

RÓWNOWAGA ABSORPCYJNA UKŁADÓW Z ABSORBENTEM
ZAWIERAJĄCYM ZWIĄZKI SODU I WAPNIA STOSOWANYM
W CHELATOWEJ METODZIE OCZYSZCZANIA
SPALINOWYCH GAZÓW ENERGETYCZNYCH

BARBARA DERECKA, WŁADYSŁAW DERECKI

Politechnika Szczecińska, Instytut Chemii Podstawowej, Instytut Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej,
Aleja Piastów 42, 71-065 Szczecin

Keywords: flue gases, absorption, Fe(II)-EDTA, absorption equilibrium constant.

Komunikat

ABSORPTION EQUILIBRIUM OF SYSTEMS WITH ABSORBENT
CONTAINING SODIUM AND CALCIUM COMPOUNDS TAKING
PLACE IN THE CHELATE METHOD OF FLUE GASES
PURIFICATION

The experimental values of the absorption equilibrium constants $K_{y,x}$ for systems: NO – water solutions $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Fe(II)-EDTA}$; NO, SO_2 – water suspensions of the compounds $\text{Ca(II)} + \text{Fe(II)-EDTA}$ were presented. The concentrations of components in the inlet gas equal: NO – 1000 ppm, SO_2 – 2000 ppm respectively. The experiments were carried out under the atmospheric pressure, while the temperature was kept equal to 318 K. It was confirmed that the calcium compounds can be used in the chelate method of the flue gases purification.

Streszczenie

Wyznaczono wartości liczbowe stałych równowagi absorpcyjnej $K_{y,x}$ dla układów: NO – wodne roztwory $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Fe(II)-EDTA}$; NO, SO_2 – wodne zawiesiny związków $\text{Ca(II)} + \text{Fe(II)-EDTA}$. Stężenia składników w gazie wlotowym wynosiły: NO – 1000 ppm, SO_2 – 2000 ppm. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 318 K i pod ciśnieniem atmosferycznym.

Stwierdzono, że związki wapnia można również stosować w chelatowej metodzie oczyszczania spalinowych gazów energetycznych.

WPROWADZENIE

W metodzie chelatowej oczyszczania spalinowych gazów energetycznych do jednoczesnej absorpcji SO_2 i NO stosuje się wodny roztwór $\text{Na}_2\text{SO}_3 +$

Fe(II)-EDTA. W czasie absorpcji tlenek azotu przyłącza się do chelatu, następuje utlenianie jonów siarczanowych(IV) i regeneracja chelatu z wydzielaniem azotu. Zachodzi także wiele reakcji ubocznych, spowodowanych między innymi obecnością tlenu w gazach spalinowych. Liczne badania nad adaptacją tej metody do warunków krajowych dotyczą różnych aspektów tego skomplikowanego procesu absorpcji. Prace [7–9] zajmują się mechanizmami reakcji zachodzących w fazie ciekłej, regeneracją roztworów absorpcyjnych, a także zawierają propozycje rozwiązań technologicznych. Publikacje [1–4, 6] dotyczą wyznaczania parametrów niezbędnych do obliczenia węzła absorpcji i przedstawiają wstępne pomiary sprawności absorpcji tych związków w kolumnie półkowej.

Prawidłowe zaprojektowanie absorbera wymaga znajomości równowagi absorpcyjnej określającej zależność między stężeniami pochłanianego składnika w fazie gazowej Y_A^* i w fazie ciekłej X_A w stanie równowagi międzyfazowej. Stężenie X_A jest całkowitym, hipotetycznym stężeniem składnika pochłanianego w roztworze, bez względu na to, czy jest zaabsorbowany fizycznie, czy przereagował, tworząc nowy związek. Dla małych stężeń $Y_{A,x}^* X_A$ można przyjąć [5]:

$$Y_A^* = K_{Y,X} \cdot X_A. \quad (1)$$

Im wyższa jest wartość stałej równowagi $K_{Y,X}$, tym niższa jest rozpuszczalność składnika w roztworze. Przyjmuje się umownie [5], że dla $K_{Y,X} < 1$ składnik jest dobrze rozpuszczalny, dla $K_{Y,X} = 1 \div 10$ jest średnio rozpuszczalny, a dla $K_{Y,X} > 10$ rozpuszczalność składnika jest niska.

