

**DESULFURAREA GAZELOR REZIDUALE REZULTATE DIN
PROCESE INDUSTRIALE. METODE CHIMICE**

M. UNGUREȘAN*, D. GLIGOR**, L. JÄNTSCHI*

* Univ. Tehnică Cluj-Napoca, **Univ. Babeș-Bolyai Cluj-Napoca

Abstract

In this work we have discussed the most usual chemical methods of desulphurisation of waste gases from the industrial processes. Some alternative technologies are also briefly discussed. A part is also included for the aspect of during thermal processing to follow the combustion mechanisms.

The problem of desulphurisation of gases is very important for the environment, which is showed in starting of this article.

The advantage of using chemical methods vs. electrochemical methods is given by low price costs of first ones. These methods are useful at laboratory scale, and do not necessitate complex laboratory apparatus.

In final part of this work are classified the main systems of gas absorbtion.

Introducere

Compușii cu sulf existenți în atmosferă cuprind în principal H_2S , SO_2 , SO_3 și sulfati.¹ Ei intră în atmosferă pe o mare întindere, prin activități umane. Se estimează că aproximativ 65 milioane de tone de sulf pe an intră în atmosferă prin activități antropologice, în principal la arderea combustibililor².

Principalele aspecte ale ciclului global al sulfului sunt date în Fig.1.²

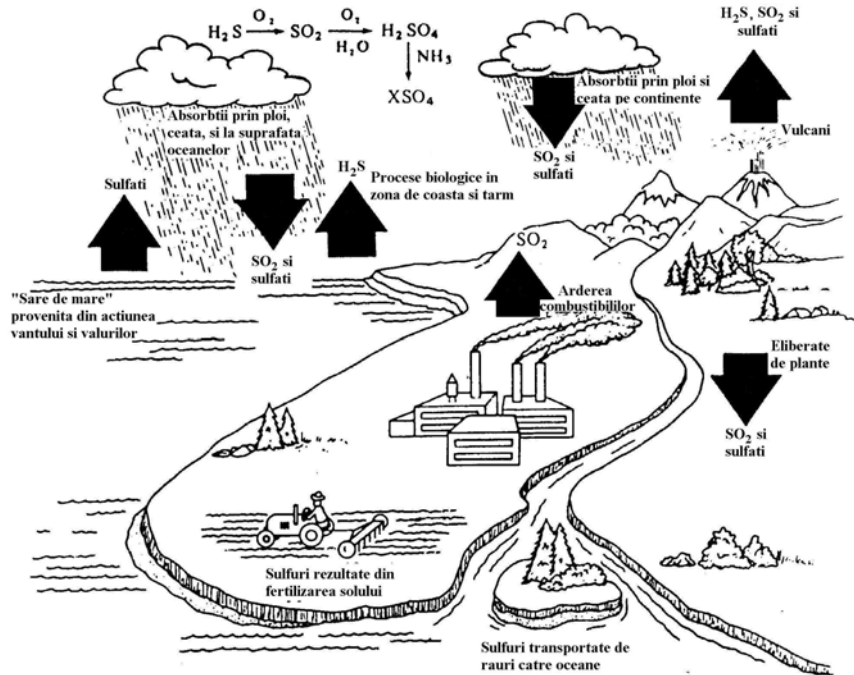


Fig. 1 Ciclul sulfului în natură

Efectele SO_2 asupra sănătății oamenilor și asupra plantelor

SO_2 din atmosferă are efect în principal asupra tubului respirator, producând iritarea lui. În decembrie 1930, pe valea râului Meuse din Belgia, apele termale au cuprins produșii reziduale dintr-un mare număr de surse

industriale, nivelul SO₂ ajungând la 38 ppm și provocând moartea a 60 de oameni. În octombrie 1948, un accident similar a cauzat îmbolnăvirea a peste 40% din populația orașului Donora, Pennsylvania și 20 de oameni au murit, fiind înregistrate concentrații de 2 ppm SO₂ în aer.

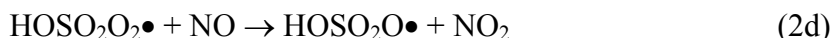
Reacțiile SO₂ din atmosferă

Reacțiile SO₂ din atmosferă sunt influențate de temperatură, umiditate, intensitatea luminii și transportul maselor de aer. Căile posibile prin care SO₂ poate reacționa în atmosferă sunt:

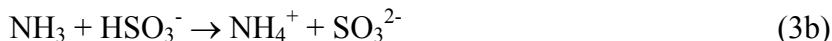
a) Reacții fotochimice; în prezența luminii are loc reacția:



b) Reacții fotochimice și chimice în prezența oxizilor de azot și/sau a hidrocarburilor (olefine). Prezența hidrocarburilor și a oxizilor de azot contribuie la oxidarea SO₂ din atmosferă ²:



c) Reacții chimice în picături de apă, în particular cele conținând săruri metalice și NH₃. În atmosfera relativ uscată este posibil ca SO₂ să fie oxidat prin reacții care au loc în picături de apă. Acest proces este mult mai rapid în prezența NH₃, ce reacționează cu SO₂ pentru a produce ioni bisulfid și sulfid în soluție:



Procesul de oxidare totală a SO₂ în fază apoasă este complicat și implică transportul, difuzia speciilor în picături, hidroliza și ionizarea, oxidarea SO₂ prin următorul proces global:²



unde [O] este agentul de oxidare (O₃, HO·) și S(IV) este SO₂ apos sau SO₃²⁻.

