

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC " TRAIAN VUIA " TIMISOARA
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

INGINER NECULAI POPOVICI

PROCEDEU SI INSTALATIE
PENTRU RETINEREA SI VALORIFICAREA SO₂ DIN GAZE DILUATE

- TEZA DE DOCTORAT -

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCATOR STIINTIFIC
ACADEMICIAN PROFESOR DOCTOR DOCENT CORIOLAN DRAGULESCU

- T I M I S O A R A -

- 1976

INSTITUTUL POLITEHNIC TIMIȘOARA

Volume

314.199

Data

269 G

S U M A R

	<u>pag.</u>
1. Introducere	1
2. Cap. I. Bioxidul de sulf. Proprietăți fizice și chimice	1
3. Cap. II. Bioxidul de sulf, component important de poluare a mediului	10
4. Cap. III. Metode de reducere a emisi- unilor de SO ₂ în atmosferă	21
1.1.1. și 1.1.2. Separarea H ₂ S din gaze naturale, din gaze de la rafii- nării, sau gaze de la cocserii, cu obținere de sulf elementar	33
1.1.3. Fixarea S din combustibili sub formă de sulfat de calciu, prin injecție de calcar sau dolomită în focarele cazanelor de aburi	36
3. Metode și procedee de reținere a SO ₂ din gaze sărace.	41
3.1. Fixarea SO ₂ din gaze diluate, cu substanțe conținând elemente alcalino-pămîntoase	41
3.2. Captarea SO ₂ din gaze cu ajutorul oxizilor metalici	43
3.3. Metode de absorbție	49
3.4. Procedee catalitice	51
3.5. Metode de absorbție alcalină	54

	<u>Pag.</u>
3.5.4. Absorbție amoniacală	61
3.5.5. Descompunerea soluțiilor de sulfid-bisulfid de amoniu	82
5. Cap. IV. Proces tehnologic și instalație pentru captarea și valorificarea SO ₂ din gazele diluate	94
1. Prezentarea procesului	94
2. Cercetările întreprinse	98
3. Fluorul în gazele cu SO ₂ obținute prin descompunerea soluțiilor de sulfid - bisulfid de amoniu cu acid fosforic de extracție	112
4. Dimensionarea unei instalații industriale	115
5. Concluzii utile pentru noi proiecte având la bază acest proces...	146
6. Confirmarea rezultatelor pozitive obținute și aprecierile în străi- nătate asupra procedurii	151
6. Bibliografie	155
7. Anexe I - <u>ȳ</u>	

I N T R O D U C E R E

Dezvoltarea impetuoasă a industriei în secolul nostru a adus după sine, în afara factorilor pozitivi care au contribuit la aceasta evoluție continuă și unele elemente negative, dintre care "poluarea mediului înconjurător" constituie unul din cele mai importante.

Atmosfera, ca mediu esențial al continuității vieții pe planeta noastră, este afectată în cea mai mare măsură de civilizația modernă și în primul rând de transporturi și de activitatea industrială.

Schimbări substanțiale în compoziția atmosferei prin introducerea unor substanțe chimice peste anumite limite pot provoca acțiuni foarte dăunătoare asupra faunei și florei, precum și schimbări ale climei întregii planete cum este cazul influenței CO₂.

Un important factor dăunător care se face tot mai mult prezent în atmosferă îl constituie bioxidul de sulf, rezultat în cantități impresionante din arderea cărbunilor fosili sau a hidrocarburilor cu sulf, precum și dintr-o serie de procese industriale cum ar fi energetica, prelucrarea metalelor neferoase, industria chimică și a celulozei, industria siderurgică, ș.a.

Bioxidul de sulf ca atare sau oxidat la trioxid de sulf, provoacă, peste anumite concentrații limită, acțiuni dăunătoare sau distrugătoare asupra florei și faunei și desigur asupra organismului omenesc.

Emanările ale unor uzine sau centrale termoelectrice generatoare de bioxid de sulf, au modificat viața și întregul aspect a unor zone întregi de pe planeta noastră, provocând importante dezechilibre ecologice.

Dar în afara acestor efecte deosebit de periculoase provocate de bióxidul de sulf ca agent de poluare a aerului, mai este și acela al acțiunilor corosive pe care le provoacă asupra instalațiilor și construcțiilor precum și asupra operelor de artă, care au rezistat secole și milenii, existând pericolul să lipsim generațiile viitoare de un patrimoniu artistic valoros, pe care generațiile trecute l-au lăsat posterității.

Acestea sînt cîteva aspecte generale care justifică importanța luptei pentru a se stavili procesul de degradare a mediului înconjurător, în care s-a angajat recent în mod conștient și organizat oameni de știință și instituții de prestigiu, guverne și organizații internaționale.

Poluarea mediului înconjurător nu este și nu poate constitui un tribut implacabil pe care omenirea trebuie să-l plătească progresului tehnologic și civilizației moderne. Realizările tehnice și capacitatea de soluționare a marilor probleme tehnologice de care a dat dovadă omenirea în ultima jumătate de veac, justifică încrederea că această acțiune de proporții mondiale pe care o constituie batălia împotriva poluării mediului înconjurător poate fi cîștigată într-o perioadă relativ scurtă și răni grave provocate în anumite zone ale planetei noastre de acest flagel, să poată fi curînd vindecate.

Dezvoltarea industriei noastre socialiste într-un ritm care în ultima perioadă de timp ne-a situat candidați la locul întîi pe plan mondial, s-a realizat în condițiile progresului tehnologic actual și al legilor dezvoltării moderne a unei economii socialiste. Unul din atributele acestei dezvoltări l-a constituit și procesul de concentrare a industriei în mari unități și în zone în care condițiile tehnico-economice și sociale erau cele mai favorabile. Concentrarea producției în mari complexe industriale

IMC 111 - 20 11111111

aduce însa după sine necesitatea rezolvării unor probleme complexe, iar procesele de concentrare a emisiunilor nocive rămân într-o anumită corelație cantitativă cu dimensiunile producției, amendate bineînțeleles cu corectivul dat de nivelul tehnologic al procedeelor aplicate. Dar, sub aspectul reducerii emisiunilor nocive prin perfecționarea procedeelor tehnologice, în multe cazuri aceasta nu s-a realizat în același ritm cu procesul de creștere a capacităților de producție a instalațiilor și de concentrare a acestora în marile complexe industriale. Exemplific cu faptul că în fabricarea acidului sulfuric de contact în ultimii 30 ani randamentul de cataliză a fost îmbunătățit (în schema clasică cu absorbție simplă) cu 1-2%, ceea ce înseamnă o reducere a cantității de SO_2 în gazele finale la jumătate, în timp ce într-un interval de 2 ani producția de acid sulfuric pe platforma Valea Călugărească de exemplu a crescut de 14 ori prin creierea a două instalații de câte 600 t/zi.

Cerințele dezvoltării noastre continue în condițiile unor exigențe sociale impuse de etica societății noastre, au determinat preocuparea mea de a aduce o modestă contribuție la cercetările întreprinse pe plan mondial de reducere a emisiunilor de SO_2 în atmosferă, concepînd un procedeu și o instalație în condițiile unei platforme de îngrășăminte complexe pe bază de acid fosforic.

Verificarea procedeuului a fost făcută apoi printr-o strînsă colaborare cu ing. P.Potop și ing.L. Brînduș. de la ICECHIM, definind astfel un "Brevet românesc" care a fost acceptat în numeroase țări printre care și SUA.