Celem pracy było zbadanie wpływu stężenia siarczanu(IV) sodu w roztworze oraz stężenia tlenu w gazie modelowym na wartość stałej równowagi absorpcyjnej $K_{Y,X}$ układu: NO – wodne roztwory $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Fe(II)-EDTA}$.

Wyznaczono także wartości stałych równowag absorpcyjnych dla układów: NO, SO_2 – wodne zawiesiny związków wapnia + Fe(II)-EDTA, w celu zbadania możliwości zastąpienia związków sodu znacznie tańszymi związkami wapnia.

METODYKA I ZAKRES POMIARÓW

Równowagi absorpcyjne wyznaczano metodą opisaną w pracach [1, 6]. Polega ona na przepuszczaniu gazu modelowego o stałym stężeniu pochłanianego składnika przez termostatowaną płuczkę z badanym roztworem aż do osiągnięcia stanu równowagi, czego wskaźnikiem jest zrównanie się stężeń składnika na wlocie Y_{A1} i wylocie z płuczki Y_{A2} . Gaz modelowy otrzymywano dozując do azotu płynącego z butli NO, SO_2 i powietrze za pomocą wyskalowanych mikropompek. W czasie pomiaru pobierano do analizy próbki gazu na wlocie i wylocie z płuczki. Stężenie NO w gazie oznaczano zmodyfikowaną metodą Saltzmana [6], stężenie SO_2 klasyczną metodą alkacymetryczną.

Wszystkie badania przeprowadzono w temperaturze 318 K, pod ciśnieniem atmosferycznym. Czas pomiaru τ dla jednego roztworu wynosił od kilku do

kilkudziesięciu tysięcy sekund. Przyjmowano, że osiągnięto stan równowagi absorpcyjnej, gdy różnica stężeń nie przekraczała 50 ppm. We wszystkich pomiarach stosowano stały przepływ gazu modelowego 40 dm³/h i stałą objętość roztworu absorpcyjnego 50 cm³. Stężenie NO w gazie modelowym wynosiło około 1000 ppm, stężenie SO₂ około 2000 ppm.

Badania układu: NO – roztwory Na₂SO₃ + Fe(II)-EDTA obejmowały:

a) wpływ stężenia Na₂SO₃ na wartość stałej równowagi $K_{Y,X}$ dla stężeń siarczanu(IV) sodu od 0,05 do 0,2 mol/dm³, przy stałym stężeniu chelatu $c_k = 0,048$ mol/dm³ i gazie modelowym N₂ + NO,

b) wpływ stężenia tlenu w gazie modelowym na wartość stałej równowagi $K_{Y,X}$ dla stężeń tlenu od 0 do 0,08 dm³/dm³, przy stałych stężeniach Na₂SO₃ wynoszących $c = 0,05$ mol/dm³ i chelatu $c_k = 0,048$ mol/dm³.

W badaniach nad zastosowaniem związków wapnia w metodzie chelatowej stosowano wodne zawiesiny Ca(OH)₂, CaCO₃, CaSO₃ o stężeniach 1% mas. w przeliczeniu na CaO, do których dodawano Fe(II)-EDTA. Stężenie chelatu zmieniano w granicach $c_k = 0,005 \div 0,05$ mol/dm³. Jako gaz modelowy stosowano NO + N₂. Dla dwóch cieczy absorpcyjnych: CaCO₃ + Fe(II)-EDTA i Ca(OH)₂ + Fe(II)-EDTA wyznaczono także wartości stałych równowagi absorpcyjnej $K_{Y,X}$ dla SO₂. Jako gaz modelowy stosowano mieszaninę NO + SO₂ + N₂.

