

JÓZEF MARKOWSKI

BADANIA NAD UNIESZKODLIWIENIEM SOLI ODPADOWYCH POWSTAJĄCYCH PODCZAS ODSIARCZANIA GAZU KOKSOWNICZEGO

1. Wstęp

W procesie odsiarczania gazu koksowniczego metodą Thyloxa w roztworach odpadowych znajdują się znaczne ilości tiosiarczuanu i rodanku sodu, stężenie tych soli dochodzi do 25%. Z uwagi na znaczne zasolenie jak i ochronę środowiska naturalnego odprowadzenie tego roztworu z innymi ściekami do odbiorników wodnych jest niewłaściwe. Z tego względu prowadzone były różne próby wykorzystania lub unieszkodliwienia tych roztworów. W latach 1972–1973 opracowano metodę unieszkodliwienia soli odpadowych na drodze biochemicznej [1].

Badania wykazały, że proces ten jest możliwy pod warunkiem ok. 60-krotnego rozcieńczenia wodą danego roztworu odpadowego, co niestety pociągnąć musi zwiększenie samej objętości instalacji do biochemicznego oczyszczania i z tego powodu proces ten jest bardzo kosztowny.

Następnie wykonano próby spalania soli odpadowych w atmosferze tlenowej i powietrza [2], uzyskały one wyższość od procesu unieszkodliwienia tych soli na drodze biochemicznej. Wykonane badania wykazały, że proces spalania soli odpadowych z odsiarczania gazu koksowniczego jest możliwy, ale wymaga to dalszego zagospodarowania powstających soli Na_2SO_3 i Na_2SO_4 .

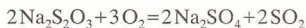
Jak wynika z przedstawionych badań [1, 2] nie udało się znaleźć ekonomicznej metody unieszkodliwienia soli odpadowych pochodzących z odsiarczania gazu koksowniczego.

Zagadnienie to jest dość ważne ze względu na ochronę środowiska. Przedstawione względy stwarzały potrzebę podjęcia odpowiednich doświadczeń, których celem byłoby stwierdzenie, czy istnieje możliwość unieszkodliwienia soli odpadowych zawierających tiosiarczany i rodanek sodu na drodze niszczenia ich poprzez spalanie.

2. Część doświadczalna

Próby unieszkodliwiania tiosiarczanu i rodanku sodu zawartych w ściekach koksowniczych na drodze niszczenia ich poprzez spalanie w piecu muflowym.

Według danych literaturowych [3] proces spalania soli odpadowych przebiega w sposób następujący:



Jak wynika z równań reakcji powstają: siarczan sodu, dwutlenek siarki, dwutlenek węgla i azot.

Kierując się tymi danymi wykonano odpowiednie próby w skali laboratoryjnej, przy czym do doświadczeń tych pobrano roztwór odpadowy po drugim stopniu neutralizacji powstający podczas odsiarczania gazu koksowniczego w Koksowni Huty Częstochowa.

Pobrany roztwór do doświadczeń był koloru ciemno-brązowego i posiadał gęstość w temperaturze 20°C 1,22 g/cm³.

Skład tego roztworu był następujący:

Na ₂ S ₂ O ₃	_____	136,8 g/dm ³
NaCNS	_____	194,6 g/dm ³
Na ₂ SO ₄	_____	15,4 g/dm ³
Na ₂ CO ₃	_____	0,98 g/dm ³
As	_____	0,55 g/dm ³
Fe	_____	0,25 g/dm ³

Do badań pobrano 100 cm³ roztworu odpadowego, który poddano odparowaniu w suszarce elektrycznej w celu całkowitego usunięcia wody i otrzymania suchego osadu.

W wyniku wykonanych doświadczeń stwierdzono, że masa suchego osadu po odparowaniu wody wynosiła 36,24 g. Ponieważ do odparowania pobrano 100 cm³ roztworu roboczego o gęstości 1,22 g/cm³, czyli 100 cm³ × 1,22 g/cm³ = 122 g wody. Następnie dokonano analizy składu osadu po odparowaniu wody i w wyniku wykonanych analiz stwierdzono, że ilość tiosiarczanu sodu i rodanku sodu w 100 cm³ badanego roztworu nie uległy zmianie na skutek odparowania wody i wynoszą odpowiednio: 13,68 g/100 cm³ roztworu i 19,46 g/100 cm³ roztworu.

W następnej kolejności wykonano doświadczenia nad spalaniem danego osadu w składzie podanym powyżej w piecu muflowym. W tym celu odważono 5 g badanego osadu w tyglu porcelanowym i umieszczono go w

piecu muflowym. Spalanie danego prowadzono w temperaturze od 150°C do 550°C. Czas ogrzewania zmieniano co 30 minut dla danej próbki.

