Studiul absorbþiei dioxidului de sulf în suspensii de carbonat de calciu rezidual

ALEXANDRU SZEP[1], MARIA HARJA[2]*

[1] Universitatea Sapientia Cluj Napoca, Str. Matei Corvin, Nr. 4, 400112, Cluj Napoca

[2] Universitatea Tehnicã "Gh. Asachi" Iaºi, Facultatea de Inginerie Chimicã, B-dul Mangeron Nr.71, Iaºi 700633

Using a modified Lewis reactor we studied the sulfur dioxide absorption in different calcium carbonates suspension. The experimental results indicate that the residual calcium carbonate from NPK industry has a similar mechanism and the solid reaction products are the same as in the case of milled limestone and chemically pure calcium carbonate. Using dry and wet milling it was possible to increase the reactivity of the suspension prepared from waste, the kinetic curves exceed the curve of milled limestone. Adopting the enhancement factor's method, developed in gas-liquid reactive absorption, we demonstrated that the sulphur dioxide's absorption in carbonate suspension is possible to be described with the same model. The relative enhancement factor values calculated using the Hatta modulus (E=1.7) approach the measured ones (E= 1.67-2.11).

Keywords: waste, calcium carbonate, absorption, kinetic, sulfur dioxide, relative enhancement factors

Folosit ca atare sau sub forma produselor derivate - var ºi lapte de var - carbonatul de calciu este principalul aditiv în desulfurarea intra ºi post combustie [1-3]. Dacã în procedeele intracombustie se utilizeazã pulberea finã de calcar, procedeele postcombustie pot folosi suspensii de carbonat de calciu, lapte de var simplu sau în amestec cu alþi aditivi [2]. Utilizarea carbonatului de calciu în reþinerea dioxidului de sulf existent în gaze este condiþionatã, pe de o parte de reactivitatea acestuia, pe de altã parte de stabilitatea suspensiilor apoase [3-4].

Existenþa unor cantitãþi mari de carbonat de calciu deºeu de compoziþie chimicã ºi cristalograficã asemãnãtoare cu cea a calcarelor, face posibilã înlocuirea acestora în procesele de depoluare. Studiile de laborator efectuate în sisteme solid-gaz [6-10] demonstrazã faptul cã deºeul carbonatic provenit din diferite industrii prelucrãtoare, prin comportarea similarã în reacþia cu dioxidul de sulf gazos, poate fi considerat ca un potenþial aditiv în desulfurare. Mai mult, cercetãrile experimentale efectuate în sistem solid-lichid, au demonstrat cã deºeurile carbonatice au o reactivitate similarã faþã de acidul sulfuros [11, 12] ºi faþã de acizi monobazici sau dibazici [12] cu cea a calcarelor fin divizate.

Continuând investigaþiile referitoare la posibilitãþile de utilizare a deºeului carbonatic provenit din industria îngrãºãmintelor NPK, lucrarea de faþã conþine un studiu cinetic asupra chemosorbþiei dioxidului de sulf în suspensii de diferite consistenþe.

Partea experimentalã

În studiul cinetic al chemosorbþiei dioxidului de sulf in suspensii de carbonat de calciu s-a utilizat deºeul provenit de la SC Azomureº SA. Acesta a fost analizat fizico-chimic, determinând structura cristalograficã, conþinutul de carbonat de calciu (tabelul 1) ºi distribuþia granulometricã. Spectrele IR, obþinute cu SPECTROFOTOMETRU DIGILAB FTS 2000, redate spre exemplificare în figura 1, aratã cã din punct de vedere cristalografic, deºeul nu diferã de calcarul natural autohton (Vaþa de Jos) sau cel din import, carbonaþii investigaþi prezintã acelea ºi maxime ºi minime pe curba de transmisie.

