



Małgorzata OLEJARCZYK

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Przedsiębiorstwo Budowlane „Waciński” Witold Waciński,



Włodzimierz URBANIAK

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii



Iwona RYKOWSKA

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii



Witold WACIŃSKI

Przedsiębiorstwo Budowlane „Waciński” Witold Waciński

Możliwości wykorzystania wapna posodowego z produkcji sody metodą Solvay'a

Possibilities of using post-soda lime from the production of soda ash by the Solvay method

DOI: 10.21303/2023.1.5

Polska jest drugim producentem sody kalcynowanej w Europie. Roczna produkcja sody w naszym kraju szacowana jest na 1,2 mln ton. Stosowany do produkcji sody proces Solvay'a generuje znaczne ilości współproduktów, które w zależności od składu i właściwości mogą mieć charakter produktu ubocznego lub odpadu, stanowiąc istotny problem zakładów produkujących sodę. Należy do nich tzw. wapno posodowe, które w praktyce powstaje na kilku etapach produkcji sody, różniąc się w sposób istotny składem i właściwościami. W konsekwencji opis składu i właściwości takiego materiału, z pominięciem dokładnego źródła powstania w procesie technologicznym, jest często niejednoznaczny. Prowadząc badania nad wapnem posodowym konieczne jest zatem zróżnicowane podejście do różnych frakcji wapna posodowego jako odmiennych, niezależnych materiałów.

Poland is the second producer of soda ash in Europe. The annual production of soda in Poland is estimated at 1.2 million tonnes. However, the Solvay process used for the production of soda ash generates significant amounts of co-products, which, depending on the composition and properties, may be a by-product or waste, constituting a significant problem for soda production plants. They include the so-called "post-soda lime", which in practice is formed at several stages of soda production, differing significantly in composition and properties. As a consequence, the description of the composition and properties of such material, omitting the exact source of its formation in the technological process, is often ambiguous. When conducting research on post-soda lime, it is, therefore, necessary to have a differentiated approach to different fractions of post-soda lime as separate, independent materials.

This study is a review of knowledge on the formation, properties, and possibilities of using post-soda lime from the production of soda ash using the Solvay method. Keywords: postsoda lime, circular economy, neutralization of fluorides, industrial waste, sorbents

Niniejsze opracowanie stanowi przegląd wiedzy na temat powstawania, właściwości oraz możliwości wykorzystania wapna posodowego z produkcji sody kalcynowanej metodą Solvay'a.

Wstęp

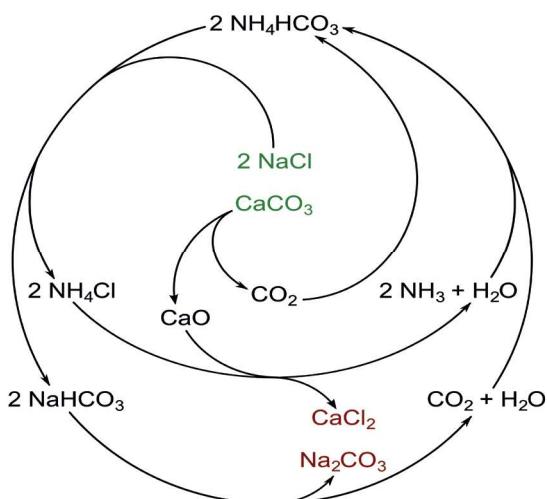
Soda kalcynowana (węglan sodu) jest jednym z podstawowych surowców chemicznych używanych w przemyśle i jednocześnie produktem znajdującym szerokie zastosowanie w codziennym życiu. Aż do końca XVIII wieku, soda pochodziła wyłącznie ze źródeł naturalnych. Obecnie podstawowym źródłem pozyskiwania sody są metody syntezy chemicznej, głównie wykorzystującej proces Solvay'a. Polska jest drugim największym producentem sody kalcynowanej w Europie. Roczna produkcja sody w naszym kraju szacowana jest na 1,2 mln ton. Obecnie produkcja jest prowadzona w Inowrocławiu i Janikowie, w zakładach należących do spółki CIECH Soda Polska S.A, która dysponuje mocami produkcyjnymi na poziomie 2,6 mln ton i czterema zakładami sody: dwoma w Polsce (Inowrocław i Janikowo) i po jednym w Niemczech (Stassfurt) i Rumunii (Ramnicu

Valcea). Lokalizacja zakładów produkcyjnych została wybrana ze względu na występowanie w tej okolicy złóż podstawowych surowców do produkcji, tj. złóż soli kamiennej oraz wapieni [1]. Udział ilościowy grupy w rynku sody kalcynowanej w Polsce sięga ok. 95%, w Europie wynosi 1618%, a na rynku światowym ok. 4% [2]. We wszystkich zakładach jest wykorzystywana metoda Solvay'a, generująca znaczne ilości współproduktów, często o charakterze odpadów. Jednym z głównych tego typu materiałów jest tzw. wapno posodowe, którego wykorzystanie ma duże znaczenie zarówno z punktu widzenia ekonomii jak i zielonej chemii (GOZ).

Produkcja sody metodą Solvay'a

Metoda Solvay'a jest znana od połowy XIX wieku i jest dobrze opisana w literaturze fachowej. Klasyczny schemat technologiczny przedstawiono na rysunku 1.

Należy zauważyć, że w ogólnym schemacie produkcji sody metodą Solvay'a nie występuje wapno posodowe jako odpad czy produkt uboczny (współprodukt), mimo iż wskaźniki wynikające z konkluzji



Rys. 1. Schemat otrzymywania węglanu sodu metodą Solvaya [3]

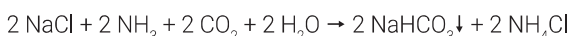
Najlepszych Dostępnych Technik (BAT – Best Available Technology) dla produkcji sody z wykorzystaniem metody Solvay’a, opisanej w dokumentach referencyjnych Wielkotonazowych Chemikaliów Nieorganicznych (LVIC-S - Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others Industry)[4] [5], wskazują, iż w Polsce, przy założeniu rocznej produkcji 1,2 mln ton sody, powstaje ok. 600–800 tysięcy ton wapna posodowego.

