Archives of Waste Management and Environmental Protection

Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska

http://awmep.org

ISSN 1733-4381, Vol. 13 nr 3 (2011), p-21-28

Właściwości alkalizujące wybranych odpadów z produkcji sody metodą Solvay'a

Tomasz JELIŃSKI, Oleksandr SHYICHUK, Dorota ZIÓŁKOWSKA
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. J.J. Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
tel. 52-37-49-078, fax. 52-37-49-005
e-mail: tomekjelinski@wp.pl, szyjczuk@utp.edu.pl, dorota_z@utp.edu.pl

Streszczenie

Określono skład chemiczny oraz właściwości alkalizujące wybranych odpadów produkcyjnych przemysłu sodowego tj. przepału kamienia wapiennego oraz wapna posodowego. Próbki tych materiałów badano metodami: dyfrakcji promieni rentgenowskich, miareczkową oraz pH-metryczną. Stwierdzono, iż podstawowym składnikiem przepału kamienia wapiennego jest $Ca(OH)_2$, lecz z upływem czasu materiał ten ulega uwęglanowieniu. Głównym składnikiem wapna posodowego jest $CaCO_3$ a próbki przechowywane przez dłuższy czas nie różnią się od świeżych. Przepał kamienia wapiennego zawiera więcej aktywnego tlenku wapnia (7,7 %) niż wapno posodowe (4,6 %), dlatego w nieco większym stopniu alkalizuje roztwory wodne. Zarówno przepał kamienia wapiennego jak i wapno posodowe zwiększają pH zawiesin wodnych do poziomu 11-12, przy czym zdolność alkalizowania roztworów przez badane odpady maleje na skutek ich przechowywania.

Abstract

Alkalization properties of selected wastes from soda production by Solvay method

The composition and alkalization properties of selected wastes from soda industry, i.e. killed lime and Solvay distillery waste have been studied. Samples of these materials were examined by X-ray diffraction, titration and pH-metric method. The killed lime has been found to contain mainly $Ca(OH)_2$ however this material was carbonatized over time. The main component of Solvay distillery waste is $CaCO_3$ and stored samples have the same composition as the fresh ones. Killed lime contains more available calcium oxide (7,7%) than Solvay distillery waste (4,6%) and therefore it alkalizes aqueous solutions to a greater extent. Both killed lime and Solvay distillery waste increase the pH value of aqueous suspensions up to 11-12 whereby the alkalization ability of the tested wastes is lowered due to storage.

1. Wstęp

Problem zagospodarowania lub utylizacji odpadów oraz produktów ubocznych procesów przemysłowych staje się obecnie coraz bardziej istotny. Jednym z procesów generujących znaczne ilości odpadów, w tym uciążliwych dla środowiska, jest wytwarzanie sody z kamienia wapiennego metodą Solvay'a. Do największych polskich producentów sody należy Zakład Produkcyjny Janikosoda w Janikowie, wchodzący w skład spółki Soda Polska CIECH.

Jednym z ważnych zadań jakiemu muszą sprostać zakłady Janikosoda, jest rozwiązanie problemu składowania odpadów stałych. Dla przykładu w 2001 w kompleksie stawów osadowych na terenie zakładów nagromadzonych było ponad 14 milionów ton odpadów [1]. Składowiska takie prowadzą do skażenia gleby i wód podziemnych. Innym problemem związanym ze składowiskami odpadów stałych jest kurczenie się przestrzeni, która nadawałaby się do zagospodarowania innego typu. Tego rodzaju problem wystąpił w Janikowie, gdzie kombinat sodowy spowodował zaprzestanie rolniczego wykorzystywania ziem bardzo wysokiej klasy ze względu na zajęcie ich przez składowiska odpadów [2]. Pokazuje to, jak bardzo istotną kwestią jest poszukiwanie możliwości ponownego wykorzystania odpadów i produktów ubocznych.

