

RAFAŁ BIGDA*)

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

ANDRZEJ MIANOWSKI

Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

Analiza rozkładu termicznego odpadowych soli sodowych w procesie koksowania

Analysis of thermal decomposition of waste sodium salts in cokemaking process

Artykuł recenzowała Barbara Pacewska

Słowa kluczowe: rozkład termiczny, analiza termiczna, sole odpadowe, odsiarczanie gazu koksowniczego, model trójparametryczny
Keywords: thermal decomposition, thermal analysis, waste salts, coke oven gas desulphurization, three-parameter equation

Wstęp

Sole odpadowe z odsiarczania gazu koksowniczego powstają w metodzie katalityczno-sodowej. Polega ona na wymywaniu zawartego w gazie koksowniczym H_2S oraz HCN za pomocą wodnego roztworu Na_2CO_3 z dodatkiem katalizatora, hydrochinonu $C_6H_4(OH)_2$. Nasycony roztwór jest następnie regenerowany za pomocą tlenu, a powstały NaHS jest utleniany i wydziela się siarka elementarna. W procesie absorpcji następuje również wiązanie HCN i CO_2 zawartego w gazie z zawartym w roztworze Na_2CO_3 , w wyniku czego powstaje NaCN oraz $NaHCO_3$ [1].

Poza wymienionymi wyżej, zachodzą również reakcje uboczne prowadzące do powstania tzw. nieregenerujących się soli sodowych (inaczej zwanych sumarycznymi, balastowymi lub po prostu odpadowymi), czyli tiocyjanianu ($NaSCN$), tiosiarczanu ($Na_2S_2O_3$) oraz siarczanu (Na_2SO_4). W trakcie procesów utleniania i absorpcji ilość soli balastowych w roztworze narasta, co zmniejsza efektywność oczyszczania gazu. Problem ten rozwiązuje się poprzez wycofywanie części roztworu (ok. 1 %) i zastępowanie go świeżym. Wycofana część staje się tym samym odpadem wtórnym, dla którego poszukuje się jak najtańszych i najprostszych metod utylizacji.

Dawniej wykorzystywano odpadowy roztwór wraz z wodą przemysłową do gaszenia koksu. Jednak na skutek podwyższonej temperatury i dostępu tlenu z powietrza dochodziło do wzmózonej emisji tlenków siarki, HCN oraz innych szkodliwych związków. Znane są inne metody utylizacji, lecz są one drogie i energochłonne [2]. Dlatego też zrodziła się najprostsza koncepcja utylizacji powstałego roztworu poprzez jego dodanie do wsadu węglowego przeznaczonego do koksowania [2-4]. Takie rozwiązanie ma kilka zalet, m.in.:

- utylizacja soli balastowych odbywa się na miejscu, w koksowni,

- nie wymaga konstruowania dodatkowych ciągów technologicznych ani budowy nowej aparatury,
- gazowe produkty rozkładu soli balastowych, HCN i H_2S , nie są emitowane do atmosfery (są ponownie usuwane w instalacji oczyszczania gazu koksowniczego),
- główny stały produkt rozkładu soli, Na_2O (przy udziale pary wodnej pochodzącej z wilgoci wsadu węglowego i wody pirogenetycznej), powinien łączyć się z wydzielającym się chlorowodorem, pochodzącym z rozkładu chlorków zawartych w węglu, tworząc NaCl; w efekcie można się spodziewać obniżenia zawartości chlorków w wodzie pogazowej, ale zwiększenia ich ilości w koksie.

Ten sposób utylizacji soli odpadowych jest niekorzystny z punktu widzenia jakości koksu, jednakże niewielkie ilości roztworu soli dodawane do wsadu (1-3 %) nie powodują istotnego pogorszenia jakości koksu ani zwiększenia emisji HCN i H_2S do atmosfery.

Przedstawione badania mają na celu bliższe przyjrzenie się mało poznanym procesom zachodzącym podczas ogrzewania wsadu węglowego z dodatkiem tych soli. Wiedza na ten temat może pomóc w udoskonaleniu technologii utylizacji soli odpadowych w komorze koksowniczej.

Opis warunków doświadczalnych i charakterystyka próbek

Przeprowadzono pomiary termogravimetryczne następujących mieszanin soli odpadowych z odsiarczania gazu koksowniczego oraz koksu (tabl. 1). W pomiarach termogravimetrycznych wykorzystano termowagę Mettler Toledo TGA/SDTA 851e/STARe. Pomiarów dokonywano w naczynku platynowym o pojemności 70 μ l, przy naważce ok. 10 mg, w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił

*) Autor do korespondencji:

Dr inż. Rafał Bigda – Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, 41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1, e-mail: bigda@ichpw.zabrze.pl

Tablica 1
Oznaczenia symboliczne próbek wykorzystanych w badaniach

Table 1
Symbols of samples used in analyses

Opis próbki	Oznaczenie
Sole odpadowe z procesu odsiarczania gazu koksowniczego: tiocyanian sodu – NaSCN (rodanek sodu) tiosiarczan sodu – Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O siarczan sodu – Na ₂ SO ₄	RS TS SS
Mieszanina soli odpadowych (NaSCN, Na ₂ S ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₄) w stosunku wagowym odpowiednio: 4,2:1,5:1	M
Koks wielkopiecowy	K
Mieszanina koksu z dodatkiem poszczególnych soli odpadowych: z tiocyanianem sodu (rodankiem sodu) z tiosiarczaniem sodu z siarczaniem sodu	K+RS K+TS K+SS
Mieszanina koksu z dodatkiem mieszaniny NaSCN, Na ₂ S ₂ O ₃ , Na ₂ SO ₄	K+M

100 ml/min. Substancję odniesienia stanowił α -Al₂O₃. Próbkę ogrzewano w zakresie temperatur 25÷1100°C przy liniowym wzroście temperatury zgodnie z trzema zaprogramowanymi szybkościami ogrzewania (6, 12 i 24 K/min). Dobór ilości szybkości ogrzewania wynika z badań przeprowadzonych wcześniej [5].