Transpunerea în practică pînă la faza industrială a acestei lucrări constituie un exemplu de conlucrare intimă între cercetare și proiectare, condiție esențială pentru realizarea progresului tehnologic în toate domeniile și în mod special în industria chimică.

Teza este constituită în patru capitole:

CAPITOLUL I.- Prezintă într-o formă sintetică proprietățile fizico-chimice ale SO_2 .

CAPITOLUL II.- Se ocupă cu aspectele poluării aerului cu SO_2 , consecințele asupra faunei, florei și activității umane în general, precum și despre unele măsuri întreprinse pe plan mondial pentru stăvilirea procesului de poluare a mediului.

CAPITOLUL III.- Prezintă cele mai importante metode și procedee de captare a gazelor sărace cu SO_2 care provoacă poluarea aerului, insistându-se asupra acelor care și-au găsit aplicare industrială.

În acest capitol s-a acordat o atenție deosebită rezultatelor cercetării procesului de absorbție amoniacală a gazelor cu SO_2 , cuprinzând un volum important de date tehnice și constante fizico-chimice.

De asemenea s-a tratat mai amplu și procesul de descompunere a soluțiilor de sulfid-bisulfid de amoniu cu acid fosforic.

CAPITOLUL IV.- Cuprinde rezultatele cele mai importante obținute în determinarea procedurii concepute de candidat, dimensionarea agregatelor principale pentru o instalație cu o capacitate de prelucrare a $45.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ gaze cu $0,2-0,3\%$ SO_2 , datele asupra verificării procedurii la scară industrială și schema tehnologică împreună cu echiparea cu aparatură de măsură și control.

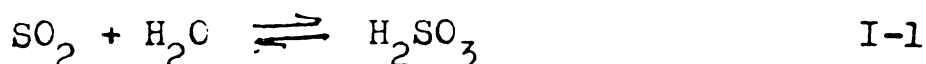
Acest capitol cuprinde în partea finală, în anexă, unele documente exemplificatoare a interesului manifestat în străinătate față de acest procedeu.

CAP. I. BIOXIDUL DE SULFUR = SO₂

Proprietăți fizice și chimice: SO₂ este un gaz incolor, cu miros înecacios, caracteristic, care se lichefiază prin comprimarea sau răcire. În stare lichidă este de asemenea incolor. Presiunea de vapori la 20°C este 3,4 at^m. Este un bun solvent pentru multe substanțe anorganice și organice.

Molecula SO₂ are o formă triunghiulară. Cele două distanțe S - O sînt egale, de 1,43 Å; unghiul O - S - O este de 119°. (1). Valoarea calculată din razele atomice pentru legătura simplă S - O este de 1,70 Å, iar pentru legătură dublă S = O de 1,54 Å.

SO₂ este ușor solubil în apă. La presiunea atmosferică soluția saturată în apă de 10°C conține aprox. 15%, în apă de 20°C aprox. 10% SO₂ în greutate. Apa de 20°C, dizolvă de 40 ori volumul ei de SO₂. Aceste soluții au o reacție acidă datorită acidului sulfuros rezultat din combinarea SO₂ cu apa.



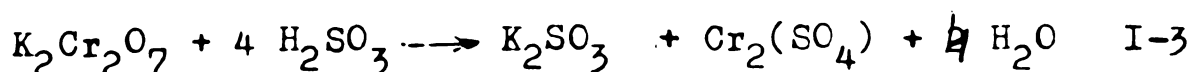
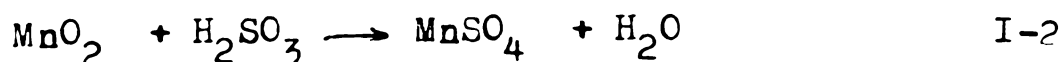
Variația solubilității SO₂ în apă în raport cu temperatura este dată în tabela I-1 (2)

Tabela I-1

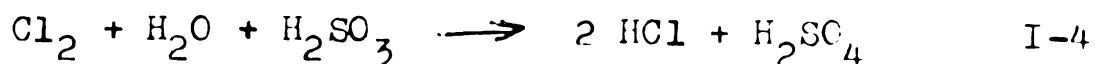
t°C	20	40	60	70	90	100
% SO ₂	9,6	6,1	4,9	2,6	0,9	0,1

Se constată că majoritatea SO₂ este dizolvat fizic și numai câteva procente sînt conținute ca acid sulfuros (H₂SO₃).

Soluția apoasă de SO₂ este un agent reducător puternic, avînd loc reacții ca de exemplu:



Cl₂, Br₂, J₂ oxidează acidul sulfuros la acid sulfuric, rezultînd în hidroacizi.



Căldura specifică a SO_2 funcție de temperatură este data în tabelul I-2.

Tabelul I-2

$^{\circ}\text{C}$	0	100	200	300	400	500	600	700
$\frac{\text{kcal}}{\text{m}^3 \text{ } ^{\circ}\text{C}}$	0,414	0,433	0,451	0,468	0,482	0,495	0,505	0,514
$\frac{\text{kcal}}{\text{kg } ^{\circ}\text{C}}$	0,145	0,152	0,158	0,164	0,169	0,173	0,177	0,180

Continuare tabel I-2

$^{\circ}\text{C}$	800	900	1000	1100	1200
$\frac{\text{kcal}}{\text{m}^3 \text{ } ^{\circ}\text{C}}$	0,522	0,529	0,535	0,540	0,544
$\frac{\text{kcal}}{\text{kg } ^{\circ}\text{C}}$	0,183	0,185	0,187	0,189	0,191

În afara absorbției în apă, SO_2 se dizolvă în proporții mult mai mari în alți absorbanți, așa cum rezultă din fig. I-1.

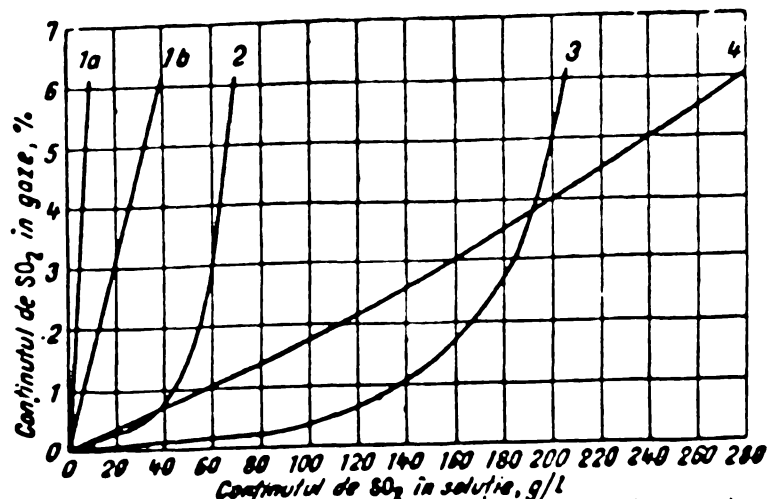


Fig. I-1 Curbele de absorbție a SO_2 în diverși absorbanți.
 1a - apă la 1 at; 1b - apă la 6 at; 2 - soluție de sulfat de aluminiu basic; 3 - amestec xilidină - apă; 4 - dimetilamină.

aduce însă după sine necesitatea rezolvării unor probleme complexe, iar procesele de concentrare a emisiunilor nocive rămân într-o anumită corelație cantitativă cu dimensiunile producției, amendate bineînțeles cu corectivul dat de nivelul tehnologic al procedeelor aplicate. Dar, sub aspectul reducerii emisiunilor nocive prin perfecționarea procedeelor tehnologice, în multe cazuri aceasta nu s-a realizat în același ritm cu procesul de creștere a capacităților de producție a instalațiilor și de concentrare a acestora în marile complexe industriale. Exemplific cu faptul că în fabricarea acidului sulfuric de contact în ultimii 30 ani randamentul de cataliză a fost îmbunătățit (în schema clasică cu absorbție simplă) cu 1-2%, ceea ce înseamnă o reducere a cantității de SO_2 în gazele finale la jumătate, în timp ce într-un interval de 2 ani producția de acid sulfuric pe platforma Valea Călugărească de exemplu a crescut de 14 ori prin creșterea a două instalații de câte 600 t/zi.