Wśród powstających w procesie produkcji sody odpadów znajdują się przede wszystkim tzw. przepał kamienia wapiennego oraz wapno posodowe. Przepał kamienia wapiennego powstaje jako odpad w procesie lasowania wapna, zaś wapno posodowe jest produktem ubocznym destylacji. Materiały te zawierają w swoim składzie przede wszystkim węglan oraz tlenek wapnia [3]. Zarówno czyste wapno rozumiane jako wapno palone (CaO) i wapno gaszone ($Ca(OH)_2$) [4], jak i czysty węglan wapnia znajdują wiele praktycznych zastosowań. Węglan wapnia używany jest przede wszystkim jako wypełniacz m.in. w przemyśle farb i tworzyw sztucznych [5], wapno z kolei stosuje się w przemyśle metalurgicznym i ceramicznym [6] oraz jako materiał budowlany [7]. Te kierunki zastosowań wapna oraz węglanu wapnia sugerują możliwość dalszego wykorzystania przepału kamienia wapiennego i wapna posodowego. Wykazano między innymi, że odpady z produkcji sody zawierające zarówno węglan wapnia jak i wapno, mogą być stosowane do usuwania jonów fosforanowych z roztworów wodnych [3].

Materiały te alkalizują środowisko reakcji, dzięki czemu mogą pełnić rolę odczynnika strącającego. Celem niniejszej pracy jest ilościowe określenie zdolności przepału kamienia wapiennego i wapna posodowego do alkalizowania roztworów wodnych, a także zbadanie zmian składu tych materiałów w trakcie ich przechowywania.

2. Metodyka

2.1. Przygotowanie materiałów

Badane materiały tj. wapno posodowe (WP) oraz przepał kamienia wapiennego (PKW), są odpadami produkcyjnymi pochodzącymi z Soda Polska CIECH sp. z o.o., Zakład Produkcyjny Janikosoda w Janikowie. Przed użyciem materiały te wysuszono w temperaturze 105^{o}C i przesiano, wyodrębniając frakcję 0-0,25 mm. Wartości powierzchni właściwych oznaczone metodą BET (analizator Gemini 2360) wynoszą: dla

PKW – 25 m^2/g, dla WP – 52 m^2/g. Każdą z próbek materiałów odpadowych podzielono na dwie porcje, przy czym pierwszą badano bezpośrednio po przygotowaniu (PKW-n, WP-n), a drugą przed badaniami przechowywano przez okres 2 lat w zamkniętych pojemnikach z tworzywa sztucznego (PKW-s, WP-s).

Jako materiał porównawczy wykorzystano wapno techniczne oraz węglan wapnia (JMC, England), które stosowano bez uprzedniego przygotowania.

2.2. Badanie materiałów

Badania strukturalne przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego firmy Seifert z goniometrem URD6, wyposażonego w lampę miedzianą z filtrem niklowym.

Ekstrakcję tlenku wapnia przeprowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 750 cm^3, do których wprowadzano kolejno 500 cm^3 7,5% roztworu sacharozy oraz porcję materiału o masie 1g ± 0,005 g. Następnie całość zamykano gumowym korkiem i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Po wymieszaniu próbkę odstawiono na 5 minut celem sedymentacji zawiesiny, a następnie filtrowano. Próbki roztworu o objętości 50 cm^3 miareczkowano za pomocą 0,1 M roztworu kwasu solnego wobec oranżu metylowego.

Szybkość wypłukiwania wapna mierzono w układzie złożonym z 1 dm^3 wody destylowanej i 3 g badanego materiału. Wartości pH mieszaniny notowano w określonych odstępach czasu za pomocą pH-metru CP-505 firmy Elmetron.

