

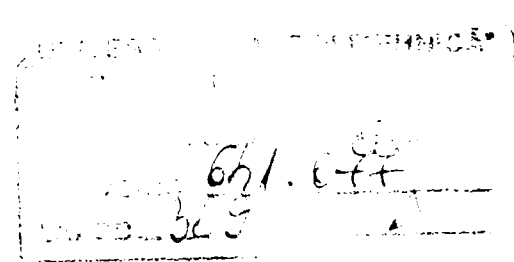
Ing. CARMEN LILIEANA RUSNAC

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL
PROCESELOR DE PURIFICARE
A GAZELOR ACIDE**

Teză de doctorat

**Conducător științific:
Prof. Dr. Ing. Aurel Iovi**

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



**Timișoara
2003**

CUPRINS

	INTRODUCERE	1
1.	STRUCTURA ȘI CHIMISMUL ABSORBȚIEI CO₂ ȘI SO₂	6
1.1.	Structura moleculelor de CO ₂ și SO ₂	6
1.2.	Chimismul absorbției dioxidului de carbon în soluții de monoetanolamină	9
1.3.	Chimismul absorbției dioxidului de sulf în suspensii de Ca(OH) ₂	11
2.	METODE DE ELIMINARE A GAZELOR ACIDE DIN AMESTECURI	16
3.	CONSIDERAȚII PRIVIND PROCESELE DE ABSORBȚIE A CO₂ ȘI SO₂	20
3.1.	Absorbție însoțită de reacție chimică	20
3.1.1.	Solubilitatea gazelor în lichide	23
3.1.2.	Unele considerații privind absorbția însoțită de reacție chimică	28
3.2.	Modele matematice	32
4.	MODELE ANALITICE PROPUSE PENTRU ABSORBȚIA CO₂ ȘI SO₂	34
4.1.	Model pentru absorbția CO ₂ în soluții apoase de monoetanolamină	34
4.2.	Model pentru absorbția SO ₂ în suspensii de Ca(OH) ₂	42
5.	INSTALAȚII EXPERIMENTALE ȘI STUDIUL METODELOR DE ANALIZĂ	44
5.1.	Instalații experimentale	44
5.1.1.	Instalație pentru absorbția CO ₂	44
5.1.2.	Instalație pentru absorbția SO ₂	46
5.2.	Studiul metodelor de analiză	48
5.2.1.	Metode de analiză a CO ₂ și SO ₂	49
5.2.2.	Descrierea metodelor de analiză	52
5.2.2.1.	Determinarea dioxidului de carbon	52
5.2.2.2.	Determinarea dioxidului de sulf	53
5.2.2.2.1.	Principiul metodei	53
5.2.2.2.2.	Aparatură	53
5.2.2.2.3.	Soluții utilizate în determinările experimentale	57
5.2.2.2.4.	Stabilirea condițiilor de analiză	57
6.	REZULTATE EXPERIMENTALE	68
6.1.	Absorbția dioxidului de carbon	68
6.2.	Absorbția dioxidului de sulf	82
7.	SIMULAREA PROCESELOR DE ABSORBȚIE A CO₂ ȘI SO₂	87
7.1.	Corelarea și verificarea modelelor cu datele experimentale	88
7.2.	Rezultatele simulării absorbției dioxidului de carbon	92
7.3.	Rezultatele simulării absorbției dioxidului de sulf	95
8.	PROPUNERE DE PROCES TEHNOLOGIC PENTRU PURIFICAREA GAZELOR DE ARDERE	100
9.	CONCLUZII	102
	BIBLIOGRAFIE	107

INTRODUCERE

Existența omenirii a depins și depinde de natură, exploatarea resurselor acesteia stând la baza dezvoltării civilizațiilor care s-au succedat de-a lungul timpului. Niciodată însă o resursă naturală nu a fost integral folosită, din procesarea acesteia rezultând și materiale neutilizabile de către om. Într-o măsură care a crescut constant cu creșterea nivelului de dezvoltare, deșeurile au fost tot mai puțin reintegrabile în natură, transformându-se în poluanți ai acesteia. Dezvoltarea industrială explozivă din perioada de după cel de al II-lea război mondial, a dus la o creștere cantitativă (tabelul 1 și fig. 1) și o diversificare a poluanților a căror acțiune se resimte la scara întregii planete [1].

Tabelul 1. Concentrațiile medii și viteza de creștere a celor mai importante gaze din atmosferă

Compusul	Concentrație, ppb	Viteza de creștere, %/an
CO ₂	350·10 ³	0,5
C ₂ H ₆	1	0,8*
NO _x	Variabilă	1
CO	100	0,8*
CH ₄	1640	1
N ₂ O	310	0,3
O ₃	30	1*

* creșteri observate în emisfera nordică

Protecția mediului devine astfel o problemă existențială pentru omenire, fapt reflectat, pe de o parte, de o legislație tot mai restrictivă în domeniul poluării mediului și, pe de altă parte, de tendința de a unifica politica (tuturor) statelor lumii în acest domeniu. Deși cele trei conferințe mondiale asupra interdependenței dintre om, activități umane și mediu organizate sub egida ONU (Stockholm 1972, Rio de Janeiro 1992, Johanesburg 2002) nu au rezolvat multe dintre problemele legate de mediu decât la nivel declarativ, se constată o intensificare în toate planurile (politic, economic, științific) a activităților care vizează realizarea unui mediu natural (aer, apă și sol) cât mai curat.

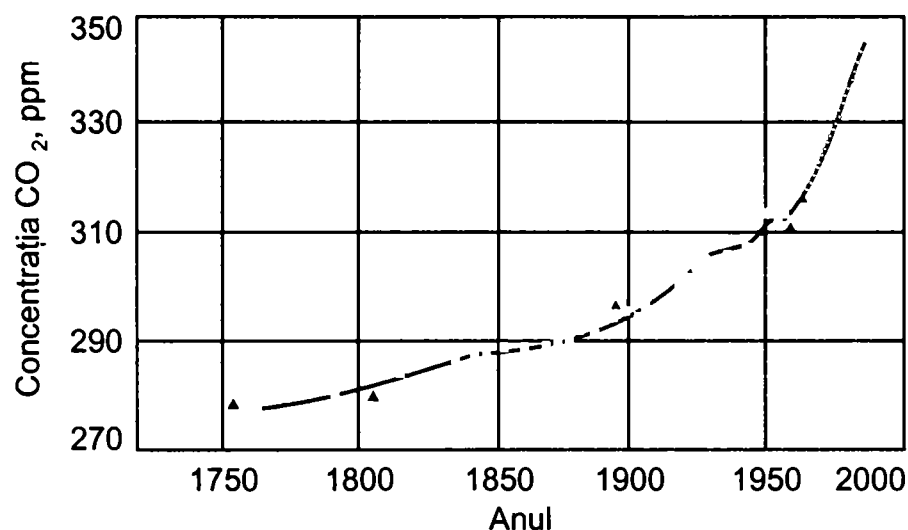


Fig.1. Modificarea concentrației CO₂ în atmosferă [1]

Dacă în ceea ce privește apa și solul primează acțiunile locale sau regionale, globalizarea acțiunilor pentru realizarea unei atmosfere nepoluată [2, 3] este în prezent principalul obiectiv spre care se dirijează eforturile întregii omeniri [4]. Cauzele acestei stări de lucruri sunt multiple:

- datorită curenților de aer, fiecare sursă de poluare poate afecta zone întinse situate uneori și la distanțe foarte mari de aceasta ;
- capacitatea redusă (sau mai bine spus incapacitatea) atmosferei de absorbție și eliminare a noxelor ceea ce duce la acumularea acestora și, ca urmare, la modificarea compoziției normale și la o acțiune concertată a poluanților;
- transferul noxelor spre alte componente ale ecosistemelor (apă, sol), în principal prin antrenarea lor de către precipitații;
- efectele, uneori devastatoare, ale poluanților atmosferici.

Unele dintre aceste eforturi, s-au concretizat în acorduri mondiale în curs de aplicare (de exemplu eliminarea hidrocarburilor halogenate total sau parțial a fost decisă prin protocolul de la Montreal din 1986, producția celor total halogenate, volatile, fiind practic oprită iar a celor parțial halogenate va înceta în 2005), altele se concretizează în acorduri zonale (de exemplu reducerea emisiilor de compuși organici volatili în UE). Nu se poate omite nici diferența mare între severitatea normelor diferitelor state ; de exemplu Germania este recunoscută pentru rigurozitatea cu care aplică legislația extrem de severă în domeniu [5, 6].

Dintre numeroasele activități umane responsabile de poluarea atmosferei terestre, arderea combustibililor fosili are una dintre cele mai importante contribuții, atât prin compoziția produșilor, cât și cantitativ. În ceea ce privește compoziția și posibilitățile de control a emisiilor de poluanți, există diferențe notabile între gazele rezultate din arderea în motoarele cu combustie internă, procesele industriale și producerea de energie [7, 8]. Astfel, motoarele Otto, constituie probabil cea mai mare sursă de poluare cu produși de ardere a combustibililor fosili însă controlul poluării se poate face preponderent indirect prin creșterea performanțelor motoarelor și prin compoziția combustibililor și, în mult mai mică măsură, direct (tobe catalitice). Procesele industriale, cele chimice în special, sunt de obicei surse concentrate de poluanți și beneficiarii potențiali ai celui mai riguros control, atât indirect (integrare energetică în vederea reducerii consumului de combustibili, noi tehnologii mai puțin poluante, etc.), cât și direct (prin aplicarea unor tehnologii de depoluare). Producerea de energie îi este caracteristică utilizarea preponderentă a combustibililor primari (gaze naturale și cărbuni) și într-o măsură mai redusă a celor procesați (lichizi), ceea ce reduce posibilitățile de control indirect al poluării și, ca urmare, impune controlul direct (depoluarea gazelor de ardere). Acesta este mult mai dificil de realizat decât al gazelor industriale datorită faptului că trebuie tratate volume imense de gaze la presiune apropiată de cea atmosferică și în care concentrațiile compușilor poluanți, deși relativ mici, sunt imense comparativ cu concentrațiile normale ale acestora în atmosferă (tabelul 2) [1].

Poluanții atmosferici – substanțe solide, lichide sau gazoase cu potențială acțiune nocivă asupra mediului înconjurător și a omului – pot fi clasificați în trei mari grupe [9, 10]:

1. Substanțe anorganice gazoase: SO_2 , NO_x , NH_3 , CO , CO_2 , H_2S etc.
2. Substanțe organice volatile: hidrocarburi alifactice și aromatice mono- și poli-nucleare, aldehide (frecvent benzaldehida), COS , CS_2 etc.
3. Particule în suspensie: funingini, cenuși zburătoare, praf de cărbune, ciment etc.

Prezenta lucrare își propune o abordare a posibilităților de eliminare din gazele de ardere de la centralele electrice, termice și electrotermice (CET) a doi dintre compuși: dioxidul de carbon și dioxidul de sulf prin metoda absorbției în soluții apoase de monoetanolamină a primului compus și respectiv în suspensii de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pentru SO_2 . Aplicată la tot mai multe CET din lume (fig. 2) [9], minimizarea emisiilor de SO_2 este imperativă pentru România în vederea încadrării în normativele de mediu ale UE. Pe plan mondial eliminarea CO_2 din gazele de ardere este aplicată experimental la diversele tipuri de

Tabelul 2. Compoziția atmosferei uscate

Compoziție		Concentrație
Componenți principali	N ₂	78,09 %
	O ₂	20,95 %
	Ar	0,93 %
	CO ₂	0,033 %
Alți componenți (concentrații constante)	Ne	18 ppm
	He	5 ppm
	Kr	1 ppm
	Xe	0,09 ppm
	CH ₄	1,5 ppm
	CO	0,1 ppm
	H ₂	0,5 ppm
	N ₂ O	0,25 ppm
	Alți componenți (concentrații variabile)	O ₃
5 – 10 ppb (aer pur)		
≤500 ppb (aer poluat la suprafața Pământului)		
H ₂ S		0,2 ppb
SO ₂		0,2 ppb
NH ₃		6 ppb
NO ₂		1 ppb
		100 ppb (aer poluat la suprafața Pământului)
CH ₂ O	0 -10 ppb	

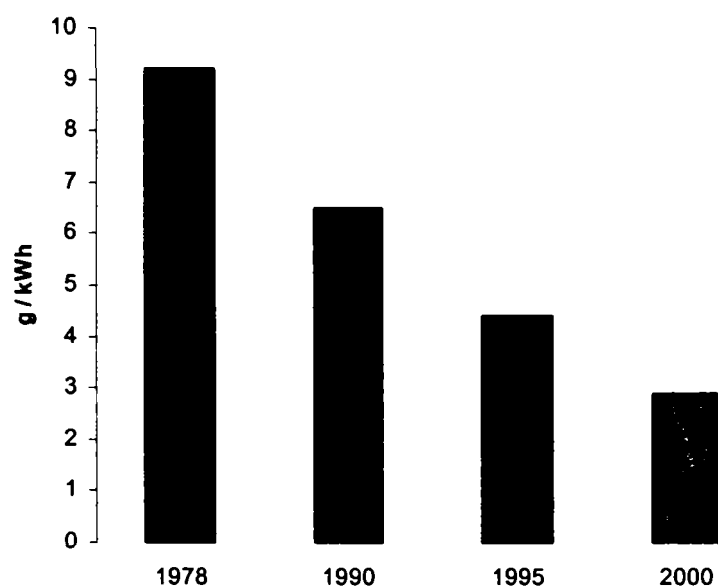


Fig. 2. Reducerea emisiilor de dioxid de sulf în Italia

CET [11], însă la nivelul producției de energie nu este încă luată în considerare decât în studiile de impact. Această stare de lucruri se justifică pe de o parte prin efectele diferite ale celor doi compuși asupra omului și naturii și, pe de altă parte, prin faptul că, spre deosebire

de SO₂ care este integral transformat în produși utili, capacitățile existente consumă 116 Mt CO₂/an din cele 20 Gt/an emise de CET-uri [12], ceea ce reprezintă 0,58 %.

Dioxidul de carbon este unul dintre compușii omniprezenți în natură: în litosferă este legat sub formă de carbonați (în special de calciu și magneziu), respectiv este constituent al multor compuși organici ; în hidrosferă CO₂ este prezent sub formă de carbonați, bicarbonați, acid carbonic și dizolvat ca atare, cantitățile variind în limite largi ; atmosfera conține circa 0,03% CO₂ iar în biosferă este o substanță esențială care asigură ciclul carbonului în natură.

Asupra efectelor creșterii concentrației CO₂ în atmosferă, specialiștii au păreri diferite: unii susțin că ar contribui direct la creșterea temperaturii Pământului (efectul de seră bazat pe modul diferit în care acesta absoarbe și transmite radiațiile cu lungimi diferite), alții consideră că modificarea temperaturii Pământului are la bază mai mulți factori, dioxidul de carbon trebuind să fie luat în considerare în conjuncție cu aceștia.

Dioxidul de carbon nu este propriu zis toxic, însă în concentrații mai mari (3-4% vol.) devine nociv deoarece împiedecă eliminarea normală a CO₂ din sânge. La concentrații de 10% moartea survine rapid.

Dioxidul de sulf este un gaz prezent în atmosferă în concentrații extrem de reduse (tabelul 2). În concentrații mari, acesta este sufocant și iritant; se reține în proporție de 90% în nări datorită mării lui solubilități în apă. În aparatul respirator inferior ajunge numai dacă este în principal respirat pe gură sau dacă concentrația lui este mare, iar de aici este absorbit în sânge. Efectul SO₂ și al acizilor derivați (afecțiuni ale căilor respiratorii și ale mucoaselor) diferă în severitate cu starea de sănătate a persoanei expuse, riscurile fiind considerabil mai mari la cele care suferă deja de astfel de afecțiuni. Expunerile cronice sau cele de scurtă durată la concentrații ridicate pot avea efecte dramatice în special asupra copiilor și persoanelor în vârstă.

Deși plantele pot folosi dioxidul de sulf pentru a își completa deficitul de sulf - nutrient esențial preluat din sol sub formă de ioni sulfat - acesta are numeroase efecte nocive. Atunci când pătrunde în țesuturi și celule se dizolvă ca ioni sulfat și bisulfat, o parte semnificativă fiind oxidată la ioni sulfat. Efectele principale constau în reducerea activității unor enzime și a clorofilei și creșterea activității peroxidazei, dar severitatea acestora variază cu specia. Efecte distructive se constată numai dacă sulful se acumulează gradual în plante sau dacă concentrațiile sunt ridicate [13].

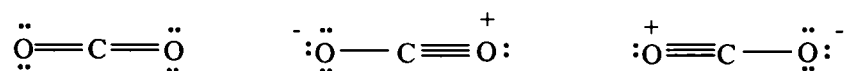
Datele referitoare la efectele sinergetice ale celor doi compuși cu alți poluanți sunt puține și neconcludente.

STRUCTURA ȘI CHIMISMUL ABSORBȚIEI CO₂ ȘI SO₂

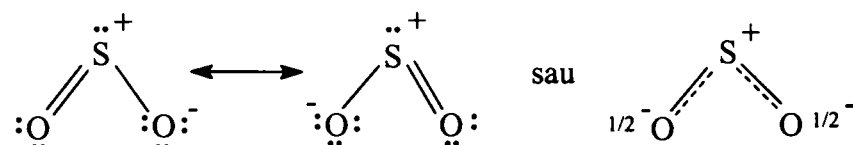
Din punct de vedere chimic, dioxidul de carbon și dioxidul de sulf sunt anhidride și, ca urmare, se comportă ca și acizi Lewis acceptând electroni.

1.1. Structura moleculelor de CO₂ și SO₂

Molecula de dioxidul de carbon are o formă liniară datorată hibridizării *sp* a atomului de carbon (ca în acetilenă); cei doi orbitali *p* (*p_y* și *p_z*) perpendiculari unul pe altul formează cu câte un orbital *p* din cei doi atomi de oxigen, doi orbitali π , ale căror planuri sunt reciproc perpendiculare. S-au propus trei structuri ipotetice, molecula reală corespunzând suprapunerii acestora [14, 15]:



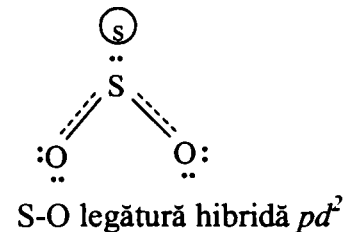
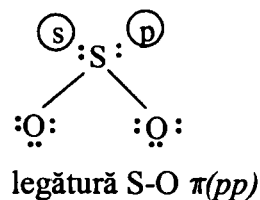
Molecula de SO₂ are o formă angulară și, atât în stare gazoasă cât și în stare cristalizată, lungimea legăturilor S-O este de 1,43 Å iar unghiul format este de 119°. Se admite o rezonanță între două structuri limită în care una dintre legăturile S-O este o legătură $\pi(pp)$:



Aceasta ar reprezenta o excepție față de structurile tuturor celorlalți compuși ai sulfurii în care legătura S-O se formează prin contribuții importante ale orbitalilor *d*. Nu este deci exclus ca legăturile S-O să fie legături hibride pd^2 ocupate cu câte o pereche de electroni neparticipanți ai oxigenului și o pereche de electroni *p* ai sulfurii, promovați în orbitali *d*. Structura moleculei ar fi în acest caz diferită:

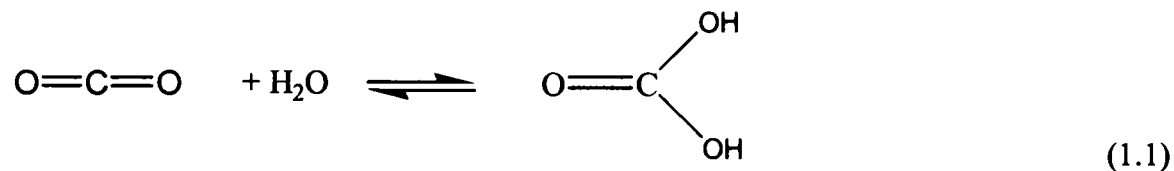
Tabelul 3. Proprietățile CO₂ și SO₂

Proprietatea	CO ₂	SO ₂
Proprietăți fizice		
Masa moleculară	44,01	64,06
Punctul de topire, °C	-56,6 ^{253,25 kPa}	-75,5 ^{101,3 kPa}
Punctul de fierbere (101,3 kPa), °C	-78,5°C sublimare	-10,0 °C
Densitatea (0°C ; 101,3 kPa) , kg/m ³	1,977 kg/m ³	2,93
Densitatea relativă față de aer (0°C, 101,3 kPa)	1,5291	2,263
Solubilitatea, g/100 ml	0,348 ^{0°C}	22,8 ^{0°C}
	0,058 ^{60°C}	0,58 ^{60°C}
Date critice		
Temperatura critică, K	304,14	430,8
Presiunea critică, MPa	2,375	7,884
Volumul critic, cm ³ /mol	94	122
Date termodinamice		
Entalpia de formare standard (gaz), kJ/mol	-393,51	-296,8
Energia liberă de formare (gaz), kJ/mol	-394,4	-300,1
Entropia standard, J/mol K	213,8	248,2
Căldura molară standard, J/mol K	37,1	39,9
c _p /c _v	1,31	1,40
Căldura latentă de topire (la punctul de topire), kJ/mol	9,02	7,41
Căldura latentă de vaporizare (la punctul de fierbere) kJ/mol	17,154	24,94
Proprietăți de transport		
Viscozitatea dinamică la 0 °C, 10 ⁶ Pa s	13,82	11,58
Conductivitatea termică la 0°C, W/m K	0,01424	0,00837



Proprietățile fizice, datele critice și termodinamice, precum și unele proprietăți de transport sunt prezentate în tabelul 3 [16, 17, 18, 19, 20, 21,22].

Sunt de remarcat diferențele mari de solubilitate în apă între cele două gaze; dizolvarea are loc fără respectarea legii lui Henry deoarece o parte din gazul dizolvat reacționează cu apa formând un acid (carbonic, respective sulfuros):



Nici unul dintre cei doi acizi nu poate fi izolat din soluția sa apoasă. La încălzire sau concentrare, soluția acidului carbonic degajă CO_2 , iar dacă este expusă la aer sau prin barbotare de aer, aceasta elimină tot dioxidul de carbon dizolvat. Instabilitatea poate fi ușor înțeleasă dacă se ia în considerare faptul că ionul carbonat CO_3^{2-} se stabilizează prin rezonanță. La acidul liber, rezonanța este mult redusă din cauza protonilor legați de atomii de oxigen. Ca urmare, la $\text{pH} > 7$ acidul carbonic trece ușor în ionul bicarbonat HCO_3^- , în timp ce, la $\text{pH} < 7$, eliberează CO_2 , care la rândul lui este stabilizat prin rezonanță, și apă.

În soluție apoasă, dioxidul de sulf este combinat în proporție mică cu apa. La încălzirea sau evaporarea acesteia, echilibrul (1.2) se deplasează cantitativ spre stânga și se degajă SO_2 .

Atât acidul carbonic, cât și acidul sulfuros sunt acizi diprotici, în apă stabilindu-se două echilibre de ionizare :



Prima constantă de aciditate nu poate fi calculată din echilibrului (1.3) pe baza legii acțiunii maselor întrucât marea majoritate a dioxidului de carbon se găsește dizolvat fizic în apă, iar echilibrul (1.1) se stabilește între acesta și acidul carbonic [14]; valoarea reală a acesteia $2 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) s-a determinat indirect. Cea de a doua constantă de aciditate a acidului carbonic (echilibrul 1.4) este de $5,7 \cdot 10^{-11}$ (25 °C).

Constantele de aciditate ale acidului sulfuros sunt [18] :

- pentru echilibrul (1.5) $1,54 \cdot 10^{-2}$ (18 °C)

- pentru echilibrul (1.6) $1,02 \cdot 10^{-7}$ (18 °C)

Fiind acizi diprotici, atât acidul carbonic cât și cel sulfuros formează două rânduri de săruri : sărurile normale sau neutre (carbonați respectiv sulfiți) și sărurile acide (carbonați acizi sau bicarbonați respectiv sulfiți acizi sau bisulfiți).

Carbonații metalelor alcaline (cu excepția celui de Li) sunt foarte solubili în apă în timp ce bicarbonații acestora au o solubilitate redusă. În cazul metalelor alcalino-pământoase, bicarbonații sunt foarte solubili, iar carbonații sunt puțin solubili. Sulfiții și bisulfiții metalelor

alcaline sunt solubili în apă, în timp ce în cazul metalelor alcalino-pământoase sulfiții sunt greu solubil iar bisulfii sunt solubili. Sulfii neutri se aseamănă cu carbonații prin formă cristalină, conținut în apă de cristalizare, solubilitate și izomorfism [23]. Sulfii se oxidează la sulfați chiar și în soluție apoasă [24, 25, 26].

1.2. Chimismul absorbției dioxidului de carbon în soluții de monoetanolamină

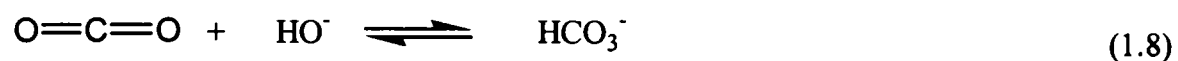
Conform [27], reacția CO_2 - acid Lewis - cu o bază se poate formula la modul general după cum urmează:



în care $\text{CO}_2 \cdot \text{baza}$ este considerat ca un complex format de dioxidul de carbon cu baza. Pentru sistemele de absorbție care folosesc soluții de monoetanolamină, bazele importante sunt apa, ionii hidroxil și aminele:

➤ cu apa: reacțiile (1.1) și (1.3)

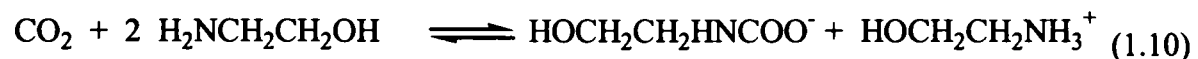
➤ cu ionul hidroxil:



➤ cu amine primare și, în particular, cu monoetanolamina:

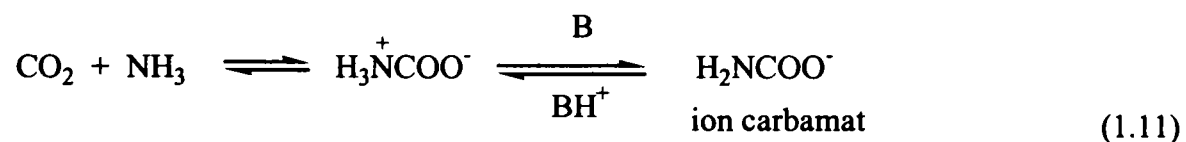


CO_2 nu reacționează cu grupele alcoolice, și deci reacția acestuia cu monoetanolamina este similară cu a aminelor primare:

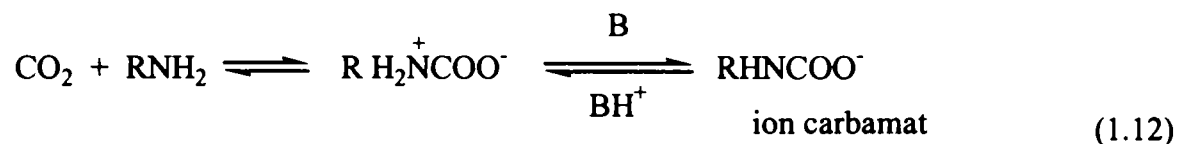


Pentru simplificare, în cele ce urmează se va nota $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Reacția cu aminele pare să decurgă similar reacției cu amoniacul (1.11), intermediar formându-se un ion bipolar:



respectiv:



Deși existența acidului carbonic nedisociat în apele carbonatate este dovedită, existența ionului bipolar (amfion) format de CO₂ cu o amină (sau cu amoniacul) nu este încă complet elucidată.

Chimismul reacțiilor dioxidului de carbon cu soluțiile apoase de amine este însă mult mai complex și încă incomplet elucidat. În sistemul menționat, în afara reacțiilor de mai sus, sunt, cel puțin teoretic, posibile și următoarele reacții :

- disocierea bicarbonatului : reacția (1.4)
- reacția ionilor bicarbonat și hidroxil:



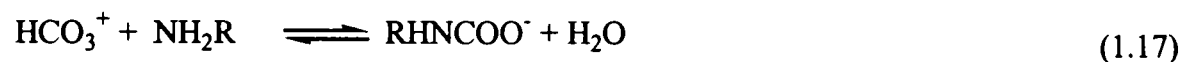
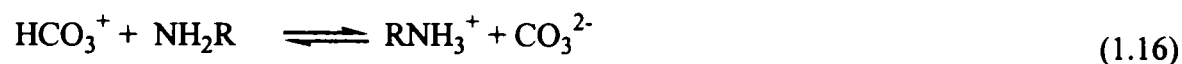
- disocierea apei:



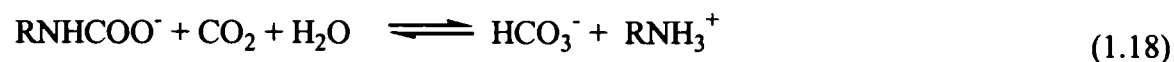
- formarea bicarbonatului prin reacția CO₂ cu monoetanolamină și apă



- reacția aminei cu ionul bicarbonat care poate decurge în două moduri:



- conversia ionului carbamat:



Deși nu se cunoaște o reacție directă între CO₂ și ionul carbonat, ultimul acționează însă ca o sursă de ioni hidroxil și poate acționa ca bază în cel de al doilea echilibru al reacției (1.12).

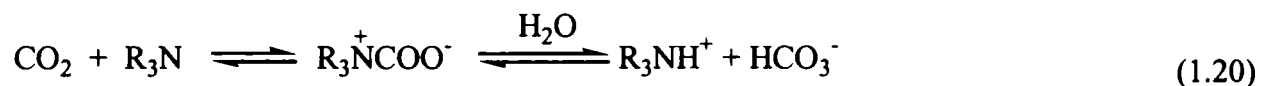
Dacă se acceptă ca singură reacție în sistem, cea de formare a ionului carbamat (1.9) conform stoichiometriei acesteia, soluția de amină poate absorbi maximum 0,5 moli CO₂/mol amină. Este posibilă însă captarea CO₂ în exces față de maximumul stoichiometric dat de reacția (1.9), dacă se ia în considerare și reacția de conversie a ionului carbamat (1.18). Chiar dacă

există forța motrice necesară pentru conversia carbamatului, viteza acestei reacții este foarte mică și, ca urmare, transferul de masă al CO₂ în soluții apoase de amine înalt carbonatate este extrem de lent.

Prezența unei amine terțiare, care nu poate forma ioni carbamat, dar funcționează ca bază, duce la o eliberare suplimentară de ioni OH⁻ ecuația (1.19), ioni care formează apoi cu dioxidul de carbon, ioni bicarbonat conform reacției (1.8).



În reacția CO₂ cu aminele terțiare sau aminoalcooli terțiari se formează de asemenea ionul bipolar a cărui prezență poate explica „efectul catalitic” al aminelor terțiare asupra absorbției CO₂:



Formularea chimismului absorbției este decisivă pentru stabilirea ecuațiilor care descriu termodinamica, cinetica și transferul de masă, în final pentru modelarea absorbției. Numeroasele modele publicate se bazează pe un chimism mai mult sau mai puțin complicat (tabelul 4).

În literatură se pot găsi analize exhaustive și pertinente ale chimismului absorbției:

- În [16] analiza chimismului converge spre o formulare mai puțin extinsă care să asigure însă o proiectare cât mai exactă a sistemelor de absorbție;
- Astarita [27], se bazează pe o analiză atentă a termodinamicii, cineticii și mecanismului fiecărei reacții individuale, coroborate cu o multitudine de date experimentale pentru fiecare sistem de absorbție și concluzionează că transferul dioxidului de carbon în apă se face conform reacțiilor (1.1), (1.4) ; reacțiile care însoțesc absorbția sunt formarea carbamatului (1.12), formarea bicarbonatului (1.15) și conversia ionului carbamat (1.16); concentrația protonilor și ionilor hidroxil se stabilește diferențiat în funcție de gradul de carbonatare a soluției absorbante.

1.3. Chimismul absorbției dioxidului de sulf în suspensii de Ca(OH)₂

Ca și dioxidul de carbon, dioxidul de sulf este un acid Lewis care la dizolvarea în apă formează cu aceasta, un acid care se disociază în două trepte conform ecuațiilor (1.2), (1.5) și (1.6) [27].

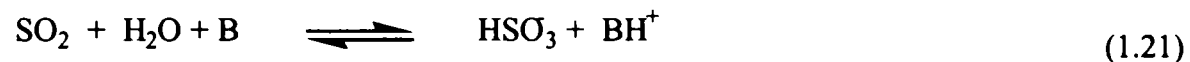
Tabelul 4. Exemple de descriere a chimismului absorbției CO₂

Nr. crt.	Reacții luate în considerare	Bibliografie
1.	$RNH_{2(l)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow RNH_{3(aq)}^+ + HCO_{3(aq)}^-$	[29, 30]
2.	$CO_2 + 2RNH_2 = RNH_3^+ + RNHCOO^-$ $RNHCOO^- + H_2O = RNH_2 + HCO_3^-$	[28, 31]
3.	$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ $CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ $HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$ $2RNH_2 + CO_2 \leftrightarrow RNH_3^+ + RNHCOO^-$ $RNH_3^+ + H_2O \leftrightarrow RNH_2 + H_3O$ $RNHCOO^- + H_2O \leftrightarrow RNH_2 + HCO_3^-$	[32]
4.	$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^-$ $RNH_2 + CO_2 \leftrightarrow RNHCOO^- + H^+$ $HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ $RNH_2 + H^+ \leftrightarrow RNH_3^+$ $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$	[33]
5.	$2H_2O \leftrightarrow H_3O + OH^-$ $2H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ $H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$ $H_2O + RNH_3^+ \leftrightarrow H_3O^+ + RNH_2$ $H_2O + RNHCOO^- \leftrightarrow HCO_3^- + RNH_2$ $2RNH_2 + CO_2 \leftrightarrow RNHCOO^- + RNH_3^+$	[34]
6.	$CO_{2(aq)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$ $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ $2H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$ $H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$ $H_2O + RNH_3^+ \leftrightarrow H_3O^+ + RNH_2$ $H_2O + RNH_2 + CO_2 \leftrightarrow H_3O^+ + RNHCOO^-$	[35]

Spre deosebire de CO₂, dioxidul de sulf reacționează considerabil mai rapid cu apa, însă cea mai mare parte a acestuia rămâne dizolvată fizic. O altă deosebire o constituie faptul că în soluții apoase ionii sulfid se oxidează ușor la ioni sulfat, iar reacția este ireversibilă [23]; luând în considerare faptul că și la exces minim de aer, concentrația oxigenului în gazele de ardere este mare comparativ cu a SO₂ (tabelul 2 metode de analiză) această reacție va avea o pondere

importantă în menținere unui gradient ridicat al concentrației SO_2 între faza gazoasă și cea lichidă.

În prezența unei baze, se iau în considerare următoarele reacții:



Deoarece reacțiile de transfer de proton sunt rapide, concentrația speciilor bisulfid și sulfid va fi mult mai mare decât cea corespunzătoare disocierii acidului sulfuros.

Spre deosebire de CO_2 care nu reacționează cu ionul carbonat, SO_2 reacționează cu ionii sulfid dacă concentrația acestora este ridicată, ceea ce este posibil în soluții bazice:



Ca urmare, soluțiile bazice pot absorbi cantități de SO_2 mai mari decât cele corespunzătoare reacției (1.21) însă întreg excesul de dioxidului de sulf se va găsi sub formă de ioni bisulfid.

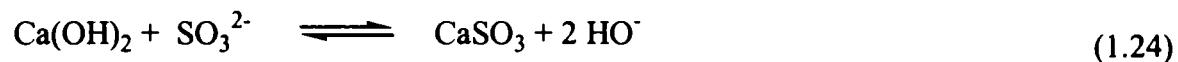
Nu se poate omite însă faptul că prezența compușilor bazici favorizează și absorbția CO_2 , iar aceasta nu este de dorit din două motive:

- întrucât concentrația CO_2 este cu ordine de mărime mai mare decât a dioxidului de sulf, consumul de bază va crește considerabil ;
- absorbția simultană a celor două gaze nu permite nici recuperarea SO_2 ca atare și nici transformarea acestuia în produși puri.

Pentru a evita absorbția dioxidului de carbon, se lucrează la un pH slab acid [24] unde echilibrul reacției (1.1) este deplasat spre stânga, iar acidul sulfuros, mai tare decât cel carbonic, poate reacționa cu speciile bazice.

O analiză atentă a literaturii dedicate absorbției SO_2 în suspensii de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ arată că, pentru descrierea sistemului, se pot lua în considerare două variante de reacție a speciilor formate la trecerea SO_2 în soluție cu speciile bazice:

- reacția directă a speciilor rezultate la dizolvarea dioxidului de sulf în apă cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solid, reacție care determină formarea la suprafața particulelor de hidroxid de calciu a unui strat de sulfid de calciu care ulterior se dizolvă lent datorită solubilității reduse [24]:

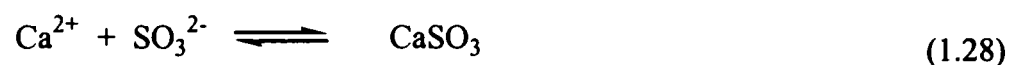


- reacțiilor speciilor rezultate la dizolvarea dioxidului de sulf în apă cu speciile ionice formate prin dizolvarea Ca(OH)_2 solid, sulfitul de calciu formându-se deci în soluție; au loc reacțiile [41]:

- ❖ dizolvarea hidroxidului de calciu:



- ❖ formarea sulfitului de calciu:

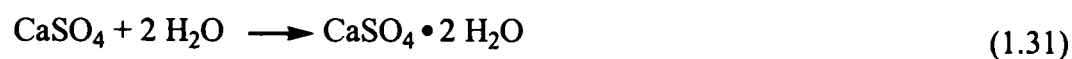


La acestea se adaugă reacția de oxidare a ionului bisulfid și cele consecutive oxidării [41]:

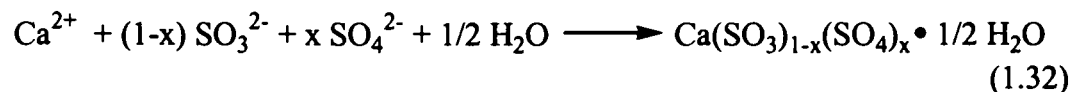
- ❖ oxidare:



- ❖ formarea sulfatilor:



- ❖ co-precipitare:



Cei mai mulți dintre autori [36, 37] nu definesc un chimism formal, ci precizează doar care dintre speciile existente în soluție sunt luate în considerare și care sunt echilibrele implicate.

Prima variantă este susținută de solubilitatea extrem de redusă a Ca(OH)_2 în apă, însă ar fi de așteptat ca gipsul separat să conțină și sulfid de calciu, ceea ce nu se confirmă experimental. Datele cinetice arată ca mai plauzibilă cea de a doua variantă, care este susținută și de înalta puritate a sulfatului de calciu hidratat care a fost obținut, atât experimental, cât și în instalațiile în funcțiune [5, 38].

Trebuie precizat că, în ambele variante în apă coexistă mai multe specii ionice (fig. 3) concomitent cu speciile suspendate, care se dizolvă sau se formează [36].

		$[Ca^{2+}]$	$[Ca^{2+}]$	$[Ca^{2+}]$	
		$[SO_3^{2-}]$	$[SO_3^{2-}]; [HSO_3^-]$	$[SO_3^{2-}]$	
		$[HSO_3^-]$	$[H_2SO_3]$	$[HSO_3^-]$	
		$[H_2SO_3]$	$[H^+]$	$[H_2SO_3]$	
		$[H^+]$	$[OH^-]$	$[H^+]$	
		$[OH^-]$	$CaSO_4 \downarrow$	$[OH^-]$	
Gaz	film gazos	film lichid	Lichid	film lichid	solid

Fig. 3. Sistemul SO_2 –suspensie apoasă de $Ca(OH)_2$

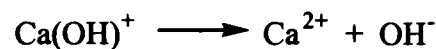
-- // --

Pe baza considerațiilor de mai sus, s-au adoptat următoarele formulări ale chimismului pentru:

- CO_2 [27, 31, 39]:



- SO_2 [40, 41]:



METODE DE ELIMINARE A GAZELOR ACIDE DIN AMESTECURI

În literatura de specialitate [16, 17, 27], sub denumirea de tratarea gazelor acide este cuprinsă îndepărtarea CO₂ și H₂S din gazele naturale și industriale, iar sub cea de desulfurarea gazelor de ardere este prezentată eliminarea SO₂. Întrucât principiile și conceptele teoretice sunt identice, iar aplicarea practică este similară, metodele de eliminare ale CO₂ și SO₂ pot fi tratate unitar.