Cerințele dezvoltării noastre continue în condițiile unor exigențe sociale impuse de etica societății noastre, au determinat preocuparea mea de a aduce o modestă contribuție la cercetările întreprinse pe plan mondial de reducere a emisiunilor de SO_2 în atmosferă, concepând un proces și o instalație în condițiile unei platforme de îngrășăminte complexe pe bază de acid fosforic.

Verificarea procedurii a fost făcută apoi printr-o strânsă colaborare cu ing. P. Potop și ing. L. Brânduș. de la ICECHIM, definind astfel un "Brevet românesc" care a fost acceptat în numeroase țări printre care și SUA.

Transpunerea în practică până la faza industrială a acestei lucrări constituie un exemplu de conlucrare intimă între cercetare și proiectare, condiție esențială pentru realizarea progresului tehnologic în toate domeniile și în mod special în industria chimică.

Tabel I-3

Proprietățile bioxidului de sulf lichid

Temperatura, °C	Presiunea vaporilor, ata	Greutate specifică, g/cm ³	Viscozitatea, cP	Căldura specifică, cal/g grad	Căldura de evaporare, cal/g	Conductivitatea termică, cal/m s grad
- 50	0,113	1,5572	0,588	-	-	-
- 40	0,214	1,5331	0,549	-	-	-
- 30	0,376	1,5090	0,511	0,312	0,10308	0,0550
- 25	0,490	1,4968	0,493	0,312	0,10126	0,05425
- 20	0,629	1,4846	0,475	0,313	0,09942	0,0535
- 15	0,799	1,4724	0,457	0,313	0,09756	0,05275
- 10	1,001	1,4601	0,438	0,314	0,09568	0,0520
- 5	1,246	1,4477	0,421	0,316	0,09378	0,05125
0	1,529	1,4350	0,405	0,317	0,09187	0,0505
+ 5	1,862	1,4123	0,389	0,318	0,08994	0,04975
10	2,256	1,4095	0,374	0,321	0,08799	0,04901
15	2,706	1,3964	0,359	0,324	0,08619	0,04826
20	3,228	1,3831	0,345	0,327	0,08405	0,04751
25	3,820	1,3696	0,331	0,330	0,08205	0,04676
30	4,498	1,3556	-	0,334	0,08003	0,04602
35	5,26	1,3413	-	0,338	0,7800	0,04527
40	6,125	1,3264	-	0,342	0,07596	0,04453
45	7,09	1,3107	-	0,347	-	0,04378
50	8,175	1,2957	-	0,352	0,07181	0,04304
55	9,385	1,2801	-	0,357	-	-
60	10,73	1,2633	-	0,363	0,06759	-
70	13,87	1,2293	-	0,375	-	-
80	17,68	1,1920	-	0,388	0,05896	-
90	22,27	1,1528	-	0,403	-	-
100	27,7	1,1100	-	0,420	0,05005	-

Tabela 1-4 Tensiunea vaporilor de SO₂ și H₂O deasupra soluțiilor de SO₂ (mm col. Hg)

Concentrația de sulf în soluție, % SO ₂ în H ₂ O	Temperatura, °C																			
	10		20		30		40		50		60		70		80		90		100	
	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	H ₂ O
0,0	0	9,2	0	17,5	0	31,8	0	55,3	0	92,5	0	149,5	0	234	0	355	0	526	0	799
0,5	21	9,2	29	17,5	42	31,7	60	55,2	83	92,3	111	149,2	141	231	177	354	257	525	798	799
1,0	42	9,2	59	17,4	85	31,7	120	55,1	164	92,2	217	149,0	281	233	356	354	445	524	848	797
1,5	64	9,2	90	17,4	129	31,6	181	55,0	247	92,0	328	148,8	426	233	543	353	684	523	850	796
2,0	86	9,1	123	17,4	176	31,6	245	55,0	333	91,9	444	148,6	581	233	746	353	940	523	-	-
3,0	130	9,1	191	17,3	273	31,5	378	54,7	511	91,6	682	148,1	897	232	-	-	-	-	-	-
4,0	176	9,1	264	17,3	376	31,4	518	54,1	698	91,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5,0	223	9,1	338	17,2	482	31,3	661	54,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6,0	271	9,0	411	17,2	588	31,2	804	54,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7,0	320	9,0	486	17,1	698	31,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8,0	370	9,0	562	17,1	866	31,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9,0	421	9,0	638	17,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10,0	473	8,9	714	17,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11,0	526	8,9	769	16,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12,0	580	8,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13,0	635	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14,0	680	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15,0	743	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16,0	799	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 1-5 Solubilitatea bioxidului de sulf în soluții de acid sulfuric și în oleum (presiunea SO₂, 760 mm col. Hg)

Concentrația acidului % H ₂ SO ₄	Temperatura, °C						
	10	20	30	40	50	80	100
10	12,30	8,72	6,40	4,57	3,72	1,67	1,28
20	11,28	7,79	5,66	4,11	3,32	1,47	1,15
30	10,25	6,85	5,04	3,66	2,92	1,28	1,02
40	9,25	5,81	4,17	3,20	2,44	1,09	0,89
50	8,25	4,90	3,76	2,73	2,13	0,96	0,76
55	7,75	4,31	3,26	2,47	1,80	0,89	0,69
60	7,25	3,94	3,05	2,27	1,77	0,81	0,62
65	6,72	3,78	2,74	2,01	1,53	0,74	0,55
70	6,11	3,24	2,46	1,72	1,38	0,67	0,49
75	5,49	2,86	2,23	1,64	1,25	0,61	0,425
80	4,84	2,63	1,98	1,43	1,16	0,58	0,365
85	4,20	2,4	1,80	1,6	1,13	0,57	0,335
90	4,72	2,52	1,96	1,49	1,16	0,62	0,37
95	5,80	3,02	2,23	1,66	1,38	0,745	0,42
100	6,99	3,82	2,72	2,02	1,72	0,99	0,54

Concentrația oleumului, % SO ₂ (iber)	Temperatura, °C						
	10	20	30	40	50	80	100
5	8,03	4,45	3,20	2,40	2,05	1,18	0,64
10	8,25	4,58	3,37	2,62	2,35	-	-
15	-	5,30	3,82	2,90	-	-	-
20	-	5,56	-	3,06	-	-	-
25	-	6,15	-	3,15	-	-	-
30	-	7,80	-	-	-	-	-
40	-	8,64	-	-	-	-	-
50	-	10,07	-	-	-	-	-

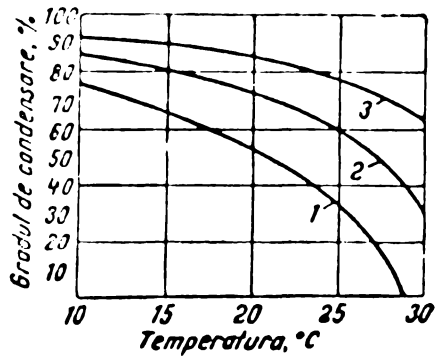


Fig. I-3. Variația gradului de condensare a bioxidului de sulf, de diferite concentrații, funcție de temperatură: 1 - SO₂ 70%; 2 - SO₂ 80%; 3 - SO₂ 88%.