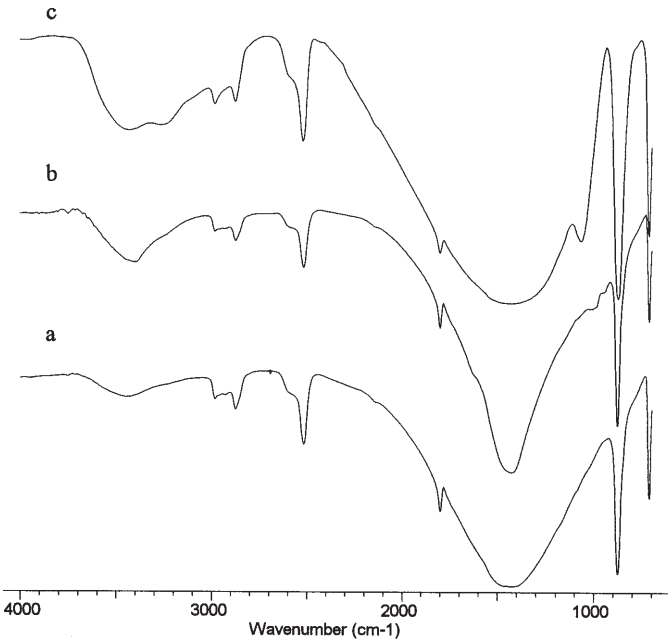

Fig. 1. Spectrele IR ale carbonaþilor utilizaþi în studiu: a-deºeu, b-calcar de la Vaþa de Jos, c-carbonat de calciu p.a.

Suspensiile au fost preparate, atât prin simpla amestecarea mecanicã cu apã distilatã a deºeului în prealabil mãcinat, cât ºi prin mãcinarea umedã a deºeului. Gradul de mãrunþire a fost determinat prin analiza granulometricã umedã, folosind o balanþã de sedimentare Galenkamp, modificatã prin înlocuirea firului de torsiune cu o balanþã digitalã.

Studiul cinetic al chemosorbþiei dioxidului de sulf în suspensii de carbonat de calciu s-a efectuat într-o instalaþie de laborator, formatã dintr-un reactor LEWIS modificat, prevãzut cu agitare magneticã, sistem de alimentare a dioxidului de sulf alimentar, sistem de epurare a gazului rezultat [13]. În scopul eliminãrii posibilitãþii ca transferul prin gaz sã devinã stadiu limitativ de vitezã s-a lucrat cu gaz concentrat (99 % vol). Agitarea suspensiei s-a realizat astfel încât suprafaþa de contact dintre suspensie ºi gaz sã fie cât mai puþin afectatã.

* *Tel.: 0232278688 / 2223*

Tabelul 1
CONÞINUTUL DE CARBONAT DE CALCIU DIN DEªEUL NESPĂLAT ªI SPĂLAT

Nr. probei	Tipul solidului	Umiditatea iniţială, %	Pierderile la calcinare, % raportat la solid uscat	Conţinutul de carbonat de calciu, %, raportat la solidul uscat		
				Gaz volumetrie	Volumetrie	Complexo-nometrie
1	Nespălat	19,25	45,47	96,26	91,51	95,62
2	Spălat	22,35	43,85	99,13	95,53	99,36

Evoluþia în timp a procesului de chemosorbþie s-a analizat mãsurând conþinutul de dioxid de sulf absorbit. Probele prelevate cu ajutorul seringilor au fost "îngheþate" prin introducerea lor în fiole cu apã, în prealabil cântãrite. Probele recântãrite au fost analizate, utilizând metoda iodometricã indirectã.

Solidele rezultate din diferite momente ale procesului chemosorbþie ºi cel cristalizat din soluþia mumã obþinutã la separarea fazelor finale, au fost investigate spectroscopic, determinând spectrele IR.

Rezultate ºi discuþii

Rezultatele studiului cinetic al chemosorbþiei dioxidului de sulf în suspensii de carbonat de calciu deºeu sunt redate sub forma curbelor concentraþie-timp. Pentru a pune în evidenþã rolul pozitiv al a prezenþei carbonatului figurile conþin ºi curba obþinutã în aceleaºi condiþii de lucru în cazul utilizãrii apei.

