

doc. dr hab. inż. Mieczysław A. Gostomczyk
dr inż. Józef Kuropka
mgr inż. Michał Domański

Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
Politechniki Wrocławskiej

OCZYSZCZANIE GAZÓW ODLOTOWYCH POWSTAJĄCYCH PRZY PRODUKCJI SUPERFOSFATU

Przedstawiono badania absorpcji alkalicznej związków fluoru emitowanych do atmosfery przy produkcji superfosfatu. Badania te przeprowadzono w kolumnie rurkowej na kilku rodzajach wypełnień. Stwierdzono, że najlepsze sprawności oczyszczania związków fluoru uzyskuje się, stosując jako wypełnienie pierścienie Białeckiego i pierścienie I-15M.

Wzrost zapotrzebowania na produkty żywnościowe wiąże się ze zwiększonym zużyciem nawozów sztucznych, m.in. nawozów fosforowych. Rozwój produkcji nawozów fosforowych jest więc niezbędną koniecznością, a z drugiej strony — tenże rozwój produkcji pociąga za sobą wzrastające wciąż zanieczyszczenie powietrza związkami fluoru, głównie fluorowodorem i czterofluorkiem krzemu.

Stężenie związków fluoru, w gazach procesowych, dochodzi do 50 g HF/m³. Usuwanie tych

zanieczyszczeń prowadzi się najczęściej dwustopniowo (komora natryskowa i wieża zraszana bez wypełnienia) w roztworze kwasu fluorokrzemowego. Stężenie związków fluoru w gazach po oczyszczeniu waha się jeszcze w przedziale od 0,1 do 1 g HF/m³ (w zależności od sprawności systemu). Emisja gazów o podanym stężeniu (ze względu na silne toksyczne działanie związków fluoru) powoduje więc znaczne zachwianie stanu równowagi biologicznej naturalnego środowiska wokół zakładów produkujących nawozy fosforowe.

Ograniczenie emisji związków fluoru możliwe jest przez poprawę sprawności absorpcji w urządzeniach istniejących lub przez stosowanie trzeciego stopnia oczyszczania gazów.

Z metod zmierzających do usuwania związków fluoru z gazów odlotowych zakładów nawozów fosforowych na uwagę zasługuje metoda opatentowana przez Wolfroma [1, 2]. Polega ona na dwustopniowej absorpcji w wodnym roztworze kwasu sześciofluorokrzemowego. Proces ten przebiega w dwóch kolejnych absorberach z półkami szczelinowymi. W pierwszym stopniu do zraszania stosuje się zawiesinę zawierającą 25% wagowych H_2SiF_6 . W kolumnie stanowiącej pierwszy stopień instalacji oczyszczającej, pochłonięciu ulega 97% SiF_4 zawartego w gazach. W drugim stopniu absorpcji do pochłaniania stosuje się zawiesinę zawierającą 4% wagowych H_2SiF_6 . Przedstawiona przez Wolfroma metoda pozwala oczyścić gazy odlotowe ze związków fluoru ze sprawnością równą 99%. Jedynym problemem jest korozyjność aparatury, co stwarza bardzo poważne trudności eksploatacyjne.

O stopniu oczyszczania gazów ze związków fluoru oraz o niezawodności pracy instalacji oczyszczającej decyduje m.in. wybór odpowiedniego aparatu i medium absorpcyjnego. Proces oczyszczania komplikuje jednak wydzielająca się na całej drodze (od komory reakcyjnej do komina) krzemionka, powstająca w wyniku rozkładu czterofluorku krzemu zgodnie z reakcją: $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HF} + \text{SiO}_2$. Ogranicza to znacznie możliwości wyboru absorbera.

Uwzględniając powyższe w badaniach, przeprowadzonych w Inst. Inż. Ochr. Środow. Pol. Wrocławskiej do oczyszczania gazów ze związków fluoru, zastosowano absorpcję w roztworach alkalicznych, które są mniej agresywne i nie wymagają specjalnych zabezpieczeń antykorozyjnych. Badania te przeprowadzono w kolumnach rurkowych [3], które charakteryzują się wysoką sprawnością, dużą przepustowością fazy ciekłej i gazowej oraz dużą powierzchnią wymiany masy.