La alegerea procedeeilor de eliminare a dioxidului de carbon și a celui de sulf din gazele de ardere trebuie să se țină seama de următoarele particularități:

- concentrația celor două componente în gaze este foarte diferită;
- singura opțiune pentru solvent o constituie apa, alegere impusă pe de o parte de faptul că gazele tratate sunt eliminate direct în atmosferă, iar pe de altă parte de cantitățile mari de gaze care trebuie tratate. Chiar dacă presiunea de vapori a unui ipotetic solvent acceptabil ar fi extrem de redusă, inevitabilă antrenare de către gaze a vaporilor acestuia ar transporta în atmosferă mari cantități dintr-o substanță potențial poluantă;
- la dizolvare, atât CO₂ cât și SO₂ interacționează chimic cu apa;
- dioxidul de carbon nu poate fi transferat în apă decât la pH > 7 întrucât la pH < 7, echilibrul (2.1) este deplasat spre stânga; mai mult, acesta permite eliminarea individuală a celor doi componenți.

Dintre metodele de tratare a gazelor, care sunt prezentate în tabelul 5, numai absorbția în lichide (pentru CO₂) și reacțiile cu solide suspendate în lichide (pentru SO₂) pot fi luate în considerare datorită condițiilor specifice gazelor de ardere. În cazul reacțiilor cu solide suspendate, SO₂ trebuie transferat în lichid *a priori* reacției chimice, deci absorbit în lichid.

Tabelul 5 – Metode de tratare a gazelor

Metoda	Se aplică componentelor în	
	concentrații mari	urme
Absorbție în lichid		
- fizică	X	
- însoțită de reacție chimică	X	
Separare criogenică	X	
Adsorbție pe solide (zeoliți, cărbune activ, argile)	X	X
Conversia chimică la alți compuși		
- reacții în fază gazoasă CO, CO ₂		X
- reacții cu solide (Fe ₂ O ₃ , ZnO) – compuși cu S		X
- reacții cu solide suspendate în lichid (SO ₂)		X
- oxidare chimică (H ₂ S)		X
- hidroliză (COS)		X

Absorbția este definită ca transferul unui component solubil dintr-un amestec gazos într-un lichid a cărui volatilitate este mică în condițiile în care are loc procesul. Absorbția este *fizică* dacă transferul componentei are loc prin simplă dizolvare, respectiv este *însoțită de reacție chimică* dacă un proces chimic succede dizolvării.

Operația unitară asociată se numește absorbția gazelor, iar operația inversă desorbție.

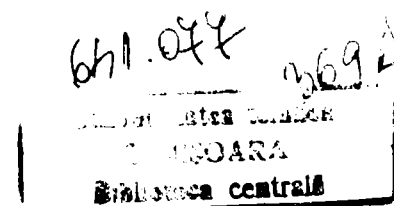
Procesele de absorbție fizică se aplică dacă:

1. componenta ce trebuie absorbită este prezentă într-un flux gazos la presiune ridicată și are concentrație relativ mare;
2. gazul purificat trebuie să aibă puritate înaltă;
3. componenta absorbită selectiv trebuie apoi recuperată în stare pură;

Procesele de absorbție cu reacție chimică sunt de preferat atunci când:

1. componentele care se elimină au concentrații (presiuni parțiale) mici;
2. nu este necesară o puritate avansată a gazului după tratare;
3. componentele care trebuie separate sunt puternic acide și suferă o reacție, reversibilă prin ridicarea temperaturii, cu componenta chimică a absorbantului;
4. regenerarea absorbantului se face utilizând energie termică reziduală (preț redus).

Din rațiuni economice, absorbantul lichid trebuiește recirculat după regenerare; face excepție reacția cu solide suspendate în care se recirculă numai lichidul de suspensie după separarea produsului de reacție.



Metodele de desorbție aplicate industrial se bazează pe:

1. detenta solventului (chiar în vid) pentru a reduce presiunea parțială a componentelor dizolvate;
2. încălzire solventului la temperaturi peste punctul de fierbere pentru a genera, prin evaporare parțială, vaporii de stripare;
3. striparea cu un gaz inert;
4. prin combinarea metodelor 1 și 3.

Toate aceste considerente și, în paralel, considerentele economice – necesitatea menținerii prețului la energia electrică [11] - au făcut ca, numai absorbția însoțită de reacție chimică în soluții apoase, să fie luată în considerare și aplicată experimental pentru eliminarea CO₂ din gaze de ardere. Tabelul 6 prezintă procesele cele mai cunoscute și mai larg aplicate în industria chimică pentru eliminarea dioxidului de carbon, care se bazează pe absorbție fizică și absorbție însoțită de reacție chimică; cele mai multe dintre acestea elimină simultan și alte componente acide din gazele tratate (H₂S, SO₂, COS etc.).

Tabelul 6. Procese industriale de eliminare a dioxidului de carbon

Nr. crt.	DENUMIRE	Absorbant	Domeniul principal de aplicare
1	PURISOL [42, 43, 44]	N-metil-pirolidonă	Gaze naturale, gaz de sinteză
2	RECTISOL [42,43] IFPEXOL [42]	Metanol	Gaz de sinteză pentru metanol
3	SELEXOL [42,43]	Neprecizat	Gaze naturale
4	TIOLEX [45]	Neprecizat	Gaze de piroliză
5.	ACTIVATED MDEA [42,43]	Metil dietanolamină	Gaze naturale, gaz de sinteză
6.	AMINE GUARD FS [42]	Soluții de amine	Gaze naturale, gaze pentru sinteza amoniacului
7.	BENFIELD [42]	Soluție de carbonat de potasiu activată	Gaze naturale și gaze combustibile de sinteză
8	CO ₂ RECOVERY [42]	Soluții monoetanolamină	Obținere de bioxid de carbon de înaltă puritate
9	FLEXSORB HP [42]	Soluție de carbonat de potasiu activată	Obținerea hidrogenului
10	ECONAMINE [42]	Soluții de diglicolamină	Diverse gaze
11	ENHANCED OIL RECOVERY [42]	Neprecizat	Recuperare CO ₂ din gazele rezultate la extracția secundară a petrolului
12	SULFINOL [42]	Soluții apoase de monoetanol amină/dioxid de tetrahidrotiofen	Diverse între care eliminare avansată a CO ₂ din gazele naturale

Similar, pentru eliminarea dioxidului de sulf din gaze de ardere sunt cunoscute numeroase variante (fig. 4), cele mai multe, dacă nu toate, fiind aplicate experimental. Două dintre acestea, sunt însă aplicate pe scară largă: absorbția în suspensii de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cu producere de gips - pentru care se cunosc mai multe variante - și reacția cu alcalii solide (care este aplicată pe scară restrânsă).

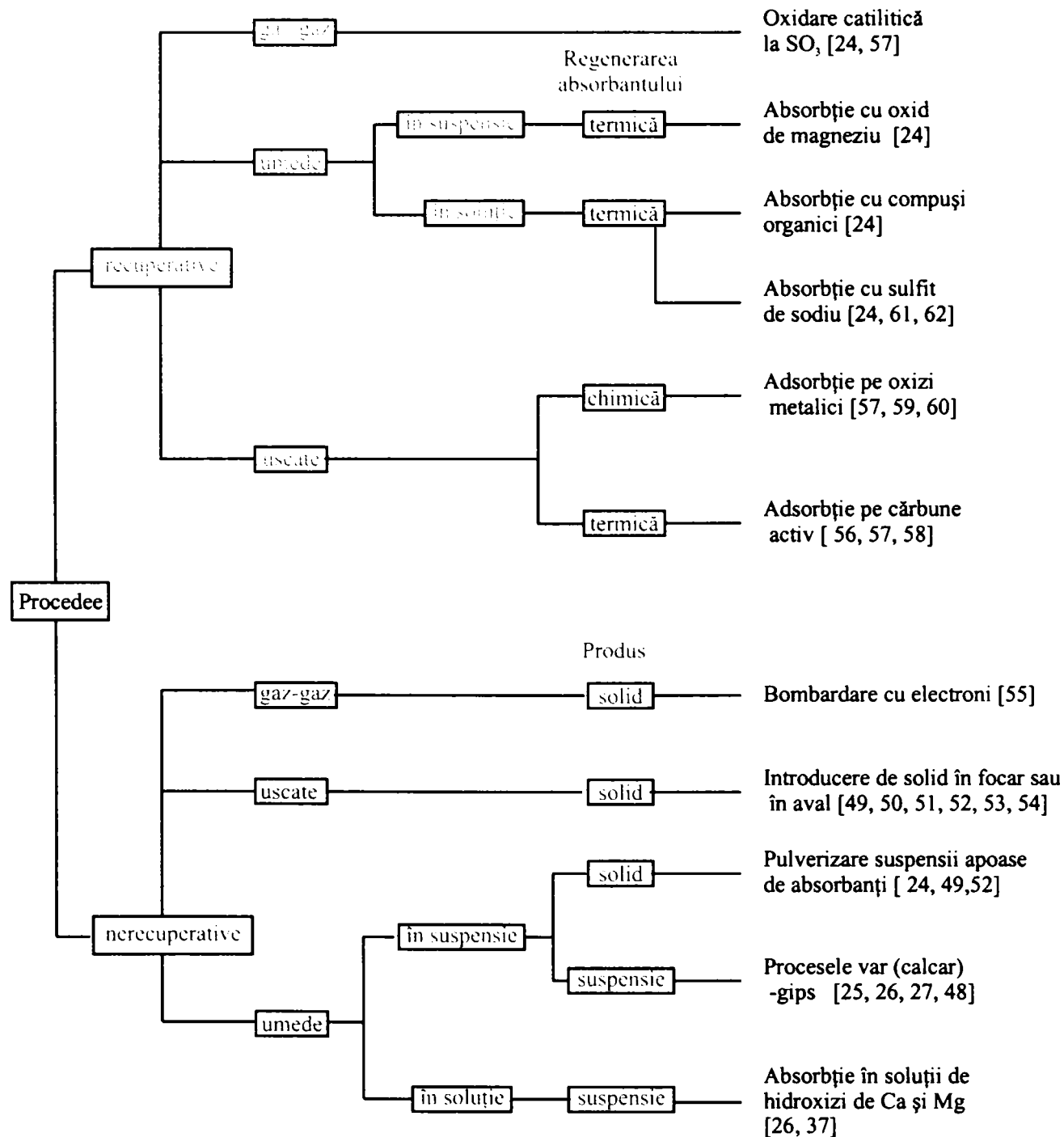


Fig. 4. Procese de desulfurare a gazelor de ardere

CONSIDERAȚII PRIVIND PROCESELE DE ABSORBȚIE A CO₂ ȘI SO₂

Sistemele selectate pentru studiul eliminării din gazele de ardere a dioxidului de carbon - absorbția în soluții apoase de monoetenolamină - și a dioxidului de sulf - absorbția în suspensii de Ca(OH)₂ – sunt frecvent folosite în literatura recentă: [31, 34, 35,63] pentru CO₂ , respectiv [61, 64, 65] pentru SO₂ . Cele două sisteme diferă prin chimism și comportare la dizolvare a componentelor care se absorb, dar se bazează pe aceleași concepte teoretice – absorbție însoțită de reacție chimică. Trebuie precizat că ambele sisteme au o complexitate deosebită și ca urmare, o rezolvare analitică a acestora nu poate fi luată în considerare. Pentru fiecare dintre cele două sisteme s-au elaborat un număr mare de modele matematice care diferă prin chimismul adoptat, prin modul de tratare a datelor de solubilitate și prin ipotezele simplificatoare care stau la baza stabilirii ecuațiilor caracteristice.

3.1. Absorbție însoțită de reacție chimică

Sistemele de absorbție însoțită de reacție chimică se diferențiază de sistemele de absorbție fizică prin următoarele:

- reacțiile chimice care succed transferului componentelor în cauză în soluție, cresc viteza de absorbție și măresc capacitatea de dizolvare a solutului; se reduc atât volumul fizic al instalației cât și cantitatea de absorbent necesară pentru o capacitate dată și, ca urmare, procesele sunt mult mai atractive din punct de vedere economic;
- o entalpie de absorbție mai mare datorată contribuției reacției chimice, dar care scade mult mai repede cu creșterea concentrației solutului în soluție decât în cazul absorbției fizice ; entalpia de absorbție mai mare a sistemelor de absorbție însoțită de reacție chimică duce la o mai mare dependență a acestora de temperatură;

- o neliniaritate a izotermelor de absorbție și nerespectarea legii lui Henry; la concentrații mici ale solutului, raportul $(\Delta P)_G/(\Delta C)_L$ depinde de concentrație (unde $(\Delta P)_G$ variația presiunii parțiale a componentei absorbite în gaz corespunzătoare unei variații $(\Delta C)_L$ a concentrației ei în soluție); nici una dintre numeroasele curbe de solubilitate propuse în literatură, nu are caracter general, fiind valabile numai pentru anumite sisteme [27, 66, 67, 68].

Transferul de masă între două faze poate fi, la modul general, descris pe baza reprezentării calitative din fig. 5. Fluxul molar de component (N - moli transferați în unitatea de timp pe unitatea de arie interfacială) este dat de :

$$N = k_1^f (f_1 - f_i) = k_2^f (f_i - f_2) \quad (3.1)$$

în care k_1^f și k_2^f sunt coeficienții parțiali de transfer de masă (definiți în termeni de fugacitate).

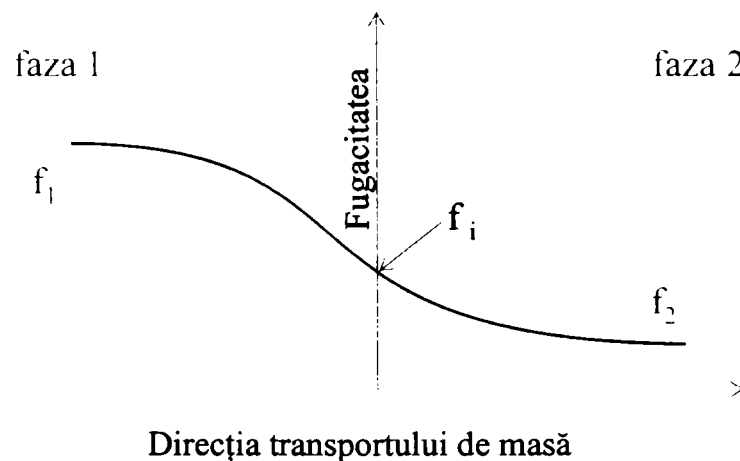


Fig. 5. Conceptul transportului de masă în sisteme fizice

În această relație, coeficienții parțiali de transfer de masă sunt considerați independenți de gradientul de concentrație și, ca urmare, fluxul de component va fi o funcție liniară de gradientul de concentrație. În cazul solvenților chimici însă, dependența nu este liniară deoarece coeficienții parțiali de transfer de masă în faza în care are loc reacția sunt funcții puternic neliniare de gradientul corespondent de concentrație (k_2^f este o funcție neliniară de $f_i - f_2$).

Ipoteza esențială care stă la baza deducerii ecuației (3.1) o constituie continuitatea fugacității la interfață sau, echivalent, la *interfață predominantă echilibrul fizic*.

În cazul tratării gazelor acide, fazele în contact sunt un gaz și un lichid, iar în mod uzual, gradientul de concentrație se exprimă în termeni de presiune parțială pentru faza gazoasă și în

termeni de concentrație pentru cea lichidă ; coeficienții parțiali de transfer de masă în gaz (k_G) și în lichid (k_L^0) se exprimă de asemenea în termeni de concentrație. Ecuațiile (3.1) devin :

$$\text{pentru faza gazoasă : } N = k_G (p - p_i) \quad (3.2)$$

$$\text{pentru faza lichidă : } N = k_L^0 (a_i - a_0) \quad (3.3)$$

în care: p - presiunea parțială a componentului care se transferă (A);

p_i - presiunea parțială a componentului A la interfață;

a_0 - concentrația componentului A în lichid;

a_i - concentrația componentului A la interfață;

Legea lui Henry care este valabilă pentru un sistem fără reacție chimică :

$$p^* = H a_0 \quad (3.4)$$

în care p^* - presiune parțială a componentului gazos în echilibru cu soluția ; dacă :

$p > p^*$ - absorbție;

$p < p^*$ - desorbție ;

H - constanta lui Henry;

poate fi, în condițiile ipotezei de mai sus, reformulată pentru echilibrul la interfață (3.5):

$$p_i = H a_i \quad (3.5)$$

Eliminând concentrațiile la interfață între ecuațiile (3.2), (3.3) și (3.5) se obține :

$$N = \frac{\frac{p}{H} - a_0}{\frac{1}{k_L^0} + \frac{1}{H k_G}} \quad (3.6)$$

Dacă : $k_L^0 / H k_G \gg 1$ rezistența la transfer de masă se concentrează în faza gazoasă, iar fluxul de component A care trece în lichid se aproximează :

$$N = k_G (p - H a_0) \quad (3.7)$$

respectiv dacă $k_L^0/H k_G \ll 1$ rezistența la transfer de masă va fi concentrată în faza lichidă, fluxul de component A putând fi aproximat prin ecuația (3.8) :

$$N = k_L^0 (p/H - a_0) \quad (3.8)$$

Cea de a doua ecuație trebuie luată în considerare în cazul componentelor puțin solubile în lichid.

3.1.1. Solubilitatea gazelor în lichide

Acceptarea ipotezei predominanței transportului fizic la interfață impune o analiză detaliată a solubilității gazelor în lichide și se va delimita *solubilizarea fizică* de *solubilizarea chimică* prin interacțiunea chimică succesivă transferului fizic a componentei A, interacțiune care poate avea loc cu solventul sau cu un component al soluției (fig. 6).

Cazul a corespunde solubilizării fizice a unei specii moleculare și a fost discutat mai sus.

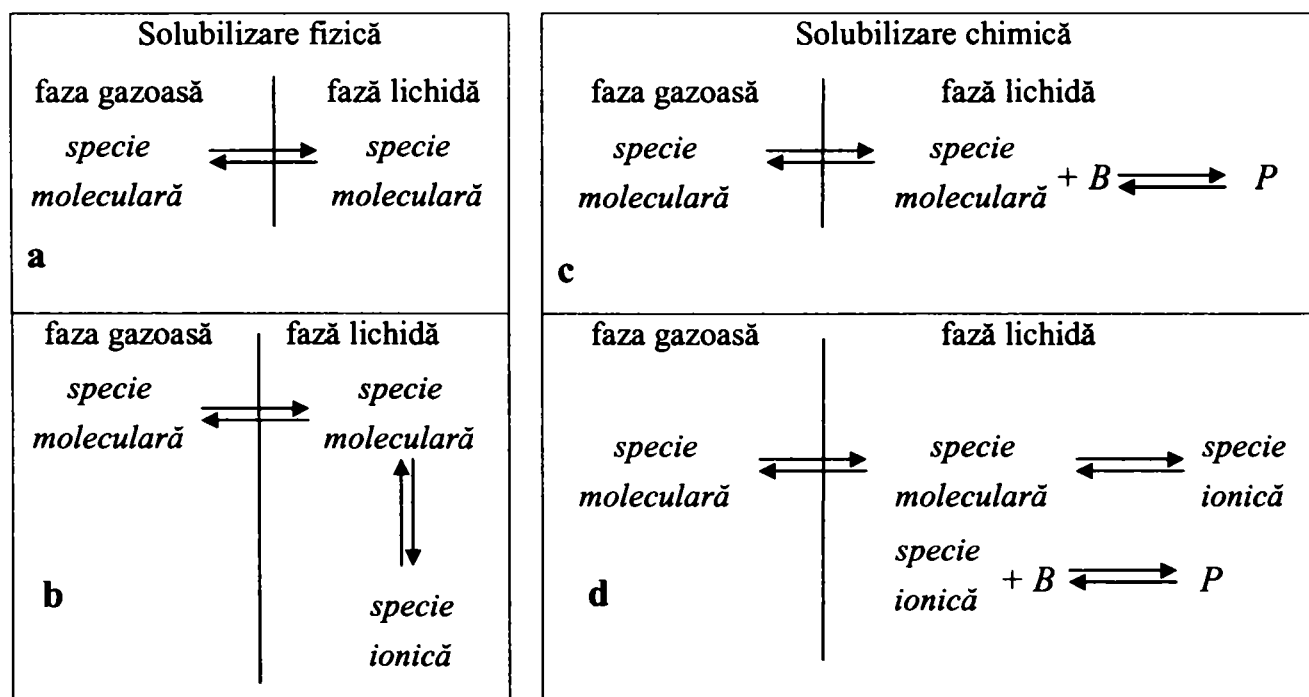
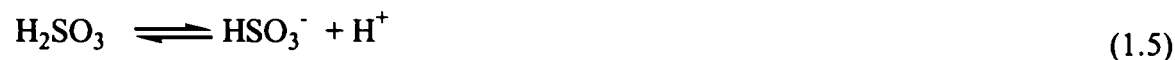


Fig. 6. Solubilizarea fizică și chimică a gazelor în lichide

Cazul b corespunde electroliților slabi și trebuie analizat mai în detaliu deoarece gazele acide sunt astfel de electroliți. Exemplul tipic este cel al solubilității SO₂ în apă; au loc reacțiile:





Fie α concentrația totală a SO_2 în soluție :

$$\alpha = [\text{SO}_2] + [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] \quad (3.9)$$

Ecuția (3.4) devine :

$$p^* = H_{\text{SO}_2} [\text{SO}_2] = H \alpha \quad (3.10)$$

Dacă se ia în considerare numai reacția (1.2), sistemul se comportă similar solubilizării fizice, cazul a în fig. 6, iar constanta de echilibru este dată de relația:

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2][\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.11)$$

Deoarece concentrațiile soluțiilor sunt mici, concentrația apei poate fi considerată constantă și rezultă că :

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = (K_1[\text{H}_2\text{O}])[\text{SO}_2] \quad (3.12)$$

în care cantitatea din paranteza rotundă este constantă.

În aceste condiții, $[\text{HSO}_3^-] = 0$ și avem :

$$\alpha = [\text{SO}_2](1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]) \quad (3.13)$$

Eliminând concentrația dioxidului de sulf între ecuațiile (3.10) și (3.13) și rearanjând, se obține expresia constantei aparente a lui Henry :

$$H = \frac{H_{\text{SO}_2}}{1 + K_1[\text{H}_2\text{O}]} \quad (3.14)$$

Întrucât măsurabile sunt doar presiunea parțială de echilibru p^* și concentrația SO_2 în soluție (α), reacțiile (1.2) și (1.5) se combină în :



ceea ce face ca echilibrul gaz-lichid să fie diferit de cazul a. Notând cu K constanta de echilibru a reacției (3.15)- în care se include și $[\text{H}_2\text{O}]$ - avem :

$$K = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{SO}_2]} \quad (3.16)$$

Se constată că aceasta este egală cu prima constantă de ionizare a acidului sulfuros.

Expresia lui α corespunzător reacției (3.15) este:

$$\alpha = [SO_2] + [HSO_3^-] \quad (3.17)$$

Conform echilibrului (1.5), concentrațiile ionilor H^+ și HSO_3^- sunt egale și din ecuația (3.16) avem:

$$[HSO_3^-] = [H^+] = \sqrt{K [SO_2]} \quad (3.18)$$

Combinând relațiile (3.10), (3.17) și (3.18), se obține expresia concentrației totale a SO_2 în apă :

$$\alpha = \frac{p^*}{H} + \sqrt{K \frac{p^*}{H}} \quad (3.19)$$

derivând în raport cu p^* obținem:

$$\frac{d\alpha}{dp^*} = \frac{1}{H} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{K}{H p^*}} \quad (3.20)$$

expresie care arată că dacă $p^* \rightarrow \infty$, panta curbelor $p^* = F(\alpha)$ se apropie de valoarea constantă H , sau, altfel spus, constanta lui Henry pentru SO_2 poate fi determinată din aceste curbe de echilibru gaz – lichid (fig. 7) [27]. Echivalent, termenul neliniar al ecuației (3.19) devine neglijabil dacă $p^* \gg KH$, deci curbura liniei de echilibru este importantă la presiuni parțiale ale SO_2 mult mai mari decât cele uzuale în desulfurizarea gazelor de ardere (pentru SO_2 la $50^\circ C$, $K = 1,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l, respectiv $H = 2$ atm l/mol).

În cazul dioxidului de carbon, H este considerabil mai mare (~ 100 atm l/mol) și cum CO_2 formează un acid mult mai slab decât SO_2 ($K = 10^{-7}$ mol/l), curba de echilibru își modifică panta numai la presiuni parțiale extrem de mici (de ordinul ppm) care nu sunt de interes practic.

Cazul c nu este de interes în tratarea gazelor întrucât, așa cum s-a arătat deja, transferarea CO_2 și SO_2 în apa este însoțită de reacții care duc la formarea de specii ionice, care apoi reacționează cu speciile chimice din soluție ; eliminarea gazelor acide din gaze se încadrează deci în cazul d.

Se definesc :

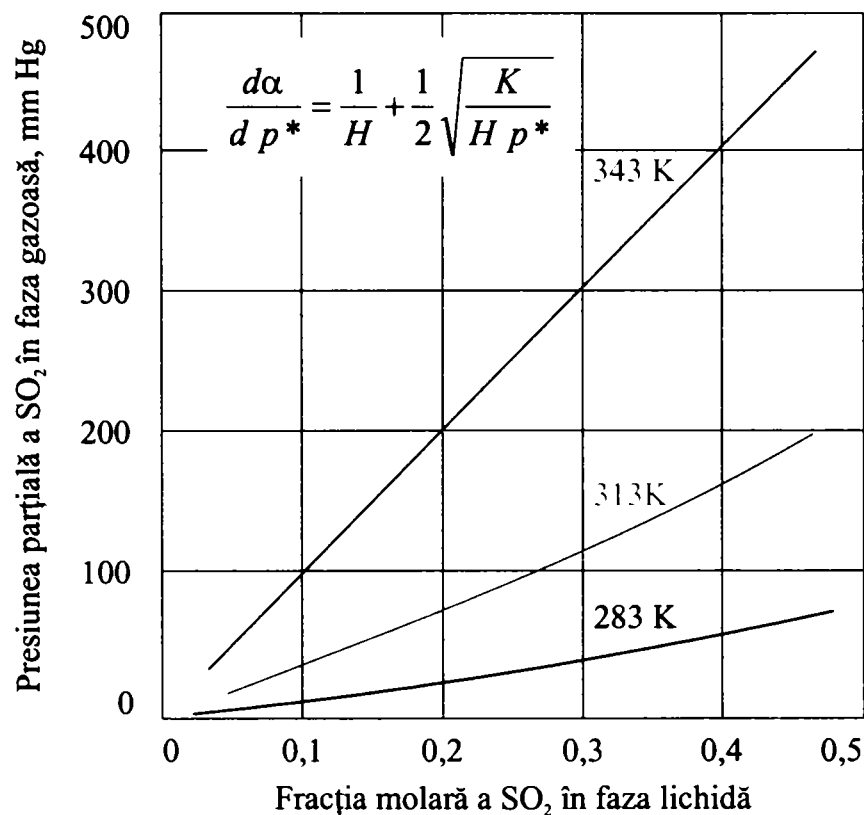


Fig. 7. Solubilitatea SO₂ în apă

- *capacitatea de absorbție (m)* – numărul de echivalenți de specii care pot reacționa echimolecular cu componentul care se absoarbe (A);
- *gradul de saturare a absorbantului (y)* – fracția molară a speciilor reactive din soluție combinate cu componentul A ; ia valori între 0 și 1.

Concentrația totală a componentului absorbit în faza lichidă este dată de :

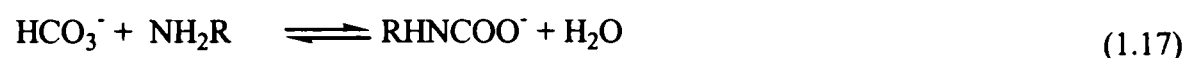
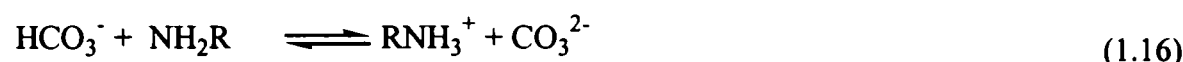
$$\alpha = a + ym \quad (3.21)$$

în care: a – concentrația componentului A absorbit fizic;

 ym - concentrația componentului A combinat chimic cu speciile reactive.

Concentrația componentului A combinat chimic se calculează printr-o metodă cunoscută [27, 69] pe baza gradului de avansare a reacțiilor care descriu formarea și dispariția speciilor nevolatile din faza lichidă și a constantelor de echilibru ale acestora, după care prin procedură similară cu cea descrisă pentru cazul b se obțin dependențele $p^* = F(y, m)$. Aceste dependențe au forme diferite după cum gradul de saturare este mai mic sau mai mare ca 0,5.

De exemplu, la absorbția CO_2 în soluții de monoetanolamină dintre speciile nevolatile din sistem: RNH_2 ; RNH_3^+ ; RNHCOO^- ; HCO_3^- și CO_3^{2-} numai ultimele trei contribuie la calcul concentrației CO_2 în soluție, reacțiile implicate fiind :



se obțin următoarele relații pentru p^* :

$$y < 0,5 : \quad p^* = \frac{H}{K} \left(\frac{y}{1-2y} \right)^2 \quad (3.22)$$

$$y > 0,5 : \quad p^* = \frac{K_c^2 H}{K} m^2 \frac{y(2y-1)^2}{1-y} \quad (3.23)$$

în care : K - constanta de echilibru a reacției (1.9);

K_c - constanta de echilibru a reacției (1.17).

Este evident că valoarea constantei lui Henry, nu mai poate fi calculată direct din curbele de echilibru gaz/lichid, ci trebuie cunoscută și compoziția fazei lichide.

În condițiile specifice gazelor de ardere, la solubilizarea chimică a SO_2 , nu se pot atinge grade înalte de saturare a absorbantului datorită solubilității reduse a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și oxidării ionilor sulfid la sulfat, ultimii fiind inerți din punct de vedere al absorbției. Ca urmare, solubilizarea SO_2 în suspensii de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ poate fi descrisă exact de ecuația (3.19), respectiv, conform [36], cu suficientă precizie de ecuația (3.24).

$$p^* = H_{\text{SO}_2} [\text{SO}_2] \gamma_{\text{SO}_2} \quad (3.24)$$

în care : H_{SO_2} - constanta lui Henry pentru SO_2 în apă; se calculează cu relația:

$$H_{\text{SO}_2} = \exp\left(9,3795 - \frac{2851,1}{T}\right)$$

unde T este temperatura, K.

γ_{SO_2} - coeficientul de activitate corectat pe baza tăriei ionice (I):

$$\gamma_{\text{SO}_2} = 10^{0,074I}$$

3.1.2. Unele considerații privind absorbția însoțită de reacție chimică

Absorbția însoțită de reacție chimică este un proces care poate fi descris, în lumina teoriei celor două filme (fig. 8), prin succesiunea următoarelor etape [70,71]:

1. transport de masă (difuzie) a componentei care se absorbe (A) din faza gazoasă la interfața gaz-lichid ;
2. transport de masă (difuzie) a componentei A de la interfața gaz-lichid în lichid;
3. reacția componentei A cu speciile reactive preexistente în lichid (B);
4. transport de masă (difuzie) a speciilor reactante (B), respectiv a produșilor de reacție în interiorul fazei lichide ca urmare a gradientilor de concentrație generați de reacție; transportul de masă al speciilor reactive se face din interiorul lichidului spre o zonă din apropierea interfeței, iar al produșilor de reacție în sens contrar.

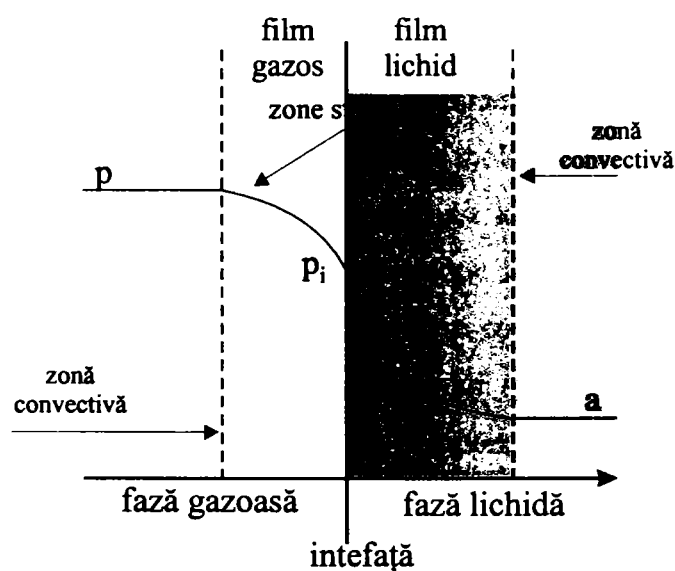


Fig. 8. Schema generală a transferului de masă

Fiecare dintre aceste etape se desfășoară cu o anumită viteză, iar în regim staționar, viteza fiecăreia devine egală cu a etapei limitative (ecuațiile 3.25 – 3.27).

$$1. \quad r = s_i k_G (p - p_i) \quad (3.25)$$

$$2. \quad r = s_i k_L (a_i - a) \quad (3.26)$$

$$3. \quad r = k_c f(a, b) \quad (3.27)$$

- în care: r - viteza;
 s_i - aria interfeței;
 k_G - coeficientul parțial de transfer de masă pentru gaz;
 k_L - coeficientul parțial de transfer de masă pentru lichid;
 k_c - constanta de viteză a reacției chimice;
 a, b - concentrația componentului A respectiv a speciei reactive în lichid.

De cele mai multe ori transportul de masă al speciilor reactive este descris prin ecuațiile difuziei; unele aspecte vor fi discutate coroborat cu regimul cinetic al absorbției.

Pe baza raportului dintre viteza transportului de masă și viteza reacției chimice se definește regimul cinetic al absorbției, respectiv se clasifică reacțiile în următoarele grupe [69]:

- reacții instantanee (viteza reacțiilor chimice este foarte mare în raport cu viteza transferului de masă) și prin urmare în planul de reacție nu mai există reactanți, iar acesta delimitează în stratul stagnant două zone (tabelul 7, fig. A) [69]: o zonă conținând numai component A și una conținând numai specii B; reactanții sunt transportați spre planul de reacție prin difuzie moleculară;
- reacții rapide: transportul de masă (difuzie) are loc simultan cu reacțiile chimice care sunt suficient de rapide pentru ca zona de reacție să ocupe întreg stratul stagnant;
- reacții lente: reacțiile se desfășoară în zona convectivă iar stratul stagnant opune suficientă rezistență transportului componentului A spre zona de reacție pentru ca, în regim staționar, întreaga cantitatea de component transportată prin difuziune prin stratul stagnant să fie consumată în reacție;
- reacții foarte lente: viteza reacțiilor chimice este mai mică decât a transferului de masă în stratul stagnant; lichidul se saturează cu componentul A și, ca urmare, concentrația acestuia în zona convectivă este constantă și egală cu cea din stratul stagnant; reacția are loc în întreg volumul lichidului, viteza procesului fiind limitată de viteza reacției chimice.

Clasificarea de mai sus a regimurilor cinetice nu este unică: Astarita [27] ia în considerare numai trei categorii de reacții (instantanee, rapide și lente), iar reacțiile care nu pot fi încadrate în aceste grupe sunt tratate ca „regimuri de tranziție”. Charpentier [67] distinge opt regimuri cinetice (tabelul 7).

Tabelul 7. Regimuri cinetice pentru absorbție însoțită de reacție chimică*

Regimul definit de	Raul Mihail	Astarita	Charpentier
Instantaneu	A, B	A, B	A
Instantaneu – reacția la interfață	-	-	B
Rapid	C, D, E, F	C, D, E, F	C
Rapid Reacție de ordin m	-	-	D
Intermediar	-	-	E
Intermediar	-	-	F
Lent	G	G, H	G
Foarte lent	H	-	H
Tranzitorii	-	Ate situații	-

* schemele A – H prezintă profilul de variație a concentrațiilor în cele două faze

Pentru fiecare dintre aceste tipuri, în literatură [66, 68, 69, 70, 71] se deduc ecuațiile caracteristice rezolvând ecuația de bilanț a componentei A în faza lichidă; de cele mai multe ori transportul de masă se consideră unidimensional ceea ce duce la următoarea formă generală a ecuației de bilanț:

$$\frac{da}{dt} + u \frac{\partial a}{\partial z} = D_A \frac{\partial^2 a}{\partial z^2} - r(a) \quad (3.28)$$

în care:

- D_A - coeficientul de difuzie al componentei A în lichid;
- u - viteză care depinde de hidrodinamica din apropierea interfeței și este precizată prin modelul fizic adoptat;
- $r(a)$ - viteza reacției chimice.

Ecuațiile caracteristice rezultate vor fi deci dependente pe de o parte de modelul fizic, iar pe de altă parte de modelul cinetic utilizat.

Reacția dioxidului de carbon cu aminele primare are loc cu o viteză suficient de mare pentru a încadra absorbția CO₂ în grupa reacțiilor rapide. În absorbția dioxidului de sulf sunt implicate echilibre acido-bazice, reacții care au loc cu viteză foarte mare, ceea ce face ca

absorbția SO₂ să fie inclusă în grupa reacțiilor instantanee [27]. Expresiile ecuațiilor caracteristice depind de chimismul adoptat și de cinetica reacțiilor implicate, iar în literatură există numeroase astfel de ecuații particulare care diferă mai mult sau mai puțin între ele.

Reacțiile chimice care însoțesc absorbția unui component gazos (A) într-un lichid ce conține specii reactive, au două efecte distincte asupra comportării sistemului :

- concentrația componentului (A) absorbit în faza lichidă este tot timpul redusă, deoarece acesta este consumat în reacțiile chimice; ca urmare, forța motrice a absorbției este permanent mai mare decât cea corespunzătoare absorbției în absența reacției chimice (sau echivalent absorbției fizice), iar utilizarea volumului fazei lichide este redusă, zona de reacție fiind restrânsă la stratul stagnant de la interfață;
- pentru o forță motrice dată (în speță un anumit gradient de concentrație între interfață și lichid) apare o intensificare a transferului de masă a componentei care se absoarbe comparativ cu cel corespunzător absorbției fizice. Creșterea vitezei transferului de masă determină o scădere considerabilă a rezistenței la transfer de masă în faza lichidă astfel că aceasta devine neglijabilă în raport cu rezistența la transport de masă în faza gazoasă .

Conceptul creșterii vitezei transferului de masă se cuantifică prin introducerea factorului de amplificare a absorbției de către reacția chimică definit prin raportul între transfer de component A în lichid atunci când absorbția este însoțită de reacție chimică și fluxul de component care trece în lichid în absența reacției chimice.

$$E_{\infty} = \frac{N}{N^0} = \frac{k_L(a_i - a_0)}{k_L^0(a_i - a_0)} = \frac{k_L}{k_L^0} \quad (3.29)$$

în care k_L - coeficient parțial de transfer de masă „chimic” [27].

Ecuația (3.29) nu permite calculul valorilor numerice ale factorului de amplificare a absorbției de către reacția chimică, întrucât valorile coeficienților parțiali de transfer de masă sunt determinate de hidrodinamica lichidului în imediata apropiere a interfeței și de aceea se preferă definirea acestuia ca raport al gradientilor de concentrație corespondenți:

$$E_{\infty} = \frac{a_i - \alpha}{a_i - a_0} \quad (3.30)$$

Pentru calculul valorilor factorului de amplificare a absorbției cu ecuația (3.26) (sau a altora echivalente) este necesară cunoașterea concentrațiilor la interfață care nu pot fi măsurate și, ca urmare, s-au elaborat mai multe proceduri de calcul; acestea sunt pertinent analizate în [71].

Trebuie precizat că factorul de amplificare a transferului de masă ia valori supraunitare (viteza transportului de masă poate fi cu până la două ordine de mărime sau chiar mai mult mai mare decât cea corespunzătoare absenței reacției [27]) numai în cazul reacțiilor instantanee și rapide. În cazul reacțiilor lente și foarte lente, factorul de amplificare este unitar, iar reacția chimică are rolul de a menține un gradient mare de concentrație în faza lichidă și prin aceasta de a favoriza absorbția avansată a componentei A chiar și atunci când presiunile parțiale ale acesteia sunt mici.

Urmare a reacției chimice care este de obicei exotermă, în zona interfeței apar creșteri ale temperaturii care determină pe de o parte reducerea solubilității gazelor în lichide, iar pe de altă parte o creștere a vitezei de reacție (conform ecuației lui Arrhenius). Se consideră că influența creșterii temperaturii asupra vitezei transferului de masă este rezultatul combinării celor două efecte. Danckwerts [72] face o analiză a acestora și deduce soluții aproximative ale ecuațiilor diferențiale care le descriu; în literatură [71] se menționează că soluții unice ale problemei se obțin numai în situații cu totul particulare.