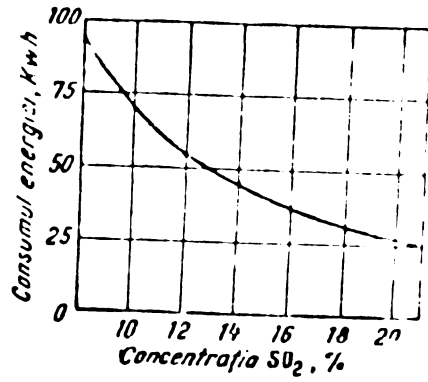


Fig. I-4. Variația consumului energiei de compresie, necesare lichelierii bioxidului de sulf, funcție de concentrația acestuia.

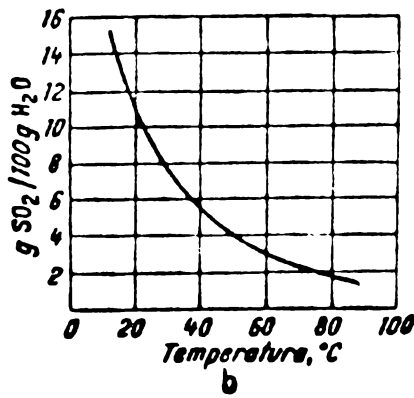
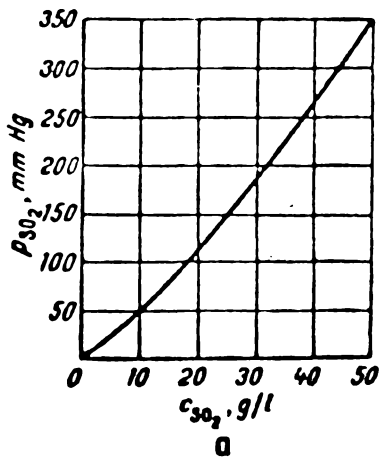


Fig. I-5. Izoterma (a) și izobara (b) de absorbție a bioxidului de sulf în apă: a - temperatura 20°C; b - presiunea 76 mm Hg.

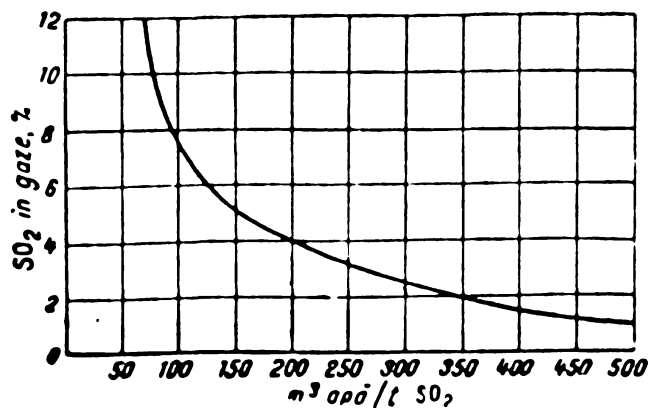


Fig. I-6. Variația cantității de absorbant (apă) funcție de concentrația bioxidului de sulf în gaze. Temperatura 20°C.

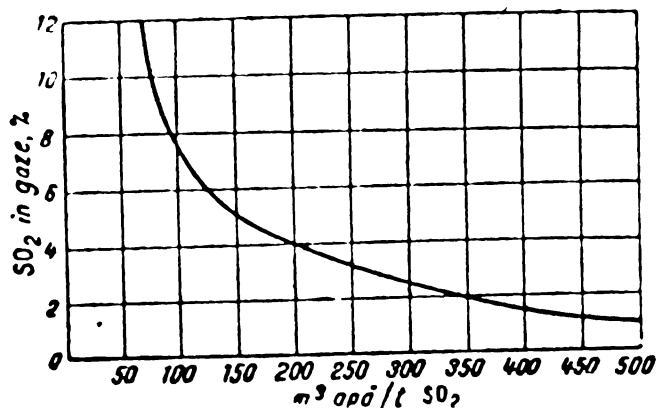


Fig. I-7. Variația cantității de absorbant (apă) funcție de concentrația bioxidului de sulf în gaze. Temperatura 20°C.

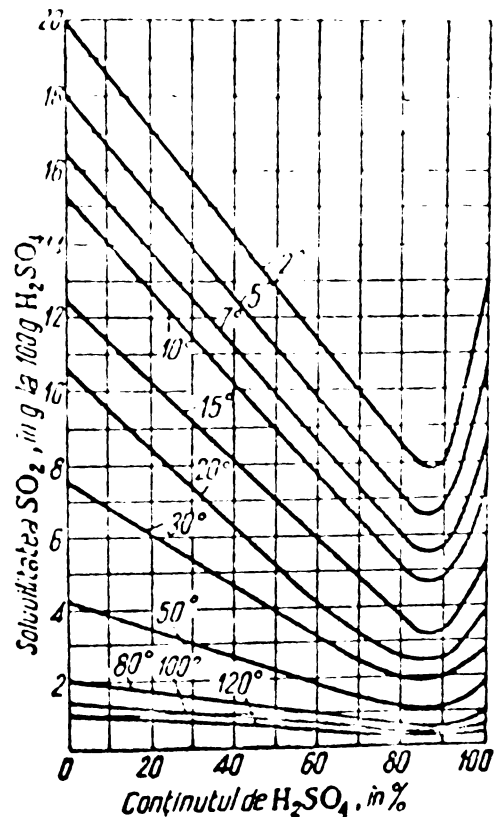


Fig. I-8 Solubilitatea bioxidului de sulf în acid sulfuric

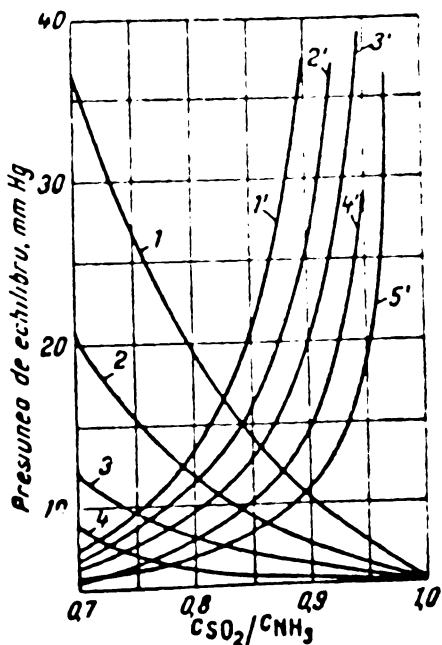


Fig. I-9. Izoterme de absorbție a bioxidului de sulf în soluții amoniacale. Concentrația soluției: 10 mol $\text{NH}_3/100$ mol H_2O :

1, 2, 3, 4 — curbele presiunii de vapori a NH_3 ; 1', 2', 3', 4', 5' — curbele presiunii de vapori a SO_2 ; 1, 1' — 110°C; 2, 2' — 100°C; 3, 3' — 90°C; 4, 4' — 80°C; 5' — 70°C.