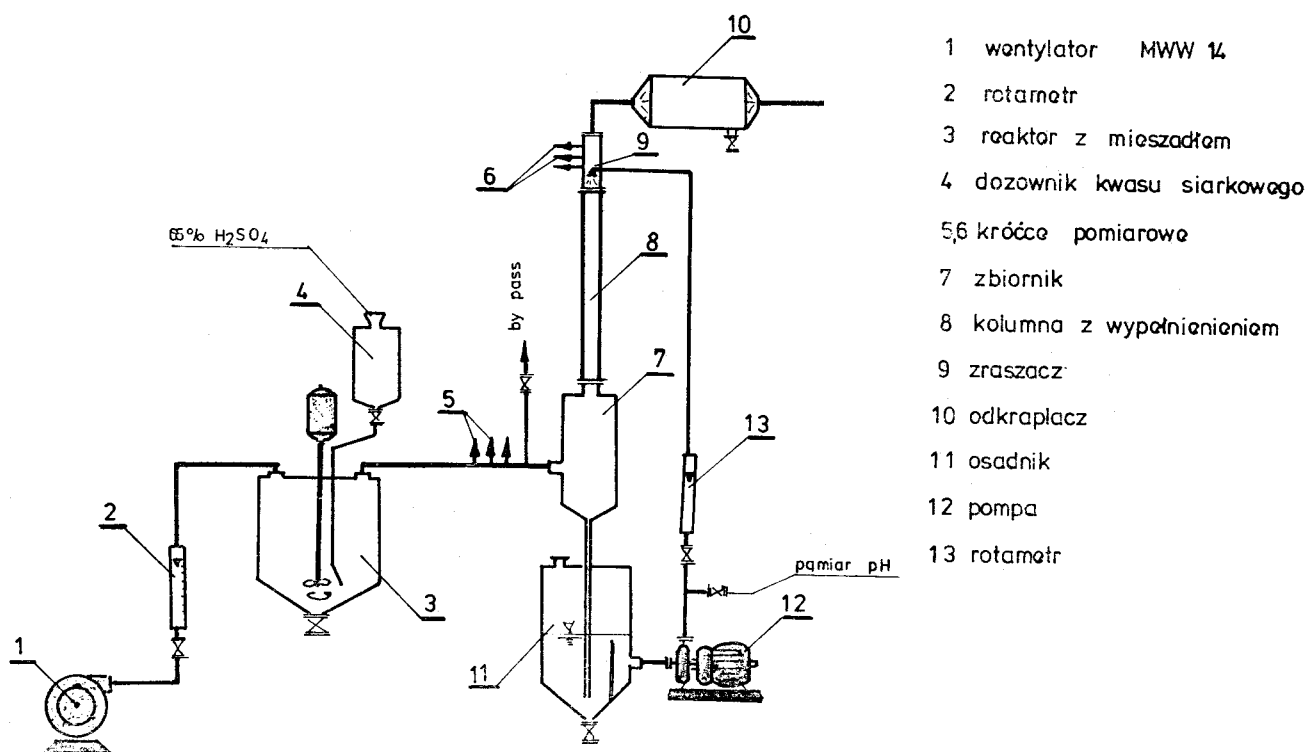
Badania prowadzono w kolumnie z wypełnieniem o wysokości 1 m, przy następujących parametrach:

stężenie $\text{HF} + \text{SiF}_4$ (w przeliczeniu na HF)
= 0,5 g HF/Nm^3
stężenie roztworu absorpcyjnego (NaOH , NH_4OH) = 0,2; 0,5; 1 mol/ dm^3
gęstość zraszania = 10; 20; 40 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$
prędkość przepływu gazu = 0,5; 1 m/s
temp. gazu = 293, 313 K
średnica kolumny = 0,05 m

Przebadano następujące rodzaje wypełnień:

pierścienie Białeckiego $50 \times 50 \times 0,8$ (metalowe)
pierścienie Białeckiego $50 \times 50 \times 0,8$ (polietylenowe)
pierścienie I-15M $50 \times 50 \times 1,5$ (polistyrenowe) [4].
wypełnienie siatkowe ϕ 50 (polietylenowe)
wypełnienie kuliste ϕ 18 (polietylenowe)
wypełnienie przemienne ϕ 50 (polietylenowe)