Metode chimice de desulfurare

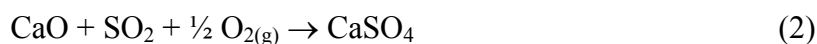
SO₂ este dăunător plantelor. Prin expunerea la concentrații mari de SO₂ se distruge țesutul frunzelor. Are loc albirea sau îngălbenirea frunzelor. S-a arătat că prin expunerea la o concentrație de 0,15 ppm SO₂ în timp de 72 de ore, se micșorează producțiile de grâu și orz la 42 – 44%. Expunerea timp îndelungat la concentrații mici de SO₂ poate fi mai dăunătoare pentru recoltă decât expunerea în timp scurt la concentrații mari de SO₂.²

Un mare număr de procedee sunt utilizate pentru a îndepărta sulful și oxizii cu sulf din combustibili înainte de combustie și din gazul rezultat după combustie. Majoritatea acestor eforturi se concentrează asupra cărbunelui.

O primă metodă chimică de desulfurare a gazelor de furnal este prin combustia în pat fluidizat a cărbunelui; procesul constă în arderea cărbunelui într-un pat de piatră de var fin divizată sau dolomită. Are loc calcinarea pietrei de var, conform reacției:

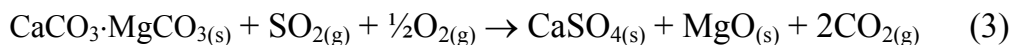


și varul produs absoarbe SO₂:



Tabelul 1 prezintă principalele sisteme de absorbție a gazelor, care sunt clasificate în sisteme umede și uscate. Un sistem uscat implică introducerea

pietrei de var sau a dolomitei într-un reactor, urmată de îndepărtarea varului nereacționat și a sulfatilor. Reacția totală pentru dolomită este:



Tabelul 1. Principalele sisteme de absorbție a gazelor.²

Proces	Reacții chimice	Avantaje sau dezavantaje
Absorbție cu var	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	sunt necesare ~ 200kg var pe tonă C, se produc cantități mari de produs rezidual
Absorbție cu piatră de var	$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2(\text{g})$	pH mai mic decât al pietrei de var și nu este eficient
Absorbție cu MgO	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MgSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	sorbentul poate fi regenerat
Absorbție pe bază de Na	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{NaHSO}_3$ $2\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	nu sunt limitări tehnologice majore; costurile anuale sunt relativ mari
Absorbție cu soluții alcaline	$2\text{NaOH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3(\text{s}) + 2\text{NaOH}$ (regenerarea NaOH)	permite regenerarea soluțiilor alcaline pe bază de Na (scumpe), cu var (ieftin)

O altă metodă este desulfurarea gazelor reziduale ce include absorbția $\text{SO}_2(\text{g})$ într-o soluție apoasă de sulfură pentru a forma ioni sulfid și sulfat, absorbția suplimentară a SO_2 și formarea bisulfidului. Bisulfidul poate fi redus la sulfură și utilizat în prima fază de absorbție.³

Îndepărtarea simultană a NO și SO₂ din gazul de furnal are loc printr-un proces de absorbție în care aparatura utilizată cuprinde o coloană de absorbție umplută cu o soluție apoasă de chelați și săruri sulfură. Chelații metalici oxidați la o stare inactivă sunt reduși electrochimic ⁴⁻⁶

De asemenea, se poate efectua îndepărtarea oxidativă a SO₂ pe cărbune activ prin transformarea acestuia în H₂SO_{4(aq)} la 30 – 100⁰C prin succesiunea proceselor de absorbție, oxidare, hidratare, pe fibre de poliacrilonitril. SO₂ în concentrație de 1000 ppm în gazul de furnal a fost îndepărtat complet pe o perioadă de 60 h. ⁷⁻⁹

De menționat sunt preocupările lui Nuig și Li ¹⁰ privind oxidarea catalitică a SO₂ și NO datorată descărcării corona și efectele umidității asupra oxidării gazului de furnal conținând SO₂, NO și aer.

Bibliografie

¹ Atanasova P., Lopez R., Palacios J., Agudo A., Journal of Catalysis, 328-338, 1999.

² Manahan S. E., Environmental Chemistry, 327-336, 1992.

³ Lu W. K., Hedge C. Y., Hai V. S., U. S. Appl., 243-251, 1993.

⁴ Tsai S. S., Bendell S. A., Kirly L. H., Rhymes A. J. Jr., Varjian R. D., U. S. Appl., 323-333, 1992.

⁵ Yeh J. T., Hoffmann J. S., Pennline H. W., Proc. Annu. Meet. Aer Waste Manage Assoc., 163, 1993.

⁶ Frey H. C., Proc. Annu. Meet. Aer Waste Manage Assoc., 38, 1993.

⁷ Kisamari S., Kuruda K., Kavano S., Machida J., Propr. Pap. Am Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 39(1), 242-246, 1994.

⁸ Gliser R. Felsvong K., Proc. Am. Power Conf., 56(1), 452-457, 1994.

⁹ Kisamari S., Kuruda K., Kavano S., Machida J., Matsumura Y., Yoshikawa M., Energy Fuels, 8(6), 1337-1340, 1994.

¹⁰ Ning C., Li J., Zhou W., Han C., Huazhang Ligang Dazue Xuebao, 22(1), 17-22, 1994.