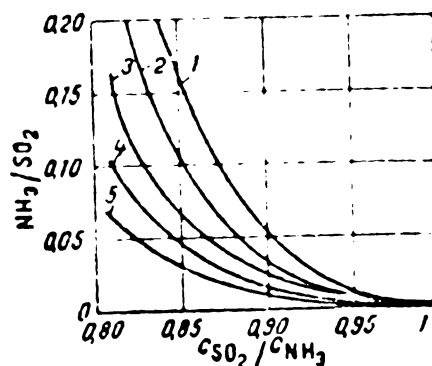


Fig. I-10 Variația raportului NH_3/SO_2 în vapori, funcție de gradul de saturare a soluției absorbante, la diferite temperaturi:

1 — 110°C; 2 — 100°C; 3 — 90°C; 4 — 80°C; 5 — 70°C.

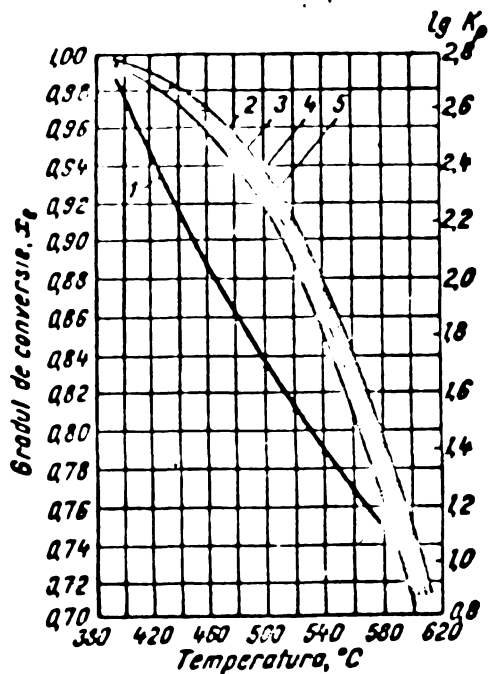


Fig. I.11. Variația constantei de echilibru K_p (1) și a gradului de conversie x , (2, 3, 4, 5) funcție de temperatură, în cazul reacției $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$:
 2 - SO_2 6,8%, O_2 11,7%; 3 - SO_2 7%, O_2 11%; 4 - SO_2 7,8%, O_2 10,3%; 5 - SO_2 8%, O_2 9,6%.

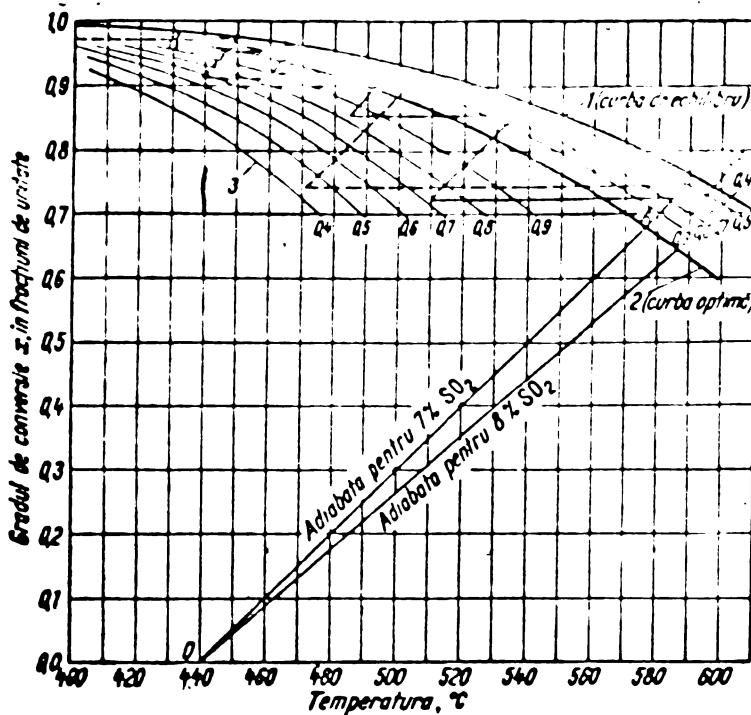


Fig. I.12. Variația gradului de conversie a bioxidului de sulf, funcție de temperatură:

1 - în condiții de echilibru; 2 - după curba temperaturilor optime; 3 - conform diferitelor grade de utilizare. Curba întreruptă: conversie în trei trepte; Curba continuă: conversie în cinci trepte.

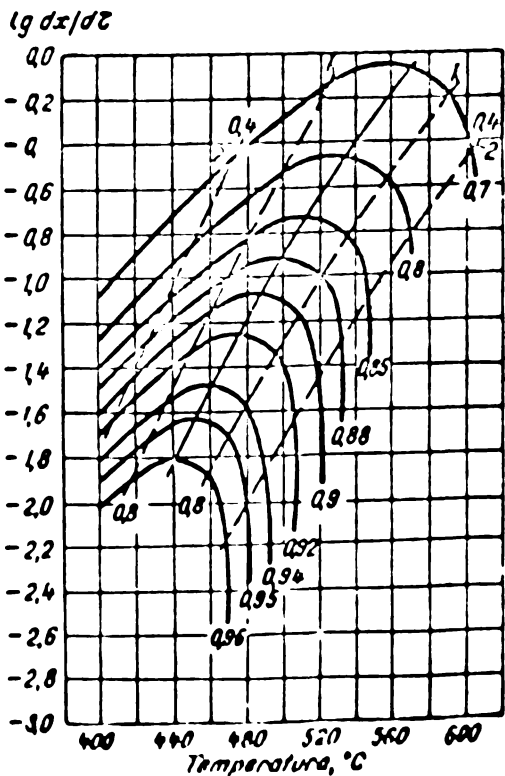


Fig. I.13. Variația vitezei de oxidare a bioxidului de sulf funcție de temperatură, la diferite grade de conversie

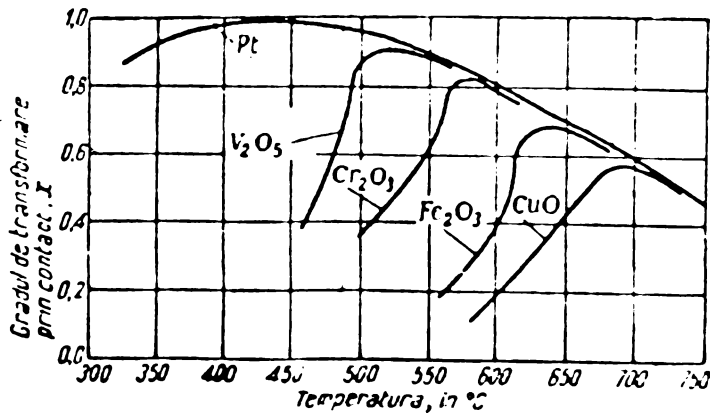
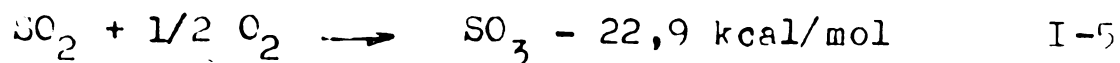


Fig. I.14. Activitatea catalitică a diferitelor substanțe asupra reacției de oxidare a bioxidului de sulf



Constanta de echilibru a acestei reacții rezultă din relația:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

în care P_{SO_3} , P_{SO_2} și P_{O_2} sînt presiunile parțiale la echilibru ale reactanților.

