

USUWANIE ZWIĄZKÓW FLUORU Z GAZÓW ODLOTOWYCH W ZAKŁADACH NAWOZÓW FOSFOROWYCH

Przedstawiono wyniki badań absorpcji związków fluoru z gazów odlotowych w zakładach nawozów fosforowych w skruberze, zraszany roztworem wodorotlenku sodowego. Opracowano technologię i bilans materiałowy oczyszczania gazów z zakładu produkującego superfosfat, w ilości 800 Mg/dobę.

W procesie produkcji nawozów fosforowych powstaje znaczna ilość gazów, będących mieszaniną fluorowodoru i czterofluorku krzemu. Ze względu na dużą toksyczność tych gazów stanowią one poważne zagrożenie dla środowiska. Usuwanie tych zanieczyszczeń prowadzi się najczęściej dwustopniowo (komora Kestnera i wieża zraszana bez wypełnienia) w wodzie lub w roztworze kwasu fluorokrzemowego. Pełne ich usunięcie z odlotowych gazów przemysłowych napotyka jednak na szereg trudności. Wynika to głównie z braku wysokosprawnych urządzeń oczyszczających oraz dużych kłopotów eksploatacyjnych, jakie stwarza korozyjność aparatury oraz wydzielająca się krzemionka.

Wysokosprawnymi aparatami wymiany masy są kolumny z półkami sitowymi [1, 2]. Kolumny z półkami sitowymi lub szczelinowymi są jednak bardzo wrażliwe na zanieczyszczenia i szybko się zatykają wydzielającą się krzemionką, co utrudnia ich stosowanie w skali przemysłowej. Stąd Cholin [2] przeprowadził badania absorpcji związków fluoru w kolumnie z półką sitową, w której zastosował urządzenie do ciągłego przemywania półki od dołu, celem zapobiegnięcia osadzaniu się krzemionki w otworach półki. Przy prędkości gazu 1,8 m/s i stężeniu początkowym związków fluoru 2,3 g/m³, autor uzyskał 95% sprawności absorpcji. Jako roztwór absorpcyjny stosował wodny roztwór kwasu sześciofluorokrzemowego. Prowadzone były również badania absorpcji gazów fluorowych z produkcji superfosfatu w absorberze z wypełnieniem kratowym [4]. Obserwowano jednak stopniowe zatykanie się wypełnienia krzemionką. Zjawisko to nie zachodzi w kolumnach z wypełnieniem ruchomym [5, 6] i w kolumnach rurkowych [7]. Wyniki badań Adamca [5] w kolumnie jednostopniowej i Jurczak [6] w kolumnie dwustopniowej, z wypełnieniem ruchomym potwierdziły celowość stosowania tego rodzaju kolumn do absorpcji gazowych związków fluoru po produkcji superfosfatu. Prowadzone natomiast przez autorów [7] porównawcze badania absorpcji alkalicznej związków fluoru w kolumnie rurkowej, na kilku rodzajach wypełnień wykazały, że pierścienie Białeckiego i pierścienie I-15M mogą być z powo-

dzeniem zastosowane do oczyszczania gazów, zawierających czterofluorek krzemu.

Dobór metody oczyszczania odlotowych gazów przemysłowych jest jednak uzależniony od parametrów oczyszczanego gazu i możliwości utylizacji produktów sorpcji. W przypadku występowania dwóch konkurencyjnych urządzeń, o wyborze powinien decydować koszt oczyszczania 1 m³ gazu, przy czym należy brać pod uwagę nie tylko wydatki związane z absorpcją ale również koszt operacji towarzyszących.