Nu se poate omite, că cel puțin până acum, o soluție analitică a absorbției însoțite de reacție chimică nu a fost obținută decât luând în considerare transferul de masă unidirecțional și ecuații cinetice relativ simple (ordinul I și II, respectiv pseudoordin I și mai rar II). În marea majoritate a cazurilor, problema se rezolvă apelând la modele matematice mai mult sau mai puțin complexe.

3.2 Modele matematice

Prin definiție modelele sunt expresia formală a realității fizice. În esență un model este compus din ecuațiile care descriu transportul unor proprietăți distribuite într-un corp și a căror variație cantitativă într-un punct al acestuia se datorează exclusiv unor cauze externe [73].

Proprietățile distribuite sunt supuse legilor de conservare, iar acestea se exprimă prin ecuații de bilanț. În cele mai multe cazuri, pentru descrierea sistemelor care îmbină procese fizice și chimice, cum este cazul sistemelor analizate în această lucrare, este suficientă

exprimarea conservării următoarelor proprietăți: masă, moment, specie moleculară și energie. Dacă ecuațiile de bilanț se scriu în forma generală, formularea nu poate fi utilizată în analiza numerică și, ca urmare, se aplică restricții specifice care duc la forme particulare mai ușor de folosit. De fapt, aplicarea restricțiilor aduce sistemul general la o formă mai simplă pe baza unor ipoteze mai mult sau mai puțin susținute experimentale, denumite ipoteze simplificatoare ale modelului. În cazul absorbției gazelor acide studiate, ipotezele pot fi grupate după cum urmează:

1. *ipoteze referitoare la transferul gazelor acide din faza gazoasă în lichid*: se acceptă unanim predominanța echilibrului fizic la interfață ceea ce face ca în toate modelele să se considere că, la interfață, concentrațiile în faza gazoasă și în faza lichidă a componentului care se absoarbe să fie corelate prin legea lui Henry; așa cum s-a arătat în subcapitolul 3.1, expresiile care leagă concentrațiile măsurabile (din interiorul celor două faze) deduse din legea lui Henry nu sunt liniare;
2. *ipoteze referitoare la desfășurarea reacțiilor chimice și asupra speciilor implicate în aceste reacții* – acestea au fost discutate pe larg în capitolul 1;
3. *ipoteze referitoare la cinetica reacției*: în literatură se găsesc, pentru ambele sisteme, numeroase ecuații cinetice deduse considerând ordine diferite de reacție (corelat cu chimismul acceptat): ordinul unu [73], pseudo unu [35, 74, 75] și rar doi [34, 74];
4. *ipoteze referitoare la hidrodinamica absorberului*: sunt folosite atât modelul reactorului ideal (curgerea tip piston), cât și modelele de dispersie axială [71, 76]; de asemenea pentru a evidenția influența hidrodinamicii asupra valorilor coeficienților parțiali de transfer de masă, autorii au adoptat una dintre cele trei teorii: teoria dublului strat, modelul reînnoiri suprafeței (Higby), respectiv teoria penetrației (Danckwerts);
5. *ipoteze referitoare la regimul termic al absorberului*: cele mai multe dintre lucrări tratează absorbția ca proces adiabatic [77, 78];
6. *ipoteze referitoare la influența reacției chimice asupra transferului de masă* [34, 27, 65, 70] : pentru CO_2 se consideră de obicei reacția rapidă, în timp ce pentru SO_2 se ia în considerare numai reacția instantanee; în unele lucrări se consideră o concentrație constantă a speciilor reactive din lichid (altele decât componentul care se absoarbe) ca urmare a utilizării lor în exces apreciabil față de necesarul stoichiometric.

Diversitatea modelelor publicate derivă din faptul că fiecare dintre autori a căutat să adopte ipotezele cele mai plauzibile în raport cu cazul studiat.

MODELE ANALITICE PROPUSE PENTRU ABSORBȚIA CO₂ ȘI SO₂

4.1. Model pentru absorbția CO₂ în soluții apoase de monoetanolamină

Pentru absorbția CO₂ în soluții apoase de monoetanolamină într-un reactor echipat cu amestecătoare statice, se deduce modelul dezvoltat pe baza următoarelor ipoteze:

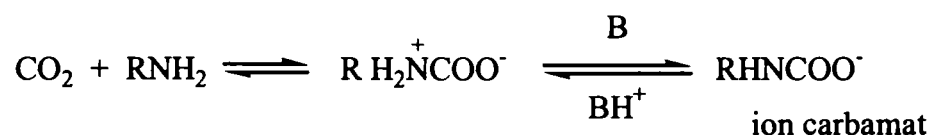
- la interfață este valabilă legea lui Henry, iar absorbantul este nevolatil; expresia constantei lui Henry pentru CO₂ este [79]:

$$\log H = 5,30 - \frac{1140}{T}, \text{ mol/l} \cdot \text{at} \quad (4.1)$$

- se ia în considerare reacția:



care decurge prin următorul mecanism:



determinantă de viteză fiind formarea carbamatului [27];

- se adoptă conform [79] o cinetică de ordinul 2, în care constanta de viteză

$$\text{este dată de: } k_c = 10^{13,634 - \frac{2895}{T}} \quad (4.2)$$

- urmare a echipării absorberului cu elemente statice de amestecare, curgerea este tip piston [80];
- absorbția are loc adiabatic;
- reacția este rapidă, factorul de amplificarea se calculează cu relația [68]:

$$E = 1 + (E_\infty - 1)(1 - \exp(-(Ha - 1)/(E_\infty - 1))) , \text{ dacă } Ha \geq 2 \quad (4.3)$$

$$E = 1 + (E_\infty - 1) \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{E_\infty - 1}\right) \right) \exp\left(1 - \frac{2}{Ha}\right) \quad , \text{dacă } Ha < 2 \quad (4.4)$$

în care numărul lui Hatta este:

$$Ha = \frac{\sqrt{k_c D_A b}}{k_L} \quad (4.5)$$

iar factorul de amplificare pentru reacția instantanee, E_∞ , se calculează cu relația [79]:

$$E_\infty = \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \frac{b}{\nu a_i} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (4.6)$$

în care a_i se determină rezolvând ecuația (4.6), printr-o metodă autoconvergentă. Conform [79], se calculează $a_i = p/H$ după care se calculează E_∞ și apoi E . Se recalculază a_i cu relația (4.7), procedeul repetându-se până ce eroarea scade sub 1%.

$$a_i = \frac{k_G/k_L}{k_G H/k_L + E} p \quad (4.7)$$

în care k_G, k_L se calculează cu ecuațiile (4.33) respectiv (4.34).

Modelul matematic propus [75] pentru descrierea și simularea procesului de absorbție a CO_2 , se construiește pentru un element infinitesimal de coloană de înălțime dz , pe baza bilanțurilor de masă, și termice pentru faza gazoasă și respectiv lichidă (fig. 9).

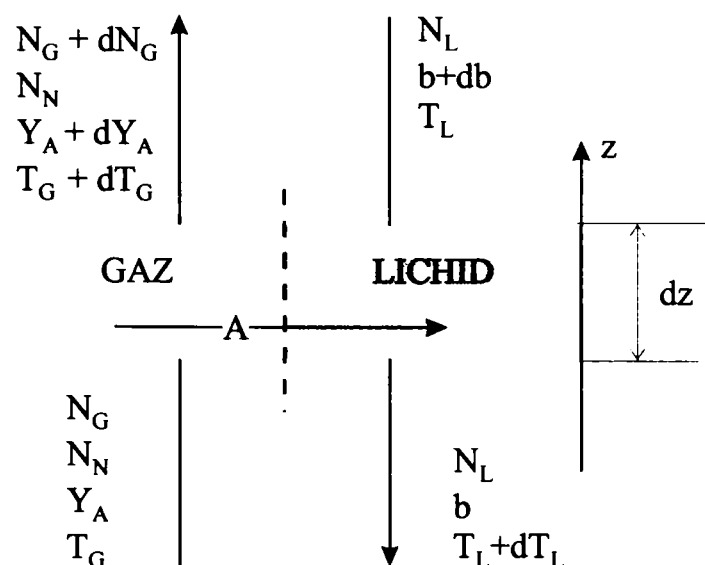


Fig. 9. Schema modelului pentru elementul infinitesimal de volum:

Ecuția generală de bilanț de masă este:

$$\mathbf{Intrări - Ieșiri = Generare - Consum + Acumulare}$$

In stare staționară termenul de acumulare este nul.

- faza gazoasă conține componenta care se absoarbe și gaz inert:

$$N_G = N_A + N_N = Y_A N_G + N_N \Rightarrow N_G = \frac{N_N}{1 - Y_A} \quad (4.8)$$

- variația numărului de moli în gaz este dată de variația numărului de moli de CO₂ :

$$N_G - (N_G + dN_G) = Y_A N_G - (Y_A + dY_A) \cdot (N_G + dN_G) \quad (4.9)$$

efectuând calculele și neglijând $dY_A \cdot dN_G$ avem :

$$dN_G \cdot (1 - Y_A) = dY_A \cdot N_G \quad (4.10)$$

împărțind prin dz , înlocuind N_G din (4.8) și rearanjând avem :

$$\frac{dN_G}{dz} = \frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1 - Y_A)^2} \quad (4.11)$$

- aceeași cantitate de CO₂ este transferată din faza gazoasă în cea lichidă :

$$Y_A \cdot N_G - (Y_A + dY_A) \cdot (N_G + dN_G) = s_u \cdot dV \cdot r \quad (4.12)$$

$$r = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L E}} p \quad (4.13)$$

$$dV = S_c \cdot dz \quad (4.14)$$

Dezvoltând membrul stâng al ecuației (4.12) și înlocuind dV în membrul drept avem:

$$-(Y_A \cdot dN_G + dY_A \cdot N_G + dY_A \cdot dN_G) = s_u \cdot S_c \cdot dz \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L E}} \cdot p \quad (4.15)$$

Se neglijează produsul diferențialelor, se înlocuiesc N_G și dN_G din ecuațiile (4.8) și respectiv (4.11), p ia valoarea $p = Y_A \cdot P$ și rearanjând, se obține:

$$\frac{dY_A}{dz} = -\frac{s_u \cdot S_c}{N_N} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L \cdot E}} \cdot P \cdot Y_A (1 - Y_A)^2 \quad (4.16)$$

➤ speciile reactante din lichid se consumă în raport stoichiometric cu CO₂ transferat:

$$b \cdot V_L - (b + db)V_L = v \cdot [Y_A N_G - (Y_A + dY_A) \cdot (N_G + dN_G)] \quad (4.17)$$

Efectuând calculele și ținând cont că $V_L = N_L \frac{M_L}{\rho_L}$ se obține

$$\frac{db}{dz} = v \frac{\rho_L \cdot N_N}{M_L \cdot N_L} \cdot \frac{1}{(1 - Y_A)^2} \frac{dY_A}{dz} \quad (4.18)$$

➤ ecuațiile de bilanț termic pentru gaz și lichid se pot simplifica neglijând variațiile căldurilor specifice cu temperatura în elementul dz:

gaz: căldura intrată + căldura transferată prin interfață = căldura ieșită

$$T_G \cdot c_{pG} \cdot N_G + \alpha_G s_u \cdot dV \cdot (T_L - T_G) = (T_G + dT_G) \cdot c_{pG} \cdot (N_G + dN_G) \quad (4.19)$$

Neglijând produsul diferențialelor, înlocuind dV din (4.14) și rearanjând avem:

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1}{c_{pG} N_G} \left[\alpha_G \cdot s_u \cdot S_c \cdot (T_L - T_G) - T_G \cdot c_{pG} \frac{dN_G}{dz} \right] \quad (4.20)$$

Înlocuind N_G din (4.8) și dN_G/dz din (4.11) se obține:

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1 - Y_A}{c_{pG} N_N} \left[\alpha_G \cdot s_u \cdot S_c \cdot (T_L - T_G) - T_G \cdot c_{pG} \frac{N_N}{(1 - Y_A)^2} \frac{dY_A}{dz} \right] \quad (4.21)$$

în care:

$$c_{pG} = (1 - Y_A)c_{pN} + Y_A c_{pA} \quad (4.22)$$

lichid:

căldura intrată + căldura de reacție =

= căldura ieșită + căldura preluată de CO₂ + căldura transferată gazului

care se reformulează după cum urmează:

căldura ieșită - căldura intrată =

= căldura de reacție - căldura preluată de CO₂ - căldura transferată gazului

respectiv:

$$\begin{aligned} (T_L + dT_L) \cdot c_L \cdot N_L \cdot M_L - T_L \cdot c_L \cdot N_L \cdot M_L = \\ = \Delta H_R \cdot dN_G - dN_G \cdot c_{p_A} (T_L - T_G) - \alpha_G s_u \cdot dV \cdot (T_L - T_G) \end{aligned} \quad (4.23)$$

după rearanjare:

$$dT_L \cdot c_L \cdot N_L \cdot M_L = \Delta H_R \cdot dN_G - (dN_G \cdot c_{p_A} + \alpha_G s_u \cdot dV) \cdot (T_L - T_G) \quad (4.24)$$

înlocuind dV , împărțind cu dz și rearanjând, se obține:

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{c_L \cdot N_L \cdot M_L} \left[\Delta H_R \cdot \frac{dN_G}{dz} - \left(\frac{dN_G}{dz} \cdot c_{p_A} + \alpha_G s_u \cdot S_c \right) \cdot (T_L - T_G) \right] \quad (4.25)$$

înlocuind dN_G/dz din (4.11) avem:

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{c_L \cdot N_L \cdot M_L} \cdot \frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1 - Y_A)^2} \left[\Delta H_R - \left(c_{p_A} + \frac{\alpha_G s_u \cdot S_c}{\frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1 - Y_A)^2}} \right) \cdot (T_L - T_G) \right] \quad (4.26)$$

Semnificația mărimilor simbolurilor utilizate în fig.9 și în ecuațiile (4.8) - (4.26) este următoarea:

- c_p - căldura specifică molară la presiune constantă, kJ/kmol·K;
- c_L - căldura specifică molară a lichidului, kJ/kmol·K;
- H - constanta lui Henry pentru componentul absorbit, m³·ata/kmol;
- ΔH_R - căldura de reacție, kJ/kmol;
- k - coeficient parțial de transfer de masă; pentru gaz - kmol/(m²·s)(kmol/m³),
respectiv pentru lichid - Kmol/(m² s Pa);
- M_L - masa molară medie a fazei lichide, kg/kmol;
- P - presiunea în coloană, ata;
- N - debit, kmol/s;
- s_u - aria udată a umpluturii (egală cu aria interfacială) m²/m³, care se calculează cu

$$\text{relatia: } s_u = s \left(1 - \exp \left(-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0,75} \text{Re}_L^{0,1} \text{Fr}_L^{-0,05} \text{We}_L^{0,2} \right) \right) \quad (4.27)$$

în care: σ - tensiunea superficială a lichidului (dyne/cm);

σ_c - tensiunea superficială caracteristică a materialului
pentru PVC 40 dyn/cm [80];

$$\text{Re}_L = \frac{N_L \cdot M_L}{s \eta_L S_c} \quad (4.28)$$

$$\text{Fr}_L = \frac{N_L^2 s M_L^2}{\rho_L^2 \cdot g S_c^2} \quad (4.29)$$

$$\text{We}_L = \frac{N_L^2 M_L^2}{\rho_L \cdot \sigma \cdot s S_c^2} \quad (4.30)$$

s - aria unității de volum a umpluturii, m²/m³;

S_c - secțiunea transversală a coloanei, m²;

T - temperatura, K;

Y - fracție molară în gaz;

α_G - coeficient total de transfer de căldură gaz-lichid, kW/m²·K;

ν - coeficientul stoichiometric al reacției chimice;

ρ - densitatea, kg/m³;

indici: 0 - la baza coloanei, respectiv temperatura de referință (298 K)

A - component care se absoarbe

G - gaz

L - lichid

N - inert

Modelul este format din ecuațiile (4.11), (4.16), (4.18), (4.21) și (4.26):

$$\frac{dN_G}{dz} = \frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1-Y_A)^2}$$

$$\frac{dY_A}{dz} = -\frac{s_u \cdot S_c}{N_N} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L \cdot E}} \cdot P \cdot Y_A (1-Y_A)^2$$

$$\frac{db}{dz} = \nu \frac{\rho_L \cdot N_N}{M_L \cdot N_L} \cdot \frac{1}{(1-Y_A)^2} \frac{dY_A}{dz}$$

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1-Y_A}{c_{pG} N_N} \left[\alpha_G \cdot s_u \cdot S_c \cdot (T_L - T_G) - T_G \cdot c_{pG} \frac{N_N}{(1-Y_A)^2} \frac{dY_A}{dz} \right]$$

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{c_L \cdot N_L \cdot M_L} \cdot \frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1-Y_A)^2} \left[\Delta H_R - \left(c_{p_A} + \frac{\alpha_G s_u \cdot S_c}{\frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1-Y_A)^2}} \right) \cdot (T_L - T_G) \right]$$

$$\text{cu: } 0 \leq z \leq H_{\text{coloana}} \quad (4.31)$$

$$\text{condițiile inițiale: } a = a_0, N_G = N_0, b = b_0, T_G = T_{G_0}, T_L = T_{L_0}, \quad (4.32)$$

Sistemul de ecuații care descrie modelul se rezolvă prin integrare numerică. În absența datelor experimentale, coeficienții parțiali de transfer de masă se calculează cu relațiile [81]:

$$k_L = 0,0051 \left(\frac{\rho_L}{\eta_L \cdot g} \right)^{-1/3} \left(\frac{N_L}{s_u \cdot \eta_L} \right)^{2/3} \left(\frac{\eta_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{1/2} (s \cdot \Phi_h)^{0,4} \quad (4.33)$$

$$k_G = C_1 \frac{s \cdot D_G}{RT} \left(\frac{N_G}{s \cdot \eta_G} \right)^{0,7} \left(\frac{\eta_G}{\rho_G \cdot D_G} \right)^{1/3} (s \cdot \Phi_h)^{-2} \quad (4.34)$$

în care:

- g - accelerația gravitațională;
- η - viscozitatea lichidului, m·Pa·s (cP);
- R - constanta gazelor;
- Φ_h - diametrul hidraulic al umpluturii (pentru Sulzer SMV 8 mm);
- D_L - coeficientul de difuziune în lichid la temperatura T ; se calculează cu [82]:

$$D_L = D_{293} (1 + C_2 (T - 293)) \quad (4.35)$$

în care:

$$C_2 - \text{coeficient; se calculează cu relația: } C_2 = \frac{0,2\sqrt{\eta_L}}{\sqrt[3]{\rho_L}} \quad (4.36)$$

D_{293} - coeficientul de difuziune la 20°C, care în absența datelor experimentale, este dat de:

$$D_{293} = \frac{10^{-6}}{C_3 C_4 \sqrt{\eta} (v_A^{1/3} + v_S^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_S}} \quad (4.37)$$

- unde: v - volumul molar, cm³/mol;
- M - masa molară, kg/kmol;

C_3, C_4 - coeficienți care depind de proprietățile solutului și ale solventului; C_3 este 1 pentru gaze și 1,2 pentru substanțe polare, iar C_4 este 4,7 pentru apă și soluții diluate.

indici: 293 - la 20° C (293 K);

S - solvent;

C_1 - constantă depinzând de tipul umpluturii: 2 pentru elementele de umplură cu diametrul hidraulic sub 12,7 mm ;

D_G - coeficient de difuziune a gazelor la temperatura T :

$$D_G = D_1 \cdot \frac{p_1}{p} \left(\frac{T}{T_1} \right)^{3/2} \quad (4.38)$$

unde

$$D_1 = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot T_1^{3/2}}{p_1 (v_A^{1/3} + v_N^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_N}} \quad (4.39)$$

Coeficientul total de transmitere a căldurii de la gaz la lichid se calculează cu relația [81]:

$$\alpha_G = 0,01 \frac{\lambda_G}{\Phi_h} \text{Re}_G^{0,7} \text{Re}_L^{0,7} \text{Pr}_G^{0,33} \quad (4.40)$$

Valorile criteriilor utilizate se calculează cu relațiile[80]:

$$\text{Re}_G = \frac{4 w_f \cdot \rho_G}{s \eta_G} \quad (4.41)$$

$$\text{Re}_L = \frac{4 N_L \cdot M_L}{s \eta_L} \quad (4.42)$$

$$\text{Pr}_G = \frac{c_{pG} \cdot \eta_G}{\lambda_G} \quad (4.43)$$

în care: w_f - viteza aparentă a gazului (raportată la secțiunea coloanei),
m/s;

λ_G - coeficient de conductivitate termică a gazului, W/m grd.

Modelul format dintr-un sistem de ecuații diferențiale de ordinul I care permit stabilirea următoarelor dependențe:

1. variația concentrației gazului absorbit cu coordonata axială, (% volum);

2. variația debitului de gaz în funcție de coordonata axială;
3. concentrația de absorbant în funcție de coordonata axială;
4. temperatura fazei gazoase în funcție de coordonata axială.

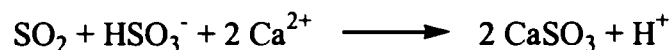
4.2. Modelul pentru absorbția SO₂ în suspensii de Ca(OH)₂

Pentru absorbția SO₂ în suspensii de Ca(OH)₂ se presupun valabile următoarele ipoteze simplificatoare:

- la interfață este valabilă legea lui Henry, iar absorbantul este nevolatil; expresia

$$\text{constantei lui Henry pentru SO}_2 \text{ este [36]: } H = \exp\left(9,3795 - \frac{2851,1}{T}\right) \quad (4.44)$$

- pe baza celor prezentate în capitolul 1, se acceptă că procesul din faza lichidă poate fi descris de ecuația globală:



care arată că pentru fiecare moleculă de dioxid de sulf transferată în faza lichidă se consumă un ion de Ca²⁺ deci vom avea $\nu = 1$;

- reacția este instantanee; factorul de amplificarea se calculează cu relația [68]:

$$E_\infty = \sqrt{\frac{D_A}{D_B}} + \frac{b}{\nu \alpha} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \quad (4.45)$$

Reacția are loc în stratul stagnant de lichid, iar difuzivitatea Ca²⁺ se consideră egală cu a ionilor OH⁻ ($D_{20^\circ C} = 3,654 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$) [64];

Concentrația la interfață α se calculează cu relațiile:

$$\alpha = \frac{p^*}{H} + \sqrt{K \frac{p^*}{H}} \quad (3.19)$$

$$p^* = H[\text{SO}_2] \gamma_{\text{SO}_2} \quad (3.24)$$

$$\gamma_{\text{SO}_2} = 10^{0,074I} \quad [36] \quad (4.46)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i \zeta_i^2 \cdot b_i \quad [79] \quad (4.47)$$

în care ζ_i este sarcina speciei b_i ;

- datorită echipării absorberului cu elemente statice de amestecare, curgerea este tip piston [80, 83];

- absorpția are loc adiabatic, însă ținând cont de concentrațiile mici ale SO₂ în faza gazoasă și de cantitatea mare de gaze la temperaturi relativ ridicate (30-40°C), efectul termic al reacției poate fi neglijat;

Pe baza acestor ipoteze, modelul poate fi descris de ecuațiile (4.48), (4.49) și (4.50); cum fracția molară maximă a SO₂ este 0,006 se poate considera $(1 - Y_A)^2 \cong 1$ și ecuațiile devin:

$$\frac{dN_G}{dz} = \frac{dY_A}{dz} \cdot N_N \quad (4.48)$$

$$\frac{dY_A}{dz} = -\frac{s_u \cdot S_c}{N_N} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L \cdot E_\infty}} \cdot P \cdot Y_A \quad (4.49)$$

$$\frac{db}{dz} = v \frac{\rho_L \cdot N_N}{M_L \cdot N_L} \cdot \frac{dY_A}{dz} \quad (4.50)$$

Coeficienții parțiali de transfer de masă se calculează cu relațiile (4.33) și (4.34).

INSTALAȚII EXPERIMENTALE ȘI STUDIUL METODELOR DE ANALIZĂ

5.1. Instalații experimentale

5.1.1. Instalație pentru absorbția CO₂

Pentru studiul absorbției dioxidului de carbon s-a utilizat o instalație micropilot echipată cu elemente statice de amestecare tip Sulzer SMV (fig.10) a cărei schemă de principiu este prezentată în fig.11.

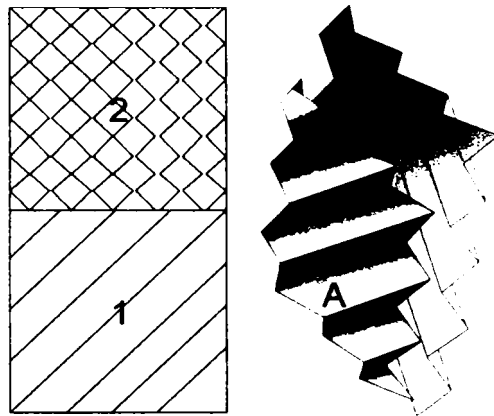


Fig. 10. Elemente de amestecare Sulzer SMV

1,2-elemente de amestecare succesive
A, B – plăci canelate succesive

Absorberul, realizat din oțel inoxidabil, a avut următoarele dimensiuni: diametrul interior - 76 mm, înălțimea coloanei - 3,5 m. Prin amplasarea alimentărilor cu soluție de absorbant, lungimea activă a umpluturii structurate poate fi modificată conform tabelului 8.

Umplutura structurată a constatat din 41 de elemente tip Sulzer SMV ale căror dimensiuni sunt prezentate în tabelul 9. Fiecare element de amestecare este format din 25 plăci canelate, astfel dispuse încât unghiul de înclinare al

canalelor triunghiulare a două plăci adiacente să alterneze stânga-dreapta. Planele de simetrie ale elementelor succesive sunt perpendiculare.

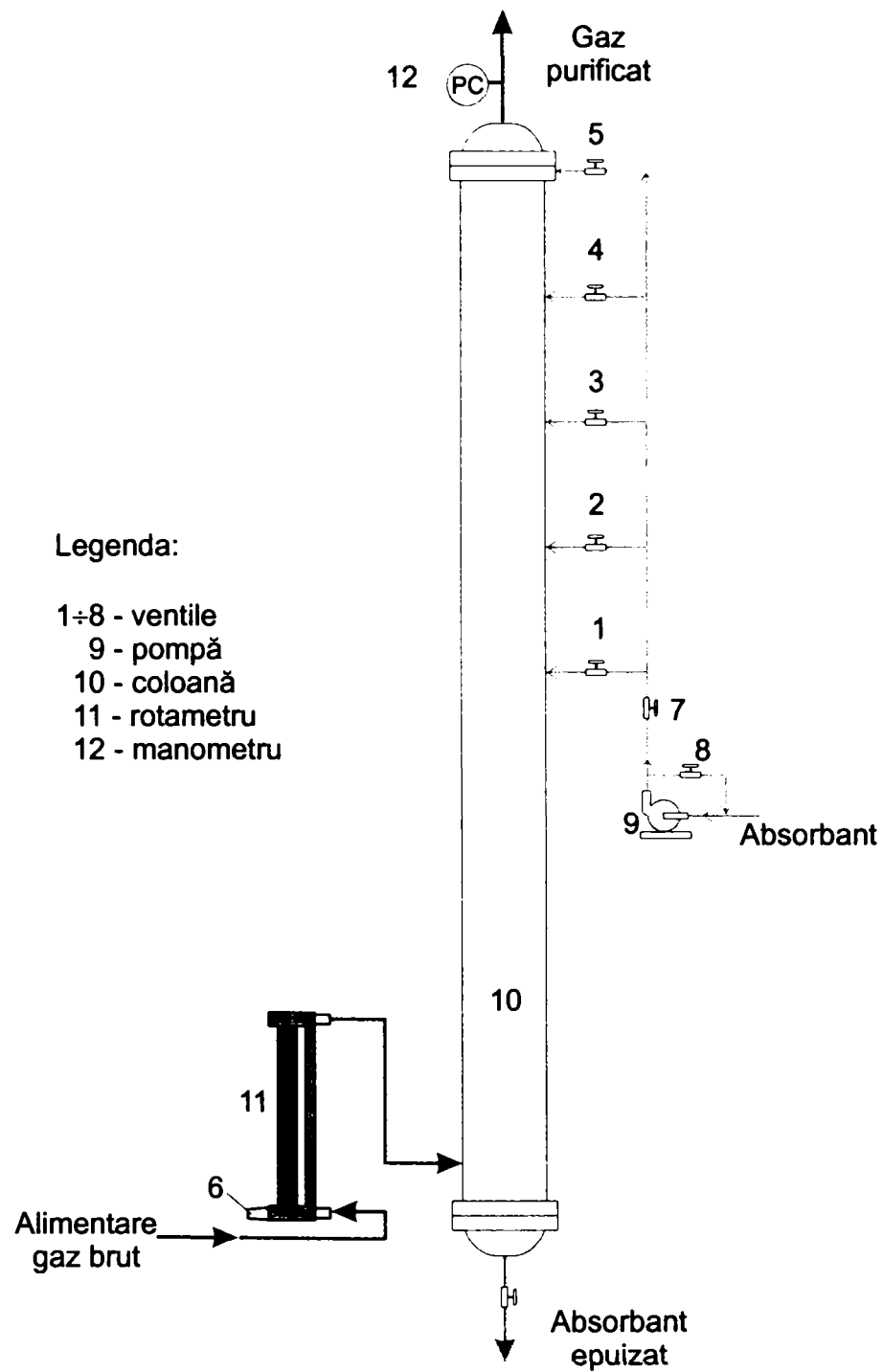



Fig. 11. Schemă de principiu a instalației de absorbție a CO₂

Tabelul 8. Lungimea activă a umpluturii

Nr. crt	Alimentarea conform numerotării din fig.10	Lungimea, m	Număr de elemente de amestecare
1	1	1,5	19
2	2	1,9	25
3	3	2,3	30
4	4	2,7	35
5	5	3,1	41

Tabelul 9. Dimensiunile caracteristice ale elementelor Sulzer SMV

Caracteristica	Dimensiuni
<i>Element de amestecare</i>	
Număr de plăci	25
Lungime	76 mm
Unghi dintre planele axiale a două elemente	90°
Lungimea de amestecare (L/D)	1
Suprafața specifică	370 m ² /m ³
Diametrul hidraulic [83]	8 mm
<i>Placă canelată</i>	
Grosime	3 mm
Material PVC , grosime	0,5 mm
Unghi de înclinare a canalelor față de axa tubului	45°
<i>Secțiune canalelor deschise ale plăcii</i>	
Unghiul fețelor (θ)	120°
Latura	5 mm

Debitele de gaz au fost măsurate cu ajutorul unui rotamtru MLW-LD amplasat la alimentare, iar cele de lichid au fost stabilite, înaintea fiecărui experiment, prin calcul, pe baza volumului colectat la ieșirea din coloană într-un interval de timp dat.

Presiunea în coloană a fost măsurată cu ajutorul unui manometru cu precizie de 0,05 at.

Pentru efectuarea determinărilor s-a deschis unul dintre ventilele 1-5 (fig.10), corespunzător lungimii dorite a zonei active a umpluturii, s-a reglat debitul de lichid la valoarea dorită cu ajutorul ventilelor 7,8. S-a reglat apoi debitul de gaz cu ventilul 6 la valoarea dorită și s-au prelevat seturi de 10 probe (3 minute între probe), care au fost analizate gaz cromatografic.

5.1.2. Instalație pentru absorbția SO₂

Instalația pentru studiul absorbției dioxidului de sulf a fost confecționată din sticlă, schema acesteia fiind prezentată în fig.12.

Dimensiunile coloanei de absorbție sunt:

- diametru 20 mm
- lungime 770 mm

Zona de reacție a fost echipată cu un nou tip de elemente de amestecare (fig. 13) care nu sunt descrise în literatură.

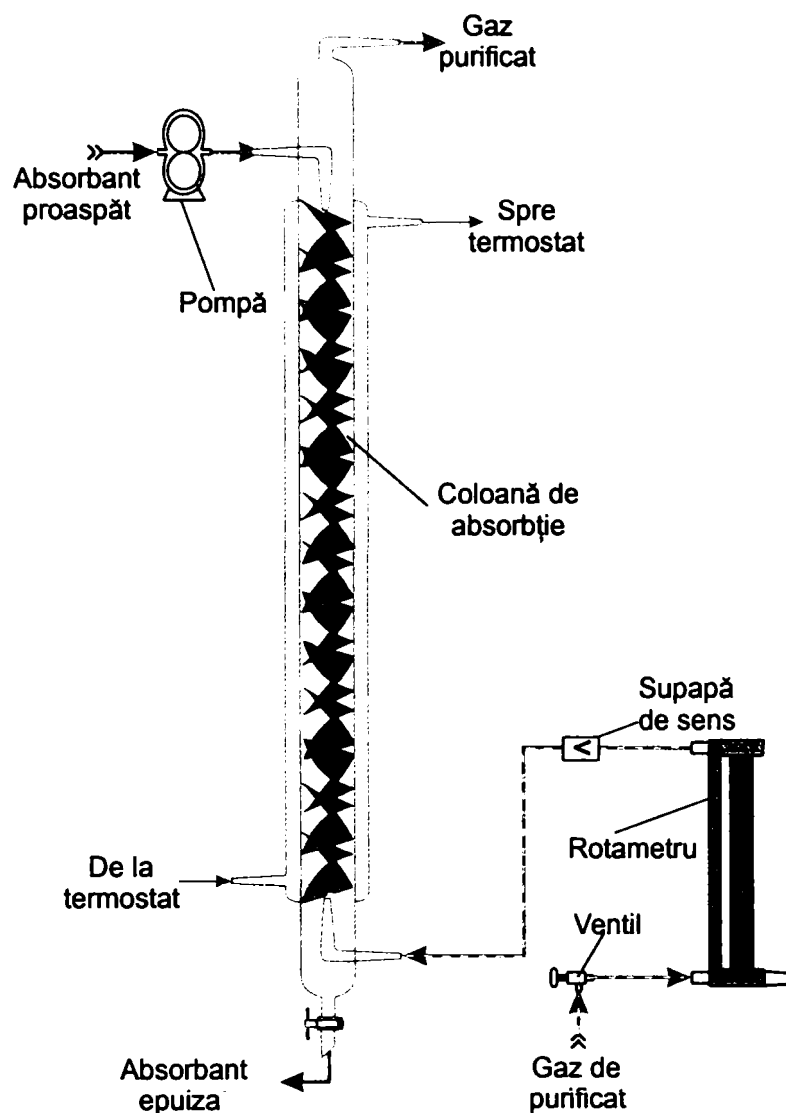


Fig. 12. Schema instalației de absorbție a SO_2

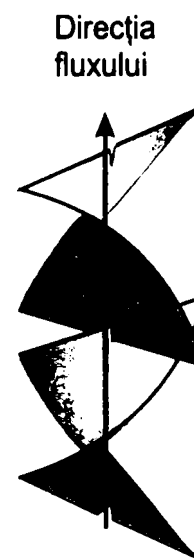


Fig. 13. Elemente de amestecare

Acestea constau din patrate din oțel inoxidabil având latura egală cu diametrul tubului absorbției, înălțimea fiecărui element fiind egală cu diametrul care secțiunea să fie perpendiculară una pe alta; elementele consecutive sunt

răsucite alternativ spre stânga și spre dreapta și sunt dispuse perpendicular, întrepătrunzându-se pe o distanță egală cu $\sim 1/10$ din lungime.

Cele 49 de elemente de amestecare dispuse realizează o bună distribuție a gazului și o dispersare uniformă a solidului. Varianta constructivă asigură o distribuție uniformă a mărimii bulelor de gaz. Performanțele elementelor nu au putut fi cuantificate în lipsa aparatului specifice.

Suspensia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se alimentează cu ajutorul unei pompe cu roți dințate, iar debitul de alimentare a fost stabilit înaintea fiecărei determinări prin măsurarea volumului colectat într-un interval dat de timp. Debitul de alimentare cu amestecuri sintetice de aer și dioxid de sulf, a fost măsurat cu ajutorul unui debitmetru tip MLW-LD (RDG).

Modul de operare a instalației a fost următorul: după stabilirea debitului de gaz, s-a pornit alimentarea cu suspensie a coloanei de absorbției, reglându-se debitul prin modificarea

tensiunii de alimentare a pompei. O fracțiune din gazul purificat a fost dirijată continuu spre instalația de analiză, modul de calcul al intervalelor între două înregistrări succesive ale absorbției fiind prezentat în paragraful 5.2.2.2.4.

5.2. Studiul metodelor de analiză

Pentru stabilirea metodelor de analiză a celor doi componenți acizi ai gazelor de ardere studiați, s-a plecat de la următoarele premize:

- concentrația maximă a CO_2 corespunde arderii carbonului pur în condițiile din focare [84], respectiv cu un exces de aer de 20% vol. (tabelul 10), care trebuie redusă cât mai aproape de concentrația normală din atmosferă, respectiv 0,033 % vol. [1];

Tabelul 10. Compoziția gazelor de ardere a carbonului

Denumire	Intrat la ardere			Ieșit de la ardere	
	Component	Masă, g	Moli	Component	Moli
Carbon	C	12	1	CO_2	1
Aer (exces 20%)					
oxigen	O_2		1,2	O_2	0,2
azot	N_2		4,47284	N_2	4,47284
dioxid de carbon	CO_2		0,00189	CO_2	0,00189
	Alții		0,05310	Alții	0,05310
Concentrație CO_2					17,49 % vol.

- concentrația maximă a SO_2 corespunde arderii unui cărbune cu 3 % masă sulf în aceleași condiții (tabelul 11) care trebuie redusă cât mai mult sub limita legală; atingerea limitei normale de concentrație a SO_2 -ului în atmosferă - 0,2 ppb [1] chiar dacă nu ar fi o imposibilitate tehnică, ar fi extrem de costisitoare;
- urmare a absorbției componentelor acide, gazele de analizat sunt saturate cu apă.

Tabelul 11. Compoziția gazelor de ardere a cărbunelui

Denumire	Intrat la ardere			Ieșit de la ardere	
	Component	Masă, g	Moli	Component	Moli
Carbon	C	12	1	CO_2	1
Sulf	S	0,631579	0,01974	SO_2	0,01974
Aer (exces 20%)					
oxigen	O_2		1,22368	O_2	0,20394
azot	N_2		4,56122	N_2	4,56122
dioxid de carbon	CO_2		0,00193	CO_2	0,00193
	Alții		0,05415	alții	0,05415
Concentrație SO_2					0,4071 % vol.

5.2.1. Metode de analiză a CO₂ și SO₂

Dacă pentru determinarea CO₂, literatura de specialitate menționează un număr limitat de metode analitice și în principal instrumentale (cromatografie și spectrometrie IR), pentru SO₂ numărul metodelor este foarte mare și acestea pot fi, atât analitice, cât și instrumentale (cromatografie, spectrofotometrie și electrochimice).

Gazele acide nu pot fi determinate analitic direct, ele fiind de cele mai multe ori transformate prin absorbție însoțită de reacție chimică în compuși solubili care sunt apoi determinați prin metodele cunoscute. Alternativ componentele acide formează, în soluție, precipitate cu un reactiv, caz în care determinarea cantitativă este indirectă și se face prin dozarea excesului de reactivi. Mai rar, componentul acid reacționează cu un solid, concentrația lui calculându-se din creșterea de masă a acestuia.

Dioxidul de carbon se poate determina gravimetric, prin absorbție pe hidroxid solid de sodiu sau calciu, respectiv volumetric (indirect) prin dozarea hidroxidului de bariu nereacționat după absorbție [85].

Dioxidul de sulf este trecut în soluție ca ioni sulfid sau sulfat. Ionii sulfid se dozează iodometric [85], în timp ce pentru dozarea ionilor sulfat se folosesc mai multe metode:

- determinare complexometrică indirectă;
- prin titrarea excesului de agent de precipitare, BaCl₂ sau Pb(CH₃COO)₂ [84];
- prin titrare directă cu perclorat de bariu în prezența indicatorului thiorin - sarea de sodiu a acidului 1-(2-arsenofenilenazo)-2-hidroxi-3,6-naftalendisulfonic [86];
- prin titrare directă cu BaCl₂ în prezența unor indicatori cum sunt Alizarina S [87, 88], sarea disodică a acidului carboxiarsenazo, respectiv a acidului rhodizonic sau a tetrahidroxi-p-benzochinonei [89].

Așa cum s-a arătat mai sus, metoda cromatografică se utilizează pentru determinarea ambelor componente ale gazelor acide.