Pierwsze badania wykonano w temperaturze 150°C i stwierdzono, że ubytek masy następował dopiero po 90 minutach. Natomiast po 180 minutach nie stwierdzono dalszego ubytku masy ogrzewanego osadu. W tym celu wykonano odpowiednie analizy i stwierdzono, że po czasie 90 minutach tiosiarczan sodu rozkłada się w 23%, a po czasie 120 minutach w 32%. Wykonując dalsze ogrzewanie w temperaturze 150°C, ale w czasie 150, 180 i 240 minut, nie stwierdzono dalszego ubytku masy tiosiarczanu sodu. W wyniku wykonanych doświadczeń stwierdzono, że rodanek sodu w temperaturze 150°C i w czasie 30 minut nie ulega rozkładowi.

Następne badania wykonano w temperaturze 250°C. Czas ogrzewania zmieniano co 30 minut. W wyniku wykonanych doświadczeń stwierdzono, że w warunkach podanych powyżej następuje tylko ubytek masy tiosiarczanu sodu, natomiast rodanek sodu w tych warunkach nie ulega zmianie. Wykonane odpowiednie analizy wykazały, że w temperaturze 250°C po czasie 30 minutach tiosiarczan sodu rozkłada się w 56%, a po 60 minutach w 66%; po tym czasie i w podanej już wcześniej temperaturze nie stwierdzono dalszego rozkładu tiosiarczanu sodu. Ponieważ w danych warunkach ogrzewania badanego osadu w piecu muflowym nie uzyskano zadowalających wyników rozkładu tiosiarczanu sodu, dlatego nie badano produktów rozkładu tiosiarczanu i rodanku sodu.

Zadowalające wyniki rozkładu tiosiarczanu i rodanku sodu uzyskano w temperaturze 450°C i w czasie 90 minut.

W tych warunkach, biorąc do rozkładu 100 cm³ badanego roztworu o składzie podanym wcześniej uzyskano następujące wyniki: tiosiarczan sodu rozłożył się w 100%, a rodanek sodu – 94,60%. Po przeprowadzeniu rozkładu 100 cm³ badanego roztworu w warunkach podanych powyżej uzyskano następujący skład soli.

Wyniki rozkładu soli odpadowych podaje tablica 1.

Skład soli odpadowych po spaleniu w temperaturze 450°C.

Lp.	Nazwa produktu	Ilość g	%
1.	Na ₂ S ₂ O ₃	0,30	0,97
2.	NaCNS	0,45	1,46
3.	Na ₂ SO ₄	30,20	97,57
4.	razem	30,95	100

Tablica 1.

Dokonując odpowiednich przeliczeń można stwierdzić, że rozkładając poprzez spalanie 100 cm³ badanego roztworu o składzie uprzednio podanym i w temperaturze 450°C uzyskujemy następujące ilości siarki:

13,68 g Na ₂ S ₂ O ₃	co odpowiada	5,9 g siarki
19,48 g NaCNS	„	7,7 g „
1,54 g Na ₂ SO ₄	„	0,3 g „
razem		13,90 g siarki

Po rozkładzie badanego roztworu uzyskano następujące ilości siarki

0,30 g Na ₂ S ₂ O ₃	co odpowiada	0,012 g siarki
0,45 g NaCNS	„	0,18 g „
30,30 g Na ₂ SO ₄	„	6,81 g „
razem		7,002 g siarki

ponieważ przed rozkładem było 13,90 g siarki, a po rozkładzie uzyskano 7,00 g siarki, co stanowi 50%, więc brak było siarki:

13,90 - 7,00 = 6,90 g siarki, co stanowi 50%.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że ta ilość siarki przechodzi do atmosfery głównie w postaci SO₂.

3. Wnioski

Na podstawie wykonanych badań i odpowiednich przeliczeń stwierdzono, że w temperaturze 450°C zawarty w 100 cm³ badanego roztworu tiosiarczany sodu rozkłada się w 100%, a rodanek sodu w 94,60%.

W tych jednak warunkach wydzielą się do atmosfery ok 50%, siarki głównie w postaci SO₂, co ze względu na ochronę środowiska nie może być stosowane. Metoda ta wydaje się pod względem ekonomicznym najbardziej korzystna pod warunkiem, że wydzielające się tlenki siarki zostaną unieszkodliwione względnie wykorzystane do produkcji kwasu siarkowego.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Grudzień, E. Zabiegaj, A. Weliszek: Biochemiczne oczyszczanie wód ściekowych z odsiarczania gazu koksowniczego, IChPW, Zabrze 1974.
- [2] J. Grudzień, E. Zabiegaj, A. Weliszek: Prace nad unieszkodliwianiem soli odpadowych poprzez spalanie, IChPW, Zabrze 1974.
- [3] W.W. Jewlew: Soobszczenie Giprokksa, Metallurgizdat wyd. XVII, Charkow 1956.

JÓZEF MARKOWSKI

**RESEARCH ON THE METHOD OF MAKING HARMLESS WASTE SALTS FORMED
DURING COKE DESULPHURIZATION****SUMMARY**

In the present work an attempt was made to make harmless sodium thiosulphate and sodium thiocyanate as waste salts from coke desulphurization. It was confirmed that satisfactory results of decomposition of waste salts were obtained at the temperature 450°C and in the time of 90 minutes.

Under these conditions the 100% decomposition of sodium thiosulphate and the 94,6% decomposition of sodium thiocyanate were observed.