Część doświadczalna

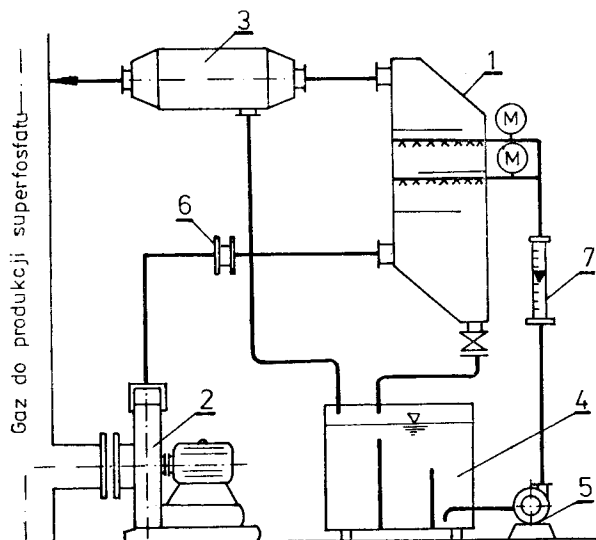
W badaniach, prezentowanych w niniejszym artykule, do oczyszczania gazów ze związków fluoru zastosowano absorpcję w roztworach alkalicznych, które są mniej agresywne i nie wymagają specjalnych zabezpieczeń antykorozyjnych. Badania te przeprowadzono w zakładzie produkującym superfosfat metodą komory ciągłej o założonej zdolności produkcyjnej, wynoszącej 800 Mg superfosfatu na dobę. Przy tej produkcji z zawartości w surowcu fluoru (średnio 3,66%) odzyskuje się w formie kwasu fluorokrzemowego około 0,5%. Reszta fluoru jest nie wykorzystywana i znajduje się w produkcie końcowym w ilości 3,12% oraz emitowana jest do atmosfery w formie zorganizowanej, w ilości 108 kg F⁻/dobę (0,023%) i niezorganizowanej w ilości 63,5 kg F⁻/dobę (0,015%). Ograniczenie emisji związków fluoru możliwe jest przez poprawę sprawności absorpcji w urządzeniach istniejących w zakładzie lub przez stosowanie trzeciego stopnia oczyszczania gazów. W badaniach zdecydowano się na próbę zastosowania takiego urządzenia, które mogłoby być przydatne nie tylko w procesie oczyszczania gazów odlotowych (trzeci stopień absorpcji), ale także w całym układzie produkcyjnym kwasu fluorokrzemowego. Wybrano skruber zraszany o krzyżowym przepływie faz [8, 9], który cechuje się łatwą i niezawodną eksploatacją w układach trójfazowych, a także wysoką skutecznością usuwania pyłów i gazów kwaśnych.

Charakterystykę skrubera przedstawiono w tabeli 1, natomiast schemat instalacji doświadczalnej pokazano na rys. 1.

CHARAKTERYSTYKA SKRUBERA

Tabela 1

Parametr	Jednostka	Wartość
Przekrój poprzeczny skrubera	m	0,57×0,18
Długość półki	m	0,5
Przekrój poprzeczny przestrzeni międzypółkowej	m	0,18×0,12
Szerokość szczeliny	m	0,07
Ilość półek		2
Maksymalne natężenie przepływu gazu	m ³ /h	300
Prędkość gazu liczona na pusty przekrój skrubera	m/s	0,7
Ilość dysz zraszających		12



Rys. 1 Schemat instalacji doświadczalnej:

1 — skruber, 2 — wentylator, 3 — odkraplacz, 4 — zbiornik, 5 — pompa wirowa, 6 — kryza pomiarowa, 7 — rotametr, M — punkty manometrycznego pomiaru ciśnienia

Gazy odlotowe, z produkcji superfosfatu były tłoczone do skrubera 1 wentylatorem 2. Oczyszczone powietrze kierowano do atmosfery przez odkraplacz 3. Ciecz absorpcyjną ze zbiornika 4 tłoczono pompą wirową 5 i rozpylano w skruberze wirowymi dyszami kątowymi o średnicy 0,003 m. Pomiar objętościowego natężenia przepływu gazów prowadzono kryzą mierniczą 6. Objętościowe natężenie przepływu cieczy mierzono rotametrem 7. Ciśnienie cieczy mierzono manometrem w punkcie M, umieszczonym przed dyszami zraszającymi. Stężenie związków fluoru w gazie, przed i po skruberze oznaczono na jonometrze z selektywną elektrodą fluorkową firmy Orion. Niezależnie od tych oznaczeń, proces absorpcji bilansowano na podstawie analizy roztworu sorpcyjnego na zawartość jonów fluorkowych.

