

ZPŮSOB PŘÍPRAVY ANHYDRITOVÉHO POJIVA Z PRODUKTŮ ODSÍŘENÍ SPALNÝCH PLYNŮ

FRANTIŠEK ŠKVÁRA, SVATOPLUK SCHÄTZ

Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT
166 28 Praha 6, Suchbátarova 5

Došlo 15. 10. 1976

Při odstraňování exhalací SO_2 ze spalných plynů vznikají pevné sekundární odpady, které jsou obtížně využitelné. Při odsířování vápenými metodami vzniká jako hlavní pevný produkt CaSO_3 . Pálením CaSO_3 ve vzduchové atmosféře lze jej převést na CaSO_4 anhydrit II. Na základě studia produktů oxidace byly stanoveny optimální podmínky pro proces pálení CaSO_3 , a to: CaSO_3 o velikosti částic 4–20 μm páli při teplotě 600–650 °C po dobu 15 min. ve vrstvě max. 3 mm. Vzniklý anhydrit za těchto podmínek obsahuje minimum CaS a je použitelný jako pojivo s dobrými technologickými vlastnostmi.

ÚVOD

Likvidace exhalací SO_2 představuje v dnešní době naléhavý problém, neboť SO_2 ve vyšších koncentracích v ovzduší ničí životní prostředí. Pro zachycování SO_2 ze spalných plynů (zejména ze spalování uhlí nebo těžkých olejů) byla navržena a také realizována (zatím pouze v zahraničí) řada metod. Jsou to metody, při nichž je SO_2 zachycován $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1]–[3], Na_2CO_3 [4], NaHSO_3 [5] aj. Při použití těchto metod vzniká značné množství pevných látek nebo roztoků, např. siřičitany ve směsi se sírany alkalických kovů a kovů alkalických zemin, síra aj. Tyto produkty jsou jen v některých případech dále zužitkovány, jinak představují sekundární těžko využitelné odpady. Zužitkování produktů odsíření v pevné formě nebo ve formě roztoků se provádí často oxidací na sírany, z nichž jen síran vápenatý je využitelný jako stavební pojivo. Využití takto získaného síranu vápenatého (sádrovce) není jednoduchou záležitostí [6], [7], neboť je nutné provádět další operace tak, aby vznikla α - nebo β -sádra vhodná jako stavební pojivo. Negativním faktorem je zejména malý rozměr výchozích krystalků sádrovce a jeho znečištění. Další množství využití CaSO_3 (popř. ve směsi se síranem) je přímá výroba α -sádry v autoklávu [8], i když produkt může obsahovat ještě zbytky siřičitanu vápenatého [9].

Pro využití CaSO_3 , který je hlavním produktem při vápených metodách, se naskýtá možnost využití na stavební pojivo, a to přímou oxidací za sucha na CaSO_4 — anhydrit II. Využití CaSO_3 přímou oxidací na anhydrit je možné jen tehdy, bude-li pojivo splňovat požadavky kladené na něj např. normou DIN 4208 a nebude obsahovat další produkty, jako je CaS . Z tohoto CaS přítomného v pojivu by se mohl uvolňovat časem sirovodík a negativně ovlivňovat vlastnosti pojiva. CaS vzniká zahříváním CaSO_3 při teplotách 600–650 °C disproporcionační reakcí [10], [11] spolu s CaSO_4 . Při této teplotě existuje CaSO_4 pouze ve formě anhydritu II. Při vyšších teplotách, nad 800 °C, dochází k řadě složitých reakcí, jejichž produktem jsou směsi obsahující CaO , CaSO_3 , CaSO_4 , CaS a S [11].

V této práci byla věnována pozornost možnosti nalezení vyhovujícího anhydritového pojiva přímou oxidací CaSO_3 . K tomu bylo nutno nalézt údaje o chování CaSO_3 při zahřívání v oxidační atmosféře, nalézt podmínky pro oxidaci na síran při minimálním obsahu CaS a připravit anhydritové pojivo a ověřit jeho některé technologické vlastnosti.

