

Az őrölt hulladék-kalcium-karbonát szuszpenzió, mint kéndioxid lekötő

The Milled Residual Calcium Carbonate Suspension as Sulphur Dioxide Capture Agent

SZÉP AI. Sándor¹, HARJA Maria²

¹EMTE- Sapiientia, Csíkszereda, Piata Libertatii, Nr.1, alszep@ch.tuiasi.ro,

²Iasi-i „Gh. Asachi” Műszaki Egyetem, Vegyészmérnöki kar,
Bdul Mangeron 71, 700050 Iasi, email: mivanciu@ch.tuiasi.ro

ABSTRACT

Using the wet and dry milling method we are obtained a reactive suspension of residual calcium carbonate from NPK industry. The experimental results shows, that the obtained suspension has similar buffering capacity like limestone and chemically pure calcium carbonate. Also we are demonstrated that the sulfur dioxide capturing capacity of this suspension is comparable with the limestone and pure calcium carbonate suspension. The enhancement factor values calculated using the Hatta modulus ($E=1,75$) approach the measured ones ($E= 1,67...2,07$).

Keywords: residual calcium carbonate, suspension, buffering capacity, absorption, sulfur dioxide, enhancing factor.

1. BEVEZETÉS

A nedves kéntelenítést, többek között, kis szemcseméretű, nagy reaktivitású kalcium-karbonátokkal vagy oltott mész szuszpenzióval végzik [1-3]. Ahhoz, hogy minél hatékonyabb legyen a kéndioxid megkötése, szükséges, nem csak a nagy karbonát tartalom, hanem a minél kisebb szemcseméret is. Természetesen, a szuszpenzió stabilitása is egy fontos technológiai feltétel. Ez utóbbi a különböző adalékkal vagy a szemcseméret csökkentéssel érhető el.

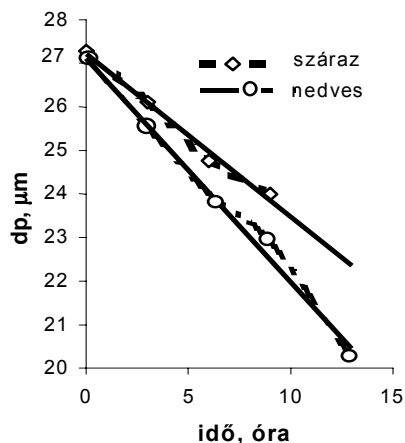
Mint a korábbi kísérletek is bizonyították [4-8], az őrölt mészke helyettesíthető különböző technológiai folyamatból kikerült kalcium karbonáttal. Ezeknek a kristály és kémiai összetétele hasonló a természetes kalcium karbonatéval [9], igaz, hogy a hulladék mindig magával hordja a technológiai háttérrel, vagyis szemcsemérete és kémiai összetétele attól a folyamattól függ, melyből kikerült.

A száraz és a nedves őrlést alkalmazva, nagy szilárd anyagtartalmú hulladékörletet állítottunk elő, amelyet úgy összetétel, mint kéndioxid megkötő képesség szempontjából jellemeztünk.

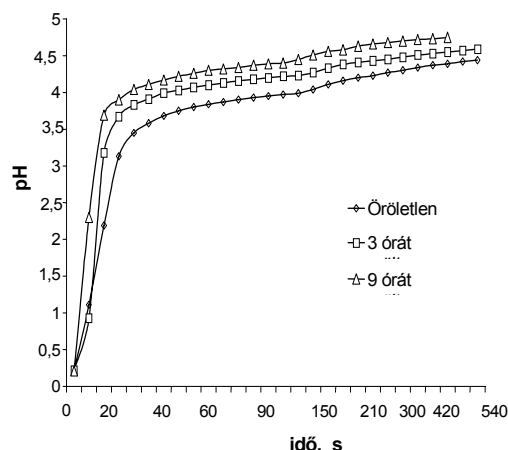
2. A SZUSZPENZIÓ ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SZEMCSEMÉRET MEGHATÁROZÁSA

A kutatáshoz műtrágyaipari kalcium karbonát hulladékot alkalmaztunk. Az őrlést két féle laboratóriumi malommal végeztük, éspedig, porcelán golyósmalommal és nemesacél kalapácsmalommal. A kalapácsmalommal csak szárazőrlést, a golyósmalommal úgy száraz, mint nedves őrlést végeztünk. Mindegyik őrlésnél a golyósmalom töltet mennyisége állandó volt (szilárd anyag / golyó arány=0,48 és szilárd anyag / víz arányt =0,53), csak az őrlési idő változott. Az őrlés hatékonyságát a szemcseméret változással jellemeztük.