Tak duża ilość wapna posodowego wynika z faktu, że soda syntetyczna jest wytwarzana głównie z surowców naturalnych, zawierających często zanieczyszczenia, które w procesie produkcyjnym muszą być usuwane. W wyniku tych procesów mogą powstawać strumienie materiałów, które w zależności od możliwości wykorzystania są produktami zbywalnymi (współprodukty, produkty uboczne) lub odpadami. Zawierają one głównie inertny materiał zawarty w strumieniach surowców dodawanych zazwyczaj w nadmiarze w stosunku do warunków stechiometrycznych, np. wapień z kamienia wapiennego i chlorki z solanki.

Tym samym, aby w pełni zobrazować proces Solvay’a, należy przyjąć, że podczas produkcji sody powstają trzy główne strumienie materiałów (rys. 2). Jest to soda kalcynowana będąca głównym produktem, chlorek wapnia stanowiący współprodukt posiadający również wartość handlową oraz wapno posodowe mające cechy produktu ubocznego bądź odpadu, w zależności od parametrów osiągniętych w procesie produkcyjnym.

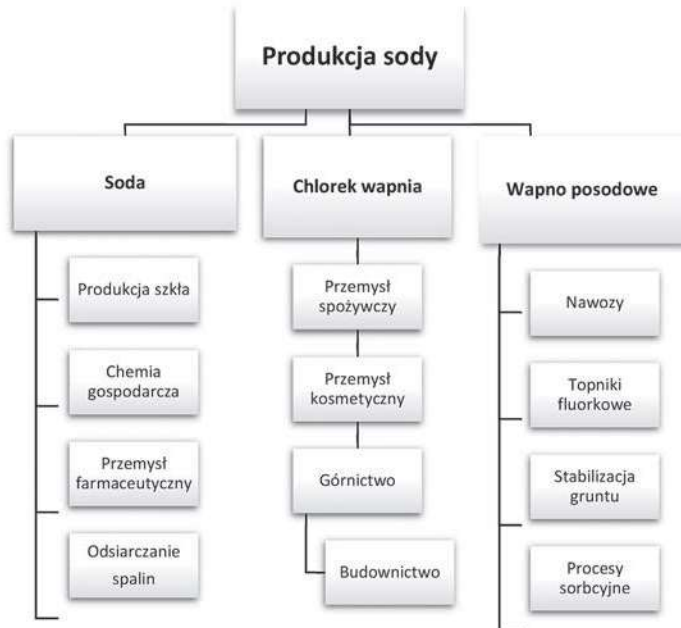
Powstawanie wapna posodowego w procesie produkcji sody

W sumarycznym równaniu reakcji powstawania sody nie występuje wapń ani jego związki:

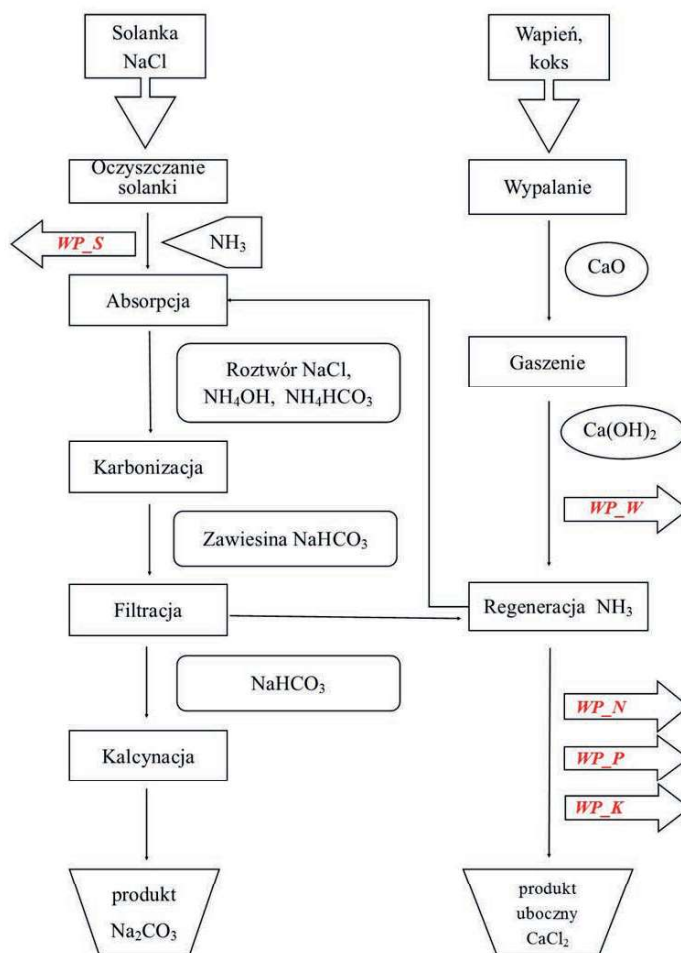


jednakże produkty/odpady, których podstawowym składnikiem są związki wapnia, powstają na kilku etapach produkcji sody. Zazwyczaj są określane ogólnie jako „wapno posodowe”, ale mogą w sposób istotny różnić się właściwościami. Dlatego przy ocenie możliwości wykorzystania, należy zawsze brać pod uwagę etap produkcyjny, z którego pochodzi dana partia „wapna posodowego”.