EXPERIMENTY A JEJICH INTERPRETACE

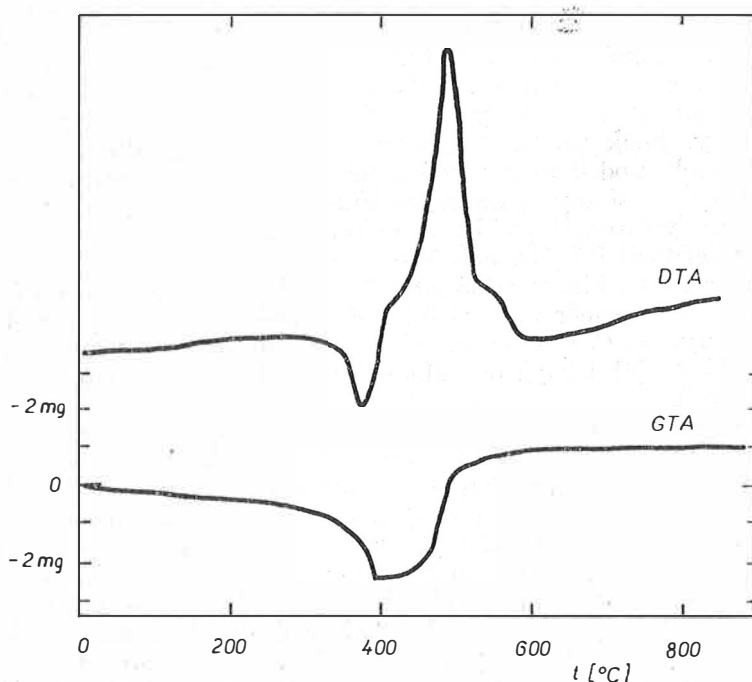
Pro experimentální práce byl připraven CaSO_3 dvojím způsobem:

a) Jemný CaSO_3 (dále jen CaSO_3 jm), který byl připraven srážením 25% roztoků CaCl_2 a Na_2SO_3 . Vzniklá sraženina byla promyta vodou a etylalkoholem a vysušena volně na vzduchu.

b) Hrubozrnný CaSO_3 (dále jen CaSO_3 hb), který byl připraven postupem podle Förstra a Kubela [10] probubláváním SO_2 suspenzí CaCO_3 .

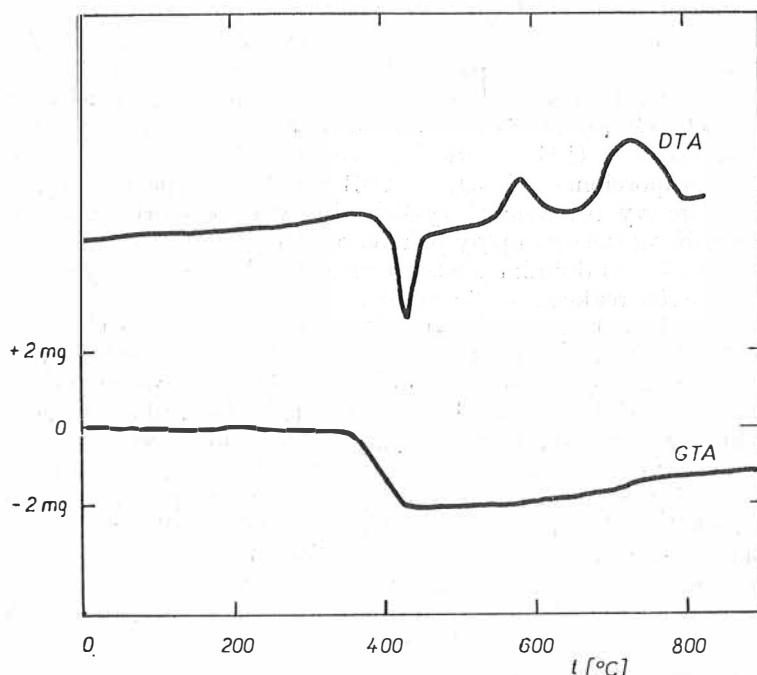
Připravený CaSO_3 jm měl velikost částic 4–20 μm , CaSO_3 hb měl velikost částic 70–140 μm . Jodometrickou analýzou bylo zjištěno, že oba připravené siřičitany obsahují více než 98 % CaSO_3 . CaSO_3 jm se svým charakterem částic blíží částicím CaSO_3 , které vznikají při odsiřovacím procesu, jak plyne srovnáním s údaji, které uvádí Atsukawa [1].