Badania prowadzono przy następujących parametrach:

natężenie przepływu gazu	50—300 m ³ /h
prędkość przepływu gazu w przestrzeni międzypółkowej	0,64—3,86 m/s
gęstość zraszania	46,3—185,2 m ³ /m ² h
stężenie HF+SiF ₄ w gazie	0,103—0,197 g HF/Nm ³

temperatura gazu

303 K

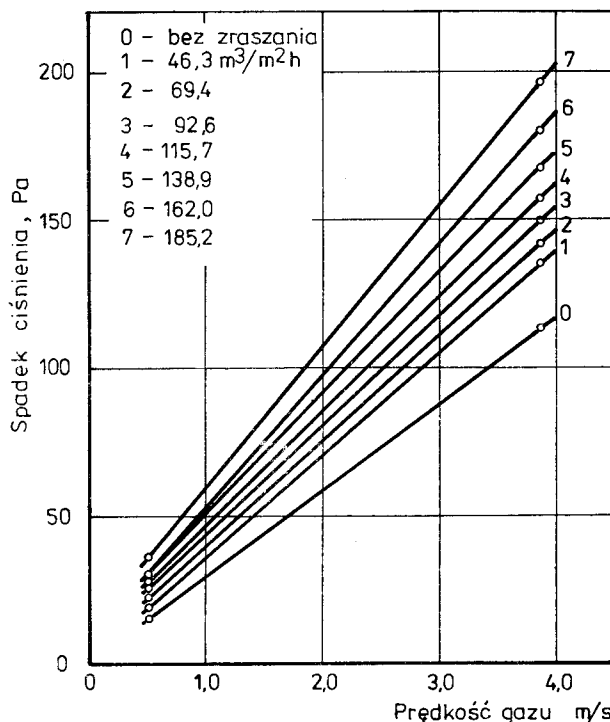
stężenie roztworu sorpcyjnego

1 mol NaOH/dm³

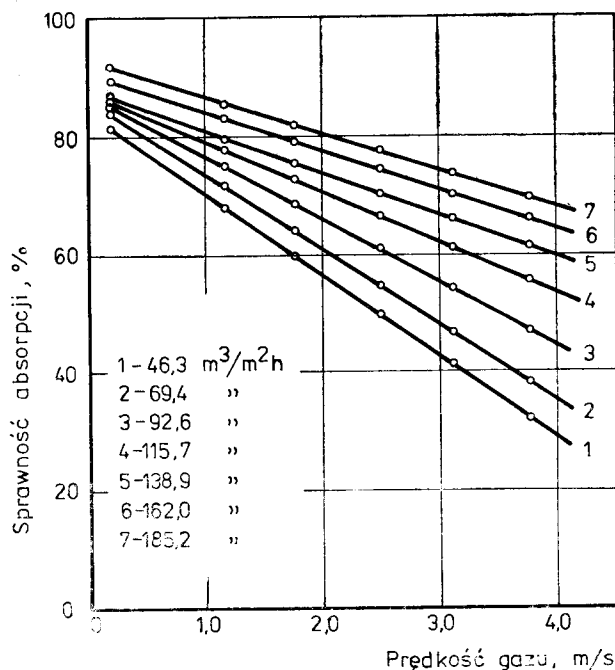
objętość roztworu sorpcyjnego

20 dm³.

Wyniki badań spadku ciśnienia w modelowym skruberze, w zależności od prędkości gazu i gęstości zraszania przedstawiono na rys. 2, natomiast zależność sprawności absorpcji HF i SiF₄, od prędkości gazu i gęstości zraszania pokazano na rys. 3.



Rys. 2 Zależność spadku ciśnienia w skruberze od prędkości gazu i gęstości zraszania

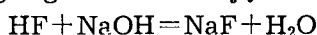
Rys. 3 Zależność sprawności absorpcji HF+SiF₄ od prędkości gazu i gęstości zraszania

Doświadczenia przeprowadzone na modelowym skruberze zraszającym, o krzyżowym przepływie faz wykazały, że proces oczyszczania gazów odlotowych po produkcji superfosfatu można prowadzić z zadowalającą skutecznością przy niskich oporach przepływu.