Produkcję sody metodą Solvay’a, ze szczególnym uwzględnieniem miejsc, w których występują związki wapnia, ilustruje schemat



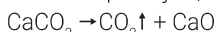
Rys. 2. Produkty powstające w procesie Solvay’a i ich główne zastosowania



Rys. 3. Schemat produkcji sody metodą Solvay’a. Opracowanie własne na podstawie[6]. Oznaczenia na schemacie: WP_S – wapno posodowe z oczyszczania solanki, WP_W – wapno posodowe z przygotowania mleka wapiennego, WP_N – wapno posodowe nawozowe, WP_P – wapno posodowe pozaklasowe, WP_K – wapno posodowe z klarownika.

przedstawiony na Rysunku 3, zawierający szereg etapów, krótko scharakteryzowanych poniżej.

Wypalanie kamienia wapiennego i gaszenie wapna – jest to proces, który polega na rozkładzie termicznym kamienia wapiennego w piecach wapiennych, wg równania:



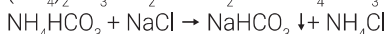
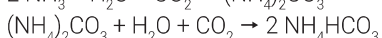
Kamień wapienny (wapień) do produkcji sody nie może zawierać mniej niż 90% CaCO_3 .

Powstający ditlenek węgla jest podstawowym surowcem w procesie karbonizacji solanki, a tlenek wapnia (wapno palone) wykorzystuje się w postaci wapna gaszonego (mleko wapienne) do regeneracji amoniaku. Mleko wapienne – zawiesinę koloidalną wodorotlenku wapnia w wodzie, otrzymuje się w wyniku reakcji wody z wapnem palonym. Ta część wapienia, która nie wypaliła się (skała płonna) lub wypaliła nieprawidłowo (niedopały), nie tworzy mleka wapiennego i jest wydzielana jako odpad. Jest to rodzaj wapna posodowego o stosunkowo dużym uziarnieniu i zawierający duże ilości wodorotlenku wapnia (na schemacie oznaczony jako WP_W).

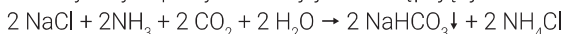
Oczyszczanie solanki – solankę w postaci nasyconego roztworu otrzymuje się przez ługowanie wodą pokładów soli kamiennych. Taki roztwór, oprócz NaCl , zawiera również jony Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, SO_4^{2-} oraz SiO_2 . Solanka do produkcji sody powinna zawierać ok. 300–315 g/L NaCl i nie może zawierać zanieczyszczeń, które usuwa się przez strącanie wodorotlenkiem sodu i wapnia oraz węglanem sodu. Na tym etapie powstają znaczne ilości osadów w postaci związków węglanowych, siarczanów oraz wodorotlenków. Z uwagi na wysoką zawartość wapnia, osady te są określane jako wapno posodowe (oznaczone jako WP_S). Ze względu na bardzo duże zasolenie pozostałością solanki (zawartość chlorków często przekracza 10 %), są zbierane oddzielnie lub łączone z innymi strumieniami wapna posodowego kierowanego do składowania.

Absorpcja amoniaku przez solankę – ditlenek węgla źle rozpuszcza się w solance, dlatego nasyca się ją amoniakiem, otrzymując tzw. solankę amoniakalną, w której ditlenek węgla rozpuszcza się dobrze. Z tego względu pierwszym etapem produkcji sody jest absorpcja amoniaku w solance.

Karbonizacja amoniakalnego roztworu solanki - jest to podstawowa operacja technologiczna w produkcji sody. W wyniku karbonizacji zachodzi przemiana chlorku sodu w wodorowęglan sodu stanowiący półprodukt, z którego bezpośrednio otrzymuje się sodę. Jest to proces kilkuetapowy.



Sumaryczny zapis tych reakcji jest następujący:



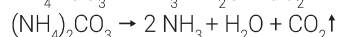
Warto zwrócić uwagę na fakt, iż pomimo zużycia wapienia w ilościach porównywalnych ze zużyciem solanki, związki wapnia nie występują w podstawowych równaniach reakcji syntezy sody.

Kalcynacja bikarbonatu - odfiltrowany osad wodorowęglanu sodu (bikarbonat) poddaje się termicznemu rozkładowi według reakcji:

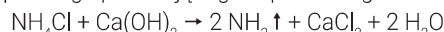


Wytworzona w ten sposób soda jest podstawowym produktem procesu.

Regeneracja amoniaku i ditlenku węgla – ług macierzysty po oddzieleniu bikarbonatu zawiera amoniak w postaci węglanów i chlorku amonu. Węglany amonu już w temperaturze 50°C rozkładają się z wydzieleniem amoniaku i ditlenku węgla, które są zwracane do produkcji:



Rozkład chlorku amonu następuje w reakcji z wodorotlenkami. Przy produkcji sody jest to wodorotlenek wapnia w postaci mleka wapiennego powstającego w procesie gaszenia wapna palonego :



W praktyce, do ługu pokryształacyjnego po oddzieleniu kryształów NaHCO_3 dodaje się mleko wapienne i poddaje destylacji w celu oddzielenia amoniaku i ditlenku węgla.

Z płynu poddestylacyjnego odzyskuje się chlorek wapnia, który stanowi produkt uboczny, podobnie jak faza stała oddzielona z płynu poddestylacyjnego – nazywana wapnem posodowym, którego największe ilości powstają na tym etapie. Skład płynu poddestylacyjnego zależy wprost od jakości surowców, tj. kamienia wapiennego i solanki oraz od stopnia przemiany sody, co ma istotny wpływ na właściwości i skład powstającego w procesie wapna posodowego, które ponadto zawiera nieprzereagowany chlorek sodu, chlorek wapnia, będący wynikiem reakcji mleka wapiennego z chlorkiem amonu, zanieczyszczenia z mleka wapiennego (m. in. związki magnezu, krzemionka) oraz nadmiar mleka wapiennego.

