

Wstęp

Kwas siarkowy pozostaje nadal produktem masowym. Światowa produkcja kwasu wynosi ok. 200 mln t, natomiast w Polsce produkuje się ok. 2 mln t [1]. Głównym zastosowaniem kwasu jest nadal produkcja nawozów fosforowych, a jego znaczenie w tej produkcji polega na przekształceniu fosforytu lub apatytu w rozpuszczalny i przyswajalny przez rośliny diwodorooortofosforan(V) wapnia.

Postęp, jaki dokonał się w ostatnich dziesięcioleciach w produkcji kwasu siarkowego, doprowadził do zmiany metod i technologii produkcji kwasu [2], a przede wszystkim spowodował znaczne zmniejszenie emisji związków siarki do atmosfery oraz zmniejszenie ilości szkodliwych odpadów [3].

Kierując się wymaganiami społecznymi, ograniczono skutki oddziaływania tej produkcji na środowisko. Można więc przyjąć, że technologia produkcji kwasu siarkowego jest obecnie dobrze poznana. Czy można więc uznać, że w kwasie siarkowym nie pozostało już nic do zrobienia? To oczywista nieprawda.

Produkcja kwasu siarkowego, to szereg operacji i procesów wzajemnie od siebie zależnych. Wszystkie one muszą być realizowane z maksymalną sprawnością, co oznacza konieczność stosowania najnowszych rozwiązań pozwalających sprostać wymaganiom obowiązującego ustawodawstwa, pamiętając równocześnie, że najwolniejszy proces decyduje o końcowym efekcie.

Strategia rozwoju

Europejskie Stowarzyszenie Producentów Kwasu Siarkowego zaleca dalszy rozwój technik prowadzących do udoskonalenia procesów technologicznych i unowocześnienia fabryk kwasu siarkowego w celu zmniejszenia ich niekorzystnego oddziaływania na środowisko [4].

Oceniając postęp oraz potrzeby i wymagania, można wskazać następujące główne kierunki, w których rozwój tego przemysłu powinien następować:

1. Optymalizacja procesów
2. Technologia
3. Katalizatory
4. Układy węzłów kontaktowo – absorpcyjnych
5. Dywersyfikacja sposobów utylizacji SO_2 .

Oddzielnym zagadnieniem jest sprawa zagospodarowania odpadów. Temu zagadnieniu poświęcony zostanie oddzielny artykuł.

Optymalizacja procesów

Obserwuje się stałą tendencję do wydłużenia cykli produkcyjnych fabryk kwasu siarkowego. Jest to związane z trudnością utrzymania optymalnych parametrów ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego, co powoduje zawsze zaburzenia procesu i związany z tym wzrost emisji związków siarki. Konsekwencją tych zmian jest także utrata autotermiczności procesu i związany z tym dalszy wzrost emisji oraz pogorszenie wskaźników opłacalności produkcji.

Utrzymanie w wydłużonym cyklu produkcyjnym parametrów pracy gwarantujących niską emisję związków siarki do atmosfery jest szczególnie trudne w instalacjach typu metalurgicznego. Dlatego konieczna jest optymalizacja parametrów wszystkich procesów realizowanych w produkcji kwasu siarkowego.

Pierwszym z takich procesów, który wymaga optymalizacji, jest oczyszczanie gazu procesowego – dotyczy instalacji typu metalurgicz-

nego. W gazie znajdują się zanieczyszczenia stałe i gazowe, szkodliwe dla dalszych etapów produkcji kwasu i dlatego muszą być one usunięte z gazu. Ze względu na stosowaną technikę oczyszczania gazu, w procesie tym powstają tzw. odpadowe kwasy płuczkowe, zawierające zanieczyszczenia metaliczne będące składnikami przerabianego koncentratu – oczywiście oprócz metalu odzyskiwanego. Ponieważ kwasy odpadowe są deponowane na składowisku odpadów pozostałych, co jest operacją bardzo kosztowną, dlatego optymalizacja procesu mycia gazu powinna gwarantować maksymalną czystość gazu, przy minimalnej objętości powstającego odpadu. W przypadku stosowania niektórych typów aparatów nie jest możliwe podwyższenie stężenia roztworu kwasu myjącego, dlatego optymalizacja spełnia szczególnie ważną rolę. Ponieważ sprawność układu technologicznego, to kompromis pomiędzy skutecznością wymywania składników a stężeniem roztworu myjącego; dlatego przy doborze aparatów konieczne jest uwzględnienie specyfiki procesu produkcyjnego [5 ÷ 7].