Pentru separarea CO₂ din amestecuri se utilizează în prezent aproape exclusiv polimeri poroși (Porapak) în diverse variante în funcție de complexitatea amestecului: o coloană conținând un singur tip Porapak sau amestec de mai multe tipuri, respectiv mai multe coloane conținând diverse astfel de faze staționare legate în serie și/sau în paralel [22, 90]. Detectorul de conductivitate termică, pentru care se cunosc diverse variante constructive [91], este utilizat

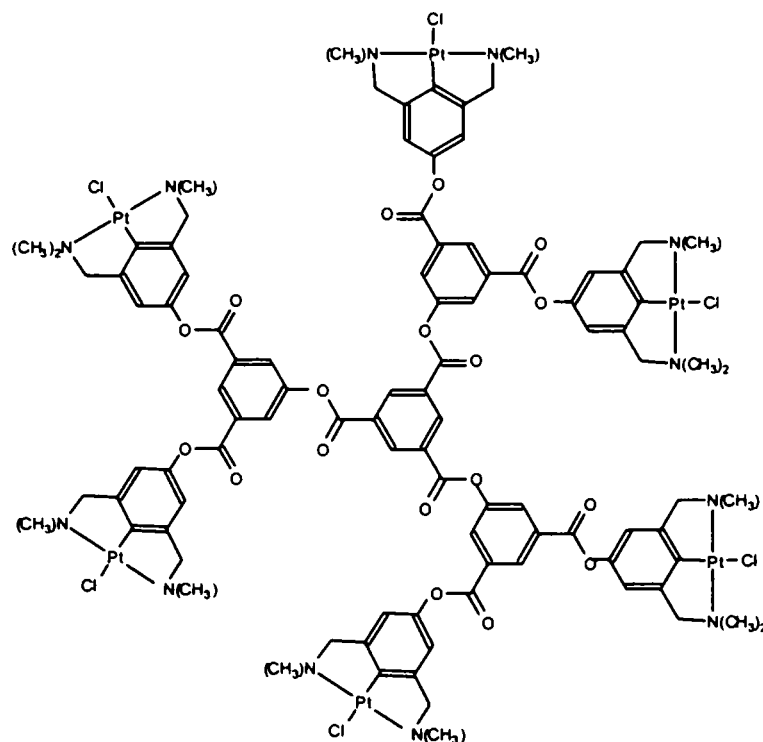
atât pentru analiza cantitativă cât și pentru cea calitativă. Mult mai rar, se utilizează detectorul de ionizare în flacără, caz în care este necesară o prealabilă metanare catalitică a CO_2 [92]. Se menționează că apa nu crează probleme în analiza cantitativă dacă se previne condensarea sa în sistemul de introducere a probelor prin termostatarea acestuia [22, 90].

Separarea gaz - cromatografică a SO_2 trebuie realizată cu atenție întrucât acesta dă interferență cu apa pe majoritatea fazelor staționare utilizate în separarea gazelor. Face excepție silicagelul pe care apa este adsorbită, practic ireversibil [22, 90, 93] ceea ce, în cazul unor cantități mari de apă impune regenerarea coloanei între analize. Se pot folosi atât detectorul de conductivitate termică [22, 90] cât și detectorul flam – fotometric [92].

Fotocolorimetria este utilizată frecvent pentru determinarea ionilor sulfat rezultați la trecerea SO_2 în soluție. Concentrația SO_2 se determină pe baza unor curbe de calibrare folosind:

- titrarea cu sare de bariu a acidului cloranilic [94 - 100] când, urmare a precipitării sulfatului de bariu se pune în libertate acidul cloranilic (colorație roșie);
- reacția excesului de ioni de bariu rămași după precipitarea ionilor sulfat cu Sulfazano III [101] duce la un compus intens colorat care are absorbția maximă la 640 nm;
- folosind un complex multimetalic de Pt (II) cu liganzi metilamină care formează cu SO_2 aducți colorați în portocaliu strălucitor [102], pentru determinări cantitative acesta fiind folosit fie ca solid, fie în soluție;
- tratând cu formaldehidă și p-rosanilină o soluție de tetracloromercurat de sodiu prin care s-a barbotat gazul conținând SO_2 , se obține o colorație intensă a cărei extincție se citește la 548 nm [103].

Metodele electrochimice se utilizează exclusiv pentru determinarea SO_2 (și ai altor compuși oxigenați ai sulfurului). Deși există o vastă literatură referitoare la reacțiile compușilor oxigenați ai sulfurului în soluții apoase, conform [104], o analiză completă a acestora nu poate fi găsită. Cuplurile redox implicând ionul sulfat, care stau la baza numeroaselor metode de determinare a SO_2 , sunt prezentate în tabelul 12.



Complex multimetalic de Pt (II)

Tabelul 12. Cupluri redox implicând ionul sulfat

Cuplul redox	Potențialul standard față de electrodul de hidrogen	
	Calculat	Experimental
$2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 0,200	-0,200 [105, 106]
$2 \text{HSO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 0,313	
$\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	- 0,092	- 0,092 [106]; - 0,102 [105]
$\text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0,121	
$\text{HSO}_4^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	0,065	
$\text{HSO}_4^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,121	
$2 \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,073	0,073 [107]
$2 \text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,097	
$2 \text{HSO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{HS}_2\text{O}_4^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,078	
$2 \text{HSO}_4^- + 9 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,082	
$2 \text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$	0,029	0,029 [105]
$2 \text{HSO}_4^- + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$	0,015	
$2 \text{HSO}_4^- + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{HS}_2\text{O}_3^- + 5 \text{H}_2\text{O}$	0,027	
$2 \text{HSO}_4^- + 11 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$	0,030	
$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,357	0,357 [107]; 0,394 [105]
$\text{HSO}_4^- + 7 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,338	0,339 [107]
$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,149	0,149 [107]
$\text{SO}_4^{2-} + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,252	0,252 [107]
$\text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,304	0,303 [107]
$\text{HSO}_4^- + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,289	0,289 [107]

Aparatura disponibilă (cromatograf GCHF 18.3) nu poate fi folosită pentru analiza dioxidului de sulf deoarece limita de sensibilitate este în domeniul concentrațiilor la care concentrația acestuia trebuie redusă. Din acest motiv, determinarea concentrațiilor de SO_2 în gaze s-a realizat combinând metoda iodometrică și cea colorimetrică într-un sistem de analiză continuu ale cărui performanțe sunt prezentate la punctul 5.2.2.2.

5.2.2. Descrierea metodelor de analiză

5.2.2.1. Determinarea dioxidului de carbon

Pentru experimente s-au folosit amestecuri sintetice $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ a căror concentrație a fost determinată prin cromatografie de gaze utilizând un aparat CHROMATRON GCHF 18.3 (RDG) în următoarele condiții :

➤ Gaz purtător:	H_2 , 30 ml/min
➤ Detector:	de conductivitate termică
➤ Coloană:	4 m, diametrul interior 4 mm
➤ Faza staționară:	PORAPAK Q (100 – 120 mesh)
➤ Temperatura în:	Injector 180 °C
	Detector 180 °C
	Coloană 130 °C
➤ Proba:	0,25 ml

Pentru a mări precizia analizei cantitative s-a folosit ca standard intern He (2% față de N_2). Un exemplu tipic de separare este prezentat în figura 14.

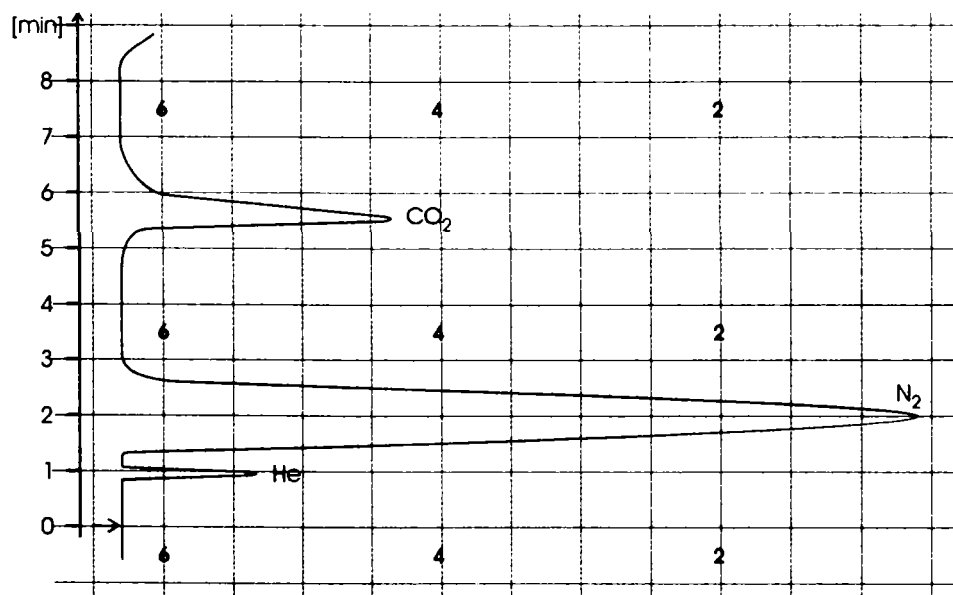


Fig. 14. Cromatograma gazului sintetic utilizat în determinările experimentale

Integrarea suprafețelor s-a făcut electronic folosind un integrator Perkin Elmer Sigma 10, iar concentrația CO₂ corespunzătoare gazului uscat, s-a calculat cu relația:

$$\% \text{CO}_2 = 100 - \frac{R}{R-1} C_{N_2} + \frac{1}{R-1} C_{He} \quad (5.1)$$

în care: R - raportul concentrațiilor N₂ și He (invariant);

$C_{N_2, (He)}$ - concentrațiile N₂, respectiv He calculate cu relația:

$$C_x = \frac{\text{suprafata peak - lui } x}{\sum_{N_2, He, CO_2} \text{suprafetelor}}, \quad \text{în care } x \text{ este } N_2, \text{ respectiv He.}$$

5.2.2.2. Determinarea dioxidului de sulf

5.2.2.2.1. Principiul metodei

Dioxidul de sulf conținut în gazul de analizat este absorbit într-o soluție de iod (exces), iar iodul neconsumat conform reacțiilor :



respectiv însumând:



este determinat colorimetric.

5.2.2.2.2. Aparatură

Pe această bază s-a realizat un analizor continuu a cărui schemă de principiu este prezentată în fig. 15. Gazul de analizat se contactează în coloana 4 cu o soluție de iod de concentrație cunoscută, corelând debitele de o asemenea manieră încât întreaga cantitate de SO₂ să fie absorbită. Pe baza unei curbe de calibrare se determină concentrația iodului în soluția care iese din coloană, și cunoscând debitele de soluție și gaz, se poate determina concentrația SO₂ în gazul de analizat.

Coloana de absorbție confecționată din sticlă (fig. 16) a avut un diametru interior de 8,5 mm și un volum util (corespunzând lungimii pe care se realizează contactarea gaz-lichid) de 17 ml. Pentru îmbunătățirea transferului de masă gaz-lichid coloana a fost echipată cu un

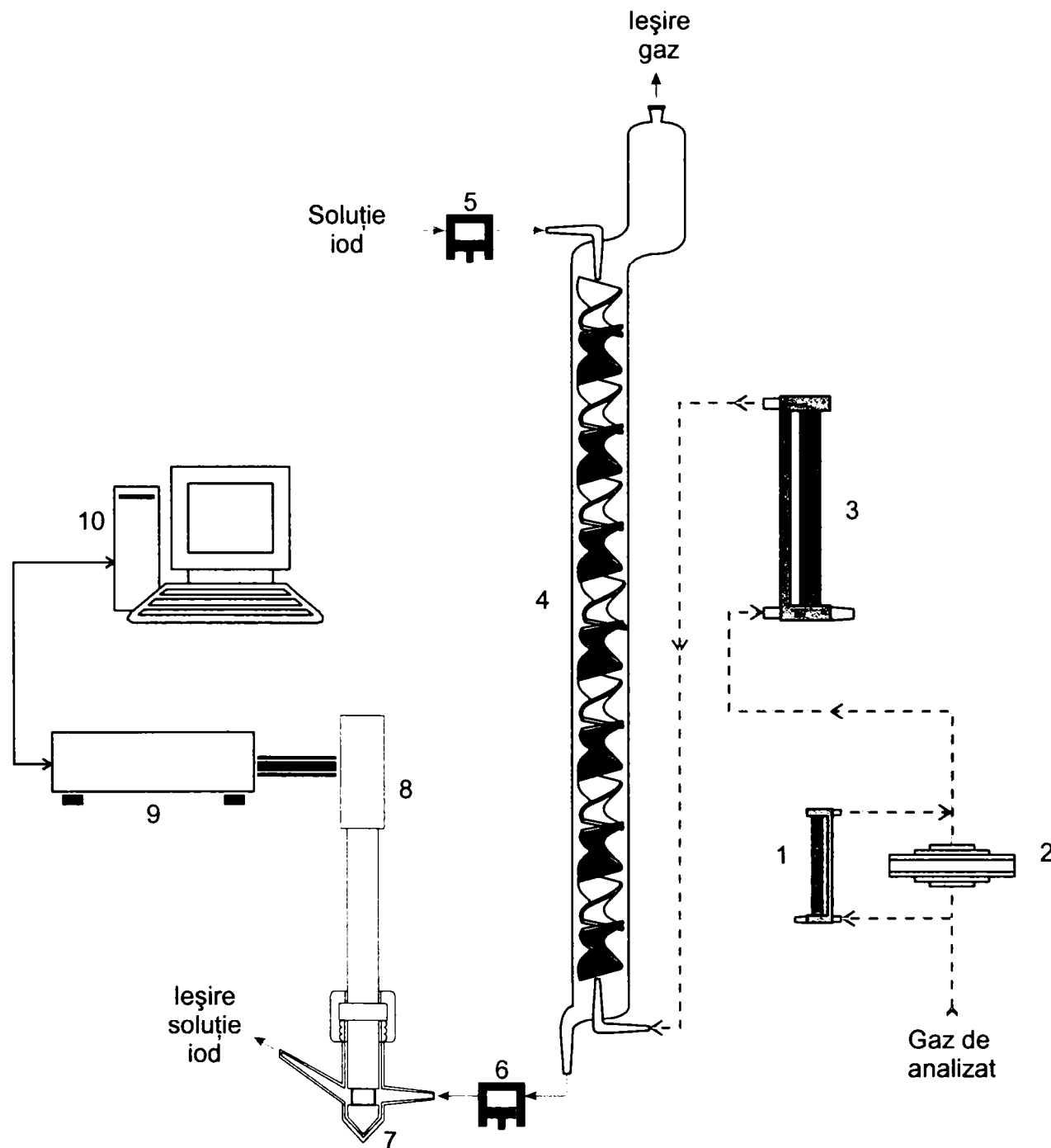


Fig. 15. Schemă de principiu a instalației de determinare a SO_2

1,3	Debitmetre (rotametre)	7	Celulă de măsură
2	Regulator de debit	8	Sondă optică
4	Coloana de absorbție	9	Spectrofotometru
5,6	Pompă	10	Calculator

număr de 24 elemente statice de amestecare de tip Keniks [108], realizate din tablă de oțel inoxidabil cu grosimea de 0,4 mm și având un raport lungime /diametru de 1,5. Volumul fizic al celor 24 elemente de amestecare este de 1,01 ml.

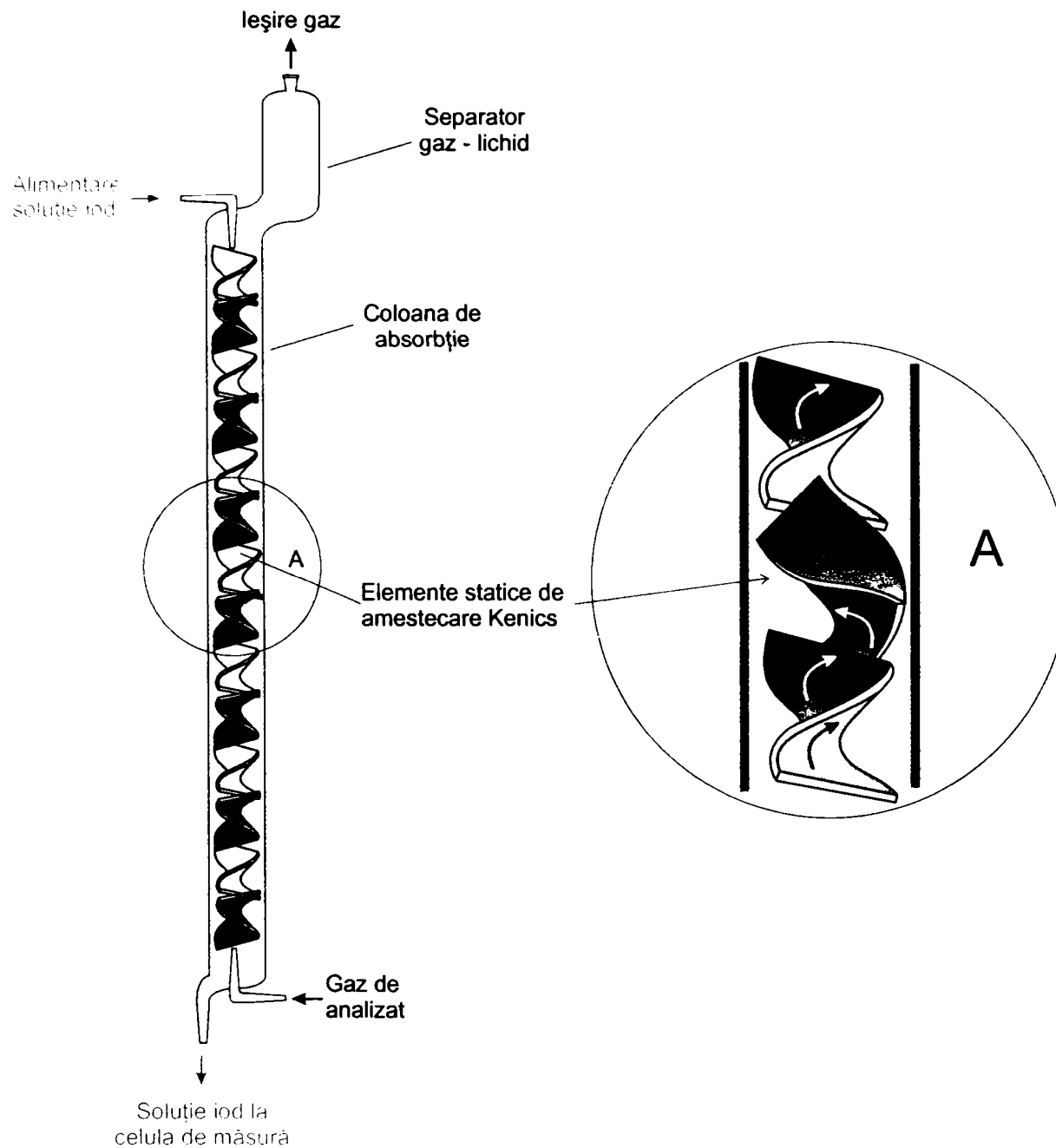


Fig. 16. Coloana de absorbție

Operarea în contracurent a coloanei de absorbție (lichid descendent, gaz ascendent) asigură nu numai un gradient maxim de concentrație ci și controlul absorbției totale a SO_2 prin reglarea corespunzătoare a debitelor de lichid și gaz. În regim staționar (debite de gaz și de lichid constante în timp) variația concentrației soluției de iod între intrarea și ieșirea coloanei

de absorbție permite determinarea concentrației SO_2 pe baza bilanțului de masă al coloanei și a stoichiometriei reacției:

cantitatea de iod consumată: $Q_L (C_o - C_f) \cdot t$, mmol

cantitatea de SO_2 alimentată: $Q_G \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot t$, mmol

în care: Q_L, Q_G – debit de soluție respectiv de gaz, ml/min;

C_o, C_f – concentrația soluției de I_2 la intrare, respectiv ieșire, mmol/ml;

C_{SO_2} – concentrația dioxidului de sulf în gaz, mmol/ml.

Conform reacției (4. 3) pentru un mol SO_2 se consumă un mol I_2 deci:

$$Q_L (C_o - C_f) \cdot t = Q_G \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot t$$

de unde :

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{Q_L}{Q_G} (C_o - C_f), \text{ mmol/ml} \quad (5.5)$$

Concentrațiile inițiale C_o și finale C_f ale iodului în soluție se determină pe baza curbei de calibrare spectrofotometrică.

Soluția de iod a fost alimentată în coloana de absorbție cu ajutorul unei pompe; o a doua pompă este necesară pentru a egaliza debitul de evacuare cu cel de alimentare și a elimina astfel fluctuațiile volumului de lichid din coloană, fluctuații care ar apărea în cazul evacuării prin curgere liberă datorită variației densității amestecului gaz-lichid din coloana de absorbție cu debitul de alimentare cu gaz. În experimentări s-au utilizat următoarele tipuri de pompe:

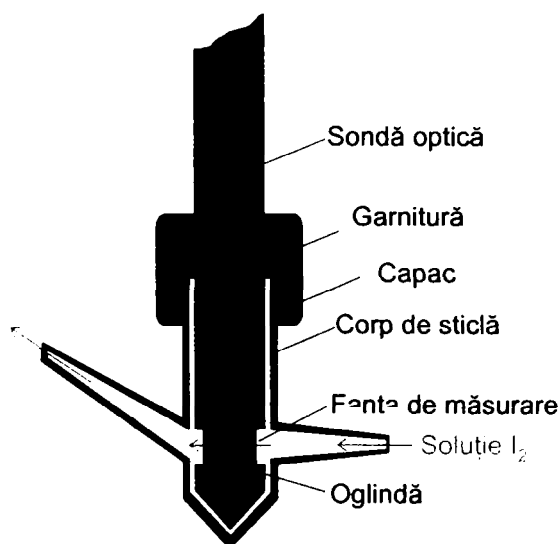


Fig. 17. Celula de măsură

- entru debite ≤ 5 ml/min două pompe dozatoare cu piston DOSAPRO MILTON ROY (Franța) al căror debit se poate regla continuu în intervalul 0 – 6,4 ml/min;
- pentru debite > 5 ml/min pompă peristaltică cu patru canale de dozare UNIPAM 304 (Polonia); debitele de lichid au valori prestabilite c n tr ctiv prin diametru interior al tubului flexibil și turație.

Celula de măsură (fig. 17) a fost confecționată din sticlă și a avut un volum total de 2,5 ml, iar volumul liber cu sonda optică montată a fost de 0,8 ml. Volumul mort al celulei a fost minimizat prin construcție, ceea ce a permis eliminarea uneia din sursele de erori.

Reglarea debitului de gaz alimentat în coloana de absorbție s-a făcut cu ventile ac și un regulator de debit, pentru măsurare folosindu-se două debitmetre înseriate:

- debitmetrul (1) - KHRONE Model VA 30 este echipat cu regulator de debit cu membrană și ventil ac și măsoară debite între 1,6 și 22 l/h (26,67 – 266,67 ml/min);
- debitmetrul (3) Brooks Sho-Rate 1355 2-R65-AAA (de uz cromatografic) permite reglarea debitului între 0,52 și 378 ml/min cu ajutorul unui ventil ac (scară liniară - 2,52 ml/diviziune)¹.

Măsurătorile spectrofotocolorimetrice au fost realizate pe un aparat UV-VIS Varian Cary 50 echipat cu o sondă optică (Varian Optic Fiber DIP) care permite măsurători la lungimi de undă cuprinse în domeniul 400-700 nm.

5.2.2.2.3. Soluții utilizate în determinările experimentale

Soluțiile de iod de diverse concentrații utilizate în trasarea curbei de calibrare și stabilirea metodei de analiză, au fost obținute prin diluare la balon cotat a volumelor corespunzătoare de soluție de iod 0,1 N, preparate conform [85, 109]. În vederea obținerii acestei soluții, s-au introdus 12,7 g iod proaspăt sublimat peste 40 g KI (fără KIO₃) umectat cu apă distilată. Se adaugă apă distilată, se omogenizează și se trece rapid și cantitativ într-un balon cotat de 1 litru, apoi se completează la semn cu apă distilată. După omogenizare se păstrează în sticlă brună cu dop șlefuit. Concentrația efectivă de iod în soluție s-a stabilit prin titrare cu o soluție de tiosulfat de sodiu 0,1 N de titru cunoscut.

5.2.2.2.4. Stabilirea condițiilor de analiză

În vederea alegerii lungimii de undă la care se vor efectua măsurătorile, s-au trasat spectrele de absorbție (fig. 18) ale unor soluții de iod cu concentrații prestabilite. Determinările au fost efectuate cu lichid staționar prin imersarea sondei optice în pahare Berzelius ce conțineau soluțiile de iod indicate în tabelul 13.

¹ valorile au fost calculate prin transformarea unităților anglo-saxone.

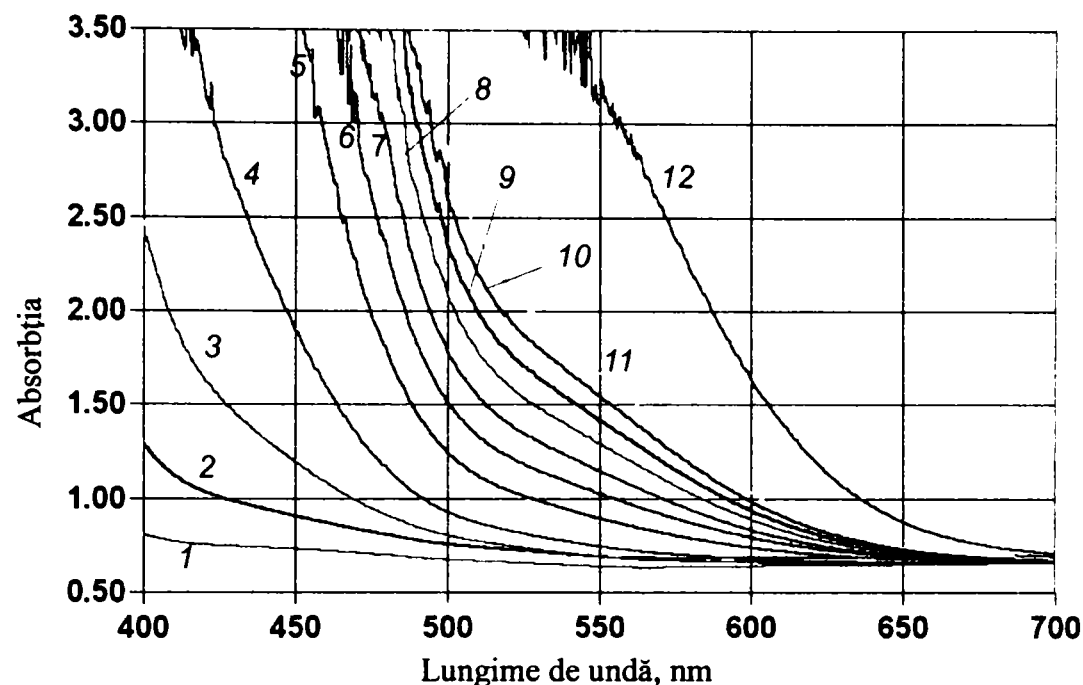


Fig. 18. Spectrele de absorbție ale soluțiilor de iod
(concentrațiile soluțiilor de iod sunt indicate în tabelul 13).

Tabelul 13. Concentrația soluțiilor de iod folosite pentru calibrare

Nr. crt.*	Concentrația		SO ₂ echivalent	
	normalitate	mg I ₂ /ml (analitic)	mg/ml	mechiv /ml · 10 ⁴
1	0,0002	0,0242	0,0061	0,4768
2	0,0005	0,0605	0,0153	1,1919
3	0,0010	0,1211	0,0305	2,3858
4	0,0025	0,3026	0,0763	5,9614
5	0,0050	0,6053	0,1526	11,9248
6	0,0075	0,9080	0,2290	17,8881
7	0,0100	1,2107	0,3053	23,8515
8	0,0125	1,5133	0,3816	29,8129
9	0,0150	1,8160	0,4579	35,7762
10	0,0175	2,1187	0,5343	41,7396
		2,4214	0,6106	47,7029
12	0,0500	6,0540	1,5266	119,2672

S-a verificat liniaritatea dependenței absorbției de concentrație (fig. 19) la lungime de undă aleasă, 500 nm, stabilindu-se totodată concentrația soluției de iod (0,02 N) utilizate..

Întrucât verificarea valorilor absorbției în celula de măsură a arătat diferențe față de citirile anterioare, în vederea stabilirii curbei de calibrare absorbție - concentrație s-a optat pentru o tratare statistică a măsurătorilor.

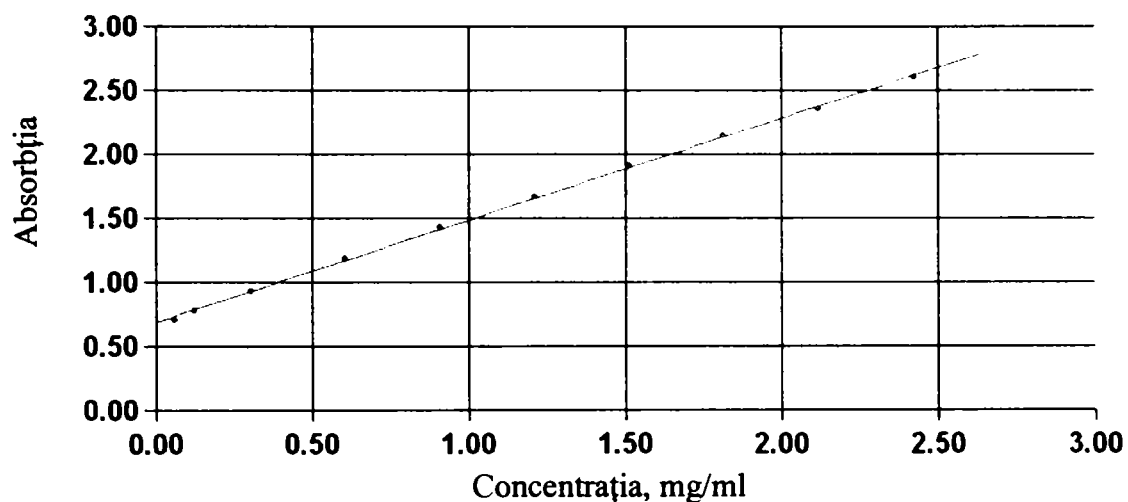


Fig.19. Curba de calibrare pentru soluțiile de iod (lichidul staționar)

Astfel pentru fiecare dintre soluțiile de iod indicate în tabelul 13, s-au efectuat un număr de 1 – 2 serii a 10 măsurări ale absorbției pentru fiecare debit de soluție de iod și cu lichid staționar. S-au calculat: media, dispersia și abaterea medie pătratică (relațiile 5.6-5.8) [111, 112].

media valorilor:
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5.6)$$

dispersia:
$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x}^2 \quad (5.7)$$

abaterea medie pătratică:
$$s = \sqrt{\sigma^2} \quad (5.8)$$

Pentru valorile care nu se înscriu în intervalul $[\bar{x} - s; \bar{x} + s]$ s-a aplicat testul de eliminare a unui rezultat anormal [111] : dintre seriile de valori, se alege cea a cărei amplitudine (w) este maximă, iar valoarea x_j , considerată litigioasă, din această serie se elimină dacă:

$$(x_j - x_{j-1})/w > q \quad (5.9)$$

în care: x_{j-1} - valoarea imediat inferioară valorii x_j în șirul ordonat descrescător;

w - amplitudinea definită ca diferența a valorilor maximă și minimă a șirului;

q - coeficient dependent de numărul șirurilor de valori și de numărul de valori din fiecare șir [111] :

pentru un șir a 10 valori $q = 0,41$

pentru două șiruri a 10 valori $q = 0,68$.

În cazul eliminării unor valori s-a recalculat media.

Un exemplu de aplicare este prezentat în tabelul 14, pentru soluția de iod de concentrație 0,0005 N, absorbția fiind determinată în celulă în regim staționar.

Mediile, dispersia valorilor, abaterea medie pătratică și intervalul în care se vor înscrie valorile experimentale, precum și media recalculată sunt prezentate în tabelul 15.

Tabelul 14. Test de eliminare a valorilor anormale

Absorbția	\bar{x}^{**}	σ^2	s	$\bar{x} - s$	$\bar{x} + s$	W	$(x_{j+1} - x_j) / w$	q
0,7622	0,7576 (0,7602)	0,000026	0,0051	0,7524	0,7627	0,0054	-	0,68
0,7622							-	
0,7621							-	
0,7621							-	
0,7620							-	
0,7569							-	
0,7569							-	
0,7569							-	
0,7568							-	
0,7568							-	
0,7616						0,0120	-	
0,7616							-	
0,7616							-	
0,7616							-	
0,7616							-	
0,7497*							0,9916	
0,7497*							0,9916	
0,7496*							1	
0,7496*							1	
0,7496*							1	

* valori litigioase

** în paranteză valoarea recalculată după eliminarea valorilor litigioase

Metodologia de eliminare a rezultatelor anormale face ca mediile determinărilor să se calculeze din seturi de valori care se înscriu în limita a $\pm 0,5\%$ din valoarea mediei.

După cum rezultă din tabelul 15 și așa cum se exemplifică în fig. 20 și 21, curbele de variație a absorbției cu debitul au aluri diferite pentru fiecare concentrație a soluției de iod, și nu se poate stabili nici o corelație directă între acestea.

Se constată însă că, la debit dat de soluție de iod, variația absorbției cu concentrația soluției (curba de calibrare) este liniară, așa cum rezultă din fig. 22 – 25.

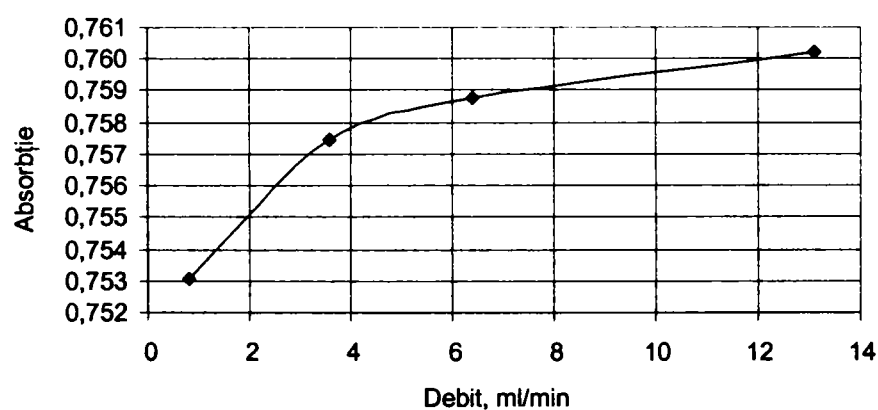


Fig. 20. Variația absorbției cu debitul de soluție de iod 0,0005N

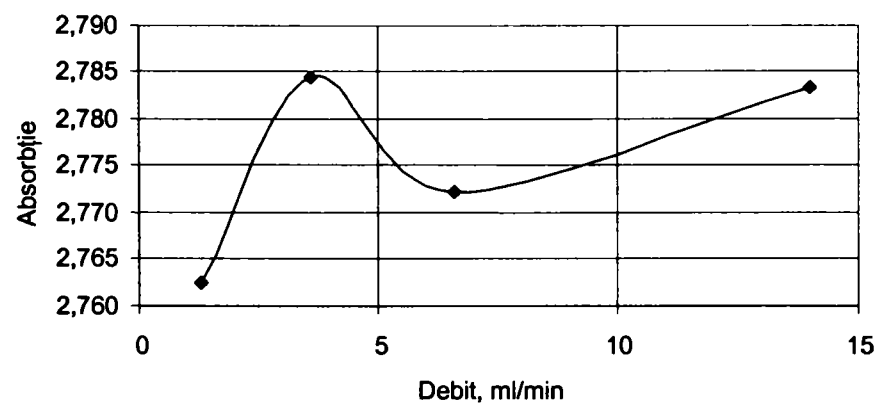


Fig. 21. Variația absorbției cu debitul de soluție de iod 0,02N

Tabelul 15. Sinteza rezultatelor experimentale

Normalitatea soluției de iod	Debit ml/min	Absorbția					
		\bar{x}^*	σ^2	s	$\bar{x} - s$	$\bar{x} + s$	\bar{x}^{**}
0,0002	0,0	0,7097	0,0000382	0,0062	0,7035	0,7159	0,7097
	1,3	0,7013	0,0000061	0,0025	0,6988	0,7038	0,7013
	3,6	0,7055	0,0000030	0,0017	0,7038	0,7072	0,7054
	6,6	0,7117	0,0000028	0,0017	0,7100	0,7134	0,7117
	14,0	0,7253	0,0000183	0,0043	0,7210	0,7296	0,7252
0,0005	0,0	0,7576	0,0000264	0,0051	0,7525	0,7627	0,7576
	1,3	0,7530	0,0000036	0,0019	0,7521	0,7549	0,7531
	3,6	0,7575	0,0000002	0,0005	0,7570	0,7580	0,7575
	6,6	0,7588	0,0000138	0,0037	0,7551	0,7625	0,7588
	14,0	0,7602	0,0000039	0,0020	0,7582	0,7622	0,7602
0,0010	0,0	0,8116	0,0000061	0,0025	0,8091	0,8141	0,8116
	1,3	0,8016	0,0000139	0,0037	0,7979	0,8053	0,8016
	3,6	0,8092	0,0000029	0,0017	0,8075	0,8109	0,8092
	6,6	0,8113	0,0000012	0,0011	0,8102	0,8124	0,8113
	14,0	0,8100	0,0000159	0,0040	0,8060	0,8140	0,8100
0,0025	0,0	0,9350	0,0000445	0,0067	0,9283	0,9437	0,9350
	1,3	0,9366	0,0000586	0,0077	0,9289	0,9443	0,9397
	3,6	0,9463	0,0000033	0,0018	0,9445	0,9481	0,9463
	6,6	0,9430	0,0000100	0,0032	0,9398	0,9462	0,9430
	14,0	0,9474	0,0000139	0,0037	0,9437	0,9511	0,9474
0,0050	0,0	1,2722	0,0000257	0,0051	1,2671	1,2773	1,2722
	1,3	1,2667	0,0000752	0,0085	1,2582	1,2747	1,2677
	3,6	1,2825	0,0000202	0,0045	1,2780	1,2870	1,2825
	6,6	1,2738	0,0000331	0,0058	1,2680	1,2796	1,2738
	14,0	1,2604	0,0000117	0,0034	1,2570	1,2638	1,2604
0,0075	0,0	1,5117	0,0000112	0,0033	1,5084	1,5150	1,5117
	1,3	1,4945	0,0000743	0,0086	1,4859	1,5031	1,4955
	3,6	1,5163	0,0000157	0,0040	1,5123	1,5203	1,5153
	6,6	1,4980	0,0000537	0,0073	1,4907	1,5053	1,4990
	14,0	1,5184	0,0000529	0,0073	1,5111	1,5257	1,5194
0,0100	0,0	1,7955	0,0000800	0,0089	1,7866	1,8044	1,7963
	1,3	1,7758	0,0000834	0,0091	1,7665	1,7849	1,7768
	3,6	1,7966	0,0000252	0,0050	1,7916	1,8016	1,7956
	6,6	1,7862	0,0000135	0,0037	1,7825	1,7899	1,7860
	14,0	1,7877	0,0000910	0,0095	1,7782	1,7972	1,7887
0,0150	0,0	2,2834	0,0000292	0,0054	2,2780	2,2884	2,2834
	1,3	2,2779	0,0000251	0,0050	2,2729	2,2829	2,2779
	3,6	2,3963	0,0000420	0,0065	2,3898	2,4028	2,3963
	6,6	2,2876	0,0000133	0,0036	2,2840	2,2912	2,2876
	14,0	2,2765	0,0000784	0,0089	2,2676	2,2854	2,2771
0,0200	0,0	2,7750	0,0000173	0,0042	2,7708	2,7792	2,7750
	1,3	2,7625	0,0000112	0,0033	2,7592	2,7658	2,7625
	3,6	2,7843	0,0000452	0,0067	2,7776	2,7910	2,7843
	6,6	2,7692	0,0000112	0,0034	2,7658	2,7726	2,7692
	14,0	2,7810	0,0000181	0,0042	2,7772	2,7852	2,7810