3. Wyniki

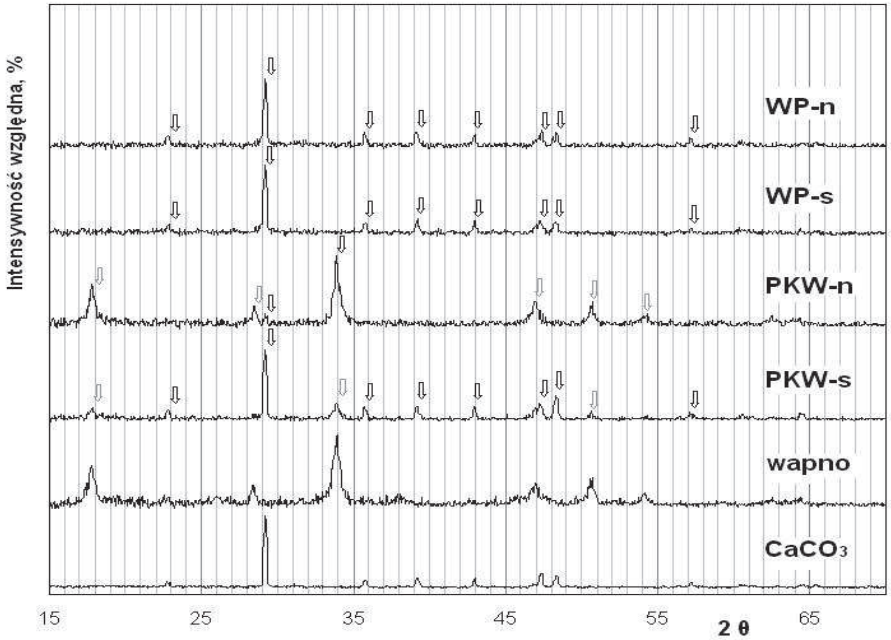
3.1. Oznaczenie składu materiałów

Dyfraktogramy rentgenowskie wapna posodowego i przepału kamienia wapiennego a także wapna technicznego i węglanu wapnia, które wykorzystano do identyfikacji faz w materiałach odpadowych przedstawiono na rys. 3.1.

Dyfraktogram wzorcowego węglanu wapnia odpowiada kalcytowi (JCPDS 72-1937 [7]). Dowodem na jego obecność jest charakterystyczny pik przy $2\theta = 29,2$ [5]. Z kolei w próbce wapna technicznego zidentyfikowano głównie kryształy $Ca(OH)_2$. Świadczy o tym obecność pików przy wartościach kąta 2θ równych 28,5 , 34 , 47 , 50,5 , 64,5 i 62,5 stopnia, odpowiadających wzorcowemu dyfraktogramowi wodorotlenku wapnia (JCPDS 44-1481 [8]). Wapno techniczne zawiera ponadto CaO. Dowodem tego jest pik przy wartości kąta 2θ równej 54 stopnia (JCPDS 37-197 [8] i 48-1467 [7]).

Porównanie wyników badań uzyskanych dla przepału kamienia wapiennego z dyfraktogramami wzorcowymi wykazało, że podstawowym składnikiem PKW-n jest tlenek wapnia, natomiast próbkę PKW-s zidentyfikowano jako mieszaninę $CaCO_3$ i $Ca(OH)_2$. Jak wiadomo, tlenek i wodorotlenek wapnia są nietrwałe i w normalnych warunkach reagują z wilgocią i/lub CO_2 zawartymi w powietrzu [4]. Zahamowanie tych procesów można uzyskać poprzez obniżenie wilgotności powietrza do ok. 30 % [9]. Takich warunków nie zachowano w trakcie przechowywania PKW przeznaczonego do niniejszych badań, dlatego wapno częściowo przekształciło się w węglan wapnia. Można zatem stwierdzić, że z upływem czasu PKW przechowywany w atmosferze powietrza ulega

uwęglanowieniu, czego najbardziej prawdopodobną przyczyną jest wiązanie dwutlenku węgla z powietrza.