Oba připravené CaSO_3 byly studovány při zahřívání ve vzduchové atmosféře metodami termické analýzy (pro DTA použit přístroj Netsch a pro VTA



Obr. 1. Křivky diferenciální a váhové termické analýzy pro CaSO_3 jemný (velikost částic 4–20 μm), rychlost ohřevu 10,0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, vzduchová atmosféra.

mikrováhy Sartorius), kdy byly sledovány reakce pouze do 800 °C. Průběh DTA a GTA křivek je zřejmý z obr. 1 a 2. Z výsledků termické analýzy vyplývá, že u obou siřičitanů dochází při teplotě v rozmezí 360—420 °C k dehydrataci. Z těchto výsledků a výsledků chemické analýzy plyne, že CaSO_3



Obr. 2. Křivky diferenční a váhové termické analýzy pro CaSO_3 hrubozrnný (velikost částic 70—140 μm), rychlost ohřevu 10,0 C/min, vzduchová atmosféra.

je půlhydrát, jak také našli Mathews a McIntosh [13], nikoli dihydrát, jak uvádí např. Bichowsky [12] a Říhánek [8]. Pro proces dehydratace bylo možno provést kvantitativní vyhodnocení kinetiky reakce metodou [14], kdy byl nalezen [9] jako nejpravděpodobnější mechanismus reakce náhodná nukleace s aktivační energií 33 kcal pro CaSO_3 jm a 41 kcal pro CaSO_3 hb. Průběh křivek termické analýzy se při zahřívání mezi teplotami 420—800 °C pro jm a hb CaSO_3 liší. Pro CaSO_3 jm byl nalezen při teplotách 450—550 °C výrazný exotermní děj, který je doprovázen přírůstkem váhy. Tento přírůstek váhy odpovídá téměř stechiometrické oxidaci na CaSO_4 . Pro CaSO_3 hb byl nalezen velmi pozvolný nárůst váhy doprovázený slabým exotermním efektem. Pro exotermní reakci nebylo prováděno vyhodnocení kinetiky reakce, neboť průběhy křivek termické analýzy nebyly z hlediska kvantitativního vyhodnocení kinetiky dobře reprodukovatelné. Z provedených měření vyplývá, že pro přípravu CaSO_4 je vhodnější CaSO_3 jm, neboť u CaSO_3 hb probíhají reakce výrazně pomaleji a neúplně. Důvod tohoto efektu se nepodařilo nelézt ani studiem produktů na elektronové mikrosondě a rastrovacím mikroskopu. Jde pravděpodobně o sterické zábrany v důsledku větších rozměrů krystalů.

V dalších experimentech byla soustředěna pozornost na průběh reakce při zahřívání CaSO_3 jen na vzduchu za různých podmínek, především při tloušťkách žíhané vrstvy CaSO_3 . Při žíhání ve vrstvě 1—2 mm (což odpovídá podmínkám použitým při termické analýze) byl produkt prakticky čistý CaSO_4 — anhydrit II. Tento výsledek poskytla kombinace jodometrických analýz, RTG analýz a citlivých kvalitativních stanovení CaS v produktu. S ohledem na přesnost analýz bylo množství CaS přítomné v produktu odhadnuto na menší než 0,05 %. Při pálení CaSO_3 jm ve vyšších vrstvách byla prokázána přítomnost jak CaS vzniklého disproportionační reakcí, tak i přítomnost nezreagovaného CaSO_3 . Při žíhané vrstvě CaSO_3 jm 2—3 cm bylo v produktu obsaženo již asi 11 % CaS + CaSO_3 . Výsledky uváděné v literatuře o stechiometrické disproportionaci CaSO_3 na CaS a CaSO_4 se pravděpodobně týkají podmínek přípravy při použití vyšších vrstev CaSO_3 při žíhání. Dále byla studována doba nutná pro úplný průběh oxidační reakce CaSO_3 jm na CaSO_4 . Bylo nalezeno, že při dobrém přístupu vzduchu do pálicí pícky je doba nutná pro úplný průběh reakce 15—20 minut.