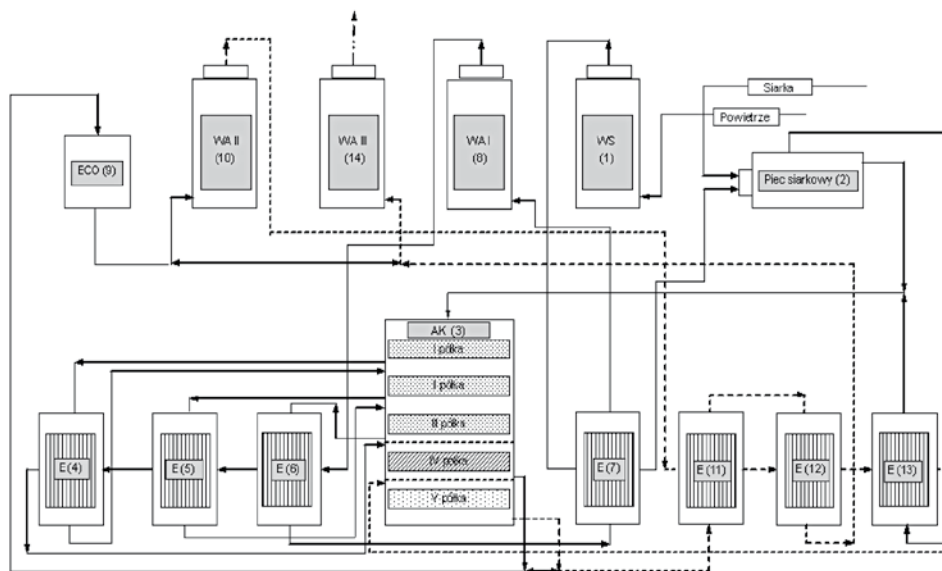
Kolejnym procesem wymagającym optymalizacji jest proces absorpcji wilgoci oraz tritlenku siarki, ze względu na pojawiające się z biegiem czasu trwania cyklu produkcyjnego zależności skuteczności absorpcji od obciążenia masowego i objętościowego wież absorpcyjnych [8]. Wystąpienie takich zależności jest zawsze związane ze spadkiem wydajności procesu. Wzrost zawartości wilgoci w układzie technologicznym grozi nadmierną korozją i dezaktywacją katalizatora wanadowego, natomiast wzrost zawartości SO_3 w gazie powoduje większą emisję SO_3 , spadek wydajności procesu utleniania SO_2 (wzrost emisji SO_2) i wzrost zagrożenia korozyjnego układu technologicznego. Urządzenia będą pracowały poprawnie tylko wtedy, kiedy zależności te zostaną zdefiniowane, i podjęte zostaną działania pozwalające na ograniczenie negatywnego ich wpływu na przebieg realizowanych procesów.

Najważniejszym procesem w produkcji kwasu jest utlenianie SO_2 do SO_3 . Spadek wydajności tego procesu następuje stosunkowo szybko, przy negatywnych konsekwencjach procesowych i środowiskowych. Zalecaną przez BAT techniką jest zastosowanie katalizatora cezowego na pierwszej i ostatniej półce aparatu kontaktowego. Wadą tego rozwiązania jest bardzo wysoki koszt katalizatora i brak gwarancji utrzymania wysokich właściwości katalitycznych ze wzrostem ilości żelaza wprowadzanego do fazy aktywnej, co ma miejsce szczególnie w instalacjach typu metalurgicznego.