Próbki soli nie były wydzielane z roztworu technologicznego, ale użyto czystych substancji dostępnych w handlu, w celu pominięcia wpływu pozostałych składników roztworu. W przypadku sporządzonych mieszanin koksu i soli stosowano dwie różne wielkości dodatku, 5 i 20 % masowych. W przypadku Na₂S₂O₃·5H₂O ilość dodatku soli przeliczono na stan bezwodny.

W czasie pomiarów rejestrowano krzywe *TG* (ubytku masy), *DTG* (szybkości ubytku masy) oraz krzywe *DTA* (efektów cieplnych). Charakterystykę próbek podano w tablicy 2. Próbki RS, TS, SS oraz M były ogrzewane tylko przy jednej szybkości ogrzewania ($q = 24$ K/min) w celu opisu ich przemian termicznych, bez analizy kinetycznej. Próbki RS i M sprawiały trudności analityczne, ze względu na dużą higroskopijność tiocyanianu. Powodowało to kipienie próbek na szalkę termowagi w wysokich temperaturach (od ok. 920°C) i nieplanowany ubytek masy na końcu procesu. Próbka K,

ze względu na niską zawartość części lotnych, niemal nie dawała ubytków masy w trakcie ogrzewania (środowisko obojętne), dlatego dla niej również przeprowadzono pomiary tylko przy jednej szybkości ogrzewania.

Ponadto przeprowadzono pomiary na spektrometrze rentgenowskim MiniPal Philips Analytical i detektorze płomieniowym w celu oznaczenia składu popiołu w badanych próbkach (oprócz próbek RS, TS, SS i M).

Model trójparametryczny

Model trójparametryczny, zaproponowany przez A. Mianowskiego [6], może stanowić ciekawą alternatywę dla klasycznych metod analizy kinetyki procesów termicznych ciał stałych. W wyniku analiz z wykorzystaniem tego modelu nie otrzymuje się wartości parametrów kinetycznych, ale za to procedura obliczeniowa jest bardzo prosta, a efektem analiz jest informacja o stopniu skomplikowania procesu i o charakterze zachodzących zjawisk. Na dodatek, model ten z dużą zgodnością opisuje doświadczalne krzywe α vs. T za pomocą trzech, ściśle zdefiniowanych parametrów. Model ten był wykorzystywany z powodzeniem w wielu analizach termicznego rozkładu substancji stałych [7-11].

Charakterystyka próbek wykorzystanych w badaniach

Tablica 2

Characteristics of samples used in analyses

Table 2

Próbka	Masa molowa M , g·mol ⁻¹	Temperatura topnienia, t_p , °C	Gęstość d , g·cm ⁻³
NaSCN	81,07	287÷310	1,73
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	248,18	48	1,73
Na ₂ SO ₄	142,04	884	2,70
	Zawartość wilgoci W^a , %	Zawartość popiołu A^d , %	Zawartość części lotnych, V^{daf} , %
Koks wielkopiecowy	0,6	10,3	1,3

Szczegółowa geneza modelu trójparametrycznego jest zawarta w pracy źródłowej [6]. Model ten opiera się na równaniu zależności logarytmu stopnia przemiany od temperatury:

$$\ln \alpha = a_0 - a_1/T - a_2 \ln T \quad (1)$$

gdzie:

α – stopień przemiany [-] definiowany jako:

$$\alpha = \frac{m_i - m}{m_i - m_f} \quad (2)$$

gdzie:

m – masa próbki w danej temperaturze, mg,

m_i – masa na początku i m_f – na końcu procesu, mg;

T – temperatura, K,

a_0 , a_1 i a_2 – współczynniki równania (1).

Przez zróżniczkowanie względem temperatury równania trójparametrycznego (1) otrzymuje się zależność względnej szybkości reakcji od temperatury [8]:

$$r = a_1 - a_2 T \quad (3)$$

gdzie:

$$r = \frac{d\alpha}{\alpha dT} T^2 \quad (4)$$

Ze względu na możliwość przekształcenia równania (3) lub (4) w inną formę, uwzględniającą liniowy ubytek masy wraz z temperaturą, gdy $q = \text{const}$, zależność ubytku masy z temperaturą (m vs. T) można przedstawić jako prostą o ujemnym współczynniku kierunkowym. Wówczas [12]:

$$r = \frac{T^2}{T - T_i} \quad \text{lub} \quad r = T + T_i + \frac{T_i^2}{T - T_i} \quad \text{gdy} \quad T = T_i, \text{ to } \alpha = 0 \quad (5)$$

Równanie (5) pozwala przedstawić zależność względnej szybkości procesu od temperatury w postaci funkcji tylko jednej zmiennej, a mianowicie temperatury początku reakcji/procesu (T_i). Nowością wykorzystania równania (5) jest możliwość wprowadzenia doń wartości tzw. ekstrapolowanej temperatury początkowej (p_{ie}) zamiast T_i , czyli:

$$r = \frac{T^2}{T - p_{ie}} \quad (6)$$

Wyniki pomiarów termogravimetrycznych

W pierwszym etapie badań dokonano interpretacji danych termogravimetrycznych dla rozkładu indywidualnych soli odpadowych (NaSCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_4). Interpretacja przemian zachodzących podczas rozkładu badanych soli opierała się na analizie ubytków masy oraz doniesieniach literaturowych dotyczących rozkładu podobnych związków.