Zjištěním těchto skutečností byl nalezen způsob oxidace CaSO_3 na CaSO_4 anhydrit II. Při této oxidaci je nutno použít CaSO_3 o velikosti částic do 20 μm , rozhodně menších než 70 μm . Při dobrém přístupu kyslíku do pece je při teplotě 600—650 °C dostačující doba 15 minut. V průmyslovém měřítku by se tyto podmínky daly realizovat použitím fluidního nebo rotačního pálení. Velikost krystalků CaSO_3 by se dala regulovat vhodnými podmínkami při odšívání, tak aby nevznikaly větší krystaly. Za těchto podmínek lze připravit CaSO_4 anhydrit II, který neobsahuje větší množství CaS.

Na základě stanovených podmínek vzniku CaSO_4 anhydritu II pálením CaSO_3 bylo připraveno větší množství produktu pro studium technologických vlastností pojiva. Je třeba připomenout, že takto připravený anhydrit se liší charakterem částic od přírodního anhydritu nebo anhydritu připraveného pálením sádrovce. Výsledky uváděné v literatuře pro tyto materiály lze pak jen do určité míry srovnávat s výsledky uváděnými v této práci.

Anhydrit připravený pálením CaSO_3 v otevřené muflové peci při teplotě 650 °C byl ve formě spečených kuliček o velikosti 1—2 mm a byl proto před vlastním studiem pojiva umlet a byla vytříděna frakce pod 60 μm . Produkt obsahoval méně než 0,1 % CaS. Takto připravený práškový anhydrit byl použit pro měření viskozit suspenzí pojiva, pro měření průběhu tuhnutí suspenzí a pro měření 7 a 28denních pevností. Viskozita suspenzí byla měřena na rotačním viskozimetru při rychlostním gradientu 90 s^{-1} . Průběh tuhnutí byl sledován vpichováním jehly o průměru 1 mm do tuhnoucího pojiva postupem podle Šatavy [15]. Pevnosti pojiva byly sledovány jako pevnosti v tlaku po 7 popř. 28 dnech od rozmíchání. Při přípravě pojiva byla použita řada urychlovačů tuhnutí [18], v některých případech i plastifikátor Melment (melamin-formaldehydová pryskyřice) doporučený jako optimální v [16]. V některých případech byl do pojiva přimíšen i elektrárenský popílek. Suspenze pojiva byla před umístěním do formiček vibrována. Připravená tělíska, válečky o rozměru 1,2×1,5 cm, byla po odformování umístěna v prostředí nasycené vodní páry a před vlastním stanovením pevnosti vysušena při teplotě 40 °C. Výsledky naměřených technologických vlastností anhydritového pojiva jsou uvedeny v tab. I. Z naměřených výsledků vyplývá, že viskozity suspenzí jsou ovlivněny přidavkem plastifikátoru. Přidáním plastifikátoru Melment lze zlepšit zpracovatelnost při zachování stejného vodního součinitele nebo snížit

Tabulka I
Technologické vlastnosti pojiva

Urychlovač tuhnutí	w	Počátek tuhnutí [h]	Plasti- fikátor [%]	Viskozita suspenzí [Pa . s]	Pevnosti v tlaku	
					7 dní [MPa]	8 dní
Bez urychlovače	0,34	15,2	0	0,58	42	51
1 % CaCO_3 . MgCO_3	0,33	12	0,1	0,37	40	48
1 % K_2SO_4 + + 0,7 % FeSO_4	0,33	11	0,1	0,39	33	45
1 % ZnSO_4	0,33	13	0,1	0,39	32	38
Bez urychl.	0,33	12,5	0,1	0,40	31	45
1 % CaCO_3	0,33	10,6	0,1	—	31	42
1 % CaO	0,33	10,9	0,1	0,39	29	34
1 % CaCO_3 . MgCO_3	0,35	12	0,1	0,39	31	38
1 % CaCO_3 . MgCO_3	0,40	—	0,1	—	20	29
1 % CaCO_3 . MgCO_3	0,45	—	0,1	—	16	21
1 % CaCO_3 . MgCO_3	0,35	—	—	—	19	22
1 % CaCO_3 . MgCO_3 + + 5 % popílku	0,32	11	0,1	0,52	24	34
1 % CaCO_3 . MgCO_3 + + 10 % popílku	0,32	13	0,1	0,55	17	25
Pro srovnání jsou uvedeny hodnoty pro jiná anhydritová pojiva (citace 16) Anhydrit Spišská Nová Ves						
1 % K_2SO_4	0,30	—	—	—	10	15
Odpadní anhydrit ze Spolku pro hutní a chem. výrobu Ústí nad Labem						
1 % K_2SO_4	0,30	—	—	—	31	45