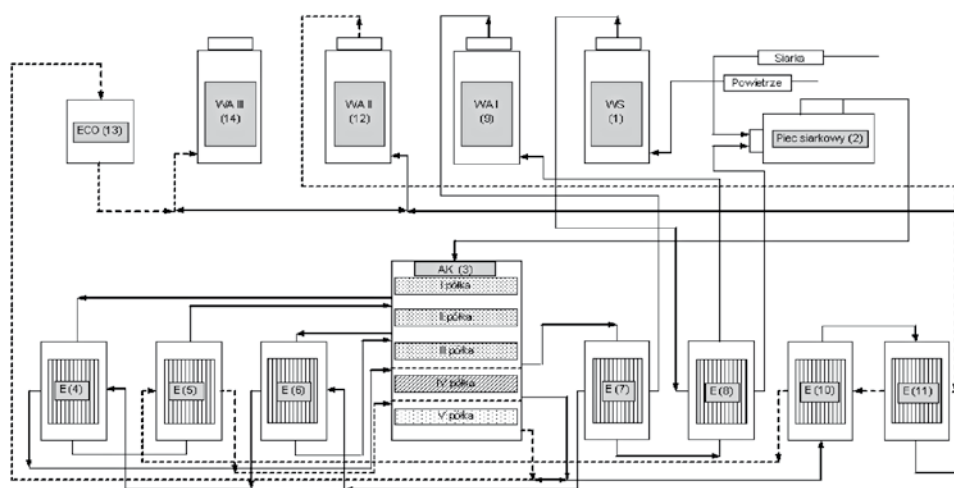
Strategia zrównoważonego rozwoju produkcji kwasu siarkowego powinna być związana z optymalizacją rozkładu katalizatora na poszczególnych półkach aparatu kontaktowego, uwzględniającego jego rzeczywiste właściwości katalityczne, możliwością rzeczywistej wymiany ciepła w wymiennikach i wyznaczeniem przedziałów temperaturowych pracy poszczególnych półek gwarantujących utrzymanie autotermiczności procesu w cyklu produkcyjnym [8]. Zastosowanie tej techniki da możliwość dalszego i bezpiecznego wydłużenia cykli produkcyjnych bez postojów i bez konsekwencji wzrostu emisji związków siarki do atmosfery.

Technologia

Zmiana technologii na procesy wielostopniowe jest uznana przez BAT za właściwą drogę zmniejszenia emisji ditlenku siarki do atmosfery. Technologia przyszłości jest zatem technologia wielostopniowa TK/TA oparta na trzykrotnym kontaktowaniu SO_2 i trzykrotnej absorpcji SO_3 (rys. 1, 2) [9].



Rys. 1. Schemat technologiczny instalacji kwasu modernizowanej do TK/TA



Rys. 2. Schemat technologiczny instalacji kwasu siarkowego wg TK/TA

Pozwala ona zwiększyć wydajność procesu utleniania SO_2 do 99,99% przy stężeniu SO_2 w gazie 12-18%, a wielkość emisji związków siarki jest wielokrotnie mniejsza w stosunku do możliwości technologii DK/DA i w nieznacznym stopniu zależy od długości cyklu produkcyjnego. Gwarantuje to uzyskanie poprawy wskaźników zużycia siarki i ilości katalizatora 160-180 $\text{dm}^3/\text{t MH} \cdot 24\text{h}$. Technologia ta jest szczególnie atrakcyjną propozycją dla instalacji typu metalurgicznego, gdyż pozwala zmniejszyć gabaryty poszczególnych aparatów i gazociągów, zwiększyć wskaźniki odzysku siarki i zużycia energii, zminimalizować koszty budowy komina przy równoczesnej intensyfikacji produkcji metalu i kwasu bez przekroczenia dopuszczalnych norm emisyjnych. Atrakcyjność tego rozwiązania wynika z możliwości uzyskania bardzo dużych korzyści ekonomicznych i ekologicznych.

Obecnie istnieją podstawy do jej wdrożenia w tych instalacjach, a działania strategiczne powinny być ukierunkowane na opracowanie najbardziej efektywnych układów węzłów kontaktowo – absorpcyjnych.