A termék szemcseméret összetételének meghatározására a nedves ülepedésen alapuló módszert alkalmaztuk. Ehhez, egy módosított Gelempkamp GB típusú, 250 mm magas, 220 mL térfogatú oszloppal rendelkező, ülepedési sebességet mérő mérleget alkalmaztunk, ahol a torzió alapuló 10 mg-os mérleget két tizedes pontosságú digitális mérleggel helyettesítettük. A mérési görbék segítségével meghatároztuk a szemcseméret összetételt és ebből az átlagos szemcseméretet. Mint, ahogy az 1. ábra is mutatja, ahogy várható is volt, a nedves őrlés hatékonyabb, hisz a szemcseösszetétel időbeni változása túlszárnyalja a száraz őrléssel keletkező populációt.



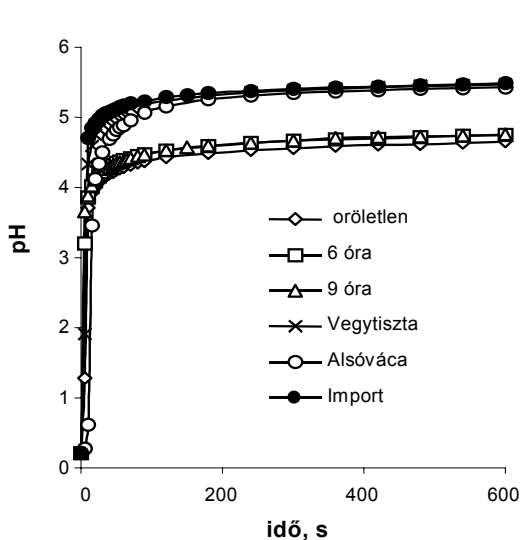
1. ábra
A szemcseméret változása az őrlési idő függvényében



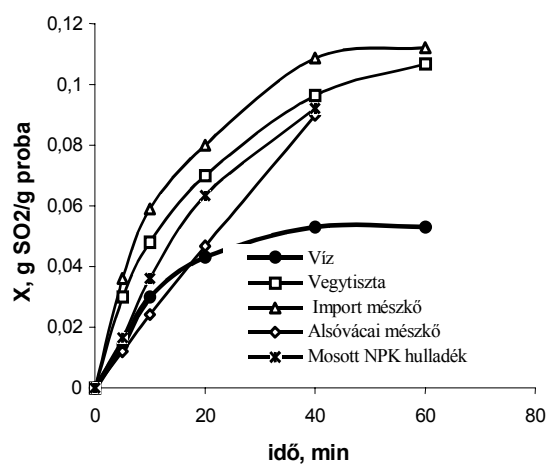
2. ábra
A szárazon őrlött hulladék semlegesítési kapacitásának a változása az őrlési idő függvényében

3. A SZUSZPENZIÓ REAKTIVITÁSÁNAK MEGHATÁROZÁSA

A karbonát szuszpenziók reaktivitásának jellemzésére a *semlegesítési kapacitásmérést* [8], alkalmaztuk. Ezt egy egyszerű, konduktométerrel, pH méterrel és mágneses keverővel felszerelt üst reaktorban végeztük, sósav oldat alkalmazásával. Kétféle kísérletet végeztünk, egyik esetben a szuszpenziót adagoltuk a savra, a másikon, a savat adagoltuk a szuszpenzióra. Mindkét esetben nagy gázfejlődésre számítva, kis sav koncentrációval dolgoztunk, 0,1378 M és 0,2756 M. Amint a 2. ábrán látható, a száraz őrléssel kapott szuszpenzió semlegesítési kapacitása nő az őrlési idővel. A kezdeti sebesség értéke a legnagyobb a 9 órát őrlött hulladék esetén. A nedves őrléssel keletkezett szuszpenziók megtartják a száraz őrléssel kapottak viselkedését, de, mint a 3. ábrán is látható, az őrlemények reaktivitása, a kereskedelmi karbonátok semlegesítési kapacitása alatt marad.