Așa cum rezultă din reacția I-5 acesta este exotermă și însoțită de o reducere de volum, astfel încît scăderea temperaturii și creșterea presiunii deplasează echilibrul de reacție spre formarea de SO_3 .

Variația constantei de echilibru K_p a gradului de conversie funcție de temperatură și variația vitezei de oxidare sînt date în Fig. I-10 - I-14.

Reacția de oxidare a SO_2 la SO_3 este o reacție catalitică. O serie de compuși metalici, așa cum arată Fig. I-14, constituie catalizatori ai acestei reacții. Dintre toți aceștia catalizatorii pe bază de vanadiu s-au impus și s-au generalizat în practica industrială.

Cap. II. BIOXIDUL DE SULF

component important de poluare a mediului.

Planeta noastră există într-un echilibru relativ care este în continuă transformare și adaptare, determinat de schimbările naturale sau artificiale care îl influențează, prin relația de dependență reciprocă între cauză-efect.

În acest cadru ecologic care reprezintă relația complexă a raporturilor între organismele vii și mediul înconjurător constituie o parte deosebit de importantă, întrucât în esență determină însăși evoluția speciei umane și prin aceasta perpetuarea vieții raționale pe pământ.

În cadrul "ecologic" există o seamă de ecosisteme care sînt constituite din elemente interdependente vii și părți ale mediului înconjurător (de exemplu: pădurile, lacurile, estuarele, etc.)

Ecosistemele se găsesc într-o continuă schimbare, datorită unor factori naturali cît și intervenției omului. De exemplu plantele reacționează față de variațiile ce intervin în ambianță, iar speciile de vietuitoare, de asemenea au avut perioade critice de existență și în multe cazuri, unele le-au condiționat pe celelalte, sau la un moment dat au dispărut datorită unor raporturi de interdependență.

Diversele specii, inclusiv omul s-au adaptat printr-un proces evolutiv, altele neputînd supraviețui unor schimbări bruște ale mediului au dispărut.

Interdependența dintre elementele ce compun un ecosistem, cît și relația dintre diversele ecosisteme ce compun ansamblul mediului de pe planeta noastră, este deosebit de complexă și de aceea intervenția unor factori artificiali provocați de om, poate avea implicații deosebite, uneori imprevizibile. De aceea există posibilitatea ca uneori unele mici modificări într-o latură a

unui ecosistem să se repercuteze asupra întregului ecosistem.

Stabilitatea unui ecosistem depinde de diversitatea acestuia. Cu cât numărul interdependențelor în cadrul unui ecosistem este mai mare cu atât mai mare este stabilitatea lui în a rezista și a supraviețui unor cauze care îi dereglează echilibrul.

Elementele chimice care alcătuiesc sistemele vii și determină existența lor, depind și ele de factori diverși și complexi, în a preveni penuria sau excesul lor.

Ciclul oxigenului esențial pentru viața superioară, depinde de o varietate considerabilă de plante și mai ales de planctonul oceanic. Tot astfel funcționarea ciclului azotului din atmosferă ce este folosit pentru întreținerea vieții, depinde de o mare varietate de organisme, inclusiv bacteriile și unele ciuperci, care sînt distruse prin folosirea intensivă a pesticidelor.

Un efect negativ al intervenției omului, reprezentînd o consecință a dezvoltării tehnico-industriale contemporane și al progresului civilizației îl constituie accentuarea alarmantă a procesului de poluare a mediului înconjurător. Acest fenomen a devenit îngrijorător în țările puternic dezvoltate, dar întrucît el nu ține seama de granițele politice a luat caracter universal, dacă ne referim la poluarea atmosferei și apelor.

Datorită unui proces continuu de degradare a mediului ambiant, prin aruncarea unor cantități din ce în ce mai mari de substanțe nocive s-a constatat dereglarea echilibrului biologic pe zone întinse, care tind să se extindă cuprinzînd întreg pămîntul.

Se cunosc numeroase cazuri de concentrare a elementelor nocive în organismele vii datorită pe de o parte persistenței factorului poluant, (ca plumbul), deci incapacității de autopurificare a mediului, iar pe de altă parte prin efectul de concentrare prin lanțul natural al nutriției. De exemplu 1 kg. de pesticid

rezistent cum ar fi DDT distribuit într-o diluție foarte mare nu este periculos. Dar fauna marină filtrează în cadrul procesului de nutriție unele substanțe, concentrându-le. S-a constatat că acest produs, într-o concentrație foarte mică de 0,03 părți pe milion în apa unui lac din California, a ajuns să se concentreze în unele viețuitoare acvatice și în plante de peste 250 ori, pentru ca apoi concentrația să crească, pînă la 2000 ori în animalele care se hrănesc cu aceste viețuitoare.

Accentuarea îngrijorătoare a fenomenelor de poluare, a determinat dezvoltarea concomitentă a preocupărilor oamenilor de știință precum și a celor cu răspunderi de ordin social, pentru studiul procesului de poluare a mediului și a măsurilor de combatere a lui. -

Declanșată de țările cele mai dezvoltate unde efectul poluării mediului se resimte cel mai puternic, inițial printr-o activitate perseverentă a oamenilor de știință, instituții și universități, acțiunea de protecție a mediului în vederea asigurării condițiilor de dezvoltare în continuare a vieții pe planeta noastră, a trecut în a constitui o preocupare a oamenilor politici și a conducerilor statelor, prin organizarea și subvenționarea unor măsuri coordonate, întărite prin autoritate de lege.

Ținînd seama de gravitatea situației la care s-a ajuns, problema protecției mediului înconjurător a condus uneori la necesitatea unor acțiuni conjugate din partea a mai multor state situate în aceleași zone geografice, sau a intrat în preocupările unor organisme internaționale, luînd astfel caracterul unei acțiuni internaționale

Atmosfera, factor de mediu esențial al vieții pe planeta noastră este amenințată de a fi distrusă prin efectul de poluare cu o serie de substanțe nocive.

↓ Efectul cel mai grav în poluarea atmosferei îl constituie

arderea combustibililor naturali. Procesele de ardere eliberează în atmosferă cantități uriașe de CO_2 , CO , SO_2 , hidrocarburi volatile, pulberi etc. X

Studii recente arată că jumătate din CO_2 eliberat de la sfârșitul sec. XIX și până în prezent prin arderea combustibililor și carburanților a rămas în atmosfera terestră. În acest interval concentrația naturală a CO_2 din atmosferă a crescut de la $290 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ la $322 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ și se prevede că în anul 2000 acesta să ajungă la $368 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ având ca efect direct încălzirea planetei, ceea ce va reprezenta un pericol pentru omenire de aceeași dimensiuni ca cel considerat azi ca fiind constituit de produsele radioactive emanate în atmosferă /10/.

De asemenea consumul de oxigen din ce în ce mai mare prin extinderea procesului de dezvoltare tehnică a lumii contemporane, reprezintă o perspectivă îngrijorătoare.

Se cunoaște că regenerarea oxigenului în atmosferă este asigurată în proporție de 70% de către planctonul vegetal; dacă poluarea apelor ar reduce acest proces nu ar fi exclus să se ajungă la situații catastrofale.

La procesul de regenerare a oxigenului din atmosferă, vital pentru întreținerea vieții pe planeta noastră, un aport deosebit îl aduce și lumea vegetală terestră. În acest sens este suficient să exemplificăm că 1 km^2 de prerie produce zilnic $1,1 - 1,3 \text{ t O}_2$, în timp ce 1 km^2 de pădure produce 11 t O_2 în aceeași perioadă/6/.

