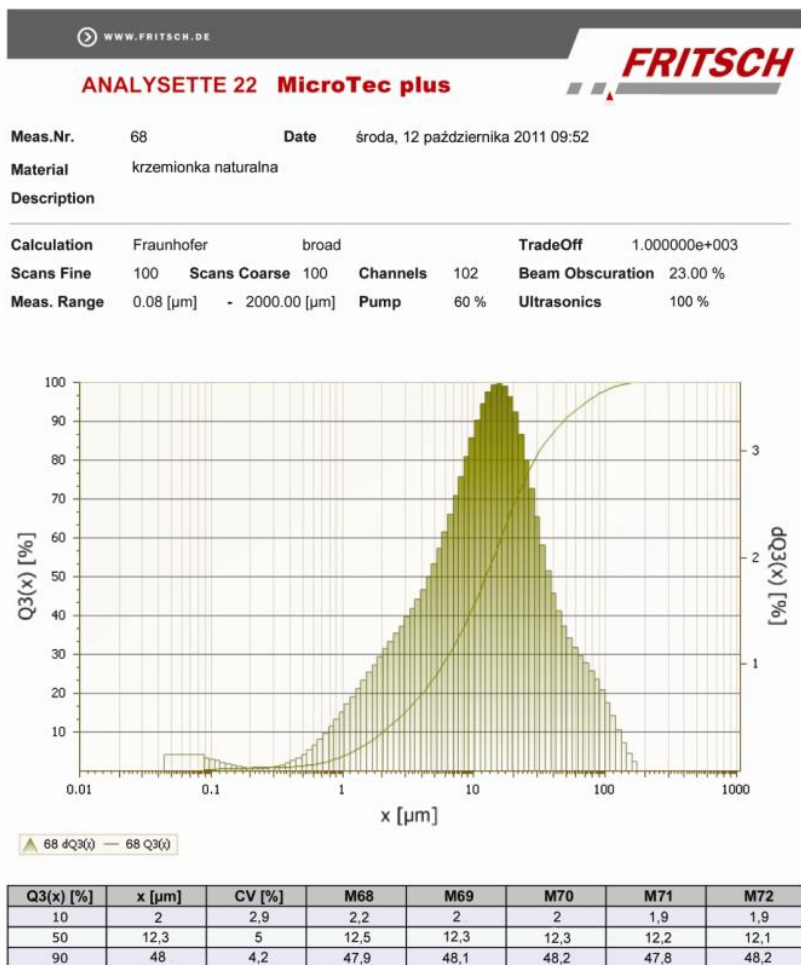
Krzemionka odzyskana ze zużytych mas wanadowych posiada mniejszą lub zdecydowanie mniejszą całkowitą objętość porów, przy czym jest ona najmniejsza w krzemionce po obróbce termicznej – rysunek 5. Krzemionka po ekstrakcji alkalicznej i suszeniu posiada porównywalną całkowitą powierzchnię właściwą z krzemionką naturalną, natomiast krzemionka po prażeniu posiada zdecydowanie największą całkowitą objętość porów, kilkakrotnie większą od krzemionki naturalnej. Krzemionki odzyskane posiadają wyraźnie mniejszy

średni promień porów od krzemionki naturalnej. Najmniejszy średni promień porów posiada krzemionka po ekstrakcji i suszeniu – zaledwie 1218,361 nm. Obróbka termiczna powoduje korzystny wzrost tego parametru. Krzemionka odzyskana ze zużytych mas wanadowych po obróbce termicznej charakteryzuje się mniejszą całkowitą objętością porów od krzemionki bez obróbki termicznej przy zdecydowanie większej powierzchni właściwej i większym średnim promieniu porów.



Rysunek 5. Zależność struktury nośnika od pochodzenia krzemionki

Obróbka krzemionki zmienia obraz wielkości rozkładu ziarna. Badania wielkości cząstek wykazały, że krzemionka naturalna posiada największy udział mezoporów do 50 μm – rysunek 6. Przeważająca wielkość ziarna wynosi do 48 μm, 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 50–100 μm – rysunek 7. Przeważająca wielkość ziarna wynosi do 67,9 μm, a udział tych porów wynosi 90%. W wyniku tej obróbki nastąpiło także zwiększenie całkowitej objętości porów do około 1200 mm³/g. Jednak tak duże pory są niekorzystne w procesie katalitycznym. Zastosowana obróbka termiczna odzyskanej krzemionki spowodowała inny obraz wielkości rozkładu porów. Pik dużych porów został przesunięty w kierunku mezoporów – rysunek 8. Przeważająca wielkość ziarna zmalała do 55,8 μm, a udział tych porów wynosi 90%.



Rysunek 6. Wyniki analiza rozkładu wielkości ziarna krzemionki naturalnej

WWW.FRITSCH.DE

ANALYSETTE 22 MicroTec plus

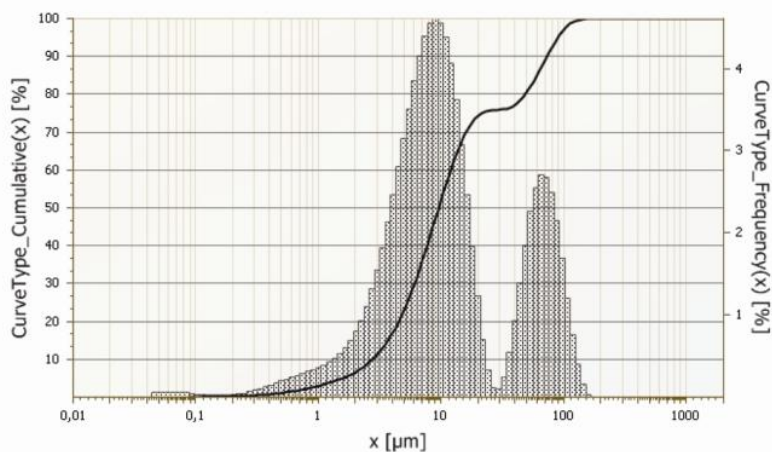
FRITSCH

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

Material krzemionka po ekstrakcji i suszeniu

Add. Info

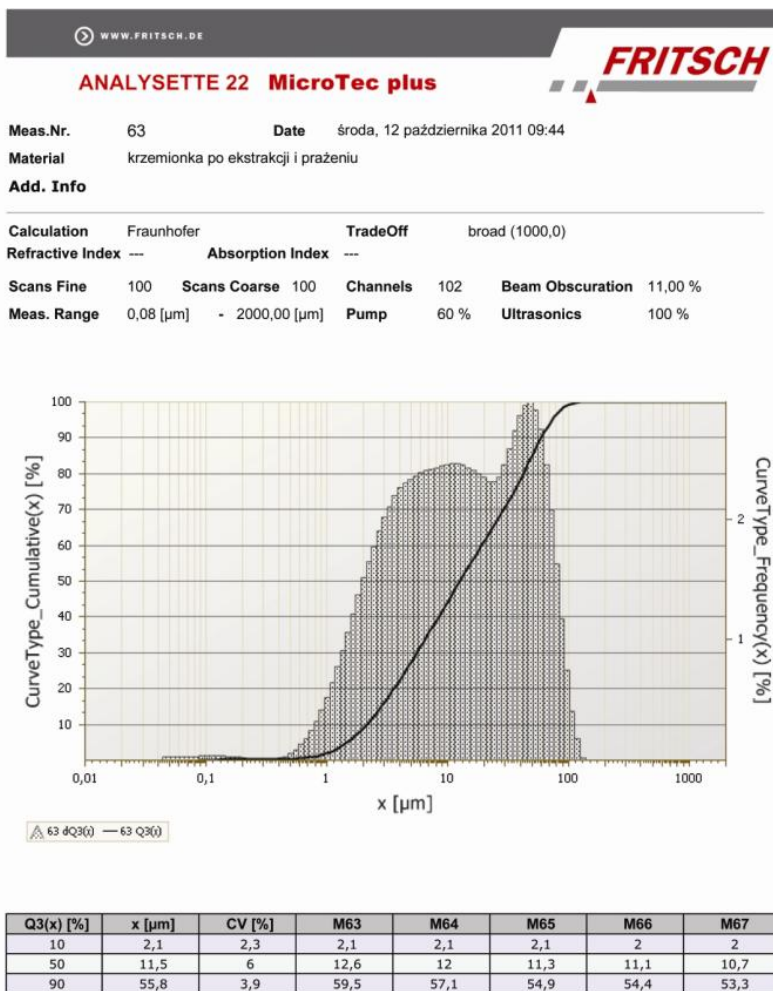
Calculation	Fraunhofer	TradeOff	broad (1000,0)				
Refractive Index	---	Absorption Index	---				
Scans Fine	100	Scans Coarse	100	Channels	102	Beam Obscuration	11,00 %
Meas. Range	0,08 [µm] - 2000,00 [µm]		Pump	60 %	Ultrasonics	100 %	



58 dQ3(x) — 58 Q3(x)

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 7. Wyniki analiza rozkładu wielkości ziarna krzemionki po ekstrakcji i suszeniu

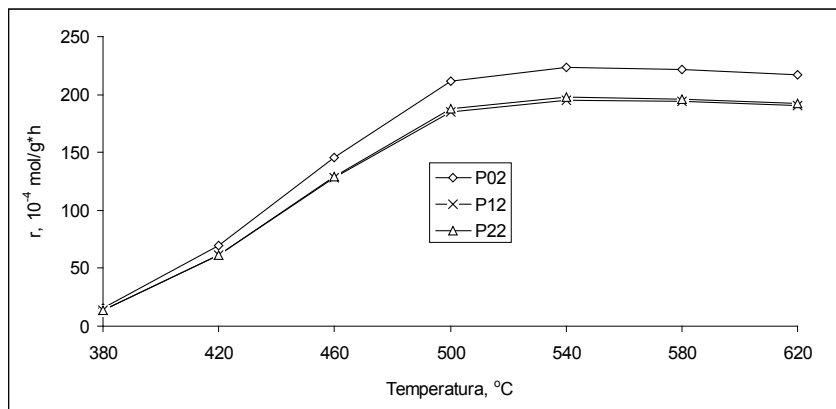


Rysunek 8. Wyniki analiza rozkładu wielkości ziarna krzemionki po ekstrakcji i prażeniu

Badania kinetyczne potwierdziły standardową charakterystykę kinetyczną badanych katalizatorów, niezależnie od zastosowanego nośnika i ilości fazy aktywnej – rysunek 9. Szybkość reakcji na katalizatorze charakteryzującym się stosunkiem molowym $K_2O/V_2O_5=2,5$ wzrasta ze wzrostem temperatury w zakresie 380-520/540°C, a następnie maleje w zakresie temperatury 520/540-

620°C. Podobny charakter krzywych kinetycznych jest obserwowany dla pozostałych badanych katalizatorów.

Badania kinetyczne potwierdziły zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 od zastosowanego nośnika, jego obróbki i ilości fazy aktywnej – tabela 5.



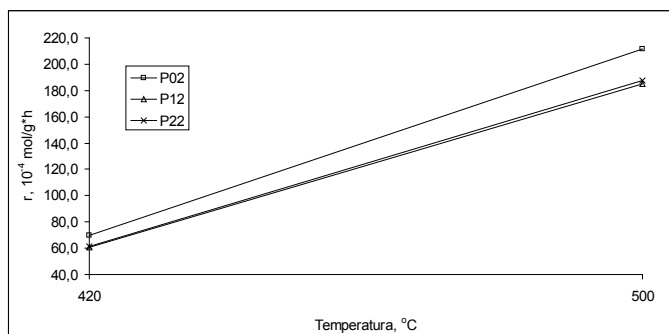
Rysunek 9. Zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 (r) jako szybkość reakcji od temperatury dla badanych katalizatorów przy molowym stosunku $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$ równym 2,5

Tabela 5. Zależność szybkości reakcji od temperatury

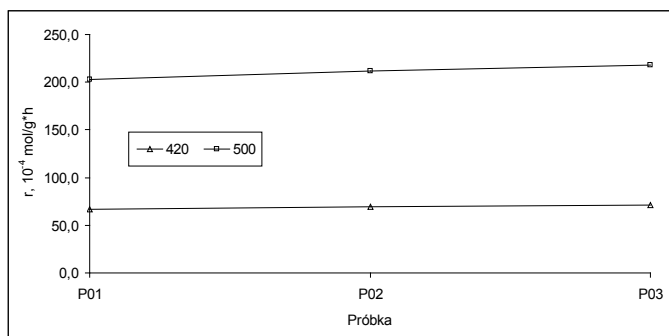
	Szybkość reakcji w temperaturze (°C)						
	380	420	460	500	540	580	620
P01	15,2	66,6	139,8	202,7	213,8	212,1	208,4
P02	15,8	69,5	145,8	211,5	223,0	221,3	217,4
P03	16,3	71,6	150,3	218,0	229,9	228,1	224,1
P11	12,2	53,7	112,7	163,5	172,4	171,1	168,1
P12	13,9	60,9	127,8	185,3	195,4	193,9	190,5
P13	13,0	57,3	120,2	174,4	183,9	182,5	179,3
P21	12,7	55,8	117,2	170,0	179,3	177,9	174,8
P22	14,0	61,6	129,3	187,5	197,7	196,2	192,7
P23	14,7	64,4	135,3	196,2	206,9	205,3	201,7

Najwyższe szybkości reakcji uzyskuje się dla katalizatorów wytworzonych na bazie krzemionki naturalnej, niższe na bazie krzemionki odzyskanej – rysunek 10. Najniższe szybkości reakcji rejestruje się dla katalizatora wytworzonego na bazie krzemionki odzyskanej i suszonej. Szybkość reakcji zmienia się także ze wzrostem objętości fazy aktywnej w badanym zakresie stosunków molowych $\text{K}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$. Dla

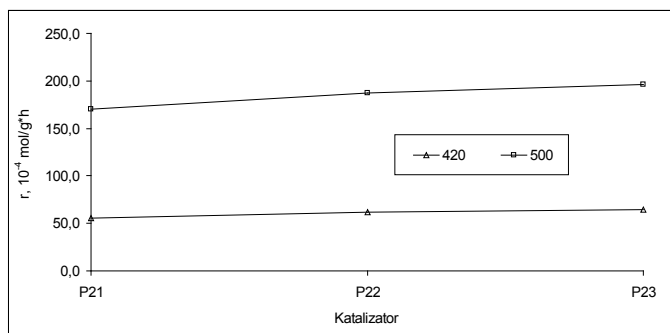
katalizatorów wytworzonych z krzemionki naturalnej oraz odzyskanej i po prażeniu szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem objętości fazy aktywnej w badanym zakresie stosunków molowych K_2O/V_2O_5 – rysunek 11, 12. Natomiast dla katalizatorów wytworzonych z krzemionki odzyskanej i po suszeniu szybkość reakcji wzrasta ze wzrostem objętości fazy aktywnej do $2,5 K_2O/V_2O_5$. Dalszy wzrost objętości fazy aktywnej do $3,0 K_2O/V_2O_5$ jest związany ze spadkiem szybkości reakcji utleniania SO_2 – rysunek 13. W przypadku tego typu krzemionki objętość fazy aktywnej jest już zbyt duża w stosunku do jej charakterystyki porowatej i rozkładu wielkości ziarna.



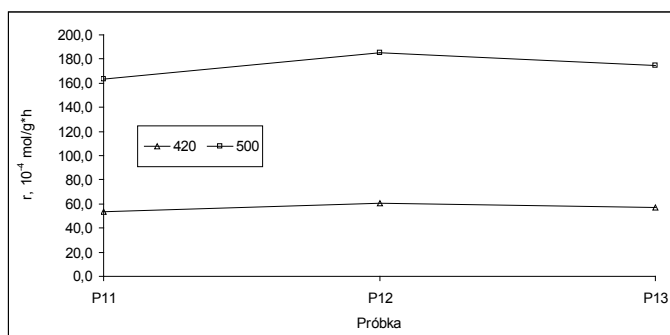
Rysunek 10. Zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 (r) jako szybkość reakcji od rodzaju krzemionki w temperaturze 420 i 500°C dla katalizatorów przy molowym stosunku K_2O/V_2O_5 równym 2,5



Rysunek 11. Zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 (r) jako szybkość reakcji na katalizatorze wytworzonym na krzemionce naturalnej od objętości fazy aktywnej



Rysunek 12. Zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 (r) jako szybkość reakcji na katalizatorze wytworzonym na krzemionce po ługowaniu i prażeniu od objętości fazy aktywnej



Rysunek 13. Zależność szybkości reakcji utleniania SO_2 (r) jako szybkość reakcji na katalizatorze wytworzonym na krzemionce po ługowaniu i suszeniu od objętości fazy aktywnej

Badania wykazały zależność właściwości katalitycznych katalizatorów od rodzaju zastosowanego nośnika krzemionkowego, jego obróbki i objętości fazy aktywnej w stosunku do charakterystyki porowatej i rozkładu wielkości ziarna krzemionki. Objętość fazy aktywnej użyta do wytwarzania katalizatorów na bazie odzyskanej krzemionki musi zostać dobrana do właściwości użytego nośnika i powinna uwzględniać jego właściwości fizyczne, ponieważ zbyt duża jej objętość może pogorszyć właściwości katalityczne katalizatora. Te parametry muszą być uwzględnione przy opracowywaniu technologii produkcji.

4. PODSUMOWANIE

Można stosować krzemionkę odzyskaną ze zużytych mas wanadowych pochodzących z instalacji typu siarkowego po ługowaniu alkalicznym roztworem 10% KOH. Odzyskana krzemionka powinna być poddana obróbce polegającej na przemywaniu, suszeniu i prażeniu.

Sposób przygotowania krzemionki do ponownego użycia jako nośnika fazy aktywnej katalizatora wanadowego ma wpływ na właściwości wytworzonego katalizatora.

Objętość fazy aktywnej użyta do wytwarzania katalizatorów na bazie odzyskanej krzemionki ma wpływ na aktywność katalizatora. Musi ona zostać dobrana do właściwości użytego nośnika i powinna uwzględniać jego właściwości fizyczne. Zbyt duża objętość może pogorszyć właściwości katalityczne katalizatora.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego NN 209759840

5. LITERATURA

1. Grzesiak P., „Kwas siarkowy”, Tom 5 „Katalizatory wanadowe do utleniania SO_2 ”, Wydawnictwo IOR Poznań 2005. ISBN 83-89867-50-8
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. Świerkosz-Grzybowska B. Elementy katalizy heterogenicznej. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993
4. Instrukcja MicroTec 22 MaS control Fritsch, Germany 2011
5. Grzesiak P., Schroeder G., „Kwas siarkowy(VI), technologia, ekologia, analityka, ekonomia”, Wydawnictwo UAM, Poznań 1999. ISBN 83-904685-6-5

Rozdział 5

BADANIE WPLYWU STĘŻENIA SO_3 W GAZIE TECHNOLOGICZNYM FABRYKI KWASU SIARKOWEGO NA WIELKOŚĆ EMISJI SIARKI DO ŚRODOWISKA PRZYRODNICZEGO

**Marcin Grobela, Piotr Grzesiak, Rafał Motała, Tadeusz Hłyń,
Aleksander Woźniak**

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

1. WSTĘP

Wydajność termodynamiczna aparatów technologicznych zależy między innymi od warunków realizowanego procesu. Równowaga chemiczna reakcji utleniania SO_2 jest zależna od stężenia w gazie produktu reakcji utleniania, którym jest SO_3 . Jego usunięcie z mieszaniny reakcyjnej powoduje przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia się produktu. Maksymalizowanie wydajności realizowanych procesów wpływa na poprawę stanu środowiska przyrodniczego objętego oddziaływaniem zakładu i leży u podstaw zasady zrównoważonego rozwoju ekosystemu.

Podstawą wielostopniowych technologii produkcji kwasu siarkowego(VI) jest usuwanie produktu reakcji utleniania SO_2 z gazu technologicznego po poszczególnych stopniach kontaktowania. W przypadku realizacji technologii (DK/DA) usuwanie SO_3 następuje po pierwszym stopniu kontaktowania, który tworzą najczęściej trzy pierwsze półki aparatu kontaktowego (układ półkowy 3+1). W przypadku realizacji technologii wielostopniowej (TK/TA) opartej na trzykrotnym kontaktowaniu SO_2 i trzykrotnej absorpcji SO_3 proces usuwania SO_3 następuje po pierwszym i drugim stopniu kontaktowania. Jeżeli aparat kontaktowy pracuje w układzie półkowym (3+1+1), wtedy proces ten jest realizowany w wieżach absorpcji międzystopniowych po trzech pierwszych

półkach i po czwartej półce.

Tritlenek siarki jest usuwany z gazu technologicznego w procesie absorpcji zachodzącym w stężonym roztworze kwasu siarkowego, w wyniku łączenia się z wodą. Proces przebiega gwałtownie i zachodzi według równania:



Od sprawności wież zależy ilość SO_3 kierowanego do układu technologicznego. W procesie absorpcji wydziela się znaczna ilość ciepła, co grozi niebezpieczeństwem tworzenia się mgły kwasu siarkowego, która jest bardzo trudna do usunięcia z gazu. Mgła bardzo trudno absorbuje się w roztworze kwasu i praktycznie w całości uchodzi z wieży absorpcyjnej. Ilość powstającej mgły w procesie absorpcji SO_3 zależy głównie od ilości pary wodnej w gazie, stężenia i temperatury kwasu absorbującego SO_3 oraz od temperatury gazu kierowanego do absorpcji.

Obecność tritlenku siarki w gazie technologicznym jest niepożądana ze względu na ograniczenia kinetyki procesu utleniania SO_2 realizowanego na kolejnym stopniu kontaktowym.

2. TEORETYCZNE PODSTAWY PROCESU ABSORPCJI SO_3

W wyniku reakcji SO_3 z wodą zawartą w roztworze kwasu siarkowego wzrasta stężenie kwasu będącego w obiegu wieży absorpcyjnej [1]. Ażeby proces mógł przebiegać z dużą wydajnością, należy dobrać odpowiednią powierzchnię wymiany masy (ilość wypełnienia) oraz odpowiednią gęstość zraszania wypełnienia (ilość kwasu na powierzchnię wypełnienia wieży). Niezbędną ilość wypełnienia określa równanie:

$$F_w = \frac{G_A}{k_A \cdot \Delta\pi_{Am}} \quad (2)$$

gdzie

G_A – ilość absorbowanego składnika, kg/s

$\Delta\pi_{Am}$ – średni moduł napędowy wymiany masy

F_w – powierzchnia wypełnienia, m^2

Ilość wymienianej masy wylicza się z równania:

$$G_A = G_i \cdot (Y_{A2} - Y_{A1}) \cdot M_A \quad (3)$$

gdzie:

Y_{A1} i Y_{A2} – stężenia absorbowanego składnika na wlocie i wylocie z wieży;

G_i – objętościowe natężenie inerty, kmol/s ;

M_A – masa molowa absorbowanego składnika

Współczynnik przenikania masy dla obu układów tzn. $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$ i $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, z uwagi na występowanie głównego oporu dyfuzji po stronie fazy gazowej, można zastąpić współczynnikiem wnikania masy β_A wyliczonym z równania Sherwooda:

$$\text{Sh} = C \cdot \text{Re}_g^A \cdot \text{Sc}_g^{0,33} \cdot \text{Re}_c^B \cdot \text{Ga}_c^D \quad (4)$$

Poszczególne liczby w tym równaniu są zdefiniowane następująco:

Liczba Sherwooda:

$$\text{Sh} = \frac{\beta_A \cdot d_n}{\delta_A} \quad (5)$$

liczba Reynoldsa dla gazu:

$$\text{Re}_g = \frac{g_g \cdot d_e}{\eta_g} \quad (6)$$

liczba Schmidta:

$$\text{Sc}_g = \frac{m \cdot \eta_g}{\delta_A} \quad (7)$$

liczba Reynoldsa dla cieczy (kwasu):

$$\text{Re}_c = \frac{g_c \cdot d_e}{\eta_c} \quad (8)$$

liczba Galileusza:

$$Ga_c = \frac{g^{1/3}}{a} \left(\frac{\rho_c \cdot 3600}{\eta_c} \right)^{2/3} \quad (9)$$

gdzie:

- d_n – wymiar nominalny wypełnienia, m
- d_c – średnica zastępcza wypełnienia, m
- a – powierzchnia jednostkowa wypełnienia, m²/m³
- g_g – natężenie masowe gazu, kg/m²s
- g_c – natężenie masowe cieczy, kg/m²s
- d_A – współczynnik dyfuzji dynamicznej, kg/ms
- h_A – współczynnik lepkości, kg/ms
- b_A – współczynnik wnikania masy, kg/m²s
- m – stosunek mas molowych

Średni moduł napędowy dyfuzji wyznaczany jako średnia logarytmiczna z modułów napędowych na wlocie i wylocie z kolumny określa zależność:

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{\Delta\pi_{A2} - \Delta\pi_{A1}}{\ln \frac{\Delta\pi_{A2}}{\Delta\pi_{A1}}} \quad (10)$$

w którym

$$\Delta\pi_A = \frac{Y_A - Y_A^*}{(1 + Y_A)_m} \quad (11)$$

a

$$Y_A = \frac{n_A}{n_i} \quad (12)$$

We wzorach tych wyrażenia $\Delta\pi_{A1}$, $\Delta\pi_{A2}$ oznaczają moduły napędowe na wlocie i wylocie z wieży, natomiast Y_A , Y_A^* oznaczają stężenia składnika absorbowanego na wlocie lub wylocie z wieży i stężenie równowagowe, natomiast n_A i n_i – ilości kmoli składnika absorbowanego i gazu inertnego.

Istotny wpływ na proces absorpcji tritlenku siarki SO₃ w roztworze kwasu siarkowego mają:

- Zawartość pary wodnej w gazie.
- Stężenie i temperatura kwasu.
- Temperatura gazu.

2.1. WPLYW PARY WODNEJ

W każdym przerabianym gazie technologicznym, niezależnie od typu instalacji kwasu siarkowego, zawsze znajduje się pewna ilość wilgoci [2]. Obecność wilgoci w gazie obniża stopień absorpcji SO_3 w roztworze kwasu siarkowego, wskutek tworzenia się mgły kwasu siarkowego już w fazie gazowej. Obecność pary wodnej w gazie kierowanym do absorpcji pogarsza stopień absorpcji SO_3 realizowanej w roztworze kwasu siarkowego(VI). Powodem tego jest tworzenie się mgły kwasu siarkowego już w fazie gazowej przed wieżą absorpcyjną. W związku z powyższym zawartość wilgoci w gazie nie powinna przekraczać $0,2 \text{ g H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ w instalacjach typu metalurgicznego i $0,02 \text{ g H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ w instalacjach typu siarkowego.

Wilgoć pochodzi z niecałkowitego osuszenia powietrza lub gazu procesowego oraz spalania związków organicznych znajdujących się w siarce (szczególnie w przypadku stosowania siarki odpadowej pochodzącej z procesów rafinacji ropy naftowej). Ponieważ pewna zawartość wilgoci w gazie jest nieunikniona, a wytworzona w instalacji mgła kwasu siarkowego jest bardzo trudna do usunięcia, dlatego proces należy prowadzić tak, ażeby nie doprowadzić do wytworzenia mgły.

2.2. WPLYW STĘŻENIA I TEMPERATURY KWASU

W celu ograniczenia ilości tworzącej się mgły kwasu siarkowego nie można prowadzić procesu absorpcji SO_3 w wodzie czy rozcieńczonym kwasie siarkowym, ze względu na dużą prężność pary wodnej nad tymi roztworami [2]. Tritylenek siarki najlepiej absorbuje się w roztworze kwasu siarkowego o stężeniu 98,3% (mieszanina azeotropowa) przy temperaturze $60 - 70^\circ\text{C}$. Przy większym lub mniejszym stężeniu kwasu stopień absorpcji maleje i to w tym większym stopniu, im wyższa będzie temperatura kwasu. W niektórych przypadkach – w zależności od pory roku – proces absorpcji prowadzi się w kwasie o niższym stężeniu aniżeli 98,3%. W takim przypadku należy stosownie obniżyć jego temperaturę, aby zapewnić możliwie najniższą prężność pary wodnej nad danym kwasem – tabela 1.

Wpływ temperatury kwasu na proces absorpcji SO_3 jest funkcją złożoną, nie tylko z powodu zależności od prężności pary wodnej nad roztworem kwasu zraszającego wypełnienie wieży. Obok procesu absorpcji SO_3 zachodzą równolegle, takie dodatkowe procesy jak kondensacja oraz destylacja SO_3 , H_2SO_4 i H_2O . Procesy te przebiegają z różną intensywnością, zależną także od temperatury. Jeżeli proces absorpcji nie prowadzi się przy optymalnych parametrach, wtedy może nad wypełnieniem wieży tworzyć się mieszanina gazowa przesycona parą wodną, w wyniku czego część SO_3 reaguje w fazie

gazowej z wytworzeniem mgły kwasu siarkowego. Możliwość tworzenia się przesyconych mieszanin gazowych zależy głównie od temperatury i w mniejszym stopniu od stężenia kwasu zraszającego wypełnienia wież absorpcyjnych. W wyniku efektu egzotermicznego, który towarzyszy procesowi absorpcji temperatura kwasu wzrasta i na splotywie z wieży dochodzi do 95-120°C.