Wyodrębnianie wapna posodowego

Najstarszą metodą wydzielenia wapna posodowego ze ścieków poprodukcyjnych jest osadzanie w kaskadach stawach osadowych, tzw. lagunach, w których następuje sedymentacja i naturalne osuszenie. Na laguny są zazwyczaj kierowane wszystkie osady po-



Rys. 4. Zdjęcie wapna posodowego pozaklasowego (z lewej) oraz klarownika (z prawej). Źródło: wykonanie własne

wstające w procesie, w tym wapno posodowe z procesu otrzymania mleka wapiennego czy z oczyszczania solanki, gdzie są one mieszane z wapnem posodowym z procesu regeneracji amoniaku. Obecnie na tym etapie, do wydzielania wapna posodowego stosowane są prasy filtracyjne, które umożliwiają uzyskanie pełnowartościowego wapna nawozowego.

Odcieki z lagun oraz z pras filtracyjnych, przed skierowaniem do cieków wodnych, przepływają przez tzw. klarowniki, w których sedymentują najdrobniejsze cząstki wapna posodowego. Wapno posodowe z klarowników charakteryzuje się bardzo drobnym uziarnieniem – ok 2µm i stosunkowo wysoką zawartością chlorków, sięgającą do 15% zawartości w suchej masie.

W związku z tym można na tym etapie wyodrębnić 3 rodzaje powstającego wapna posodowego, tj.:

- wapno posodowe mokre – powstaje podczas wydzielania części stałych na prasie filtracyjnej, spełniające wymagania wapna nawozowego (oznaczone jako WP_N)
- wapno posodowe pozaklasowe - pochodzące z prasy filtracyjnej, jednak nie spełniające parametrów dla wapna nawozowego (oznaczone jako WP_P) (Rysunek 4.)
- wapno posodowe z klarownika – osad z odcieków po prasie filtracyjnej, powstający w klarowniku (oznaczone jako WP_K) (Rysunek 4.)

Główne kierunki zagospodarowania wapna posodowego

Jak wynika z przedstawionych informacji, skład i właściwości wapna posodowego są silnie uzależnione od etapu produkcyjnego, w którym powstaje, co determinuje możliwości jego wykorzystania. Wapno posodowe, poza związkami wapnia w postaci węglanów, wodorotlenków i siarczanów, zawiera także krzemionkę, związki magnezu i glinu, a także pozostałości nieodmytego chlorku wapnia oraz sodu. Stosunek poszczególnych składników zależy od czasu deponowania (wodorotlenek wapnia z czasem ulega konwersji do węglanu wapnia przez reakcję z ditlenkiem węgla zawartym w powietrzu) oraz procesu, w którym powstało. Inny skład ma wapno posodowe powstałe podczas procesu oczyszczania solanki, inny wapno posodowe z procesu destylacji, przy czym znaczące różnice występują między wapnem posodowym z pras filtracyjnych, lagun czy klarowników.

Na podstawie dostępnych informacji zawartych w literaturze można wskazać następujące zastosowania wapna posodowego.

Rolnictwo

Podstawowym sposobem wykorzystania wapna posodowego jest zastosowanie w rolnictwie jako wapno nawozowe i do wapnowania gleb. Jednakże, aby wapno to mogło być wprowadzane do obrotu jako nawóz, musi spełniać kryteria określone w odpowiednich przepisach [7], [8], dotyczących m.in.:

- dopuszczalnych zawartości kadmu i ołowiu w wapnie nawozowym;
- kryterium minimalnej zawartości CaO;
- maksymalnego uwilgotnienia w zależności od odmiany i typu wapna;
- w niektórych przypadkach także stężenie chlorków i siarczków.

Dzięki zastosowaniu pras filtracyjnych w zakładach Ciech Soda Polska, obecnie roczna produkcja wapna posodowego w postaci wapna nawozowego wynosi ok. 450 tys. ton/rok [9]. Pozostała część jest składowana w lagunach, zlokalizowanych w bezpośrednim sąsiedztwie zakładów produkcyjnych. Pozwalają one na lepsze od-

wodnienie deponowanego materiału oraz odmycie rozpuszczalnych zanieczyszczeń, np. jonów chlorkowych [10]. Największym ograniczeniem stosowania wapna w rolnictwie jest wilgotność i zasolenie. Głównie są to sole zawierające jony chlorkowe, których zawartość w wapnie posodowym może się mieścić w przedziale od 1 do 11% w suchej masie wapna. Do celów rolniczych nie stosuje się wapna zawierającego powyżej 3 % chlorków [8].

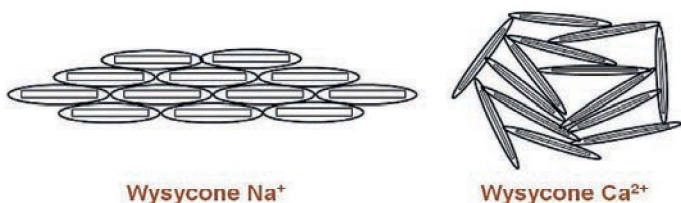
W związku z tym podejmowane są próby wykorzystania wapna posodowego w zastosowaniach, w których to ograniczenie nie jest kluczowe.

Budownictwo

Jednym z głównych kierunków może być np. przemysł budowlany [11]- [14]. Z przeglądu literatury wynika, że były prowadzone badania (w skali laboratoryjnej) nad zastosowaniem wapna posodowego jako wypełniacza przy produkcji asfaltobetonu [11]. Prowadzono również badania nad zastosowaniem wapna posodowego do stabilizacji gruntów, do budowy konstrukcji ziemnych, oraz do mineralizacji gleb organicznych przy stabilizacji cementem. W polskim opisie patentowym PL 191946 opisano kompozyt, wiążący na bazie cementu (30%), fosfogipsu (20%) oraz wapna posodowego (20%) z dodatkiem chlorków w postaci chlorku wapnia (CaCl_2), cementu i żużla z elektrowni [12]. Kompozyt ten może być stosowany w budownictwie, drogownictwie i górnictwie.