X Un alt produs nociv care poluează atmosfera rezultat din procese de ardere, fie că ne referim la combustibili sau la minereuri cu sulf ce se prelucreează în scopuri industriale, îl constituie SO_2 .

În USA în 1968 procesul de poluare a atmosferei ajunsese la un grad foarte avansat, determinat de cantitățile deosebit de mari de nocivități emise, care a ajuns la valoarea impresionantă

de 214 mil. t formate din 100 mil. t CO_2 (47%), 332 mil. t SO_x (15%), 32 mil. t. hidrocarburi (15%), 20,6 mil. t NO_x (10%) și 283 mil. t. diferite particule solide sau lichide (13%).

Aceste emisiuni provin în proporție de 42% din transporturi (în special autovehicule), 21% din combustibili din surse staționare, 14% din procese industriale, 5% din gunoziile depozitate, 18% din diverse surse (incendii de păduri, arderea buruienilor din agricultura etc.).

Sub influența luminii solare, oxizii de azot se combină cu hidrocarburile gazoase și se formează o varietate complexă de materii poluante secundare, anumiți oxidanți fotochimici, care provoacă fenomenul de "smog" (amestec de ceață și fum).

Un efect important al poluării atmosferei este acela al influențelor negative asupra sănătății. Se cunoaște faptul că CO în proporție de 10 părți pe milion micșorează capacitatea intelectuală, oxizii de sulf provoacă afecțiuni temporare sau permanente ale sistemului respirator. Există o legătură directă între nivelul particulelor în aer și cancerul gastric al persoanelor în vârstă (50 - 70 ani).

De exemplu, bioxidul de sulf a degradat 12.000 ha de păduri în California, îmbătrânește prematur plantele și are o acțiune distructivă asupra diverselor materiale. ✕

S-a estimat ca efectul poluării atmosferei în USA provoacă cheltuieli ce pot fi evaluate la mai multe miliarde de dolari anual. Dintre acestea se exemplifică:

	<u>mil. \$ anual</u>
- Vopsirea structurilor metalice	100
- Spălătul, curățitul și vopsirul țesăturilor murdărite de aerul poluat	800
- Spălătul autovehiculelor datorită aceluiași cauze	240
- Pagube cauzate agriculturii și zootehniei	500
- Efecte diverse asupra transporturilor aeriene	40-80

La aceste cheltuieli se mai adaugă:

- Costul deteriorării premature a aparaturii de măsură și control în industrie;
- Pagubele provocate gospodăriilor particulare și cheltuielile suplimentare de întreținere;
- Cheltuielile medicale (asistența medicală) suplimentare.
- Pierderile datorate scaderii capacității de muncă din industrie și alte activități.

Costurile de investiții pentru combaterea sau reducerea efectului poluării atmosferei pentru loo zone metropolitane din USA este estimat, pentru perioada 1970-1975 la 2,6 mild. \$ la care se adaugă 1,9 mild. \$, cheltuieli de exploatare.

Din datele oficiale ale Departamentului Agriculturii din USA rezulta că pierderile provocate de poluare asupra culturilor de plante se apreciază la 500 mil. \$. Aceste pagube se datoresc în primul rând încetinirii creșterii și necrozelor care apar pe frunze și fructe. Pierderile provocate în Olanda fluoriculturii datorită aceluiași cauze depășesc anual 275 mil. \$.

În Anglia pagubele și cheltuielile provocate de efectul atmosferei poluate asupra materialelor este estimat la 350 mil. \$ la care se adaugă circa 230 mil. \$ reprezentând diminuarea eficienței funcționării echipamentelor și în special mijloacele de transport.

S-a apreciat ca în această țară 1/3 din costul de înlocuire a șinelor de cale ferată se datorează efectului corosiv al SO_2 .

În cifrele prezentate nu sînt incluse efectele negative asupra sănătății populației, asupra agriculturii, silviculturii, zootehniei etc.

Cercetări efectuate în USA au arătat de exemplu că viața construcțiilor metalice este considerabil redusă de efectul corosiv al atmosferei poluate. Astfel, o construcție zincată rezistă circa 7 ani în mediu poluat, 23 ani în mediu rural și 22 ani în mediu marin. Același raport se păstrează și pentru metalul protejat cu aluminiu.

În Franța Lannetier aprecia în 1957 că remedierea efectelor poluării atmosferei antrenează cheltuieli anuale de 240 mld. franci anual, adică circa 600 franci pe cap de locuitor.

Toate aceste studii și constatări analizate prin prisma accentuării efectului de poluare în raport cu ritmul de dezvoltare tehnică previzibil al lumii, au condus la concluzii îngrijorătoare, care au determinat personalități și instituții responsabile de conducerea țărilor sau a unor organizații internaționale, să propună și să întreprindă măsuri energice pentru lupta împotriva efectului de poluare a mediului ambiant. Astfel numai în USA costul total al programului de protecție a mediului ambiant până în anul 2000 a fost evaluat la 105 mld. \$

ASPECTE ALE INFLUENȚEI COMUȘILOR CU SULF ASUPRA
BIOSFEREI ȘI SURSELE DE IMPURIFICARE A ATMOSFEREI
CU SO₂

Teoretic aerul nu ține produși cu sulf; cu toate acestea atmosfera conține cantități variabile de produși volatili cu sulf și în special SH₂ și SO₂, ce provin din mai multe surse dintre care cea mai importantă este activitatea industrială.

În natură există un "ciclu al sulfurii" (fig. II-1). /11/. Sulfurii este un element component al regnului animal și vegetal și aproape unanim azi este considerat ca al patrulea element nutritiv pentru plante, după N, P și K.

În acest ciclu au loc numeroase transformări ale sulfurii datorate agenților chimici și biologici (microorganisme, animale și vegetale superioare) și care se reprezintă schematic în fig. II-2.

Sulfurii este un element constitutiv al plantelor, depășind uneori în compoziția lor conținutul de fosfor (tabela II-1).