Dupã cum s-a demonstrat, din punct de vedere compoziþional ºi structural deºeul nu diferã semnificativ de calcarele naturale ºi sintetice. Pentru a pune în evidenþã comportarea acestuia în chemosorbþie s-au efectuat studii comparative de chemosorbþie folosind carbonaþii naturali ºi sintetici disponibili. Rezultatele obþinute, redate în figura 2, aratã cã deºeul nemãcinat, cu o granulaþie ceva mai mare ca a carbonaþilor folosiþi în studiu, are comportare asemãnãtoare, superioarã calcarului mãcinat sub 0,045mm, dar inferioarã carbonatului de calciu calitatea p.a.

Îndepãrtarea componentelor solubile din deºeu prin spãlare cu apã distilatã, nu modificã substanþial comportarea deºeului, dupã cum se poate observa din curbele redate în figura 3. Prezenþa deºeului în sistem îmbunãtãþeºte într-o mãsurã mai mare capacitatea de absorbþie, în comparaþie cu creºterea capacitãþii de absorbþie datoratã spãlãrii deºeului. Spãlarea deºeului conduce la o creºtere relativ micã a capacitãþii de absorbþie.

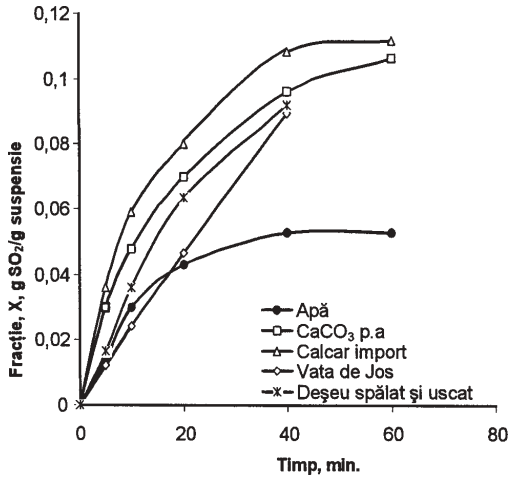

Fig. 2. Influenþa naturii carbonaþilor asupra evoluþiei în timp a conþinutului de dioxid de sulf absorbit (T= 294,5 K, C=10 g/100 mL, suprapresiunea de 17 mm col apã)

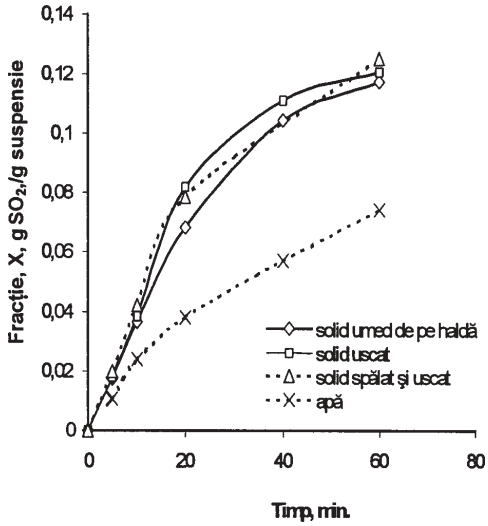

Fig. 3. Influenþa calitãþii deºeului asupra evoluþiei în timp a dioxidului de sulf reþinut, T=305 K, concentraþia suspensiei 10 g/100 mL apã, suprapresiunea gazului de 10 mm col. apã

Mãcinarea uscatã sau umedã a deºeului diminueazã în mod diferit dimensiunea medie a particulelor (a se vedea fig. 4.), ceea ce ar trebui sã aibã repercusiuni asupra capacitãþii de absorbþie a suspensiei. Rezultatele redate în figura 5, aratã cã în comparaþie cu suspensiile obþinute din deºeul nemãcinat, mãcinarea îmbunãtãþeºte capacitatea da absorbþie, însã creºterea este nespectaculoasã. Nici la proba mãcinatã timp de 9 h, chiar dacã stabilitatea suspensiei rezultate este mãritã [13, 14], creºterea nu este cea aºteptatã.