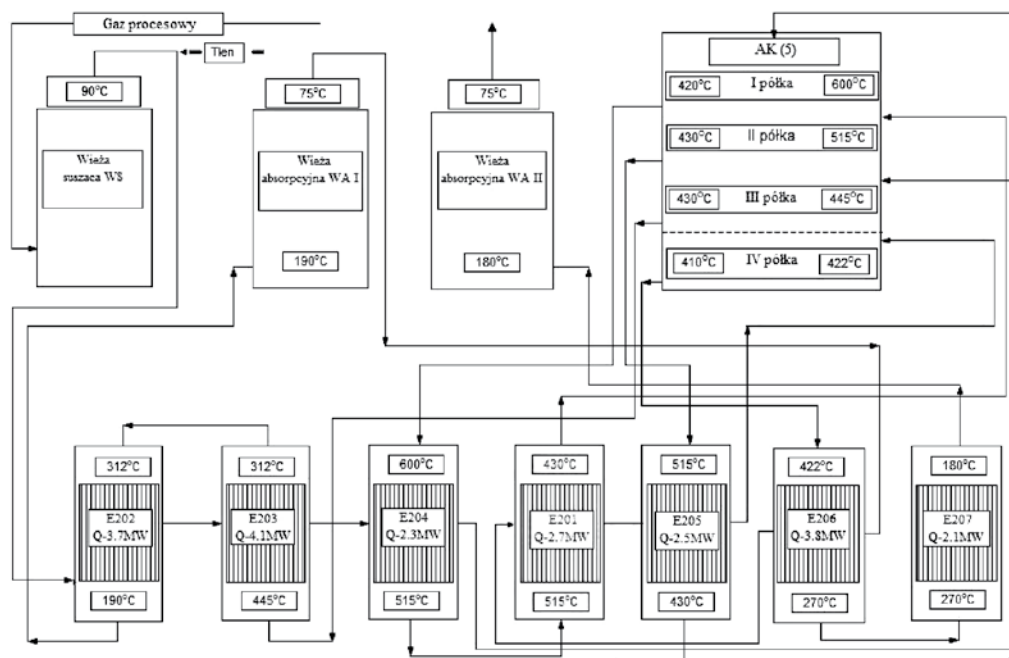
Katalizatory

Od składu fazy aktywnej katalizatorów wanadowych zależy ich aktywność katalityczna i temperatura zapłonu [10]. Tak więc, skład i właściwości fazy aktywnej określają przydatność katalizatora do procesu przemysłowego.

Dla określonych warunków pracy, katalizatory promotorowane mogą być różnymi związkami alkalicznymi, np. Na lub Cs, które

zmieniając właściwości fazy aktywnej powodują zmiany ich własności katalitycznych w określonych warunkach. Jeżeli przyjąć ogólny wzór chemiczny fazy aktywnej: $\text{K}_x\text{Me}_{1-x}\text{V}(\text{SO}_4)_2$ i $\text{K}_x\text{Me}_{1-x}\text{V}(\text{SO}_4)_3$, to Me oznacza udział Na, Cs, ale także zanieczyszczeń niepożądanych, np. Fe. Skład fazy zmienia się pod wpływem temperatury i środowiska reakcyjnego. Wprowadzenie np. związków cezu powoduje, że część fazy zawierającej Cs zaczyna przechodzić w stan ciekły wcześniej i rozpoczyna się proces utleniania SO_2 – niższa temperatura zapłonu katalizatora. Jeżeli przyrost temperatury wynikający z tego faktu jest na tyle duży, że pokrywa straty ciepła, wtedy warstwa katalizatora rozpoczyna pracę w nieco niższej temperaturze. Natomiast żelazo tlenkowe lub siarczanowe (korozyjne) powoduje wzrost temperatury topnienia fazy aktywnej, zależny od ilości żelaza. Z jednej strony obniżamy temperaturę zapłonu katalizatora poprzez celową modyfikację fazy aktywnej, z drugiej zaś, temperatura zapłonu ulega podwyższeniu w wyniku nieuniknionego wprowadzania żelaza do fazy aktywnej. Oznacza to, że proces dezaktywacji i pogorszenia właściwości użytecznych katalizatorów nie jest możliwy do opisanego algorytmami matematycznymi i wymaga innego podejścia.

W zakresie katalizatorów badania powinny pójść w kierunku układów niskotemperaturowych, mniej wrażliwych na zmiany struktury i tekstury pod wpływem warunków pracy. Preferowany przez BAT katalizator modyfikowany cezem o niższej temperaturze zapłonu i wyższej szybkości reakcji w zakresie niskich temperatur (360-400°C) nie spełnia takich wymagań [10].



Rys. 3. Układ technologiczny z wykorzystaniem dynamicznego kinetycznie układu

Rozwiązania zmniejszające radykalnie właściwości katalizatora lub mechanizm utleniania, poprzez między innymi wykorzystanie właściwości niektórych substancji chemicznych, mogą stać się podstawą rewolucyjnych zmian w katalizie przemysłowej.