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe $TG/DTG/DTA$ dla rozkładu termicznego badanych soli, a w tablicy 3 charakterystykę poszczególnych etapów ich rozkładu. Należy tu nadmienić, że w warunkach komory koksowniczej znajduje się pewna ilość pary wodnej, która przyczynia się do powstawania również pewnych ilości Na_2O . Z termodynamicznego punktu widzenia, główny stały produkt rozkładu soli, czyli Na_2S , w zakresie temperatur 1000÷1200 K reprezentuje nieco

wyższy potencjał termodynamiczny ($-G \approx 500\div 540$ kJ/mol) niż Na_2O ($-G \approx 520\div 580$ kJ/mol). W praktyce oznacza to, że oba związki sodu są równocześnie termicznie trwałe, a o ich formie chemicznej decydują np. czynniki kinetyczne uwzględniające obecność innych substratów. Na tym tle również obecność par sodu jest możliwa, ale do pominięcia ($-G = 112,0\div 168,0$ kJ/mol par Na). Dane liczbowe zaczerpnięto z tablic Barina [13].

Mieszanina soli

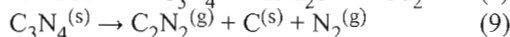
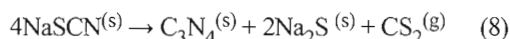
Identyfikacja procesów fizykochemicznych tylko na podstawie krzywych termogravimetrycznych (rys. 2) w przypadku mieszaniny soli była utrudniona. Otrzymane krzywe nie mają żadnych wspólnych cech z krzywymi otrzymanymi dla samych soli. W wyższych temperaturach obserwuje się dwa etapy rozkładu (I i II), jednakże z bardzo nieznacznym ubytkiem masy. Oznacza to, że sporządzona mieszanina jest dość trwała termicznie.

Rozkład termiczny mieszanin koksu i soli odpadowych

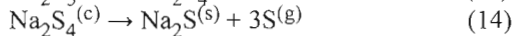
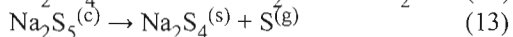
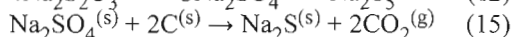
W przypadku tych mieszanin można zauważyć istotne różnice w przebiegu procesu ich termicznego rozkładu a rozkładem samego koksu. Wynika to z faktu pojawienia się nowych reakcji, ze względu na fakt, iż w sporządzonych mieszaninach sole znajdują się w obecności dużego nadmiaru reduktora, jakim jest pierwiastek C. Rzutuje to na pojawienie się nowych reakcji.

Wykorzystując znajomość reakcji dla rozkładu pojedynczych soli, można z dużym prawdopodobieństwem wymienić możliwe reakcje zachodzące podczas rozkładu ich mieszanin z koksem:

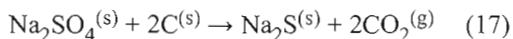
- w przypadku mieszaniny z NaSCN :



- w przypadku mieszaniny z $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