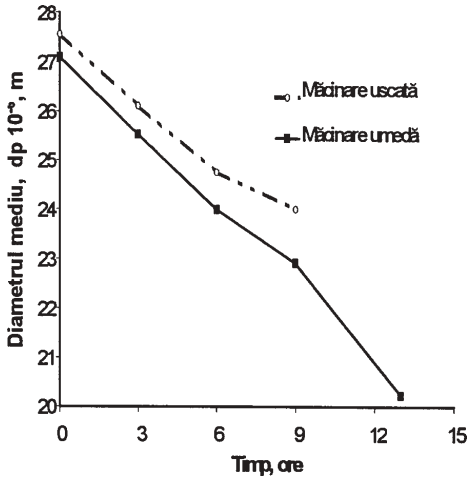

Fig. 4. Influenþa naturii sistemului de mãcinare asupra evoluþiei în timp a dimensiunii medii a particulelor de deºeu

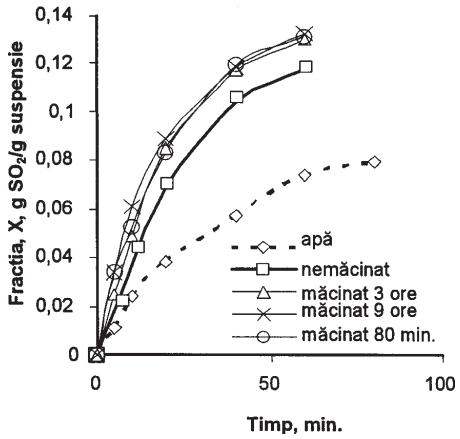

Fig. 5. Influenţa naturii şi a duratei măcinării asupra cineticii chemosorbţiei (T=291 K, C=10 g/100 mL, suprapresiunea 7 mm col apă)

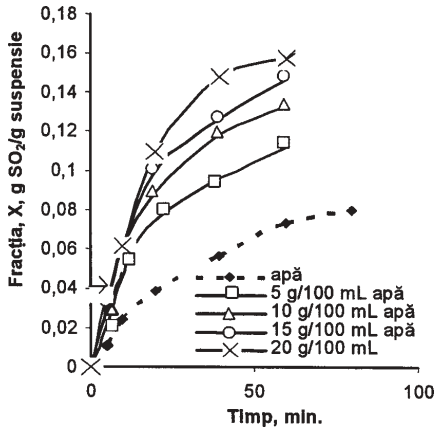

Fig. 6. Influenţa consistenţei suspensiilor (solid măcinat 9 h, T = 291 K, suprapresiunea 7 mm col apă)

O influenţă semnificativă şi pozitivă asupra capacităţii de absorbţie a suspensiei o are raportul solid lichid al suspensiei iniţiale. După cum se poate observa din dependenţele redate în figura 6, creşterea concentraţiei suspensiei de la 5 la 20 g/100 mL asigură o dublare a concentraţiei dioxidului de sulf reţinut. Saltul este aproape acelaşi ca şi în cazul trecerii de la absorbţia în apă la ceea în suspensii cu 5 g deşeu / 100 mL apă.

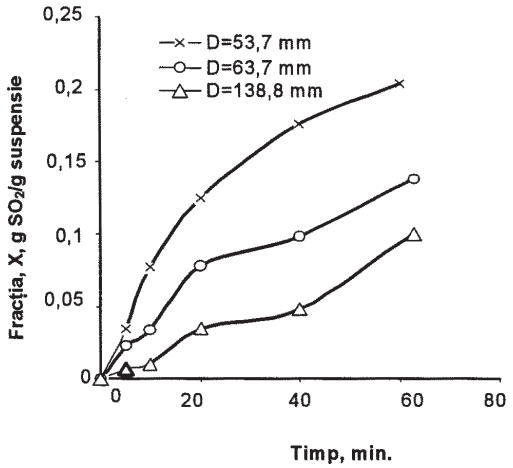

Fig. 7. Influenţa diametrului reactorului asupra evoluţiei în timp a conţinutului de dioxid de sulf absorbit (T=298 K, C=10 g/100 mL apă, suprapresiune de 10 mm col apă)