* toate citirile

**valoare recalculată în cazul eliminării unor valori

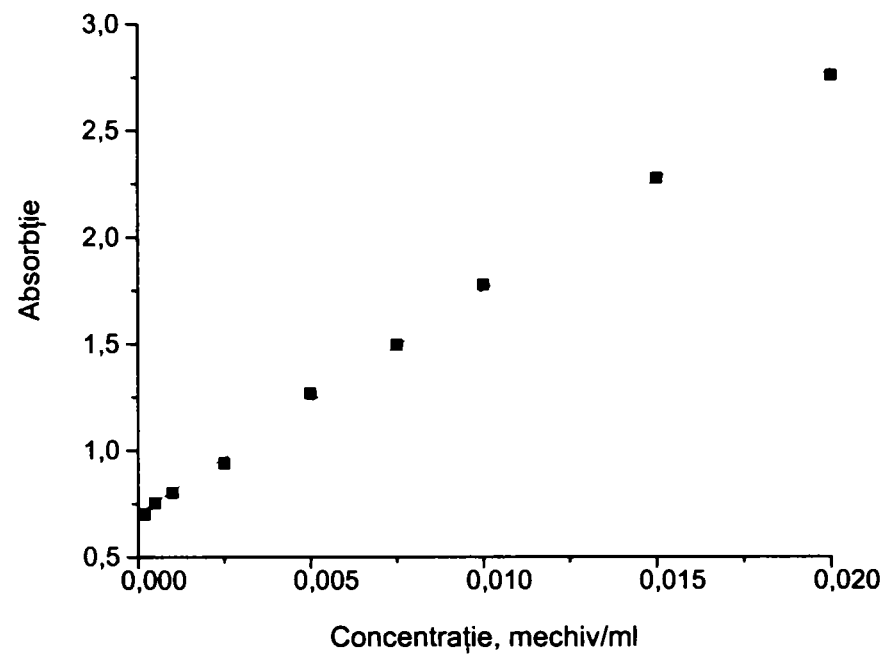


Fig. 22. Curba de calibrare pentru debit de 1,3 ml/min

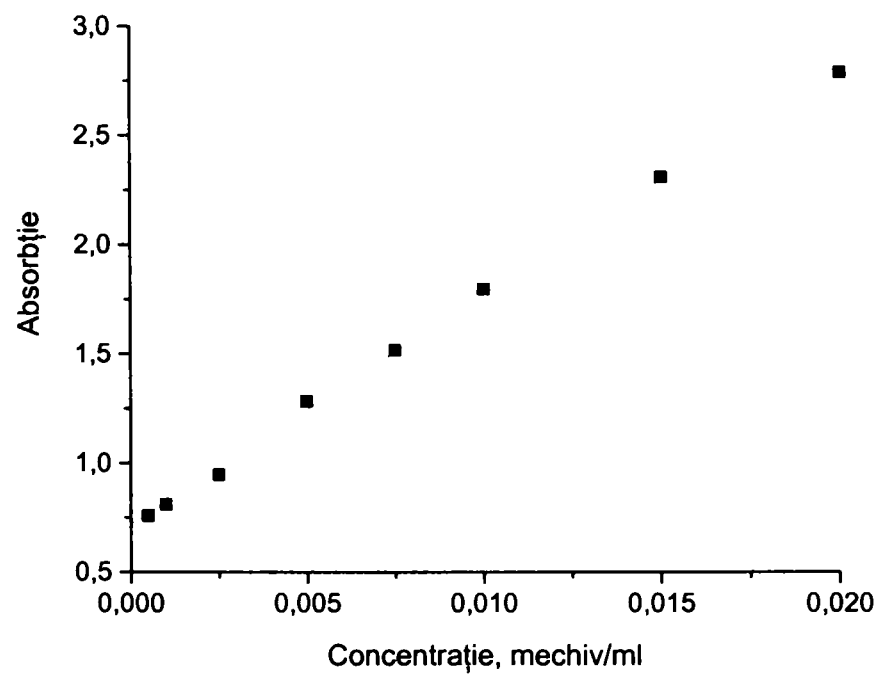


Fig. 23. Curba de calibrare pentru debit de 3,6 ml/min

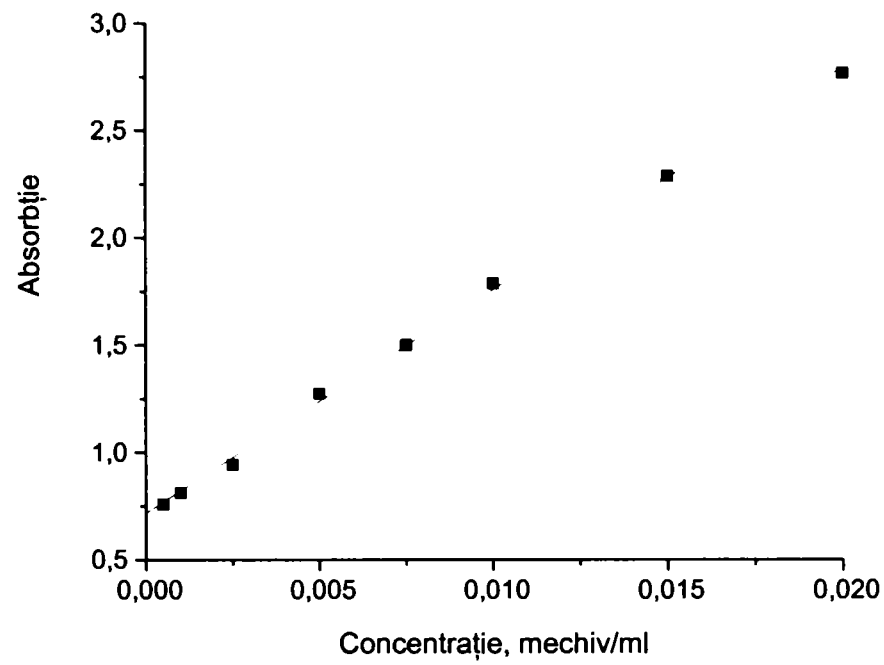


Fig. 24. Curba de calibrare pentru debit de 6,6 ml/min

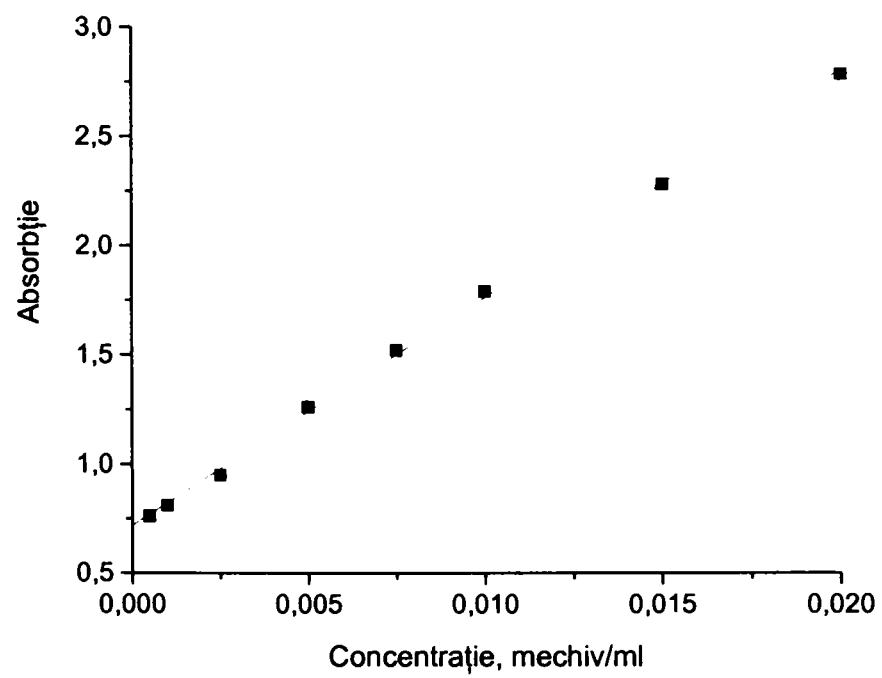


Fig. 25. Curba de calibrare pentru debit de 14 ml/min

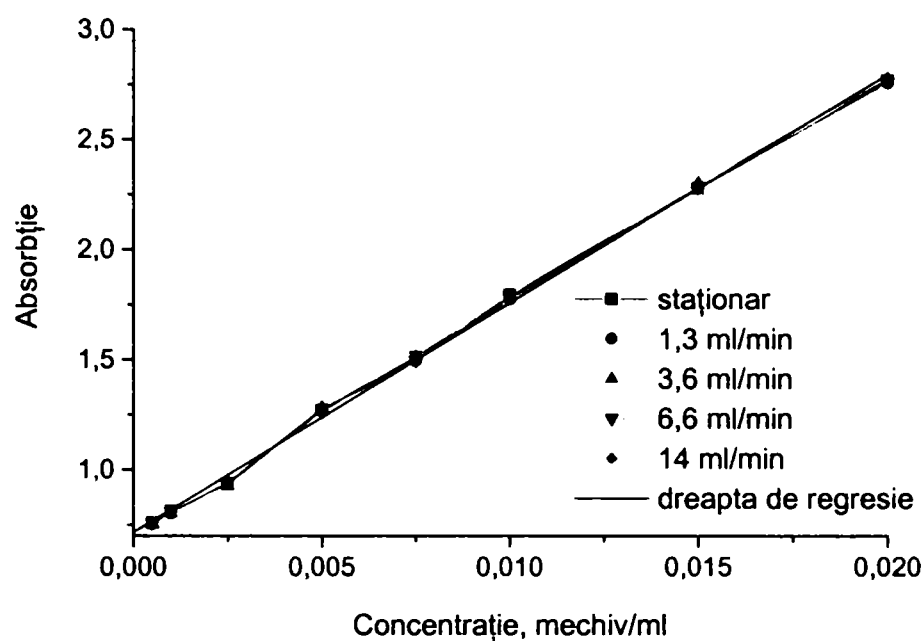


Fig. 26. Compararea curbelor de calibrare

Se constată totodată că dreptele de regresie sunt practic suprapuse (fig. 26), coeficienții dreptelor de regresie (tabelul 16) diferind cu mai puțin de 0,7 %.

Tabelul. 16. Coeficienții dreptelor de calibrare $A = a_0 + a_1 \cdot C_{I_2}$

Debit soluție de iod	a_0	a_1	Coeficient de corelație
Staționar	0,709308	104,839506	0,999304
1,3 ml/min	0,703441	104,459381	0,999435
3,6 ml/min	0,709888	105,568564	0,999301
6,6 ml/min	0,710447	104,480721	0,999422
14 ml/min	0,713447	104,50471	0,999595

Ținând seama de diferențele mici existente între valorile coeficienților dreptelor de corelare a absorbției (A) cu concentrația soluției de iod (C_{I_2}) la diferite debite, se poate accepta utilizarea unei curbe de calibrare unice (ecuația 4.10), ai cărei coeficienți sunt media aritmetică a coeficienților din tabelul 16 :

$$A = 0,709306 + 104,753344 \cdot C_{I_2} \quad (5.10)$$

Conform indicațiilor de literatură [85], la debite mari de gaz pot apărea antrenări ale iodului din soluție. Așa cum rezultă din tabelul 17, barbotarea de aer în coloana de absorbție

nu modifică semnificativ valorile absorbției dacă debitele de lichid sunt între 3,6 și 6,6 ml/min, iar cele de gaz sub 100 ml/min.

Tabelul 17. Absorbția soluției de iod 0,02 N după contactarea cu aer

Debitul de aer, ml/min	Debitul de soluție de iod			
	1,3 ml/min	3,6 ml/min	6,6 ml/min	14 ml/min
26,67	2,7560	2,7650	2,7650	2,7754
33,33	2,7637	2,7656	2,7656	2,7751
66,67	2,7762	2,7787	2,7787	2,7701
100,00	2,7772	2,7879	2,7879	2,7761
133,33	2,7758	2,7814	2,7814	2,8028

Pentru fiecare pereche de valori debit de gaz-debit de soluție s-au efectuat seturi de câte 10 citiri, intervalul de timp între acestea fiind astfel calculat (ecuația 4. 11) încât prin celulă să treacă un volum de lichid egal cu dublul volumului liber al acesteia:

$$\tau_1 = \frac{2 v_1}{q_L} \cdot 60, \text{ s} \quad (5.11)$$

în care: v_1 - volumul liber al celulei, 0,8 ml;
 q_L - debitul de soluție de iod alimentat în coloana de analiză, ml/min.

Modificarea condițiilor de analiză impune asigurarea unui interval de timp suficient ca în coloană să se instaleze regimul staționar. S-a constatat că acest interval este de 2 ori mai mare decât timpul în care se alimentează un volum de soluție egal cu volumul liber al coloanei. Acest timp se calculează cu relația:

$$\tau_2 = \frac{2 v_2}{q_L} \cdot 60, \text{ s} \quad (5.12)$$

în care: v_2 - volumul liber al coloanei de analiză, 17 ml.

Valorile medii ale absorbției au fost calculate prin metodologia prezentată mai sus.

Dacă în coloana analizorului se alimentează o soluție de concentrație cunoscută de iod, concentrația SO_2 în gazul analizat se calculează pe baza absorbției și a debitelor de soluție de iod respectiv gaz cu relația :

$$[SO_2] = \frac{A_0 - A}{104,753344} \cdot \frac{q_L}{q_G}, \quad \text{mechiv/ml} \quad (5.13)$$

în care : A_0 - absorbția soluției inițiale de iod;
 A - absorbția soluției de iod după reacția cu SO_2 ;

q_G - debitul de gaz alimentat în coloana de analiză, ml/min.

Pentru verificarea metodei s-a determinat concentrația SO₂ în amestecuri sintetice cu aerul, rezultatele fiind prezentate în tabelul 18.

Tabelul 18. Determinarea concentrației SO₂ în amestecuri sintetice

Concentrație SO ₂		Debit sol.I ₂ ml/min	Debit gaz ml/min	Absorbția		SO ₂ calculat mechiv/ml
% volum	mechiv/ml			A ₀	A	
1,6667	0,0014881	4,8	33,33	2,7843	1,7019	0,00148819
0,8333	0,0007440				2,2457	0,00074391
0,6250	0,0005580				2,3795	0,00055892

REZULTATE EXPERIMENTALE

6.1. Absorbția dioxidului de carbon

Stabilirea condițiilor experimentale pentru studiul absorbției dioxidului de carbon în soluții de monoetanolamină s-a făcut pe baza următoarelor considerații:

- se supun tratării volume mari de gaze care conțin de obicei cel mult 15% vol., respectiv, în cele mai defavorabile condiții, 20% vol. CO₂, iar aceste gaze sunt la presiuni care depășesc cu puțin presiunea atmosferică;
- debitele molare de absorbant utilizate în numeroasele studii referitoare la purificarea gazelor de ardere sunt de 3-10 ori mai mari decât necesarul stoichiometric corespunzător debitului molar de component absorbit, respectiv ținând seama că pentru fiecare mol CO₂ sunt necesari 2 moli de amină, raportul molar amină/ CO₂ variază între 6 și 20;
- conform datelor de literatură [27, 81], concentrația soluțiilor de monoetanolamină nu poate depăși 2,5 moli/l din motive de coroziune;
- folosirea unor cantități mari de soluții impune costuri ridicate ale regenerării acestora.

Umpluturile structurate asigură un contact eficient între faze pentru debite de stropire extrem de diferite [114]: de la debite mici, la care curgerea lichidului este peliculară, până la debite mari în care lichidul este faza continuă și gazul este dispersat, umplutura generând bule de gaz de diametre mici și cu o dispersie îngustă a mărimii bulelor de gaz. Pe de altă parte, căderile de presiune în stratul de umplură, mult mai mici decât în cazul altor tipuri de umpluturi, cresc moderat cu creșterea debitului de stropire (la alimentare constantă cu gaz).

Ca urmare, s-a optat pentru folosirea unor debite de stropire mici cu soluții de monoetanolamină la limita superioară de concentrație. Această alegere a avut în vedere și

faptul că, în condițiile aplicării industriale, gazul de tratat se saturează cu vapori de apă la eliminarea SO₂ -lui și, ca urmare, antrenarea de apă din soluția de monoetanolamină este minimizată.

Debitele maxime de alimentare cu gaz de tratat au fost corelate cu cel minim de lichid, astfel încât raportul debitelor molar de componente să fie cel puțin egal cu valoarea minimă menționată în literatură.

În studii s-au utilizat amestecuri sintetice de dioxid de carbon și azot, la care s-au adăugat mici cantități de heliu (standard intern pentru cromatografia de gaz). Amestecurile au fost preparate prin introducerea componentelor într-o butelie, prevăzută cu un manometru de precizie, în următoarea ordine: He, CO₂, N₂. Compozițiile amestecurilor au fost calculate pe baza legii gazelor ideale și au fost verificate prin analiză gaz-cromatografică, rezultatele fiind prezentate în tabelul 19.

Tabelul 19. Compoziția amestecurilor gazoase

Nr. crt.	Concentrația, % molare		
	He	CO ₂	N ₂
1	2,00	20,21	77,79
2	2,00	15,05	82,95
3	2,00	11	87

Având în vedere dimensiunile instalației, pentru fiecare combinație a parametrilor de lucru s-au prelevat câte 3-4 probe, pentru fiecare dintre acestea efectuându-se cel puțin două analize cromatografice. Rezultatele analizelor au fost tratate statistic conform metodei descrise în paragraful 5.2.2.2.4 eliminându-se valorile litigioase. Media corespunzătoare fiecărui punct a fost înscrisă în tabelul 20 care sintetizează rezultatele experimentale.

Pe baza acestor date s-au estimat, prin analiza de regresie, profilurile de variație a concentrației în înălțimea coloanei care sunt prezentate în figurile 27-44.

Trebuie menționat că, în absența punctelor experimentale, variația concentrației CO₂ în jumătatea inferioară a coloanei are un caracter pur orientativ întrucât această parte a coloanei nu dispune constructiv de puncte de prelevare a probelor.

În fig. 30, 31, 35, 36, 40, 41 și 42 s-a optat pentru unirea punctelor măsurate prin drepte

În unele dintre figurile de mai jos s-au folosit următoarele mărimi:

- debit de stropire : debitul lichid în l/h care revine unității de suprafață a umpluturii;
- debit specific de gaz : debitul de gaz (l/h) raportat la aria totală a umpluturii structurate.

Tabelul 20. Rezultate experimentale

Debit de lichid, l/h	Debit de gaz, l/h	Înălțimea activă a umpluturii, m	CO ₂ (% vol.) pentru o concentrație inițială:		
			11%	15,05%	20,21 %
21,5	1000	1,5	4,86	5,38	6,92
		1,9	3,82	4,23	5,43
		2,3	2,01	2,26	2,86
		2,7	0,96	1,17	1,37
		3,1	0,70	0,79	1,01
	400	1,5	1,95	2,17	2,77
		1,9	1,41	1,28	2,10
		2,3	0,94	1,05	1,38
		2,7	0,60	0,67	0,85
		3,1	0,30	0,33	0,43
	200	1,5	1,38	1,49	1,96
		1,9	1,14	1,23	1,62
		2,3	0,65	0,70	0,92
		2,7	0,30	0,34	0,53
		3,1	0,15	0,17	0,21

Tabelul 21. Rezultate experimentale

Debit de lichid, l/h	Debit de gaz, l/h	Înălțimea activă a umpluturii, m	CO ₂ (% vol.) pentru o concentrație inițială:		
			11%	15,05%	20,21 %
35	1000	1,5	4,13	4,94	6,22
		1,9	3,11	3,56	4,89
		2,3	1,99	2,21	2,60
		2,7	0,95	1,14	1,33
		3,1	0,65	0,72	0,99
	400	1,5	1,89	2,01	2,62
		1,9	1,39	1,29	2,06
		2,3	0,90	1,00	1,36
		2,7	0,55	0,64	0,83
		3,1	0,28	0,31	0,42
	200	1,5	1,35	1,44	1,90
		1,9	1,08	1,13	1,56
		2,3	0,64	0,69	0,87
		2,7	0,27	0,36	0,40
		3,1	0,14	0,18	0,22

Tabelul 22. Rezultate experimentale

Debit de lichid, l/h	Debit de gaz, l/h	Înălțimea activă a umpluturii, m	CO ₂ (% vol.) pentru o concentrație inițială:		
			11%	15,05%	20,21 %
50	1000	1,5	3,71	3,90	5,78
		1,9	2,52	2,91	4,25
		2,3	1,89	2,21	2,41
		2,7	0,87	1,07	1,21
		3,1	0,43	0,70	0,91

Tabelul 22. Rezultate experimentale - continuare

Debit de lichid, l/h	Debit de gaz, l/h	Înălțimea activă a umpluturii, m	CO ₂ (% vol.) pentru o concentrație inițială:		
			11%	15,05%	20,21 %
	400	1,5	1,81	1,92	2,42
		1,9	1,27	1,22	2,00
		2,3	0,89	0,97	1,31
		2,7	0,53	0,61	0,80
		3,1	0,26	0,29	0,39
	200	1,5	1,30	1,38	1,88
		1,9	1,07	1,10	1,54
		2,3	0,63	0,70	0,89
		2,7	0,27	0,36	0,39
		3,1	0,13	0,17	0,20

Din figurile 27 – 29 se constată o scădere a concentrației dioxidului de carbon cu creșterea înălțimii active a umpluturii; scăderea este accentuată în prima parte a coloanei, diferențele măsurate, la debit de stropire constant, reducându-se în jumătatea superioară a coloanei. Aceste observații sunt valabile pentru toate debitele specifice de gaz.

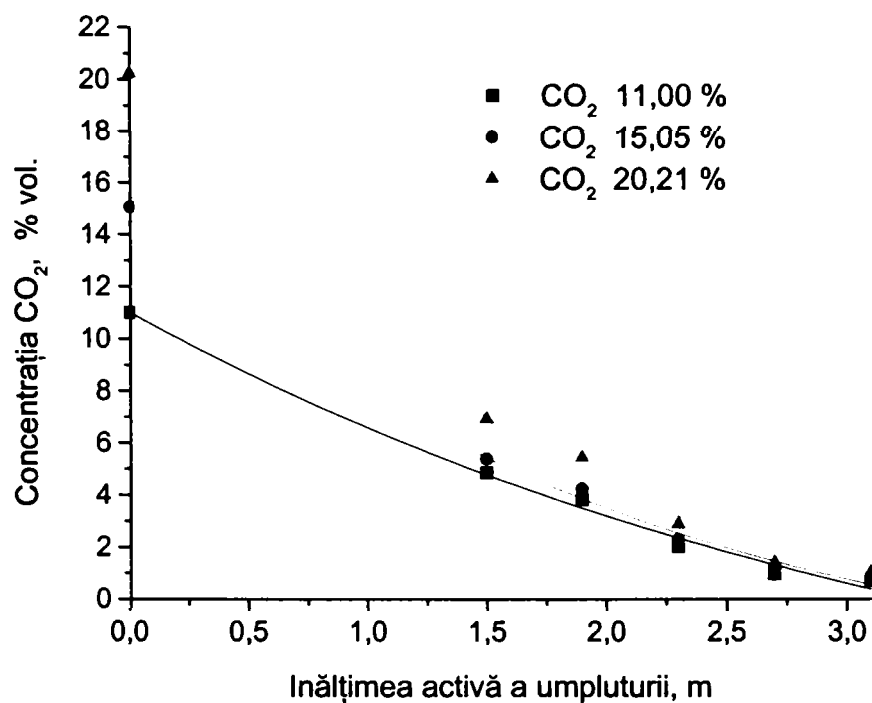


Fig.27. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 4,08 l/m²·h și debit specific de gaz 189,79 l/m²·h

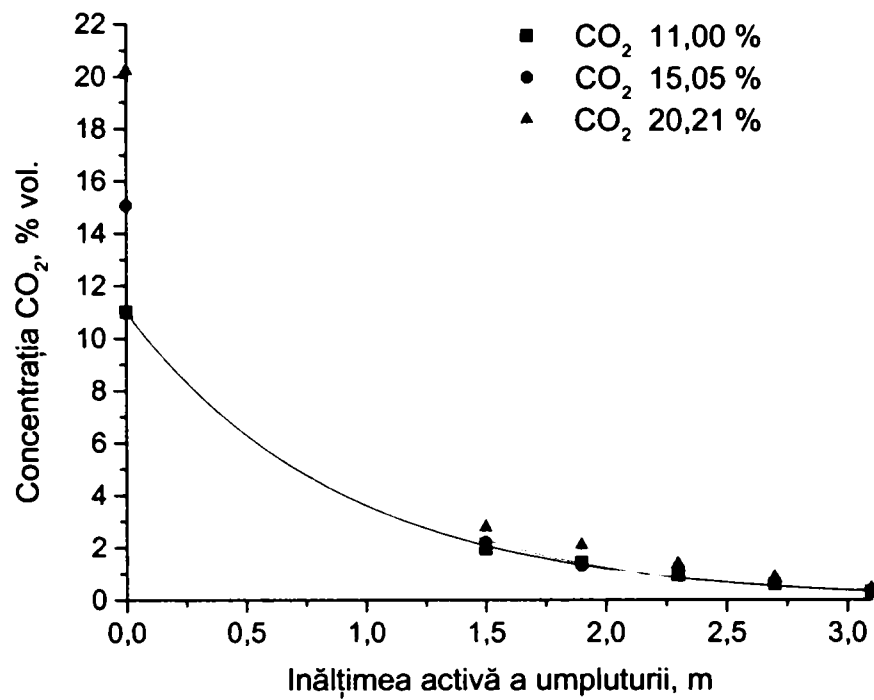


Fig.28. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii, pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 4,08 l/m²·h și debit specific de gaz 75,91 l/m²·h

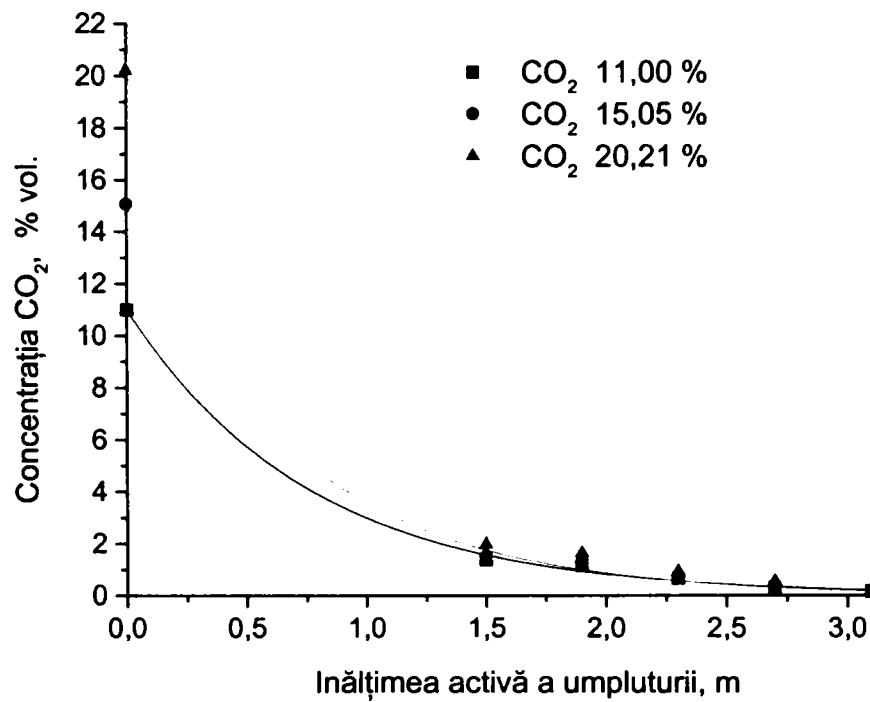


Fig.29. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 4,08 l/m²·h și debit specific de gaz 37,96 l/m²·h

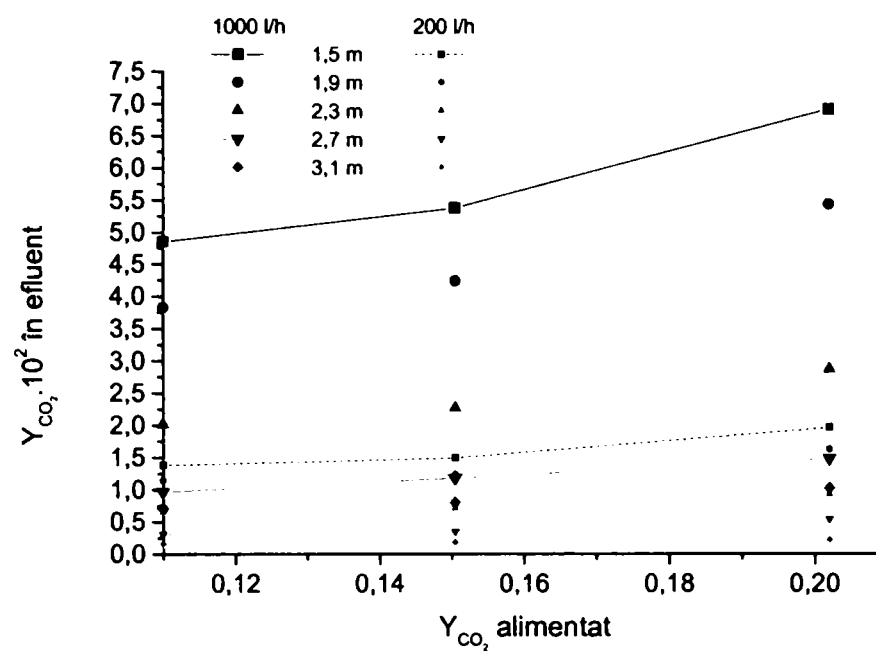


Fig.30. Dependenta concentrației finale a CO_2 de concentrația inițială, la debit de stropire $4,08 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$, la diferite înălțimi active ale umpluturii și debite de gaz

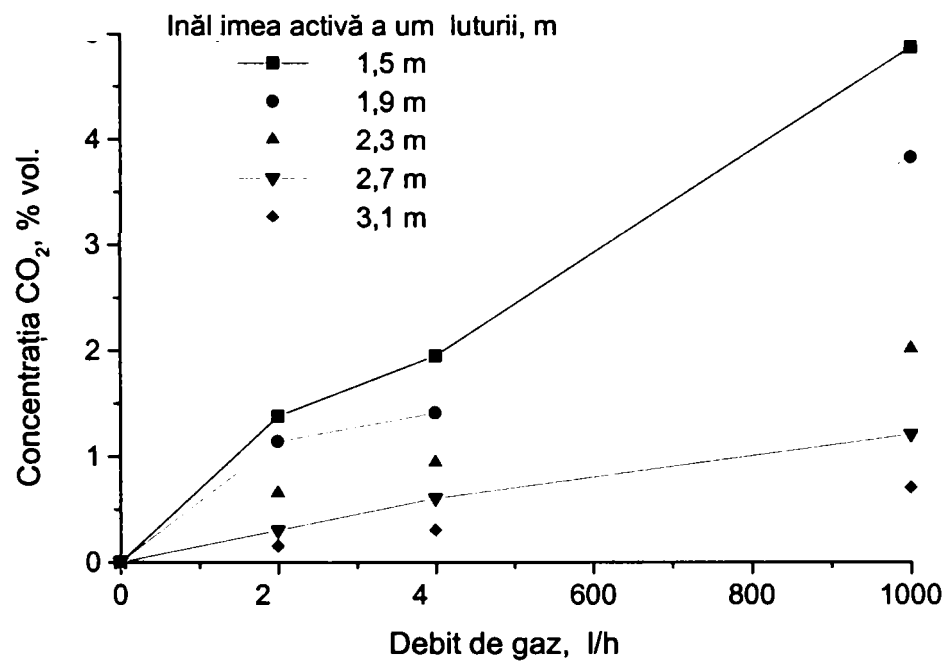


Fig.31. Dependenta concentrației CO_2 de debitul de alimentare cu gaz de purificat la diferite înălțimi active ale umpluturii, debit de stropire $4,08 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ și concentrația inițială a CO_2 11%

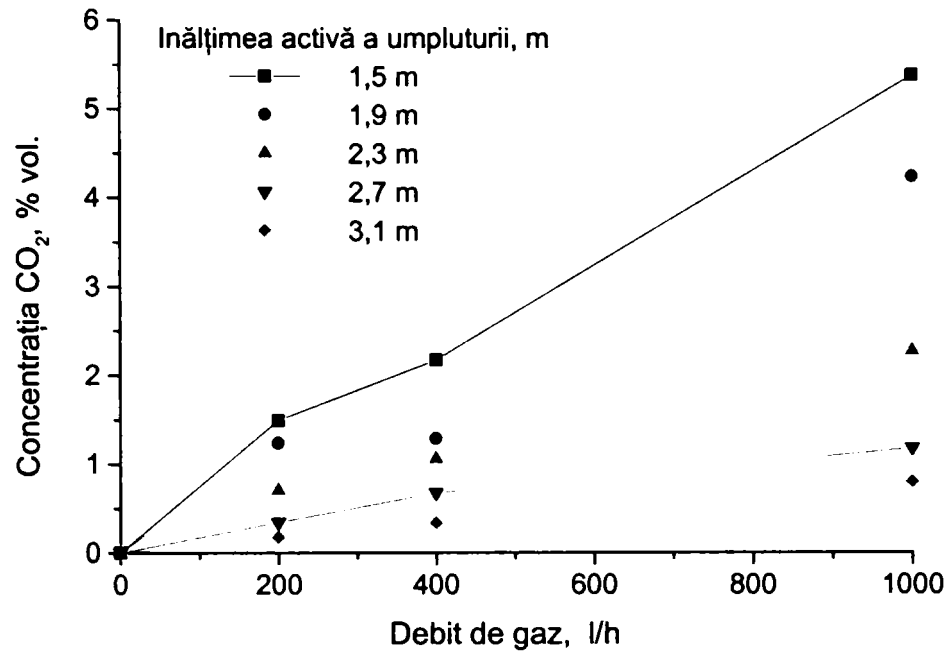


Fig.32. Dependența concentrației CO₂ de debitul de alimentare cu gaz de purificat la diferite înălțimi active ale umpluturii, debit de stropire 4,08 l/m²·h; concentrația inițială a CO₂ 15,05 %

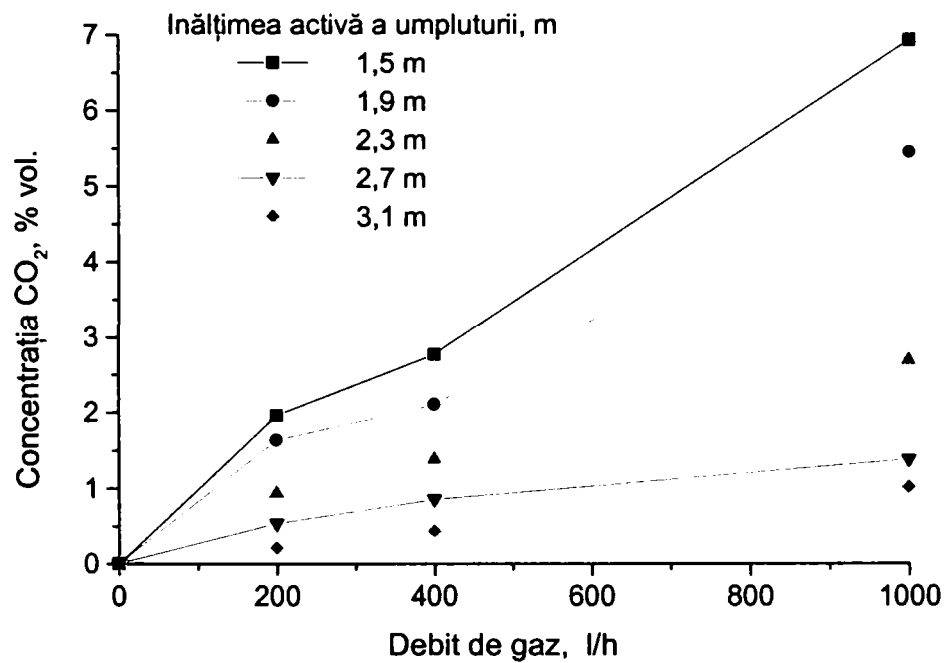


Fig.33. Dependența concentrației CO₂ de debitul de alimentare cu gaz de purificat la diferite înălțimi active ale umpluturii, debit de stropire 4,08 l/m²·h și concentrația inițială a CO₂ 20,21 %

Concentrația inițială a gazului care se purifică este de asemenea determinantă pentru calitatea gazului purificat. Din figura 30, se poate constata că, la debit de stropire constant, diferențele între fracțiile molare ale CO₂ în gazul purificat se reduc odată cu creșterea lungimii active a umpluturii și cu scăderea debitului de gaz, respectiv cresc cu creșterea concentrației inițiale a CO₂ în gazul alimentat.

Figurile 31 - 33 sintetizează influența creșterii debitului gazului alimentat asupra concentrației CO₂ în gazul purificat.

Cercetările au urmărit stabilirea condițiilor optime pentru realizarea unui grad de absorbție maxim. Rezultatele experimentale privind dependența gradului de absorbție a CO₂ de parametrii procesului (debit de gaz, înălțime activă a umpluturii, concentrația CO₂, debit de stropire și debit specific de gaz) sunt redată în tabelul 23. Se observă că gradul de absorbție în prima jumătate a coloanei este considerabil mai mare la debite mici și medii de gaz, în timp ce la debitul maxim se rețin fracțiuni mai mici (55 - 65%) din CO₂ alimentat.

Tabelul 23. Dependența gradului de absorbție de debitul de gaz, înălțimea activă a umpluturii, concentrația CO₂ în alimentat la debit de stropire 4,08 l/m²h

Concentrație CO ₂ în alimentat, %	Debit, l/h	Grad de absorbție (%) la înălțimea activă a umpluturii de:				
		1,5 m	1,9 m	2,3 m	2,7 m	3,1 m
11	200	87,45	89,64	94,09	97,27	98,64
	400	82,27	87,18	91,45	94,55	97,27
	1000	55,82	65,27	81,73	89,09	93,64
15,05	200	90,10	91,83	95,35	97,74	98,87
	400	85,58	91,50	93,02	95,55	97,81
	1000	64,25	71,89	84,98	92,23	94,75
20,21	200	90,30	91,98	95,45	97,38	98,96
	400	86,29	89,61	93,17	95,79	97,87
	1000	65,76	73,13	85,85	93,22	95,00

Creșterea gradului de absorbție se poate explica prin creșterea gradientului de concentrație în faza gazoasă, și deci o creștere a vitezei transferului de masă din gaz în lichid.