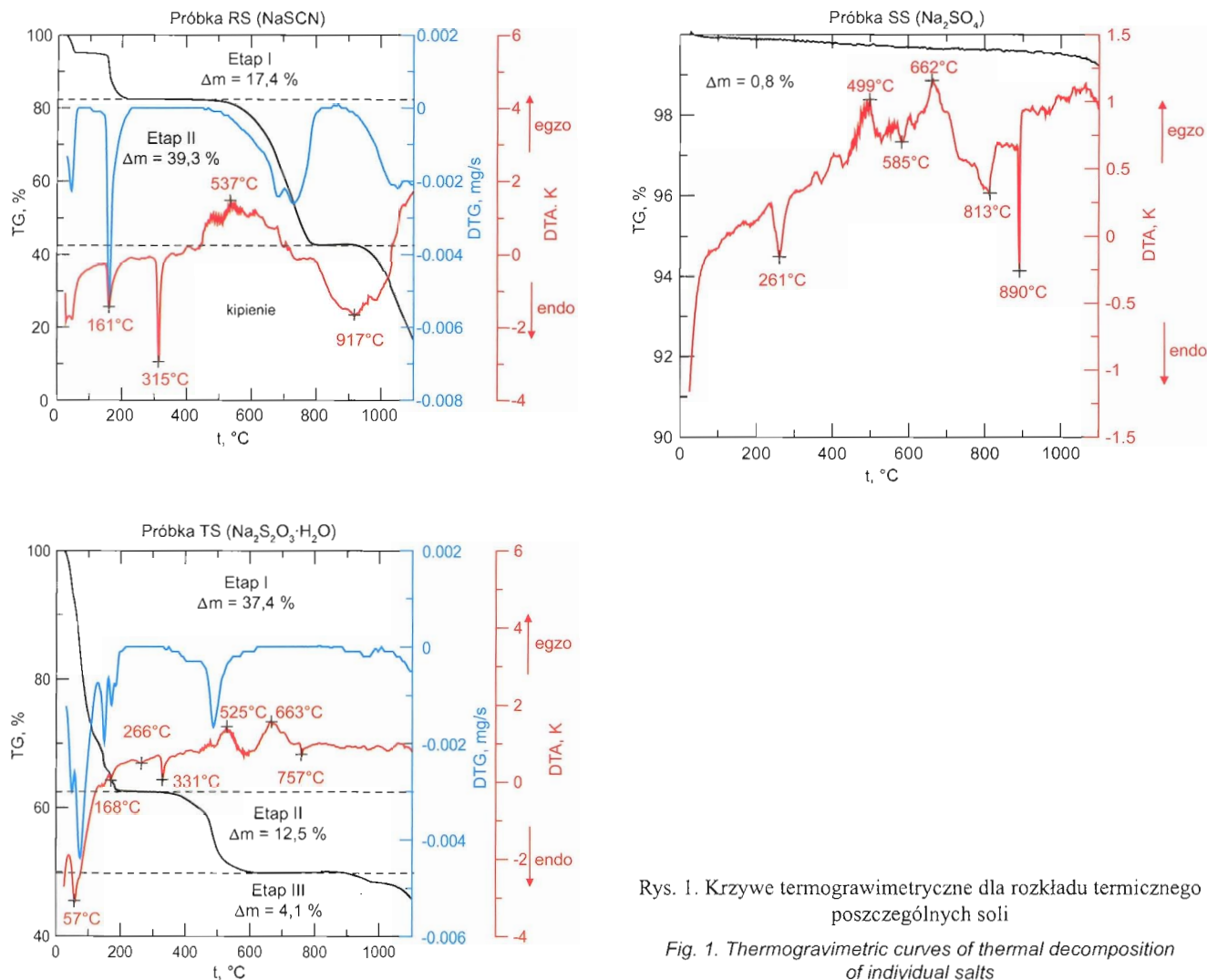


- w przypadku mieszaniny z Na_2SO_4 :



- w przypadku mieszaniny koksu z mieszaniną soli możemy spodziewać się nałożenia się powyższych reakcji.

Wprowadzenie soli balastowych do koksu powoduje linearyzowanie się krzywych ubytków masy w niemal w całym zakresie przemiany. Wyjątek tutaj stanowi mieszanina koksu z Na_2SO_4 , dla której pojawia się dość znaczny ubytek masy. Wynika to z faktu pojawienia się reakcji redukcji nierozkładającego się siarczanu pierwiastkiem C zawartym w koksie w myśl reakcji (15).



Rys. 1. Krzywe termogravimetryczne dla rozkładu termicznego poszczególnych soli

Fig. 1. Thermogravimetric curves of thermal decomposition of individual salts

Poszczególne etapy rozkładu termicznego NaSCN i Na₂S₂O₃·5H₂O

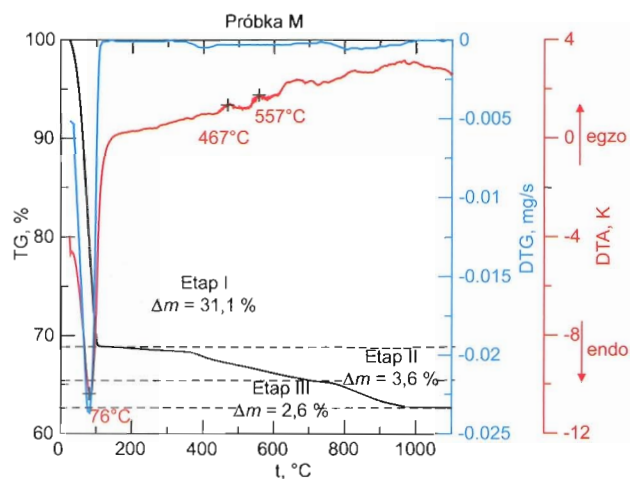
Tablica 3

Stages of thermal decomposition of NaSCN and Na₂S₂O₃·5H₂O

Table 3

Etap	Δt, °C	Reakcja	Stechiom. ubytek masy Δm, g [*])	Wyznaczony ubytek masy Δm, g [*])
NaSCN				
I	20+229	NaSCN·H ₂ O ^(s) → NaSCN ^(s) + H ₂ O ^(g) (7)	18,01	16,45
II	449+814	a. 4NaSCN ^(s) → C ₃ N ₄ ^(s) + 2Na ₂ S ^(s) + CS ₂ ^(g) (8) b. C ₃ N ₄ ^(s) → C ₂ N ₂ ^(g) + C ^(s) + N ₂ ^(g) (9)	19,04 20,02 (suma 39,06)	38,92
III	> 880	a. Na ₂ S ^(s) → Na ₂ S ^(c) (10)	-	-
Na₂S₂O₃·5H₂O				
I	20+215	a. Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O ^(s) → Na ₂ S ₂ O ₃ ^(s) + 5H ₂ O ^(g) (11)	90,05	92,82
	215+328	b. 4Na ₂ S ₂ O ₃ ^(c) → 3Na ₂ SO ₄ ^(s) + Na ₂ S ₅ ^(s) (12)		
II	328+620	a. Na ₂ S ₅ ^(c) → Na ₂ S ₄ ^(s) + S ^(g) (13)	32,07	31,03
		b. Na ₂ S ₄ ^(c) → Na ₂ S ^(s) + 3S ^(g) (14)		
III	> 880	a. Na ₂ S ^(s) → Na ₂ S ^(c) (10)	-	10,18