Stabilizacja gruntu

Stabilizacja ekspansywnej gleby przez dodanie wapna to starożytna praktyka, która jest stosowana na całym świecie [15]. Jest skutecznym środkiem do miękkich i ekspansywnych gruntów, może ogromnie zwiększyć urabialność i wytrzymałość przy jednoczesnym ograniczeniu zmian objętości. Wapno ma wiele zastosowań w praktyce inżynierii geotechnicznej, takich jak chodniki, stabilizacja podłoża gruntowego na autostradach, zapory ziemne, okładziny kanałów i konstrukcje budowlane. Jako wapno wykorzystywane jest: CaO (tlenek wapnia lub wapno palone), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (wapno hydratyzowane) i CaCO_3 (węglan wapnia) [16]. Według Eadesa i Grima [17], długotrwałą reakcją, która powoduje przyrost siły, jest reakcja pucolanowa. Produktem tej reakcji są trudnorozpuszczalne w wodzie uwodnione krzemiany wapnia, tzw. faza CSH. Dodanie wapna powoduje wzrost pH wody porowej, a w konsekwencji uwalnianie krzemionki i tlenku glinu z gliny - stają się one rozpuszczalne. Reakcja z wapnem powoduje stopniowe wzmocnianie się gruntu w czasie. W glebach gliniastych występują dwie główne reakcje stabilizacji wapnem – krótkoterminowa i długoterminowa. Proces krótkotrwały polega na wymianie jonów między jonami wapnia z wapna a kationami przy powierzchni cząstki gliny, który zachodzi tylko wtedy, gdy jon wapnia ma wyższy ładunek, lub ich stężenie jest większe niż kationów przy powierzchni cząstki gliny [18]. Procentowy dodatek wapna do gleby zależy od zapotrzebowania gleby na wapno. Metoda powszechnie stosowana do określania zapotrzebowania gleby na wapno opiera się na pomiarze wartości pH roztworu gleby wapiennej [19]. Zastosowanie wapna w stabilizacji powoduje zmianę właściwości inżynierskich gleby. Wpływa na: poprawę wytrzymałości, odporności na zmęczenie i trwałe odkształcenia, zmniejszenie pęcznienia, poprawę właściwości sprężystych i odporności na szkodliwe działanie wilgoci. Najlepsze efekty uzyskuje się w przypadku stosowania wapna w gruntach średnioprobnych i drobnoziarnistych, powodując zmniejszenie plastyczności i pęcznienia gruntów ekspansywnych oraz wzrost ich urabialności i właściwości wytrzymałościowych.



Rys. 5. Orientacja cząstek gruntu po wysyceniu jonami sodu oraz wapnia [20]

Spowodowane jest to wymianą jonową zachodzącą w glebie, podczas której jony Na^+ są wymieniane na jony Ca^{2+} (Rysunek 5). Towarzyszy temu zjawisko flokulacji oraz aglomeracji cząstek gruntu, w wyniku czego grunt plastyczny ulega przekształceniu w grunt quasi-piaskowy dający się zagęszczać. Wskaźnik plastyczności I_p ulega zmniejszeniu przez podwyższenie granicy plastyczności, a to oznacza, że właściwości mechaniczne gruntu stają się mniej zależne od ilości wody zawartej w gruncie [20].

Badania prowadzone przez Indiramma i in. [16] wykazały, że wapno może być skutecznym stabilizatorem w glebach o zawartości gliny zaledwie 7% oraz w glebach o wskaźniku plastyczności poniżej 10. Stabilizacja wapnem będzie skuteczna tylko w przypadku materiałów zawierających wystarczającą ilość gliny, aby zaszła pozytywna reakcja. Zazwyczaj wapno dodaje się w postaci stałej, ale można je również mieszać z wodą i stosować w postaci zawiesiny. Wapno hydratyzowane jest szeroko stosowane do stabilizacji gruntu, zwłaszcza gruntu o dużej zawartości gliny, gdzie najważniejszą zaletą jest podniesienie granicy plastyczności gruntu gliniastego [21]. Dzięki zastosowaniu wapna palonego osiągnięto bardzo szybką stabilizację podmokłych miejsc. Stabilizacja wapnem węglanowym następuje po dłuższym okresie utwardzania, ze względu na mniejszą dostępność jonów wapniowych. Materiałem pośrednim, pomiędzy wapnem palonym, a wapnem węglanowym jest wapno posodowe powstające podczas produkcji mleka wapiennego. Badania opisane przez Olejarczyk i wsp. [22] wykazują, że wapno posodowe z produkcji mleka wapiennego wykazuje lekkie właściwości puzzolanowe, i może być dobrym materiałem do stosowania w mieszankach spoiw drogowych.

Adsorbenty do usuwania barwników

Adsorpcja jest skutecznym procesem usuwania barwników ze ścieków. Barwniki anionowe są na ogół bardziej problematyczne niż barwniki kationowe. Przeważnie ładunek powierzchniowy tych adsorbentów jest odwracany na dodatni przez wstępną adsorpcję niektórych kationów wielowartościowych przed próbą adsorpcji [23]. Jednym z najpowszechniejszych adsorbentów jest węgiel aktywowany, ze względu na swoje zdolności adsorpcyjne i dobrze rozwiniętą powierzchnię właściwą. Jednak jego wysoki koszt sprawia, że ciągle są poszukiwane inne adsorbenty o podobnej skuteczności, jednakże generujące znacznie niższe koszty. W ostatnich latach pojawiło się rosnące zainteresowanie wykorzystaniem tanich adsorbentów do usuwania barwników ze ścieków.