Wentylator 1 przez przepustnicę tłoczył powietrze do instalacji. Natężenie przepływu wskazywał rotametr 2. Odpowiednie stężenie $\text{HF} + \text{SiF}_4$ w powietrzu uzyskiwano przez rozkład aparytu 65% kwasem siarkowym, dozowanym



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej do badań porównawczych wypełnień

ze zbiornika 4 do reaktora 3. Taki sposób wytwarzania gazowych związków fluoru zapewniał warunki zbliżone do występujących przy produkcji nawozów fosforowych.

Odpowiednie stężenie uzyskiwano przez zmianę szybkości mieszania i dozowania kwasu siarkowego. Temperaturę gazów regulowano przez stosowanie nagrzewnicy na wlocie powietrza do wentylatora. Pomiary temperatury, stężenia i ciśnienia wykonywano przez króćce pomiarowe 5 i 6. Gaz przepływał przez zbiornik 7, kolumnę z wypełnieniem 8, zraszacz 9 i odkraplacz 10. Roztwór sorpcyjny spływał ze zbiornika 7 do osadnika 11. Po sklarowaniu cieczy w osadniku, przepływała ona przelewem do króćca ssącego pompy 12 i przez rotametr 13 do zraszacza 9. Reaktor i dozownik wykonano ze stali kwasoodpornej. Zbiornik, osadnik i odkraplacz z winiduru.

Przeprowadzone badania porównawcze absorpcji związków fluoru w kolumnie rurkowej, na kilku rodzajach wypełnień wykazały, że najlepsze wyniki uzyskuje się na pierścieniach Białeckiego $50 \times 50 \times 0,8$ (metal) oraz na pierścieniach I-15M. Uzyskano zadowalające wyniki sprawności absorpcji przy natężeniu przepływu gazu 3,6 i 7,2 m³/h. Wzrost gęstości zraszania z 10,2 do 40,7 m³/m²h zwiększał sprawność absorpcji z 78,7 do 97,3% dla pierścieni Białeckiego oraz z 72,4 do 95,6% dla pierścieni I-15M. Sprawność malała nieznacznie od 0,3 do 1,0% ze wzrostem temp. gazów z 293 do 313 K. Uzyskiwano od 2,0 do 3,5% lepsze wyniki przy absorpcji w roztworze NaOH, aniżeli w roztworze NH₄OH. W zakresie stężeń od 0,2

do 1 mol nie stwierdzono wyraźnej zależności sprawności absorpcji od stężenia, co pozwala na zastosowanie cyrkulacji roztworu sorpcyjnego (1 mol NaOH) aż do całkowitego przereagowania. Opory przepływu wzrastały wraz ze wzrostem gęstości zraszania i natężenia przepływu gazów w zakresie od 25 do 118 Pa — dla pierścieni Białeckiego i od 3,6 do 18,3 Pa — dla pierścieni I-15 M. Pierścienie Białeckiego w minimalnym stopniu zatrzymywały wydzielającą się w czasie sorpcji krzemionkę, natomiast w czasie stosowania pierścieni I-15 M nie zaobserwowano osadów krzemionki na wypełnieniu. Pozostałe rodzaje wypełnień nie nadają się do oczyszczania gazów z SiF₄, ze względu na tworzenie się złogów krzemionki oraz bardzo duże opory przepływu (ponad 1500 Pa).

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że kolumny rurkowe z wypełnieniem (metalowe pierścienie Białeckiego i pierścienie I-15 M) mogą być z powodzeniem zastosowane do oczyszczania gazów odlotowych zawierających czterofluorek krzemu.

LITERATURA

1. W. WOLFROM i in.: NRD, Pat. nr 83754, (1971)
2. W. WOLFROM i in.: PRL, Pat. nr 74692, (1975)
3. S. FILIP i in.: PRL, Pat. nr 86393, (1976).
4. M.A. GOSTOMCZYK i in.: Wzór użyt. nr W-57581, (1977):