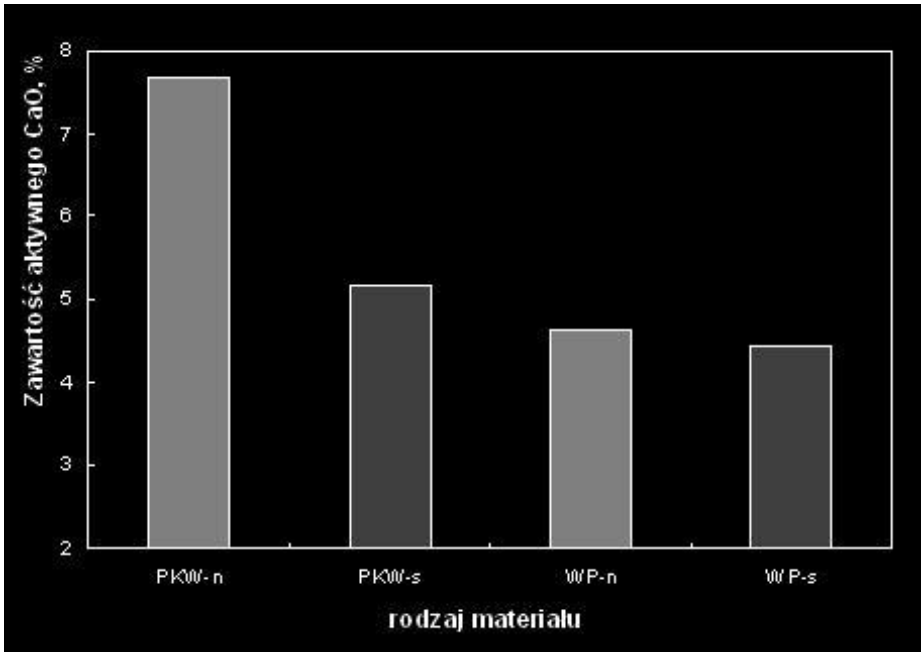


Rys. 3.1. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów odpadowych z produkcji sody oraz wapna palonego i czystego $CaCO_3$. Jasnymi strzałkami oznaczono piki charakterystyczne dla wapna, a ciemnymi charakterystyczne dla węglanu wapnia.

Wyniki badań rentgenograficznych uzyskane dla WP-s i WP-n dowodzą braku istotnych zmian strukturalnych tego materiału z upływem czasu. Oznacza to, że w trakcie przechowywania wapno posodowe nie ulega przemianom w wyniku których powstawałyby nowe fazy krystaliczne. Porównanie dyfgraktogramów wapna posodowego i wzorcowych pokazuje, że głównym składnikiem tego materiału jest $CaCO_3$. Węglan wapnia zaliczany jest do najtrwalszych związków chemicznych [4], stąd wynika stabilność składu WP.

3.2. Określenie zawartości aktywnego tlenku wapnia

Podczas kontaktu wapna z wodą (np. wodą opadową) zawarty w nim tlenek wapnia przekształca się w wodorotlenek. Następnie $Ca(OH)_2$ ulega dysocjacji, a powstałe jony wodorotlenowe alkalizują środowisko reakcji. Na rys. 3.2. zestawiono ilości aktywnego tlenku wapnia zawartego w próbkach przepału kamienia wapiennego oraz wapna posodowego.



Rys. 3.2. Zawartość aktywnego tlenku wapnia w wapnie posodowym i przepale kamienia wapiennego.

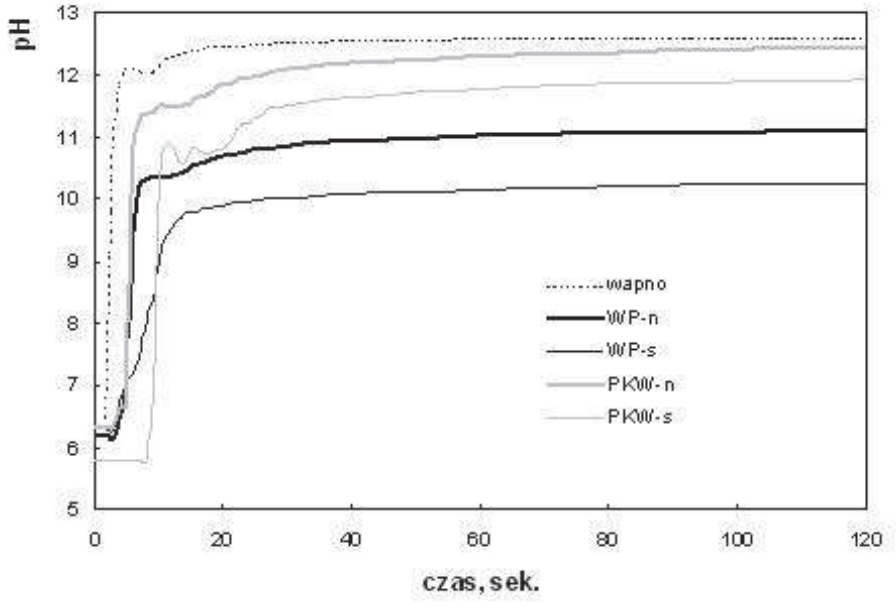
Zdecydowanie największą zawartość aktywnego tlenku wapnia tj. 7,7 % stwierdzono w przypadku świeżego przepału kamienia wapiennego. Materiał ten w trakcie przechowywania traci część aktywnego CaO, którego ilość w warunkach eksperymentu obniżyła się do poziomu 5,2 %. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami analizy rentgenograficznej. Jak wcześniej wykazano, przepał kamienia wapiennego podczas przechowywania ulega starzeniu, które polega na przekształceniu wapna w węglan wapnia.

