

## **DESULFURAREA GAZELOR REZIDUALE REZULTATE DIN PROCESE INDUSTRIALE. METODELE ELECTROCHIMICE**

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

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

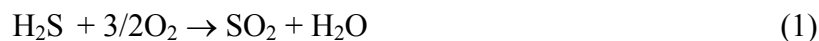
### **Abstract**

In this paper we have discussed the most usual electrochemical methods of desulphurisation of waste gases from the industrial processes. The problem of desulphurisation of gases is very important for the environment, which is showed in starting of this article.

Because of the fact that the chemical methods are more expensive, a happy alternative is the electrochemical methods. The advantages of the electrochemical methods are completed by the small consumption of energy that is necessary and the pollution, which is extremely small for them. From all of these methods one has high performances, and that is the procedure Ispra Mark 13A.

### **Introducere**

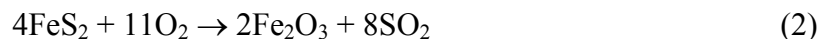
H<sub>2</sub>S ce intră în atmosferă este convertit rapid la SO<sub>2</sub> prin următorul proces:



Reacția (1) decurge după următorul mecanism:



Sursa primară de SO<sub>2</sub> este cărbunele, iar acesta conține o mare cantitate de sulf ce trebuie îndepărtată cu cheltuieli foarte mari pentru a menține cantitatea de SO<sub>2</sub> la un nivel acceptabil.<sup>1</sup> Aproximativ jumătate din cantitatea de sulf din cărbune este sub formă de pirită și cealaltă jumătate este sub formă de compuși organici ce conțin sulf. Producerea SO<sub>2</sub> prin combustia piritei este dată de reacția:



Principalele surse de poluare cu SO<sub>2</sub> din S.U.A. sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabel 1. Surse de poluare cu SO<sub>2</sub> din S.U.A.<sup>1</sup>

Nr.	Sursa de SO <sub>2</sub>	%SO <sub>2</sub>
1.	Combustia cărbunelui	58,2
2.	Combustia și rafinarea petrolului	19,6
3.	Procese de rafinare	5,5
4.	Prelucrarea minereurilor	12,2
5.	Diferite procese (producerea cocsului, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , incinerare)	4,5

### Metode electrochimice de desulfurare

Procesul electrochimic cu membrană are ca element-cheie celula electrochimică care utilizează o membrană selectivă pentru SO<sub>x</sub>; se realizează

îndepărtarea  $\text{SO}_x$  în proporție de 90%, cu un randament de curent foarte bun. Forțele de capilaritate ale membranei și electrozilor poroși stabilesc un echilibru; pentru a menține suprafața mărită a electrodului este necesar să se rețină electrolitul în membrană, permițând uscarea porilor electrodului.<sup>2</sup>

Îndepărtarea selectivă a  $\text{SO}_2/\text{NO}$  din gazul de furnal, la temperatură înaltă se face utilizând electrolitul:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_5$  la  $400^\circ\text{C}$ , electrozi de oxid de Ni poroși și o matrice electrolitică ceramică,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Gazul de furnal introdus ( $\text{SO}_2$ : 0,3%;  $\text{O}_2$ : 3%;  $\text{N}_2$ ) este oxidat prin transformarea  $\text{SO}_2$  la  $\text{SO}_3$ , redus la sulfid și transportat la anod. S-a realizat îndepărtarea  $\text{SO}_2$  cu un randament de curent de aproape 100%.<sup>3</sup>

Îndepărtarea  $\text{SO}_2$  din atmosferă a fost studiată recent de cercetătorii de la Biroul Minelor S.U.A., care au obținut metale electrodepuse prin desulfurarea aerului în zona Sudbury (Ontario), folosind electroliza sulfurilor metalice:  $\text{MS} + 4\text{OCl}^- \Leftrightarrow \text{MSO}_4 + 4\text{Cl}^-$ .

Metalul M este transformat într-un sulfat nedăunător mediului.<sup>4</sup>

Desulfurarea poluanților gazoși cu sulf prin conversie electrochimică este una din preocupările de bază în ceea ce privește reducerea la minimum a poluării mediului. Gaze ca  $\text{SO}_x$  sunt în general transferate prin absorbția sau reacția soluțiilor apoase, anterior oxidării sau reducerii electrochimice. Această conversie poate fi realizată în două moduri:

a) gazul este direct absorbit într-o celulă electrochimică (proces în celulă internă);

b) gazul este absorbit într-un rezervor separat și apoi transferat într-o celulă electrochimică (proces în celulă externă).<sup>5</sup>

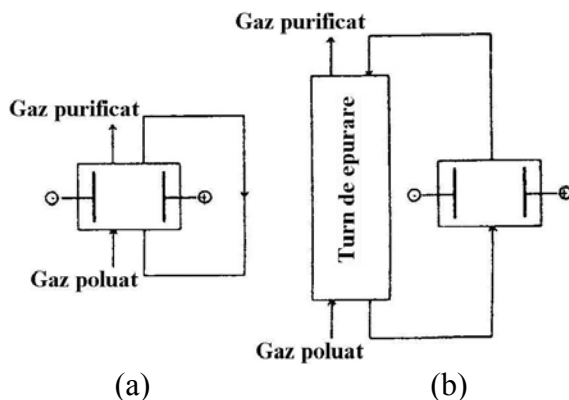
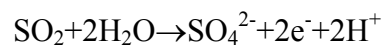