Układy węzłów kontaktowo – absorpcyjnych

Zaprojektowany układ węzła kontaktowo-absorpcyjnego decyduje w dużym stopniu o możliwości autotermicznego przebiegu procesu. W instalacjach typu siarkowego autotermiczność procesu wielostopniowego DK/DA można uzyskać przy stężeniu 6% SO₂. Stosowanie tej technologii w instalacjach typu metalurgicznego, w sposób autotermiczny, było niezmiernie trudne ze względu na dużą zmienność składu, natężenia przepływu i temperatury gazu procesowego. Problem ten został rozwiązany poprzez buforowanie międzystopniowego rozdziału ciepła po III półce aparatu kontaktowego i wymuszony istniejącymi układami węzłów z aparatem kontaktowym pracującym w układzie półkowym 3 + 1, chociaż nie jest rozwiązaniem optymalnym.

Rozwiązania strategiczne dla instalacji typu metalurgicznego powinny pójść w kierunku innego międzypółkowego rozdziału ciepła procesowego. Możliwe są trzy rozwiązania aplikacyjne tej koncepcji. Pierwsze polega na kontrolowanym zwiększeniu ilości katalizatora na II półce i stworzeniu możliwości przejmowania obciążenia z I półki ze wzrostem czasu trwania cyklu produkcyjnego. Drugie rozwiązanie polega na kontrolowanym przekazywaniu obciążenia na II półkę aparatu kontaktowego i wymaga zmiany w obiegu gazu na aparacie kontaktowym. Zaletą tego rozwiązania jest ilość wymienników ciepła po I półce. Wadą jest natomiast elastyczność w przekazywaniu ciepła.

Najbardziej racjonalnym rozwiązaniem wydaje się być wykorzystanie tzw. dynamicznego układu kinetycznego istniejącego pomiędzy I i II półką aparatu kontaktowego i przeznaczeniu części ciepła po I półce do podgrzewania gazu procesowego i gazu po absorpcji międzystopniowej (rys. 3).

Atrakcyjność tej koncepcji polega na efektywnym międzystopniowym rozdziale ciepła utleniania SO₂. W początkowym okresie I półka będzie pracowała przy wyższej przemianie i ilość ciepła przeznaczana na podgrzanie gazu kierowanego na 2° kontaktowania będzie większa. Po czasie, kiedy przemiana na I półce spadnie, ilość ciepła przekazywana z I półki będzie mniejsza, jednak wzrośnie przemiana na II półce,

a tym samym wzrośnie ilość ciepła przekazywana na podgrzanie gazu kierowanego na 2° kontaktowania. W początkowym okresie cyklu daje to możliwość podgrzania gazu procesowego na I półkę, przy maksymalnie dużym ciepłem przekazywanym z dynamicznego układu półkowego na podgrzanie gazu kierowanego na IV półkę. Spadek przemiany na I półce spowoduje wzrost przemiany na II półce, co zmieni temperaturowy przedział pracy półki. Ograniczy to jednocześnie ilość ciepła przekazywanego z I półki, przy jednoczesnym wzroście ilości ciepła przekazywanego w wymienniku E205 po II półce na podgrzanie gazu po absorpcji międzystopniowej. Układ dynamiczny pozwala, w końcowym okresie cyklu produkcyjnego, na przekazywanie po I półce optymalnej ilości ciepła, przy maksymalnej ilości ciepła przekazywanej po II półce.

Dywersyfikacja sposobów utylizacji SO₂

Po zmianie systemu ekonomicznego w Polsce, przemysł kwasu siarkowego odczuwa okresowo poważne trudności w równoważeniu popytu i podaży kwasu. W przypadku nadwyżki podaży dla zakładów metalurgicznych oznacza to niebezpieczeństwo zatrzymania produkcji metalu.

Strategia rozwoju produkcji kwasu siarkowego nakazuje poszukiwanie sposobów równoważenia podaży i popytu na kwas siarkowy. Uzasadnione jest przygotowanie właściwego, buforującego rozwiązania pozwalającego zmniejszyć produkcję kwasu na rzecz przerobu związków siarki w produkty zbywalne, przy zachowaniu kontroli nad popytem i podażą kwasu w kraju.