Savaş Şener w swojej pracy [24] zbadał adsorpcję anionowego barwnika reaktywnego Procion Crimson H-EXL (Reactive Red 231) na odpadach stałych z instalacji sody kalcynowanej. W badaniach uwzględniony został wpływ temperatury i pH na izotermę oraz wpływ początkowych stężeń barwnika i temperatura na kinetykę procesu adsorpcji. Badania potwierdziły, że wapno posodowe może być z powodzeniem stosowane jako adsorbent do usuwania anionowego

barwnika Procion Crimson H-EXL z roztworów wodnych. pH roztworów odgrywa ważną rolę w wydajności adsorpcji. Model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu odpowiada dynamicznemu zachowaniu adsorpcji barwnika na wapnie posodowym w różnych początkowych stężeniach barwnika i temperaturach, w całym badanym zakresie. Jednak spadek stałej szybkości pseudo-drugiego rzędu i nieznaczny wzrost współczynników korelacji modelu pseudo-pierwszego rzędu wraz ze wzrostem stężenia początkowego może sugerować, że proces jest kontrolowany nie tylko chemicznie na etapie kontroli szybkości, ale wiąże się również z pewną adsorpcją fizyczną, ze względu na siłę napędową przy wyższych stężeniach początkowych [24].

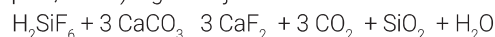
Usuwanie jonów fosforanowych i siarczanowych

Ziółkowska i in. [25], [26] wykazali, że zastosowanie wapna posodowego nie pogarsza istotnie skuteczności usuwania jonów PO_4^{3-} z roztworu. Odpad z produkcji sody nadaje się do usuwania fosforanów ze skutecznością 90 – 96%. Yan Y. i in. [27] doszli do podobnych wniosków; ponadto uznali oni, że zużyty materiał po adsorpcji jonów fosforanowych może znaleźć zastosowanie w rolnictwie jako nawóz fosforanowy, co pozwala zagospodarować jeden odpad, nie produkując jednocześnie kolejnego [28].

Wapno posodowe znajduje również zastosowanie w usuwaniu jonów fosforanowych z roztworów wodnych, zwłaszcza ze ścieków [25]. Wskazano także na możliwość usuwania jonów siarczanowych [29], [30]. Niestety nie znalazły one szerokiego zastosowania w praktyce przemysłowej.

Topniki fluorkowe

Interesującym kierunkiem jest wykorzystanie wapna posodowego do produkcji topników fluorkowych stosowanych w przemyśle ceramicznym czy cementowym [1], [31]. Syntetyczny topnik fluorkowy zazwyczaj otrzymuje się w wyniku reakcji kwasu heksafluorokrzemowego ze związkami wapnia – naturalnym węglanem wapnia (wapień, kreda) wg reakcji:



Główną trudnością tego procesu jest konieczność zmielenia kamienia wapiennego do wielkości cząstek poniżej 100 mikrometrów, gdyż inaczej tworzący się na powierzchni ziarna trudnorozpuszczalny fluorek wapnia blokuje dalszą reakcję i w efekcie znaczna część wapnia pozostaje nieprzereagowana. W opisie patentowym PL237455 [32] został opisany sposób wykorzystania wapna posodowego do otrzymywania topnika fluorkowego. Według tego wynalazku, jako źródło wapnia stosuje się wapno posodowe z produkcji sody, korzystnie pochodzące z klarowników. Wapno takie charakteryzujące się bardzo drobnym uziarnieniem i zawiera znaczne ilości chlorków, które w tym przypadku nawet pomagają w przebiegu reakcji [1].

Usuwanie zanieczyszczeń fluorkowych

Związki wapnia były używane do neutralizacji fluoru już w latach 30. XX w. Jony wapniowe reagują z jonami fluorków w wodzie, w wyniku czego powstaje nierozpuszczalny osad. Mimo, iż technologia wytrącania fluorków za pomocą wapnia jest znana już od bardzo dawna, to procesy te nadal są aktualne i stosowane. Poszukuje się ciągle nowych materiałów, które mogłyby poprawić sprawność tego procesu, ale nadal powszechnie stosowanymi materiałami do usuwania F^- są głównie ałun, wapno palone, wapno gaszone, wapień, węgiel drzewny, fosforan wapnia, siarczan wapnia, chlorek wapnia

itp. Badania wskazują, że materiały te są stosowane w różny sposób, jednakże podstawowa zasada ich działania jest niezmienna [33]. Chemikalia, takie jak CaCl_2 i CaO , często są dodawane do wstępnego wytrącania fluoru w ściekach. Każda metoda ma swoje zalety i ograniczenia, i może być eksploatowana z odpowiednią wydajnością pod warunkiem, że parametry procesu są właściwie dobrane do usuwania fluoru w odpowiednim zakresie stężeń [34]–[36]. Dodatek wapna jest stosowany głównie do ścieków o wysokiej zawartości fluorków. Rozpuszczenie wapna zwiększa aktywność jonów wapniowych w wodzie, przesycając wodę w stosunku do fluorytu (CaF_2). Wynikające z tego wytrącenie fluorytu może obniżyć stężenie fluoru do poziomu poniżej 10 mg/L. Teoretyczna dolna granica wynosi około 2 mg/L. Ta dolna granica stężenia jest rzadko osiągnięta w praktyce. Główną wadą wapnowania, jest wysokie pH uzdatnionej wody. Ponadto, gdy przepisy dotyczące ochrony środowiska wymagają aby pH nie przekraczało określonego poziomu, konieczne jest regularne monitorowanie, w celu zapewnienia prawidłowego dawkowania [37], [38].