În scopul evidenţierii rolului suprafeţei de contact gaz-fluid s-au efectuat determinări în reactoare de diferite diametre (D = 53,7 mm; 63,7 mm şi 138,8 mm), utilizând suspensii de deşeu măcinat 13 h având aceeaşi consistenţă. Pentru a modifica raportul arie (A)/volum (V) s-a lucrat cu volume de suspensii de: 50 mL, 100 mL şi 750 mL. Rezultatele obţinute, redate în figura 7, pun în evidenţă rolul favorabil al creşterii raportului A/V asupra valorii conţinutului de dioxid de sulf total. Creşterea raportului A/V are influenţă pozitivă, însă viteza de absorbţie variază în limite restrânse (7,94…9,09 g/cm^2/min).

Analizând prin spectroscopie IR solidele extrase din suspensiile rezultate după circa o oră de la începerea absorbţiei, s-a constat că indiferent de natura carbonatului şi modului de preparare a suspensiei acestea prezintă aceleaşi spectre. Dacă spectrele solidelor obţinute în acelaşi moment al chemosorbţiei nu diferă de natura carbonatului folosit, cele rezultate în stadii diferite - după absorbţie, respectiv prin cristalizarea din soluţia rezultată după separarea masei de reacţie - sunt diferite intre ele şi diferite şi de cele ale solidului iniţial (fig. 8). Comparând spectrele rezultate după chemosorbţie şi pe cele ale cristalelor obţinute din soluţia mumă cu spectrele sulfitului şi sulfatului de calciu se poate afirma că produsul solid rezultat în urma chemosorbţiei este amestecul de sulfit şi carbonat de calciu, iar produsul cristalizării este sulfatul de calciu dihidrat.

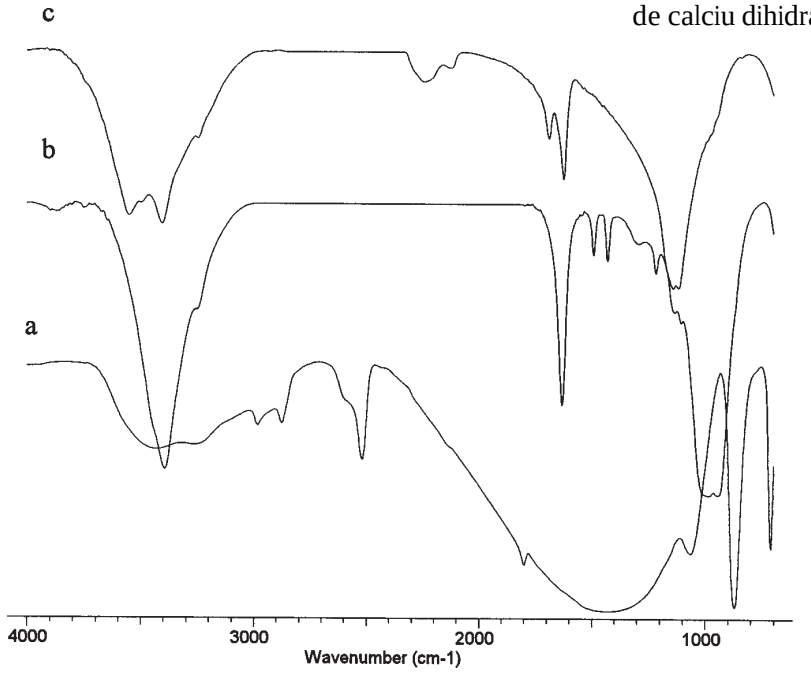

Fig. 8. Evoluţia în timp a spectrelor IR ale solidului: a- iniţial, b-după chemosorbţie, c- cristalizare din soluţia obţinută după filtrarea solidului