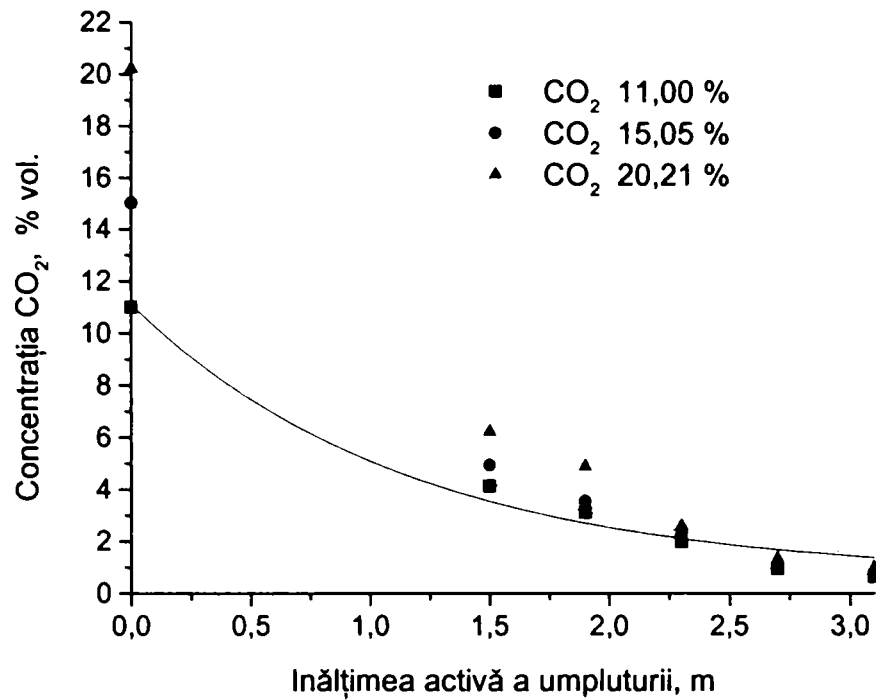


Fig.34. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 6,64 l/m²·h și debit specific de gaz 189,79 l/m²·h

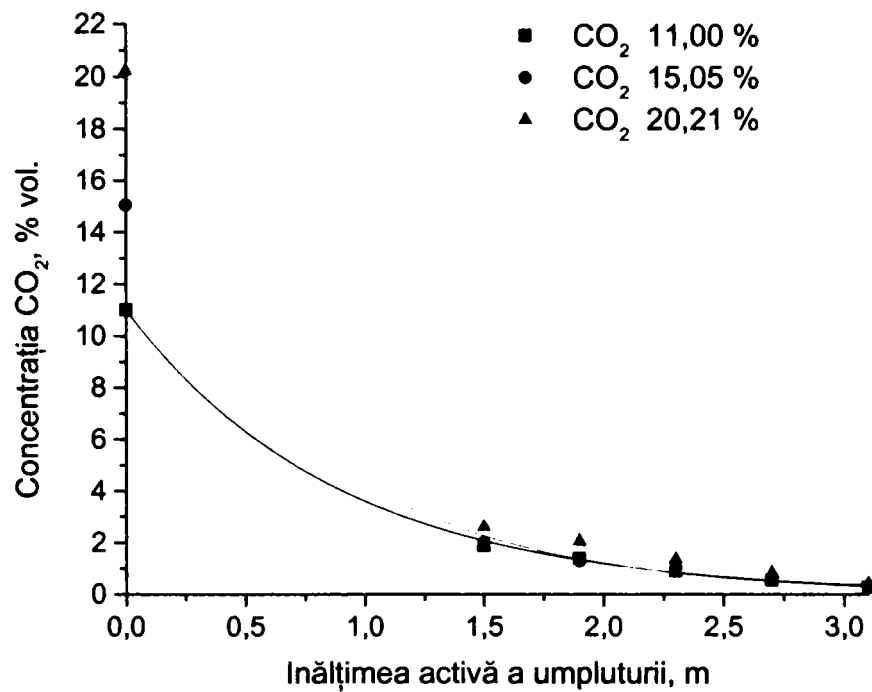


Fig.35. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 6,64 l/m²·h și debit specific de gaz 75,91 l/m²·h

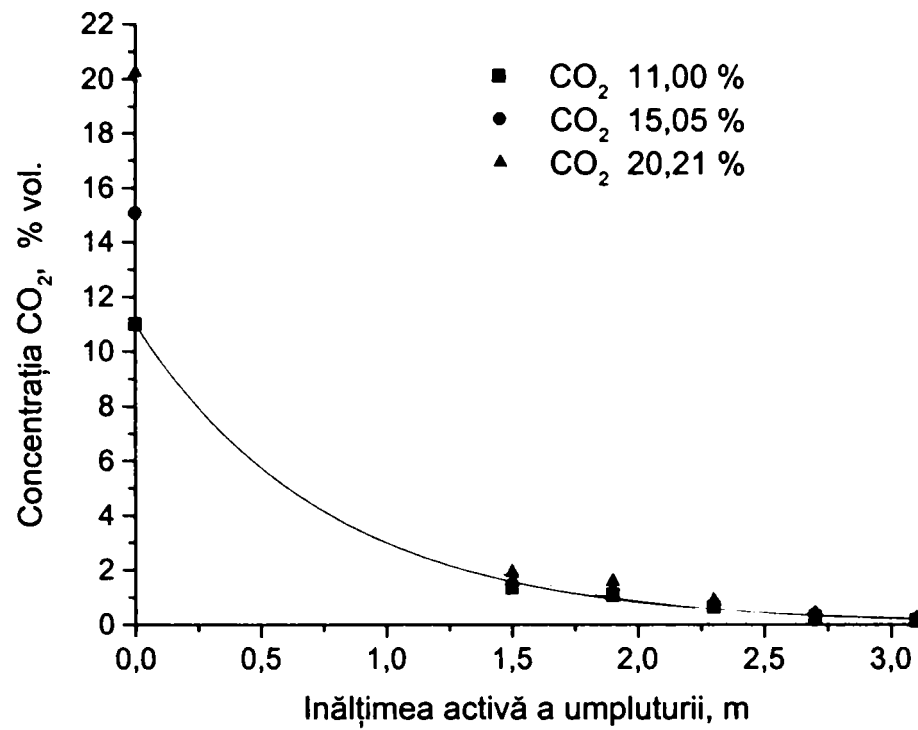


Fig.36. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 6,64 l/m²·h și debit specific de gaz 37,96 l/m²·h

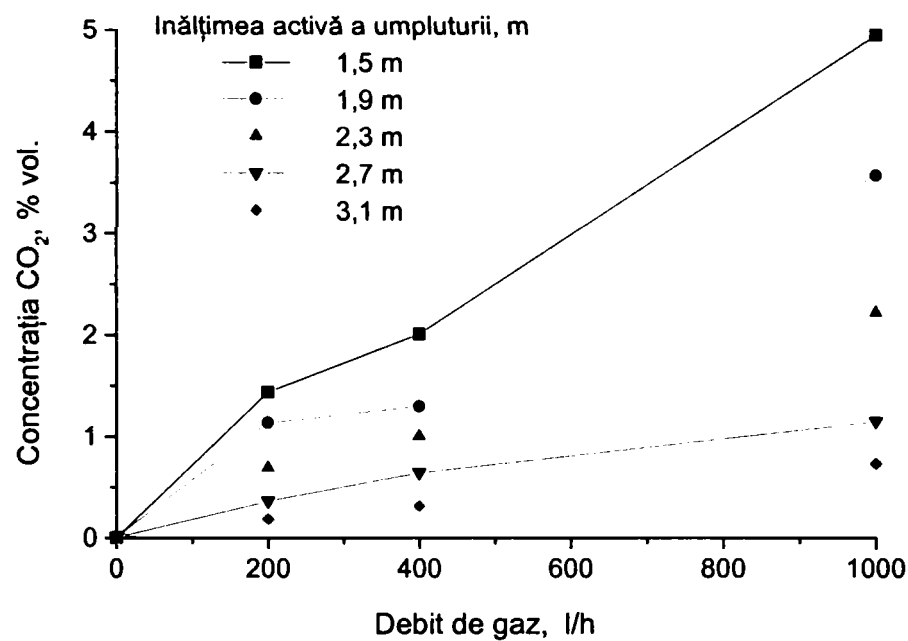


Fig.37. Dependența concentrației CO₂ de debitul de alimentare cu gaz de purificat la diferite înălțimi active ale umpluturii; debit de stropire 6,64 l/m²·h; concentrația inițială a CO₂ 15,05 %

Constatări similare se pot face și pentru debite de stropire mai mari (figurile 34-37 pentru un debit de stropire de $6,64 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ și figurile 38-42 pentru un debit de stropire de $9,49 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$).

Tabelul 24. Dependența gradului de absorbție de debitul de gaz, înălțimea activă a umpluturii, concentrația CO_2 în alimentat la debit de stropire $6,64 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$

Concentrație CO_2 în alimentat, %	Debit, l/h	Grad de absorbție (%) la înălțimea activă a umpluturii de:				
		1,5 m	1,9 m	2,3 m	2,7 m	3,1 m
11	200	87,73	90,18	94,18	97,55	98,73
	400	82,82	87,36	91,82	95,00	97,45
	1000	62,45	71,73	81,91	91,36	94,09
15,05	200	90,43	92,49	95,42	97,61	98,80
	400	86,64	91,43	93,36	95,75	97,94
	1000	67,18	76,35	85,32	92,43	95,22
20,21	200	90,60	92,28	95,70	98,02	98,91
	400	87,04	89,81	93,27	95,89	97,92
	1000	69,22	75,80	87,14	93,42	95,10

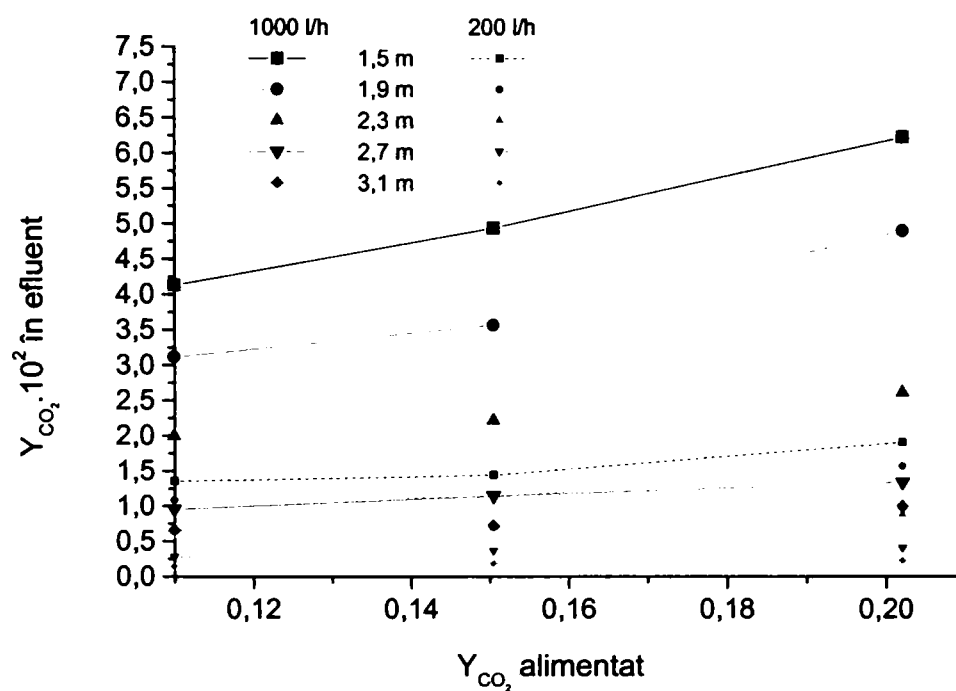


Fig.38. Dependenta concentrației finale a CO_2 de concentrația inițială, la debit de stropire $6,64 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$, la diferite lungimi active ale umpluturii și debite de gaz

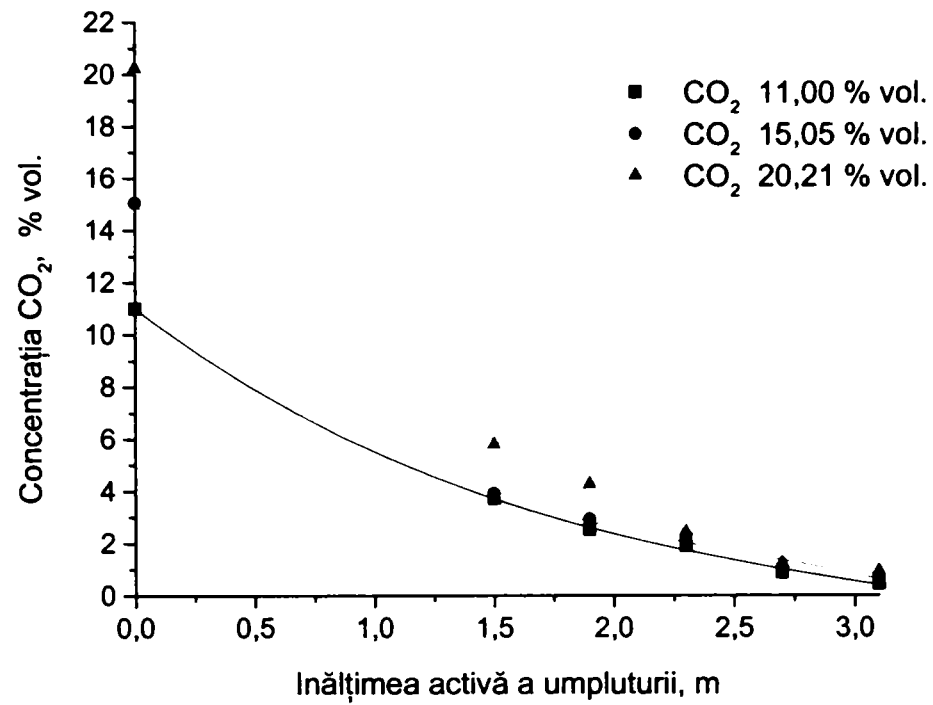


Fig.39. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 9,49 l/m²·h și debit specific de gaz 189,79 l/m²·h

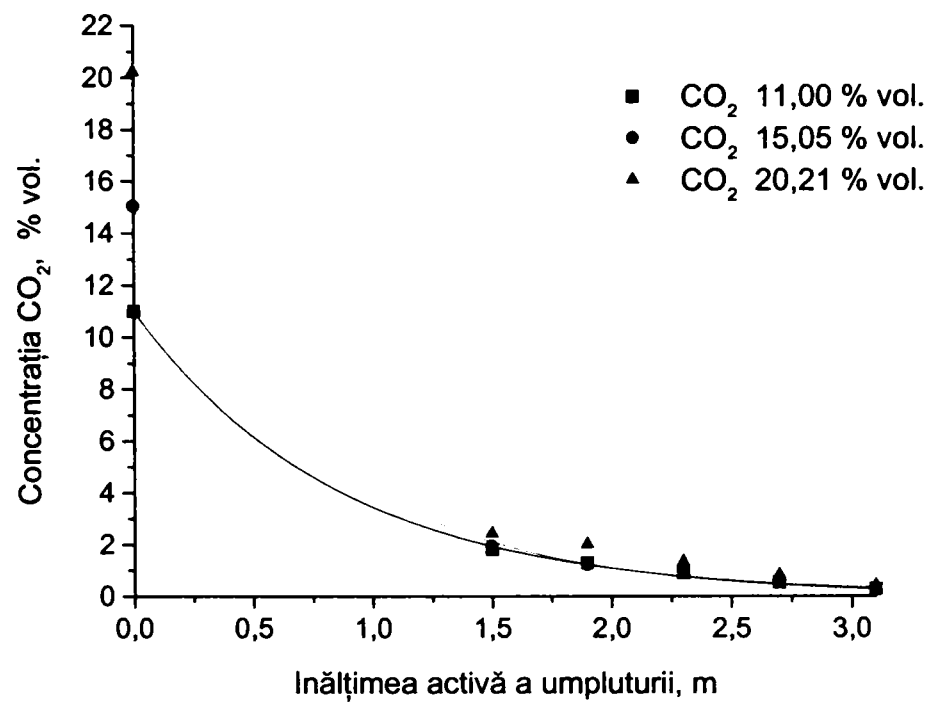


Fig.40. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 9,49 l/m²·h și debit specific de gaz 75,91 l/m²·h

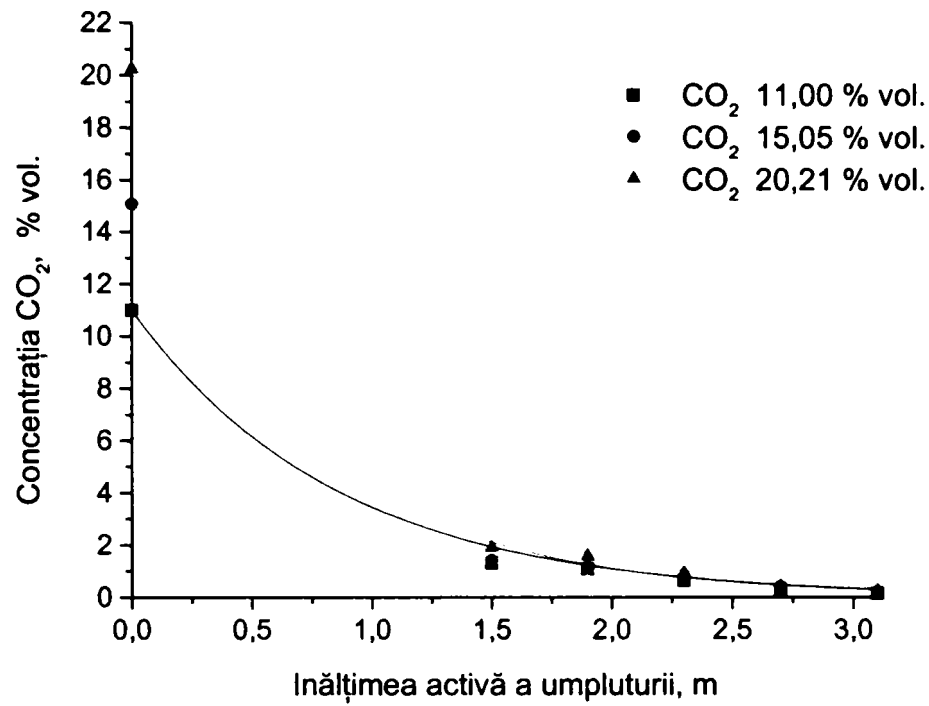


Fig.41. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii pentru diferite concentrații de CO₂ în gaz, la debit de stropire 9,49 l/m²·h și debit specific de gaz 37,36 l/m²·h

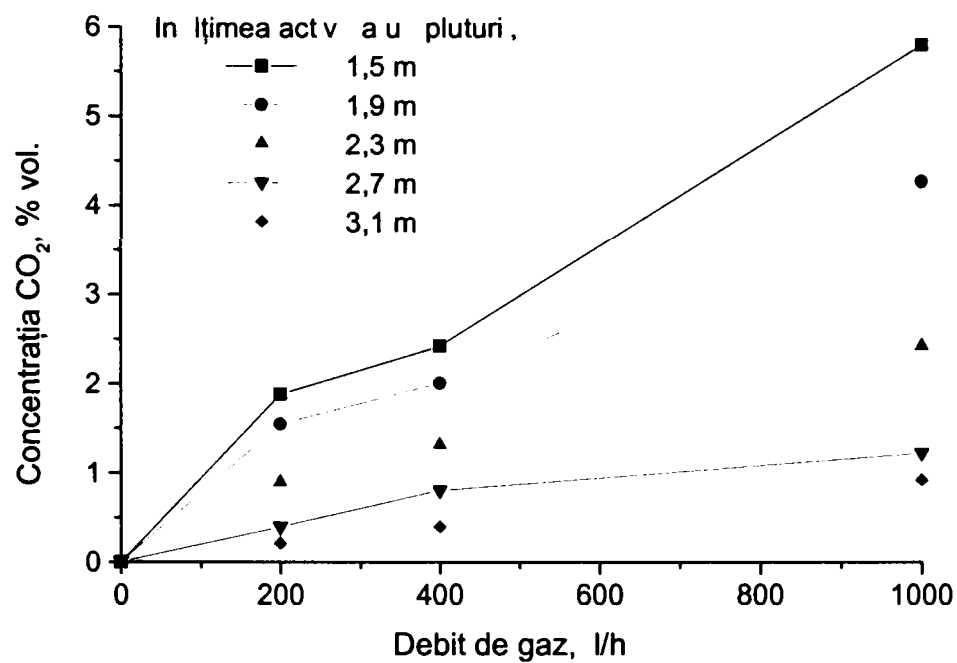


Fig.42. Dependența concentrației CO₂ de debitul de alimentare cu gaz de purificat la diferite înălțimi active ale umpluturii, debit de stropire 9,49 l/m²·h și concentrația inițială a CO₂ 20,21%

Tabelul 25. Dependența gradului de absorbție de debitul de gaz, înălțimea activă a umpluturii, concentrația CO₂ în alimentat și debitul de stropire 9,49 l/m²h

Concentrație CO ₂ în alimentat, %	Debit, l/h	Grad de absorbție (%) la înălțimea activă a umpluturii de:				
		1,5 m	1,9 m	2,3 m	2,7 m	3,1 m
11	200	88,18	90,27	94,27	97,55	98,82
	400	83,55	88,45	91,91	95,18	97,64
	1000	66,27	77,09	82,82	92,09	96,09
15,05	200	90,83	92,69	95,35	97,61	98,87
	400	87,24	91,89	93,55	95,95	98,07
	1000	74,09	80,66	85,32	92,89	95,35
20,21	200	90,70	92,38	95,60	98,07	99,01
	400	88,03	90,10	93,52	96,04	98,07
	1000	71,40	78,97	88,08	94,01	95,50

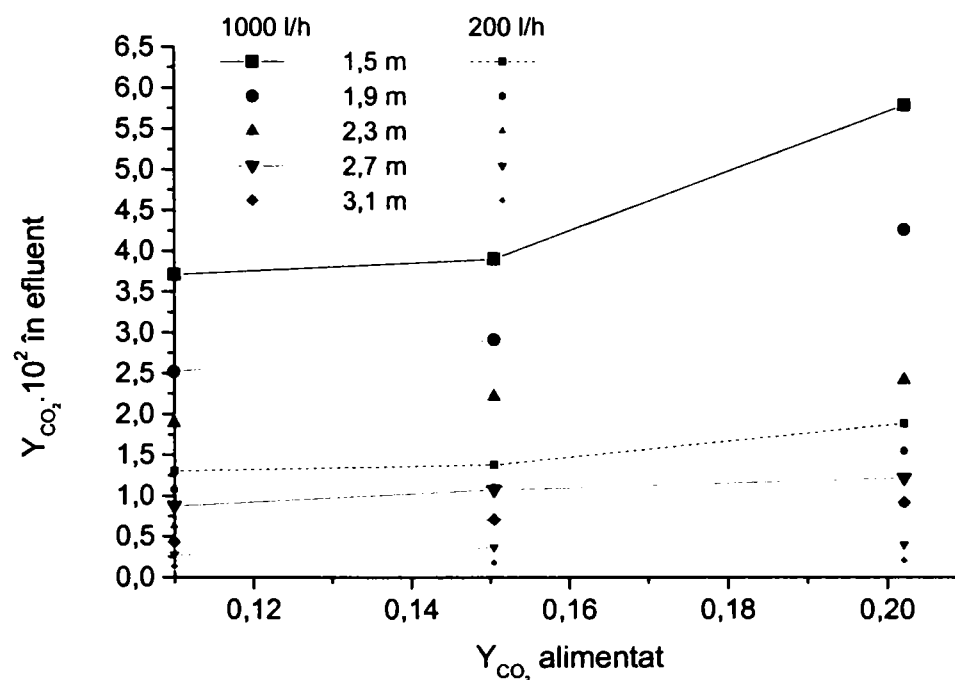


Fig.43. Dependența concentrației finale a CO₂ de concentrația inițială, la debit de stropire de 9,49 l/m²·h, la diferite lungimi active ale umpluturii și debite de gaz

Se poate afirma că scăderile importante de concentrație apar în zona inferioară a coloanei, creșterea excesului de amină influențând în mai mică măsură absorbția în partea finală a coloanei, așa cum rezultă și din figura 44.

Datele experimentale arată că echiparea coloanelor de absorbție cu elemente statice de amestecare permite reducerea concentrației dioxidului de carbon din gaze similare gazelor de ardere la valori acceptabile pentru eliminarea acestora în atmosferă. Condițiile de operare folosite arată că este posibilă folosirea unor debite de stropire reduse, ceea ce oferă avantaje economice deosebite procedului prin reducerea corespunzătoare a consumului de energie, atât la absorbție, cât mai ales la desorbție unde ar fi posibile folosirea unor cantități mult mai mici de abur.

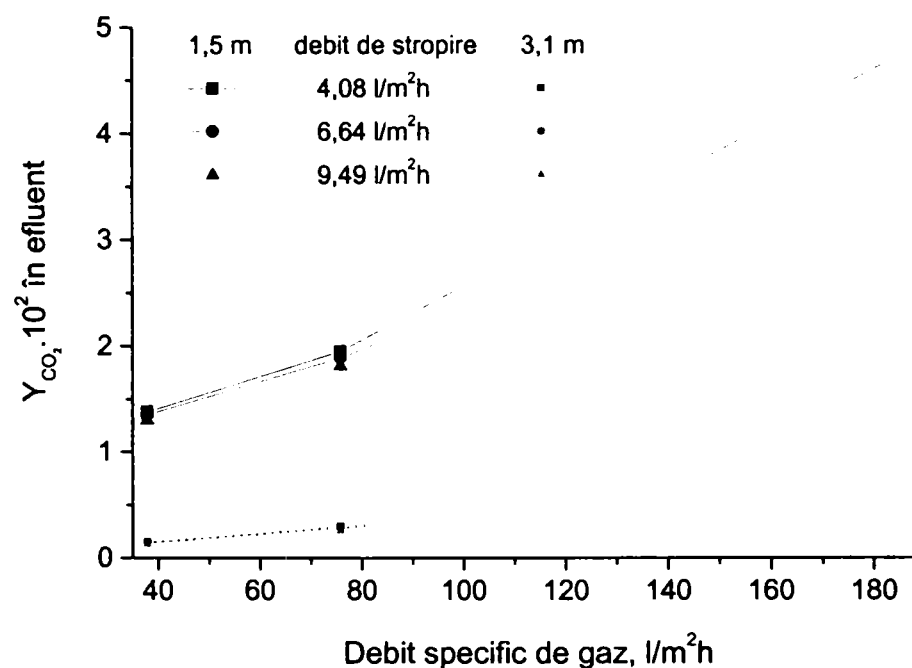


Fig.44. Dependența concentrației finale a CO₂ de debitul specific de gaz, la diferite înălțimi active ale umpluturii și debite de stropire

6.2. Absorbția dioxidului de sulf

Absorbția dioxidului de sulf a fost realizată în instalația și cu modul de lucru prezentate în capitolul 5, folosind suspensii de Ca(OH)₂ de concentrație 5g/l (0,0676 mol/l). Pentru aceste suspensii s-a determinat concentrația ionilor de calciu în lichidul limpede prin metoda următoare:

La soluția ce conține cel mult $50 \text{ mg Ca}^{2+} / 100 \text{ ml}$ se adaugă 10 ml de soluție $\text{NaOH } 1 \text{ N}$ până la $\text{pH } 12-13$. Se adaugă indicator murexid și se titrează rapid cu soluție de complexon III $0,05 \text{ m}$ până ce culoarea soluției virează de la roșu la violet [83, 109, 110]. $1 \text{ ml } 0,05 \text{ m}$ complexon III = $2,004 \text{ mg Ca}$.

Media valorilor experimentale a fost de $0,8817 \text{ g/l}$, valoare în perfectă concordanță cu solubilitatea Ca(OH)_2 în apă la temperatură ambiantă [113].

Deoarece coloana utilizată a fost de mici dimensiuni, pentru a determina profilul de variație a concentrației SO_2 în coloană s-a procedat în modul următor: într-o butelie s-a introdus o cantitate măsurată de dioxid de sulf, după care s-a introdus aer astfel încât concentrația SO_2 să fie cea dorită, iar aceasta a fost verificată prin metoda descrisă în capitolul anterior. Gazul a fost alimentat în coloana de absorbție în contracurent cu suspensia de Ca(OH)_2 și s-a determinat concentrația dioxidului de sulf la ieșirea din coloană, pentru diferite debite de gaz și de suspensie. Prin adaus controlat de aer, s-a redus apoi concentrația SO_2 în gazul alimentat, la o valoare cât mai apropiată de cea găsită experimental după prima etapă de absorbție și s-a realizat o a doua etapă de absorbție. Procedura s-a repetat până la atingerea limitei de detecție a metodei de analiză.

Rezultatele prezentate în tabelul 26 sunt media a 3-4 experimente

Curbele de variație corespunzătoare diverselor debite de gaz la debit de stropire constant sunt prezentate în fig. 45-47.

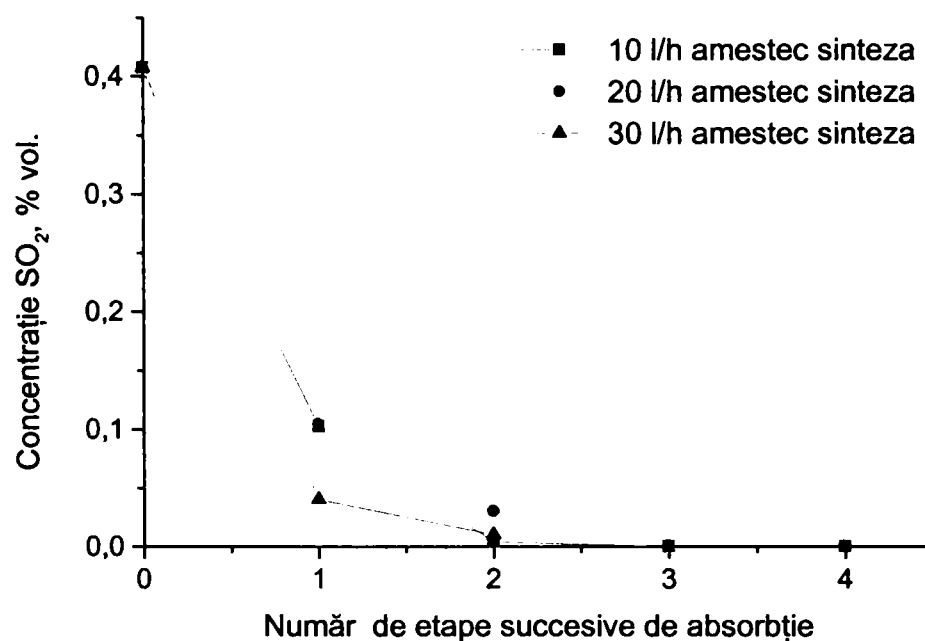


Fig.45. Dependența concentrației SO_2 de etapele consecutive de absorbție la diferite debite de gaz, la debit de lichid $0,860 \text{ l/h}$, concentrația inițială a SO_2 $0,4075 \%$

Tabelul 26. Rezultate experimentale

Absorbția SO ₂		Analiza gazului			Concentrația SO ₂ , %			
Debit de gaz, l/h	Debit de lichid, l/h	Debit de gaz, ml/min	Debit de lichid, ml/min	Absorbția				
Inițial		15,12	4,2	1,2277	0,407545			
10	0,860	15,12	4,2	1,2277	0,407545			
				2,3781	0,102489			
				2,7498	0,003925			
				2,7619	0,000716			
				2,7629	0,000451			
20				1,2277	0,407545			
				2,2360	0,140171			
				2,6512	0,030071			
30				2,7625	0,000557			
				1,2277	0,407545			
				2,6133	0,040121			
10				3,504	17,64	4,9	2,7260	0,010236
							1,2271	0,407545
							2,4626	0,080082
							2,6889	0,020074
	2,7500	0,003872						
20	2,7617	0,000769						
	2,7639	0,000186						
	1,2271	0,407545						
	2,3136	0,119593						
	2,6400	0,033041						
30	2,7313	0,008830						
	2,7557	0,002360						
	2,7622	0,000636						
	1,2271	0,407545						
	2,2230	0,143618						
10	14,004	15,12	4,2	2,5852	0,047572			
				2,7076	0,015115			
				2,7468	0,004720			
				2,7590	0,001485			
				1,2271	0,407704			
20				2,4650	0,079446			
				2,7076	0,015115			
				2,7537	0,002890			
				2,7624	0,000583			
				1,2271	0,407704			
30				2,3445	0,111399			
				2,6532	0,029540			
				2,7355	0,007717			
				2,7569	0,002042			
				1,2271	0,407704			
30	2,3445	0,111399						
	2,6532	0,029540						
	2,7355	0,007717						
	2,7569	0,002042						

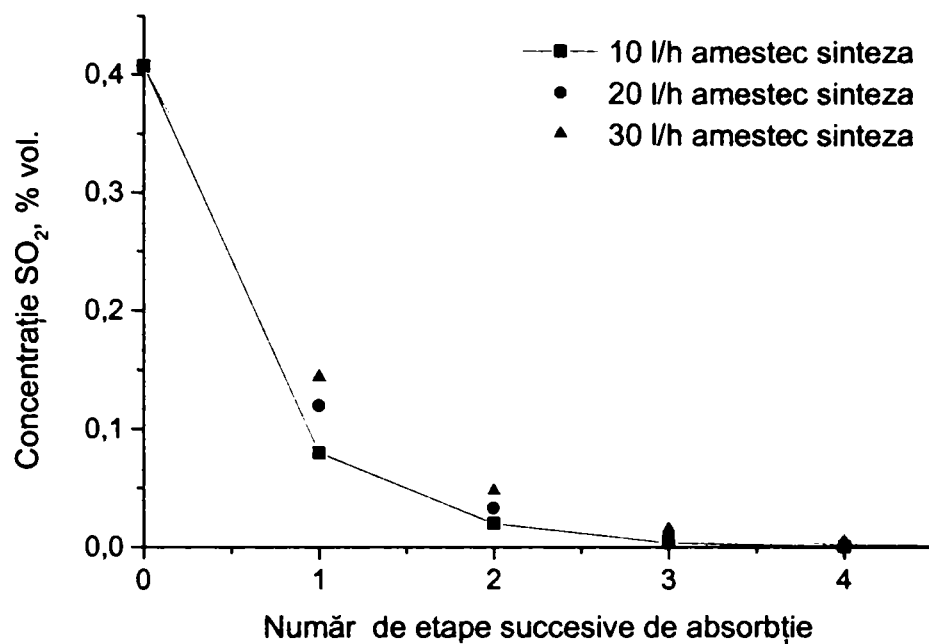


Fig.46. Dependența concentrației SO₂ de etapele consecutive de absorbție la diferite debite de gaz, la debit de lichid 3,504 l/h , concentrația inițială a SO₂ 0,4075 %

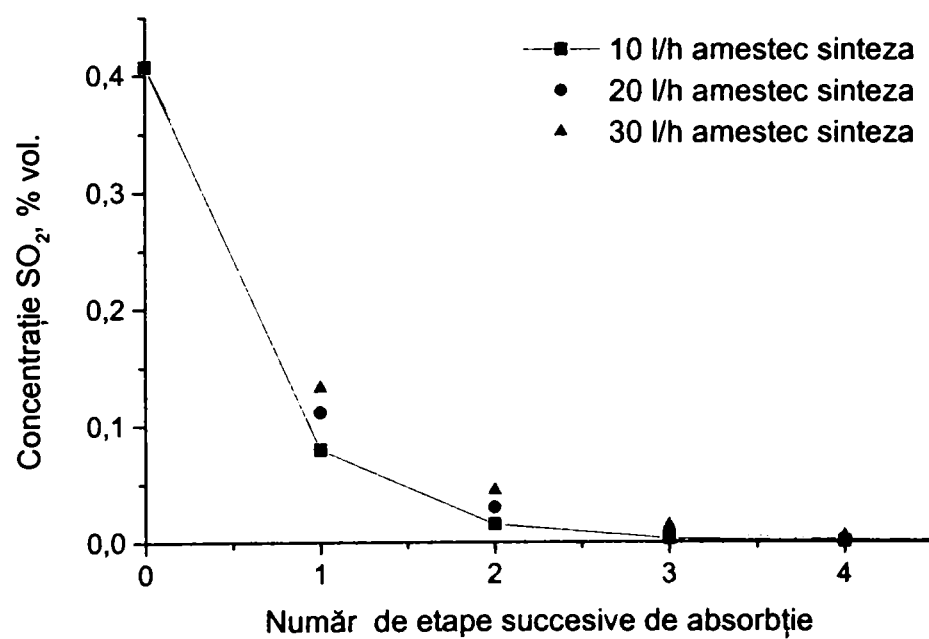


Fig.47. Dependența concentrației SO₂ de etapele consecutive de absorbție la diferite debite de gaz, la debit de lichid 14,004 l/h , concentrația inițială a SO₂ 0,4075 %

Tabelul 27. Gradul de absorbție în înălțimea coloanei

Debit de gaz, l/h	Gradul de absorbție (%) după un număr de n etape succesive de absorbție				
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
10	90,70	92,38	95,60	98,07	99,01
20	88,03	90,10	93,52	96,04	98,07
30	71,40	78,97	88,08	94,01	95,50

Se constată că, la debit constant de gaz, gradul de absorbție crește cu creșterea numărului de etape succesive de absorbție, însă acesta scade odată cu creșterea debitului de gaz. Practic, odată cu creșterea debitului de gaz se impune o lungire a zonei active a coloanei.

Influența debitului de lichid este evidențiată în figura 48. Se constată că în primul stadiu de absorbție scăderea concentrației dioxidului de sulf este extrem de rapidă după care concentrația se reduce lent la valori foarte mici.

Acest profil al variației concentrației poate avea mai multe cauze care pot influența independent sau coroborat::

- o reducere semnificativă a gradientului de concentrație, care este mic și inițial;
- o modificare a curbei de echilibru la presiuni parțiale mici;
- o viteză de dizolvare a calciului mai mică decât cea cu care acesta este consumat.

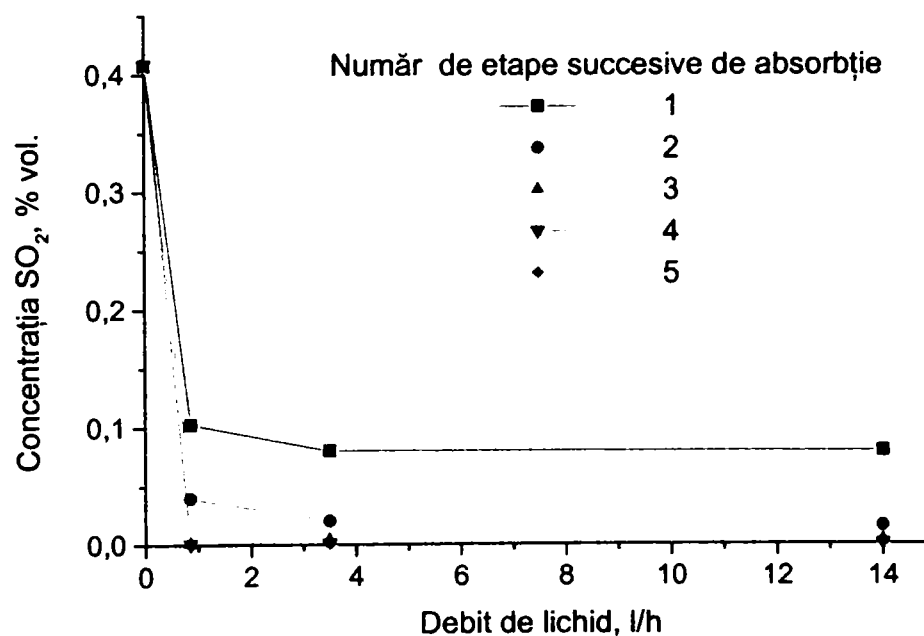


Fig.47. Dependența concentrației SO_2 de debitul de alimentare cu lichid pentru diferite etape consecutive de absorbție, la debit de gaz 10 l/h și concentrația inițială a SO_2 0,4075%

SIMULAREA PROCESELOR DE ABSORBȚIE A CO₂ ȘI SO₂

Modelele stabilesc o legătură între modelele fizice de mici dimensiuni și procesul vizat industrial. Modelul fizic (în cazul proceselor chimice instalații de laborator, micropilot sau pilot) este corespunzător dacă funcționalitatea sa corespunde cu a instalației finale [115]. Cu datele obținute în echipamentele de laborator se verifică veridicitatea modelului matematic, iar apoi prin simulare numerică se stabilesc datele de proiectare pentru instalația industrială.

Absorbția este utilizată, la scară industrială, încă de la începutul secolului XX. De atunci s-au structurat câteva variante tehnologice [42-44] care diferă în principal prin natura solvenților și, în mult mai mică măsură, prin construcția aparatelor.

În marea majoritate a cazurilor, ridicarea la scară a proceselor de absorbție nu pune probleme deosebite; fac excepție instalațiile echipate cu umpluturi structurate pentru care s-au publicat puține relații utile, producătorii de astfel de umpluturi asigurând și ridicarea la scară pe baza datelor uzuale de proiectare pentru substanțele cunoscute, respectiv pe baza unor experimente în cazul substanțelor noi.

Cele mai multe dintre relațiile de calcul ale coeficienților parțiali de transfer de masă (de exemplu relația (4.33) de calcul a coeficientului parțial de transfer de masă în lichid k_L) includ coeficienți numerici ale căror valori se aleg în funcție de tipul umpluturii. În absența valorilor efective ale acestor coeficienți pentru umpluturi structurate sunt necesare date experimentale care pot fi folosite pentru :

- determinarea coeficienților necunoscuți din relații, caz în care datele experimentale (viteze și variații locale ale acestora, presiuni, concentrații) trebuie să aibă o acuratețe deosebită și nu pot fi obținute decât în laboratoare specializate;
- determinarea valorii unor parametri ai modelului elaborat, parametri care pot avea sau nu semnificație fizică ; în acest caz datele experimentale pot fi obținute cu o precizie acceptabilă și în laboratoare mai puțin dotate.

Atât absorbția dioxidului de carbon cât și a dioxidului de sulf au fost realizate în coloane echipate cu umpluturi structurate. Datele experimentale prezentate în capitolul anterior au suficientă precizie pentru a aplica cea de a doua dintre variantele mai sus menționate în vederea corelării datelor modelului cu cele experimentale.

7.1. Corelarea și verificarea modelelor cu datele experimentale

În fig. 48 și 49 se compară datele experimentale cu cele rezultate prin integrarea numerică a ecuațiilor modelelor pentru CO_2 și respectiv SO_2 , folosind ca mărimi de intrare a modelului valorile utilizate în experimente. Integrarea numerică s-a realizat folosind programe proprii realizate în mediul de programare MATLAB.