Tabela 1. Zależność prężności pary wodnej od stężenia i temperatury kwasu

T, [°C]	Prężność pary wodnej [kPa] nad roztworem kwasu o stężeniu [%]								
	55	60	65	70	75	80	85	90	95
55	4,479	3,879	3,066	2,143	1,278	0,666	0,347	0,0112	0,0011
60	5,746	3,879	2,370	1,286	0,558	0,186	0,284	0,0159	0,0017
65	7,412	4,999	3,066	1,665	0,745	0,258	0,111	0,0225	0,0026
70	9,372	6,386	3,946	2,143	0,981	0,357	0,147	0,0315	0,0038
75	1,177	8,092	5,026	2,746	0,127	0,490	0,194	0,0435	0,0055
80	1,471	1,018	6,332	3,479	0,165	0,666	0,259	0,0599	0,0080
85	1,833	1,271	7,892	4,372	0,213	0,891	0,347	0,0824	0,0117
90	2,274	1,573	9,759	5,479	0,273	0,117	0,465	0,1097	0,0163
95	2,786	1,925	1,202	6,839	0,345	0,151	0,619	0,1493	0,0229

2.3. WPŁYW TEMPERATURY GAZU

W przemysłowych instalacjach kwasu siarkowego temperatura gazu kierowanego do absorpcji wynika z jednej strony z potrzeby autotermicznej realizacji procesu, z drugiej zaś strony z konieczności zagwarantowania wysokiej wydajności procesu i zapobieganiu tworzenia się mgły kwasu siarkowego [2]. W praktyce temperatura ta waha się od 160-220°C, jednak w większości przypadków stosuje się temperaturę około 180°C. Wyższa temperatura gazu wpływa korzystnie na proces absorpcji, co jest najprawdopodobniej związane z tworzeniem się mniejszej ilości mgły kwasu siarkowego w fazie gazowej (para kwasu siarkowego jest łatwiej pochłaniana przez kwas niż mgła tego kwasu) oraz mniejszej ilości pary wodnej w gazie po aparacie kontaktowym. Zbyt szybkie ochłodzenie gazu może doprowadzić do powstania w fazie gazowej mgły kwasu, jeszcze przed wprowadzeniem gazu do wieży absorpcyjnej. Ograniczenie ilości powstającej mgły uzyskuje się poprzez stosowanie odpowiednio wysokiej temperatury gazu na wlocie do wieży absorpcyjnej i stopniowe jej obniżanie w splotywie po wypełnieniu kwasie. Im wyższa jest zawartość wilgoci w gazie kierowanym do absorpcji, tym wyższą należy stosować temperaturę w wieży absorpcyjnej i tym wyższą temperaturę kwasu na zraszanie wypełnienia. Raz wytworzona mgła kwasu jest bardzo trudna do usunięcia, w związku z czym stosuje się takie parametry technologiczne pracy instalacji, które przeciwdziałają powstawaniu mgły.

3. PRZEBIEG I WYNIKI BADAŃ

Badania wpływu stężenia SO₃ w gazie na wielkość emisji ditlenku siarki do środowiska przeprowadzono w fabryce kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW I. Wielkość emisji decyduje o stanie środowiska przyrodniczego objętego oddziaływaniem zakładu przemysłowego i wpływa na zrównoważony rozwój ekosystemu. Stopień oddziaływania zakładu na środowisko i zrównoważony rozwój wyznaczono w oparciu o badania wpływu stężenia SO₃ na wielkości emisji ditlenku siarki z fabryki kwasu siarkowego w okresach stosowania odmiennych typów absorpcji.

Badano zawartość wolnego SO₃ w gazie po absorpcji międzystopniowej, kierowanego na drugi stopień kontaktowania i badano jego wpływ na przemianę SO₂ do SO₃ na IV półce aparatu kontaktowego, tj. drugim stopniu kontaktowania. W okresie badań oznaczano również zawartość SO₃ w gazie kierowanym do atmosfery. W oparciu o wyniki badań dokonano obliczeń bilansowych celem określenia wielkości masowej emisji ditlenku siarki do środowiska.

Do ilościowego oznaczania wolnego SO₃ zastosowano metodę miareczkowania alkacymetrycznego zawartych w gazie zanieczyszczeń wyłapanych w odpowiednim układzie pomiarowym. Metoda polega na zatrzymaniu kropeł i mgieł kwasu siarkowego na porowatej płytce Schotta, następnie na zaabsorbowaniu w roztworze alkoholu izopropylowego wolnego SO₃ i zatrzymaniu powstałych w czasie absorpcji kropeł i mgły kwasu siarkowego na drugiej płytce porowatej. Zatrzymane krople i mgła kwasu oraz zaabsorbowany wolny SO₃ miareczkuje się oddzielnie mianowanym roztworem wodorotlenku sodu, po uprzednim odmiareczkowaniu częściowo zaabsorbowanego SO₂ mianowanym roztworem jodu.

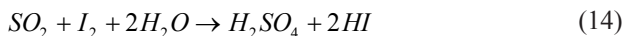
W płucze zachodzą następujące procesy:

- rozpuszczanie SO₂ w wodzie i absorpcja SO₃ wg równania reakcji:

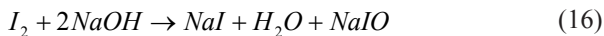
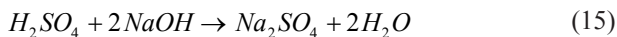


miareczkowanie przebiega w następujący sposób:

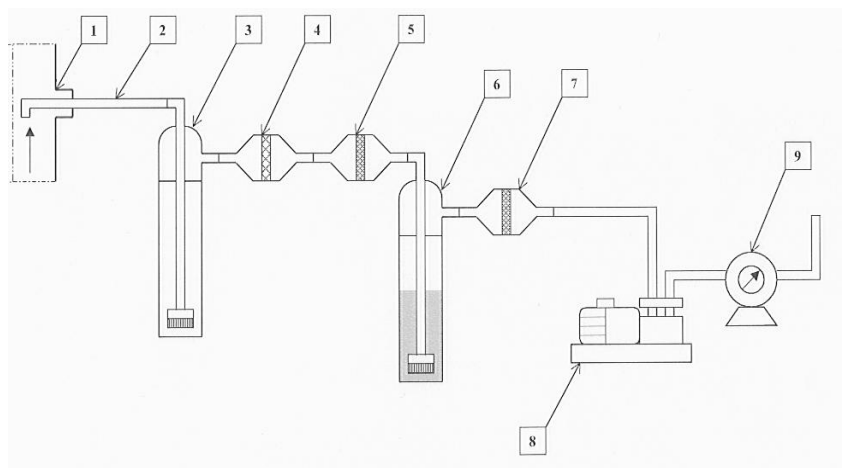
- rozpuszczony w wodzie SO₂ odmiareczkuje się mianowanym roztworem jodu wg równania reakcji:



- produkty reakcji (13) i (14) miareczkowane są mianowanym roztworem NaOH zgodnie z równaniem reakcji:



Schemat aparatury do oznaczania zawartości wolnego SO_3 w gazie pokazano na rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat aparatury do oznaczania zawartości wolnego SO_3 oraz mgły i kropel kwasu. 1 – gazociąg, 2 – sonda, 3 – odkraplacz, 4 – filtr szklany z płytką G1, 5 – filtr szklany z płytką G4, 6 – płuczka absorbująca SO_3 , 7 – filtr z płytką G4, 8 – pompa, 9 – gazomierz

Sondę szklaną (2) służącą do poboru próby gazu do analizy należy zainstalować poziomo i szczelnie w ścianie gazociągu. Przy nie poziomym położeniu sondy szklanej, osadzające się wewnątrz sondy kropelki kwasu siarkowego mogą z niej wyciec lub przedostać się do lejka z porowatą płytką szklaną, powodując zniekształcenie wyników analizy. Końcówka sondy szklanej powinna być wsunięta na odległość 30-40 cm od wewnętrznej ścianki gazociągu (1), co zapewnia średni skład pobranej próby gazu. Sondę należy połączyć z filtrem szklanym z płytką porowatą G1 (4) i filtrem szklanym z płytką porowatą G4 (5) poprzez odkraplacz (3). Wymagane jest stosowanie płytek szklanych o gęstości co najmniej G4, gdyż płytki o większych porach przepuszczają mgły i krople kwasu siarkowego(VI). Płuczka absorpcyjna (6) powinna posiadać płytkę szklaną Schotta o gęstości G1. W takim przypadku

powinna być uzupełniona cieczą (woda destylowana + alkohol) do wysokości 3-5 cm ponad płytkę porowatą. Dopuszcza się stosowanie zwykłej płuczki Dreschla, przy czym słup wody destylowanej od końcówki rurki barbotażowej powinien wówczas wynosić kilkanaście centymetrów. W płucze analizowany gaz nawilża się tworząc przy większych zawartościach SO_3 widoczną mgłę kwasu siarkowego. Równocześnie wolne SO_3 częściowo ulega rozpuszczeniu w wodzie zawartej w płuczce, tworząc kwas siarkowy(VI) oraz także częściowo ulega absorpcji SO_2 zawarte w gazie.

W analizie stosuje się następujące odczynniki i roztwory:

- jod czda, roztwór o $c(\text{I}_2) = 0,0500 \text{ mol/dm}^3$
- NaOH czda, roztwór o $c(\text{NaOH}) = 0,1000 \text{ mol/dm}^3$
- skrobia czda, roztwór 1 % (m/m)
- oranż metylowy, roztwór 0,01 % (m/m)

Sposób wykonania oznaczenia jest następujący: wysuszony zestaw analityczny łączy się jak na rysunku 1. Do płuczki wykrapłającej (3) wlewa się odpowiednią ilość roztworu alkoholu izopropylowego dla zapobieżenia utleniania się SO_2 . Następnie przy pomocy pompki przeciąga się przez zestaw około 100 dm^3 gazu z szybkością nie przekraczającą $600 \text{ dm}^3/\text{h}$. Ilość gazu pobranego do oznaczenia mierzy się gazomierzem. Krople kwasu osadzają się na wewnętrznych ściankach sondy, a mgła zatrzymywana jest w filtrze szklanym na płytce porowatej G4 (5). Gaz uwolniony od kropli i mgieł kwasu wchodzi do płuczki (6), w której zostaje uwodniony i częściowo zaabsorbowany znajdujący się w gazie wolny SO_3 . W alkoholu izopropylowym umieszczonym w płuczce absorbuje się również częściowo SO_2 . Powstająca w czasie absorpcji SO_3 w wodzie mgła kwasu siarkowego(VI) zatrzymywana jest na drugiej płytce porowatej lejka G4 (7). Po przepuszczeniu przez zestaw około 100 dm^3 gazu, zamyka się dopływ gazu, zapisuje ilość przepuszczonego gazu przez zestaw oraz jego temperaturę i ciśnienie. Po rozmontowaniu zestawu przystępuje się do analizy zawartości sondy, lejków i płuczki.

Oznaczanie ilości kropli i mgieł kwasu siarkowego.

Odłączoną sondę wyciera się z zewnątrz dokładnie. Następnie spłukuje się do kolby wewnętrzne ścianki wodą destylowaną. Przy spłukiwaniu należy uważać, aby do kolbki nie dostały się zanieczyszczenia z zewnętrznej ścianki sondy. Do tej samej kolby przepłukuje się lejek (4). Porowatą płytkę lejka przepłukuje się przeciągając przez nią wodę destylowaną. Przepłukiwać należy wnętrze lejka, korek i węże łączące lejek z sondą, ewentualnie z płuczką. Wszystkie popłuczyny miareczkuje się najpierw 0,05 n roztworem jodu wobec skrobi, a następnie 0,1n roztworem NaOH wobec oranżu metylowego.

Oznaczenie ilości wolnego SO_3 w gazach: roztwór z płuczki (3) przenosi

się ilościowo do zlewki. Lejek (5) przepłukuje się identycznie jak lejek (4). Zawartość płuczki (3) i lejka (5) łączy się i miareczkuje najpierw 0,05n roztworem jodu wobec skrobi, a następnie 0,1n roztworem NaOH wobec oranżu metylowego.

Zawartość kropeł i mgieł H_2SO_4 ($g H_2SO_4 / Nm^3$) oblicza się ze wzoru:

$$m_{(k+m)} = \frac{(b \cdot n_2 - 2a \cdot n_1) \cdot GrH_2SO_4}{V_0} \quad (17)$$

$$V_0 = V \cdot \frac{273,15}{273,15 + t} \cdot \frac{B \pm h}{760} \quad (18)$$

gdzie:

GrH_2SO_4 – gramorównoważnik H_2SO_4 (98/2)

V_0 – objętość gazu przeciągnięta przez zestaw przeliczona na warunki normalne, Nm^3

t – temperatura przeciągniętego gazu, $^{\circ}C$

h – nad- lub podciśnienie w przewodzie przy, mm sł. Hg

B – ciśnienie atmosferyczne, mm sł. Hg

Zawartość wolnego SO_3 w gazie kierowanym do komina ($g SO_3 / Nm^3$) określa się ze wzoru:

$$m_{SO_3} = \frac{(d \cdot n_4 - 2c \cdot n_3) \cdot GrSO_3}{V_0} \quad (19)$$

$$V_0 = V \cdot \frac{273,15}{273,15 + t} \cdot \frac{B \pm h}{760} \quad (20)$$

gdzie:

d – ilość roztworu NaOH, ml

n_4 – normalność roztworu NaOH

c – ilość roztworu jodu, ml

n_3 – normalność roztworu jodu

$GrSO_3$ – gramorównoważnik SO_3 (80/2)

h – nad- lub podciśnienie w przewodzie przy, mm sł. Hg

B – ciśnienie atmosferyczne, mm sł. Hg

Skuteczność absorpcji SO₃ wylicza się ze wzoru:

$$S_{(A)} = \frac{m^1_{(H_2O,SO_3)} - m^2_{(H_2O,SO_3)}}{m^1_{(H_2O,SO_3)}} \quad (21)$$

gdzie:

m^1 – zawartość wilgoci (SO₃) w gazie na wlocie do wieży, g/Nm³

m^2 – zawartość wilgoci (SO₃) w gazie na wylocie z wieży, g/Nm³

W okresie badań rejestrowano podstawowe parametry pracy wieży absorpcji międzystopniowej WA I instalacji kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW I przy różnych warunkach pracy – tabela 2.

Oznaczanie zawartości SO₂ w gazie technologicznym dokonywano metodą miareczkowania jodometrycznego – tabela 3 [3].

W okresie pracy wieży absorpcji międzystopniowej WA I we współprądzie (zakres pomiarów Lp. 1-8) instalacja kwasu siarkowego pracowała przy mniejszym obciążeniu objętościowym (poniżej 100 tys. Nm³/h) w stosunku do okresu pracy w przeciwprądzie (zakres pomiarów Lp. 9-14), gdzie obciążenie objętościowe wynosiło powyżej 110 tys. Nm³/h – tabela 2. Wieża absorpcyjna pracowała także przy innych parametrach gazu kierowanego do absorpcji. W zakresie pomiarów (Lp. 1-8) średnia temperatura gazu na wlocie do wieży wynosiła 185,1°C i była wyższa w stosunku do pomiarów (Lp. 9-14) średnia 167,5°C. W zakresie temperatury kwasu kierowanego na zraszanie wieży różnice te były nieznaczne, a wahania dopuszczalne. Zawartość SO₃ w gazie przed wieżą w zakresie pomiarów (Lp. 1-8) wahała się od 139,5-216,7g SO₃/Nm³ i była niższa od zawartości SO₃ w gazie przed wieżą w zakresie pomiarów (Lp. 9-14) – średnia zawartość wynosiła 259,8 g SO₃/Nm³. Zawartość SO₃ w gazie po wieży była wysoka i wahała się od 1,45-28,32 g SO₃/Nm³ (Lp. 1-8), natomiast w okresie pomiarów (Lp. 9-14) była niska i wahała się od 0,0242-0,0853g SO₃/Nm³. Sprawność absorpcji wahała się od 80,83 – 99,33% (Lp. 1-8), natomiast w okresie pomiarów (Lp. 9-14) średnia sprawność absorpcji była bardzo wysoka i wynosiła 99,98%.

Tabela 2. Parametry pracy wieży absorpcji międzystopniowej WA I

Lp.	Natężenie przepływu [tys.Nm ³ /h]	Temp. gazu [°C]	Temp. kwasu [°C]	Przed WA I SO ₃ [g/Nm ³]	Po WA I SO ₃ [g/Nm ³]	Sprawność absorpcji [%]
		wlot	wlot			
1	91	183	66	139,5	26,75	80,83
2	83	196	81	188,1	28,32	84,94
3	95	187	74	194,6	20,06	89,69
4	82	182	75	216,7	1,45	99,33
5	94	187	78	208,1	1,68	99,19
6	79	182	76	165,5	1,88	98,96
7	97	183	80	165,1	14,10	91,46
8	95	181	77	144,1	7,52	94,78
Średnie	89,5	185,1	75,9	177,7	12,72	92,40
9	115	171	77	262,2	0,0853	99,97
10	115	168	82	238,9	0,0466	99,98
11	124	164	81	245,4	0,0466	99,98
12	112	168	80	263,9	0,0535	99,98
13	120	163	87	270,8	0,0242	99,99
14	125	171	78	277,6	0,0453	99,98
Średnie	118,5	167,5	80,8	259,8	0,0503	99,98

Stężenie SO₂ w gazie po wieży absorpcyjnej w zakresie pomiarów (Lp. 1-8) wahało się od 0,226-0,311% – tabela 3. W zakresie pomiarów (Lp. 9-14) stężenie tego składnika było porównywalne i wahało się od 0,204-0,258%. Przemiana na IV półce w okresie pracy wieży we współprądzie (Lp.1-8) była niska i wahała się od 84,8-91,8%, natomiast przemiana całkowita wahała się od 96,2-98,8%. W okresie pracy w przeciwprądzie (Lp. 9-14) przemiany te wahały się odpowiednio od 90,9-97,9% i 99,1-99,6% przemiana całkowita. Zawartość ditlenku siarki w gazie kierowanym do atmosfery wahała się od 2,083-6,648 g/Nm³ (Lp. 1-8) i od 0,858-2,166 g/Nm³ w okresie pracy wieży w przeciwprądzie.

Wielkość masowej emisji wahała się od 156,9-556,9 kg SO₂/h (1243,0-4403,4 ton SO₂/r) w zakresie pomiarów (Lp. 1-9) i była zdecydowanie wyższa w stosunku do emisji objętej zakresem pomiarów (Lp. 9-14), która wynosiła odpowiednio 93,1-241,0 kg SO₂/h (737,6-1908,7 ton SO₂/r).

Tabela 3. Parametry pracy 2^o kontaktowania aparatu kontaktowego FKS HMG I

Lp.	Stężenie SO ₂ , [%]	Przem. półkowa, [%]	Przem. całkowita, [%]	Emisja SO ₂		
				[g/Nm ³]	[kg/h]	[t/r]
1	0,282	85,6	96,5	6,648	556,9	4403,4
2	0,311	84,8	96,2	6,077	525,7	4163,9
3	0,296	86,7	96,9	6,517	488,4	3947,6
4	0,234	91,8	98,8	2,083	156,9	1243,0
5	0,256	91,1	98,5	2,629	197,9	1568,5
6	0,322	90,1	98,2	3,559	265,4	2101,3
7	0,238	87,9	97,3	4,822	429,2	3399,1
8	0,226	89,1	97,8	4,008	348,6	2761,2
Śr.	0,271	88,4	97,5	4,543	371,1	2948,5
9	0,204	95,3	99,5	1,090	93,1	737,6
10	0,258	97,7	99,6	0,858	88,9	703,7
11	0,221	97,9	99,5	1,054	117,9	934,1
12	0,296	96,6	99,5	1,165	124,9	988,8
13	0,233	96,4	99,5	1,335	140,8	1115,3
14	0,258	90,9	99,1	2,166	241,0	1908,7
Śr.	0,245	95,8	99,5	1,278	134,4	1064,7

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzono badania wpływu stężenia SO₃ w gazie technologicznym fabryki kwasu siarkowego Huty Miedzi GŁOGÓW I na przemianę półkową, wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego i wielkość emisji ditlenku siarki do atmosfery, będącego główną przyczyną stanu środowiska przyrodniczego objętego oddziaływaniem tego zakładu.

Zróźnicowanie stężenia tritlenku siarki w gazie technologicznym było możliwe, ponieważ instalacja stosowała dwa typy absorpcji międzystopniowej SO₃: współprądową (wyniki badań objęte zakresem pomiarowym, Lp. 1-8) oraz przeciwprądową – wyniki badań objęte zakresem pomiarowym oznaczonym jako Lp. 9-14. Zastosowanie absorpcji współprądowej wynikało z trudności w autotermicznej realizacji procesu produkcyjnego. Pozwala ona absorbować SO₃ z gazu o wyższej temperaturze, co umożliwiało zamianę międzystopniowego rozdziału ciepła korzystnie dla autotermii procesu. Średnia temperatura gazu kierowanego do wieży w okresie pracy wieży we współprądzie wynosiła 185,1°C i była wyższa o 17,5°C od temperatury stosowanej podczas absorpcji przeciwprądowej – tabela 2. W zakresie temperatury kwasu kierowanego na zraszanie wieży różnice te były nieznaczne, a wahania dopuszczalne i wynikające

z zmiennych warunków realizacji procesu.

W zakresie objętym pomiarami (Lp. 1-8) aparat kontaktowy pracował przy mniejszym obciążeniu objętościowym – tabela 2. Konieczność zmniejszenia obciążenia instalacji i aparatu kontaktowego wynikała z nadmiernej emisji SO_2 do atmosfery i trudności w dotrzymania nałożonych limitów emisyjnych wyznaczonych w pozwoleniu zintegrowanym.

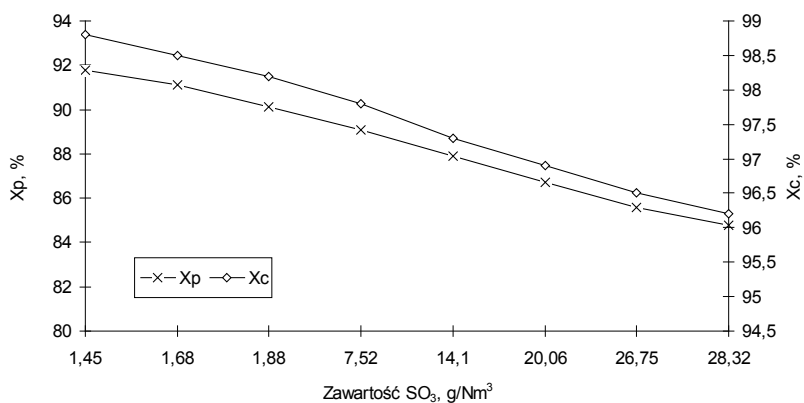
W okresie stosowania współprądowej absorpcji SO_3 średnia sprawność absorpcji była wyraźnie niższa i wynosiła 92,4%, co oznaczało znaczny wzrost stężenia SO_3 w gazie kierowanym na IV półkę. Taki stan pozwalał określić wpływ tego parametru na pracę 2^o kontaktowania, wydajność termodynamiczną aparatu kontaktowego i wielkość emisji ditlenku siarki do środowiska. Stężenie tritlenku siarki w gazie kierowanym na IV półkę aparatu kontaktowego było zdecydowanie wyższe w tym okresie (średnia zawartość w gazie wynosił 12,72 g SO_3/Nm^3) i wielokrotnie przewyższała zawartość tego składnika w gazie w okresie stosowania absorpcji przeciwprądowej (0,0503 g SO_3/Nm^3). Rejestrowane wahania stężenia SO_3 wynikały z podejmowanych prób zwiększenia sprawności absorpcji poprzez zwiększanie gęstości zraszania wieży absorpcji międzystopniowej. Ten sposób przynosi efekty w poprawie sprawności absorpcji SO_3 , ale negatywnym zjawiskiem tego działania jest wzrost zawartości kropli i mgły kwasu siarkowego w gazie po wieży.

Celem wyeliminowania wpływu stężenia SO_2 na warunki kinetyczne i pracę IV półki zestawiono wyniki badań pracy półki przy porównywalnym stężeniu w okresach stosowania różnych typów absorpcji – tabela 3. Nieznaczne wahania stężenia tego składnika nie powinny wpływać na pogorszenie pracy IV półki aparatu kontaktowego.

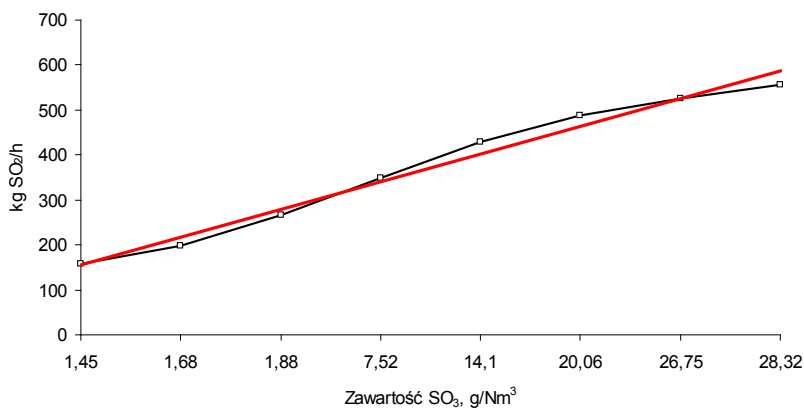
Badania wykazały wpływ stężenia SO_3 na przemianę uzyskiwaną na IV półce – rysunek 2. Ze wzrostem stężenia SO_3 przemiana półkowa spadała z 91,8% przy zawartości 1,45 g SO_3/Nm^3 do 84,8% przy zawartości 28,32 g SO_3/Nm^3 . Wzrost stężenia SO_3 powodował także spadek wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego. Przemiana całkowita spadała z 96,2 do 98,8%. W przypadku stosowania absorpcji przeciwprądowej, kiedy stężenie SO_3 w gazie kierowanym na IV półkę było niskie przemiana półkowa wynosiła od 91 – 98%, natomiast przemiana całkowita stabilizowała się na poziomie 99,1 – 99,6%.

Celem określenia wpływu stężenia SO_3 na wielkość emisji ditlenku siarki, decydującej o stanie środowiska objętego oddziaływaniem Huty Miedzi GŁOGÓW, badano zawartość SO_2 w gazie kierowanym do atmosfery – tabela 3. W oparciu o wyniki badań i parametry pracy instalacji dokonano dodatkowych obliczeń bilansowych, pozwalających wyliczyć masową emisję ditlenku siarki – rysunek 3.

Badania wykazały, że ze wzrostem stężenia SO_3 w gazie kierowanym na IV półkę znacznie wzrasta wielkość emisji SO_2 do środowiska naturalnego i tym samym następuje wzrost obciążenia środowiska ditlenkiem siarki. Wzrost jest znaczny i wahał się od 156,9 kg SO_2 /h przy zawartości w gazie 1,45 g SO_3 /Nm³ do 556,9 kg SO_2 /h przy zawartości w gazie 28,32 g SO_3 /Nm³. Roczna masowa emisja wahała się od 1243 do 4403,4 tony SO_2 /r w zakresie objętym pomiarami (Lp. 1-9) i była zdecydowanie wyższa w stosunku do emisji objętej zakresem pomiarów (Lp. 9-14), która wynosiła odpowiednio 88,9 – 241,0 kg SO_2 /h (703,7 – 1908,7 tony SO_2 /r).



Rysunek 2. Zależność przemiany na IV półce i przemiany całkowitej od zawartości SO_3 w gazie



Rysunek 3. Zależność emisji SO_2 od zawartości SO_3 w gazie na IV półkę

5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Wzrost stężenia SO_3 w gazie kierowanym na IV półkę aparatu kontaktowego stanowiącą 2° kontaktowania, powoduje wyraźny spadek przemiany półkowej z powodu ograniczeń kinetycznych niezależnie od warunków realizacji procesu.

Wzrost stężenia SO_3 w gazie powoduje spadek wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego oraz wzrost emisji ditlenku siarki do atmosfery, decydującej o stanie środowiska objętego oddziaływaniem zakładu.

Istnieje możliwość zmniejszenia stężenia SO_3 w gazie po wieży absorpcji międzystopniowej oraz z zwiększenie wydajności termodynamicznej aparatu kontaktowego poprzez optymalizowanie parametrów procesu, co spowoduje zmniejszenie emisji SO_x i poprawę stanu środowiska przyrodniczego oraz wpłynie korzystnie na zrównoważony rozwój ekosystemu.

6. LITERATURA

1. Grzesiak P., Schroeder G., „Kwas siarkowy(VI), technologia, ekologia, analityka, ekonomia”, Wydawnictwo UAM, Poznań 1999. ISBN 83-904685-6-5
2. Anioł S., „Technologia Nieorganiczna. Produkcja kwasu siarkowego metodą kontaktową”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Nr 1557, 1990 Gliwice
3. GRZESIAK P. Kwas Siarkowy. Tom 8. Intensyfikacja procesu produkcji kwasu siarkowego w instalacji typu metalurgicznego pracującej wg technologii DK/DA Instytut Ochrony Roślin, Poznań 2007, ISBN 83-89867-75-3

Rozdział 6

MOŻLIWOŚĆ ZRÓWNOWAŻONEGO ROZWOJU EKOSYTEMU POPRZEZ OPTYMALIZOWANIE PROCESÓW PRZEMYSŁOWYCH

**Marcin Grobela, Piotr Grzesiak, Rafał Motała, Tadeusz Hłyń,
Aleksander Woźniak**

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

1. WSTĘP

Jedną z zasad zrównoważonego rozwoju jest zmniejszenie ilości używanych surowców. W przemyśle chemicznym można to uzyskać między innymi poprzez maksymalizowanie wydajności realizowanych procesów. Technika dającą takie gwarancję jest optymalizowanie procesów przemysłowych w całym cyklu produkcyjnym instalacji. Powinno to także prowadzić do minimalizowania oddziaływania danej produkcji na środowisko przyrodnicze.

Istnieje tendencja do wydłużania cykli produkcyjnych fabryk kwasu siarkowego. Jest to możliwe pod warunkiem optymalizacji parametrów pracy fabryki w całym cyklu. Konieczność prowadzenia tego typu działań wynika z potrzeby dotrzymania nałożonych w pozwoleniu zintegrowanym limitów emisyjnych jak również z konieczności realizowania polityki zrównoważonego rozwoju ekosystemu.