W przypadku wapna posodowego różnice zawartości tlenku wapnia w próbkach świeżych i przechowywanych były niewielkie. Świeże wapno posodowe charakteryzowało się zawartością aktywnego CaO wynoszącą 4,6 %, a przechowywane – 4,4 %. Fakt ten również znajduje potwierdzenie w rezultatach analizy rentgenograficznej. Udowodniono, że wapno posodowe nie ulega przemianom podczas przechowywania ponieważ jego głównym składnikiem jest węglan wapnia.

Większa zawartość aktywnego tlenku wapnia zawartego w przepale kamienia wapiennego oznacza, że ma on potencjalnie większe możliwości alkalizowania roztworów wodnych niż wapno posodowe.

3.3. Badanie szybkości wypłukiwania wapna

Wapno jest materiałem często wykorzystywanym do usuwania zanieczyszczeń z wód i ścieków. Alkalizuje ono roztwór, umożliwiając wytrącanie metali w postaci wodorotlenków oraz wytrącanie fosforanów w postaci trudno rozpuszczalnych soli wapniowych [10,11].



Rys. 3.3. Zmiany pH w procesie wypłukiwania wapna z materiałów odpadowych z produkcji sody oraz z wapna technicznego, obserwowane w środowisku wodnym

Wapno techniczne wprowadzone do wody w ilości 0,3 % zalkalizowało układ do wartości pH 12,5 w ciągu ok. 30 sekund. Również badane materiały odpadowe użyte w takiej samej ilości jak wapno techniczne szybko zwiększały odczyn zawiesiny, przy czym wapno posodowe alkalizowało układy w mniejszym stopniu niż przepał kamienia wapiennego. Dla próbki PKW-n maksymalną wartość pH wynoszącą 12,4 uzyskano po około 90 sekundach, zaś dla próbki WP-n maksymalną wartość pH wynoszącą 11,1 uzyskano po około 100 sekundach. Uzyskaną różnicę pH tłumaczą wykazane wcześniejszymi badaniami składy obu materiałów. Świeży przepał kamienia wapiennego zawiera duże ilości wodorotlenku wapnia, którego rozpuszczalność jest znacznie lepsza niż węglanu wapnia, będącego podstawowym komponentem wapna posodowego (rozpuszczalności w 20^{o}C: dla $Ca(OH)_2$ - 1,7 g/dm^3 [12], dla $CaCO_3$ - 0,014 g/dm^3 [13]).

Wykazano też, iż materiały sezonowane są mniej podatne na wypłukiwanie wapna niż materiały świeże. Zdolność alkalizowania zawiesiny zmalała o 4 % w przypadku przepału kamienia wapiennego (maksymalną wartość pH wynoszącą 11,9 uzyskano po około 100 sekundach) i o 7,7 % w przypadku wapna posodowego (maksymalną wartość pH wynoszącą 10,25 uzyskano po około 110 sekundach). Prawdopodobnie w trakcie przechowywania węglan wapnia zawarty w próbkach wapna posodowego ulegał rekrystalizacji, tworząc trwalszy termodynamicznie kalcyt, zaś przepał kamienia wapiennego na skutek uwęglanowienia tracił lepiej rozpuszczalny wodorotlenek wapnia na rzecz gorzej rozpuszczalnego węglanu wapnia.