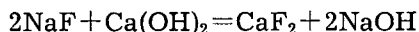
Analiza zależności, przedstawionych na rys. 3 wykazuje, że przy odpowiednio wysokim natężeniu zraszania równym $162 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ (niezbędnym w procesie ze względu na konieczność zmywania, wytrącającej się krzemionki zgodnie z reakcją: $\text{SiF}_4 + 4\text{NaOH} = \text{SiO}_2 + 4\text{NaF} + 2\text{H}_2\text{O}$), uzyskuje się sprawność absorpcji w przedziale od 65 do 84%, przy odpowiednich prędkościach gazu 3,86 do 0,64 m/s. Czas kontaktu gazu, dla podanych wyżej warunków wynosi 1,78 do 0,3 sekundy, co oznacza, że przy wydłużeniu drogi gazu istnieje realna możliwość uzyskania skuteczności oczyszczania gazów odlotowych powyżej 90%. Potwierdzenie tej tezy uzyskano przy zwiększeniu liczby pól w skruberze do 4. W czasie doświadczeń eksploatacja skrubera nie nastręczała kłopotów ruchowych. Krzemionka była zmywana ze ścianek skrubera przy gęstościach zraszania powyżej $60 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Podsumowanie

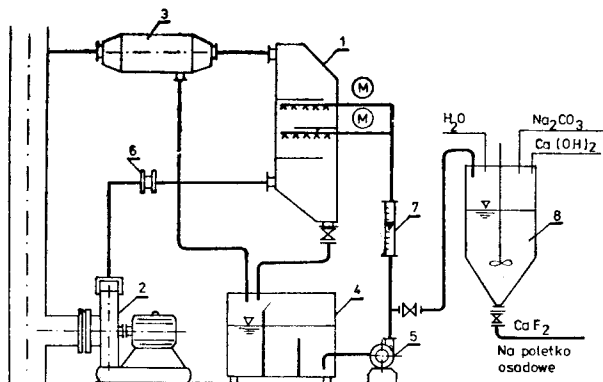
W Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej opracowano technologię oczyszczania gazów odlotowych, emitowanych przez zakłady nawozów fosforowych. Proces absorpcji związków fluoru zachodzi w skruberze zraszającym w roztworze wodorotlenku sodowego zgodnie z reakcją:



Regenerację roztworu posorpcyjnego prowadzi się wg równania:



Instalacja oczyszczająca (rys. 4), projektowana dla istniejącego zakładu, o zdolności produkcyjnej 800 Mg superfosfatu na dobę została usytuowana pomiędzy wentylatorem 1 i kominem 4.



Rys. 4 Schemat instalacji do usuwania związków fluoru po produkcji superfosfatu: 1 — skrubier, 2 — wentylator, 3 — odkraplacz, 4 — zbiornik, 5 — pompa wirowa, 6 — kryza pomiarowa, 7 — rotametr, 8 — reaktor, M — punkty manometrycznego pomiaru ciśnienia

Gazy odlotowe po produkcji superfosfatu o natężeniu $30000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ podawane są wentylatorem 1 do dolnej części skrubiera 2, gdzie spotykają się w przeciwnym kierunku z roztworem sorpcyjnym, rozpylanym przez dysze zraszające. Oczyszczone w skruberze 2 gazy płyną następnie przez odkraplacz 3, zmywany ciągle lub okresowo wodą (usuwanie SiO_2) i emitowane są przez komin 4 do atmosfery. Roztwór sorpcyjny ($1 \text{ mol NaOH}/\text{dm}^3$) cyrkuluje w obiegu zamkniętym osadnika 5 przez pompę 6, dysze skrubiera 2 do osadnika 5. Stężenie NaOH w miarę trwania procesu spada do $0,2 \text{ mol NaOH}/\text{dm}^3$, przy czym w roztworze znajduje się odpowiednia ilość NaF . Regeneracja roztworu przebiega z wydajnością 95%. Pompa 7 zasysa część roztworu z osadnika 5 i przetłacza do reaktora 8, gdzie traktuje się go stechiometrycznie w stosunku do zawartości fluoru, ilością wodorotlenku wapniowego. Proces regeneracji, przy intensywnym mieszaniu kończy się po pół godzinie i po godzinnej sedimentacji przetłacza się zregenerowany i sklarowany roztwór z reaktora 8 pompą 7 do osadnika 5. W związku z niewysokim stężeniem NaF w roztworze, wydzielona w reaktorze 8 ilość CaF_2 jest niewielka, dlatego korzystniej jest nie usuwać szlamu CaF_2 z reaktora 8 po jednej szarży, lecz zbierać osad z kilku szarż a następnie przemyc wodą, przetłoczyć popłuczyny do osadnika 7, a szlam CaF_2 (zawierający 70% wody) przetransportować na poletko osadowe. Wydzielającą się w procesie i osiadającą na dnie osadnika 5 krzemionkę (okresowo w czasie postoju zakładu), usuwa się lub oczyszcza, wykorzystując do płukania reaktor 8. Oczyszczona krzemionka charakteryzuje się bardzo dobrymi własnościami adsorpcyjnymi i stanowi cenny produkt na rynku.