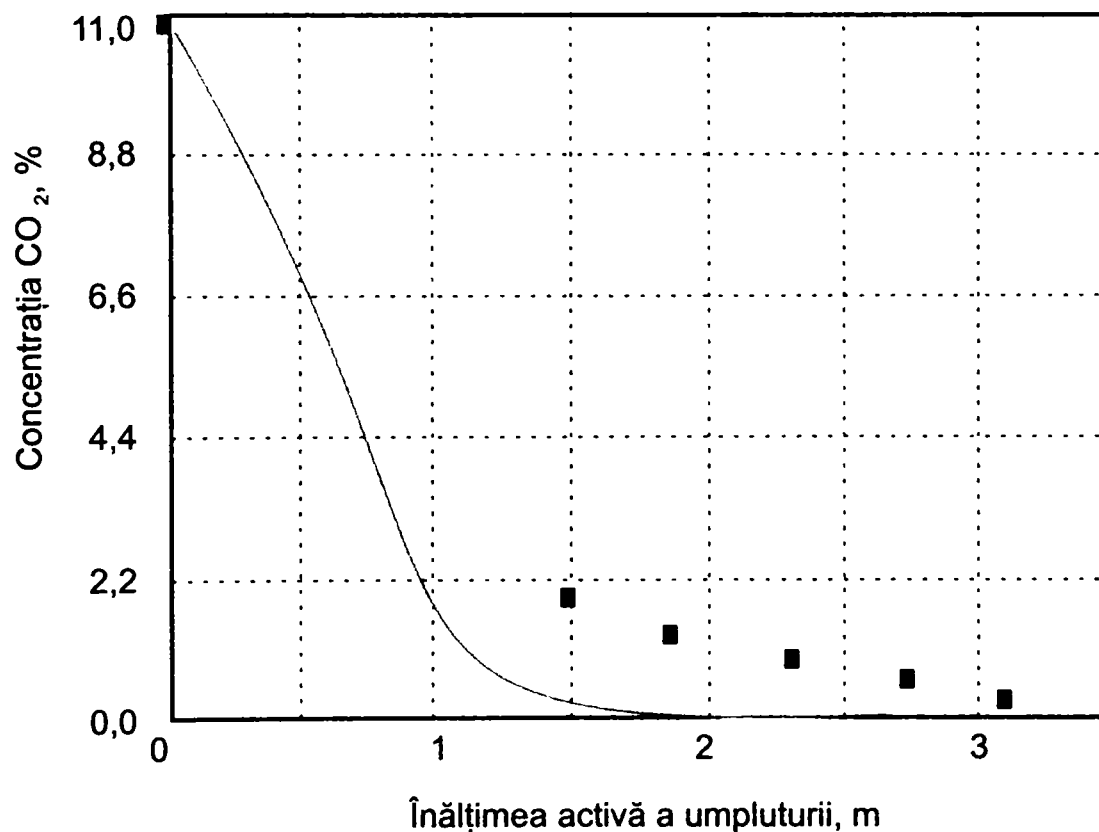


Fig. 48. Comparație între curbele calculate cu modelul inițial (linie) și valorile experimentale la un debit de gaz de 400 l/h, debit de lichid 21,5 l/h, concentrația inițială a CO_2 11%

Așa cum era de așteptat, se constată diferențe între acestea. Astfel pentru dioxidul de carbon curba calculată descrește mai rapid decât descreșc valorile experimentale, în timp ce pentru dioxidul de sulf datele experimentale descreșc mai rapid decât cele calculate.

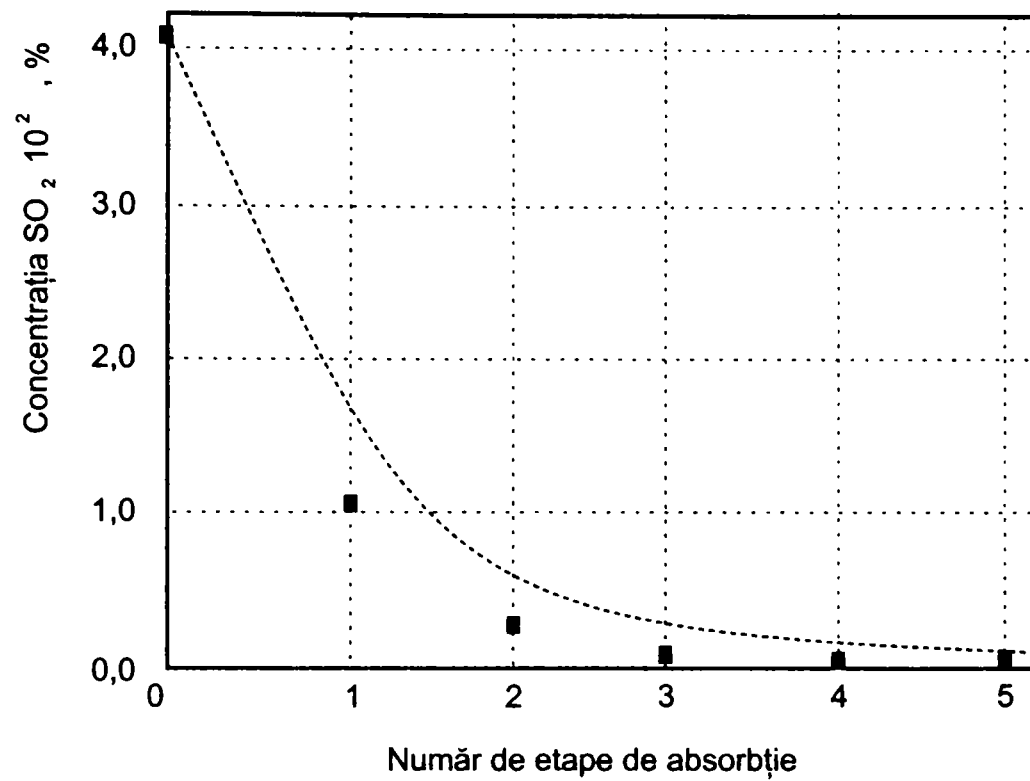


Fig. 49. Comparație între curbele calculate cu modelul inițial (linie) și valorile experimentale la un debit de gaz de 10 l/h, debit de lichid 0,860 l/h, concentrația inițială a SO₂ 0,4075 %

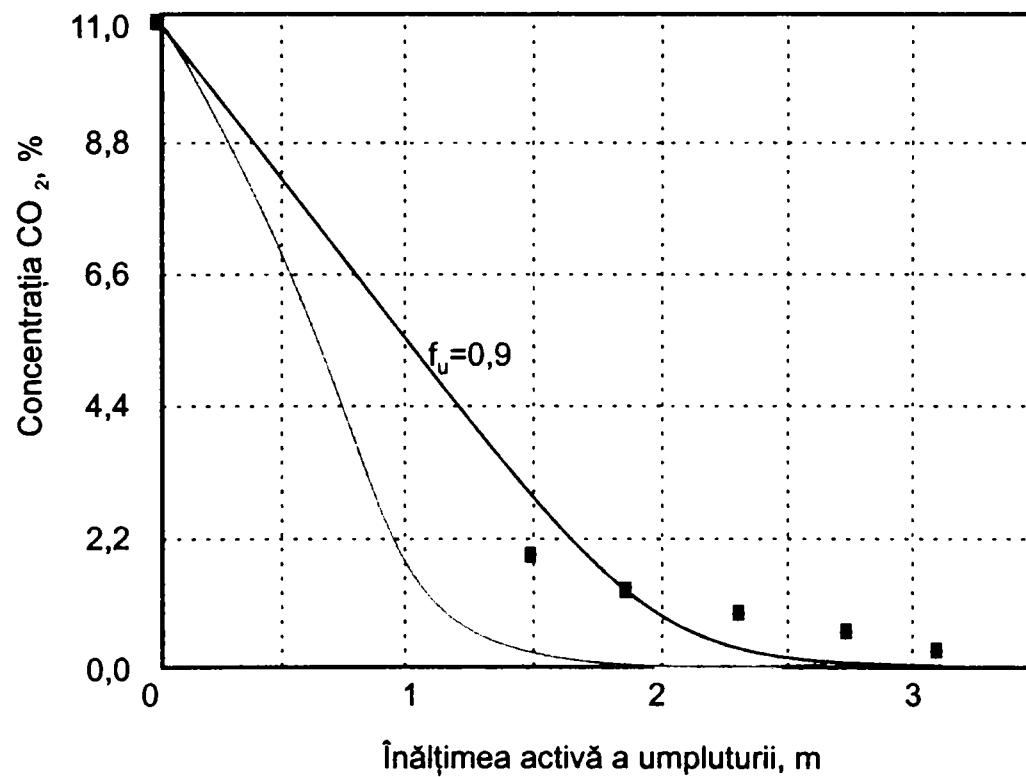


Fig. 50. Comparație între curbele calculate - modelul monoparametric - și valorile experimentale la un debit de gaz de 400 l/h, debit de lichid 21,5 l/h, concentrația inițială a CO₂ 11%

Dacă se ține seama că în relațiile de calcul ale celor doi coeficienți de transfer de masă este inclusă aria suprafeței de transfer de masă (aria udată a umpluturii), se pot explica diferențele constatate prin faptul că în cazul CO₂ în instalația experimentală suprafața de transfer este mai mică decât suprafața calculată, pe când în cazul dioxidului de sulf suprafața de transfer în instalație este mai mare decât cea luată în calcul.

Conform datelor de literatură [115, 116], în amestecătoarele Sulzer SMV curgerea și amestecarea prezintă fluctuații numai în primele 2-3 elemente în direcția curgerii; se poate deci accepta că, atât la baza coloanei (zona de alimentare cu gaz), cât și la vârful acesteia (alimentare cu lichid) apar defecte de curgere în umplură și, ca urmare, aceasta nu este utilizată integral. Într-o primă instanță s-a adoptat ca parametru al modelului de absorbție a CO₂, *factorul de utilizare a umpluturii* care ia valori între 0,70 și 1, corespunzător unei utilizări între 70 și 100% a suprafeței udate calculate cu formula (5.27). S-a constatat că dacă *factorul de utilizare a umpluturii* (f_u) [81] se aplică pe întreaga înălțime a coloanei (fig.50) datele experimentale scad mai repede decât cele calculate, respectiv suprafața real utilizată este mai mare decât cea calculată. Ca urmare, s-a adoptat un al doilea parametru al modelului, *factorul de înălțime* (f_i) cu valori între 0 și 0,20 corespunzător fracțiunii (0-20 %) din înălțime pe care se aplică *factorul de utilizare a umpluturii*. Se menționează că în programul de simulare fracțiunea corespunzătoare factorului de înălțime a fost divizată între zonele de alimentare.

În instalația de laborator pentru SO₂ s-a utilizat o umplură cu o suprafață specifică mică (156 m²/m³), dar care realizează o dispersare eficientă a gazului, astfel că aria interfacială gaz lichid este mult mai mare decât suprafața specifică a umpluturii; ca urmare s-a înlocuit în relațiile de calcul suprafața udată, prin aria interfacială gaz lichid a unității de volum de absorber care se calculează cu relația :

$$s_i = \frac{N_b \cdot A_b}{V} = \frac{V_G \cdot A_b}{V_b \cdot V} = \frac{\varepsilon_G V}{V_b V}$$

(7.1)

$$s_i = \frac{3\varepsilon_G}{d_b}$$

(7.2)

în care s_i - aria interfacială a unității de volum de reactor;

N_b - numărul de bule format în absorber;

$A_b = 4\pi d_b^2$ - aria medie a bulei;

V - volumul absorberului;
 V_G - volumul gazului din absorber;

$V_b = \frac{4}{3} \pi d_b^3$ - volumul bulei de gaz;

ε_G - fracția dinamică de volum a gazului în absorber.

Fracția dinamică de volum a gazului s-a determinat experimental în modul următor : s-a pornit alimentarea cu gaz și lichid a absorberului, iar după instalarea stării staționare s-au oprit simultan alimentările și s-a colectat lichidul scurs din coloană măsurându-se volumul acestuia (V_L) ; apoi s-a calculat fracția dinamică de volum a gazului cu relația :

$$\varepsilon_G = \frac{V - V_L}{V}$$

(7.3)

Pe baza relației 7.2 s-a adoptat ca parametru al modelului pentru absorbția SO_2 diametrul mediu al bulei de gaz.

Rezultatele simulării modelelor parametrice sunt prezentate în fig. 51 pentru CO_2 și respectiv fig. 52 pentru SO_2 . S-au determinat prin simulare următoarele valori ale parametrilor modelelor:

pentru CO_2 :

- factorul de utilizare a umpluturii 0,95
- factorul de înălțime 0,10

pentru SO_2 :

- diametrul bulei 2 mm

Modelul parametric dezvoltat pentru CO_2 a fost confirmat prin verificarea lui pentru alte condiții experimentale (fig. 53). Pentru aceeași înălțime a coloanei, concentrația dioxidului de carbon crește cu creșterea concentrației sale inițiale. Se remarcă buna concordanță dintre datele calculate cu modelul biparametric și valorile determinate experimental.

7.2. Rezultatele simulării absorbției dioxidului de carbon

Folosind modelul cu doi parametri dezvoltat în capitolele 4 și 7.1, s-a simulat procesul de absorbție a dioxidului de carbon din gaze de ardere la concentrația maximă folosind o coloană de același diametru, rezultatele fiind prezentate în fig. 54 -57.

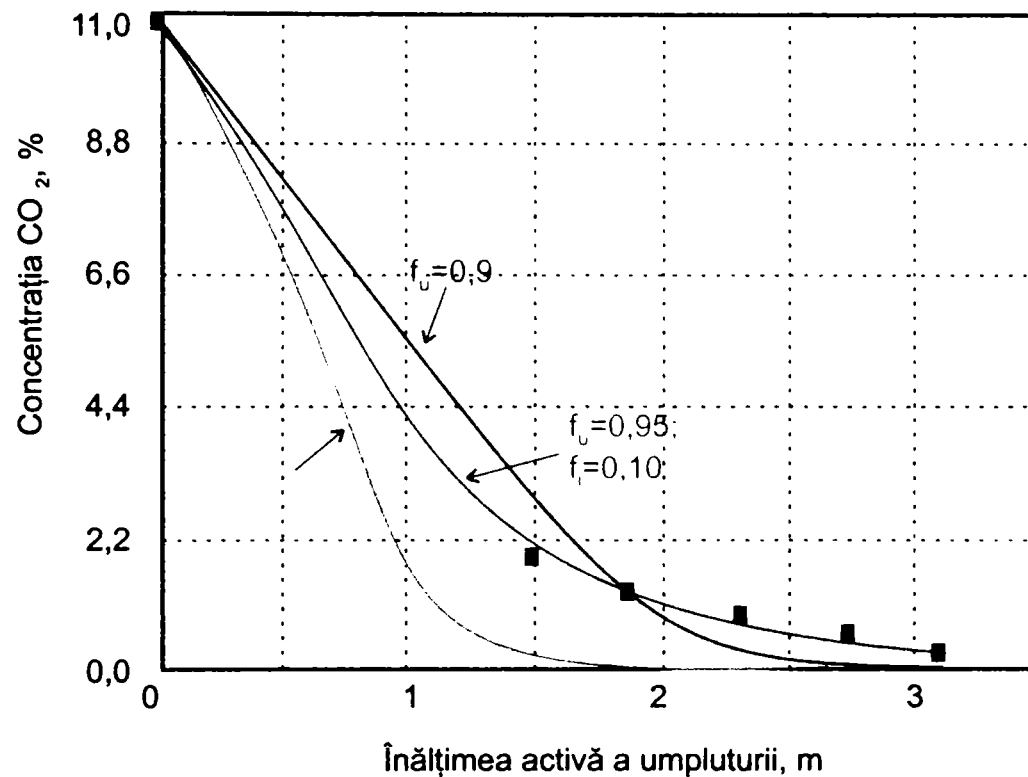


Fig. 51. Comparație între curbele calculate cu modelul biparametric și valorile experimentale la un debit de gaz de 400 l/h, debit de lichid 21,5 l/h, concentrația inițială a CO₂ 11%

Se constată că modificarea concentrației CO₂ cu înălțimea activă a umpluturii (fig. 54) este cea așteptată : odată cu creșterea cantității de dioxid de carbon reținută (creșterea gradului de carbonatare al soluției absorbante) și implicit reducerea presiunii parțiale a dioxidului de carbon în gaz , scade cantitatea de CO₂ transferat în absorbant. Componenta reactivă a soluției absorbante – monoetanolamina – se consumă în raport egal cu cel stoichiometric (fig. 55) menținerea forței motrice impune însă o concentrație reziduală relativ ridicată.

Rezultatele simulării arată ca fiind de așteptat modificări ale temperaturii gazului și lichidului ; temperatura gazului prezintă un maxim în jumătatea inferioară a coloanei de absorbție explicabil prin faptul că imediat după admisia în coloană acesta intră în contact cu lichidul cu cea mai înaltă temperatură ; scăderea temperaturii în a doua jumătate a coloanei se

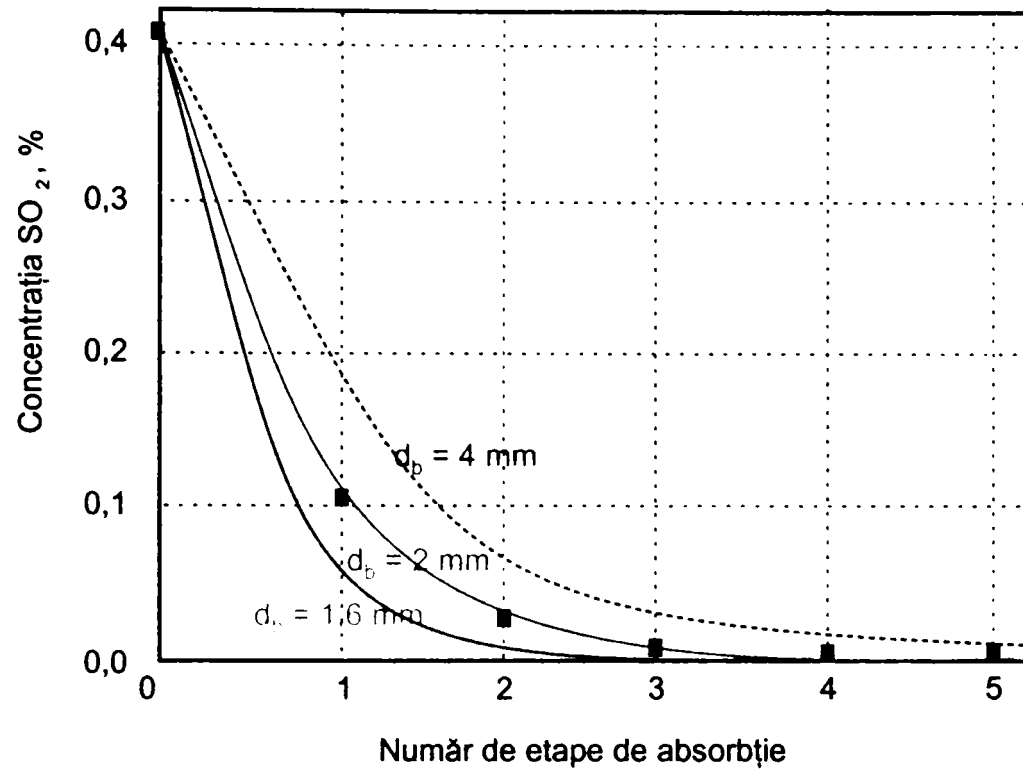


Fig. 52. Comparație între curbele calculate cu modelul monoparametric și valorile experimentale la debit de gaz de 20 l/h, debit de lichid 0,860 l/h, concentrația inițială a SO₂ 0,4075 %

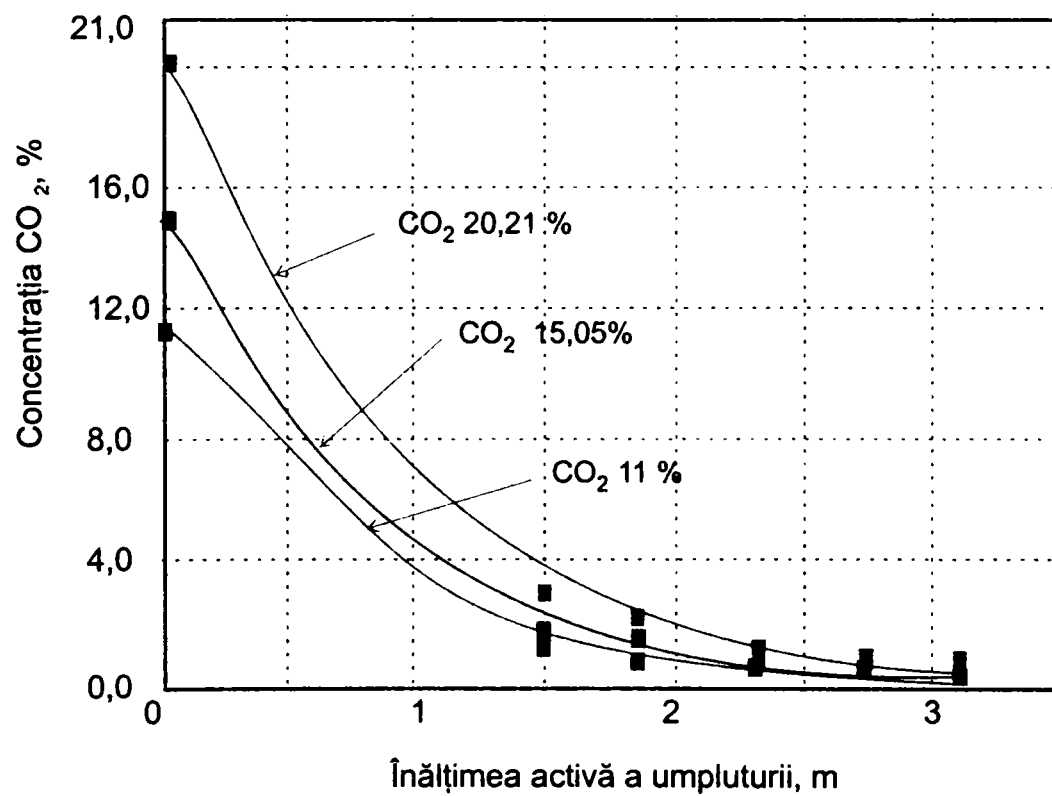


Fig. 53. Comparație între curbele calculate cu modelul parametric și valorile experimentale la debit de gaz 400 l/h, debit de lichid 21,5 l/h și diferite concentrații ale CO₂

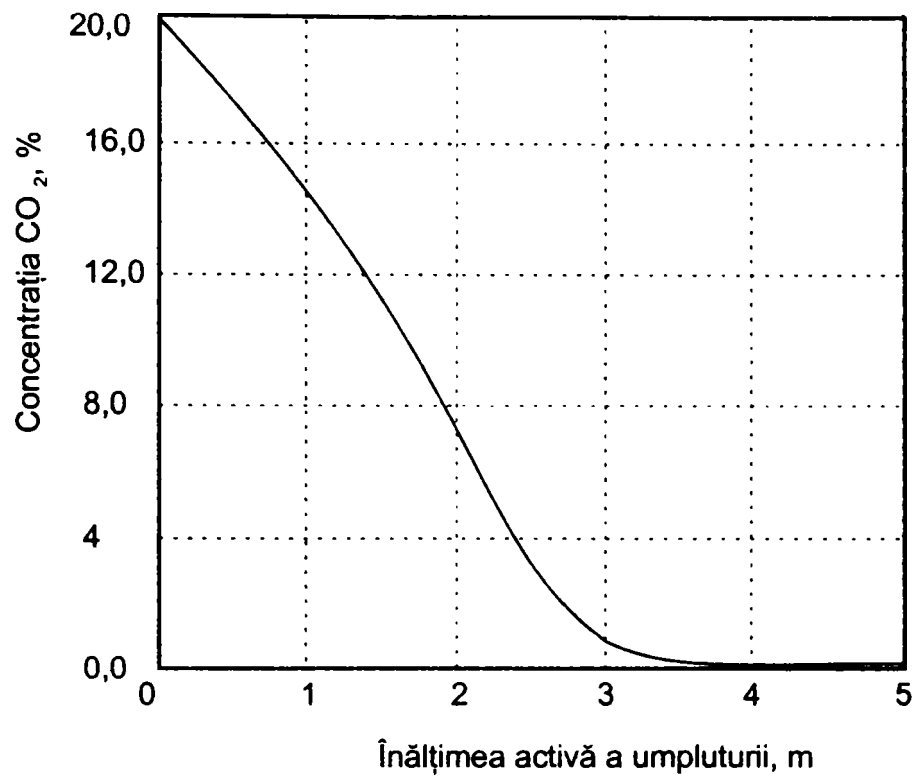


Fig. 54. Dependența concentrației CO₂ de înălțimea activă a umpluturii la debit de stropire 4,08 l/m²·h, debit specific de gaz 75,91 l/m²·h și concentrația inițială a CO₂ de 20%

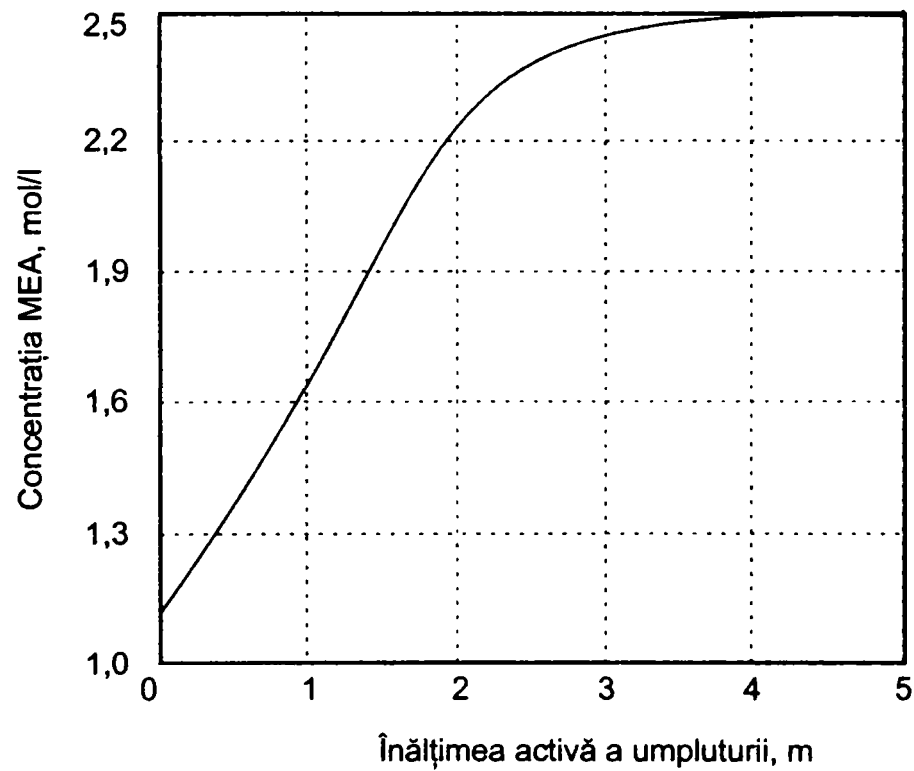


Fig. 55. Dependența concentrației monoetanolaminei de înălțimea activă a umpluturii la debit de stropire 4,08 l/m²·h, debit specific de gaz 75,91 l/m²·h și concentrație inițială a CO₂ de 20 %

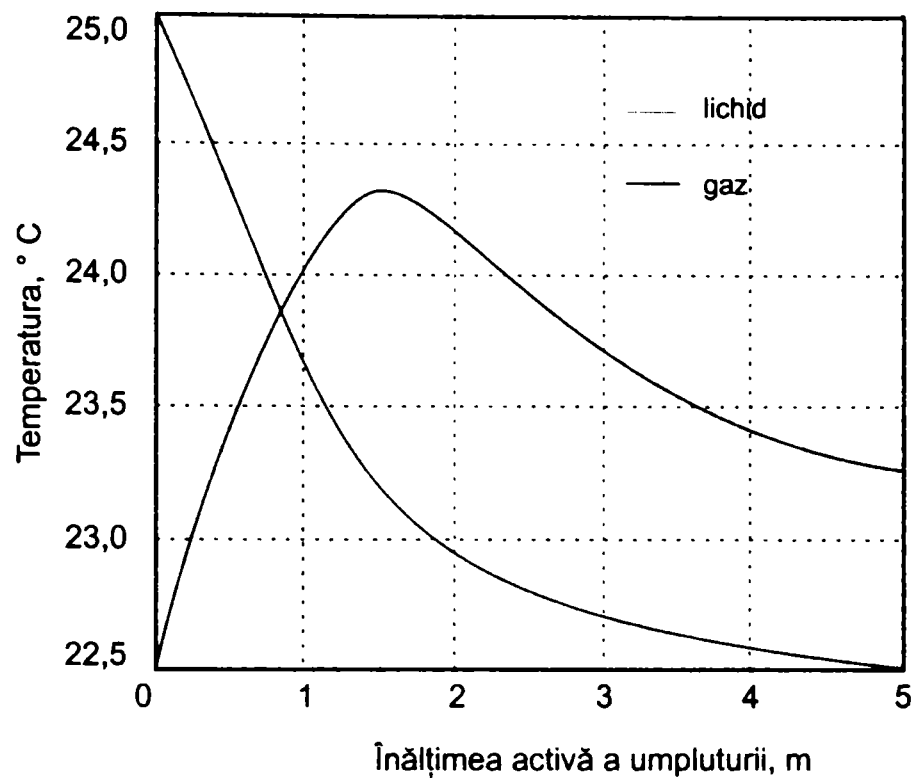


Fig. 56. Dependența temperaturii gazului și lichidului de înălțimea activă a umpluturii la debit de stropire $4,08 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$, debit specific de gaz $75,91 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ și o concentrație inițială $20,21 \%$

explică prin aceea că, gazul intră în contact cu un lichid a cărui temperatură este inferioară celei proprii și ca urmare o parte din căldura preluată va fi transferată lichidului. Lichidul își crește continuu temperatura pe seama căldurii eliberate în reacție, respectiv de la gaz .

7.3. Rezultatele simulării absorbției dioxidului de sulf

Dacă rezultatele simulării absorbției dioxidului de carbon erau previzibile, nu același lucru se poate spune despre simularea absorbției dioxidului de sulf întrucât în acest caz dependențele de coordonata axială au fost simulate, nu numai numeric, ci și fizic. Construcția elementelor impune realizarea absorberului sub forma unui reactor multitubular ; admițând o distribuție ideală a gazului și lichidului între țevi, se poate simula una singură dintre acestea. Rezultatele simulării sunt prezentate în fig.57 - 61. Se constată că la o alimentare cu debit constant a absorbantului, concentrația SO_2 scade în înălțimea coloanei cu atât mai rapid cu cât debitul specific de gaz este mai mic (fig. 57, 59 și 61) ; o creștere a debitului de stropire la

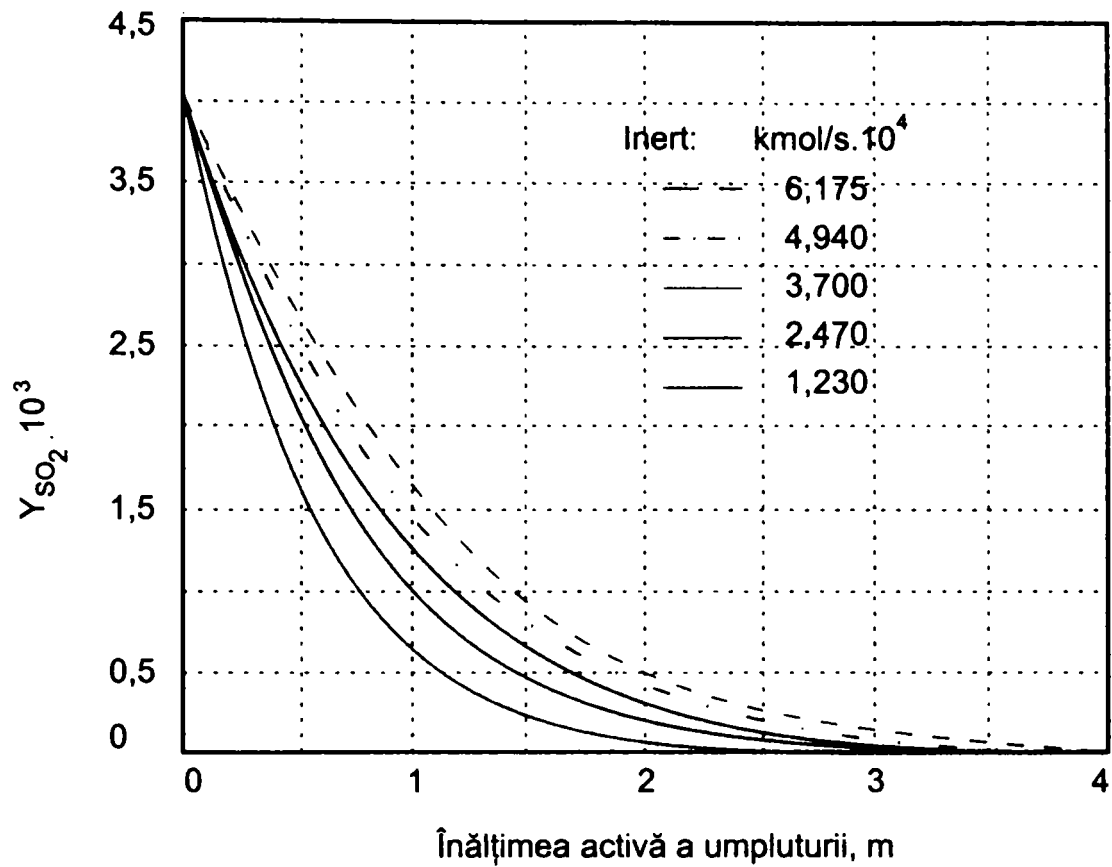


Fig.57. Simularea absorbției SO₂ la debit molar de lichid de $1,33 \cdot 10^{-2}$ kmol/s la diferite debite de inert

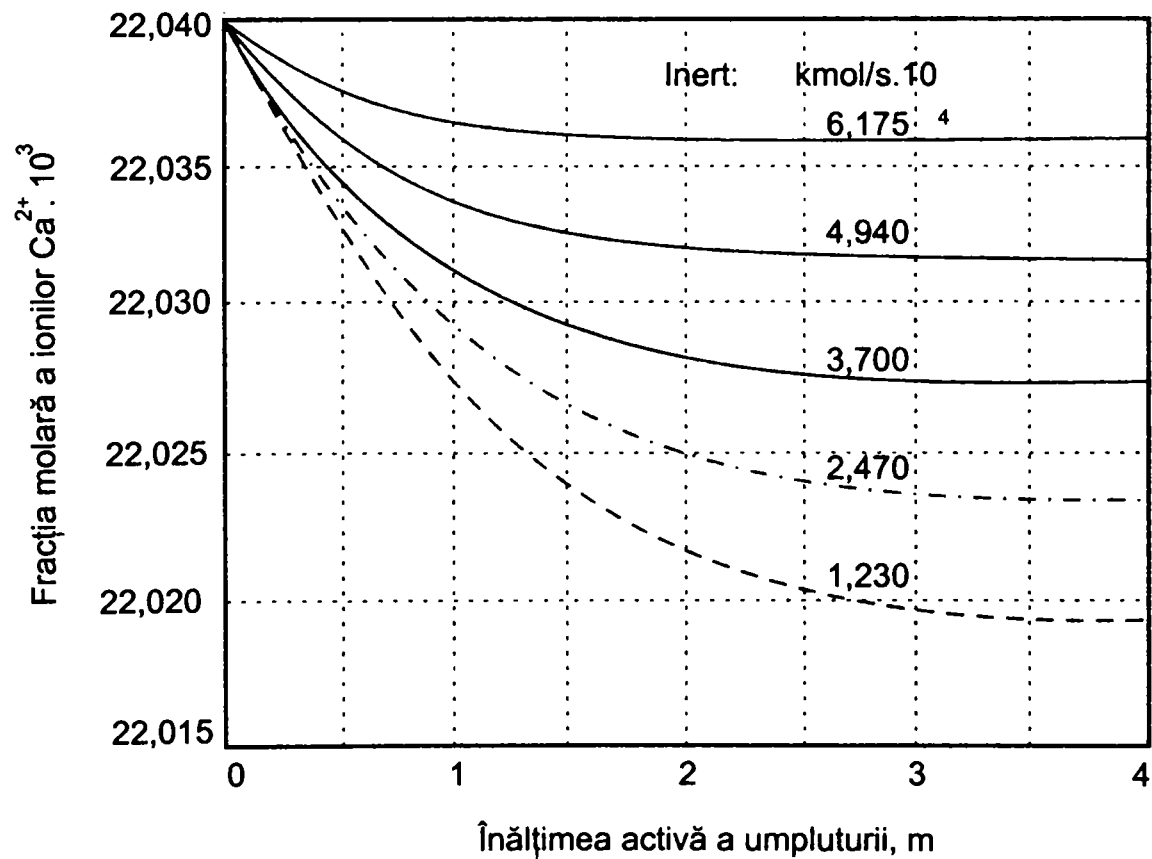


Fig. 58. Simularea absorbției SO₂ la debit molar de lichid de $1,33 \cdot 10^{-2}$ kmol/s la diferite debite de inert – modificarea concentrației ionilor Ca²⁺

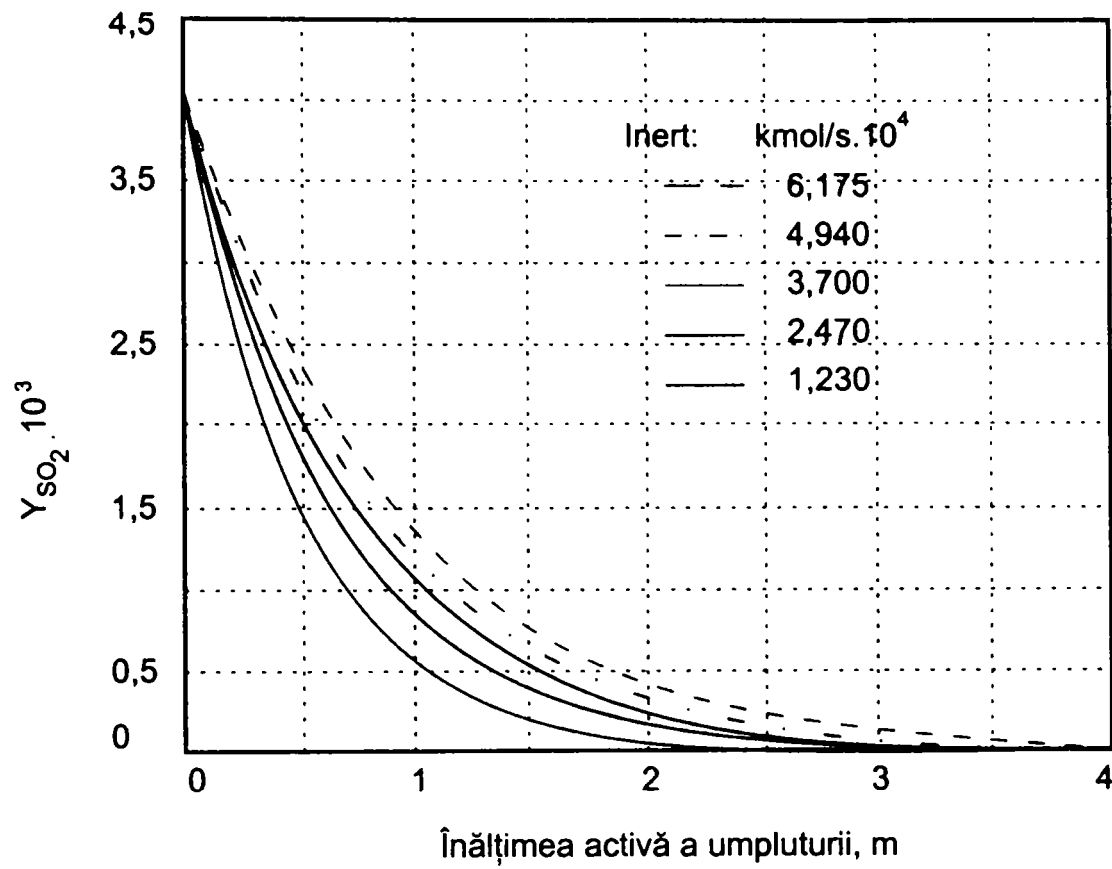


Fig. 59. Simularea absorbției SO₂ la debit molar de lichid de $5,401 \cdot 10^{-2}$ kmol/s la diferite debite de inert