Prowadzenie optymalizacji daje szereg wymiernych korzyści, zarówno wynikających z ochrony środowiska i zrównoważonego rozwoju ekosystemu jak również z korzyści ekonomicznych wynikających z przyrostu produkcji i wyeliminowania kosztów postojowo - remontowych.

Jednym z takich zakładów jest Huta Miedzi GŁOGÓW, która od wielu lat stosuje technikę optymalizacyjną do stabilizowania emisji związków siarki do atmosfery, zgodnie z dyrektywą BAT w tym zakresie. Na zlecenie KGHM POLSKA MIEDŹ S.A. Oddział Huta Miedzi Głogów Instytut Ochrony Roślin

– PIB prowadzi systematyczne badania parametrów pracy fabryk kwasu siarkowego przedstawiając po każdej serii zalecenia dotyczące dalszej ich eksploatacji. Nadzór technologiczny obejmuje całe cykle produkcyjne.

Prace realizowane są zazwyczaj w odstępach kwartalnych. Wyniki badań objętych poszczególnymi etapami są przekazywane Zleceniodawcy w formie pisemnego sprawozdania. W sprawozdaniach znajduje się szczegółowa analiza wyników badań i odniesienie do wyników badań realizowanych w ramach poprzednich etapów, co daje pełną kontrolę nad pracą instalacji.

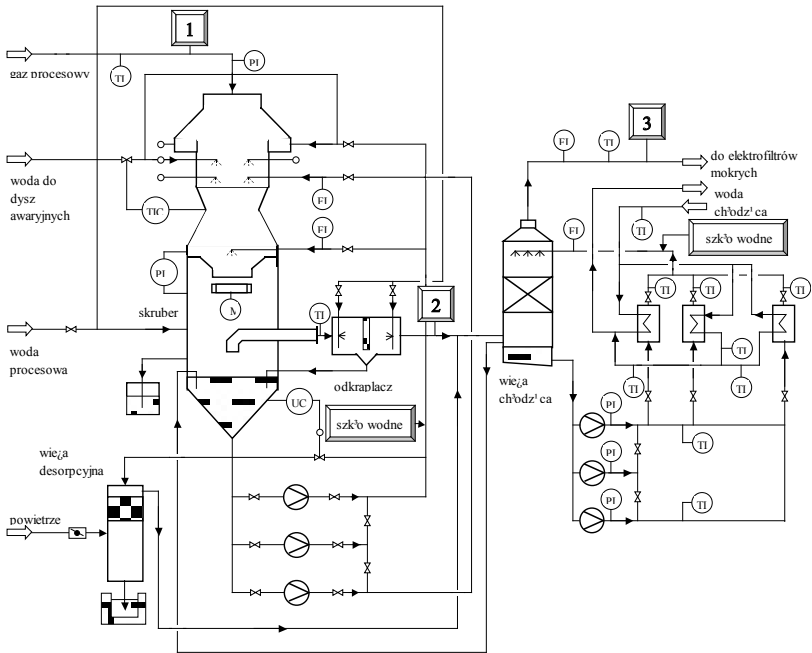
Przedstawione zostaną wyniki badań parametrów pracy instalacji kwasu siarkowego pracującej w Hucie Miedzi GŁOGÓW II w jednym z realizowanych cykli produkcyjnych i wpływ optymalizacji na wielkość emisji związków siarki do atmosfery.

Systematyczny nadzór technologiczny nad instalacją kwasu siarkowego Huty Miedzi Głogów II oraz systematyczna optymalizacja parametrów pracy pozwalają utrzymywać maksymalne wydajności procesów jednostkowych w ciągu stosowanych cykli produkcyjnych [1–9]. Stawia to instalację pod względem stosowanych technik i technologii produkcji kwasu siarkowego oraz wielkości emisji SO_x w szeregu najnowocześniejszych w Europie i na świecie. Instalacja posiada nowoczesny węzeł myjący wyposażony w skruber RFS (rysunek 1), wieże absorpcyjne z rusztem samonośnym oraz nowej generacji aparat kontaktowy wykonany ze stali ko bez wymurówki wewnętrznej.

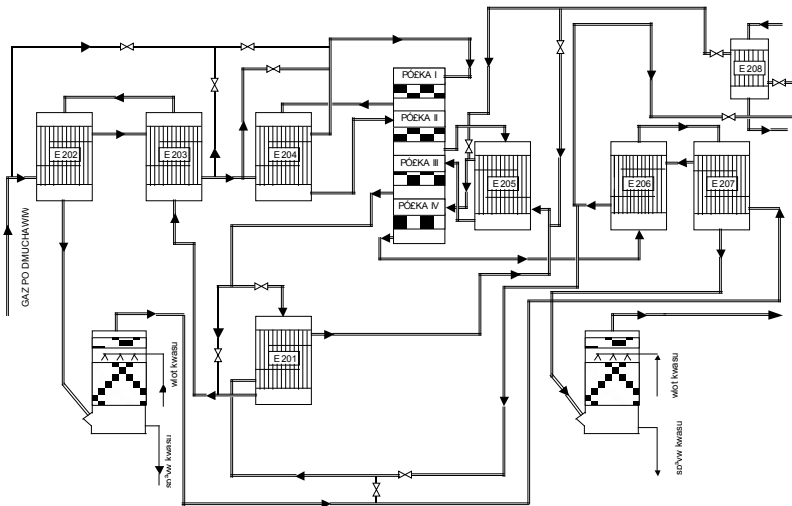
Instalacja pracuje według technologii DK/DA, a aparat kontaktowy w klasycznym układzie półkowym 3+1 z międzystopniową absorpcją po pierwszym stopniu kontaktowania obejmującym 3 półki kontaktowe – rysunek 2. Drugi stopień kontaktowy składa się z jednej półki kontaktowej (półka IV) i końcowej wieży absorpcyjnej. Aparat kontaktowy jest załadowany w całości niskooporowym katalizatorem typu LP 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.

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.



Rysunek 1. Schemat technologiczny węzła myjącego ze skruberem RFS. 1–3 punkty pomiarowe



Rysunek 2. Schemat technologiczny fabryki kwasu siarkowego HMG II

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% SO₂, w wyniku czego temperatura gazu podwyższa się do około 600°C w zależności od stosowanego obciążenia instalacji gazowym SO₂ 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% SO₂, w wyniku czego następuje podgrzanie gazu do temperatury około 510°C.

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° kontaktowania. Na III półce następuje utlenienie dalszych 3% SO₂, 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 SO₂ 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.

Zmiany w układzie węzła kontaktowo-absorpcyjnego dokonane na początku lat 90-tych ubiegłego wieku w wyniku prowadzonych badań zapewniają autotermiczność procesu w całym cyklu produkcyjnym. W przypadku utraty autotermiczności, część gazu po wymienniku E206 może być kierowana na podgrzewacz i po podgrzaniu do odpowiedniej temperatury kierowany jest do przestrzeni rurowej wymiennika E205.

2. PLAN I METODYKA BADAŃ

Badania optymalizacyjne prowadzono w następującym zakresie:

1. Badanie zawartości fluorków w gazie procesowym przed skrubierem RFS (D–101), przed wieżą chłodzącą (D–102) oraz przed WS.
2. Badanie zawartości fluorków w kwasie cyrkulacyjnym nowego skrubera RFS (D–101) i wieży chłodzącej (D–102).
3. Badanie zawartości fluorków w kwasie cyrkulacyjnym WS, WA I, WA II oraz w kondensacie z demisterów.
4. Badanie skuteczności suszenia gazu w WS.
5. Badanie sprawności demistera WS.
6. Badanie parametrów instalacji w poszczególnych etapach cyklu produkcyjnego.
7. Określenie stopnia szczelności międzypółkowej aparatu kontaktowego.
8. Określenie promieniowego rozkładu temperatur w warstwach katalizatora.
9. Określenie czasowych zmian parametrów technologicznych pracy węzła kontaktowego (pomiaru przemian półkowych, pomiaru oporów hydraulicznych półek).
10. Określenie stanu cieplnego węzła kontaktowego.
11. Badanie wymiany ciepła w zespołach wymienników ciepła.
12. Badanie sprawności procesu absorpcji układów absorpcyjnych WA I i WA II.
13. Badanie sprawności demisterów WA I i WA II.

Badania prowadzone są w oparciu o techniką optymalizacyjną opracowaną przez Instytut Ochrony Roślin – PIB dla instalacji przemysłowych, zgodnie z metodyką opracowaną przez IOR – PIB i stosowaną w badaniach przemysłowych [10–11].

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania parametrów pracy fabryki kwasu siarkowego HMG Wydziału P-26 w całym cyklu produkcyjnym zrealizowano etapowo w ramach dwunastu serii pomiarowych. Wyniki badań objętych poszczególnymi etapami badań były przekazywane Zleceniodawcy w postaci cząstkowych Raportów [1–9].

3.1. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW W GAZIE PROCESOWYM PRZED SKRUBIEREM RFS, PRZED WIEŻĄ CHŁODZĄCĄ ORAZ PRZED WS

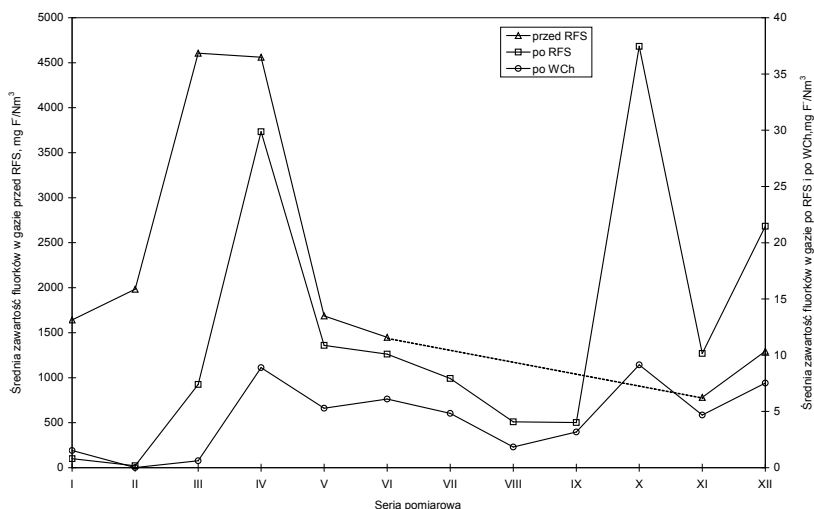
Zawartość jonów F^- w całym cyklu produkcyjnym wahała się od 782 mg F^-/Nm^3 do 4605 mg F^-/Nm^3 . Zawartość fluorków w gazie po skrubierze była

zmienna i wahała się od 0,173 do 37,45 mg F⁻/Nm³, natomiast zawartość fluorków w gazie po wieży chłodzącej była również zmienna i wahała się od 0,007 do 9,14 mg F⁻/Nm³ – tabela 1, rysunek 3.

Tabela 1. Zawartość fluorków w gazie procesowym – wartości średnie

Seria	Zawartość fluorków w gazie, [mg/Nm ³]		
	przed skruberem	po skruberze	po wieży chłodzącej
I	1641,85	0,797	1,533
II	1984,17	0,173	0,007
III	4605,60	7,4	0,62
IV	4560,90	29,87	8,90
V	1687,20	10,87	5,29
VI	1449,00	10,10	6,10
VII	*	7,93	4,83
VIII	*	4,08	1,84
IX	*	4,02	3,18
X	*	37,45	9,14
XI	781,66	10,16	4,68
XII	1295,33	21,47	7,52
śr.	2250,71	11,36	4,33

* brak punktu pomiarowego



Rysunek 3. Zawartość fluorków w gazie w różnych punktach węzła myjąco-chłodzącego

W ocenianym cyklu produkcyjnym średnia zawartość fluorków w gazie procesowym kierowanym do węzła myjącego wynosiła 2251 mg F/Nm³, średnia zawartość fluorków w gazie po skrubierce wynosiła 11,36 mg F/Nm³, natomiast w gazie po wieży chłodzącej wynosiła 4,33 mg F/Nm³. Rejestrowano okresowo mniejszą zawartość fluorków w gazie procesowym kierowanym do węzła mycia gazu. Taką samą zależność rejestrowano w zawartości fluorków w gazie po skrubierce RFS i po wieży chłodzącej WCH. W pewnym okresie cyklu zawartość fluorków w gazie po RFS i WCH niebezpiecznie wzrosła. Mogło to być wynikiem większej zawartości fluorków w gazie procesowym lub zaburzeń w systemie dozowania szkła wodnego wynikłych w następstwie braku informacji o zawartości fluorków w gazie procesowym.

Zawartość fluorków w gazie procesowym zależy od warunków pracy pieca zawieszinowego, natomiast ich zawartość w gazie po skrubierce i wieży chłodzącej jest wynikiem obciążenia gazu procesowego i sprawności pracy węzła myjącego.

Ze względu na konieczność obniżenia zawartości fluorków w gazie procesowym utrzymywano niskie stężenia roztworu kwasu myjącego w skrubierce RFS do około 3,2%, utrzymując jednocześnie stężenie roztworu kwasu obiegowego w wieży chłodzącej na poziomie poniżej 1% – tabela 2.

Tabela 2. Stężenia kwasów obiegowych w węźle myjącym

Seria	Stężenie kwasu, %	
	Skrubier RFS	Wieża chłodząca WCH
I	5,5	0,7
II	5,1	0,8
III	3,6	0,8
IV	3,4	0,9
V	3,4	1,0
VI	3,1	0,8
VII	3,2	0,8
VIII	3,6	0,9
IX	2,8	0,8
X	3,2	0,9
XI	3,2	0,8
XII	3,2	0,9
śr.	3,61	0,84

Sprawność usuwania fluorków w wieży RFS wahała się od 98,3-99,3%, w wieży chłodzącej od 21-92%, natomiast całkowita skuteczność usuwania fluorków w węźle mycia gazu przy stosowanym dodatku roztworu szkła wodnego wahała się od 99,4-99,9%.

Układ myjący pracował poprawnie w zakresie skuteczności wymywania związków fluoru z gazu procesowego. Średnia skuteczność wymywania fluorków w wieży RFS wynosiła w całym ocenianym cyklu produkcyjnym 99,5%, w wieży chłodzącej wynosiła 61,97%, natomiast skuteczność usuwania fluorków przez cały układ wynosiła 99,8. Badania wykazały, że najwięcej fluorków jest wymywanych w skruberze RFS, znacznie mniej w wieży chłodzącej WCH. W okresie ocenianego cyklu produkcyjnego utrzymywano parametry projektowe w zakresie stężenia roztworów myjących i zalecanej ilości dodawanego szkła wodnego. Rejestrowano natomiast zależność skuteczności wymywania fluorków od zawartości tego zanieczyszczenia w gazie procesowym.

3.2. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW W KWASIE CYRKULACYJNYM SKRUBERA RFS I WIEŻY CHŁODZĄCEJ WCH

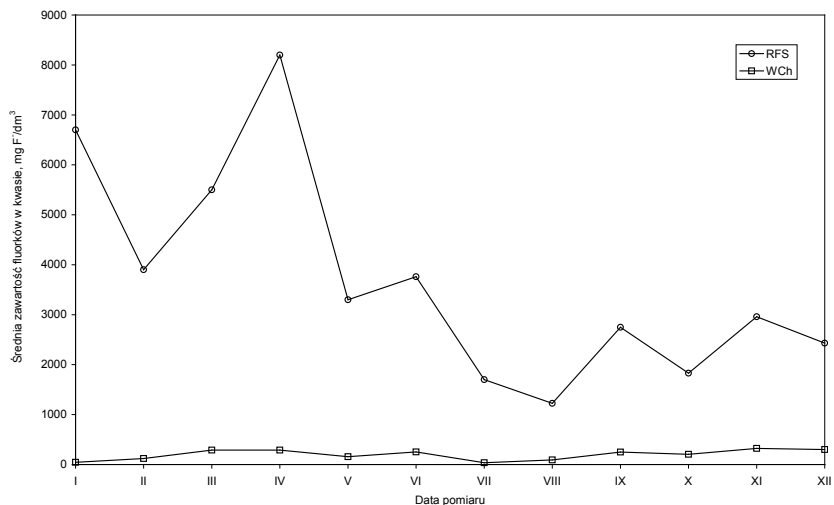
Proces absorpcji fluorków w skruberze i wieży chłodzącej zachodzi w roztworach kwasu siarkowego. Dodatkowo do obiegów kwasowych wprowadza się roztwór szkła wodnego, który ma za zadanie usunięcie nadmiaru fluorków.

Najwięcej fluorków zawierał roztwór kwasu cyrkulacyjnego ze skrubera RFS, co potwierdza zachodzący proces ich wymywania. Zawartość fluorków wahała się od 1225-8200 mg F/dm³ (w początkowym okresie cyklu produkcyjnego wahała się od 6700-8200 mg F/dm³). Roztwór kwasu obiegowego z wieży chłodzącej także zawierał zmienną ilość fluorków, która wahała się od 12-323 mg F/dm³ – tabela 3, rysunek 4.

Rejestrowany w pewnym okresie trwania cyklu produkcyjnego spadek zawartości fluorków w roztworze kwasu cyrkulacyjnego ze skrubera oraz z wieży chłodzącej najprawdopodobniej jest wynikiem niższego obciążenia tych urządzeń i nie oznacza wyraźnego spadku skuteczności wymywania tego zanieczyszczenia w badanych urządzeniach.

Tabela 3. Zawartości fluorków w kwasach obiegowych – wartości średnie

Seria	Zawartość fluorków w roztworach kwasów [ppm (V) = mg/dm ³] [ppm (M) = mg/kg]	
	Skruber	Wieża chłodząca
I	6700/6569	45/44,1
II	3900/3823	12/11,76
III	5500/5383	290/289
IV	8200/8026	288/282
V	3300/3235	156/153
VI	3760/3679	252/247
VII	1700/1667	37/36,28
VIII	1225/1200	92/90,19
IX	2750/2696	250/245
X	1830/1794	205/201
XI	2960/2901	323/317
XII	2430/2382	300/294
śr.	3688/3613	188/184



Rysunek 4. Średnia zawartość fluorków w roztworach kwasów węzła myjąco-chłodzącego

Średnia zawartość fluorków w roztworze kwasu cyrkulacyjnego wieży RFS w ocenianym cyklu produkcyjnym wynosiła 3688 mg F/dm³, natomiast średnia zawartość w roztworze kwasu

cyrkulacyjnego wieży chłodzącej wynosiła 188 mg F/dm³. Rejestruje się zależność zawartości fluorków w roztworach kwasów obiegowych węzła myjąco-chłodzącego od obciążenia badanych aparatów oraz od zawartości fluorków w gazie po aparatach.

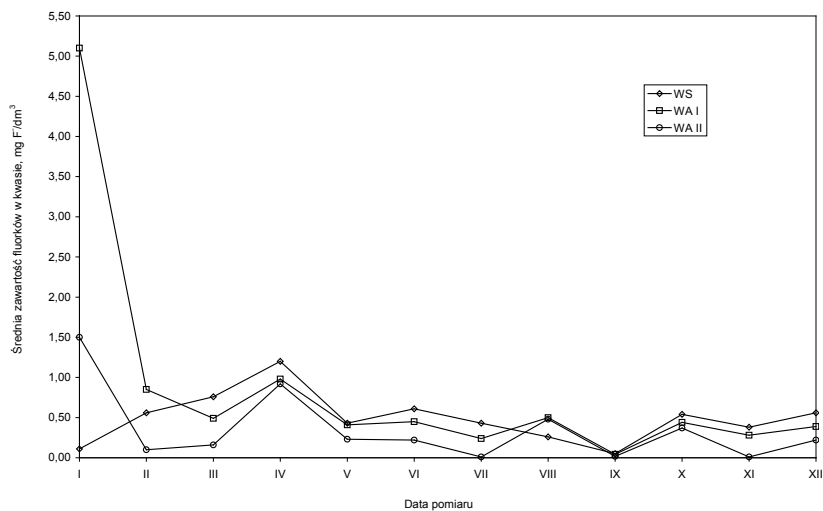
3.3. BADANIE ZAWARTOŚCI FLUORKÓW W KWASIE CYRKULACYJNYM WS, WA I, WA II ORAZ W KONDENSACIE Z DEMISTERÓW

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

Ze wzrostem zawartości fluorków w gazie procesowym następował również wzrost zawartości fluorków głównie w roztworze kwasu obiegowego wieży suszącej WS, ale częściowo także wież WA I i WA II – tabela 4, rysunek 5. W kwasach obiegowych wieży WS zawartość fluorków wahała się od 0,11-1,20 mg F/dm³, zawartość fluorków w kwasach obiegowych wieży absorpcyjnej WAI wahała się od 0,24-5,1 mg F/dm³ i 0,01-1,5 mg F/dm³ (WA II) – rysunek 5.

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

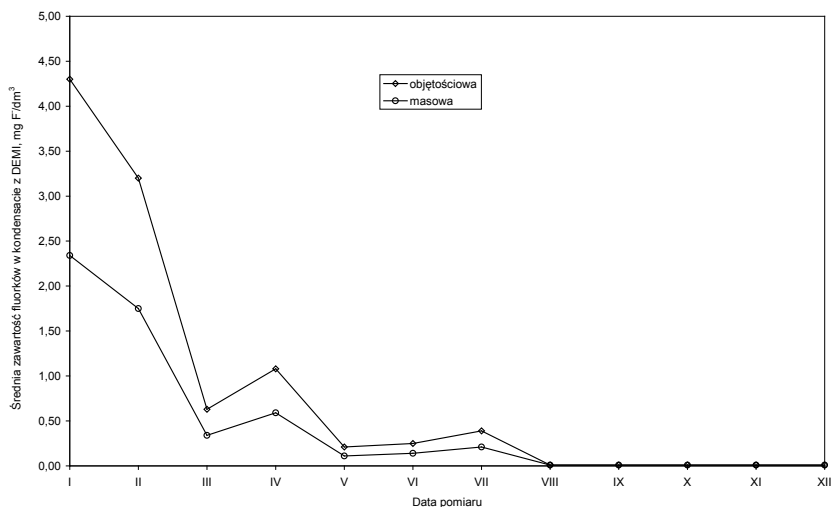
Seria	Zawartość fluorków w kwasach [ppm (V) = mg/dm ³] [ppm (M) = mg/kg]			
	WS	WA I	WA II	Kond. DEMI
I	0,11/0,056	5,1/2,77	1,5/0,82	4,3/2,34
II	0,56/0,306	0,85/0,464	0,1/0,055	3,2/1,75
III	0,76/0,42	0,49/0,27	0,16/0,09	0,63/0,34
IV	1,20/0,66	0,98/0,54	0,92/0,50	1,08/0,59
V	0,43/0,23	0,41/0,22	0,23/0,12	0,21/0,11
VI	0,61/0,33	0,45/0,24	0,22/0,12	0,25/0,14
VII	0,43/0,23	0,24/0,13	0,01/0,01	0,39/0,21
VIII	0,26/0,14	0,50/0,27	0,48/0,26	0,01/0,01
IX	0,051/0,028	0,043/0,023	0,017/0,009	0,01/0,01
X	0,54/0,29	0,44/0,24	0,37/0,20	0,01/0,01
XI	0,38/0,21	0,28/0,15	0,01/0,01	0,01/0,01
XII	0,56/0,30	0,39/0,21	0,22/0,12	0,02/0,02
śr.	0,49/0,27	0,85/0,46	0,35/0,19	0,84/0,46



Rysunek 5. Średnia zawartość fluorków w kwasach spływowych poszczególnych wież

Badania potwierdziły, że zawartość fluorków w kwasach obiegowych wież absorpcyjnych zależy od obciążenia i skuteczności pracy urządzeń myjących. Ze wzrostem zawartości fluorków w gazie procesowym rejestruje się przesunięcie wmywania fluorków do wieży suszącej i częściowo do wież absorpcyjnych – wyższa zawartość w gazie. Średnia zawartość fluorków w roztworach kwasów obiegowych WS i WA w ocenianym cyklu wynosiła poniżej 1 mg F/dm³. Poziom ten jest bezpieczny dla tkanin demisterów.

Zawartość fluorków w kondensacie spływającym z demisterów wszystkich wież pobranym ze wspólnego kolektora wahała się w ocenianym cyklu produkcyjnym od 0,01-4,3 mg F/dm³ – tabela 4. Pod koniec cyklu obserwowano niską zawartość fluorków w kondensacie z demisterów – rysunek 6.



Rysunek 6. Średnia zawartość fluorków w kondensacie po demisterach

Oznaczona średnia zawartość fluorków w kondensatach z demisterów wież absorpcyjnych wynosiła poniżej 0,84 mgF/dm³. Taki poziom zawartości fluorków jest bezpieczny dla stosowanych tkanin demisterów.

3.4. BADANIE SKUTECZNOŚCI OSUSZANIA GAZU W WS

Wieża susząca pracowała przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego – tabela 7. Najniższa temperatura gazu wlotowego w cyklu produkcyjnym wynosiła 13°C, najwyższa 29°C. Średnia temperatura gazu wlotowego wynosiła około 24°C. Najniższa temperatura kwasu kierowanego na zraszanie w okresie badań wynosiła 39°C, najwyższa 50°C. Średnia temperatura wlotowa kwasu wynosiła około 43°C. Najniższa temperatura kwasu po procesie absorpcji wynosiła 42°C, najwyższa 48°C. Średnia temperatura wylotowa kwasu wynosiła około 45°C.

Parametry pracy wieży suszącej były poprawne. Zawartość wilgoci w gazie technologicznym w ocenianym cyklu produkcyjnym wahała się od 0,0321-0,2342 g H₂O/Nm³, a skuteczność osuszania gazu procesowego wahała się od 99,19-99,78% – tabela 5. Opór hydrauliczny wieży wahał się od 85-138 mm sł. H₂O. Średni opór wieży w całym ocenianym cyklu produkcyjnym wynosił 100 mm sł. H₂O – tabela 6.

Badania wykazały zależność skuteczności osuszania gazu od obciążenia wieży wilgocą i oporu hydraulicznego – rysunek 7.

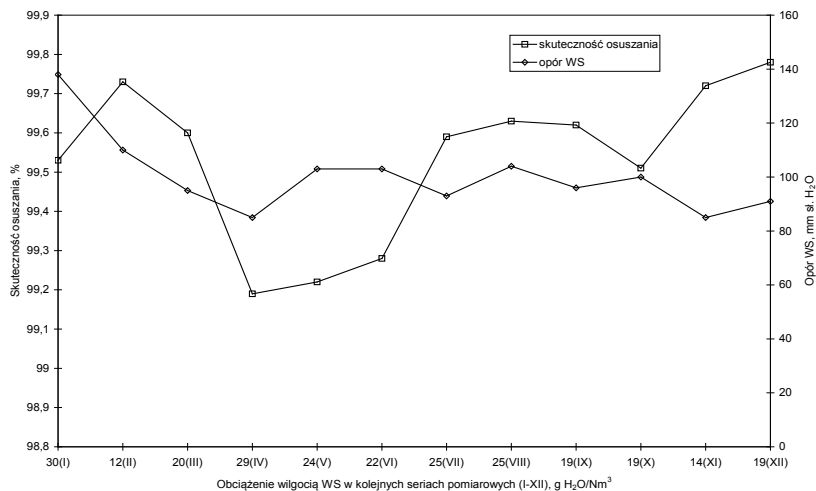
Tabela 5. Parametry pracy WS i zawartość wilgoci w gazie – wartości średnie

Seria	Przepływ Nm ³ /h	Stężenie kwasu, %	Zawartość wilgoci, g/Nm ³	Skuteczność, %
I	102 250	95,53	0,1371	99,53
II	102 000	95,91	0,0321	99,73
III	93 500	95,72	0,0803	99,60
IV	89 500	96,71	0,2342	99,19
V	99 000	95,70	0,1884	99,22
VI	97 000	96,10	0,1548	99,28
VII	94 500	95,70	0,1020	99,59
VIII	93 325	95,30	0,0954	99,63
IX	95 500	95,10	0,0709	99,62
X	95 000	95,71	0,0934	99,51
XI	88 500	95,97	0,0392	99,72
XII	88 000	95,80	0,0430	99,78
śr	95 461	95,77	0,1059	99,53

Średnia zawartość wilgoci w ocenianym cyklu produkcyjnym wynosiła 0,1059 gH₂O/Nm³, natomiast średnia skuteczność osuszania gazu wynosiła 99,53%. Wieża susząca pracowała stabilnie. Zawartość wilgoci w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego tylko jeden raz wynosiła powyżej 0,2 g H₂O/Nm³ przy stosowanych obciążeniach wieży wilgocą i natężeniach przepływu gazu. Wieża nie generowała nadmiernej ilości mgły i kropel kwasu siarkowego. Opór hydrauliczny był ustabilizowany, przy czym zarysowała się pod koniec cyklu tendencja do jego wzrostu. Wystąpiła zależność skuteczności osuszania gazu od obciążenia wieży wilgocą i oporu wieży.