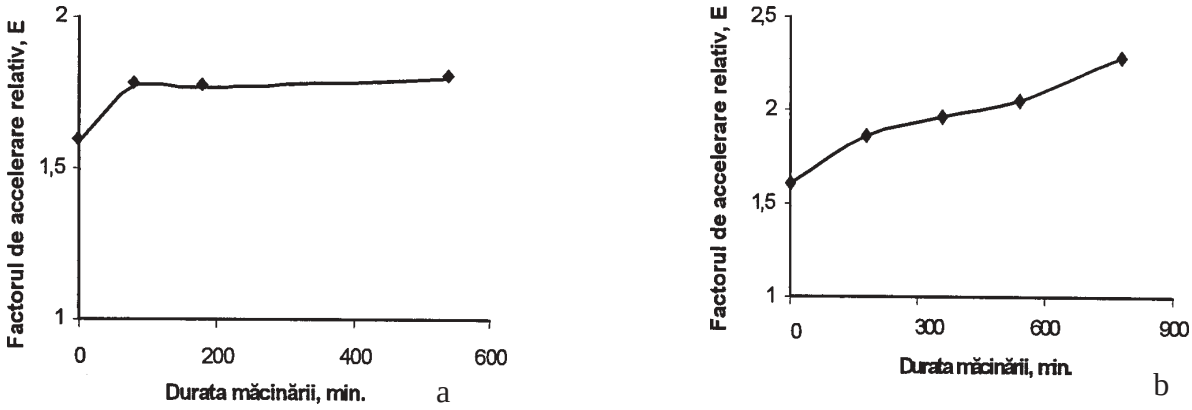

Fig. 9. Influenţa duratei măcinării asupra factorului de accelerare relativ, pentru suspensii 10g/100 mL apă (T=296 K, 10 mm col. apă): a- măcinarea uscată, b-măcinarea umedă

Calculul factorului de accelerare relativ

Pentru a pune în evidenţă efectul reacţiei chimice asupra transferului de masă, în procesele lichid-gaz se utilizează cu succes, a°a numitul, *factor de accelerare, E,* definit ca fiind raportul dintre fluxul de reactant transferat de la interfaţă în prezenţa reacţiei chimice °i fluxul de reactant care s-ar fi transferat de la interfaţă în absenţa reacţiei chimice [15], respectiv:

$$E = \frac{N'_A}{N_A} = \frac{k_L \cdot \Delta C}{k_L^0 \cdot \Delta C} = \frac{k_L}{k_L^0} \qquad (1)$$

Extinzând abordarea de la sistemul gaz-lichid la cel trifazic, solid-lichid-gaz, s-a determinat *factorul de accelerare relativ*, ca fluxul transferat în suspensia de carbonat raportat la fluxul transferat în apă, în condiţii experimentale identice (suprafaţă de contact gaz lichid/ suspensie; volumul fazei lichide, respectiv al suspensiei; vitezã de agitare; temperaturã).

Pentru început, s-a studiat influenţa consistenţei suspensiei obţinute din de°eu mãcinat uscat timp de 9 ore asupra factorului de accelerare, obţinându-se dependenţa aproximatã cu precizie suficientã datã de relaţia (2).

$$E = 1 + 0{,}1053 \cdot C_{CaCO_3} - 0{,}0025 \cdot C^2_{CaCO_3} \qquad (2)$$

Influenţa duratei de mãcinare asupra factorului de accelerare este prezentatã în figura 9. Din dependenţele trasate se poate observa cã pe mãsura cre°terii duratei de mãcinare factorul de accelerare relativ cre°te, mai semnificativ la suspensii obţinute prin mãcinare umedã decât în cazul suspensiilor rezultate prin mãcinare uscatã. Se poate observa cã pe mãsura cre°terii duratei de mãcinare factorul de accelerare cre°te de la 1,8 la 2,05.

Valorile factorului de accelerare relativ diferã °i în funcţie de calitatea de°eului. În ceea ce prive°te influenţa prelucrãrii iniţiale a de°eului, datele tabelului 2 indicã faptul cã spãlarea °i uscarea de°eului asigurã o cre°tere relativ micã a reactivitãţii acestuia.

Comparând factorul de accelerare relativ calculat pentru diferiţi carbonaţi, datele redate în tabelul 3, aratã cã cele mai mari valori se obţin în cazul utilizãrii calcarului de import, iar cele mai mici pentru calcarul de Vaţa de Jos °i de°eul nemãcinat. Mãcinarea uscatã sau umedã ameliorează comportarea de°eului, valoarea factorului ajungând în cazul probei mãcinate umed timp de 13 ore la valoarea de 2,07.