*) W przeliczeniu na 1 mol NaSCN·H₂O lub Na₂S₂O₃·5H₂O



Rys. 2. Krzywe termogravimetryczne dla rozkładu termicznego mieszaniny 3 soli odpadowych

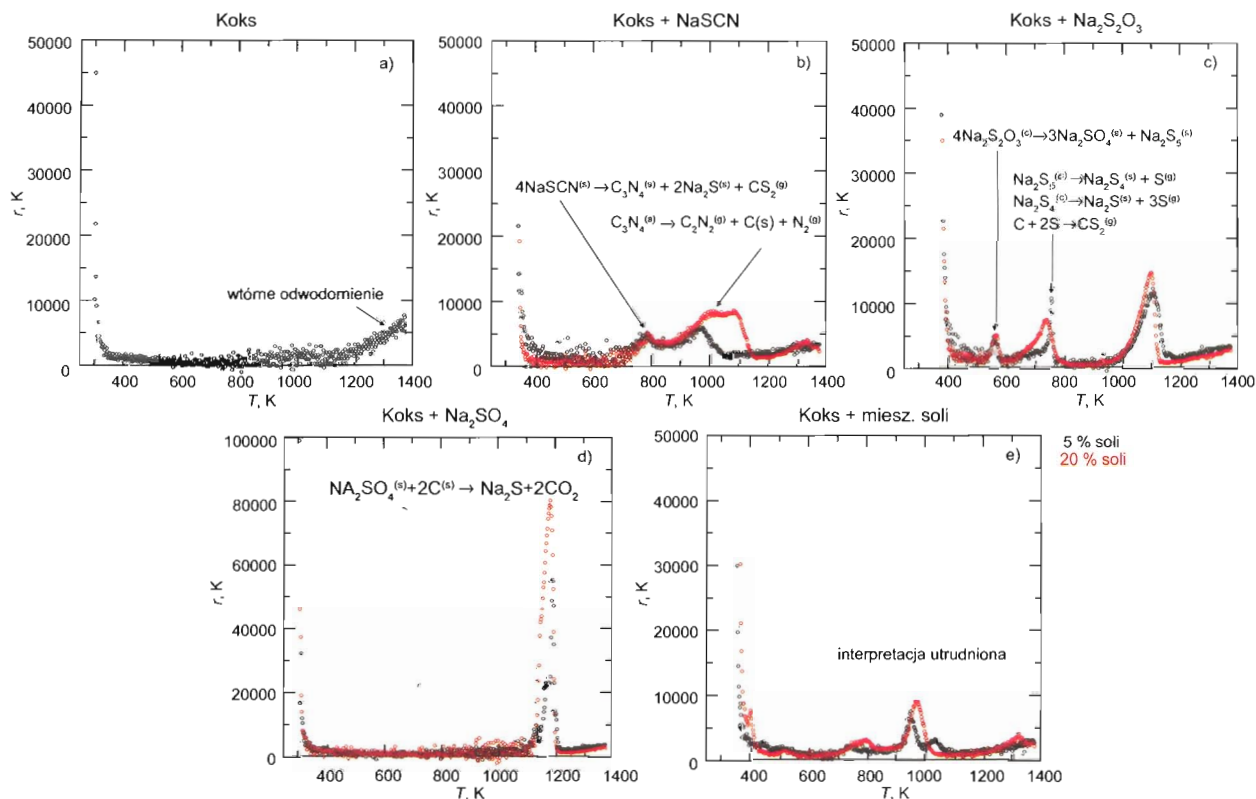
Fig. 2. Thermogravimetric curves of thermal decomposition of mixture of 3 waste salts

Zacieranie się etapów na krzywych TG dla sporządzonych mieszanin uniemożliwia precyzyjne ich wyodrębnienie, a tym samym skorzystanie z klasycznych metod kinetycznych prowadziłoby do niejednoznacznych wyników. Dlatego też zrezygnowano z tych metod i skorzystano z zależności względnej szybkości rozkładu od temperatury (3).

W przypadku mieszanin indywidualnych soli z koksem otrzymuje się bardzo skomplikowane zależności (3) – rys. 3. Natomiast w przypadku dodania do koksu mieszaniny tych soli, pojawiające się piki są mniej intensywne, a zależność (3) linearyzuje się i zbliża się do zależności otrzymanej dla koksu (rys.3 a). Wynika to z faktu zachodzenia mnóstwa różnych procesów podczas rozkładu, co powoduje nakładanie się poszczególnych efektów, w rezultacie czego nie obserwuje się dominujących procesów lub są one nieznaczne (rys. 3 e).