Tabela 6. Opory wieży suszącej, wież absorpcyjnych i ich demisterów – wartości średnie

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
I	110	138	114	85	249	63	354
II	102	110	151	47	277	68	203
III	94	95	127	47	235	63	174
IV	90	85	86	19	214	46	157
V	100	103	127	53	264	70	199
VI	96	103	131	45	257	59	185
VII	95	93	91	52	237	65	191
VIII	94	104	72	50	229	51	187
IX	95	96	76	53	241	65	186
X	95	100	81	50	240	66	187
XI	87	85	81	29	228	55	172
XII	90	91	98	46	233	61	183
śr	96	100	103	48	242	61	198



Rysunek 7. Zależność skuteczności osuszania gazu od obciążenia

Tabela 7. Parametry pracy węzła susząco-absorbpcyjnego

Seria	Wieża susząca				Wieża absorbpcyjna WA I				Wieża absorbpcyjna WA II				
	gaz, °C		kwas, °C		gaz, °C		kwas, °C		gaz, °C		kwas, °C		
	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	
I	25	35	42	45	197	67	75	97	171	171	73	80	85
	24	37	45	48	199	68	75	97	174	174	72	79	84
	13	33	40	42	204	66	74	96	171	170	70	78	84
II	14	34	42	43	199	67	74	96	168	168	75	83	88
	25	32	39	42	210	63	69	90	183	183	73	81	86
	21	34	41	43	216	65	72	99	189	189	71	77	83
IV	29	35	42	46	217	69	76	101	171	171	72	81	86
	29	37	43	48	215	67	73	98	185	185	73	80	85
	29	42	43	47	216	68	69	93	181	181	73	75	80
V	29	40	42	44	214	70	73	96	172	172	71	74	78
	23	38	40	42	210	69	70	93	185	185	72	76	80
	25	41	43	45	212	68	69	93	180	180	73	75	80
VII	27	42	43	46	204	68	70	98	173	173	72	73	79
	27	43	44	47	200	68	71	91	187	187	75	77	83
	33	42	44	48	205	72	74	95	177	177	76	79	83
VIII	35	42	43	48	209	72	74	96	180	180	76	79	83
	24	41	43	45	204	73	75	97	194	194	75	79	84
	23	39	41	43	203	71	72	95	199	199	76	80	85
X	22	40	42	44	199	72	74	96	186	186	78	82	86
	20	42	44	46	198	72	76	96	180	180	74	78	82
	18	39	41	42	199	72	75	93	175	175	74	79	82
XI	18	41	42	44	203	72	75	95	178	178	76	81	85
	23	45	50	47	204	73	75	94	177	177	76	79	83
	26	40	42	44	200	73	75	92	176	176	77	80	84
Wartość minimalna	13	32	39	42	197	63	69	90	168	168	70	74	78
Wartość maksymalna	29	45	50	48	217	73	76	101	199	199	78	83	88
Srednia cyklu	24	39	43	45	206	69	73	95	180	180	74	79	83

3.5. BADANIE SPRAWNOŚCI DEMISTERA WIEŻY SUSZĄCEJ

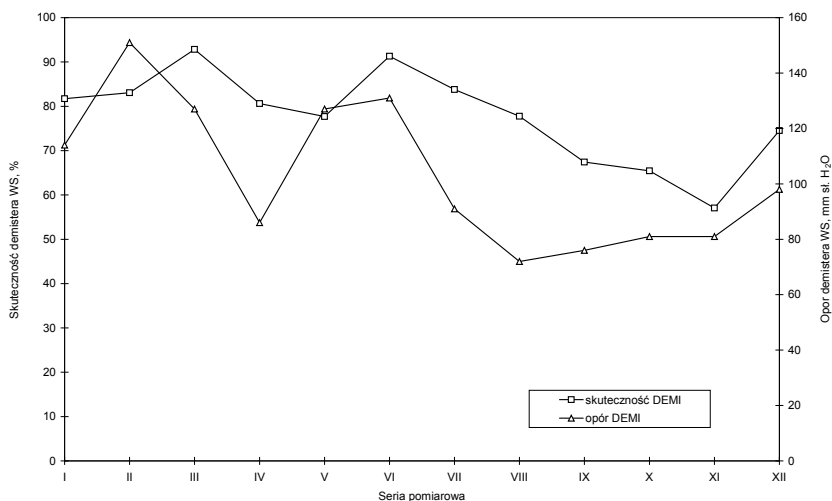
Badanie sprawności demistera WS obejmowało oznaczanie zawartości kropeł i mgły kwasu siarkowego, które powstają w procesie oczyszczania i osuszania gazu technologicznego. Kwas w takiej postaci nie powinien dostawać się z gazem do węzła kontaktowo-absorpcyjnego ze względu na zagrożenie korozyjne.

Zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WS w całym cyklu produkcyjnym wahała się od 0,00695-0,04626 g/Nm³ – tabela 8. Zawartość drobnej frakcji mgły wahała się od 0,00191-0,01945 g/Nm³, a grubej frakcji od 0,00154 do 0,01083 g/Nm³. Po demisterze zawartość kropeł wahała się od 0,00079-0,01540 g/Nm³, a mgły odpowiednio od 0,00035-0,00745 i od 0,00053-0,00230 g/Nm³. Skuteczność pracy demistera WS wahała się od 57,06-92,83%. 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. Całkowita skuteczność pracy demistera WS wahała się od 77,69-91,30% i była porównywalna z początkowym okresem ocenianego cyklu – tabela 8, rysunek 8.

Opór hydrauliczny demistera WS przy stosowanych natężeniach przepływu gazu wahał się od 72-151 mm H₂O – tabela 6, rysunek 8.

Tabela 8. Skład gazu i skuteczność DEMI WS – wartości średnie

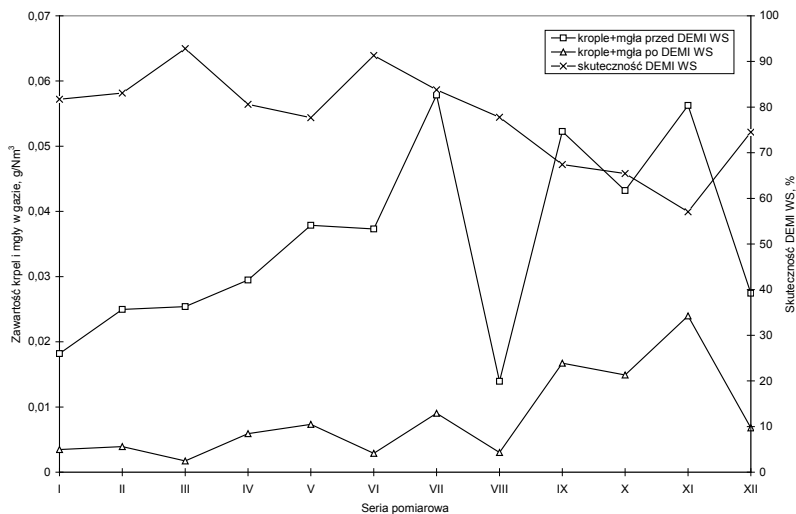
Seria	Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie przed demisterem, g/Nm ³				Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego oraz SO ₃ w gazie po demisterze, g/Nm ³				Skuteczność DEMI %
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
I	0,01386	0,00242	0,00191	0,00627	0,00188	0,00057	0,00103	0,00742	81,72
II	0,01943	0,00154	0,00399	0,00895	0,00098	0,00104	0,00191	0,00789	83,08
III	0,01894	0,00164	0,00482	0,00722	0,00079	0,00058	0,00035	0,00715	92,83
IV	0,02194	0,00297	0,00456	0,02590	0,00233	0,00140	0,00218	0,02684	80,61
V	0,03097	0,00233	0,00456	0,04551	0,00625	0,00053	0,00055	0,03629	77,69
VI	0,02086	0,01083	0,00561	0,00682	0,00117	0,00104	0,00069	0,00660	91,30
VII	0,04423	0,00600	0,00763	0,00798	0,00523	0,00230	0,00152	0,00638	83,80
VIII	0,00695	0,00171	0,00527	0,00798	0,00110	0,00099	0,00093	0,00738	77,77
IX	0,04626	0,00370	0,00230	0,00896	0,01397	0,00182	0,00093	0,00854	67,43
X	0,02931	0,00276	0,01114	0,01223	0,01320	0,00099	0,00073	0,01245	65,45
XI	0,03201	0,00479	0,01945	0,36070	0,01540	0,00113	0,00745	0,32927	57,06
XII	0,01332	0,00724	0,00688	0,00732	0,00478	0,00104	0,00098	0,00759	74,52
śr.	0,02484	0,00399	0,00651	0,04215	0,00559	0,00112	0,00160	0,03865	77,77



Rysunek 8. Zmiany skuteczności i oporu demistera WS w zależności od czasu pracy

Zawartość kropeł i mgły kwasu siarkowego w gazie po demisterze wieży suszącej była zmienna i zależała od obciążenia demistera – rysunek 9.

W ocenianym cyklu produkcyjnym demister wieży suszącej pracował dobrze, przy czym wieża nie generowała nadmiernych ilości mgły i kropeł kwasu siarkowego. Zawartość mgły i kropeł kwasu siarkowego w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego wahała się w poszczególnych seriach pomiarowych. Wahaniami te wynikały ze zmian parametrów i związanych z tym zmian hydrauliki przepływu gazu. Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze wynosiła $0,00559 \text{ g/Nm}^3$, drobnej frakcji mgły kwasu siarkowego $0,0016 \text{ g/Nm}^3$ i grubej frakcji $0,00112 \text{ g/Nm}^3$. Pod koniec cyklu produkcyjnego stwierdzono tendencję do wzrostu zawartości kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze. Rejestrowano także wahaniami oporu hydraulicznego demistera w zależności od warunków przebiegu procesu, a pod koniec cyklu tendencję do spadku oporu.

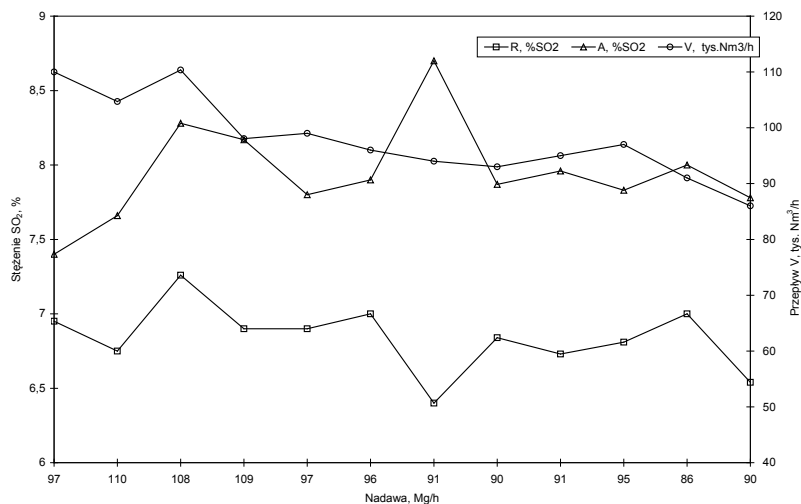


Rysunek 9. Zmiany zawartości kropli i mgły kwasu siarkowego (suma) oraz skuteczności pracy demistera od czasu trwania cyklu produkcyjnego

3.6. BADANIE PARAMETRÓW INSTALACJI W POSZCZEGÓLNYCH ETAPACH CYKLU PRODUKCYJNEGO

W okresie prowadzonych badań instalacja pracowała przy zmiennych parametrach gazu procesowego w zakresie przepływu i stężenia SO_2 w gazie procesowym. Natężenie przepływu gazu wynosiło od 86 300 do prawie 111 000 Nm^3/h , przy równocześnie zmieniającej się nadawie koncentratu do pieca od prawie 92 do 96 Mg/h , IOS od 2 do 4,8 Mg/h i pyłu od 10 do 11,3 Mg/h , a obciążenie instalacji gazowym SO_2 wynosiło od 7,4% do 8,76% (około 6,50% do 7,30% wg wskazań rejestratora) – tabela 9.

Instalacja pracowała przy zmiennych zaciągach gazu i zmiennym stężeniu SO_2 w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego – rysunek 10. Układ krzywych wskazuje, że wahania zaciągu gazu wynikały głównie z potrzeby uzyskania odpowiedniego stężenia SO_2 i składu gazu. W czasie badań utrzymywała się różnica pomiędzy zawartością SO_2 w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego oznaczoną analitycznie, a wartościami odczytywanymi z rejestratora, przy czym wartości stężeń SO_2 oznaczonych analitycznie były wyższe od wartości odczytywanych z rejestratora.



Rysunek 10. Parametry pracy instalacji w cyklu produkcyjnym

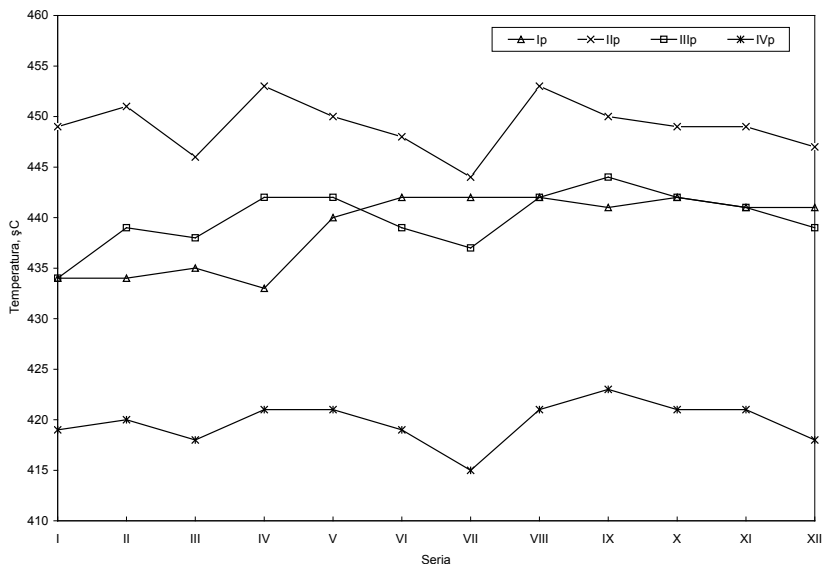
Wszystkie serie pomiarowe charakteryzował zmienny rozkład temperatur gazu wlotowego na poszczególne półki, przy czym wahania temperatur nie były duże – tabela 9.

Temperatura gazu wlotowego na I półkę zmieniała się w zakresie od około 429-444°C – tabela 10, rysunek 11, 13. Średnia temperatura gazu w okresie objętym badaniami wynosiła 439°C. Zmienna była także temperatura gazu na wylocie z I półki – tabela 10, rysunek 12, 13.

Temperatura gazu po I półce wahała się od 567-589°C (w początkowym okresie cyklu produkcyjnego 564-580°C). Natomiast średnia temperatura gazu na wylocie z półki w okresie badań wynosiła 576°C.

Półkowy przyrost temperatury ΔT_1 wahał się od 123-148°C (w początkowym okresie cyklu 131-147°C) – tabela 10.

Charakter zmian temperatury gazu na wylocie z I półki odpowiadał charakterowi zmian temperatury gazu na wlocie z półki w całym cyklu eksploatacyjnym, przy czym zmiany temperatury gazu na wylocie z półki były wynikiem także stosowanego obciążenia aparatu i wydajności półkowej procesu utleniania SO_2 – rysunek 13.



Rysunek 11. Temperatury gazu na wlocie na poszczególne półki AK

Temperatura gazu wlotowego na II półkę wahała się od 445-456°C (w początkowym okresie 446-456°C) – tabela 11, rysunek 11, 14. Średnia temperatura gazu w ocenianym okresie wynosiła 449°C. Zmienna była także temperatura gazu na wylocie z II półki – tabela 11, rysunek 12, 14. Półkowy przyrost temperatury ΔT_{II} wahał się od 31-41°C (w początkowym okresie 31-40°C), natomiast średni przyrost temperatury wynosił około 37°C – tabela 11.

Temperatura po półce wahała się w granicach 480-491°C (w początkowym okresie cyklu produkcyjnego wahała się w granicach 482-491°C).

Temperatura gazu kierowanego na III półkę wahała się od 430-446°C – rysunek 11, 15. Średnia temperatura gazu w ocenianym cyklu produkcyjnym wynosiła około 440°C (na początku – 439°C) – tabela 12, rysunek 15. Zmienna była też temperatura gazu na wylocie z III półki – tabela 12, rysunek 12, 15. Wahała się od 434-455°C (w początkowym okresie 434-455°C). Średnia temperatura gazu wynosiła 448°C (w początkowym okresie około 447°C) – tabela 12. Półkowy przyrost temperatury ΔT_{III} wahał się od 4-11°C, natomiast średni przyrost temperatury wynosił 8°C – tabela 12.

Tabela 9. Parametry pracy aparatu kontaktowego

Seria	Przepływ Nm ³ /h	% SO ₂ do AK	Temperatura gazu, °C													
			I półka		II półka		III półka		IV półka		IV półka					
			wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot	wlot	wylot				
		R/A														
I	110 000	7,09/7,40	429	576	449	483	430	434	417	436						
	110 000	6,96/7,40	434	578	452	486	434	438	419	439						
II	105 000	6,88/7,66	434	580	456	491	446	455	427	451						
	104 400	6,59/7,66	434	577	451	484	439	446	420	435						
III	110 700	7,30/8,28	435	579	446	486	438	447	418	449						
	110 000	7,26/8,28	434	580	448	488	438	448	418	451						
IV	98 400	7,25/8,17	431	564	451	482	440	450	418	452						
	97 700	6,34/8,17	433	564	453	487	442	453	421	457						
V	100 000	6,83/7,77	439	575	448	484	438	447	418	449						
	98 000	6,98/7,77	440	577	450	489	442	452	421	454						
VI	96 000	7,00/7,94	442	576	448	485	439	449	419	450						
	96 200	7,20/7,94	440	574	448	485	441	450	421	451						
VII	91 800	6,38/8,76	442	580	444	480	437	444	415	444						
	93 700	6,37/8,76	440	579	447	483	438	445	417	445						
VIII	94 100	6,64/7,87	440	582	451	485	442	452	420	452						
	93 000	6,84/7,87	442	584	453	488	442	452	421	452						
IX	97 700	6,53/7,96	443	588	449	490	442	451	421	452						
	94 200	6,73/7,96	441	589	450	491	444	453	423	454						
X	95 400	6,86/7,83	441	585	447	488	442	446	422	449						
	97 400	6,81/7,83	442	575	449	489	442	449	421	447						
XI	87 000	6,73/8,03	442	567	445	483	439	447	419	449						
	90 900	6,97/8,03	441	567	449	487	441	450	421	452						
XII	90 000	6,50/7,79	444	567	448	484	439	448	420	448						
	86 300	6,54/7,79	441	567	447	484	439	447	418	448						
śr.	97 829	6,82/7,95	439	576	449	486	440	448	420	449						

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

Tabela 10. 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
				włot	wylot	1	2	3	4	5	6	7	8	9	%	półka m-p		
I	-	429	576	147	535	533	515	494	574	552	556	568	585	76,50	109	244		
	7,4	434	578	144	537	538	522	498	576	523	558	567	583	-	-	-		
II	-	434	580	146	537	549	-	515	545	552	561	565	588	75,32	109	244		
	7,66	434	577	143	533	543	570	512	539	547	556	560	574	-	-	-		
III	-	435	579	144	538	553	579	520	550	564	566	571	585	71,27	106	226		
	8,28	434	580	146	534	549	578	516	548	564	565	570	585	-	-	-		
IV	-	431	564	133	536	554	576	519	548	557	562	569	591	-	-	-		
	8,17	433	564	131	533	550	573	519	544	552	559	565	585	75,91	100	209		
V	-	439	575	136	542	565	579	523	552	562	566	572	580	-	-	-		
	7,77	440	577	137	546	563	581	520	553	561	567	572	586	72,55	126	244		
VI	-	440	576	134	547	568	581	526	553	561	568	572	582	72,18	129	229		
	7,94	440	574	134	546	566	582	524	553	561	568	572	582	-	-	-		
VII	-	442	580	138	545	571	561	521	559	568	568	575	584	-	-	-		
	8,76	440	579	139	542	565	559	519	558	564	567	572	584	72,56	156	224		
VIII	-	440	582	142	568	561	555	513	554	561	566	569	582	-	-	-		
	7,87	442	584	142	545	570	561	518	559	567	569	575	587	70,76	208	285		
IX	-	443	588	145	545	568	562	516	561	566	570	575	585	-	-	-		
	7,96	441	589	148	547	569	564	515	561	568	572	576	586	70,11	223	289		
X	-	441	585	144	545	563	560	511	556	561	569	572	578	-	-	-		
	7,83	442	575	133	544	565	561	512	557	563	570	573	581	70,60	230	290		
XI	-	442	567	125	543	561	578	505	552	556	566	568	574	-	-	-		
	8,03	441	567	126	539	559	539	504	552	555	566	568	577	70,25	230	289		
XII	-	444	567	123	544	570	561	514	558	563	568	571	582	-	-	-		
	7,79	441	567	126	545	569	560	512	557	562	567	570	583	70,02	238	251		
śr.	7,95	439	576	138	542	559	563	514	555	559	565	570	583	72,34	164	252		

Tabela 11. Parametry technologiczne pracy II półki aparatu kontaktowego

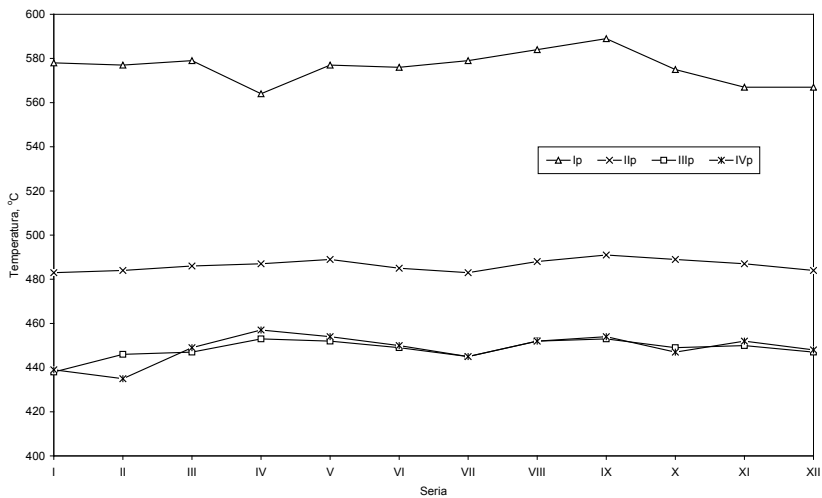
Seria	SO ₂ %		Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk.		Opór, mm sł. H ₂ O	
	wlot	wylot	wlot	wylot		10	11	12	%	półki	m-półkowy	
I	1,9	449	483	486	34	462	477	483	-	118	-	327
	-	452	486	486	34	464	479	487	72,48/93,53	-	-	-
II	-	456	491	491	35	466	484	492	-	116	-	254
	2,07	451	484	484	33	460	476	483	73,14/93,37	-	-	-
III	2,61	446	486	486	40	459	478	487	73,19/92,30	111	-	222
	-	448	488	488	40	460	480	488	-	-	-	-
IV	-	451	482	482	31	458	477	485	74,33/93,82	104	-	202
	2,17	453	487	487	34	460	478	485	-	-	-	-
V	-	448	484	484	36	458	476	483	-	-	-	-
	2,33	450	489	489	39	462	480	490	75,83/93,37	129	-	236
VI	2,42	448	485	485	37	461	479	488	75,60/93,21	137	-	208
	-	448	485	485	37	462	479	488	-	-	-	-
VII	-	444	480	480	36	457	474	480	-	-	-	-
	2,66	447	483	483	36	460	477	485	73,60/92,76	146	-	274
VIII	-	451	485	485	34	462	479	486	-	-	-	-
	2,48	453	488	488	35	463	482	489	74,20/92,45	179	-	284
IX	-	449	490	490	41	464	482	490	-	-	-	-
	2,60	450	491	491	41	467	485	493	75,27/92,60	187	-	291
X	-	447	488	488	41	464	481	489	-	-	-	-
	2,51	449	489	489	40	466	482	490	78,25/93,61	188	-	295
XI	-	445	483	483	38	461	478	486	-	-	-	-
	2,60	449	487	487	38	463	482	489	73,90/92,23	189	-	318
XII	-	448	484	484	36	460	479	486	-	-	-	-
	2,38	447	484	484	37	461	479	486	79,80/93,95	192	-	224
śr.	2,39	449	486	486	37	462	479	487	74,97/93,18	150	-	261

Tabela 12. Parametry technologiczne pracy III półki aparatu kontaktowego

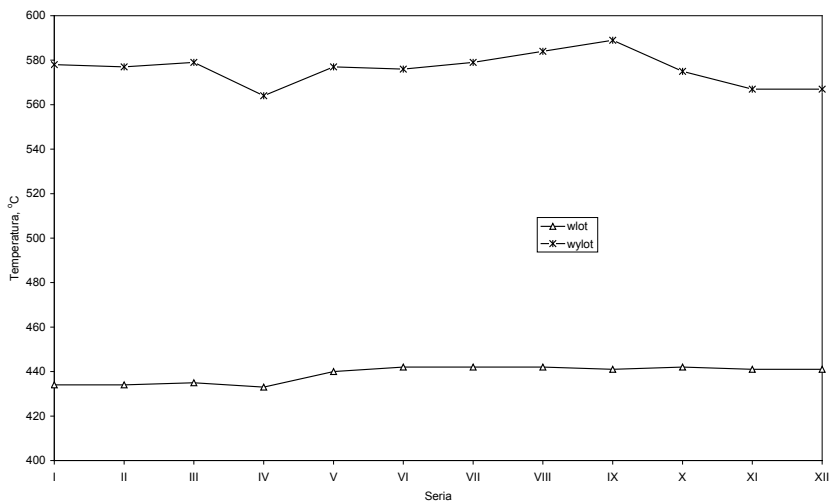
Seria	SO ₂ %		Temperatura, °C		ΔT	Temperatura w masie, °C			Przemiana półk./całk		Opór, mm st. H ₂ O	
	wlot	wylot	wylot	°C		13	14	15	%	półki	m/półkowy	
I	-	430	434	4	431	430	436	-	-	114	-	1441
	0,534	434	438	4	435	435	440	43,19/96,33	-	-	-	-
II	-	446	455	9	454	454	457	-	-	113	-	1429
	0,569	439	446	7	444	444	448	49,07/96,62	-	-	-	-
III	0,720	438	447	9	444	445	449	48,86/96,06	-	107	-	1505
	-	438	448	10	445	445	450	-	-	-	-	-
IV	-	440	450	10	449	448	453	26,88/95,48	-	101	-	1499
	0,571	442	453	11	450	450	455	-	-	-	-	-
V	-	438	447	9	444	444	449	-	-	-	-	-
	0,524	442	452	10	449	449	455	21,29/94,78	-	124	-	2232
VI	0,606	439	449	10	446	446	451	44,96/96,26	-	123	-	2405
	-	441	450	9	447	447	452	-	-	-	-	-
VII	-	437	444	7	442	442	447	-	-	-	-	-
	0,7223	438	445	7	442	442	447	55,22/96,76	-	132	-	1084
VIII	-	442	452	10	450	449	454	-	-	-	-	-
	0,6580	442	452	10	450	449	454	55,79/96,66	-	134	-	1130
IX	-	442	451	9	448	448	453	-	-	-	-	-
	0,6625	444	453	9	450	450	455	55,94/96,74	-	140	-	1258
X	-	442	446	4	448	446	450	-	-	-	-	-
	0,5625	442	449	7	447	446	451	46,26/96,56	-	140	-	1214
XI	-	439	447	8	445	445	449	-	-	-	-	-
	0,7015	441	450	9	449	448	452	50,37/96,15	-	133	-	1467
XII	-	439	448	9	446	446	451	-	-	-	-	-
	0,5297	439	447	8	445	444	449	34,02/96,00	-	135	-	1578
śr.	0,61338	440	448	8	446	446	450	44,32/96,20	-	125	-	1520

Tabela 13. Parametry technologiczne pracy IV półki aparatu kontaktowego

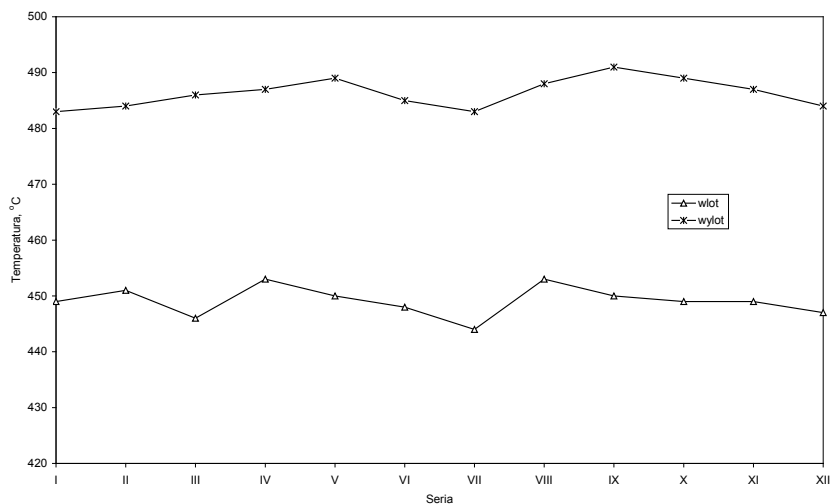
Seria	SO ₂ %		Temperatura, °C		ΔT °C	Temperatura w masie, °C			Przemiana %	Opór, mm sł. H ₂ O półki
	wlot	wylot	wlot	wylot		16	17	18		
I	-	417	436	419	19	432	427	439	-	126
	0,3044	419	439	430	20	434	430	443	97,22/99,90	-
II	-	427	451	441	24	443	440	459	-	122
	0,2910	420	435	449	15	433	449	444	97,40/99,91	-
III	0,3704	418	449	447	31	423	437	447	96,93/99,88	108
	-	418	451	438	33	424	438	448	-	-
IV	-	418	452	449	34	425	438	449	95,48/99,87	100
	0,4183	421	457	442	33	427	442	449	-	-
V	-	418	449	448	31	423	437	448	-	-
	0,3165	421	454	442	33	428	442	453	95,65/99/75	124
VI	0,3350	419	450	439	31	425	439	450	97,17/99,89	120
	-	421	451	440	30	426	440	451	-	-
VII	-	415	444	429	29	421	434	440	-	-
	0,3254	417	445	422	28	422	436	445	97,70/99,92	118
VIII	-	420	452	439	32	425	439	450	-	-
	0,2925	421	452	440	31	427	440	450	97,57/99,92	118
IX	-	421	452	441	31	427	441	452	-	-
	0,2935	423	454	429	31	429	443	454	96,91/99,90	122
X	-	422	449	440	27	425	440	449	-	-
	0,3035	421	447	439	26	425	439	449	97,01/99,90	123
XI	-	419	449	437	30	422	437	448	-	-
	0,3501	421	452	449	31	425	439	449	97,77/99,90	114
XII	-	420	448	438	28	424	438	448	-	-
	0,2890	418	448	438	30	423	438	447	96,86/99,86	117
śr.	0,3241	420	449	427	29	427	438	448	96,97/99,88	118



Rysunek 12. Temperatury gazu na wylocie z poszczególnych póltek



Rysunek 13. Zmiany temperatur gazu – I półka

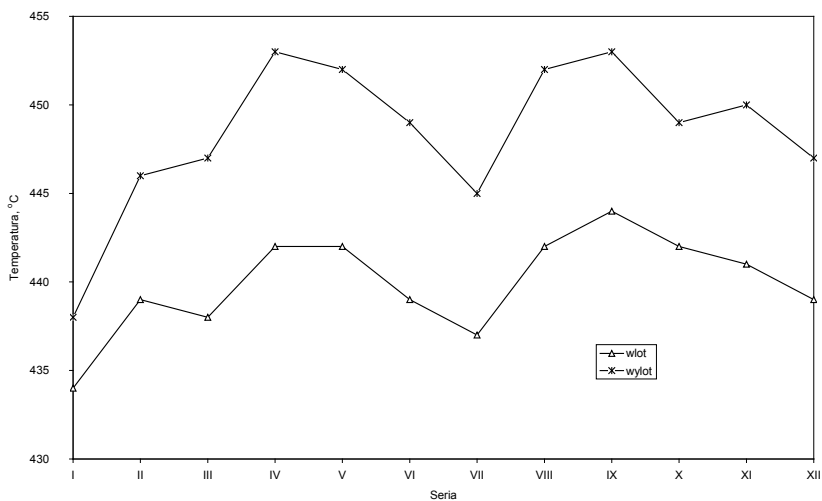


Rysunek 14. Zmiany temperatur gazu – II półka

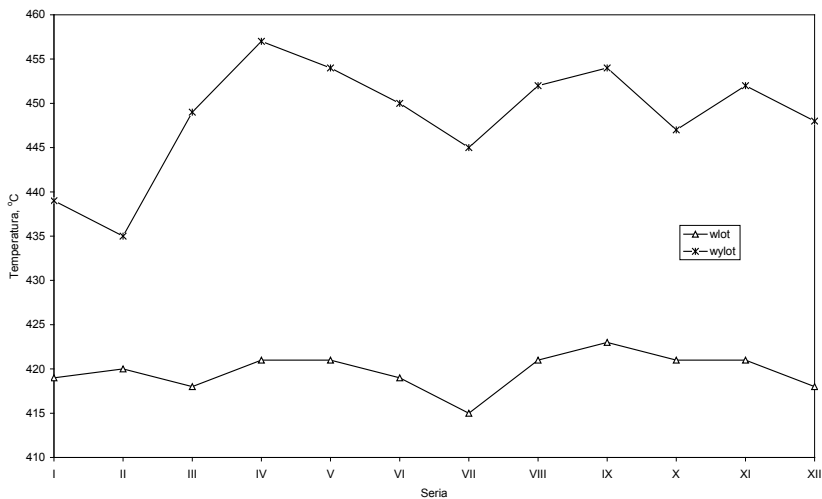
Temperatura gazu wlotowego na IV półkę wahała się od 417-427°C – tabela 13, rysunek 11, 16. Średnia temperatura gazu wynosiła 420°C – tabela 13.