vodní součinitel při zachování přijatelné zpracovatelnosti a tím dosáhnout vyšších pevností. Z průběhu tuhnutí vyplývá, že pojivo smíšené jen s vodou tuhne a tvrdne mezi 15 až 60 h. Pojivo s přísadkou plastifikátoru a urychlovače tuhne a tvrdne mezi 12 až 48 h. Urychlovače tuhnutí posunují počátek tuhnutí. Zajímavé výsledky poskytlo měření pevností, kdy byly sledovány závislosti na vodním součiniteli, urychlovači tuhnutí a přísadce plastifikátoru. Naměřené hodnoty pevností výrazně převyšují doporučení normy DIN 4208. Použité urychlovače tuhnutí snižují pevnosti, zatímco plastifikátor Melment v některých případech zvyšuje pevnosti i při zachování stejného vodního součinitele. Z výsledků vyplývá, že nejvyšších pevností dosahuje pojivo bez přísadků urychlovače tuhnutí. Tento efekt je dán pravděpodobně hydrolýzou stop CaS , které jsou dokonale rozptýleny v produktu a které zvyšují pH tuhnoucí suspenze. Z doporučovaných urychlovačů tuhnutí [18] se ukázal jako nevhodný KHSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, neboť uvolňují H_2S i ze stop přítomného CaS .

Z Á V Ě R

V této práci byl nalezen způsob využití CaSO_3 jako průmyslového odpadu při odsíření spalných plynů na stavební pojivo. Byly získány informace o chování CaSO_3 při pálení ve vzduchové atmosféře a popsány produkty při zahřívání do 700 °C. Optimálních podmínek pro přípravu CaSO_4 anhydritu II bylo dosaženo pálením CaSO_3 o velikosti částic 4—20 μm při teplotě 600 až 650 °C po dobu 15 min. ve vrstvě o tloušťce max. 3 mm. Technologické

vlastnosti, zejména pevnosti v tlaku, jsou velmi dobré ve srovnání s jinými anhydritovými pojivy. Pro takto připravený anhydrit je optimální nepoužívat urychlovačů tuhnutí a použít plastifikátor. Příměsi popílku v pojivu (znečištění v praxi) snižují sice jeho pevnost, ale ne pod přijatelnou míru.

Jako zdroj CaSO_3 mohou být vápenné metody odsíření: zachycení SO_2 v suspenzi $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nebo produkty zachycování SO_2 metodou, kdy je CaCO_3 smíšen s uhlím ještě před spalováním. V těchto případech je CaSO_3 smíšen s popílkem. Zdrojem CaSO_3 může být i teoreticky produkt odsíření metodou zachycování SO_2 na „aktivní sodě“ [4], kdy vzniklý Na_2SO_3 je po převedení do roztoku smíšen např. s odpadním CaCl_2 z chemických výrob za vzniku CaSO_3 .

Nalezený způsob přípravy anhydritového pojiva představuje dosud nepoužívaný způsob získání tohoto pojiva [17] a ukazuje možnost využití průmyslového odpadu. Tato práce je tím příspěvkem pro řešení společenského problému, jako je ochrana životního prostředí.