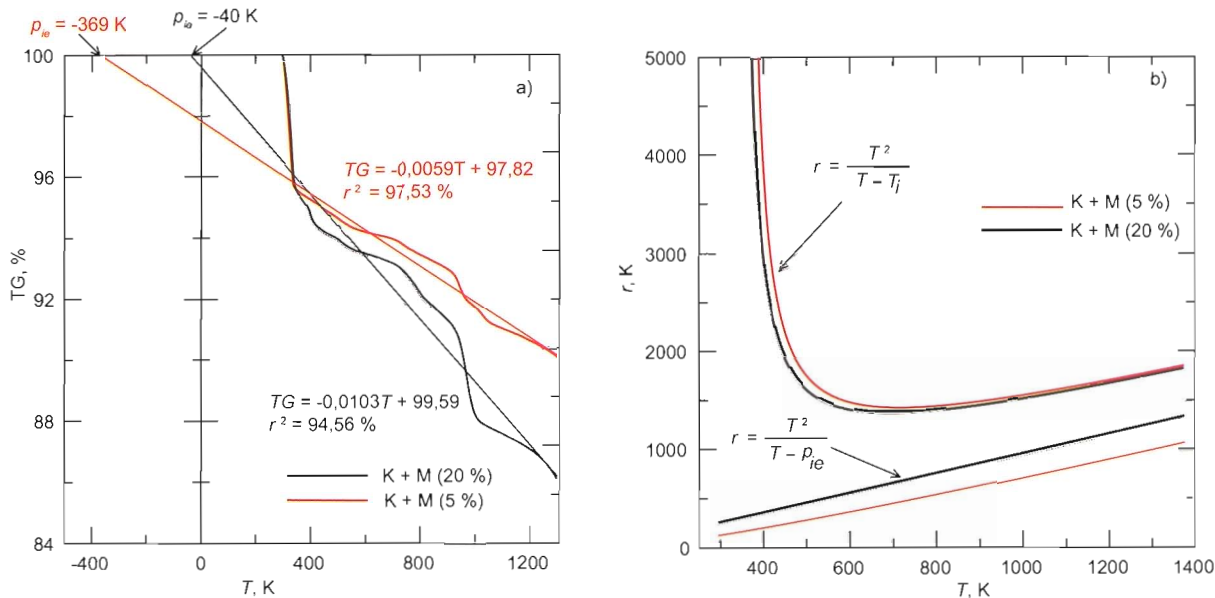
Wykorzystanie zależności (3) pozwala w większym stopniu, niż na to pozwalają krzywe TG, wyodrębnić zachodzące reakcje i, posługując się zakresami temperaturowymi przedstawionymi w tabelicy 3, przypisać je widocznym pikom. Na przykład, w przypadku koksu nie obserwuje się pików, jednakże wzrost względnej szybkości pod koniec procesu można przypisać procesowi fizycznemu – wtórnemu odwodornieniu.

Dalsza analiza polegała na zbadaniu wpływu wielkości dodatku soli balastowych do koksu, wykorzystując zależność (6). Rysunek 4 objaśnia sposób wyznaczania wartości ekstrapolowanej temperatury początkowej. Możliwość wyznaczenia tej temperatury wynika z faktu, iż krzywe TG dla rozkładu termicznego sporządzonych mieszanin koksu i soli, jak wspomniano wcześniej, linearyzują się w stosunku do rozkładu czystych soli. Natomiast zwiększenie dodatku soli zmienia intensywność rozkładu, ale nie zmienia się charakter liniowy tego rozkładu. Aproksymując krzywe TG zależnościami prostoliniowymi (pomija się początkowy ubytek masy spowodowany odparowaniem wody) można zauważyć,



Rys. 3. Zależności względnej szybkości rozkładu od temperatury (3) dla próbki koksu oraz jej mieszanin z solami balastowymi

Fig. 3. Relationships of relative rate of decomposition (3) for coke sample and its mixtures with waste salts



Rys. 4. Rozkład termiczny próbki K+M z 5 i 20% dodatkiem mieszaniny soli:
 a) sposób wyznaczania wartości p_{ie} , b) krzywe (5) i (6)

Fig. 4. Thermal decomposition of sample K+M with 5 and 20% addition of waste salt mixture:
 a) method of p_{ie} determination, b) curves (5) and (6)

że ze wzrostem zawartości soli w próbkach zmniejsza się nachylenie otrzymanych prostych, a tym samym zmienia się ich punkt przecięcia z osią temperatur (dla $m_i = 100\%$), z którego odczytuje się ekstrapolowaną wartość T_f , czyli p_{ie} . Należy tutaj zaznaczyć, że wartość p_{ie} nie ma żadnego sensu fizycznego i pomimo, że ma wymiar temperatury, jest ona tylko wielkością formalną.

Otrzymana zależność (6) wskazuje, że wraz ze wzrostem zawartości soli w mieszaninie maleje wartość p_{ie} , a krzywa opisana równaniem (6) zbliża się do krzywej opisanej równaniem (5) (lub oddala od osi temperatur).

Wykorzystując ten fakt, można przewidzieć, jak w dużym przybliżeniu będą przebiegać krzywe m vs. T dla rozkładu mieszanin wraz ze zmianą ilości dodatku soli. Im większy dodatek soli do koksu, tym większego procentowego ubytku masy próbki możemy się spodziewać. Mając końcowe masy próbek (m_k) dla dwóch zawartości soli (c_s – zawartość soli w próbce), otrzymuje się proporcjonalną zależność:

$$m_k = ac_s + b, q = \text{idem.} \quad (18)$$

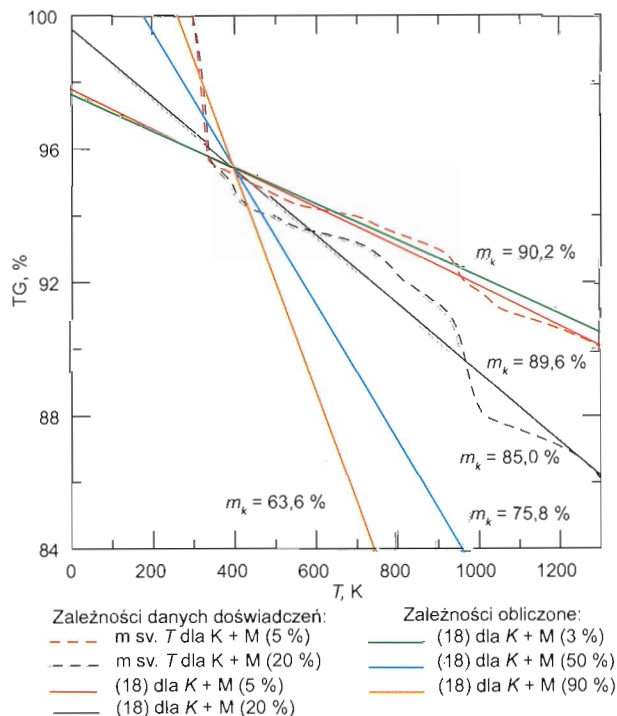
gdzie:

- m_k – końcowa masa próbki, %,
- a i b – współczynniki równania prostej.

Wykorzystując zależność (18) wyznacza się m_k dla dowolnej zawartości soli w próbce. Prosta aproksymująca zależność m vs. T dla stężenia c_s będzie przechodzić przez punkt o współrzędnych $[m_k; T_f]$ (T_f – temperatura końca procesu; dla omawianego przypadku $T_f = 1373\text{ K}$). Zakładając, że wszystkie otrzymane proste będą tworzyć jeden pęk (wspólny punkt przecięcia), można wykreślić prostą dla dowolnego stężenia i wyznaczyć dla niej wartość p_{ie} , a następnie zależność (6).

Przykład dla różnych zawartości soli w próbce K+M ilustruje rysunek 5.

Analizując powyższe rozważania można stwierdzić, że wartość m_k maleje wraz ze wzrostem zawartości dodatku



Rys. 5. Wpływ zawartości mieszaniny soli w próbce K+M na zachowanie się zależności (18) oraz na wartości m_k i p_{ie}
 Fig. 5. Influence of waste salt mixture content in K+M sample on behavior of relationship (18) and on values of m_k and p_{ie}

mieszaniny soli i spadkiem szybkości ogrzewania, a wartości p_{ie} rosną wraz ze wzrostem c_s , ale maleją wraz ze wzrostem q . Wykorzystując zależność (18) można stwierdzić, że przy maksymalnej wartości dodatku $c_s = 99\%$, wartości masy końcowej wahają się w granicach $m_k = 44,9\text{--}60,8\%$ (dla $q = 6\text{--}24\text{ K/min}$), a dla wartości minimalnej $c_s = 1\%$, $m_k = 87,3\text{--}90,8\%$; zależności te nie są spełnione dla substancji czystych, czyli gdy $c_s = 0$ lub 100% .

Wykorzystując przedstawione rozważania można z dużym przybliżeniem prognozować zachowanie się krzywych rozkładu stałych mieszanin w zależności od ilości jednego ze składników; prognozowanie jest tym dokładniejsze, im bardziej krzywa rozkładu zbliża się do zależności prostoliniowej, a więc im bardziej mieszanina jest skomplikowana.

Wpływ dodatku soli odpadowych do koksu na zawartość w nim sodu i siarki

W celu określenia wpływu dodatku soli balastowych do koksu na zawartości sodu i siarki w badanych próbkach, przeprowadzono analizę popiołu powstałego ze spalania koksu i mieszanin koksu z solami w temperaturze 840°C . Spalano próbki wielkości ok. 10 g w specjalnym piecu do spalań. Proces trwał ok. 2 h. Otrzymany popiół poddano analizie w spektrometrze rentgenowskim i detektorze płomieniowym. Do analiz sporządzono próbki o 20% zawartości dodatku do koksu. Wykres zawartości sodu i siarki w badanych próbkach przedstawiono na rysunku 6.

Analiza polegała na określeniu zawartości tlenków metali powstałych podczas prażenia badanej próbki, a dopełnieniem do 100% jest zawartość SO_3 . Otrzymane zawartości sodu i siarki zostały przeliczone z wyznaczonych zawartości Na_2O i SO_3 .

Dodatek soli odpadowych do koksu zwiększa zawartość sodu i siarki w przypadku każdej mieszaniny. Największy wzrost zawartości sodu obserwuje się w przypadku dodatku NaSCN; dodatek $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ i Na_2SO_4 powoduje podobny wzrost zawartości Na, ale jest od niższy o ok. 2% w stosunku do próbki z tiocyjanianem (K+RS). Odwrotnie jest w przypadku zawartości siarki – największy wzrost jej zawartości

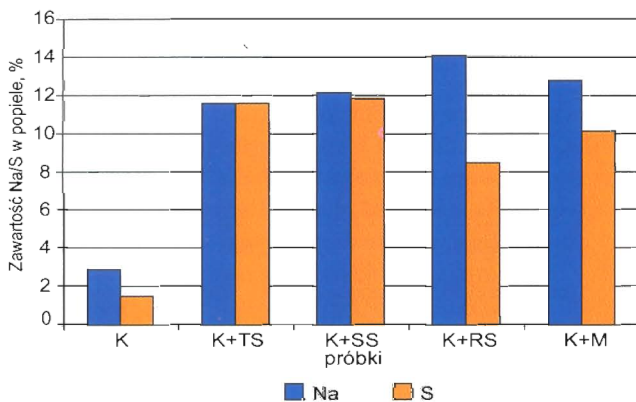
znajduje się w próbce z tiocyjanianem. W przypadku próbki koksu z mieszaniną soli, efekty te są proporcjonalne do zawartości poszczególnych soli, z tym, że największy na to wpływ ma zawartość NaSCN, którego jest najwięcej w próbce.