Stwierdzono, że czas niezbędny do uzyskania maksymalnych wartości odczynu w przypadku zarówno PKW-n jak i WP-n wynosił ok. 1,5 minuty, czyli był trzykrotnie dłuższy niż dla wapna technicznego. Wydłużenie czasu alkalizowania roztworu za pomocą materiałów odpadowych może wynikać z faktu, że zawierają one znacznie więcej trudno rozpuszczalnego węglanu wapnia niż wapno techniczne.

Ponadto okazało się, iż materiały sezonowane rozpuszczają się wolniej, niż świeże. Przyczyną spadku szybkości rozpuszczania materiałów sezonowanych może być zjawisko starzenia osadów. Jeżeli materiał był zawilgocony, w okresie jego przechowywania tworzyły się lepiej wykształcone, większe kryształy, a zatem malała szybkość ich rozpuszczania (szybkość rozpuszczania wzrasta w miarę wzrostu stopnia rozdrobnienia materiału).

4. Wnioski

1. Podstawowym składnikiem przepału kamienia wapiennego jest wodorotlenek wapnia z domieszką węglanu wapnia. W trakcie przechowywania materiał ulega uwęglanowieniu (tzn. wodorotlenek częściowo przekształca się w węglan wapnia). Głównym składnikiem wapna posodowego jest trwały węglan wapnia co powoduje, że materiał ten nie ulega starzeniu.

2. Zawartość aktywnego tlenku wapnia w przepale kamienia wapiennego jest większa niż w wapnie posodowym (o ponad 3% w przypadku próbek świeżych i o 0,75% w przypadku próbek przechowywanych).

3. Przepał kamienia wapiennego oraz wapno posodowe alkalizują roztwory wodne w sposób porównywalny z wapnem technicznym tj. do poziomu 11-12 w skali pH. Przechowywanie materiałów odpadowych zmniejsza o kilka procent ich zdolność do alkalizowania roztworów, a także nieco wydłuża czas osiągania maksymalnego pH.

Literatura

[1] Raport o stanie środowiska województwa Kujawsko-Pomorskiego w 2001 roku. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Bydgoszcz 2002

[2] D. Szymańska: Urbanizacja na świecie. PWN, Warszawa 2008

[3] D. Ziółkowska, O. Shyichuk, K. Libner, Z. Welerowicz: Zastosowanie odpadów z produkcji sody metodą Solvay'a do usuwania jonów fosforanowych. Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, Vol. 11, nr 3 (2009) 95–104

[4] W. Balcerowiak: Phase Aanalysis of High-calcium Lime by TG. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 60 (2000) 67–70

[5] J.H. Huang, Z.F. Mao, M.F. Luo: Effect of anionic surfactant on vaterite $CaCO_3$. Materials Research Bulletin 42 (2007) 2184–2191

[6] T.K. Bhattacharya, A. Ghosh, S.K. Das: Densification of reactive lime from limestone. Ceramics International 27 (2001) 455-459

[7] Hasan Böke, Özlem Çizera, Başak İpekoğlua, Elif Uğurlua, Kerem Şerifakia, Gülcan Topraka: Characteristics of lime produced from limestone containing diatoms. Construction and Building Materials 22 (2008) 866–874

[8] Mohammad Amin Alavi, Ali Morsali: Ultrasonic-assisted synthesis of $Ca(OH)_2$ and CaO nanostructures. Journal of Experimental Nanoscience, Vol. 5, No. 2 (2010) 93–105

[9] R.M. Dheilly, J. Tudo, Y. Sebaïbi, M. Queneudec: Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $Ca(OH)_2$. Construction and Building Materials 16 (2002) 155–161

[10] J.F. Zibrida: Wastewater treatment. United States Patent 4657680 (12 November 1985)

[11] D. Barnes, P.J. Bliss, B.W. Gould, H.R. Valentine: Water and Wastewater Engineering Systems. Longman Scientific and Technical, Essex 1986

[12] karta charakterystyki $Ca(OH)_2$. POCh

[13] karta charakterystyki $CaCO_3$. POCh