Literatura

- [1] Atsukawa M.: Mitsubishi Heavy Ind. Techn. Rev. 11, 39 (1974).
- [2] Kawanaka A.: Sekko to Sekkai 101, 301 (1972).
- [3] Ando N.: Sekko to Sekkai 131, 164 (1974).
- [4] Erdős E., Mareček J., Mocek J.: Patent ČSSR č. 129 889 a č. 147 063.
- [5] Shah I. S.: AICHE Symp. Ser. 63, 132 (1972).
- [6] Šatava V., Zbuzek B.: Zement—Kalk—Gips 1973, 95.
- [7] Šatava V., Škvára F., Vepřek O.: Závěrečná zpráva státního úkolu IV-6-2/2 „Výzkum teoretických základů výroby hemihydrátové sádry“ 1975.
- [8] Říhánek S.: Patent ČSSR č. 139 974.
- [9] Škvára F.: nepublikované výsledky.
- [10] Förster K., Kubel K.: Zeit. anorg. Chem. 139, 261 (1924).
- [11] Zawadski J.: Zeit. anorg. Chem. 205, 180 (1932).
- [12] Bichowski F. R.: J. Am. Chem. Soc. 45, 2225 (1932).
- [13] Matthews F. W., McIntosh A. O.: Can. J. Res. B26, 747 (1948).
- [14] Škvára F., Šesták J.: J. Thermal Anal. 8, 477 (1976).
- [15] Šatava V.: Doktorská dizertační práce (1968).
- [16] Výzkumná zpráva n. p. Konstruktiva „Podlahové mazaniny pod tenkovrstvé podlahoviny“ 1974.
- [17] Škvára F.: Patent ČSSR č. 176 323 (1976).
- [18] Buchikov P. P., Zorin S. P.: Angidritovyj cement. Prostrojizdat, Moskva 1954.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНГИДРИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА ИЗ ПРОДУКТОВ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ ГОРЮЧИХ ГАЗОВ

Франтишек Шквара, Сватоплук Шец

Общая лаборатория химии и технологии силикатов ЧСАН и ХТИ, Прага

При удалении отходящей SO_2 из горючих газов образуются твердые вторичные отходы, которые трудно использовать. При десульфурации путем известковых методов возникает прежде всего твердый продукт CaSO_3 . Обжигом CaSO_3 в среде воздуха можно получить CaSO_4 ангидрит II. Исследуя продукты окисления, установили оптимальные условия процесса обжига CaSO_3 , т. е. размер частиц CaSO_3 4—20 μm , температуру обжига 600—650 $^\circ\text{C}$, время 15 минут, слой толщиной максимально 3 мм. Образовавшийся при этих условиях ангидрит содержит минимальное количество CaS и можно его использовать в качестве вяжущего материала, обладающего хорошими технологическими свойствами.

Рис. 1. Кривые дифференциального и весового термического анализа для CaSO_3 , мелкозернистый (размер частиц 4–20 μm), скорость нагрева 10,0 $^\circ\text{C}/\text{мин}$, воздушная среда.

Рис. 2. Кривые дифференциального и весового термического анализа для CaSO_3 , крупнозернистый (размер частиц 70–140 μm), скорость нагрева 10,0 $^\circ\text{C}/\text{мин}$, воздушная среда.

A METHOD FOR THE MANUFACTURE OF ANHYDRITE BINDER FROM THE PRODUCTS OF FLUE GAS DESULPHURIZATION

František Škvára, Svatopluk Schätz

Joint Laboratory for the Chemistry and Technology of Silicates, Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology, Prague

Elimination of sulphur dioxide from flue gases yields secondary solid waste products which have so far not found economical utilization. Desulphurization by the calcium oxide methods produces CaSO_3 as the main solid product. Firing of CaSO_3 in air allows to obtain CaSO_4 in the form of anhydrite II. On the basis of a study of the oxidation products it was possible to determine the optimum conditions for the CaSO_3 firing process: the CaSO_3 should have a particle size of 4 to 20 μm and should be fired at 600 to 650 $^\circ\text{C}$ for a period of 15 minutes in a layer of max. 3 mm thickness. The resulting anhydrite contains minimum amounts of CaS and exhibits satisfactory technological properties as a binder.

Fig. 1. DTA and GTA curves for fine-grained CaSO_3 (grain size 4–20 μm), heating rate 10.0 $^\circ\text{C}/\text{min}$, air atmosphere.

Fig. 2. DTA and GTA curves for coarse-grained CaSO_3 (grain size 70–140 μm), heating rate 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, air atmosphere.