Zmienna była natomiast temperatura gazu na wylocie z IV półki, która wahała się od 436-457°C – tabela 9, 13, rysunek 12, 16. Średnia temperatura gazu wynosiła około 449°C – tabela 13. Półkowy przyrost temperatury ΔT_{IV} wahał się od 15-34°C, natomiast średni przyrost temperatury wynosił 29°C (w początkowym okresie 27°C) – tabela 13. Utrzymuje się ciągle duży półkowy przyrost temperatury, który nie znajduje żadnego wytłumaczenia, pomimo że uzasadniają to wskazania temperatur w masie półki.

Rejestrowano nieznaczne zmiany rozkładu temperatur na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego, co było konsekwencją optymalizacji temperatur gazu wlotowego na poszczególne półki aparatu kontaktowego w następstwie prowadzonych badań. Od pewnego okresu cyklu produkcyjnego rejestrowano tendencję do spadku obciążenia objętościowego i masowego aparatu kontaktowego.



Rysunek 15. Zmiany temperatur gazu – III półka



Rysunek 16. Zmiany temperatur gazu – IV półka

Jest to naturalna konsekwencja przy tak długim cyklu produkcyjnym. Wahania te są dopuszczalne i nie powodowały

ograniczeń kinetycznych dla procesu utleniania SO_2 . Rejestrowano tendencję wzrostu temperatury gazu kierowanego na I półkę przy jednoczesnym spadku półkowego przyrostu temperatury – zjawisko normalne i związane z czasem pracy fabryki. Rejestrowano tendencję spadku temperatury gazu kierowanego na II półkę przy jednoczesnym wzroście półkowego przyrostu temperatury – także zjawisko normalne związane z czasem trwania cyklu produkcyjnego i optymalizowaniem parametrów pracy aparatu kontaktowego. Temperatura gazu kierowanego na III półkę nieznacznie wzrastała ze wzrostem czasu przebiegu cyklu produkcyjnego, natomiast temperatura gazu kierowanego na IV półkę była stabilna – także zjawisko normalne i związane z czasem pracy fabryki kwasu siarkowego.

Prowadzone badania i optymalizacja procesu pozwoliły stabilizować całkowitą wydajność aparatu kontaktowego na wysokim poziomie w całym cyklu produkcyjnym, pomimo systematycznego spadku przemiany na I półce.

Od dłuższego czasu utrzymuje się nierealnie wysoki przyrost temperatur w masie IV półki.

3.7. OKREŚLENIE STOPNIA SZCZELNOŚCI MIĘDZYPÓLKOWEJ APARATU KONTAKTOWEGO

W poszczególnych seriach pomiarowych określano stopień szczelności międzypółkowej aparatu kontaktowego w oparciu o dokładne badania zmian oporów hydraulicznych węzła kontaktowo – absorpcyjnego. Badania prowadzono z wykorzystaniem przetworników ciśnienia typu SMAR LD 301 działających na zasadzie pomiaru pojemnościowego z wykorzystaniem techniki mikroprocesorowej. Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 14.

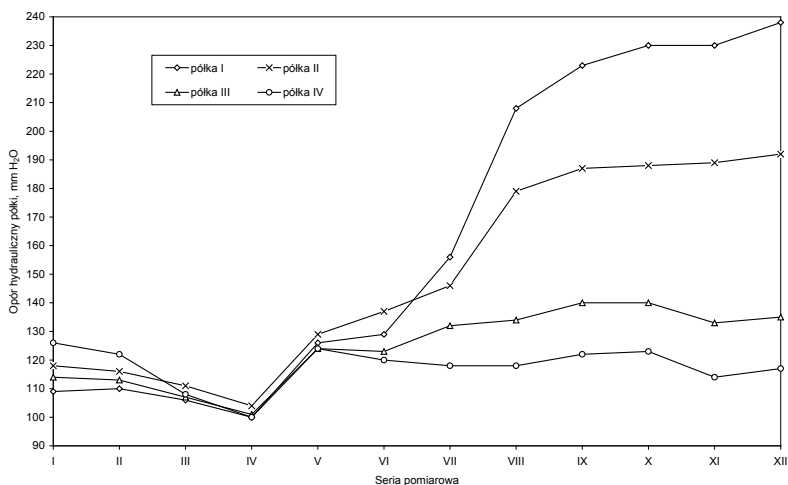
Rejestruje się wzrost oporów hydraulicznych I i II półki aparatu kontaktowego. Pomimo tego opór tych półek nie wzrósł pod koniec ocenianego cyklu produkcyjnego na tyle wysoko, aby utrudnić eksploatację fabryki.

Na rysunku 17 przedstawiono zmiany współczynnika oporności względnej półek aparatu kontaktowego w poszczególnych seriach pomiarowych. Analiza przebiegu poszczególnych krzywych potwierdza prawidłowy charakter zmian tego współczynnika. Od czwartej serii pomiarowej rejestruje się systematyczny wzrost oporności dwóch pierwszych półek, przy czym wzrost współczynnika oporności względnej jest jeszcze umiarkowany.

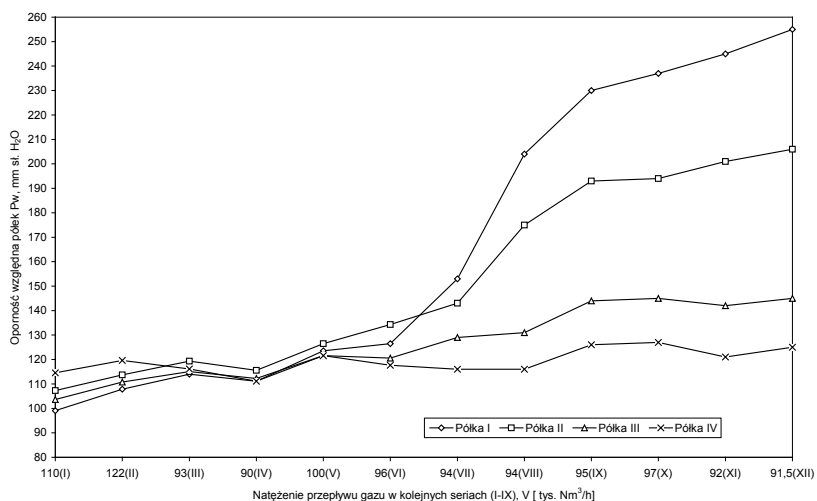
Tabela 14. Opory poszczególnych półek i opory międzypółkowe – wartości średnie

[Nm ³ /h]	110 000	102 000	93 000	90 000	100 000	96 000
Seria	I	II	III	IV	V	VI
Opór I półki, mm sł. H ₂ O	109	110	106	100	126	129
Opór m/półkowy ΔpI/II, mm sł. H ₂ O	244	250	226	209	244	229
Opór II półki, mm sł. H ₂ O	118	116	111	104	129	137
Opór m/półkowy ΔpII/III, mm sł. H ₂ O	327	254	222	202	236	208
Opór III półki, mm sł. H ₂ O	114	113	107	101	124	123
Opór m/półkowy ΔpIII/IV, mm sł. H ₂ O	1441	1429	1505	1499	2232	2405
Opór IV półki, mm sł. H ₂ O	126	122	108	100	124	120

[Nm ³ /h]	94 000	94 000	95 000	95 000	92 000	91 500
Seria	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Opór I półki, mm sł. H ₂ O	156	208	223	230	230	238
Opór m/półkowy ΔpI/II, mm sł. H ₂ O	224	285	289	290	289	251
Opór II półki, mm sł. H ₂ O	146	179	187	188	189	192
Opór m/półkowy ΔpII/III, mm sł. H ₂ O	274	284	291	295	318	224
Opór III półki, mm sł. H ₂ O	132	134	140	140	133	135
Opór m/półkowy ΔpIII/IV, mm sł. H ₂ O	1084	1130	1258	1214	1467	1578
Opór IV półki, mm sł. H ₂ O	118	118	122	123	114	117



Rysunek 17. Zmiany oporów hydraulicznych półek w cyklu produkcyjnym

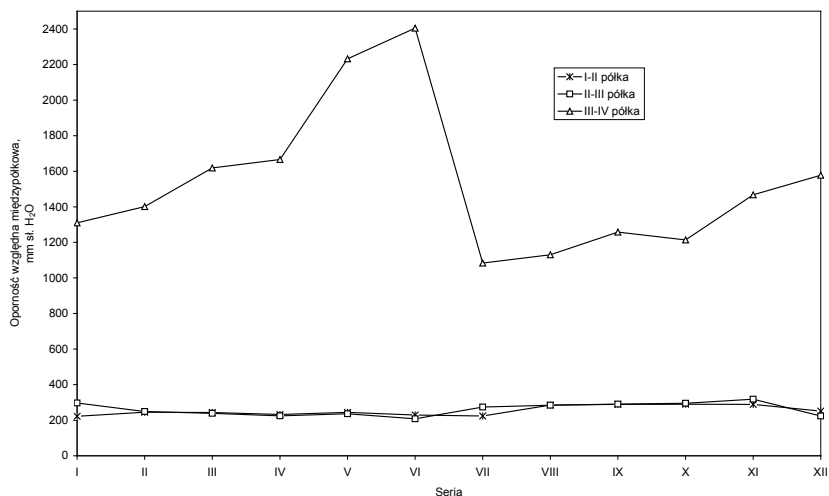


Rysunek 18. Zmiany współczynnika oporności względnej (P_w) półek w cyklu produkcyjnym

Opór pomiędzy półkami I i II (opór wymiennika E204 i gazociągów) wahał się od 209 do 290 mm sł. H₂O (w początkowym okresie cyklu produkcyjnego 244-250 mm sł. H₂O) w zależności od natężenia przepływu gazu. Opór pomiędzy półkami II i III (opór wymiennika E205 i gazociągów) wahał się od 202 do 318 mm sł. H₂O (początkowo 254-327 mm sł. H₂O).

Zmiany oporności względnej pomiędzy półkami I/II i II/III były prawidłowe. Natomiast opór pomiędzy półkami III i IV (opór wymienników E201, 203 i E202, gazociągów i wieży absorpcji międzystopniowej WA I) wahał się od 1084 do 2405 mm sł. H₂O (początkowo 1429-1441 mm sł. H₂O) – rysunek 18.

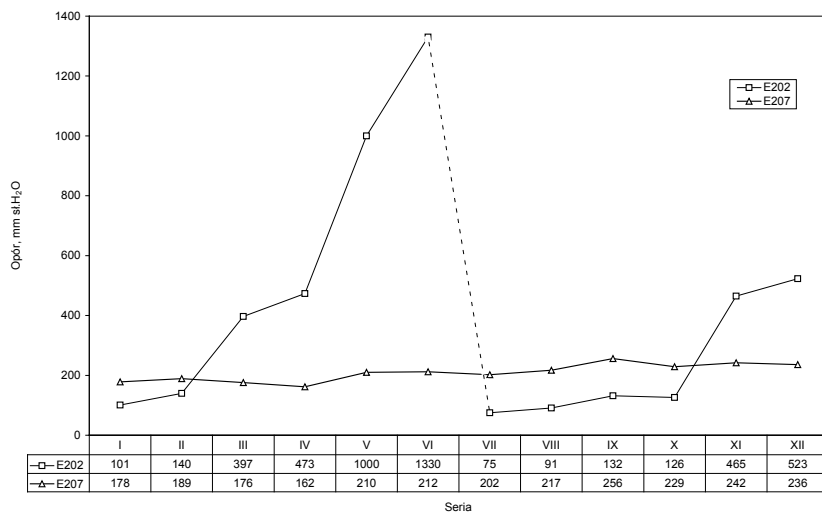
Z analizy danych dotyczących oporów półkowych i międzypółkowych wskazywała na zachodzące zmiany oporów międzypółkowych. Analiza przebiegu poszczególnych krzywych wskazuje wzrost oporności względnej pomiędzy III, a IV półką aparatu kontaktowego – rysunek 19. Badania potwierdzają wzrastający opór układu technologicznego po III półce (gazociągi, wymienniki E203 i E202, wieża absorpcji międzystopniowej WA I), którego powodem jest wzrost oporu hydraulicznego wymiennika ciepła E202 – tabela 15, rysunek 20. W badaniach uwzględniono dwa końcowe (przed wieżami WA I i WA II) wymienniki ciepła: E202 i E207, szczególnie narażone na działanie dużych ilości SO₃.



Rysunek 19. Zmiany międzypółkowej oporności względnej

Tabela 15. 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	110 000	101	110 000	178
II	102 000	140	102 000	189
III	93 000	397	93 000	176
IV	90 000	473	90 000	162
V	100 000	1000	100 000	210
VI	96 000	1330	96 000	212
VII	94 000	75	94 000	202
VIII	94 000	91	94 000	217
IX	95 000	132	95 000	256
X	95 000	126	95 000	229
XI	92 000	465	92 000	242
XII	91 500	523	91 500	236
śr.	96 042	404	96 042	209



Rysunek 20. Zmiany oporu końcowych wymienników ciepła

Badania wykazały szczelność międzypółkową aparatu kontaktowego. Rejestruje się systematyczny wzrost oporu nowego wymiennika E202, który pod koniec ocenianego cyklu produkcyjnego wzrósł do około 523 mm sł. H₂O. Wzrastający opór tego wymiennika jest niepokojący, ponieważ będzie powodował niekorzystne zmiany układu cieplnego w węźle kontaktowo – absorpcyjnym i docelowo może uniemożliwić utrzymanie prawidłowych parametrów pracy instalacji. Zmiany oporu wymiennika E207 są nieznaczne i nie są niepokojące.

Wzrastały oporności względne pierwszych dwóch półek. Opory pozostałych były stabilne.

3.8. OKREŚLENIE PROMIENIOWEGO ROZKŁADU TEMPERATUR W WARSTWACH KATALIZATORA

W końcowym okresie ocenianego cyklu produkcyjnego przeprowadzono badania promieniowego rozkładu temperatur w warstwie katalizatora. Ograniczono je do badań rozkładu temperatury IV półki – rysunek 21. Początkowo badania w tym zakresie ograniczono do analizy wskazań i rejestrów temperatur w masach poszczególnych półek przez układ AKP. Nie dokonano

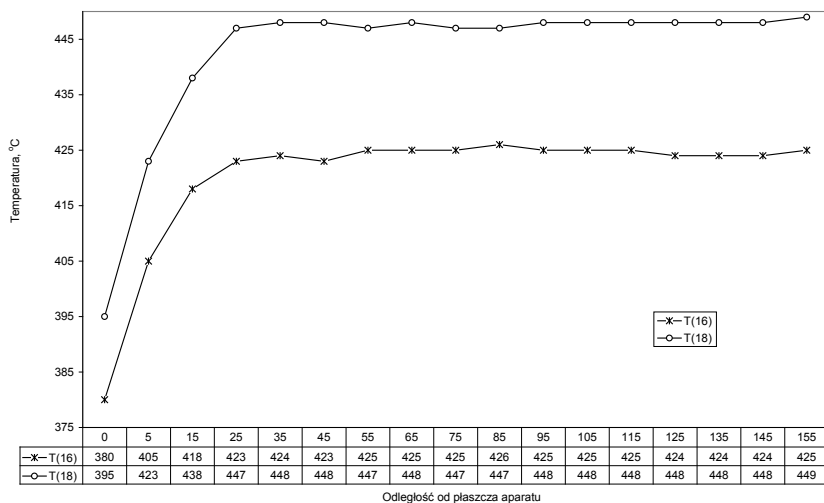
pomiarów rozkładu temperatur na poszczególnych półkach z powodu znacznego ograniczenia możliwości podmiany termopar i konieczności zachowania bezpieczeństwa pomiarowego.

Pierwsza półka wyposażona jest w inny niż pozostałe półki układ pomiarowy pozwalający śledzić rozkład temperatur w masie. Termopary zainstalowane są w masie na trzech różnych wysokościach i trzech różnych głębokościach. W każdym punkcie pomiarowym zachowana jest równa promieniowa głębokość punktu pomiarowego. Termopary oznaczone T1, T2 i T3 mierzą temperaturę w górze masy, termopary T4, T5 i T6 mierzą temperaturę w środku masy, natomiast termopary oznaczone T7, T8 i T9 mierzą temperaturę w dole masy. Parametry pracy warstwy w okresie prowadzonych badań zamieszczono w tabeli 10. Parametry dotyczące pozostałych półek umieszczono w tabelach 11-13.

Temperatura gazu na wlocie do IV półki wahała się od 415-423°C przy średniej temperaturze w całym cyklu wynoszącej 420°C. Temperatura na wylocie z półki wahała się od 435-454°C przy średniej temperaturze wynoszącej 449°C. Temperatura w górze masy (termopara T_{16}) wahała się od 422-443°C, średnia w cyklu wynosiła 427°C. Temperatura w dole masy (termopara T_{18}) wahała się od 439-459°C, średnia w cyklu wynosiła 449°C. Tych zmian nie można wiązać z obciążeniem IV półki gazowym SO_2 – tabela 13

Badania promieniowego rozkładu temperatur w górze masy IV półki wykazały, że w odległości 5 cm od płaszcza temperatura wynosiła już 405°C, natomiast w odległości 15 cm od płaszcza wynosiła 418°C – termopara T_{16} . Dla danych warunków i właściwości eksploatowanego katalizatora temperaturę 418°C należy uznać za temperaturę powyżej temperatury zapłonu eksploatowanego katalizatora. Temperatura w dole masy (termopara T_{18}) w odległości 5 cm od płaszcza temperatura wynosiła już 423°C, natomiast w odległości 15 cm od płaszcza wynosiła 438°C. Są to temperatury powyżej temperatury zapłonu eksploatowanego katalizatora.

Przebieg krzywych rozkładu temperatur w masie jest oczekiwany. Spadek temperatury przy ścianie poniżej temperatury wlotu gazu jest jednak wyższy do badań przeprowadzonych w poprzednim cyklu produkcyjnym.



Rysunek 21. Promieniowy rozkład temperatury w masie IV półki

Rozkład temperatur w masie I, II i III półki był prawidłowy. W górnej części masy IV półki spadek temperatury przy ścianie był wyższy jak poprzednio i część masy wypełnienia półkowego mogła już znajdować się okresowo w martwym kinetycznie stożku. Nie był także prawidłowy rozkład temperatur w dole masy IV półki (termopary T17, T18). Nieprawidłowa jest także temperatura gazu po półce. Stan ten był sygnalizowany. Należy dokonać kontroli układu pomiarowego w obrębie tej półki. Rejestrowane tak wysokie przyrosty temperatur w masie półki nie są możliwe i nie znajdują procesowego uzasadnienia.

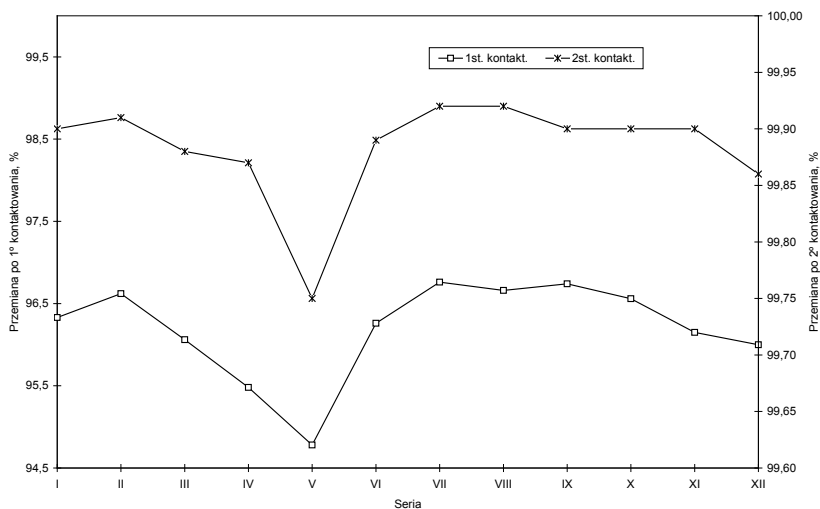
3.9. OKREŚLENIE CZASOWYCH ZMIAN PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH PRACY WĘZŁA KONTAKTOWEGO

Parametry pracy węzła określano cyklicznie zachowując dotychczasową metodykę pomiarową. Oznaczano stężenia SO₂ w poszczególnych punktach bilansowych, określano opory półkowe i analizowano zmiany poszczególnych parametrów. Po każdej serii pomiarowej dokonywano ewentualnej korekty parametrów technologicznych. Wyniki pomiarów stężeń SO₂ w poszczególnych punktach bilansowych i uzyskiwane wydajności procesu zamieszczono w tabeli

16, natomiast podstawowe parametry pracy instalacji zestawiono w tabeli 17.

W ocenianych okresach cyklu produkcyjnego aparat kontaktowy pracował przy stabilnym stężeniu SO_2 w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego wahającym się od 7,40 do 8,76% (we wcześniejszym okresie cyklu produkcyjnego 7,4-8,28%). Przemiana po I półce była wysoka i wahała się od 70,02-76,50% (na początku cyklu 76,50%). Przemiana po II półce wahała się od 92,23-93,95% (początkowo 93,53%). Przemiana całkowita po III półce utrzymywała się na wysokim poziomie. Wahała się od 94,78-96,76% (początkowo 96,06-96,62%). Półki II i III przejmowały skutecznie wzrost obciążenia gazowym SO_2 spowodowanym gorszą pracą I półki. Na stabilną przemianę po 1^o kontaktowania rzutował optymalny rozkład katalizatora uwzględniający zmiany właściwości eksploatowanego katalizatora i strategię Huty oraz optymalizacja parametrów pracy aparatu kontaktowego w całym cyklu produkcyjnym pozwalająca wykorzystać stworzone rezerwy masy na określonych półkach kontaktowych.

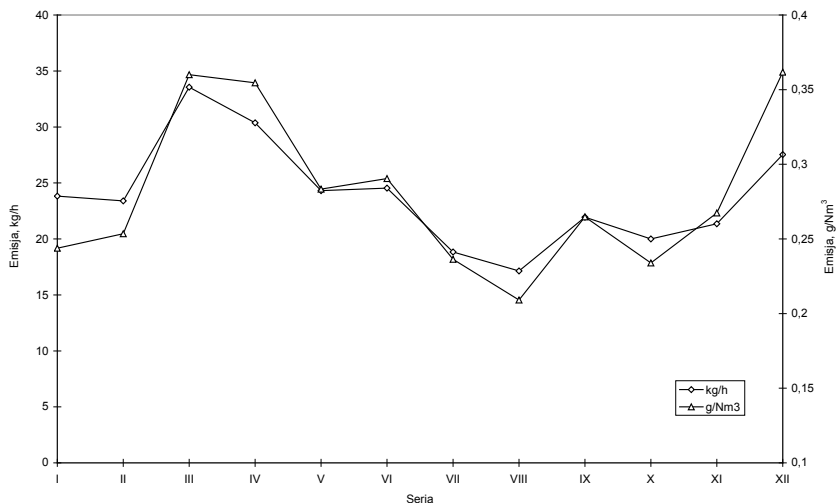
W ocenianym cyklu produkcyjnym prawidłowo pracował 2^o kontaktowania. Przemiana na IV półce wynosiła 95,48-97,70%, co pozwalało stabilizować i utrzymać w całym cyklu produkcyjnym przemianę całkowitą na wysokim poziomie 99,86% – rysunek 22.



Rysunek 22. Wydajność utleniania SO_2 w ocenianym cyklu produkcyjnym

Opór hydrauliczny I półki wahał się od 100-238 mm sł. H_2O , natomiast II półki wahał się od 104-192 mm sł. H_2O , III półki od 101-140 mm sł. H_2O ,

natomiast IV półki wahała się od 100-123 mm sł. H₂O – tabela 14.



Rysunek 23. Zależność emisji SO₂ od czasu pracy instalacji

Średnia wielkość emisji SO₂ w ocenianym cyklu produkcyjnym wahała się od 17,1-33,5 kg SO₂/h i wzrastała ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego. Średnia emisja w całym okresie badanego cyklu wynosiła 23,90 kg/h (189,43 ton/r) – tabela 17, rysunek 23.

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

Aparat kontaktowy pracował stabilnie, chociaż od pewnego okresu ocenianego cyklu produkcyjnego rejestrowano stopniowy spadek wydajności procesu, głównie wydajności I półki aparatu kontaktowego. Parametry pracy aparatu kontaktowego były optymalizowane, co pozwalało przejmować większe obciążenie przez II i III półkę. Pomimo tego przemiana całkowita SO₂ spadła do około 99,86% w końcowym okresie cyklu. Pod koniec cyklu produkcyjnego wzrosła emisja SO₂ do atmosfery. Powodem tego jest zbyt długi czas trwania cyklu produkcyjnego.