Istnieje szereg metod i gotowych technologii usuwania ditlenku siarki z gazów, głównie z energetyki przemysłowej, polegających na absorpcji SO₂ z wytworzeniem różnych produktów handlowych. Niektóre z tych metod zostały także sprawdzone w fabrykach kwasu siarkowego do usuwania ditlenku siarki z gazów odlotowych fabryk kwasu siarkowego, pracujących przy znacznym obciążeniu gazowym SO₂ lub pracujących według technologii PK/PA. Istnieją także sprawdzone rozwiązania wykorzystania SO₂ z fabryk kwasu siarkowego do innych celów, np. do produkcji ciekłego ditlenku siarki.

Brakuje natomiast rozwiązań, lub metod, przerobu tritlenku siarki z gazów fabryk kwasu siarkowego, poza produkcją oleum.

Przy opracowywaniu rozwiązania należy uwzględnić istniejące uwarunkowania, między innymi, takie jak: limity emisyjne SO_x, konieczność całkowitej autotermiczności procesu, parametry projektowe (powierzchnia czynna aparatu kontaktowego, prędkość liniowa

przepływu gazu, rozkład katalizatora, wielkość produkcji, warunki kinetyczne i ciepłe realizacji procesu), oczekiwania postawione przez zakład w zakresie odciążenia ilości produkowanego kwasu oraz możliwość zbycia produktów.

Korzystnym rozwiązaniem dywersyfikacji ditlenku siarki może być produkcja wodorosiarczynu(IV) sodowego, ciekłego SO_2 lub produkcja oleum. Realizacja tych koncepcji musi jednak uwzględnić możliwości zbytu otrzymanych produktów.

Korzystnym rozwiązaniem może być także produkcja gipsu syntetycznego, zarówno z ditlenku siarki (gaz procesowy wchodzący na fabrykę kwasu siarkowego) jak również mieszaniny tritlenku i ditlenku siarki (gaz technologiczny po I^o kontaktowania). Rozpatrując tę koncepcję należy uwzględnić istniejące uwarunkowania kryterialne, takie jak sprawność absorpcji SO_3 , jednorodność chemiczna produktu, zawartość w produkcie zanieczyszczeń metalicznych charakterystycznych dla realizowanego procesu produkcji oraz zanieczyszczeń charakterystycznych dla katalizatora, zawartość wilgoci i wody w produkcie handlowym. Należy także uwzględnić rozwiązanie takich problemów, jak: ciepło reakcji sorpcji SO_3 w roztworach oraz objętość ścieków i sposób ich wykorzystania, usunięcie z gazu poreakcyjnego kropel i mgły kwasu siarkowego, usunięcie z gazu poreakcyjnego nadmiaru wilgoci, stworzenie warunków wymiany masy gwarantujących większą sprawność absorpcji SO_2 przy wyższych zawartościach usuwanego składnika w gazie, stworzenie warunków do całkowitego dotlenienia siarczanów(IV) w przypadku sorpcji SO_2 przy wyższych zawartościach w gazie.

Podsumowanie

Strategia bezpieczeństwa produkcyjnego dla fabryk kwasu siarkowego powinna być związana z:

- Badaniami nad optymalizacją procesów pozwalającą stabilizować wielkość emisji związków siarki do atmosfery w wydłużonym cyklu produkcyjnym zgodnie z wytycznymi BAT.
- Podjęciem badań pozwalających na zmniejszenie emisji związków siarki do atmosfery poprzez zmianę technologii – kierunek preferowany przez BAT.
- Poszukiwaniem nowych możliwości w zakresie katalizatora, związanych ze zmianą jego struktury i tekstury, modyfikacją struktury geometrycznej centrów aktywnych lub klasterów powierzchniowych poprawiającą warunki transportu tlenu między reagentami oraz obniżeniem temperatury zapłonu katalizatorów.
- Nowymi rozwiązaniami układów węzłów kontaktowo-absorpcyjnych, pozwalającymi na wykorzystanie dynamicznego układu kinetycznego, jaki stanowią I i II półka aparatu kontaktowego do optymalizacji międzystopniowego rozdziału ciepła.
- Poszukiwaniem rozwiązań prowadzących do dywersyfikacji sposobów usuwania SO_2 , uniezależniających produkcję metalu od wahań popytu i podaży kwasu.