OPRACOWANIE WYNIKÓW POMIARÓW

Istotę wyznaczania równowagi absorpcyjnej dla danego układu można wyjaśnić analizując zależności: $Y_{A_1} = f(t)$ i $Y_{A_2} = f(t)$. Stężenie Y_{A_1} ma praktycznie wartość stałą, natomiast stężenie Y_{A_2} rośnie od wartości zero do wartości stężenia Y_{A_1} . Dla stanu równowagi absorpcyjnej $Y_{A_1} \cong Y_{A_2} = Y_A^*$. Całkowitą ilość składnika pochłoniętego określano z równania:

$$G_A = G_{ig} \cdot \int_0^{\tau} [Y_{A_1}(t) - Y_{A_2}(t)] \cdot dt. \quad (2)$$

Wartość całki w równaniu (2) określano metodą analityczną opisując zależności $Y_{A_1} = f(t)$ i $Y_{A_2} = f(t)$ równaniami typu wielomianów oraz metodą bezpośredniego planimetrowania pola pomiędzy liniami łączącymi punkty doświadczalne. W dalszych obliczeniach używano średniej arytmetycznej z tak otrzymanych wartości G_A . Różnice w ilości zaabsorbowanego składnika G_A wyznaczone obu metodami nie przekraczały 10%.

Stałą równowagi absorpcyjnej $K_{Y,X}$ wyznaczano z układu równań:

$$X_A = \frac{G_A}{G_{ic}}, \quad (3)$$

$$K_{Y,X} = \frac{Y_A^*}{X_A}. \quad (4)$$

Wpływ stężenia siarczanu(IV) sodu na stałą równowagi absorpcyjnej $K_{Y,X}$ dla układu: NO – Na₂SO₃ + Fe(II)-EDTA w badanym zakresie stężeń przedstawiono w postaci równania:

$$K_{Y,X} = 0,0248 \cdot c^{-0,826} \quad (5)$$

Wyliczone wg równania (5) szczegółowe wartości stałej równowagi są mniejsze od jedności, co świadczy o wysokiej rozpuszczalności NO.

Obecność tlenu w gazie modelowym znacznie obniża rozpuszczalność NO w badanych roztworach. Wpływ ten ujęto w postaci równania:

$$K_{Y,X} = 0,313 + 13,9 \cdot r \quad (6)$$

Uzyskano wysoką wartość współczynnika korelacji $R > 0,95$ dla równań (5) i (6).

Wpływ stężenia chelatu na stałą równowagi absorpcyjnej $K_{Y,X}$ dla układów: NO, SO₂ – wodne zawiesiny związków wapnia + Fe(II)-EDTA w badanym zakresie stężeń ujęto w postaci równań:

układ: NO – CaSO₃ + Fe(II)-EDTA

$$K_{Y,X} = 0,102 \cdot c_k^{-0,95} \quad \text{dla NO} \quad (7)$$

układ: NO, SO₂ – CaCO₃ + Fe(II)-EDTA

$$K_{Y,X} = 0,120 \cdot c_k^{-0,90} \quad \text{dla NO} \quad (8)$$

$$K_{Y,X} = 0,850 \quad \text{dla SO}_2 \quad (9)$$

układ: NO, SO₂ – Ca(OH)₂ + Fe(II)-EDTA

$$K_{Y,X} = 0,105 \cdot c_k^{-0,93} \quad \text{dla NO} \quad (10)$$

$$K_{Y,X} = 0,930 \quad \text{dla SO}_2 \quad (11)$$

Równania (7), (8) i (10) dają bardzo zbliżone wartości stałej równowagi absorpcyjnej $K_{Y,X}$ dla NO. Szczegółowa analiza tych równań wskazuje, że dla stężenia chelatu $c_k = 0,05$ mol/dm³ wartość $K_{Y,X} \cong 2$. Porównanie przy tych samych stężeniach chelatu wyliczonych wartości stałej równowagi dla związków sodu i wapnia wskazuje, że te ostatnie gorzej pochłaniają NO, są jednak znacznie tańsze. Uzyskanie dla SO₂ niskich wartości stałej równowagi $K_{Y,X} < 1$ świadczy o tym, że związek ten jest dobrze rozpuszczalny w stosowanych zawiesinach.

WNIOSKI

1. Wodne roztwory Na₂SO₃ + Fe(II)-EDTA zapewniają dobrą rozpuszczalność NO.
2. Obecność tlenu w gazie modelowym znacznie obniża rozpuszczalność NO w tych roztworach.
3. Wodne zawiesiny związków wapnia i Fe(II)-EDTA mogą być stosowane do jednoczesnej absorpcji NO i SO₂.