Kompozyty o właściwościach sorpcyjnych

Biorąc pod uwagę obecny stan techniki (na podstawie dostępnej literatury), wydaje się, że jednym z bardziej obiecujących zastosowań wapna posodowego, szczególnie frakcji nienadających się do celów nawozowych, może być wytwarzanie kompozytów mineralno-organicznych, w których obok wapna posodowego wykorzystuje się szlamy papiernicze z przerobu makulatury, które także są odpadem przemysłowym powstającym w znacznych ilościach przy produkcji papieru [39]. Kompozyt opracowany przez Olejarczyk i wsp. [22], [30], jest materiałem na bazie wapna posodowego z klarownika, naniesionego na włókna celulozowe pochodzące ze szlamów z przerobu makulatury. Impregnacja wapnem posodowym włókien celulozowych obecnych w szlamach, poprawia wodoprzepuszczalność otrzymanego materiału w porównaniu do wodoprzepuszczalności samego wapna. Wysoka zawartość związków wapnia powoduje, że opracowany kompozyt może być stosowany jako skuteczny adsorbent do usuwania fluorków, siarczanów czy fosforanów z wód i ścieków.

Taki kompozyt, dzięki obecności włókien celulozowych, może być praktycznie dowolnie kształtowany, np. do postaci granulek, pelletów, płaskich membran, płyt, cylindrów itp., w zależności od potrzeb użytkownika. Po wykorzystaniu właściwości sorpcyjnych, zużyty kompozyt zachowuje swoją pierwotną formę i może być wykorzystany jako dodatek do kruszyw, np. w budownictwie drogowym lub jako dodatek/wypełniacz przy produkcji materiałów budowlanych [30, 39].

Podsumowanie

Otrzymywanie sody metodą Solvay'a jest znane od prawie 150 lat. Nadal jednak wprowadzane są modyfikacje zwiększające efektywność procesu oraz zwiększające możliwości wykorzystania ubocznych produktów i odpadów, w tym głównie wapna posodowego. Wprawdzie w większości znajduje ono racjonalne zastosowanie, jednakże ciągle poszukiwane są nowe możliwości wykorzystania, uwzględniające specyficzne właściwości poszczególnych strumieni wapna posodowego. Jedną z takich modyfikacji było wprowadzenie pras filtracyjnych do odwadniania osadów podestylacyjnych – wapna posodowego – zamiast odwadniania ich, wraz z innymi strumieniami odpadów zawierających wapń, na tzw. lagunach. W efekcie możliwe stało się wyodrębnienie poszczególnych strumieni wapna

posodowego. Identyfikacja właściwości wyodrębnionych strumieni umożliwia opracowanie nowych zastosowań uwzględniających ich specyfikę. Konsekwencją takich działań jest zmniejszenie ilości powstających odpadów, a nawet całkowita ich eliminacja, co jest celem Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ).

Podziękowania: Badania współfinansowane ze środków Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Pomorskiego na lata 2014-2020; nr umowy RPPM.01.01.01-22-0040/18-00

LITERATURA

- [1] Z. Kowalkiewicz, "Otrzymywanie i właściwości syntetycznych topników fluorkowych," Rozprawa doktorska, UAM, Poznań, 2017.
- [2] "Powstała największa na świecie instalacja do produkcji sody kalcyonowanej." <https://www.chemiaindustria.com.pl/artikuly/powstala-najwieksza-na-swiecie-instalacja-do-produkcji-sody-kalcyonowanej> [dostęp 03.02.2022].
- [3] "Metoda Solvaya – Wikipedia, wolna encyklopedia." https://pl.wikipedia.org/wiki/Metoda_Solvaya [dostęp:07.11.2022].
- [4] "Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals-Solids and Others industry," 2007. <http://eippcb.jrc.es> [dostęp: 05.03.2023].
- [5] B. Cichy, "Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego - foresight technologiczny" - podsumowanie badań - Chemik - Tom Vol. 66, nr 3, 2012.
- [6] E. B. Krzysztof Schmidt-Szałowski, M. Szafran, J. Sentek, *Technologia chemiczna*, Wydanie I. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013. <https://libra-1ibuk-1pl-1niwrsrt94de.han.amu.edu.pl/book/62609> [dostęp: 11.05.2021]
- [7] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765;
- [8] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 września 2010 r. w sprawie sposobu pakowania nawozów mineralnych, umieszczania informacji o składnikach nawozowych na tych opakowaniach, sposobu badania nawozów mineralnych oraz typów wapna nawozowego. Dz.U. 2010 nr 183 poz. 1229;
- [9] J. Dombek, "Doświadczenia Grupy CIECH S.A. w ochronie środowiska", 2017. <https://powermeetings.eu/konferencja/forum-ochrony-srodowiska/wp-content/uploads/sites/18/2017/12/11-Jacek-Dombek-CIECH.pdf> [dostęp: 27.09.2021].
- [10] J. Siuta, "Rekultywacyjna efektywność osadów ściekowych na składowisku odpadów posodowych w Janikowie," *Inżynieria Ekologiczna*, vol. Nr 36, 2014, doi: 10.12912/2081139X.07.
- [11] A. Nowacki, "Badania nad zastosowaniem wapna posodowego do wytwarzania asfaltobetonu," *Drogownictwo*, vol. 5, s. 155–157, 1975.
- [12] Z. Konik, W. Parnicki, S. Pobieglę, S. Skoczyła, A. Stok, and H. Tworek, "Sposób otrzymywania kompozytu wiążącego," P.334174, 1991
- [13] S. Piesik, "Eko-rozwiązania na jutro w sektorze budownictwa," 2021. www.min-pan.krakow.pl [dostęp 24.07.2022]
- [14] B. Dębska, "Materiały budowlane produkowane z wykorzystaniem odpadów," *Izolacje*, 2010.
- [15] F. G. Bell, "Stabilisation and treatment of clay soils with lime: part 1 – basic principles.," *Ground Engineering*, vol. 21, no. 1, 1988, doi: 10.1016/0148-9062(88)90321-x.
- [16] P. Indiramma, C. Sudharani, and S. Needhidasan, "Utilization of fly ash and lime to stabilize the expansive soil and to sustain pollution free environment - An experimental study," in *Materials Today: Proceedings*, 2020, vol. 22, s. 694–700. doi: 10.1016/j.matpr.2019.09.147.
- [17] J. L. Eades and R. E. Grim, "Reaction of hydrated lime with pure clay minerals in soil stabilization." <https://trid.trb.org/view/118473> [dostęp: 27.02.2022].
- [18] D. N. Little, Evaluation of structural properties of lime stabilized soils and aggregates volume 1: summary of findings prepared for the national lime association. 1999.
- [19] J. L. Eades and R. E. Ponury, "A quick test to determine lime requirements for lime stabilization." <http://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/hrr/1966/139/139-005.pdf> [dostęp: 27.02.2022].