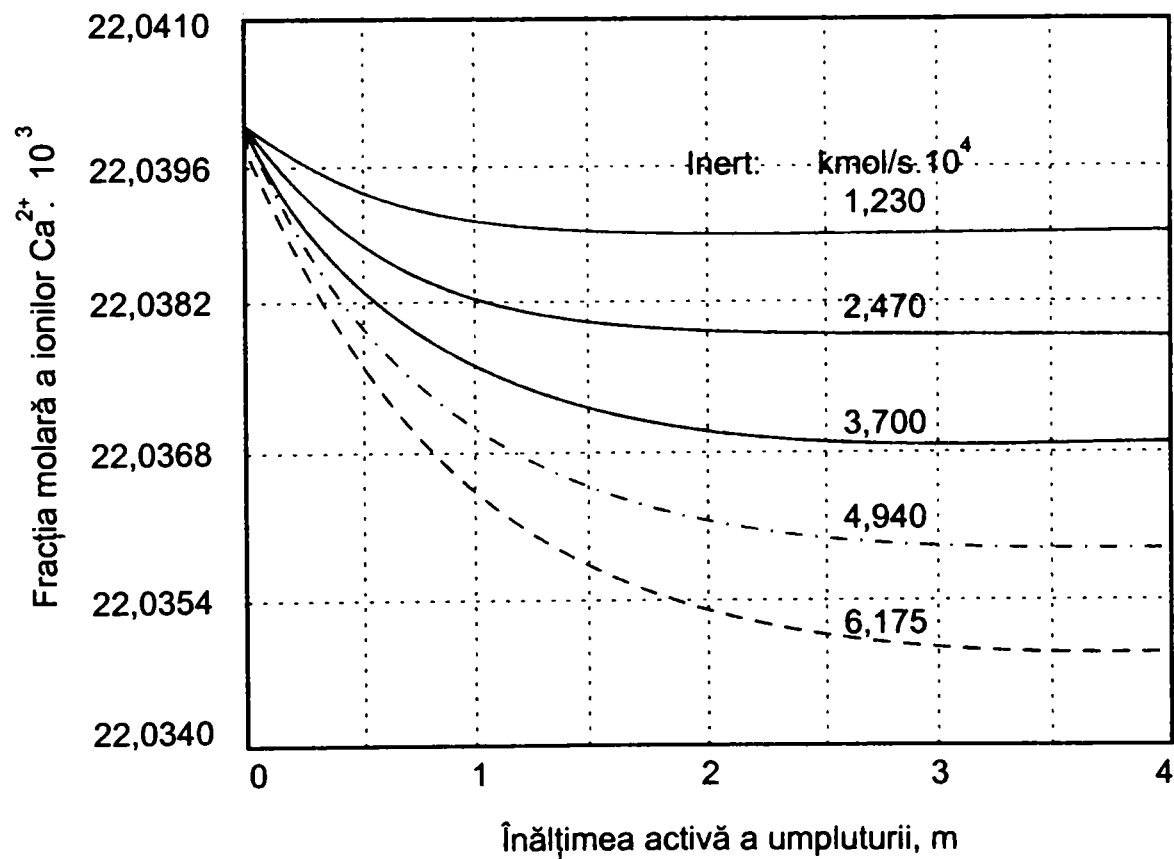


Fig. 60. Simularea absorbției SO₂ la debit molar de lichid de $5,401 \cdot 10^{-2}$ kmol/s la diferite debite de inert – modificarea concentrației ionilor Ca²⁺

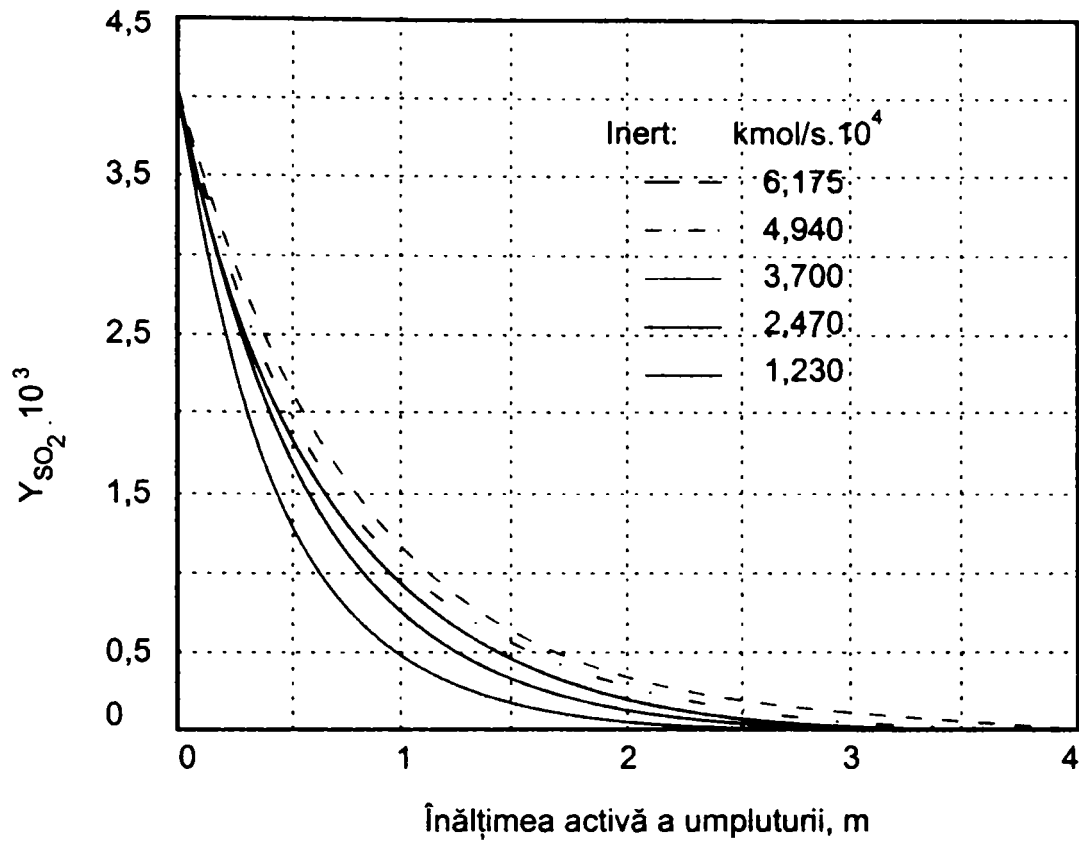


Fig. 61. Simularea absorbției SO₂ la debit molar de lichid de $3,086 \cdot 10^{-1}$ kmol/s la diferite debite de inert – modificarea concentrației ionilor Ca²⁺

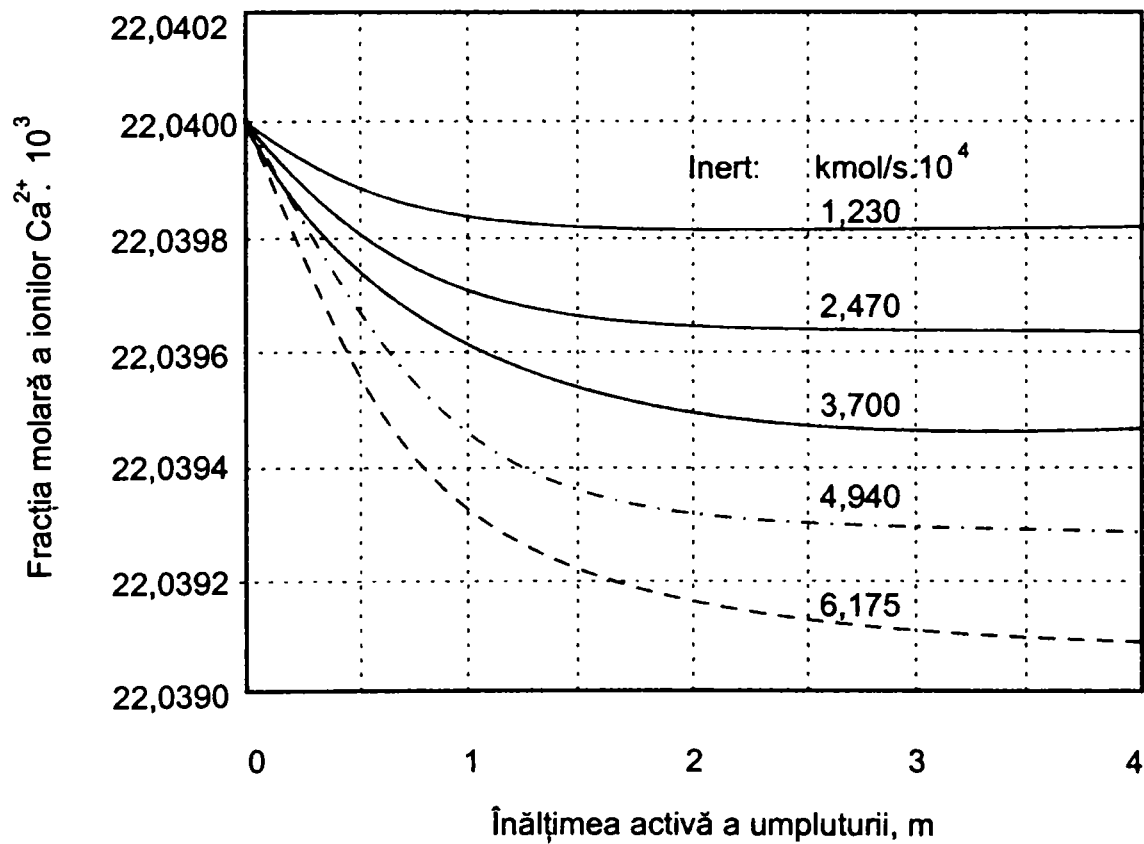


Fig. 62. Simularea absorbției SO₂ la debit molar de lichid de $3,086 \cdot 10^{-1}$ kmol/s la diferite debite de inert – modificarea concentrației ionilor Ca²⁺

debit specific de gaz constant determină o intensificare a absorbției, fără a modifica semnificativ concentrația finală a poluantului în gazul purificat.

Scăderea concentrației speciei reactive – Ca^{2+} - din absorbant (fig. 58, 60 și 62) este cu atât mai mare, cu cât debitul specific de gaz este mai mare. Mica solubilitate a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ în apă (1,85 g/l și scade cu creșterea temperaturii) impune asigurarea unor condiții în care viteza de dizolvare să compenseze consumul ionilor de Ca^{2+} . Conform datelor de literatură, viteze marisatisfăcătoare de dizolvare a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se obțin în mediu slab acid ($\text{pH} = 5 - 6,5$).

Efectuarea absorbției în mediu acid permite eliminarea dioxidului de sulf chiar și în prezența unor concentrații ridicate de CO_2 întrucât la aceste valori ale pH-ului, în sistem nu există ionul CO_3^{2-} și blocarea calciului sub formă de carbonat este exclusă.

PROPUNERE DE PROCES TEHNOLOGIC PENTRU PURIFICAREA GAZELOR DE ARDERE

Pe baza studiilor efectuate s-a propus fluxul procesului tehnologic pentru eliminarea din gazele de ardere a dioxidului de sulf și dioxidului de carbon. Schema procesului propus este prezentată în fig. 63.

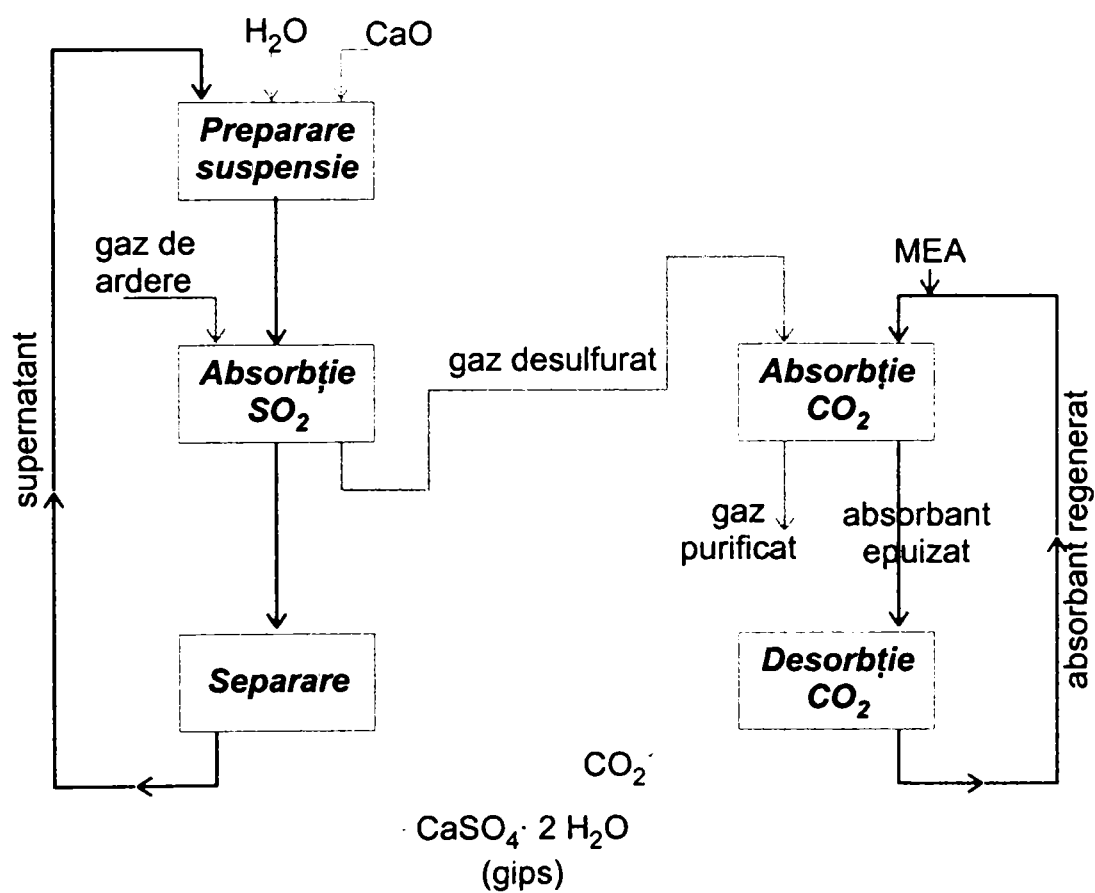


Fig. 63. Schemă de principiu pentru eliminarea succesivă a SO₂ și CO₂ din gaze de ardere

Gazele de ardere răcite și desprăfuite sunt contactate în contracurent cu suspensia de $Ca(OH)_2$ într-un absorber multitubular în vederea eliminării dioxidului de sulf, după care trec în absorberul de CO_2 în care circulă în contracurent cu absorbantul regenerat (soluție de monoetanolamină).

Deoarece gazele de ardere mai conțin oxigen, în absorberul de SO_2 se formează sulfat de calciu hidratat în suspensie, care este ulterior separat și valorificat.

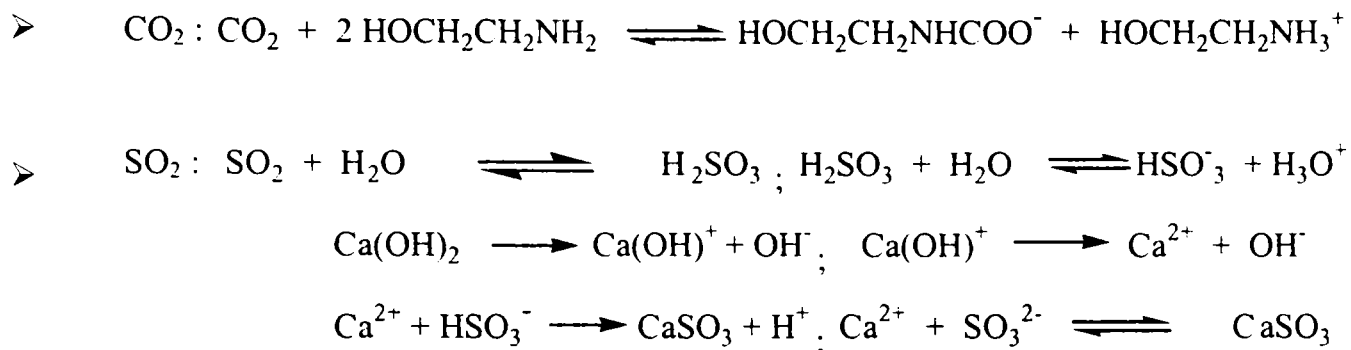
Absorbantul epuizat din coloana de absorbție a CO_2 prevăzută cu umplutură structurată Sulzer SMV, este regenerat în desorber și recirculat, dioxidul de carbon fiind dirijat spre consumatori.

CONCLUZII

1. În contextul în care efectele poluanților se resimt la scara întregii planete, protecția mediului înconjurător devine o problemă existențială pentru omenire, fapt reflectat, pe de o parte, de o legislație tot mai restrictivă în domeniu și, pe de altă parte, de tendința de a unifica politica în domeniu a statelor lumii. Arderea combustibililor fosili reprezintă una dintre cele mai importante contribuții la poluarea atmosferică, atât cantitativ, cât și prin natura produșilor. În acest context, nu este de loc surprinzător că, atât la nivel mondial, cât și la nivel național și chiar local, eforturile autorităților, ale societății civile și, nu în ultimul rând, ale comunității științifice, converg spre a asigura, nouă și generațiilor viitoare, o planetă curată.

Tematica prezentei lucrări se înscrie pe această linie vizând eliminarea din gazele de ardere a doi dintre componenții care afectează mediul natural în ansamblul său: SO₂ și CO₂.

2. Deși din punct de vedere chimic, atât dioxidul de carbon cât și dioxidul de sulf sunt anhidride și se manifestă ca acizi Lewis, o analiză atentă a comportării lor față de apă și de compușii bazici relevă diferențe majore. Cu toate că sistemului CO₂ – monoetanolamină îi sunt consacrate numeroase analize, acesta nu este încă total elucidat și, ca urmare, în fiecare lucrare cu caracter ingineresc se adoptă un chimism simplificat, de cele mai multe ori redus doar la reacția CO₂ cu amina. Reacțiile SO₂ cu apa și cu ionii Ca²⁺ proveniți din compușii utilizați ca specii reactive în eliminarea acestuia din gaze (oxid, hidroxid sau carbonat) sunt bine cunoscute; sunt încă incerte implicarea compușilor nedizolvați în reacții și mecanismul de solubilizare al acestora. Similar cu CO₂, în inginerie, se recurge la scheme de reacție simplificate. Și în această lucrare s-au adoptat scheme de reacție simplificate:



3. Din punct de vedere tehnic, metodele de eliminare a celor doi componenți acizi din gaze industriale sunt bine cunoscute și, în timp, s-au structurat câteva variante care diferă în special prin natura solvenților. Eliminarea aceluiași doi componenți din gazele de ardere pune probleme deosebite deoarece:

- concentrația celor două componente în gaze este foarte diferită;
- singura opțiune pentru solvent o constituie apa, alegere impusă pe de o parte de faptul că gazele tratate sunt eliminate direct în atmosferă, iar pe de altă parte de cantitățile mari de gaze care trebuie tratate. Chiar dacă presiunea de vapori a unui ipotetic solvent acceptabil ar fi extrem de redusă, inevitabila antrenare de către gaze a vaporilor acestuia ar transporta în atmosferă mari cantități dintr-o substanță potențial poluantă;
- la dizolvare, atât CO_2 cât și SO_2 interacționează chimic cu apa;
- dioxidul de carbon nu poate fi transferat în apă decât la $\text{pH} > 7$ întrucât la $\text{pH} < 7$, echilibrul reacției cu apa este deplasat spre stânga; ca urmare, cei doi componenți pot fi eliminați în etape separate de absorbție.

4. Modelarea proceselor de absorbție este deosebit de dificilă întrucât necesită numeroase cunoștințe și date despre solubilizarea gazelor în medii reactive, despre absorbția însoțită de reacție chimică și modelare ca atare. De cele mai multe ori, în dezvoltarea modelelor, se recurge la ipoteze simplificatoare care pot fi clasificate în următoarele categorii:

- ipoteze referitoare la transferul de masă gaz – lichid;
- ipoteze referitoare la desfășurarea reacțiilor;
- ipoteze referitoare la cinetica reacției;
- ipoteze referitoare la hidrodinamica absorberului;
- ipoteze referitoare la regimul termic al absorberului;

➤ ipoteze referitoare la influența reacției chimice asupra transferului de masă.

5. Modelele analitice pentru absorbția SO₂ și CO₂ au fost deduse prin aplicarea unor ipoteze din categoriile mai sus menționate:

➤ **CO₂** :

$$\frac{dN_G}{dz} = \frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1-Y_A)^2}$$

$$\frac{dY_A}{dz} = -\frac{s_u \cdot S_c}{N_N} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L \cdot E}} \cdot P \cdot Y_A (1-Y_A)^2$$

$$\frac{db}{dz} = v \frac{\rho_L \cdot N_N}{M_L \cdot N_L} \cdot \frac{1}{(1-Y_A)^2} \frac{dY_A}{dz}$$

$$\frac{dT_G}{dz} = \frac{1-Y_A}{c_{pG} N_N} \left[\alpha_G \cdot s_u \cdot S_c \cdot (T_L - T_G) - T_G \cdot c_{pG} \frac{N_N}{(1-Y_A)^2} \frac{dY_A}{dz} \right]$$

$$\frac{dT_L}{dz} = \frac{1}{c_L \cdot N_L \cdot M_L} \cdot \frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1-Y_A)^2} \left[\Delta H_R - \left(c_{pA} + \frac{\alpha_G s_u \cdot S_c}{\frac{dY_A}{dz} \cdot \frac{N_N}{(1-Y_A)^2}} \right) \cdot (T_L - T_G) \right]$$

➤ **SO₂** :

$$\frac{dN_G}{dz} = \frac{dY_A}{dz} \cdot N_N$$

$$\frac{dY_A}{dz} = -\frac{s_u \cdot S_c}{N_N} \cdot \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L \cdot E_\infty}} \cdot P \cdot Y_A$$

$$\frac{db}{dz} = v \frac{\rho_L \cdot N_N}{M_L \cdot N_L} \cdot \frac{dY_A}{dz}$$

6. Studiile experimentale cuprind următoarele categorii:

- elaborarea și calibrarea unei metode continue de determinare a SO₂ din gaze, metodă bazată pe modificarea culorii soluției de iod în care se absoarbe SO₂ într-o coloană echipată cu elemente statice de amestecare Kenics;
- determinarea influenței concentrației inițiale, a debitului de stropire și a debitului specific de gaz asupra absorbției CO₂ într-o coloană micropilot echipată cu umplutură structurată tip Sulzer SMV cu înălțime variabilă între 1,5 și 3,1 m;
- determinarea influenței concentrației inițiale, a debitului de stropire și a debitului specific de gaz asupra absorbției SO₂ într-o coloană de laborator echipată cu o

umplutură structurată de concepție proprie; modificarea concentrației SO_2 cu înălțimea umpluturii s-a simulat prin etape succesive de absorbție în care concentrația SO_2 în gazul alimentat într-o etapă a fost egală cu concentrația acestuia în efluentul etapei precedente.

7. Simularea coloanelor folosite în laborator cu ajutorul modelelor analitice prezentate, a arătat că acestea sunt numai parțial aplicabile coloanelor cu umpluturi structurate, întrucât relațiile folosite includ coeficienți dependenți de tipul de umplutură, ale căror valorile pentru umpluturile structurate nu sunt precizate în literatura de specialitate. Corelarea modelelor cu datele experimentale s-a realizat prin introducerea unor parametri ai modelelor după cum urmează:

- CO_2 : - *factorul de utilizare a umpluturii*
 - *factorul de înălțime*
- SO_2 : - *diametrul mediu al bulelor de gaz*

Modelele parametrice au permis simularea unor coloane de absorbție pentru eliminarea CO_2 , respectiv a SO_2 din gazele de ardere provenite de la centrale termoelectrice.

8. Propunerea de proces tehnologic pentru eliminarea succesivă a SO_2 și CO_2 se bazează atât pe rezultatele studiilor de laborator cât și pe modelarea și simularea proceselor. Este concepută ca o tehnologie integrată și nepoluantă.

9. Se pot sublinia următoarele ***contribuții originale*** din lucrare:

- s-a realizat o sinteză a datelor de literatură referitoare la eliminarea gazelor acide (CO_2 și SO_2) din gazele de ardere și a celor referitoare la metodele de purificare aplicate sau testate la scară mare;
- ***s-au sistematizat ipotezele simplificatoare*** menționate în literatură ca bază pentru elaborarea modelelor analitice pentru absorbția însoțită de reacție chimică și ***s-a propus o clasificare a acestora***;
- s-au stabilit ipotezele de bază și ***s-au elaborat modele analitice noi pentru absorbția CO_2 în monoetanolamină, respectiv pentru absorbția SO_2 în suspensii de $\text{Ca}(\text{OH})_2$*** ;

- *s-a elaborat, etalonat și verificat o metodă continuă de mare sensibilitate pentru determinarea concentrațiilor mici de SO₂ în gaze*, metodă aplicabilă atât în cercetare și învățământ, cât și pentru monitorizarea concentrației SO₂ în medii industriale și urbane; *s-a realizat și calibrat o instalație continuă de analiză* ale cărei componente esențiale sunt coloana de absorbție a SO₂ în soluții de iod și celula de măsură cu volum mort minimizat;
- *s-a conceput și realizat un nou tip de elemente statice de amestecare* extrem de eficiente pentru dispersarea gazelor în lichide; acestea diferă constructiv de elementele cunoscute și asigură omogenizări avansate ale fazelor supuse amestecării în regim de curgerea laminar sau turbulent; spre deosebire de tipurile consacrate, pentru care lungimi mici de amestecare se asociază unor căderi de presiune mari, amestecătoarele formate din noul tip de elemente sunt caracterizate de lungimi mici de amestecare și căderi de presiune minime;
- *s-a realizat o instalație de laborator pentru studiul absorbției continue* a SO₂ la care a fost cuplată instalația continuă de analiză;
- pentru a elimina neconcordanțele între datele calculate prin integrarea numerică a modelelor analitice cu cele experimentale, s-au propus și determinat parametrii de model; astfel în modelul folosit pentru CO₂ *s-a introdus un parametru nemenționat în literatură (factorul de înălțime); aplicarea zonală a acestuia (numai în zonele de alimentare) constituie de asemenea un element de noutate în modelarea proceselor chimice*; transformarea modelelor analitice în modele analitico-parametrice a permis simularea coloanelor industriale de absorbție echipate cu elemente statice de amestecare;
- rezultatele experimentale și cele ale simulării, susțin propunerea de *folosire a reactoarelor multitubulare echipate cu elemente statice ca absorbere pentru tratarea gazelor de ardere* (și a altora); ca urmare, se reduc considerabil investițiile, costurile de exploatare și întreținere prin eliminarea compresiei gazelor care este folosită în instalațiile echipate cu absorbere clasice.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Manier, „Physics and Chemistry of the Atmosphere” în J. Wolf- coordonator capitol „Air” în „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”, ediția a 6-a, VCH-Wiley, 1998, variantă electronică.
2. R. Korhonen, I. Savolainen, Environmental Science & Policy, **2** (1999), 381.
3. W. C. Turkenburg, Energy Convers. Mgmt. , **38** (1997), Suppl. , S3.
4. ***, Umweltbereich Luft, 22 Textheft des Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, 1995.
5. M. Geantă, D. Perju și **Carmen Rusnac**, Chem. Bull. POLITEHNICA Univ. (Timișoara), **43** (1998), 340
6. F. Wirsching, R. Hüller, R. Olejnik, ZKG, **2** (1994), 65.
7. A. P. Sincero, Gregoria A. Sincero, Environmental Engineering. A Design Approach, Prentice Hall, New Jersey, 1996.
8. R. Smith, Chemical Process Design, McGraw Hill, New York, 1996.
9. P. M. Pelló, La Rivista dei Combustibili, **45**, 1, (1991), 30.
10. **Carmen Rusnac**, A. Iovi, C. Barbur, Analele Universității din Oradea, Fascicula Chimie IV (1998), 35.
11. M. Gambini, M. Vellini, Fuel Power Plants by Exhaust Gas Treatment, Proceedings of 2000 International Joint Power Generation Conference, Miami Beach, Florida, July 23-26, 2000.
12. R. van Ree, Energy Convers. Mgmt. **36** (1995), 935.
13. N. K. Wessels, J. L. Hopson, Biology, First edition, Randon House Inc. , New York, 1988.
14. C. D. Nenitescu, Chimie generala, Ed. Did. și Pedagogică, București, 1972.

15. L. Pauling, Chimie generală, Ed. Științifică, București, 1972.
16. S. Topham, "Carbon Dioxide" în „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”, ediția a 6-a, VCH-Wiley, 1998, variantă electronică.
17. H. Mülle, Sulfur Dioxide în „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”, ediția a 6-a, VCH-Wiley, 1998, variantă electronică.
18. CRC, Handbook of Chemistry and Phisics, editor D. R. Lide, ediția a 74-a, CRC Press, Boca Raton, 1993.
19. Perry's Chemical Engineers' Handbook, editor R. H. Perry, D. W. Green, ediția a 6-a, Mc Grow-Hill , New York, 1984, cap.3.
20. K. Ražnjević, Tabele și diagrame termodinamice, Ed. Tehnică, București , 1978.
21. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, The Properties of Gases and Liquids, ediția a 3-a, Mc Grow-Hill Book Company, 1977.
22. E. Leibnitz, H. J. Struppe : Handbuch der Gaschromatographie, ediția a 3-a, Akademische Verlagsgesellschaft Geest &Portig K. -G. , Leipzig 1984.
23. D. Negoiu, Tratat de chimie anorganică, vol. II Nemetale, Ed Tehnică, București, 1972.
24. D. Mussmara, La Rivista dei Combustibili, **47** (1993), 59.
25. V. Boscak , B. H. Jensen, Danish Experience with Single Loop FGD-System, ICHIME SYMPOSIUM Series nr. 131, 51
26. B. Lani, M. Babu, H. Johnson, Improvement in Wet Scrubbing Technology Developed at the Miami Fort Pilot Plant, Fifth International Conference: Processing and Utilisation of High Sulfur Coals, Lexington, 1993, KY.
27. Astarita G. D. Astarita, D. W. Savage, A. Bisio, Gas Treating with Chemical Solvents, J. Wiley and Sons, New York 1983.
28. J. K. Polasek, G. A. Iglesias-Silva, J. A. Bullin, Using Mixed Amine Solutions for Gas Sweetening, Proceedings of the Seventy-First GPA Annual Convention, Tulsa, OK:Gas Processors Association, 1992, 58.
29. A. Ch. Yeh, H. Bai, The Science of the Total Environment, **228** (1999), 121.
30. K. Ohtaguchi, T. Yokohama, Processes, Energy Convers. Mgmt. , **38** (1997),S539.
31. K. A. Hoff, H. F. Svendsen, O. Juliussen, O. Falk-Padersen, M. S. Grønvold, D. B. Stuksrud, The Kvaerner/Gore Membrane Process for CO₂ Removal. Mathematical Model and Experimantal Verification, AIChE annual meeting, 2000, Los Angeles.

32. U. Desideri, A. Paolucci, *Energy Conversion & Management*, **40** (1999), 1899.
33. B. P. Mandal, M. Guha, A. K. Biswas, S. S. Bandyopadhyay, *Chem. Eng. Sci.*, **56** (2001), 6217.
34. N. A. Al-Baghli, S. A. Pruess, V. F. Yesavage, M. S. Selim, *Fluid Phase Equilibria*, **185** (2001), 31.
35. H. Dang, G. T. Rochelle, CO₂ Absorption Rate and Solubility in Monoethanolamine /Piperazine/Water, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 14-17, 2001.
36. P. Gerard, G. Segantini, J. VanderSchuren, *Chem. Eng. Sci.*, **51** (1996), 3349.
37. T. Recelj, J. Golob, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **15**, no. 4, (2001), 153.
38. D. Bogdănescu, E. Bălan, L. Humă, **Carmen Rusnac**, L. Rusnac, Studiu privind separarea gipsului din suspensii de CaSO₄, a XXIV-a Sesiune Națională de Comunicări Stiințifice a Centrului de Cercetări OLTCHIM, Căciulata– Vâlcea, 7-9 oct. , vol. 1, 1999, 1496.
39. **Carmen Rusnac**, C. Barbur, L. Rusnac, A. Iovi, Eliminarea CO₂ din gaze industriale prin absorbție în soluții apoase de monoetanolamină, a XXII-a Sesiune de Comunicări Stiințifice a Centrului de Cercetări OLTCHIM, Olănești, 23-25 oct. , vol. 2 , 1996, 617.
40. **Carmen Rusnac**, C. Barbur, D. Bogdănescu, Studii privind utilizarea SO₂ din gaze reziduale, a 21-a Sesiune de Comunicări Stiințifice a Centrului de Cercetări OLTCHIM, Călimănești - Căciulata, 25-27 oct. , vol. 2, 1995, 723.
41. R. Agnihotri, D. J. Bayless, L. S. Fan, T.C. Keener, S.-J. Khang, A. Wang, Control of Sulfur Emissions, în „Advanced Technologies for Reduction of Emissions from Coal Usage”, editor D. J. Bayless, <http://132.235.19.45/monograph/Bookprop.pdf> .
42. *** *Hydrocarbon Processing*, **77** (1996), nr. 4, 104
43. C. Strățulă, *Purificarea gazelor*, Ed. St. și Enciclopedică, București, 1984
44. A. Iovi, *Tehnologia îngrășămintelor minerale*, Ed. Did. și Pedagogică, București, 1977
45. *Hydrocarbon Processing*, **63** (1984), nr. 4, 87.
46. A. Lancia, D. Musmarra , F. Pepe, G. F. Volpicelli, *Process, Environ. Sci. Technol.* **28** (1994), 1031.
47. N. Ukawa, T. Takashina, N. Shinoda, T. Shimizu, *Environmental Progress* **12** (1993), 238.
48. N. Ukawa, S. Okino, M. Oshima, T. Oishi, *J. of Chem. Engineering, Japan*, **26** (1993), 112.

49. J. Addnez, W. Fierro, F. Garcia-Labiano, J. M. Palacios, *76* (1997), 257.
50. Th. Hünlich, R. Jeschar, R. Scholz, *ZKG*, *5* (1991), 228.
51. J. F. Izquierdo, C. Fité, F. Cunill, M. Iborra, J. Tejero, *Journal of Hazardous Materials*, ***B76*** (2000), 113.
52. I. Ionel, C. Ungureanu, *Termoenergetica si mediul*, Ed. Tehnică, București, 1996.
53. E. Ataman, *Procese uscate de desulfurare a gazelor de ardere*, *ENERG.* , vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1986.
54. I. Ar, S. Balci, *Chem. Eng. And Process.* , *41* (2002), 179.
55. G. Y. Gerasimov, T. S. Gerasimova, V. N. Makarov, S. A. Fadeev, *Radiat. Phys. Chem.* , *48* (1996), 763.
56. A. Lisovskii, R. Semiat, C. Aharoni, *Carbon*, *35* (1997), 1639.
57. J. Więckowska, *Catalysis Today*, *24* (1995), 405.
58. J. Klinik, T. Grzybek, *Fuel*, *71* (1992), 1303.
59. G. Centi, A. Riva, I. Miracca, N. Passarini, *La Rivista dei Combustibili*, ***XLIII*** (1989), 205.
60. Y. S. Lyn, S. G. Deng, *Separation and Purification Technology*, *13* (1998), 65.
61. Ch-S. Chang, G. T. Rochelle, *Ind. Eng. Chem., Fundam.* , *24* (1985), 7.
62. O. Erga, *Ind. Eng. Chem.. Fundam.* , *25* (1986), 692.
63. D. W. Savage, E. W. Funk, *Ind.Eng. Chem. Fundam.*, *25*(1986), 326 .
64. D. R. Babu, G. Narshimhan, C. R. Phillips, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, *23*(1984), 273.
65. F. Kaštánek, J. Zahrodník, J. Kratochvíl, J. Černák, *Chemical Reactors for Gas-Liquid Systems*, Ellis Horwood, Ltd. New-York, 1993.
66. Al. Polihroniade, *Absorbția – Adsorbția*, Ed. Tehnică, București, 1967.
67. J. C. Charpentier în „Mass Transfer Coupled with Chemical Reaction” editor A.Goianetto și P. L. Silverston, Hemisphere, Washington, cap. II.,1986, 32.
68. W. Edward, *Absorbition with Chemical Reaction în Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, editor R. H. Perry, D. W. Green, ediția a 6-a, Mc Grow-Hill , New York, cap. 14, 1984.
69. R. Mihail, O. Muntean, *Reactoare chimice*, Ed. Did. și Pedagogică, București, 1983.
70. O. Floarea, R. Dima, *Procese de transfer de masă și utilaje specifice*, Ed. Did. și Pedagogică, București, 1984.
71. T. Todinca, *Teză de doctorat*, Universitatea Tehnică, Timișoara, 1993.

72. P. V. Danckwerts, Gas-Liquid Reaction, McGraw-Hill, 1970.
73. R. Mihail, Modelarea reactoarelor chimice, Ed. Tehnică, București, 1976.
74. P. A. Ramachandran, Gas Absorption with Complex Chemical Reactions. A General Computational Scheme for Rate Calculations în Chemical and Catalytical Reactor Modeling, editori M. P. Duduković, P.L. Mills, ACS Symposium Series no.237, Washington, 1984, p.85.
75. C. Barbur, **Carmen Rusnac**, A. Iovi, L. Rusnac, Simularea funcționării coloanelor pentru absorbția cu reacție chimică, a XXII-a Sesiune de Comunicări Stiințifice a Centrului de Cercetări OLTCHIM, Olănești, 23-25 oct. , vol. 3 , 1996, 1176.
76. T. Todinca, M. Geantă, Modelarea și simularea proceselor chimice. Aplicații în MATLAB, Ed. Politehnica, Timișoara, 1999.
77. E. J. Henley, J. D. Seader, Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1981.
78. J. J. Carberry, Chemical and Catalytic Reaction Engineering, McGraw-Hill, 1976.
79. O. Muntean, A. Woinaroschy, G. Bozga, Aplicații la calculul reactoarelor chimice, Ed. Tehnică, București, 1984.
80. D. Mewes, F. L. Dahm, U. Kurandt, Chem.-Ing.-Tech., *51* (1979), 852.
81. J. R. Fair, Liquid-Gas Systems în Perry's Chemical Engineers' Handbook, editor R. H. Perry, D. W. Green, ediția a 6-a, Mc Grow-Hill , New York, cap. 18, 1984.
82. K. F. Pavlov, P. G. Romankov, A. A. Noskov, Exerciții și probleme de procese și aparate în tehnologia chimică, trad. lb. rusă, Ed. Tehnică, București, 1972.
83. H. J. Henzler, Eignung von kontinuierlich durchströmten Mischern zum Homogenisieren, Chem.-Ing.-Tech., *51*(1979), 1.
84. ***, Manualul Inginerului Chimist, vol.V: Combustia, combustibilii și chimizarea lor, Ed. Tehnică., București, 1957.
85. C. Liteanu, E. Hopârtean, Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Ediția a 6-a, Ed. Did. și Pedagogică, București, 1972.
86. J. Fries, H. Getrost, Organic Reagents for Trace Analysis, Merck, Darmstadt, 1977.
87. G. W. Sawanarov, Betribs-Laborator, *23* (1957), 541.
88. J. S. Fritz, M. Q. Freeland, Anal. Chem. *26* (1954), 1593.
89. H. Walisch, G. Humme, Mikrochimica Acta (Vienna), (1968), 748.

90. B. Thompson, *Fundamentals of Gas Analysis by Gas Chromatography*, Varian Associates, 1977.
91. E. D. Winegar, L.H. Keith, *Sampling and Analysis of Airborn Polluants*, Lewis, Boca Raton, 1993.
92. D. J. Burges, *International Laboratories* **9** (6), (1999), 6.
93. H. G. Stenger, Jr., K. Hu, D. R. Simpson, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**(1993), 2736.
94. R.J. Bertolacini, J. E. Barney II, *Anal. Chem.*, **29** (1957), 281.
95. R.J. Bertolacini, J. E. Barney II, *Chemist Analyst*, **47** (1958), 2.
96. R.J. Bertolacini, J. E. Barney II, *Anal. Chem.*, **30** (1958), 202.
97. M. Gales, W. H. Kaylor, J. E. Longbottom, *Analyst*, **93** (1968), 97.
98. H. N. S.Schafer, *Anal. Chem.*, **30** (1958), 1719.
99. P. Stoflyn, W. Keame, *Anal. Chem.*, **36** (1964), 397.
100. A. Wainer, A. L. Koch, *Anal. Biochem.*, **3** (1962), 457.
101. B. Budesinsky, D. Vrzalova, *Z. anal. Chem.*, **210** (1965), 161.
102. M. Albrecht, R. A. Gassage, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.*, (1998), 1003.
103. P. K. Dasgupta, K. Dessare, J. C. Ullrey, *Anal.Chem.*, **52** (1980), 1912.
104. T. Hemmisen, *Electrochimica Acta*, **37** (1992), 2775.
105. N. Wilberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
106. R. C. Weast, *Handbuck of Chemistry and Physics*, Ed. a 63-a, 1982.
107. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, 1974.
108. H. Brunemann, G. John, *Chem. Ing. Tech.*, **43** (1971), 348.
109. M. Mitrănescu, *Curs de chimie analitică*, Lit. IPT, 1979.
110. C-tin. Gh. Macarovici, *Analiza chimică cantitativă anorganică*, Ed. Academiei RSR, București, 1979.
111. A. Glück –Metode matematice în industria chimică, Ed.Tehnică, București, 1971.
112. O. Iordache, Gh. Maria, S. Corbu, *Modelarea statistică și estimarea parametrilor proceselor chimice*, Ed. Academiei Române, București, 1991.
113. ***, *Manualul Inginerului Chimist*, vol.2: Combustia, combustibilii și chimizarea lor, Ed. Tehnică., București, 1973.

114. P. Fishwick, Modelling and Simulation Magazine, 1 (2003), 1;
www.modelingandsimulation.org/fishwick1.htm
115. V. Novak, V. Jandourek, F. Rieger , Homogenization Efficiency of Motionless Mixers, 5th European Conference on Mixing in Würzburg, June 10-12, BHRA, Cranfield 1985
116. F. Streiff, Maschinenmarkt **83**, (1977), 289