Fig. 2 Conversia electrochimică prin proces în celulă: (a) internă; (b) externă

Îndepărtarea prin procese în celulă internă implică oxidarea  $\text{SO}_2$  la  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , conform cu următorul sistem redox:

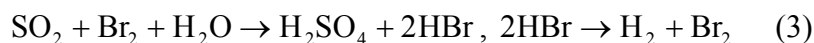


La scară de laborator, reacția are loc într-un reactor cu anod în pat fix.<sup>5</sup>

La scară industrială, în aplicarea acestor procese apar probleme specifice. Poluantul trebuie transferat din faza gazoasă într-o fază unde poate reacționa la suprafața electrodului, pentru a fi convertit într-un produs inofensiv. Acest transfer necesită absorbția în fază lichidă, viteza acestui transfer depinzând de concentrația poluantului în fază gazoasă și de solubilitatea poluantului în fază lichidă. Concentrația compușilor cu sulf în gazele reziduale și solubilitatea lor în mediu apos sunt mici. În procesele de absorbție pentru îndepărtarea poluanților gazoși, această solubilitate este mult mărită prin prezența unui reactiv (NaOH, piatră de var).

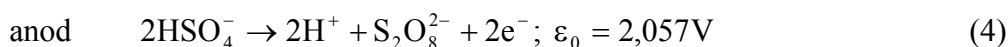
Procesele în celulă externă evită dificultățile la scară industrială descrise în subcapitolul anterior. Separarea echipamentului de absorbție și electroliză permite aplicarea echipamentului standard pentru ambele operații. Sunt utilizate cu succes procesele: Ispra Mark 13A, desulfurare "peracid", Saraberg – Holter – Lurgi (SHL). Sunt diferite exemple de procese în celulă externă, printre care cel mai de seamă este procesul de desulfurare a gazelor de furnal Ispra Mark 13A, care a fost testat la scara unei instalații pilot.<sup>6,7</sup>

O instalație de mărime industrială a fost construită în august 1989 și este situată în Sardinia, lângă Cagliari. Are o capacitate de  $32000 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  de gaz de furnal. Procesul Ispra Mark 13A produce doi compuși importanți:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și hidrogen, se bazează pe două reacții chimice:



### Procesul de desulfurare “peracid”

În acest procedeu,  $\text{SO}_2$  este oxidat la  $\text{H}_2\text{SO}_4$  în scrubler și se produce electrochimic oxidantul (acidul peroxodisulfuric). Procesul electrochimic este bazat pe următoarele reacții:



În scrubler are loc următoarea reacție de oxidare:



Lichidul din scrubler este compus dintr-o soluție diluată de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  ( $200 \text{ g/l}$ ) și etapa de absorbție poate fi realizată într-o coloană de umplură. Sunt obținute concentrații sub  $500 \text{ ppm SO}_2$ . Procesul a fost aplicat la scară industrială pentru purificarea gazelor reziduale provenite de la o uzină de fabricare a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Problema principală în producerea electrochimică a acidului peroxodisulfuric este faptul că la anod are loc o reacție secundară, de exemplu formarea  $\text{O}_2$ :



Conform datelor termodinamice, formarea  $\text{O}_2$  este procesul favorizat. Formarea peroxodisulfatului este posibilă numai când sunt create condițiile

anodice, care asigură un suprapotențial mare pentru O<sub>2</sub>. Aceasta implică utilizarea Pt sau/și a Pt pe electrozi de Ta, aplicarea densităților de curent mari, temperaturi mici și concentrații de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> optime.<sup>5</sup>

## Concluzii

Compușii cu sulf, existenți în atmosferă în cantități mari, pot fi îndepărtați prin metode chimice și electrochimice. Metodele chimice implică obținerea unor cantități mari de produși reziduali și sunt costisitoare.<sup>8</sup> Metodele electrochimice sunt mai des utilizate decât metodele chimice datorită faptului că sunt nepoluante.<sup>9</sup> Viteza proceselor poate fi controlată riguros și nu sunt mari consumatoare de energie, cel mai de seamă fiind procesul Ispra Mark 13A prezentat în detaliu în <sup>6,7</sup>.

## Bibliografie

---

<sup>1</sup> Manahan S. E., Environmental Chemistry, 327-336, 1992.

<sup>2</sup> McHenry D. J., Winnok J., AICRE Journ., 40(1), 143-151, 1994.

<sup>3</sup> Schimdt D. S., Winnick J., Proc. Electrochem. Soc., 18, 221-229, 1993.

<sup>4</sup> Bockris J. O. M., Bhardway R. C., Tennakoon C. L. K., Analyst, 119(May), 781-784, 1994.

<sup>5</sup> Rajeshwar R., Ibanez J. G., Swain G. M., Journal of Appl. Electrochem., 24, 1077-1091, 1994.

<sup>6</sup> Van Veltzen D., Langenkamp H., Maryoussef A., Journal of Appl. Electrochem., 20, 60-68, 1990.

<sup>7</sup> Kosek J. A., Cropley C. C., Tarkelsan J., Proc. Annu. Coal Prep., Util Environ. Control. Contr. Conf., 302-315, 1992.

<sup>8</sup> M. Ungureșan, D. Gligor, L. Jäntschi, Desulfurarea Gazelor Reziduale Rezultate din Procese Industriale. Metode Chimice, Sesiunea Anuală de Comunicări Științifice, Mai 2001 Oradea.

<sup>9</sup> Eaton A.M., Smoot L.D., Eatough C.N., Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models, Progress in Energy and Combustion Science, 387-436, 1999.