3. ábra
A nedves-őrlési hulladék és a kereskedelmi mészkövek semlegesítési kapacitása



4. ábra
A karbonát befolyása a kéndioxid abszorpcióra: 17 mm v.o., 295 K, 10 g/100 g

4. A SZUSZPENZIÓ KÉNDIOXID MEGKÖTŐ KÉPESSÉGE

A szuszpenziók kéndioxid megkötő képességét vizsgálva, nem csak a kemoszorpció sebességét követjük, hanem a különböző stádiumban lévő szilárd anyag összetételét is figyelemmel kísértük. Míg a kéndioxid megkötő képességet a módosított LEWIS reaktorban végeztük, a kezdeti, az abszorpció utáni és a szűrletből kikristályosodott szilárd anyag állapotát a DIGILAB FTS 2000 Spectrofotométerrel mértük. A hulladékból nyert szuszpenzió kivül bemértük a különböző eredetű kalcium karbonátok – alsóvácai mészkő, import mészkő és vegytiszta karbonát- kéndioxid lekötő képességét (lásd a 4. ábrát). Minden paraméterhatás bemérésakor először elvégeztük a megfelelő RO (fordított ozmózissal kapott) vízbe való abszorpciós kísérletet is. A kéndioxid lekötő képesség meghatározására, különböző örlési idő után nyert (0-13 óra), különböző hőmérsékletű (298-313 K) és töménységű (5, 10, 15, 20 g/100 g) szuszpenzióval dolgoztunk, alacsony túlnyomáson (5-17 mm H₂O), állandó keverési számmal (200 ford/min).

Az örlési idő pozitív befolyással van a kéndioxid lekötési kapacitásra, nem úgy, mint a hőmérséklet, melynek növekedésével a kéndioxid koncentráció csökken. Ellenben, a túlnyomás és a szuszpenzió koncentráció növekedés is pozitív hatással van a kéndioxid abszorpciójára. Már az 5 g/100 mL víz koncentrációjú szuszpenzió esetén is az elnyelt kéndioxid mennyiség duplája a vízben abszorbeálódottak. Ahogy nő a szuszpenzió szilárdanyag tartalma, úgy nő az elnyelt kéndioxid koncentráció is. Ami a *szilárd komponens minőségét* illeti, a kísérletek bebizonyították, hogy ez nem függ, a léptéktől, a szuszpenzió koncentrációtól, a hőmérséklettől, túlnyomástól, mindig, mint a hulladék, mint a karbonátok esetén a megszabott időben bemért szilárd anyag, ugyanazokat a spektrumokat mutatja. Összehasonlítva a kapott spektrumokat, a potenciális kapható kristályok spektrumaival (gondolunk itt a kalcium szulfitra, kalcium szulfát dihidrátumra), akkor azt tapasztaljuk, hogy míg a kemoszorpció után szulfit és karbonát keverékkel állunk szembe, addig az oldatból kikristályosodott anyag kalcium szulfát.

Ismert, hogy a reakcióval járó abszorpciós folyamatok esetén, a reakció-hatását az u.n relativ aktiválási tényezővel fejezik ki [10]:
$$E^* = \frac{N'_A}{N_A} = \frac{k_L \cdot \Delta C}{k_L^0 \cdot \Delta C} = \frac{k_L}{k_L^0} \quad (1)$$

ahol: N'_A , N_A - a reakció jelenlétében, illetve annak hiányában abszorbeált komponens, mol/m²s, k_L , k_L^0 - a reakció jelenlétében és annak hiányában mért anyagátadási tényező, m/s, ΔC - az abszorpciós folyamat hajtóereje, mol/L

Mint, ahogy az 1. táblázat is tükrözi, a számított relativ aktiválási tényező a hulladék kalcium karbonát esetén mutatott legkisebb értéket, de az örlés bevezetésével ez növelhető.