OZNACZENIA

SYMBOLS

- c – stężenie Na_2SO_3 , mol/dm^3
concentration of Na_2SO_3
- c_k – stężenie chelatu Fe(II)-EDTA , mol/dm^3
concentration of chelate Fe(II)-EDTA
- G_A – ilość pochłoniętego składnika, $\text{mol } A$
quantity of absorbed component
- G_{ic} – ilość inerty ciekłego w płuczce, $\text{mol } iL$
quantity of the liquid inert in the absorption bulb
- G_{ig} – natężenie przepływu inerty gazowego, $\text{mol } iG/s$
molar flow rate of inert gas
- $K_{Y, X}$ – stała równowagi absorpcyjnej, $\text{mol } iL/\text{mol } iG$
absorption equilibrium constant
- r – stężenie tlenu w gazie, $\text{dm}^3 \text{ tlenu}/\text{dm}^3$
concentration of oxygen in the gas phase
- t – czas, s
time
- X_A – stężenie składnika w cieczy, $\text{mol } A/\text{mol } iL$
concentration of component in the liquid phase
- Y_A – stężenie składnika w gazie, $\text{mol } A/\text{mol } iG$
concentration of component in the gas phase
- Y_A^* – stężenie równowagowe składnika w gazie, $\text{mol } A/\text{mol } iG$
concentration of component in the gas phase in the equilibrium state
- τ – końcowy czas pomiaru, s
final time of measurement

LITERATURA

- [1] Derecka B., W. Derecki: *Równowagi absorpcyjne układu $\text{NO}_{(g)}$ – wodny roztwór chelatu Fe(II)-EDTA w zawiesinie siarczynu wapniowego*, *Przem. Chem.*, **68**, 180–183 (1989).
- [2] Derecka B., W. Derecki: *Absorpcja NO i SO_2 z gazu modelowego w wodnym roztworze chelatu Fe(II)-EDTA z dodatkiem CaCO_3 w kolumnie półkowej*, *Przem. Chem.*, **72**, 27–29 (1993).
- [3] Derecka B., W. Derecki: *Metoda badań absorpcji periodycznej na przykładzie oczyszczania spalinowych gazów energetycznych*, *Materiały XIV Ogólnopolskiej Konferencji Inżynierii Chemicznej i Procesowej*, Kraków 1992, 57–60.
- [4] Derecka B., W. Derecki: *Oczyszczanie spalinowych gazów energetycznych metodą absorpcyjną*, *Materiały XVI Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej Inżynierii Chemicznej i Procesowej*, Kraków – Muszyna 1998, 263–266.
- [5] Hobler T.: *Dyfuzyjny ruch masy i absorbery*, WNT, Warszawa 1976.
- [6] *Opracowanie podstaw technologii jednoczesnego usuwania tlenków azotu i siarki z odlotowych gazów energetycznych*, Politechnika Szczecińska, Szczecin 1987.
- [7] Suchecki T.T.: *Regeneracja roztworów poabsorpcyjnych chelatowej metody usuwania tlenków azotu i siarki z gazów odlotowych*, Ossolineum, Wrocław – Warszawa – Kraków 1995.

- [8] Suchecki T.T., B. Dziechciarzyk, H. Kumazawa: *Przemiany jonów żelaza podczas absorpcji NO w wodnych roztworach Fe(II)-EDTA i Na₂SO₃*, Materiały I Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Teoria i Praktyka Ochrony Powietrza”, Zabrze–Ustroń 1996, 691–738.
- [9] Suchecki T.T., B. Mathews: *Modyfikacja dwualkalicznej metody usuwania SO₂ z gazów odlotowych umożliwiająca równoczesne usuwanie tlenków siarki i azotu*, Materiały I Międzynarodowej Konferencji Naukowej „Teoria i Praktyka Ochrony Powietrza”, Zabrze–Ustroń 1996, 483–490.

Wpłynęło: 19 stycznia 1999, zaakceptowano do druku: 20 lipca 1999.