Literatura

1. Rocznic statystyczny Polski 2009. Warszawa 2009.
2. Kruszka F., Wartalski A.: *Karty z historii polskiego przemysłu chemicznego*. SITPChem Warszawa, 1996, ISBN83-903724-4-4.
3. Grzesiak P.: *Metody i technologie produkcji kwasu siarkowego. Kwas siarkowy*. Tom 1. IOR Poznań 2002, ISBN 83-916204-2-5.
4. Grzesiak P.: *Najlepsze dostępne techniki w produkcji kwasu siarkowego. Kwas siarkowy*. Tom 2. IOR Poznań 2004, ISBN 83-916204-7-6.
5. Grzesiak P.: *Produkcja kwasu siarkowego w hutnictwie metali nieżelaznych. Część I. Metody, technologie i przygotowanie gazu*. Rudy i Metale Nieżelazne **3**, 112–119.
6. Chmielarz A., Traczewski W., Koryciński Z.: *Oczyszczanie gazów technologicznych w pilotowej instalacji skrubera DynaWave. Kwas siarkowy na progu integracji europejskiej*. IOR, Poznań 2001, 77-82, ISBN 83-916204-0-9.
7. Kadłubiec A.: *Przegląd współczesnych rozwiązań technologiczno-aparaturowych, dla węzłów chłodzenia i mycia gazów, w fabrykach kwasu siarkowego przy hutach metali kolorowych. Kwas siarkowy nowe wyzwania*. IOR Poznań 2003, 255-236, ISBN 83-916204-9-2.

8. Grzesiak P.: *Optymalizacja pracy fabryk kwasu siarkowego typu metalurgicznego pracujących wg technologii PK/PA. Kwas Siarkowy*. Tom 7. IOR Poznań 2006, ISBN 83-89867-75-3.
9. Grzesiak P.: *Nowoczesna technologia produkcji kwasu siarkowego TK/TA. Kwas siarkowy*. Tom 4. IOR Poznań 2005, ISBN 83-89867-20-6.
10. Grzesiak P.: *Katalizatory wanadowe do utleniania SO_2 . Kwas siarkowy*. Tom 5. IOR Poznań 2005, ISBN 83-89867-50-8.

Prof. dr hab. Piotr GRZESIAK jest absolwentem Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Jest kierownikiem Zakładu Ochrony Środowiska w Instytucie Ochrony Roślin – PIB w Poznaniu. Specjalista w zakresie technologii procesowej, inżynierii środowiskowej oraz ochrony środowiska. Od wielu lat kieruje zespołem realizującym kompleksowe badania naukowe w zakresie technologii i inżynierii środowiska i wdraża wyniki badań do praktyki przemysłowej. Jest rzeczoznawcą w zakresie chemii. Posiada specjalizację zawodową 2^o w zakresie katalizy przemysłowej. Uzyskał między innymi Złoty medal z wyróżnieniem na Międzynarodowej Wystawie Wynałazków Naukowych i Przemysłowych Innowacji Brussels-Eureka oraz Dyplom uznania Przewodniczącego KBN za wkład w rozwój Nauki Polskiej.

Mikrosymposium SITPChem podczas 54 Zjazdu PTChem-SITPChem

Podczas wrześniowego Zjazdu PTChem-SITPChem w Lublinie, we wrześniu 2011 r. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Oddział SITPChem w Puławach, zorganizuje – w ramach S06 – Sekcji Technologii Chemicznej i katalizy – 22 września 2011 r. Mikrosymposium „**Produkty ekstrakcji nadkrytycznej i jej zastosowania**” – M03.

Tematyka to m.in.: ekstrakcja surowców naturalnych z użyciem CO_2 lub innych płynów w warunkach nadkrytycznych, produkty, zastosowania.

Celem symposium jest zapoznanie środowiska akademickiego, instytutów badawczych i przemysłu ze stanem prac badawczych i wdrożeniowych prowadzonych w krajowych ośrodkach badawczych. Spotkanie ma również służyć nawiązaniu bezpośrednich kontaktów pomiędzy ośrodkami prowadzącymi prace badawcze oraz ośrodkami przemysłowymi, które mogą być zainteresowane wykorzystaniem produktów ekstrakcji w swoich wyrobach (przemysł farmaceutyczny, kosmetyczny, spożywczy). W programie przewiduje się prezentację wybranych referatów, a także zwiedzanie instalacji ekstrakcji chmielu oraz nowo wybudowanej uniwersalnej instalacji badawczo-produkcyjnej do ekstrakcji surowców naturalnych w Instytucie Nawozów Sztucznych. (abc)