Valorile factorului de accelerare relativ determinate direct din datele experimentale au fost comparate cu valorile calculate din relaţiile lui Whitman $(E = \frac{Ha}{th(Ha)})$ °i Danckwerts $(E = \sqrt{1 + Ha^2})$.

În acest scop, în primul rând s-a calculat modulul Hatta:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_1 D_{SO_2L}}}{k_L} \qquad (3)$$

în care - coeficientul de difuzie (D_{SO2L}) s-a calculat cu relaţia (4), obţinând pentru temperatura de 303 K valoarea de 1,705 10^{-9} m^2/s:

$$D_{SO_2L} = \frac{(117.3 \cdot 10^{-18})(\varphi M_B)^{0.5} T}{\mu \cdot (\upsilon_A)^{0.6}}, \ m^2/s \qquad (4)$$

unde:

φ - factor de asociere, 2,26 pentru apã;
M_B – masa solventului, 18 kg/kmol;
T – temperatura,
K; μ - vâscozitatea soluţiei, (857. 10^{-6} Pa.s);

Tabelul 2

INFLUENŢA PRELUCRĂRII DE°EULUI ASUPRA VALORII FACTORULUI DE ACCELERARE RELATIV (T=295,5 K, SUPRAPRESIUNE DE 7 mm COL APĂ, 10 g DE°EU /100 mL APĂ)

Calitatea deşeului	Neprelucrat	Uscat fără a fi spălat	Spălat şi uscat
Valoarea lui E	1,673	1,71	1,874

Tabelul 3

INFLUENŢA NATURII CARBONATULUI ASUPRA VALORII FACTORULUI DE ACCELERARE RELATIV (T=294,5 K, SUPRAPRESIUNE DE 17 MM COL APĂ, 10 g DE°EU /100 mL APĂ)

Tipul carbonatului	Calcar Import	Calcar de la Vaţa de Jos	Carbonat de calciu p.a.	Deşeu	Deşeu măcinat umed 13 ore
Valoarea factorului	2,11	1,87	2,01	1,87	2,07

υ_A – volumul molar al solutului la temperatura de fierbere, m^3/kmol;

- constanta vitezei de reacţie s-a estimat pe baza studiilor anterioare [12], fiind 0,2 s^{-1}

- coeficientul parţial de transfer prin faza lichidă (k_L) s-a determinat din date proprii, apelând la relaţia:

$$\frac{dC_{SO_2}}{d\tau} = k_L S_V \left(C^e_{SO_2} - C^T_{SO_2}\right) \qquad (5)$$

în care: $\frac{dC_{SO_2}}{d\tau}$ fluxul transferat determinat experimental pentru absorbţia SO_2 în apă, g/L . s;

S_v - aria interfacială specifică: suprafaţa de transfer / volumul masei de reacţie, m^2m^{-3};

k_L - coeficientul parţial de transfer de masă, m/s;

$C^e_{SO_2}, C^T_{SO_2}$- concentraţia SO_2 la echilibru şi totală, g/L.

Concentraţia la echilibru s-a calculat prin extrapolare la presiunea de lucru (756,74 mmHg) şi temperatura de regim (T = 303 K), rezultând valoarea de 90,94 g/L. Aria interfacială a fost calculată cunoscând suprafaţa de contact (diametrul suprafeţei circulare D = 53,7 mm), şi volumul masei de reacţie (100 mL). Folosind datele cinetice C_{SO2} – f(τ) pentru apă, prin derivare grafică s-a calculat $\Delta C_{SO2}/\Delta\tau$, şi apoi, coeficientul parţial de transfer, obţinându-se valoarea de 1,636 10^{-5} m/s.

Cu valorile obţinute s-a calculat modulul Hatta, apoi valoarea factorului de accelerare relativ, obţinând cu relaţia lui Withman E=1,57 şi cu ceea propusă de Danckwerts valoarea de E=1,7. Aceste valori sunt în acord, atât cu cele determinate experimental, cât şi cu cele indicate în literatură [16].