- [20] S. Gąsiorowski, "Ulepszenie i stabilizacja gruntów spoiwem wapiennym," *Buduj z Głową*, 2011, <https://bzg.pl/poradnik/arttykul/Ulepszenie-i-stabilizacja-gruntow-spoiwem-wapiennym/id/14135> [dostęp 26.07.2022]
- [21] P. Indiramma and C. Sudharani, "Scanning Electron Microscope Analysis of Fly Ash, Quarry Dust Stabilized Soil," *Sustainable Civil Infrastructures*, s. 284–296, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-61902-6_22.
- [22] M. Olejarczyk, "Opracowanie technologii kompleksowego zagospodarowania odpadów z produkcji i stosowania sody. Nowe materiały z wapna posodowego," Rozprawa doktorska, UAM, Poznań, 2023.
- [23] A. Gücek, S. Şener, S. Bilgen, and M. A. Mazmanci, "Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions," *J Colloid Interface Sci*, vol. 286, no. 1, s. 53–60, 2005, doi:10.1016/J.JCIS.2005.01.012.
- [24] S. Şener, "Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 138, no. 1–3, s. 207–214, 2008, doi: 10.1016/J.CEJ.2007.06.035.
- [25] D. Ziółkowska i in. "Zastosowanie odpadów z produkcji sody metodą Solvay'a do usuwania jonów fosforanowych," *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, vol. 11, no. 3, pp. 95–104, 2009, Accessed: Jul. 28, 2022. [Online]. Available: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-article-BSL7-0055-0008>
- [26] D. Ziółkowska, A. Shyichuk, M. Cichurska, "Odpadowy kalcynowany kamień wapienny z produkcji sody jako efektywny środek do usuwania jonów fosforanowych," *Przemysł Chemiczny*, vol. 92/11, s. 2076–2080, 2013
- [27] M. Wang, J. Yang, W. He, J. Li, Y. Zhu, and X. e. Yang, "Vertical distribution of fluorine in farmland soil profiles around phosphorous chemical industry factories," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 1, s. 855–866, Jan. 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3647-x.
- [28] Y. Yan *et al.*, "Removal of phosphate from etching wastewater by calcined alkaline residue: Batch and column studies," *J Taiwan Inst Chem Eng*, vol. 45, no. 4, s. 1709–1716, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.JTICE.2013.12.023.
- [29] W. Waciński, M. Olejarczyk, W. Urbaniak, and I. Rykowska, "Sposób usuwania jonów fluorkowych z zanieczyszczonych nimi wód, szczególnie ścieków," polskie zgłoszenie patentowe P.440957 (2022);
- [30] W. Waciński, M. Olejarczyk, W. Urbaniak, and I. Rykowska, "Sorberent, zwłaszcza do usuwania z roztworów wodnych jonów w postaci trudno rozpuszczalnych soli oraz sposób jego otrzymywania," polskie zgłoszenie patentowe P.440956 (2022);
- [31] W. Urbaniak and Z. Kowalkiewicz, "Fluoride flux and method of preparation thereof," europejskie zgłoszenie patentowe WO 2017217876 A1;
- [32] Z. Kowalkiewicz and W. Urbaniak, "Sposób zagospodarowania wapna posodowego," patent polski PL 237455 B1(2021);
- [33] S. K. Nath and R. K. Dutta, "Significance of calcium containing materials for defluoridation of water: a review," *New pub: Balaban*, vol. 53, no. 8, s. 2070–2085, 2015, doi: 10.1080/19443994.2013.866056.
- [34] A. Iljina, K. Baltakys, A. Bankauskaite, A. Eisinias, and S. Kitrys, "The stability of formed CaF₂ and its influence on the thermal behavior of C–S–H in CaO–silica gel waste-H₂O system," *J Therm Anal Calorim*, vol. 127, s. 221–228, 2017.
- [35] W. Tang, P. Kovalsky, D. He, and T. D. Waite, "Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization," *Water Res*, vol. 84, pp. 342–349, 2015, doi: 10.1016/J.WATRES.2015.08.012.
- [36] A. Lhassani, M. Rumeau, D. Benjelloun, and M. Pontie, "Selective demineralization of water by nanofiltration application to the defluorination of brackish water," *Water Res*, vol. 35, no. 13, s. 3260–3264, 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(01)00020-3.
- [37] E. J. Reardon and Y. Wang, "A limestone reactor for flouride removal from wastewaters," *Environ Sci Technol*, vol. 34, no. 15, pp. 3247–3253, 2000, doi:10.1021/ES990542K/ASSET/IMAGES/LARGE/ES990542KF00008.JPEG.
- [38] S. Saha, "Treatment of aqueous effluent for fluoride removal," *Water Res*, vol. 27, no. 8, pp. 1347–1350, 1993, doi: 10.1016/0043-1354(93)90222-4.
- [39] M. Olejarczyk, W. Urbaniak, I. Rykowska, „A new sorberent for the removal of fluoride ions from aqueous solutions” Materiały konferencyjne, SSCHE 2022 & PERMEA 2022 Conference, Słowacja, 2022

More info: <https://internanopoland.com>



11th - 12 th October, 2023
Novotel Katowice Centrum
BUSINESS-TO-SCIENCE
SCIENCE-TO-BUSINESS



Conference



Startup Challenge



B2B Matchmaking