Przyczyną takiego stanu rzeczy jest fakt, iż NaSCN procentowo zawiera najwięcej sodu (23%) i najwięcej siarki (32%) w porównaniu do Na_2SO_4 (16% Na i 23% S) i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (odpowiednio 15 i 20% w soli bezwodnej). W trakcie spalania ubywa cała siarka w formie jej tlenków, natomiast Na_2O pozostaje w popiele.

Wnioski

Przeprowadzone pomiary termogravimetryczne wskazują istotny wpływ obecności nadmiaru reduktora, czyli pierwiastka C, na przebieg rozkładu termicznego soli odpadowych z odsiarczania gazu koksowniczego. Produktami końcowymi rozkładu pojedynczych soli są związki stałe: Na_2S , C oraz Na_2SO_4 i gazy: N_2 i C_2N_2 . Natomiast dodatek pierwiastka C redukuje Na_2SO_4 oraz zwiększa tworzenie się gazów CS_2 i CO_2 , czyli zwiększa emisję tych gazów w procesie koksovania. Efekt ten nie tyle ma znaczenie z punktu widzenia globalnej emisji szkodliwych gazów do atmosfery, gdyż dodatek roztworu soli odpadowych do wsadu jest bardzo mały, ale może mieć wpływ na przyspieszoną korozję materiałów ogniotrwałych stanowiących wykładnik komory koksowniczej. Ponadto przy takiej samej ilości wagowej soli dodawanych do wsadu, NaSCN powoduje największy przyrost zawartości Na_2O w popiele, a tym samym sumarycznej ilości popiołu i wzrost reakcyjności koksu oraz największą emisję związków siarki.

Przeprowadzone badania wskazują również na różnice, jakie występują pomiędzy rozkładem substancji zdefiniowanych chemicznie (nieorganicznych soli) a mieszaninami. W przypadku rozkładu indywidualnych soli można dość łatwo wyróżnić poszczególne etapy rozkładu. Jednakże po sporządzeniu mieszanin, czy to samych soli, czy też soli z koksem (reduktorem), mnogość zachodzących procesów utrudnia wyodrębnienie wyraźnych etapów procesu. Objawia się to linearyzacją krzywych ubytku masy (TG). Wykorzystując ten fakt, można z dużym powodzeniem prognozować przebieg procesu rozkładu mieszanin w zależności od ilości jednego z jej składników. Do tego celu znajduje zastosowanie zależność (5) w formie (6), wynikająca z modelu trójparametrycznego (1). Wzór (6) poszerza możliwość interpretacji równania (5) dla celu przeprowadzonej analizy.



Rys. 6. Zawartości sodu i siarki w popiele z badanych próbek

Fig. 6. Sodium and sulfur content in ash of analysed samples

Literatura

1. Tomal S., Zajdel R., Coke oven gas desulphurization by catalytic-soda method on the background of development in the field of desulphurization process in Polish cokemaking. Problemy Projektowe, 1998, nr 2, s. 54.
2. Gwiner H., Wróbelńska K., Bonk M., Cieślak R., Kordiuł M., Heilpern S., Thiel H., Gabriel R., Utylizacja soli sumarycznych z instalacji Thylox. Temat nr 21/ZKK/85, Sprawozdanie Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze, 1985 (praca niepublikowana).

3. *Wasielewski R., Kosewska M., Sobolewski A., Figa J.*, Badania utylizacji soli balastowych pochodzących z oczyszczania gazu koksowniczego przez koksowanie z wsadem węglowym. *Karbo-Energochemia-Ekologia*, 2000, nr 12, s. 411.

4. *Wasielewski R., Sobolewski A.*, Ispytanija utilizacii otchodov iz serooczistki koksovo gaza. *Koks i Chimija*, 2003, nr 12, s. 19.

5. *Bigda R., Mianowski A.*, Influence of heating rate on kinetic quantities of solid phase thermal decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, t. 84, s. 453.

6. *Mianowski A.*, Thermal dissociation in dynamic conditions by modeling thermogravimetric curves using the logarithm of conversion degree. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, t. 59, s. 747.

7. *Mianowski A.*, Some remarks on the nature of thermogravimetric profiles of bituminous coal, *Technologia chemiczna na przełomie wieków*, Wydawnictwo Stałego Komitetu Kongresów Technologii Chemicznej, Gliwice, 2000, s. 527.

8. *Mianowski A.*, Analysis of the thermokinetics under dynamic conditions by relative rate of thermal decomposition. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2001, t. 63, s. 765.

9. *Mianowski A., Siudyga T.*, Thermal analysis of polyolefin and liquid paraffin mixtures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, t. 74, s. 623.

10. *Mianowski A., Błażewicz S., Robak Z.*, Analysis of the carbonization and formation of coal tar pitch mesophase under dynamic conditions. *Carbon*, 2004, t. 41, s. 2413.

11. *Mianowski A., Butuzova L., Radko T., Turchanina O.*, Thermokinetic analysis of the decomposition of Ukrainian coals from the Donetz Basin. *Bulletin of Geosciences*, 2005, t. 80, s. 39.

12. *Mianowski A.*, Względna szybkość rozkładu termicznego w badaniach technologicznych. *Przemysł Chemiczny*, 2003, t. 82, nr 8.

13. *Barin I.*, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989.