Concluzii

Studiul experimental al absorbţiei dioxidului de sulf în suspensii de carbonat de calciu a scos în evidenţă faptul că deşeul de la fabricarea îngrăşămintelor NPK are o comportare similară cu ceea a calcarelor măcinate. Chiar dacă granulaţia iniţială este defavorabilă unei utilizări eficiente, măcinarea uscată, dar mai ales ceea umedă poate conduce la o suspensie cu o comportare similară cu ceea obţinută din carbonat de calciu p.a. Solidele obţinute la diferite stadii ale procesului de absorbţie prezintă aceleaşi spectre IR indiferent de provenienţa lor şi de gradul de prelucrare al carbonatului, fapt ce reflectă un mecanism similar. Factorul de accelerare relativ adaptat sistemului solid-lichid-gaz, permite evidenţierea modului de intensificare a chemosorbţiei, la fel ca în sistemele lichid-gaz. Valorile factorului de accelerare relativ, determinate pentru suspensiile de deşeu, calculate direct din datele experimentale (E=1,67-2,11) şi pe baza relaţiilor propuse din modulul lui Hatta (E = 1,57 - 1,7) indică o bună concordanţă cu cele indicate în literatură (1-3) [16].

Bibliografie

1.REMÉNYI, K., Az energetikai fejlesztés fõ irányai, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2004

2.SZEP, Al., Varul. Tehnologie si utilizări, Ed. Cermi, Iaşi, 2005

3.MILLER, M., US Geological Survey Minerals Commodity Summaries, January, 2005, în: www.lime.org

4.MALLER, G., HOLLINDEN, J., 2002, Status of Flue Gas Desulfurization FGD Technology, în: www.apec-gcfe.fossil.energy.gov/7thtech/p112.pdf.

5.VAGT, O., Canadian Minerals Yearbook, 2003, în: www.nationallime.org.

6.SZEP, AL. , BARBU, C.H., MIHĂILĂ, GH., Analele ştiinţifice ale Univ. A.I. Cuza Iaşi, Tom. VI,s. Chimie, 1998, p.177

7.BARBU, C.H., SZEP, AL., BURLACU, A., MIHĂILĂ, GH., Acta Universitatis Cibinensis, **I**. 1, 1999, p. 53

8.SZEP, AL., BARBU, C.H., BURLACU, A., MIHĂILĂ, GH., Rev. Chim. (Bucureşti), **50**, nr. 1, 2000, p.60

9.SZEP, AL., BURLACU, A., MIHĂILĂ, GH., BARBU, C.H., Rev. Chim. (Bucureşti), **50**, nr. 3, 2000, p.158

10. DRĂGAN, S., SIMINICEANU I., Rev. Chim. (Bucureşti), **55**, nr. 11, 2004, p. 857-861; Rev. Chim. (Bucureşti), **55**, nr. 12, 2004, p. 952

11.SZÉP, AL., MIHĂILĂ, GH., BARTHA, S., CÂŞU, M.I., Anal. şt. ale Univ. „A.I. Cuza" Iaşi, Tom XI, Seria Chimie, 2003, p.167

12.SZEP, AL., MIHAILA, GH., Rev. Chim (Bucureşti), **56**, nr. 6, 2005, p. 571

13.SZEP, AL., MIHĂILĂ, GH., HARJA, M., Analele St. ale Univ. „A.I. Cuza" Iaşi, Tom. XIV, Seria Chimie, Nr.1, 2006, p.99

14.SZEP, Al., HARJA, M., Studii şi cercetări ştiinţifice, **7**, 2, 2006, p.375

15.BOGZA, G., MUNTEANU, O., Reactoare Chimice, **II**, Editura Tehnică, Bucureşti, 2001

16.DAGAONCAR, V.M., BEENACKERS, A.A.C.M., PANGARKAR, V.G., Chemical Engineering Journal, 81 , 2001, p.203

Intrat în redacţie: 20.12.2006