Tabela 2

BILANS MATERIAŁOWY PROCESU OCZYSZCZANIA GAZÓW ODLOTOWYCH ZE ZWIĄZKÓW FLUORU Z ZAKŁADU PRODUKUJĄCEGO SUPERFOSFAT

Parametr	Jednostka	Wartość
Produkcja dobową superfosfatu	Mg	800
Zużycie fosforytu	Mg/dobę	472
Zawartość fluoru w surowcu	Mg/dobę	17,275
Zawartość fluoru w produkcie	Mg/dobę	14,720
Produkcja dobową H_2SiF_6 (100%)	kg	3680,0
(w przeliczeniu na F^-)	kg	2365,7
Emisja całkowita fluoru	kg/dobę	171,5
Emisja zorganizowana fluoru (komin)	kg/dobę	108,0
(w przeliczeniu na HF)	kg/dobę	113,7
Emisja niezorganizowana fluoru (nieuszczelnności)	kg/dobę	63,5
Natężenie przepływu gazów	Nm^3/h	30000,0
Stężenie średnie HF w gazie	kg/Nm^3	$1,58 \cdot 10^{-4}$
Sprawność absorpcji	%	90
Ilość usuniętego fluoru z gazu	kg/dobę	97,2
Emisja fluoru po instalacji	kg/dobę	10,8
Zużycie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (100%)	kg/dobę	189,3
Ilość odpadowego CaF_2	kg/dobę	199,5
Ilość szlamu CaF_2 (70% uwodn.)	kg/dobę	665,0
Ilość krzemionki (zał. że 80%)	kg/dobę	61,4
F^- jest w formie SiF_4		
Ilość Na_2CO_3 do uzupełnienia strat jonów sodowych	kg/dobę	5,3

Straty jonu sodowego w układzie absorpcja — regeneracja — są niewysokie i nie przekraczają 20 kg NaOH na Mg CaF₂. Uzupełnienie tych strat następuje przez okresowe rozpuszczenie węglanu sodowego (tańszy, łatwiejszy transport i magazynowanie) w reaktorze 8 i przetłoczenie pompą 7 do układu absorpcyjnego. Bilans materiałowy procesu oczyszczania gazów odlotowych ze związków fluoru, z zakładu produkującego superfosfat w ilości 800 Mg/dobę przedstawiono w tabeli 2.

Wnioski

W wyniku zastosowania przedstawionej technologii oczyszczania gazów odlotowych ze związków fluoru można zmniejszyć emisję szkodliwych substancji do 10,8 kg F⁻/dobę, poprawia-

jąc tym samym równowagę biologiczną naturalnego środowiska wokół zakładów produkujących nawozy fosforowe.

LITERATURA

1. A. ERGA: Tielskr. Kjemi, Metalurgii, 1973, 5(20), 215—219.
2. W. KÖLLING: PRL, Pat. nr 79832, 1975.
3. B. CHOLIN: Chim. Tiechnol. 1975, 5, 32—36.
4. St. KROCZAK: Ochrona Powietrza. 1973, 6, 187.
5. J. ADAMIEC i in.: Przem. Chem. 1975, 54 (3), 187—189.
6. D. JURCZAK i in.: Mat. konf. II Symp. RWPG n. t. „Oczyszczanie gazów odlotowych ze związków fluoru i chloru”. Szczecin 1977, s. 36—45.
7. M. A. GOSTOMCZYK i in.: Inf. Dolnośl. PZITS „Ochrona Środowiska”. 1980, t. V, nr 346, s. 36—39.
8. M. GŁOMBA i in.: PRL, Pat. nr 103217.
9. W. JÓZEWICZ: Badanie parametrów absorpcji SO₂ w skrubierze o krzyżowym przepływie faz. W-w 1980 (praca doktorska).