Tabela 16. Przemiany półkowe/całkowite w poszczególnych okresach – zestawienie wyników

Półka	Przemiana SO ₂ w poszczególnych seriach pomiarowych													
	Seria	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	średnia
I		76,50	75,32	71,27	75,91	71,55	72,18	72,56	70,76	70,11	70,60	70,25	70,02	72,34
		76,50	75,32	71,27	75,91	71,55	72,18	72,56	70,76	70,11	70,60	70,25	70,02	72,34
II		72,48	73,14	73,19	74,33	75,83	75,60	73,60	74,20	75,27	78,75	73,90	79,80	74,97
		93,53	93,37	92,30	93,82	93,37	93,21	92,76	92,45	92,60	93,61	92,23	93,95	93,18
III		43,19	49,07	48,86	26,88	21,29	44,96	55,22	55,79	55,94	46,26	50,37	34,02	44,32
		96,33	96,62	96,06	95,48	94,78	96,26	96,76	96,66	96,74	96,56	96,15	96,00	96,20
IV		97,22	97,40	96,93	95,48	95,65	97,17	97,70	97,57	96,91	97,01	97,44	96,86	96,97
		99,90	99,91	99,88	99,87	99,75	99,89	99,92	99,92	99,90	99,90	99,90	99,86	99,88

Tabela 17. Podstawowe parametry pracy instalacji w ocenianym cyklu produkcyjnym

Seria	Przemiana, %												średnia
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Produkcja, ton MH/r*	288 613	283 544	312 565	282 929	269 957	270 234	285 184	259 559	265 861	269 320	258 804	238 268	273 737
Przepływ, Nm ³ /h	110 000	104 400	106 500	97 700	98 000	96 000	91 800	93 000	94 200	97 000	90 900	86 300	97 150
SO ₂ na wlocie do AK, %	7,40	7,66	8,28	8,17	7,77	7,94	8,76	7,87	7,96	7,83	8,03	7,79	7,96
SO ₂ na wlocie z AK, %	0,009	0,008	0,01	0,01	0,01	0,01	0,0077	0,0071	0,0091	0,0091	0,0090	0,0120	0,0093
Wydajność utleniania SO ₂ , %	99,90	99,91	99,88	99,87	99,75	99,89	99,92	99,92	99,90	99,90	99,90	99,86	99,88
Emisja SO ₂ , kg/h	23,82	23,40	33,55	30,37	24,31	24,54	18,83	17,14	21,94	20,00	21,36	27,54	23,90
t/r	188,67	185,36	265,71	240,51	194,14	194,34	149,11	135,71	173,80	158,44	169,18	218,15	189,43
g/Nm ³	0,2438	0,2535	0,3600	0,3546	0,2834	0,2904	0,2364	0,2091	0,2648	0,2339	0,2674	0,3617	0,2799

3.10. OKREŚLENIE STANU CIEPLNEGO WĘZŁA KONTAKTOWEGO

Ocenę stanu cieplnego węzła kontaktowego dokonano w oparciu o parametry pracy wymienników ciepła, aparatu kontaktowego oraz wież: suszącej i absorpcyjnych – tabela 18. Rozkład temperatur w układzie wymienników E201 i E202 w obecnym cyklu produkcyjnym podano w tabeli 18. W oparciu o rozkład temperatur w węźle kontaktowo-absorpcyjnym dokonuje się obliczeń bilansowych, które są wykorzystywane do optymalizacji procesu i opracowywania zaleceń ruchowych – tabela 19.

Z obliczeń bilansowych wynika, że w wymienniku E201 przekazywano z 1okontaktowania od około 0,706 do 1,255 MW ciepła na dogrzanie gazu kierowanego na IV półkę, stwarzając rezerwę cieplną.

W okresie prowadzonych badań instalacja pracowała przy obciążeniach 7,40-8,76 % SO₂. Nadwyżka ciepła w węźle nie była duża i wahał się od 0,267-0,608 MW, co stanowiło rezerwę cieplną od 1,1-2,3% całego ciepła procesowego.

Tabela 18. 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	340	369	–	347	85	267	333	204
	342	372	430	349	84	268	335	204
II	354	395	449	368	79	269	342	449
	348	388	441	362	80	263	334	441
III	366	385	448	361	84	204	303	222
	365	380	446	356	86	207	306	224
IV	355	398	450	372	83	199	300	220
	365	392	451	368	85	197	296	218
V	366	385	448	361	84	204	303	222
	365	380	446	356	86	207	306	224
VI	359	386	448	361	84	147	265	208
	353	391	450	365	87	151	270	212
VII	334	389	445	360	84	275	331	205
	356	384	446	354	84	269	326	201
VIII	352	398	453	369	85	281	336	211
	356	395	453	367	85	279	334	229
IX	361	388	452	359	83	274	330	196
	360	390	454	360	81	275	331	196
X	353	390	450	361	80	263	324	186
	350	388	450	358	82	262	322	187
XI	348	395	449	366	81	167	269	201
	348	397	452	368	83	169	272	205
XII	347	394	440	366	88	167	269	206
	347	394	448	366	81	163	266	201
śr.	354	388	448	362	84	226	308	228

Dla stosowanych parametrów obliczono poziom autotermiczności (P_A) pracy instalacji korzystając z zależności:

$$P_A = \lambda \sum_1^4 x_n + T_{WAI}^2 + T_{WS}^2 - (T_{WAI}^1 + T_{WAI}^1) - 0,04\lambda$$

gdzie:

P_A – współczynnik autotermiczności

λ – maksymalny przyrost temperatury gazu spowodowany wzrostem przemiany SO_2 od 0-100%, °C

x_n – przemiana całkowita po n półkach aparatu kontaktowego, %

indeks 1 – temperatura gazu przed aparatem, °C

indeks 2 – temperatura gazu po aparacie, °C

0,04 λ – przyjęte straty ciepła, %

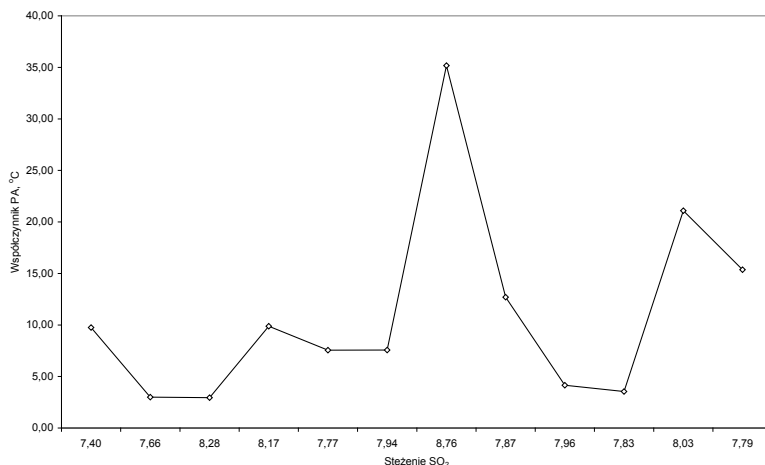
Obliczenia bilansowe i wyliczone wartości współczynnika P_A potwierdzają rzeczywisty stan autotermicznej pracy węzła kontaktowo – absorpcyjnego w ocenianym cyklu produkcyjnym – rysunek 24.

Tabela 19. Teoretyczny bilans cieplny dla stosowanych parametrów pracy węzła*

Seria	% SO_2	Rodzaj ciepła	1°kont., MW	2°kont., MW
I	7,40	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	15,155	12,862
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	115,369	12,156
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,951
Σ			0,214	0,244
II	7,66	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	14,461	12,203
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	14,742	11,563
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,967
Σ			0,281	0,327
III	8,28	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	14,795	12,406
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	14,979	11,476
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,137
Σ			0,184	0,207
IV	8,17	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,445	11,428
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,563	10,487
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,093
Σ			0,118	0,151
V	7,77	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,812	11,483
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	14,006	10,508
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,119
Σ			0,194	0,145
VI	7,94	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,558	11,122
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,723	10,339
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,933

Seria	% SO ₂	Rodzaj ciepła	1 ^o kont., MW	2 ^o kont., MW
		Σ	0,165	0,151
VII	8,76	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,034	10,359
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,237	9,682
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,947
		Σ	0,204	0,271
VIII	7,87	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,135	10,763
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,308	9,770
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,170
		Σ	0,173	0,177
IX	7,96	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,405	11,011
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,597	9,973
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,255
		Σ	0,199	0,217
X	7,83	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	13,834	11,203
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	13,961	10,231
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		1,113
		Σ	0,127	0,140
XI	8,03	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	12,876	10,504
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	12,929	10,048
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,706
		Σ	0,175	0,251
XII	7,79	Ilość ciepła na podgrzanie gazu	12,176	10,032
		Ilość ciepła odebranego w wymiennikach	12,587	9,817
		Ilość ciepła odebranego w wymienniku E201		0,596
		Σ	0,411	0,380

* - bez uwzględnienia strat ciepła



Rysunek 24. Zależność współczynnika P_A od stężenia SO_2

Wartości dodatnie współczynnika P_A świadczą, że utrzymywana jest autotermiczność procesu i można ją uzyskać już przy 7,6% SO_2 w gazie. Im wyższe jest stężenie SO_2 w gazie kierowanym na aparat kontaktowy, tym wyższy poziom autotermiczności. Przy stężeniu 7,8% SO_2 poziom autotermiczności wynosi $+15,4^\circ\text{C}$, przy stężeniu 8,03% SO_2 wynosi $+22^\circ\text{C}$, natomiast przy stężeniu 8,76% SO_2 wynosi już $+35,2^\circ\text{C}$. Należy jednak pamiętać, że wpływ na poziom autotermiczności węzła mają inne parametry, w związku z tym wskaźnik ten należy traktować orientacyjnie.

Dokonana analiza układu cieplnego węzła kontaktowo-absorpcyjnego wskazuje na nadwyżki ciepła na obu stopniach kontaktowania przy stosowanych parametrach. Ciepło niezbędne do podgrzania gazu kierowanego na 2^o kontaktowania jest uzupełniane z nadwyżki ciepła po 1^o kontaktowania w wymienniku buforowym E201.

3.11. BADANIE WYMIANY CIEPŁA W ZESPOŁACH WYMIENNIKÓW CIEPŁA

W ocenianym cyklu produkcyjnym 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. Analizę pracy wymienników dokonywano systematycznie po każdej serii pomiarowej w oparciu o obliczenia bilansowe, co było konieczne dla utrzymania optymalnych przedziałów pracy poszczególnych pól aparatu kontaktowego.

Układ wymiany ciepła pracował poprawnie. Istniała możliwość regulacji temperatury gazu kierowanego na poszczególne półki aparatu kontaktowego. Systematycznie wzrasta opór hydrauliczny wymiennika E202, co może utrudnić optymalizowanie parametrów pracy węzła w kolejnym cyklu produkcyjnym.

3.12. BADANIE SPRAWNOŚCI PROCESU ABSORPCJI UKŁADÓW ABSORPCYJNYCH WA I I WA II

3.12.1. ABSORPCJA MIĘDZYSTOPNIOWA – WA I

Wieża absorpcji międzystopniowej WA I pracowała przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego –

tabela 7. Najniższa temperatura gazu na wlocie w okresie badań wynosiła 197°C, najwyższa 217°C. Średnia temperatura gazu na wlocie wynosiła około 206°C. Najniższa temperatura gazu na wylocie wynosiła 63°C, najwyższa 73°C. Średnia temperatura gazu na wylocie wynosiła około 69°C. Najniższa temperatura kwasu na zraszanie w okresie badań wynosiła 69°C, najwyższa 76°C. Średnia temperatura na zraszanie gazu wynosiła około 73°C. Najniższa temperatura kwasu na splywie wynosiła 90°C, najwyższa 101°C. Średnia temperatura na splywie wynosiła około 95°C. Średnie stężenie kwasu podawanego na zraszanie było poprawne i wynosiło około 97,69 – 98,28%.

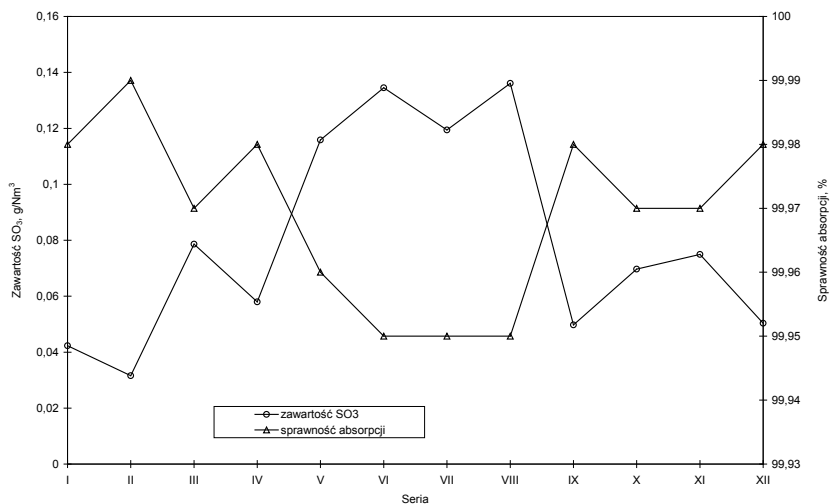
Opór hydrauliczny WA I wahał się od 19 do 85 mm sł. H₂O jego średnia wartość w całym cyklu produkcyjnym wynosiła 48 mm sł. H₂O – tabela 6. W IV i XI serii pomiarowej zauważono niepokojąco niski opór wieży – 19 oraz 29 mm sł. H₂O.

Średnia sprawność absorpcji SO₃ w wieży absorpcyjnej WA I wynosiła około 99,95-99,99% – tabela 20. Średnia zawartość SO₃ w gazie kierowanym na IV półkę wahała się w przedziale od około 0,03777 do 0,13608 g/Nm³ – tabela 20, rysunek 25.

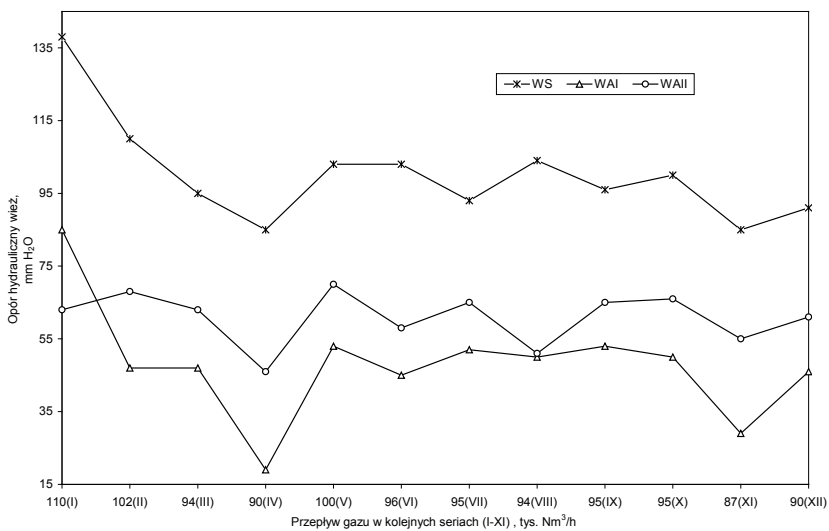
Wieża absorpcji międzystopniowej WA I nie generowała zbyt dużych ilości mgły kwasu siarkowego. Obserwuje się zależność skuteczności absorpcji od obciążenia wieży, co nie jest korzystne dla pracy instalacji w okresach przeciążeń – rysunek 25. Rejestruje się zależność oporu hydraulicznego wieży od natężenia przepływu gazu – rysunek 26.

Tabela 20. Sprawność absorpcji SO₃ w WA I – wartości średnie

Seria	Zawartość SO ₃ w gazie, g/Nm ³			Sprawność absorpcji WA I %
	Przed WA I	Po WA I, przed DEMI	Po WA I, po DEMI	
I	270,41	0,04852	0,04230	99,98
II	262,45	0,03861	0,03777	99,99
III	283,82	0,08580	0,07861	99,97
IV	255,26	0,05638	0,05800	99,98
V	272,56	0,11245	0,11587	99,96
VI	296,34	0,14019	0,13449	99,95
VII	253,86	0,12017	0,11941	99,95
VIII	282,88	0,13778	0,13608	99,95
IX	278,24	0,05407	0,04975	99,98
X	278,00	0,07065	0,06966	99,97
XI	289,34	0,07579	0,07494	99,97
XII	273,96	0,05384	0,05033	99,98
śr.	274,76	0,08285	0,08060	99,97



Rysunek 25. Zmiany zawartości SO₃ w gazie po WA I i sprawności absorpcji SO₃



Rysunek 26. Zmiany oporu hydraulicznego wiesz w zależności od natężenia przepływu

W badanym cyklu produkcyjnym sprawność międzystopniowej absorpcji SO₃ w WA I była bardzo wysoka i wynosi minimum 99,95%. Występowała zależność skuteczności absorpcji SO₃ w WA I od obciążenia wieży, co nie jest korzystne dla pracy instalacji w okresach przeciążeń. Opór hydrauliczny wieży był poprawny, a zależność oporu od natężenia przepływu gazu mieściła się w dopuszczalnych granicach.

3.12.2. ABSORPCJA KOŃCOWA – WA II

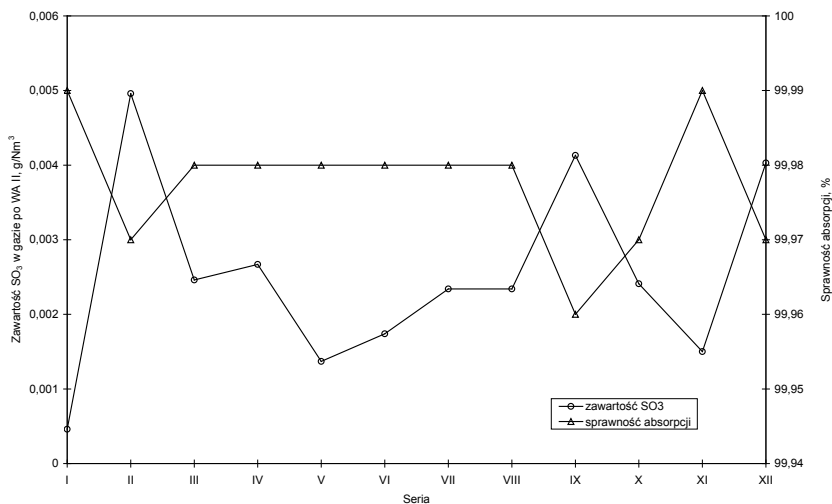
Wieża absorpcji końcowej WA II pracowała przy standardowych parametrach w zakresie temperatury gazu procesowego i kwasu obiegowego – tabela 18. Najniższa temperatura gazu na wlocie w okresie badań wynosiła 168°C, najwyższa 199°C. Średnia temperatura gazu na wlocie wynosiła około 180°C. Najniższa temperatura gazu na wylocie wynosiła 70°C, najwyższa 78°C. Średnia temperatura gazu na wylocie wynosiła około 74°C. Najniższa temperatura kwasu na zraszanie w okresie badań wynosiła 74°C, najwyższa 83°C. Średnia temperatura kwasu na zraszanie wynosiła około 79°C. Najniższa temperatura kwasu na splywie wynosiła 78°C, najwyższa 88°C. Średnia temperatura kwasu na splywie wynosiła około 83°C. Średnie stężenie kwasu wynosiło około 97,70-98,35%. Opór WA II wynosił 46-70 mm sł. H₂O, średnio w całym cyklu produkcyjnym około 61 mm sł. H₂O – tabela 6, rysunek 26. Parametry pracy wieży absorpcyjnej WA II były poprawne – tabela 21.

Średnia sprawność absorpcji SO₃ wynosiła około 99,96-99,99%. Zawartość SO₃ w gazie przed wieżą wahała się od 9,58-12,29 g/Nm³ (średnio około 10,51 g/Nm³), a średnia zawartość SO₃ w gazie po WA II wynosiła od 0,00046 do 0,00413 g SO₃/Nm³ – tabela 21. Nie stwierdza się nieprawidłowości w pracy wieży absorpcyjnej ze wzrostem czasu pracy instalacji w obecnym cyklu produkcyjnym – rysunek 27.

Wieża absorpcji końcowej WA II pracowała bardzo dobrze. Średnia sprawność absorpcji SO₃ jest wysoka i wynosi minimum 99,98%. Nie rejestruje się zmian oporu hydraulicznego wieży ze wzrostem czasu pracy instalacji.

Tabela 21. Sprawność absorpcji SO₃ w WA II – wartości średnie

Seria	Zawartość SO ₃ w gazie, g/Nm ³			Sprawność absorpcji WA II %
	Przed WA II	Po WA II, przed DEMI	Po WA II, po DEMI	
I	9,78	0,00072	0,00046	99,99
II	9,89	0,00325	0,00316	99,97
III	12,29	0,00286	0,00246	99,98
IV	11,08	0,00267	0,00213	99,98
V	10,17	0,00152	0,00137	99,99
VI	11,45	0,00193	0,00174	99,98
VII	10,47	0,00241	0,00234	99,98
VIII	10,39	0,02171	0,00234	99,98
IX	10,84	0,00456	0,00413	99,96
X	9,58	0,00241	0,00241	99,97
XI	10,40	0,00153	0,00150	99,99
XII	9,75	0,00397	0,00403	99,97
śr.	10,51	0,00413	0,00234	99,98



Rysunek 27. Zależność zawartości SO₃ w gazie po WA II i sprawności absorpcji od czasu pracy

5.13. BADANIE SPRAWNOŚCI DEMISTERÓW WA I I WA II

5.13.1. DEMISTER WA I

Średnia zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WA I wynosiła 0,03564-0,24949 g/Nm³, średnio w trakcie cyklu produkcyjnego 0,07929 g/Nm³. Zawartość drobnej frakcji mgły była wysoka i wynosiła 0,34010 -2,15379 g/Nm³ (średnia – około 1,28455 g/Nm³), zawartość grubszej frakcji mgły natomiast 0,07808-1,11016 g/Nm³ (średnia – około 0,35030 g/Nm³) – tabela 22.

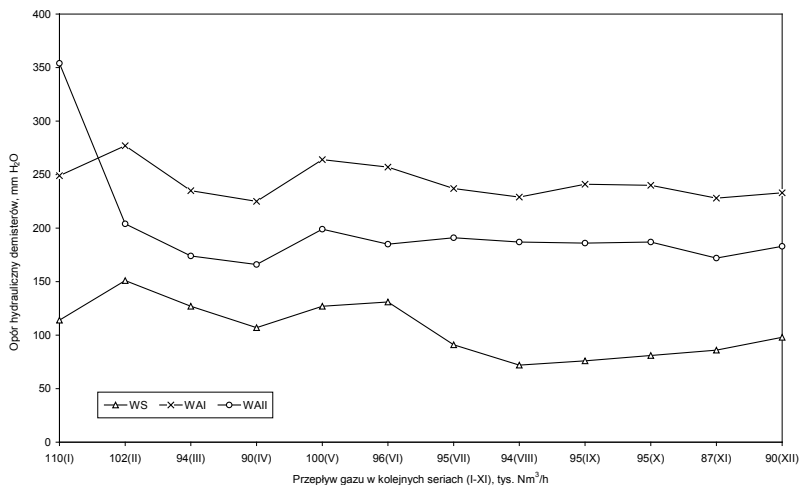
Zawartość kropeł po demisterze wynosiła 0,00140-0,00643 g/Nm³ (średnia około – 0,00364 g/Nm³), natomiast frakcja drobna mgły 0,02045-0,13731 g/Nm³ (średnia około – 0,08162 g/Nm³) i frakcja grubsza mgły 0,00760-0,03447 g/Nm³ (średnia około – 0,01459 g/Nm³) – tabela 22.

Średni opór hydrauliczny demistera wynosił około 242 mm H₂O (2,37 kPa) przy natężeniu przepływu gazu około 96 000 Nm³/h – tabela 6. Demister pracował dobrze, w porównaniu z badaniami z okresu początkowego cyklu produkcyjnego (serie I-VI) spadła zawartość mgły i kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze

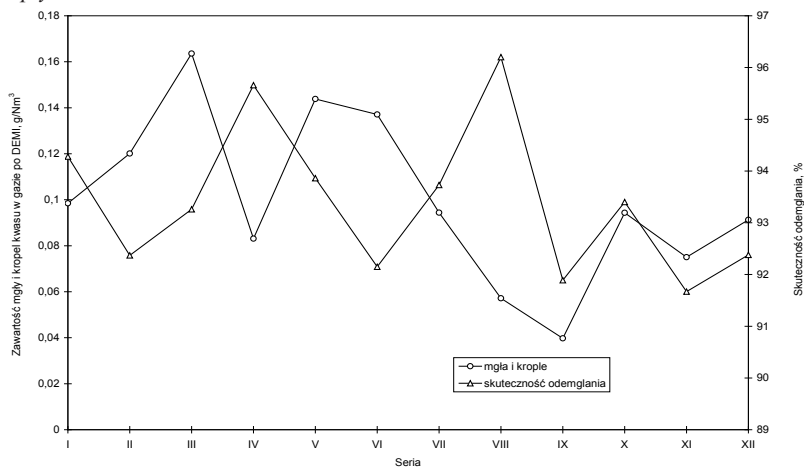
Tabela 22. Skład gazu i skuteczność DEMI WA I – wartości średnie

Seria	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				Skuteczność DEMI %
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
I	0,03564	0,21514	1,54282	0,04852	0,00415	0,01192	0,08239	0,04230	94,28
II	0,05598	0,20742	1,32927	0,03861	0,00316	0,01332	0,10365	0,03777	92,37
III	0,24949	1,11016	1,31758	0,08580	0,00526	0,02103	0,13731	0,07861	93,26
IV	0,04382	0,32136	1,74996	0,05638	0,00444	0,00935	0,06930	0,05800	95,66
V	0,12063	0,27486	2,15379	0,11245	0,00255	0,01945	0,12182	0,11587	93,86
VI	0,04962	0,25613	1,51070	0,14019	0,00187	0,01870	0,11651	0,13449	92,15
VII	0,05375	0,21151	1,27084	0,12017	0,00584	0,00760	0,08098	0,11941	93,73
VIII	0,05901	0,16769	1,22409	0,13778	0,00175	0,00865	0,04674	0,13608	96,20
IX	0,06177	0,07808	0,63830	0,05407	0,00643	0,01284	0,02045	0,04975	91,89
X	0,05516	0,78015	1,20364	0,07065	0,00316	0,03447	0,05673	0,06966	93,40
XI	0,12373	0,42681	0,34010	0,07579	0,00140	0,00842	0,06521	0,07494	91,67
XII	0,04289	0,15425	1,13353	0,05384	0,00362	0,00935	0,07830	0,05033	92,38
śr.	0,07929	0,35030	1,28455	0,08285	0,00364	0,01459	0,08162	0,08060	93,40

Nie stwierdza się istotnych zmian oporu hydraulicznego demistera WA I, a rejestrowane zmiany są wynikiem zmian natężenia przepływu gazu i czasu pracy instalacji – rysunek 28. Widoczne jest (w drugiej części cyklu produkcyjnego) zmniejszenie się zawartości mgły i kropeł kwasu siarkowego w gazie po demisterze – rysunek 29.



Rysunek 28. Zmiany oporu hydraulicznego demisterów w zależności od natężenia przepływu



Rysunek 29. Zależność zawartości mgły i kropeł kwasu oraz skuteczności odemglania demistera WA I od czasu pracy

Demister wieży międzystopniowej absorpcji SO₃ WA I pracował dobrze, a rejestrowana średnia skuteczność wynosiła 93,4%, była nieznacznie niższa jak w początkowym okresie ocenianego cyklu produkcyjnego. Pomimo tego zawartość mgły kwasu siarkowego – szczególnie drobnej frakcji – w gazie po demisterze była podwyższona. Wieża generowała zbyt dużo mgły kwasu siarkowego, której nie może w stopniu wystarczającym wylapać demister.

Podwyższona zawartość mgły była spowodowana parametrami temperaturowymi pracy wieży. Opór demistera był poprawny.

3.13.2. DEMISTER WA II

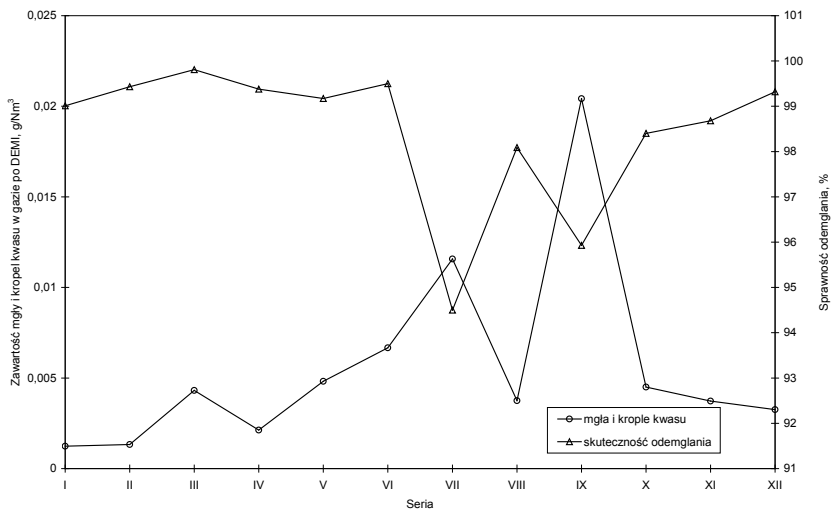
Zawartość kropeł kwasu siarkowego przed demisterem WA II wynosiła 0,01823-0,87469 g/Nm³ (średnia w całym cyklu produkcyjnym około 0,24329 g/Nm³). Zawartość drobnej frakcji mgły wynosiła 0,00220-0,14675 g/Nm³ (średnia około – 0,06513 g/Nm³), zawartość grubszej frakcji mgły natomiast 0,02429-1,35907 g/Nm³ (średnia około – 0,26108 g/Nm³) – tabela 23, rysunek 30.

Zawartość kropeł w gazie po demisterze wynosiła 0,00035-0,01940 g/Nm³ (średnia około – 0,00349 g/Nm³), natomiast frakcja drobna mgły 0,00034-0,00351 g/Nm³ (średnia około – 0,00103 g/Nm³) i frakcja grubsza mgły 0,00035-0,00213 g/Nm³ (średnia około – 0,00113 g/Nm³) – tabela 23, rysunek 30.