Az relativ aktiválási tényező értéke különböző fajtájú karbonátok esetén.

1. táblázat

Karbonátfajta	Import mészkő	Alsóvácai mészkő	Vegytiszta mészkő	Hulladék	13 órát örlt hulladék
Az aktiválási tényező értéke	2,11	1,87	2,01	1,67	2,07

Alkalmazva Whitmann illetve Dankwerts által javasolt, a rendszer tulajdonságait figyelembe vevő módszereket [10], kiszámítottuk a karbonát szuszpenzió által kifejtett relativ aktiválási tényező értékét. A számított értékek (1,57 és 1,75) elég jól megközelítik a mérésekre alapozottakat, melyek a karbonát hulladék esetén 1,67 és 2,07 között mozogtak.

ÖSSZEFOGLALÁS

A hulladék kalcium karbonát szemcsemérete bár különbözik a kereskedelmi kalcium-karbonátoktól, azonos kristály és hasonló vegyi összetétele lehetővé teszi a környezet védelmi technológiák mészkő helyettesítő adalékaként való felhasználásra. Ami a szemcseméret csökkentését illeti, a kísérletek bebizonyították, hogy száraz, de főleg nedves örléssel a kezdeti hátrányát könnyen ki lehet küszöbölni, oly annyira, hogy a golyósmalomban nedvesen örlt hulladék, megközelíti a vegytiszta kalcium karbonát szemcseeloszlását. Ami a reaktivitást illeti, a kísérletek azt bizonyítják, hogy az örlt hulladék semlegesítő kapacitása nagyobb, mint sok örlt mészkőé, s nem marad sokkal a vegytiszta kalcium karbonát alatt. Kéndioxid megkötő képessége szempontjából, az örléssel előállított hulladék épp oly nagy aktiválási tényezőt biztosít, mint a vegytiszta, vagy a nagyon kis szemcseméretű mészkő.

IRODALOM

- [1] Reményi, K., *Az energetikai fejlesztés fő irányai*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2004.
- [2] *** Flue Gas *Desulfurization Systems*, ASME INTERNATIONAL 2002 (www.asme.org).
- [3] Szép, Al., Varul, *Tehnologie și utilizări*, Ed. Cerami, Iași, 2005.
- [4] Szép, Al, Barbu, C.H, Burlacu, A., Mihăilă, Gh. Cercetări privind folosirea carbonatului de calciu precipitat pentru desulfurarea gazelor, *Rev. Chim. (București)*, 2000, 1, p.60-65.
- [5] Szép, Al, Burlacu, A., Mihăilă, Gh. Barbu, C.H., Cercetări privind folosirea carbonatului de calciu precipitat pentru desulfurarea gazelor II. Influența factorilor cinetici, *Rev. Chim. (București)*, 2000, 3, p.158-163.
- [6] Szép, Al. , Barbu, C.H., Mihăilă, Gh., Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gases by Capture on Precipitate Calcium Carbonate. I. Mechanism of the Process, *Anal. St. Univ. A.I. Cuza Iași*, Tom. VI,s. Ch., 1998, p.177-184.
- [7] Barbu, C.H., Szép, Al., Mihăilă, Gh., Removal of Sulfur Dioxide from Flue Gases by Capture on Precipitate Calcium Carbonate. II. Sulfation Model, *Anal. Șt. Univ. A.I. Cuza Iași*, Tom. VII,s. Ch., 1999, p.157-170.
- [8] Szép Al., Mihaila Gh., Studiul cinetic al dizolvării carbonatului de calciu precipitat în soluții de dioxid de sulf, *Rev. Chim (București)*, 2005, 8, p.768-773.
- [9] Szép Al., Mihăilă Gh., Harja Maria, Characterization of Waste Calcium Carbonate Slurry Prepared by Milling, *Anal. Șt. Univ. A.I. Cuza Iași*, Tom XIV, Seria Ch., 2006, p.99-106.
- [10] Bogza G., Muntean O., *Reactoare Chimice*, vol. II, Editura Tehnică, București, 2001.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A szerzők köszönettel tartoznak a CNCSIS –nek az 558 téma keretében nyújtott anyagi támogatásért.