Tabela 23. Skład gazu i skuteczność DEMI WA II – wartości średnie

Seria	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				Skuteczność DEMI %
	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	krople	mgła > 0,5µm	mgła < 0,5µm	SO ₃	
I	0,01823	0,04371	0,08893	0,00072	0,00045	0,00045	0,00034	0,00046	99,01
II	0,05247	0,13259	0,07981	0,00325	0,00035	0,00044	0,00054	0,00316	99,43
III	0,22250	0,44000	0,04034	0,00286	0,00035	0,00035	0,00047	0,00246	99,81
IV	0,14257	0,24014	0,00220	0,00267	0,00119	0,00055	0,00039	0,00213	99,38
V	0,23759	0,26868	0,07620	0,00152	0,00039	0,00193	0,00250	0,00137	99,17
VI	0,05165	0,24194	0,14675	0,00193	0,00199	0,00117	0,00351	0,00164	99,50
VII	0,08449	0,08648	0,05843	0,00241	0,00935	0,00105	0,00117	0,00234	94,56
VIII	0,04922	0,06875	0,07876	0,00241	0,00292	0,00035	0,00048	0,00234	98,09
IX	0,68869	0,02429	0,06505	0,00456	0,01940	0,00036	0,00066	0,00413	95,93
X	0,41215	0,06299	0,03659	0,00241	0,00245	0,00117	0,00088	0,00241	98,40
XI	0,08519	0,16437	0,04658	0,00153	0,00226	0,00049	0,00098	0,00150	98,68
XII	0,87469	1,35907	0,06194	0,00397	0,00072	0,00213	0,00041	0,00403	99,32
śr.	0,24329	0,26108	0,06513	0,00252	0,00349	0,00113	0,00103	0,00233	98,44

Średni opór hydrauliczny demistera wynosił około 198 mm H₂O (1,94 kPa) przy natężeniu przepływu gazu około 96 000 Nm³/h – tabela 6, rysunek 26.



Rysunek 30. Zależność zawartości ilości mgły i kropli kwasu oraz skuteczności odemglania demistera WA II od czasu pracy

Wieża nie generowała dużych ilości kropli i mgły kwasu siarkowego. Demister wieży absorpcji końcowej WA II pracował dobrze, chociaż obserwuje się wzrost w gazie po demisterze zawartości usuwanych składników. Całkowita skuteczność demistera wynosiła średnio około 98,4%. Opór demistera jest poprawny.

Na podstawie szczegółowej analizy uzyskanych wyników opracowywane są wnioski końcowe i zalecenia dotyczące zakresu prac niezbędnych do wykonania podczas postoju remontowego fabryki.

4. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Średnia skuteczność wmywania fluorków wynosiła 99,8% i zależała od obciążenia układu myjącego oraz ilości dozowanego roztworu szkła wodnego w stosunku do zawartości fluorków w gazie procesowym. Najwięcej fluorków jest wmywane w wieży RFS, znacznie mniej w wieży chłodzącej.

- Średnia zawartość fluorków w roztworze kwasu obiegowego RFS była wyraźnie wyższa od zawartości fluorków w roztworze kwasu obiegowego wieży chłodzącej. Rejestrowano zależność wymywania od zawartości fluorków w gazie procesowym (obciążenia poszczególnych aparatów).
- Średnia zawartość fluorków w kwasach obiegowych wież absorpcyjnych wynosiła poniżej $1 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ i jest to poziom bezpieczny dla tkanin demisterów.
- Średnia zawartość fluorków w kondensatach z demisterów wież absorpcyjnych wynosiła poniżej $0,84 \text{ mg F}^-/\text{dm}^3$ i jest to poziom bezpieczny dla tkanin demisterów.
- Średnia skuteczność osuszania gazu wynosiła 99,53%, a zawartość wilgoci w gazie po wieży wynosiła poniżej $0,2 \text{ g H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$. Skuteczność osuszania zależała od obciążenia wieży WS wilgocią i natężenia przepływu gazu (oporu wieży). Wieża nie generowała nadmiernej ilości mgły i kropel kwasu siarkowego.
- Opór hydrauliczny wieży suszącej WS był stabilny, przy czym pod koniec cyklu zarysowała się tendencja wzrostowa.
- Demister wieży suszącej WS pracował dobrze, a zawartość mgły i kropel kwasu siarkowego w gazie kierowanym do aparatu kontaktowego była mała. Pod koniec cyklu zaobserwowano tendencję do wzrostu zawartości kropel kwasu siarkowego w gazie po demisterze. Opór hydrauliczny demistera WS był poprawny, przy czym pod koniec cyklu zaobserwowano tendencję spadkową.
- Stosowano optymalne parametry pracy aparatu kontaktowego, co powodowało jego stabilną pracę w cyklu produkcyjnym. Pomimo tego rejestrowano systematyczny spadek przemiany na I półce, a w końcowym okresie cyklu spadek przemiany całkowitej. Stan taki wymuszał konieczność zmniejszania obciążenia objętościowego i masowego aparatu kontaktowego.
- Rozkład temperatur w masie IV półki nie był prawidłowy, a półkowy przyrost temperatury niemożliwy do osiągnięcia w tych warunkach kinetycznych.
- Od pewnego okresu cyklu produkcyjnego wzrastał opór hydrauliczny (oporność względna) pierwszych dwóch półek. Opory pozostałych półek mieściły się w normie dla stosowanych obciążeń i nie budziły zastrzeżeń.
- Rejestrowano wzrost oporności względnej pomiędzy III/IV półką z powodu wzrastającego oporu hydraulicznego wymiennika E202.

- Zmiany oporu wymiennika E207 są nieznaczne i nie są niepokojące.
12. Rozkład temperatur w masie I, II i III półki był prawidłowy. W górnej części masy IV półki spadek temperatury przy ścianie był wyższy jak poprzednio i część masy wypełnienia półkowego mogła znajdować się okresowo w martwym kinetycznie stożku.
 13. Węzeł kontaktowy pracował autotermicznie. Przy stosowanych parametrach istniała nadwyżka ciepła na obu stopniach kontaktowania. Ciepło niezbędne do podgrzania gazu kierowanego na 2° kontaktowania było uzupełniane z nadwyżki ciepła po 1° kontaktowania w wymienniku buforowym E201.
 14. Układ wymiany ciepła pracował poprawnie. Istniała możliwość regulacji temperatury gazu kierowanego na poszczególne półki aparatu kontaktowego.
 15. Pod koniec cyklu produkcyjnego wzrosła emisja SO_2 . Powodem tego był zbyt długi czas eksploatacji fabryki.
 16. Układ wymiany ciepła był szczelny i pracował poprawnie. Niedobór ciepła na 2° kontaktowania był uzupełniany z nadwyżki ciepła na 1° kontaktowania w wymienniku buforowym E201.
 17. Skuteczność absorpcji SO_3 w WA I była wysoka. Wieża generowała dużo mgły i krople kwasu siarkowego, czego powodem były parametry pracy wieży. Wzrastała zawartość krople i mgły kwasu siarkowego w gazie kierowanym na 2o kontaktowania. Opór hydrauliczny wieży był poprawny, a zależność oporu od natężenia przepływu gazu mieściła się w dopuszczalnych granicach..
 18. Skuteczność absorpcji SO_3 w WA II była wysoka. Nie rejestrowano zmian oporu wieży.
 19. Demister wieży absorpcyjnej WA I pracował dobrze, chociaż pod koniec cyklu obserwowano tendencję do spadku jego skuteczności. Wpływ na jego pracę miało wysokie obciążenie mgłą i kroplami kwasu siarkowego. Demister wieży absorpcyjnej WA II pracował dobrze. Również pod koniec cyklu zaobserwowano wzrost zawartości usuwanych składników w gazie po demisterze. Opory demisterów WA I i WA II mieściły się w normie.

5. ZALECENIA POSTOJOWE

1. Sprawdzić system dozowania szkła wodnego do obiegów skrubera RFS oraz wieży chłodzącej i dokonać jego usprawnienia w sposób powiązany z zawartością fluorków w gazie procesowym kierowanym do węzła myjącego.

2. Sprawdzić stan wieży suszącej WS, dokonać kontroli wypełnienia wieży i stanu technicznego zraszacza. Stwierdzone nieprawidłowości usunąć.
3. Sprawdzić stan tkaniny demistera wieży suszącej WS i wymienić uszkodzone świece.
4. Dokonać przesiewania wszystkich półek aparatu kontaktowego.
5. Zlecić ocenę dalszej przydatności przemysłowej eksploatowanego katalizatora i w oparciu o wyniki dokonać korekty wypełnień i optymalizacji półkowych rozkładów masy uwzględniającej strategię produkcyjną Huty.
6. Przeprowadzić kontrolę stanu izolacji aparatu kontaktowego (szczególnie w obrębie IV półki) i uzupełnić ewentualne braki.
7. Dokonać kontroli poprawności działania układu pomiarowo-rejestacyjnego w obrębie IV półki.
8. Dokonać kontroli wymiennika ciepła E202, a w przypadku stwierdzenia blokad przepływu gazu udrożnić rurki.
9. Dokonać oceny stanu pozostałych wymienników ciepła, a w przypadku stwierdzenia nieprawidłowości mogących wpływać na pogorszenie przepływu gazu i wymiany ciepła dokonać ich usunięcia.
10. Sprawdzić stan wieży absorpcji międzystopniowej WA I, dokonać kontroli wypełnienia wieży i stanu technicznego zraszacza. Stwierdzone nieprawidłowości usunąć.
11. Sprawdzić stan tkaniny demistera wieży absorpcyjnej WA I i wymienić uszkodzone świece.
12. Sprawdzić stan wieży absorpcji końcowej WA II, dokonać kontroli wypełnienia wieży i stany technicznego zraszacza. Stwierdzone nieprawidłowości usunąć.
13. Sprawdzić stan tkaniny demistera wieży absorpcyjnej WA II i wymienić uszkodzone świece.
14. Zlecić optymalizację parametrów pracy instalacji w następnym cyklu produkcyjnym.
15. Zlecić opracowanie koncepcji technologicznej pozwalającej na bezpieczną pracę instalacji w wydłużonym cyklu produkcyjnym.

6. LITERATURA

1. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 169/2005
2. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 175/2006

3. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 179/2007
4. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 181/2007
5. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 184/2008
6. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 187/2008
7. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 188/2008
8. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 191/2008
9. Grzesiak P., Woźniak A., Grobela M., Motała R., Hłyń T., Sprawozdanie ZKS IOR nr 194/2009
10. Grzesiak P., Schroeder G. (1999) Kwas siarkowy(VI). Technologia, ekologia, analityka. Uniwersytet Adama Mickiewicza, Poznań 402 ss. ISBN 83-904685-6-5
11. Fischer K. Neues Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern, Angew, Chemie 48, 394-396, 1935

Rozdział 7

NANOTECHNOLOGIA DLA ROLNICTWA

Grzegorz Schroeder¹, Joanna Kurczewska¹, Piotr Grzesiak²

¹ Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

² Instytut Ochrony Roślin-PIB, Zakład Ekologii i Ochrony Środowiska, W. Węgorzka 20, 60-318 Poznań

Zmiany w technice rolniczej są głównym czynnikiem kształtowania nowoczesnego rolnictwa. W ostatnich latach wśród innowacyjnych zmian technologicznych nanotechnologia zajmuje znaczącą pozycję w przekształcaniu rolnictwa i produkcji żywności. Naukowe podstawy nanotechnologii tworzą takie dziedziny jak: nanonauka - zajmująca się badaniem materiałów i zjawisk w nanoskali; nanomedycyna - interdyscyplinarny dział nauki zajmujący się medycznym zastosowaniem nanomateriałów i nanotechnologii, jak również chemia supramolekularna - dział chemii zajmującej się strukturami złożonymi z wielu podjednostek cząsteczek, które powstają samorzutnie na skutek słabych oddziaływań międzycząsteczkowych.

Jeden nanometr ($1 \times 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$) to jedna tysięczna mikrometra, jedna milionowa milimetra i jedna miliardowa metra. Aby uzmysłowić sobie skalę obiektów o wielkości nano należy zapamiętać, że długość wiązania C-C w związkach organicznych to około $1,5 \text{ \AA}$, czyli $0,15 \text{ nm}$, wielkość cząsteczek organicznych to około kilka nanometrów, a nić DNA czy czerwone ciało krwi to układy o wymiarach od $2,5\text{-}7\ 000 \text{ nm}$, podczas gdy grubość włosa ludzkiego to aż około $80\ 000 \text{ nm}$. Pojęcie nano jako część całości odnosi się nie tylko do rozmiarów obiektów, ale również do innych wielkości fizycznych, w tym także do czasu. Nanosekunda ($1 \times 10^{-9} \text{ s}$) to czas, w którym światło przebywa drogę tylko 30 cm . W momencie kiedy naukowcy opanowali sposoby i techniki tworzenia struktur o rozmiarach manometrycznych pojawiły się nowe materiały o wyjątkowych właściwościach. Nanomateriały to rodzaj produktów, których cechą charakterystyczną jest nie skład, a wielkość struktury lub kompleksu. Nanomateriały to układy, których jeden z wymiarów struktury jest mniejsza niż

100 nm [1 μm].

W literaturze w oparciu o kryteria wielkości lub technologię wytwarzania i zastosowania materiałów precyzuje się kilkadziesiąt definicji nanotechnologii [1]. Fizyk Richard Feynman w wykładzie o tytule: „There’s a Plenty of Room at the Bottom” (Dużo zmieści się u podstaw) zdefiniował wizję nanotechnologii jako „produkcji molekularnej” (*ang. molecular manufacturing*), albo „nanotechnologii opartej na produkcji molekularnej (*ang. „MNT” – molecular-manufacturing-based nanotechnology*). Obecnie najbardziej trafna definicja nanotechnologii to taka, która określa tę dziedzinę nauki jako zestaw technik i sposobów tworzenia rozmaitych struktur o rozmiarach nanometrycznych (od 10 do 1000 nm), czyli na poziomie pojedynczych cząsteczek charakteryzujących się właściwościami przypisanymi tylko do tej skali wielkości. Istotnym aspektem nanotechnologii jest nie tylko wielkość obiektu, ale również znaczna zmiana właściwości materiału oraz zjawisk fizycznych zachodzących w skali nanometrycznej. Podstawowym celem nanotechnologii jest zatem wykorzystanie tych właściwości poprzez osiągnięcie kontroli w wytwarzaniu tych materiałów na poziomie atomowym i molekularnym oraz opracowanie skutecznego sposobu ich wykorzystania. US Food and Drugs Administration (FDA) stwierdza w swoich dokumentach, że: nanomateriały to struktury chemiczne, fizyczne lub biologiczne, które są różne niż ich odpowiedniki na większą skalę. Różnice te mogą obejmować zmiany integralności: strukturalnej, chemicznej lub biologicznej lub zmiany właściwości: magnetycznych, elektrycznych lub optycznych [2-4]

Wiedza z zakresu nanotechnologii wykorzystywana jest już na dużą skalę w medycynie i farmakologii, podczas gdy w ochronie roślin zastosowanie tej technologii dopiero się zaczyna [5-9]. Nanotechnologia otwiera nowe możliwości zastosowania znanych preparatów w rolnictwie. Wykorzystanie nanotechnologii może w krótkim czasie poprawić nie tylko ilość ale i jakość plonów, przy równoczesnym zmniejszeniu ilości środków ochrony roślin dotychczas stosowanych w procesie 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, zapobieganie chorobom roślin [10-14]. Obejmuje to bardzo precyzyjne mikro-zarządzanie glebą, 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.

Wizją Unii Europejskiej jest „gospodarka oparta na wiedzy”. W ramach

tego planu Unia planuje zwiększyć potencjał biotechnologii na rzecz gospodarki, społeczeństwa i środowiska naturalnego. Pojawiają się nowe wyzwania w tej dziedzinie, w tym rosnący popyt na zdrowie, bezpieczeństwo, zmniejszanie ryzyka wystąpienia chorób, a przede wszystkim na produkcję rolną niezależną od zmian pogody, w tym na okresowy nadmiar lub niedomiaru wody. Jednak tworzenie biogospodarki jest złożonym procesem polegającego 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) (*ang. 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 [15].

Zastosowanie precyzyjnej nawigacji GPS w koncepcji indywidualnego podejścia do roślin (*ang. plant-scale husbandry*) lub pojedynczych liści roślin (*ang. leaf-scale-husbandry*) jest dzisiaj w centrum uwagi naukowców i plantatorów. Superprecyzyjne pozycjonowanie roślin zaczyna się na etapie siewu lub sadzenia, a następnie wykorzystywane jest w precyzyjnych zabiegach pielęgnacyjnych (zwalczanie chwastów, mikroopryskiwanie) oraz przy zbiorze plodów rolnych [16].

Systemy CEA - Hydroponics można po prostu określić jako uprawy roślin bez gleby w środowisku wodnym ze składnikami odżywczymi. Podłoże może składać się z wielu różnych rodzajów materiałów, takich jak: piasek, trociny, zrębki drewna, kamieni lub wełna mineralna. Wszystkie tego typu podłoża muszą zapewnić dobrą pojemność wodną, a jednocześnie być porowate w celu wymiany gazowej [17-19].

Istnieje kilka obszarów zastosowania nanotechnologii w rolnictwie. Obszary te obejmują:

- nanonośniki substancji bioaktywnych,
- nanosystemy dostarczania (*ang. nano-delivery systems; smart systems delivery*),
- mikro i nanoanalitikę,
- nanotechnologię żywności [20].

NANOŃNIKI SUBSTANCJI BIOAKTYWNYCH

Proces osadzania na powierzchni metalu, polimeru, tlenku metalu czy sorbentu substancji bioaktywnych może być realizowany z wykorzystaniem różnych technik [21-23] takich jak adsorpcja, chemiczne szczepienie substancji na powierzchni, modyfikacji czy funkcjonalizacji materiału. Wszystkie te techniki prowadzą do zmian właściwości substancji na granicy faz ciało stałe-roztwór czy ciało stałe-faza gazowa.

Adsorpcja jest to proces zmiany stężenia substancji na granicy pomiędzy dwiema fazami - gazową i ciekłą, ciekłą i stałą oraz pomiędzy nie mieszącymi się cieczami. Stężenie substancji w obszarze międzyfazowym jest inne niż w głębi fazy. Adsorpcja to zjawisko powierzchniowe polegające na samorzutnym gromadzeniu się cząsteczek na powierzchni granicy faz. Cząsteczki lub atomy mogą gromadzić się na powierzchni na dwa sposoby: w procesie adsorpcji fizycznej lub chemicznej. W procesie adsorpcji fizycznej pomiędzy adsorbentem i adsorbentem zachodzą oddziaływania Van der Waalsa (w wyniku sił dyspersyjnych lub oddziaływań dipolowych). Proces ten jest szybki i odwracalny i nie wymaga energii aktywacji. Siły van der Waalsa są słabymi oddziaływaniami, ale o długim zasięgu. Energia uwalniana w trakcie adsorpcji fizycznej jest tego samego rzędu co entalpia kondensacji. Typowe jej wartości wynoszą od kilku do około 20 kJ/mol. Ta niewielka zmiana entalpii zwykle nie wystarcza do zerwania wiązań. Zaadsorbowana fizycznie cząsteczka zachowuje więc swoją budowę, choć w wyniku oddziaływań z powierzchnią może ulegać deformacji (odkształceniom). W procesie adsorpcji chemicznej (chemisorpcji) cząsteczki lub atomy łączą się z powierzchnią tworząc najczęściej kowalencyjne wiązania chemiczne. W tym procesie może występować bariera energetyczna, co wymaga znacznej energii aktywacji, a proces może być kontrolowany kinetycznie. Entalpia chemisorpcji jest o rząd wielkości wyższa od entalpii adsorpcji fizycznej i wynosi ok. 200 kJ/mol. Zaadsorbowana cząsteczka na powierzchni może ulec rozpadowi w wyniku oddziaływania z atomami na powierzchni sorbentu. Teoria adsorpcji Langmuira zakłada, że na powierzchni adsorbentu znajduje się określona liczba miejsc aktywnych (proporcjonalna do wielkości powierzchni). Na każdym z tych miejsc może zostać zaadsorbowana tylko jedna cząsteczka adsorbentu. Teoria ta opiera się na założeniu, że warstwa adsorpcyjna jest monomolekularna. Równoległe z teorią Langmuira powstała teoria opracowana przez Eucken'a i Polanyi'ego. Zakłada ona, że siły adsorpcyjne działają na odległościach znacznie przewyższających wymiary pojedynczej cząsteczki i nie są one ekranowane przez pierwszą warstwę adsorbentu.

Najważniejszymi kryteriami, za pomocą których można rozróżnić oba rodzaje adsorpcji są:

- odwracalność procesu – substancję zaadsorbowaną można, w przypadku adsorpcji fizycznej, dość łatwo usunąć z powierzchni; usunięcie warstwy chemisorbowanej jest trudne,
- ciepło adsorpcji – niewielkie w przypadku adsorpcji fizycznej; duże, tego samego rzędu co ciepło odpowiedniej reakcji chemicznej, w przypadku adsorpcji chemicznej,
- grubość warstw adsorpcyjnych – w przypadku adsorpcji fizycznej tworzą się warstwy adsorpcyjne o grubości odpowiadającej kilku średnicom cząsteczek adsorbatu; w toku chemisorpcji powstają warstwy jednocząsteczkowe najczęściej samoorganizujące się.

CHEMICZNE SZCZEPIENIE

Chemiczne szczepienie [24] (*ang. chemical grafting*) jest to proces, w którym powierzchnia lub polimer jest chemicznie modyfikowana przez reaktywne pojedyncze cząsteczki lub przez wytwarzanie aktywnych miejsc na powierzchni, które następnie mogą być wykorzystane do dalszych reakcji osadzania molekuł w procesie samoorganizacji lub, w przypadku polimeru reakcji polimeryzacji. Jest to technologia przydatna do zmiany powierzchni i właściwości części materiału w stosunku do jego pierwotnej, powierzchniowej struktury.

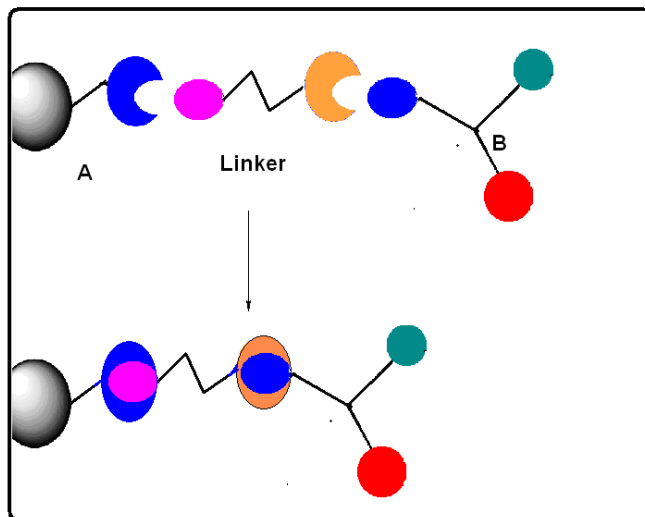
Modyfikacja chemiczna materiału, w odróżnieniu do funkcjonalizacji fizycznej, to proces przemian chemicznych zmieniający w znacznym stopniu budowę lub strukturę wyjściowego polimeru, powierzchni czy cząsteczki w celu uzyskania nowych właściwości materiału. Modyfikacja chemiczna jest to proces, w którym co najmniej jedna funkcja materiału zmienia się w wyniku reakcji chemicznej [25].

Funkcjonalizacja materiału czy powierzchni jest specyficzną odmianą modyfikacji chemicznej i ogranicza się do wbudowania do makrocząsteczek nowej lub nowych grup funkcyjnych, zwykle w niewielkich tylko ilościach (kilka % mol.), w wyniku czego produkt reakcji wzbogaca się o nową funkcję – cechę specyficzną, zmieniającą wybrane właściwości powierzchni czy polimeru, w tym reaktywność chemiczną. Do najważniejszych, stosowanych w technice metod modyfikacji i funkcjonalizacji zalicza się halogenowanie, chlorosulfonowanie, epoksydowanie i uwodornienie.

Immobilizacją natomiast nazywa się przyłączenie związku rozpuszczalnego do nierozpuszczalnego ciała stałego w danym środowisku. W tym procesie wykorzystuje się: mikrokapsułkowanie, adsorpcję, fizyczne uwięzienie w strukturze podłoża oraz tworzenie wiązań kowalencyjnych.

Hybrydowe materiały nieorganiczno- organiczne stanowią ważną grupę

układów zdolnych nie tylko do wiązania biomolekuł z podłożem, ale również zdolną do ich uwalniania w ściśle określonych warunkach środowiskowych. Układy tego typu zbudowane są z nośnika nieorganicznego, linkera oraz funkcjonalizowanej biomolekuły (rys.1).

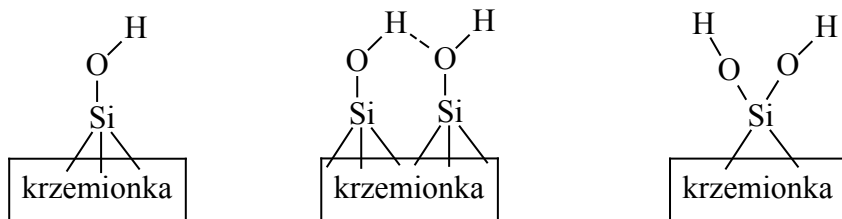


Rysunek 1. Otrzymywania materiału hybrydowego, A – nieorganiczny nośnik, B – bioaktywna molekula

W grupie nośników nieorganicznych stosowanym do otrzymywania hybrydowych materiałów szczególne miejsce zajmuje krzemionka [26]. Ten materiał z powodu powszechności występowania, a tym samym niskiej cenie, obecności grup $-OH$ na powierzchni zdolnych do łatwej modyfikacji (rys. 2), niewystępowania zjawiska pęcznienia podczas zmiany pH środowiska, wysokiej odporność na rozpuszczalniki organiczne oraz odporności termicznej w szerokim zakresie temperatur jest dzisiaj powszechnie stosowany do otrzymywania nowych aktywnych nano materiałów. Krzemionka jest obecnie tak szeroko stosowana w produkcji nanomateriałów ponieważ nie wykazuje toksyczności w stosunku do ludzi i zwierząt.

Silanole występujące na powierzchni krzemionki są najczęściej funkcjonalizowane za pomocą trialkoksy- lub trichlorosilanów (3-aminopropyl-, 3-bromopropyl-, 3-chloropropyl-, 3-glicydylloksypropyl-, 3-merkaptopropyl-, 3-isocyjanopropyl-trimetoksysilan) zawierających różne reaktywne grupy

terminalne (rys. 3).

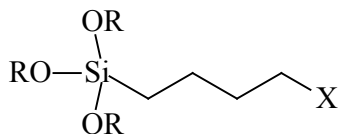


Silanole pojedyncze

Silanole sąsiadujące

Silanole sparowane

Rysunek 2. Typy grup hydroksylowych występujących na powierzchni krzemionki

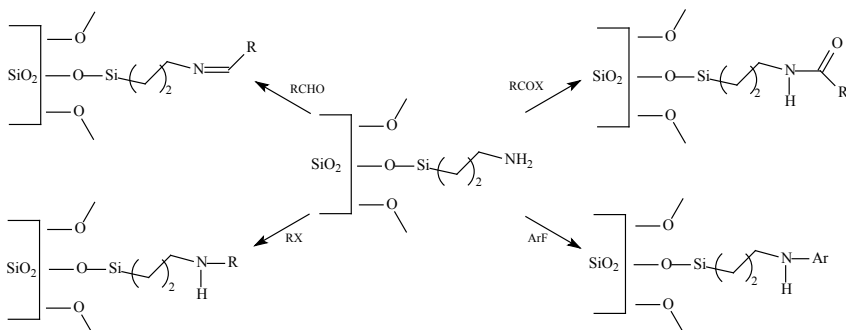


R=CH₃, C₂H₅

X=NH₂, SH, Cl, Br, I,

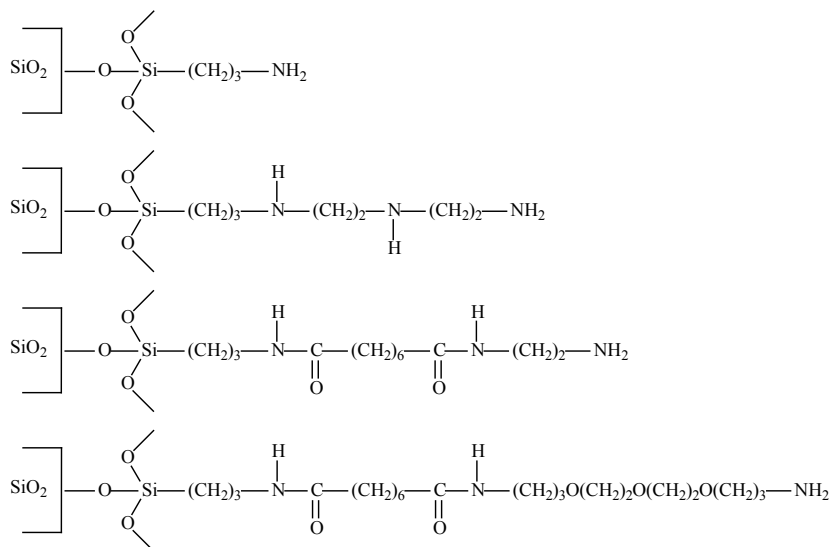
Rysunek 3. Trialkoksylany stosowane do funkcjonalizacji powierzchni krzemionki.

W wyniku zastosowania 3-aminopropyltrimetoksylanu do funkcjonalizacji powierzchni krzemionki otrzymujemy uniwersalny układ zawierający aminową terminalną grupę zdolną do dalszej reakcji z wieloma związkami chemicznymi (rys.4).



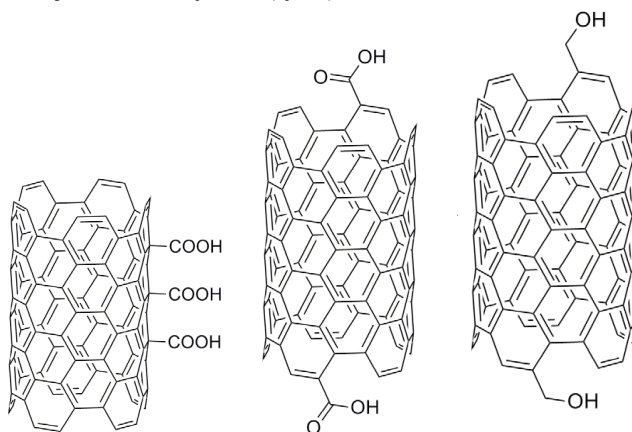
Rysunek 4. Schemat reakcji syntezy funkcjonalizowanej krzemionki

W wyniku funkcjonalizacji tą metodą otrzymano szereg nowych funkcjonalnych materiałów [27-32] (rys.5).



Rysunek 5. Hybrydowe materiały na bazie (3-aminopropyl)trialkoksylanu

Drugim materiałem powszechnie stosowanym w produkcji nanomateriałów hybrydowych są nanorurki węglowe [33]. Łatwość funkcjonalizacji tego typu materiałów [34] powoduje, że w handlu są dostępne wytwarzane komercyjnie nie tylko nanorurki węglowe ale również nanomateriały zawierające grupy hydroksylowe jak i karboksylowe (rys.6).



Rysunek 6. Funkcjonalizowane nanorurki węglowe

BIOSELEKTYWNE POWIERZCHNIE [35-40]

Powierzchnie zarówno metali, polimerów jak i sorbentów są miejscem, na których zachodzą w środowisku naturalnym procesy chemiczne odpowiedzialne za wiązanie biologicznych struktur. Bioselektywne powierzchnie zwiększają albo zmniejszają zdolność do wiązania biologicznych struktur poprzez oddziaływanie z rozmieszczonymi na ich powierzchni cząsteczkami organicznymi z terminalnymi reaktywnymi podstawnikami. Bioselektywne powierzchnie są ważne nie tylko w projektowaniu i budowie biosensorów, czujników, katalizatorów czy w badaniu bioremediacji, ale również, a może przede wszystkim w przetwarzaniu i pakowaniu żywności.

NANOSYSTEMY DOSTARCZANIA (ANG. NANO-DELIVERY SYSTEMS; SMART SYSTEMS DELIVERY) [41-44]

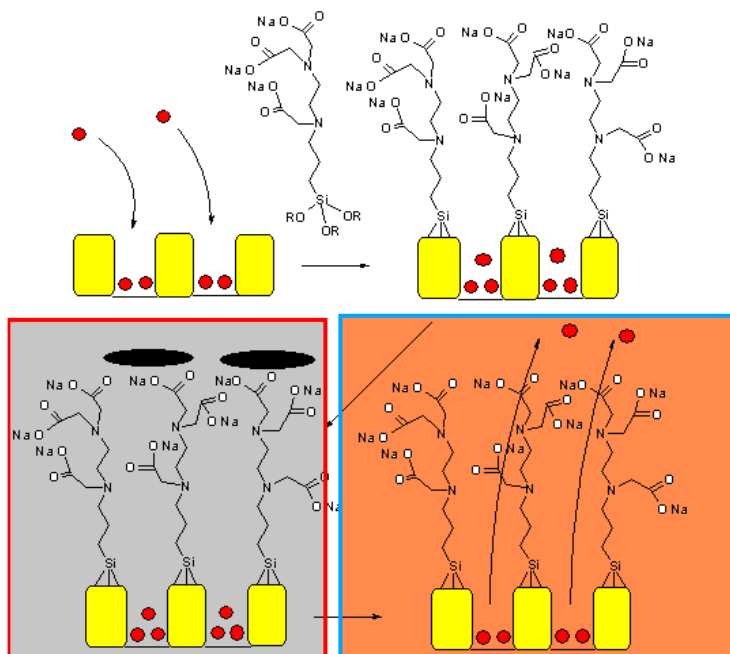
Stosowane w rolnictwie nanosystemy dostarczania „Smart Systems Delivery” to wielofunkcyjne układy nie tylko kontrolujące czas i wielkość dozowanej dawki nawozów, środków ochrony roślin do środowiska, ale również układy samokontrolujące poprawne i optymalne wykonanie tej czynności.

BIOMEMS [45-48]

System BioMEMS jest układem mikroelektromechanicznym (*ang. micro-sized machines; microelectromechanical systems*) (MEMS) wykorzystującym pompy, wirniki, czujniki i dźwignie w skali mikro do wychwytywania cząstek lub dostarczania środków ochrony roślin czy leków do określonych miejsc w nanoskali lub w postaci nanocząstek. Systemy BioMEMS mogą stanowić łącznik między makro- i nanoświatem, a także są stosowane w technologii jako interfejsy między biologicznym i elektromechanicznym układem.

FUNKCJONALIZOWANE MEZOPOROWATE MATERIAŁY [49-54]

Funkcjonalizowane mezoporowate materiały znalazły zastosowanie jako układy zdolne do transportu i uwalniania aktywnych biomolekuł do określonego miejsca i w określonym czasie. Proces ten polega na adsorpcji biomolekuł w porach materiału mezoporowatego, zablokowaniu porów silanami osadzonymi na powierzchni materiału, blokowaniu dostępu do porów cząsteczkami reagującymi z terminalnymi grupami silanów oraz uwalnianiu biomolekuły poprzez zmianę warunków zewnętrznych środowiska (rys. 7).

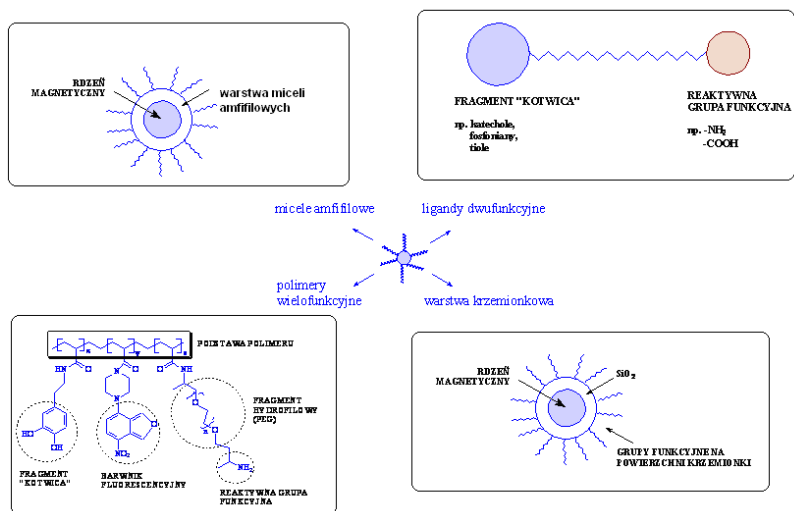


Rysunek 7. Mechanizm działania funkcjonalnych mezoporowatych materiałów

FUNKCJONALIZOWANE MAGNETYCZNE CZĄSTECZKI JAKO SORBENTY BIOMOLEKUŁ [55-65]

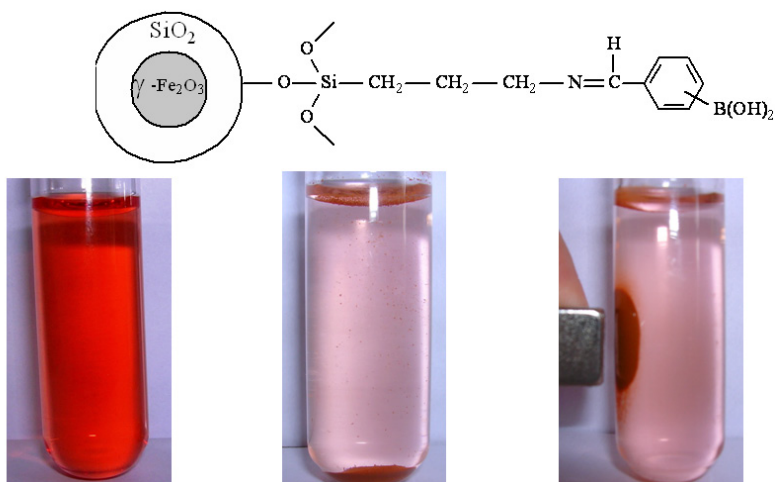
Magnetyczne nanocząstki są stosowane do syntezy funkcjonalnych materiałów podatnych magnetycznie do transportu biomolekuł osadzonych na ich powierzchni. Najczęściej stosowane są magnetyczne metale rozdrobione do skali nano (żelazo, kobalt lub nikiel) lub ich tlenki. Metale o znacznym stopniu rozdrobienia otrzymuje się metodą Riecke'a ($MX_n + nK \rightarrow M + nKX$, gdzie M- metal żelazo, kobalt lub nikiel, X-halogen, K-metal alkaliczny) poprzez redukcję soli borowodorkiem sodu lub poprzez wychwytywanie par metali na powierzchni sorbentów.

Modyfikacja powierzchni magnetycznych nanomateriałów może zostać wykonana poprzez tworzenie na powierzchni sorbentu warstwy miceli amfifilowych, osadzanie fizyczne lub chemiczne polimerów czy ligandów dwufunkcyjnych lub poprzez syntezę zol-żel warstwy krzemionki (rys.8)



Rysunek 8. Metody modyfikacji powierzchni nanomateriałów

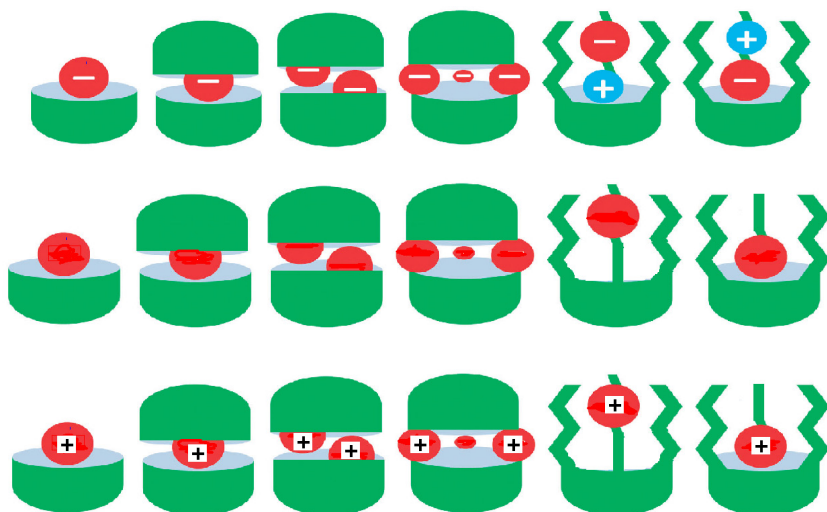
Proces transportu lub separacji funkcjonalnych magnetycznych nanomateriałów odbywa się pod wpływem pola magnetycznego za pomocą elektromagnesu lub za pomocą silnych neodymowych magnesów stałych (rys.9)



Rysunek 9. Mechanizm wiązania cukrów za pomocą magnetycznego nanomateriału

NANO- I MIRO KAPSUŁY [66-68]

Nano- i mikrokapsuły są to cząsteczki zdolne do wiązania w swoim wnętrzu innych cząsteczek. Kapsuły mogą być tworzone z pojedynczych molekuł lub z ich agregatów (rys.10). Układy takie znalazły zastosowanie do transportu jonów lub obojętnych cząsteczek.



Rysunek 10. Typy nano i mikrokapsul dla anionów, małych obojętnych cząsteczek oraz kationów.

MIKRO- I NANOANALITYKA

Nowymi trendami we współczesnej analityce są metody, w których wszystkie etapy analizy odbywają się w skali mikro lub nano. Micro Total Analysis Systems – μ TAS [69, 70] to metoda, w której automatycznie odbywają się wszystkie etapy analizy od transportu próbki, poprzez sączenie, rozcięcie lub zateżenie, charakterystyczne, specyficzne reakcje aż do separacji produktu i jego detekcji. Technologie μ TAS znalazły szersze zastosowanie niż tylko do celów analizy. Taki system jest kompletnym laboratorium o wielkości od kilku milimetrów do kilku centymetrów czyli wielkości chipa elektronicznego. Stąd nazwa tego typu laboratoriów lab-on-a-chip (LOCs).

W ostatnich latach właśnie to pojęcie zostało wprowadzone w analityce chemicznej, w miejsce początkowo stosowanego terminu μ TAS. Jeżeli dosłownie potraktować pojęcie „Lab-on-a-Chip”, oznacza to przeniesienie jednego lub wielu procesów laboratoryjnych w dół do poziomu nano lub mikro,

podczas gdy „ μ TAS” jest zbiorem wszystkich etapów procesów laboratoryjnych do wykonywania analiz chemicznych.

Ze względu na swoje niewielkie rozmiary, taki system może być umieszczony w pobliżu miejsca pobierania nano- lub mikro- wielkości próbek. Lab on the chip [71, 72] jest to urządzeniem, które łączy w sobie funkcje jednego lub kilku specjalistycznych laboratoriów na powierzchni milimetrów do kilku centymetrów kwadratowych. Ilość stosowanych tam roztworów koniecznych do wykonania analizy jest rzędu mikro- lub pikolitrow. Ważna zatem staje się kwestia transportu tak małych ilości płynów. Tym zagadnieniem zajmuje się technologia mikroprzepływów (mikrotransportu) *ang. microfluidics*. Microfluidics to proces związany z transportem płynów w kanałach o wymiarach od kilku do setek mikrometrów. Microfluidics [73, 74] dotyczy w skali nano procesów transportu roztworów z zastosowaniem pomp i zaworów lub czujników takich jak przepływomierze i wiskozymetry.

MIKROBIOANALITYKA [75-78]

Mikrobioanalitka jest to interdyscyplinarna dziedzina badań na pograniczu chemii, biologii i biochemii, medycyny i inżynierii materiałowej umożliwiająca tworzenie miniaturowych narzędzi i urządzeń oraz opracowywanie nowych metod i procedur, adekwatnych do operacji jednostkowych w mikroobjętościach.

NANOTECHNOLOGIA W PRODUKCJI ŻYWNOŚCI (ANG. FOOD NANOTECHNOLOGY)

W badaniach dotyczących zastosowania nanotechnologii w żywności wyróżniamy kilka głównych kierunków:

- nanomodyfikację nasion, polegającą na przekształceniu DNA nasion w sposób, który pozwoli uzyskiwać rośliny o zupełnie innych właściwościach, na przykład o innym kolorze, okresie wegetacji, plenności itp.. Nanotechnologia przeniesie genetyczną inżynierię na poziom atomowy. „*Zaniepokojona tymi planami grupa ETC (Action Group on Erosion, Technology and Concentration – Grupa Działania ds. Erozji, Technologii i Koncentracji) ostrzega w swoim doniosłym raporcie „Na farmie” [79], że w ukształtowanej przez nanotechnologię przyszłości „farma będzie wielkoobszarową fabryką, monitorowaną i zarządzaną przy pomocy laptopa, zaś żywność będzie wytwarzana z substancji-budulców dostarczających organizmowi odpowiednich substancji odżywczych” [80].*
- nanomodyfikacje nawozów oraz środków ochrony roślin, w tym przede wszystkim herbicydów i pestycydów. Wzrost roślin będzie

wspomagany poprzez punktowo dodawane nawozy, w ilości i jakości zapewniającej optymalne ich wykorzystanie przez roślinę. Ochrona przed chwastami i szkodnikami będzie dodatkowo wspierana przez nanokapsuły uwalniające środki ochrony roślin w odpowiednim czasie i ilości.

- wzmacnianie i modyfikacja żywności, poprzez tworzenie „inteligentnej” żywność
- „inteligentne” opakowania żywności i śledzenie procesów zachodzących w trakcie przechowywania żywności za pomocą mikroczujników sygnalizujących zmiany stężenia wybranych związków. Nanotechnologia w zasadniczy sposób wydłuży okres trwałości żywności. Dodawane do opakowań nansensory i aktywatory antymikrobów, będą zdolne wykryć proces psucia się żywności i uwolnić nanoantymikroby w celu wydłużenia czasu jej trwałości [81].

Nanotechnologia może zrewolucjonizować rolnictwo oraz produkcję żywności poprzez możliwości stosowania nowych technik w agrotechnice i otrzymywania nowych produktów żywnościowych.

Wykorzystanie nanotechnologii w rolnictwie zmieni sposób produkcji roślinnej, przetwarzania, pakowania, transportu i konsumpcji żywności.

Szacuje się, że w 2010 roku udział produktów żywnościowych opartych na nanotechnologii osiągnął wartość około 20 mld USD i będzie on systematycznie wzrastał.

LITERATURA

1. Nanonauki i nanotechnologie, Stan i perspektywy rozwoju, pod red. A. Mazurkiewicza, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, 2007
2. 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
3. The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan. Arlington, VA: National Science and Technology Council (NSTC), 2011
4. J. Paull, Food, Agriculture and Nanotechnology: Applying the Snow White Test to the Nano-Apple, BioFach 2011 Nuremberg, Germany, (16-19 February 2011)
5. European Nanotechnology Gateway, Nanotechnology in agriculture and food, nanoforum.org (May 2006)
6. Friends of the Earth, Australia, Europe and USA, Out of the laboratory

and on the our plates, March 2008

7. V. Ghormade, M. V. Deshpande, K. M. Paknikar, Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants, *Biotechnology advances*, 29, (2011), 792-803
8. W. Jordan, Nanotechnology and Pesticides: Pesticide Program Dialogue Committee, Office of Pesticide Programs, US EPA, (29 April 2010)
9. D. Malina, A. Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek, *Nanobiotechnologia - dziś i jutro*, *Chemik*, 65, (2011), 1027-1034
10. 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
11. S.D. Caruthers, S.A. Wickline, G.M. Lanza, Nanotechnological applications in medicine, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 18, (2007), 26-30
12. F. Patolsky, G. Zheng, C.M. Lieber, Nanowire sensors for medicine and life sciences, *Nanomedicine*, 1, (2006), 51-65
13. 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
14. 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)
15. L. Zimny, Definicje i podziały systemów rolniczych, Definitions and division of farming systems, *Acta Agrophys.* 10(2), 2007
16. G. Doruchowski, Postęp i nowe koncepcje w rolnictwie precyzyjnym, *Inżynieria Rolnicza* 9(107), (2008), 19-31
17. J. B. Jones Jr., Hydroponics: Its history and use in plant nutrition studies, *Journal of Plant Nutrition*, 5, (1982), 1-52
18. Controlled Environment Agriculture, http://www.cornellcea.com/handbook_home.htm (dostęp 20.12.2011)
19. T. Takakura, Sensor in controlled environment agriculture: measurement growth and development, *Acta-Horti.* Wageningen: International Society for Horticultural Science, 304 (1992), 99-102
20. European Parliament MEPs demand moratorium on foods using nanotechnology (2010), Nanoforum.org
21. M. Zourob, *Recognition Receptors in Biosensors*, Springer, New York, 2010
22. *Principles of Bacterial Detection: Biosensors, Recognition Receptors and Microsystems*, Ed. M. Zourob, S. Elwary, A. Turner, Springer Science+Business Media, LLC, 2008

23. M. Chaplin, Methods of immobilization; www.lsbu.ac.uk/biology/enztech/immmethod.html
24. V. Dugas, A. Elaissari, Y. Chevalier, Surface Sensitization Techniques and Recognition Receptors Immobilization on Biosensors and Microarrays Chapter 2, w, M. Zourob (ed.), Recognition Receptors in Biosensors, Springer Science+Business Media, LLC 2010
25. IUPAC Gold Book – chemiczna modyfikacji, goldbook.iupac.org/CT07135.html
26. P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, 62, (2004), 1005-1028
27. J. Kurczewska, G. Schroeder, Synthesis of silica chemically bonded with poly(ethylene oxide) 4-arm, amine-terminated for copper cation removal, *Water Environ. Res.*, 82, (2010), 2387-2392
28. U. Narkiewicz, I. Pelech, M. Podsiadły, M. Cegłowski, G. Schroeder, J. Kurczewska, Preparation and characterization of magnetic carbon nanomaterials bearing APTS-silica on their surface, *J. Mater. Sci.*, 45, (2010), 1100-1106
29. J. Kurczewska, B. Gierczyk, M. Cegłowski, G. Schroeder, Inorganic magnetic support for sodium cation scavenging, *Thin Solid Films*, 517, (2009), 6076-6080
30. J. Kurczewska, Immobilizowana krzemionka 89-101; w *Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii*, red. G. Schroedera, *Cursiva*, 2011
31. D. Lewandowski, B. Łęska, G. Schroeder, Etery glicydowe jako prekursorzy modyfikacji powierzchni, 101-131; w: *Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii*, red. G. Schroedera, *Cursiva*, 2011
32. P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, 19,(2004) 1005-1028
33. W. Yang, P. Thordarson, J.J. Gooding, S. P. Ringer, F. Breat, Carbon nanotubes for biological and biomedical applications, *Nanotechnology*, 18 (41), (2007), 412001
34. M. Cegłowski, G. Schroeder, Chemiczna funkcjonalizacja nanorurek węglowych, 63-89; w: *Chemiczna funkcjonalizacja powierzchni dla potrzeb nanotechnologii*, red. G. Schroedera, *Cursiva*, 2011
35. L. Andruzzi, B.Nickel, G. Schwake, J. O. Radler, K. E. Sohn, T. E. Mates, E. J. Kramer, Bio-selective surfaces by chemically amplified

- constructive Microlithography, *Surface Science*, 601, (2007), 4984-4992
36. A. Ron, G.H. Lee, L. Amar, S. Ghassemi, J. Hone, Adjacent Assembly of Self-Assembled Monolayers for the Construction of Selective Bio-Platforms, *Sensors and Actuators B: Chemical* (2010)
 37. J. D. Faull, P. J. Wissmann, V. K. Gupta, Ionic Interactions and Multilayer Structures on Self-Assembled Surfaces of Calix[4]resorcinarene, *Thin Solid Films*, 457, (2004), 292-300
 38. J. D. Faull, V. K. Gupta, Chemical Selectivity of Self-Assembled Surfaces of Calix[4]resorcinarene, *Thin Solid Films*, 440, (2003), 129-137
 39. J. D. Faull, V. K. Gupta, Impact of Host Structure on Guest-Host Recognition at Self-Assembled Surfaces of Tetrathiol and Tetrasulfide Derivatives of Calix[4]resorcinarene, *Langmuir*, 18, (2002), 6584-6592
 40. J. D. Faull, V. K. Gupta, Selective Guest-Host Association on Self-Assembled Monolayers of Calix[4]resorcinarene, *Langmuir*, 17, (2001), 1470-1476
 41. N. R. Lakshmi, S. Swaminathan, R. Udaykumar, U. M. Krishnan, RDevelopment of a liposomal nanodelivery system for nevirapine, *Journal of Biomedical Science*, doi:10.1186/1423-0127-17-57, 2010
 42. A. Gilert, M. Machluf, Nano to micro delivery systems: targeting angiogenesis in brain tumors, *Journal of Angiogenesis Research*, doi: 10.1186/2040-2384-2-20, 2010
 43. Fan Liu, Li-Xiong Wen, Zhu-Zhu Li, Wen Yu, Hai-Yan Sun, Jian-Feng Chen, Porous hollow silica nanoparticles as controlled delivery system for water-soluble pesticide, *Materials Research Bulletin*, 41, (2006), 2268-2275
 44. H. Zhang, D. Wang, R. Butler, N. L. Campbell, J. Long, B. Tan, D. J. Duncalf, A. J. Foster, A. Hopkinson, D. Taylor, D. Angus, A. I. Cooper, S. P. Rannard, Formation and enhanced biocidal activity of water-dispersable organic nanoparticles, *Nature Nanotechnology* 3, (2008), 506-511
 45. <http://www.biomemsrc.org/biomems/>
 46. S. S. Saliterman, *Fundamentals of BioMEMS and Medical Microdevices*, SPIE Press, 2006
 47. W. Wang, *Bio-MEMS: technologies and applications*, CRC/Taylor & Francis, 2007
 48. G. A. Urban, *BioMEMS*, Springer, 2006

49. J. C. Tuberquia, N. Nizamidin, R. R. Harl, J. Albert, J. Hunter, B. R. Rogers, G. K. Jennings, pH- and Photo-Switched Release of Guest Molecules from Mesoporous Silica Supports, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, (2009), 6833-6843.
50. E. Aznar, C. Coll, M. D. Marcos, R. Martínez-Manez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, J. Cano, E. Ruiz, Communication, Controlled Delivery Using Oligonucleotide-Capped Mesoporous Silica Nanoparticles, *Chem. Eur. J.*, 15, (2009), 6877-6888.
51. Y. Xu, Z. Wu, L. Zhang, H. Lu, P. Yang, P. A. Webley, D. Zhao, Highly Specific Enrichment of Glycopeptides Using Boronic Acid-Functionalized Mesoporous Silica, *Anal. Chem.*, 81, (2009), 503-508
52. K. C-F. Leung, C-P. Chak, C-M. Lo, W-Y Wong, S. Xuan, C. H. K. Cheng, pH-controllable supramolecular systems, *An Asian Journal*, 4, (2009), 364-381
53. A. Bernardos, E. Aznar, C. Coll, R. Martínez-Manez, J. M. Barat, M. D. Marcos, F. Sancenón, A. Benito, J. Soto, Controlled release of vitamin B2 using mesoporous materials functionalized with amine-bearing gate-like scaffoldings, *J. Control. Release.*, 131, (2008), 181-189.
54. C. Coll, R. Casasús, E. Aznar, M. D. Marcos, R. Martínez-Mañez, F. Sancenón, J. Soto, P. Amorós, Nanoscopic hybrid systems with a polarity-controlled gate-like scaffolding for the colorimetric signalling of long-chain carboxylates, *Chem. Commun.*, (2007), 1957-1959
55. I. Šafařík, M. Šafaříková, *Magnetic Nanoparticles and Bioscience*, *Monatsh. Chem.*, 133, (2002), 737-759
56. D.L. Leslie-Pelecky, *Magnetic Properties of Nanostructured Materials*, *Chem. Mater.* 8, (1996), 1770-1783
57. Z.R. Stephen, F.M. Kievit, M. Zhang, *Magnetic nanoparticles for medical MR imaging*, *Mater. Today*, 14, (2011), 330-338
58. Y. Tai, L. Wang, G. Yan, J. Gao, H. Yu, L. Zhang, *Recent research progress on the preparation and application of magnetic nanospheres*, *Polym. Int.*, 60, (2011), 976-994
59. T. Hyeon, *Chemical synthesis of magnetic nanoparticles*, *Chem. Commun.*, 927-934 (2003)
60. D. Kami, S. Takeda, Y. Itakura, S. Gojo, M. Watanabe, M. Toyota, *Application of Magnetic Nanoparticles to Gene Delivery*, *Int. J. Mol. Sci.* 12, (2011), 3705-3722
61. T.D. Schladt, K. Schneider, H. Schild, W. Tremel, *Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment*, *Dalton Trans.*, 40, (2011), 6315-6343

62. A.J. Cole, V.C. Yang, A.E. David, Cancer theranostics: the rise of targeted magnetic nanoparticles, *Trends Biotechnol.*, 29 (7), (2011), 323-332
63. W.J. Stark, Nanoparticles in Biological Systems, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, (2011), 1242-1258
64. S. Prijic, G. Sersa, Magnetic nanoparticles as targeted delivery systems in oncology, *Radiol. Oncol.*, 45, (2011), 1-16
65. J. Chomoucka, J. Drbohlavova, D. Huska, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek, Magnetic nanoparticles and targeted drug delivering, *Pharmacological Research*, 62, (2010), 144-149
66. M.N.V.R. Kumar, Nano and Microparticles as Controlled Drug Delivery Devices, *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* 3, (2000), 234-258
67. M. Arunachalam, P.Ghosh, Anion induced capsular self-assemblies, *Chem. Comm.*, 47, (2011), 8477-8492
68. G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, Supramolecular chemistry in water, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 46, (2007), 2366-2393
69. A. van den Berg, T.S.J. Lammerink, Micro Total Analysis Systems: Microfluidic Aspects, Integration Concept and Applications MESA Research Institute, University of Twente, <http://doc.utwente.nl/15593/2/Berg97micro.pdf>
70. K. K. Jain, The role of nanobiotechnology in drug discovery, *Drug Discov. Today.*, 10, (2005), 1435-42
71. K.E. Herold, A. Rasooly, *Lab-on-a-Chip Technology: Biomolecular Separation and Analysis.*, Caister Academic Press (2009)
72. Y. H. Ghallab, W. Badawy *Lab-on-a-chip: Techniques, Circuits, and Biomedical Applications*, Artech House (2010)
73. S. Neethirajan, I. Kobayashi, M. Nakajima, D. Wu, S. Nandagopal, F. Lin, *Microfluidics for food, agriculture and biosystems industries*, *Lab Chip*, 11, (2011), 1574-1586
74. *Microfluidics Technology*, <http://www.bccresearch.com/report/SMC036B.html>
75. Z. Brzózka, W. Wróblewski *Sensory chemiczne*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1999
76. *Miniaturyzacja w analityce*, pod red. Z. Brzózka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2005
77. *Mikrobioanalitka*, pod red. Z. Brzózka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2009
78. A. Sałek, *Nanotechnologia – zastosowanie w przemyśle spożywcym; cz.1. Trendy nanotechnologii w białej biotechnologii, cz. 2. Mikro*

- i nanodiagnostyka w biotechnologii, Instytional Bio-Consulting, Germany
79. Down on the Farm; www.etcgroup.org
 80. Nanotechnologia w żywności - nowe zagrożenie, tłum. J. Florczykowski, <http://prawda2.info/viewtopic.php?t=7146>; G. Miller, Cle-on Food Organic, 4, (2007), <http://nano.foe.org.au/node/198>.; G. Miller, R. Senjena , Out of the Laboratory and on to our Plater: Nanotechnology in Food and Agriculture, <http://nano.foe.org.au/node/226>. <http://nano.foe.org.au/node/233>
 81. A. Brzucha, Szybkie metody identyfikacji mikroorganizmów w żywności, *Medycyna Wet.*, 63, (2007) 773-777



ISBN 978-83-62108-14-5