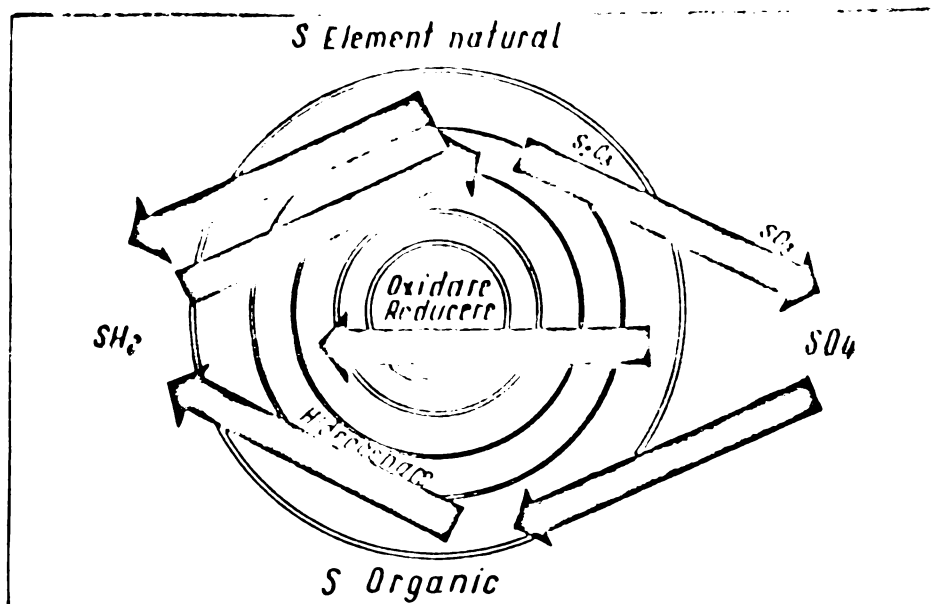


Fig. II-1. Ciclul sulfurului în natură

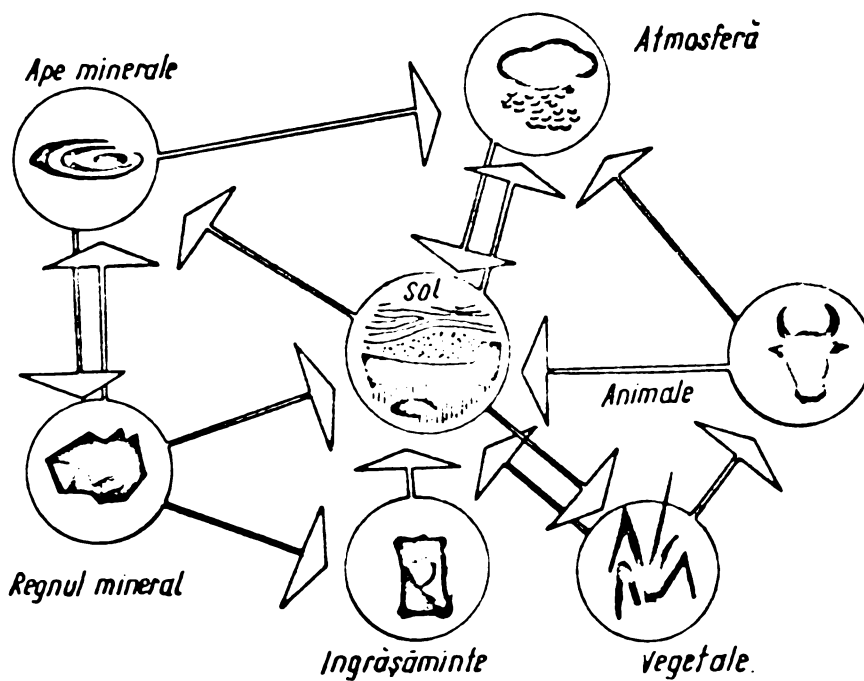


Fig. II-2. Ciclul sulfurului sub influența agenților chimici și biochimici

Tabel II-1

Conținutul în sulf a unor plante cultivate (după G. Bertrand)
la material uscat

Planta	S	P	S/P
grâu - semință	0,1634	0,4880	0,3348
- partea verde	0,2184	0,4954	0,4415
orez - boabe	0,1868	0,1734	0,0773
porumb - boabe	0,1978	0,5358	0,3685
- partea verde	0,2159	0,5773	0,4654
cartofi - tuberculi	0,1689	0,3673	0,4598
- partea verde	0,3818	0,5316	0,7183
lucernă - partea verde	0,4999	0,4725	1,0579
tutun -	0,3694	0,4538	0,8140
unturoi -	0,7980	0,4635	1,7213

Sulful se găsește în solurile de cultură sub formă minerală și organică.

(După Vincent, Sarazin, Herviaux, în Bretania).

Tabel II-2

(în solurile acide, ‰)

S.organic	0,41	0,37	0,10	0,33	0,39	0,23	0,32	0,19	0,21
S.mineral	0,20	0,11	0,05	0,09	0,08	0,19	0,72	0,16	0,11
S.total	0,61	0,48	0,15	0,42	0,47	0,42	1,04	0,35	0,32
S.organic din S.total	67	77	66,5	78,5	83	55	38	54	65,5

în medie 65

(în solurile neutre și alcaline ‰)

S.organic	0,26	0,21	0,19	0,26	1,31
S.mineral	0,10	0,08	0,12	0,07	0,13
S.total	0,36	0,29	0,31	0,33	1,44
S.organic % din S.total	72,5	72,5	61	79	91

în medie 75,2

Un bilanț anual mediu al sulfului pentru un hectar de sol cultivat se poate exemplifica prin următoarele cifre (tabel II-3)

Tabel II-3

Pierderi de sulf din sol	kg S pe ha și an	Aport de sulf în sol	kg S pe ha și an
- preluare din sol de către culturi	15	S atmosferic	10
- levigare (drenare)	45	S din îngrășă- minte organice și minerale	60
- <i>insolubilizare</i>	10		
Total:	70	Total:	70

Obs.: Cantitățile reprezintă valori medii permițând a da un ordin de mărime. Acestea pot suferi modificări substanțiale în plus sau minus, funcție de condiții locale.

Este de reținut faptul că din cantitatea de 70 kg S/ha 10 kg reprezintă sulful furnizat din atmosferă.

Carența de sulf la culturi a fost determinată prin numeroase cercetări și în prezent - s-a ajuns ca în procesul de chimizare a agriculturii sulful să fie introdus ca un element de nutriție obligatoriu.

În cea mai mare măsură plantele extrag sulful necesar din sol unde se găsește sub formă de sulfati, acestea sînt capabile să asimileze pe cale extraradiculară sulful din atmosferă sau din apa ploilor unde se găsește ca SO₂. Desigur în acest mediu SO₂ trebuie să se găsească în cantități foarte mici, întrucît peste anumite limite SO₂ este fitotoxic.

S-au făcut experimentari în atmosferă controlată cu SO₂ de concentrații variind în limite de 0,07 - 0,525 ppm pe o durată între 9 și 20 zile. Determinările s-au făcut cu sulf marcat S³⁵ stabilindu-se că pînă la 90% din conținutul de sulf al plantelor provenea din SO₂. /27/

S-a constatat ca majoritatea SO₂ absorbit se oxidează în

celulele plantelor la acid sulfuric, care datorită capacității de tamponare a celulelor este neutralizat, menținându-se astfel pH-ul. Neutralizarea se efectuează cu ajutorul cationilor K, Mg, Ca. Expunerea prelungită la SO₂ poate reduce cantitatea de cationi disponibilă pentru alte funcțiuni în plantă și chiar capacitatea de tamponare a celulei, ceea ce poate afecta metabolismul plantelor.

În cazul tratamentului cu SO₂ se mărește considerabil și activitatea rădăcinilor (absorbția elementelor nutritive pe unitatea de greutate a rădăcinii) și se constată o creștere a absorbției prin rădăcina a cationilor K, Mg și Ca. /27/.

* Sulfurul în atmosfera se găsește aproape exclusiv sub formă de SO₂ care provine în cea mai mare măsură din activități industriale prin arderea minereurilor sau combustibililor cu sulf. Dezvoltarea industrială continuă a condus la emisiuni din ce în ce mai mari de sulf în atmosferă, ajungându-se în unele zone pe glob la concentrații foarte mari. Caracterul iritant al SO₂ face ca peste anumite limite, rolul pozitiv prin care participă la echilibrul sulfurului pe culturile agricole să fie contracarat și înzecit amplificat de efectul negativ pe care îl prezintă asupra florei și faunei, cât și asupra construcțiilor, operelor de artă etc. ceea ce face ca acest produs să constituie factorul poluant cel mai agresiv din atmosfera și față de care se întreprind cele mai energice măsuri pentru a-i reduce efectele.

Producția mondială de sulf sub diverse forme a înregistrat o creștere continuă, astfel :

.	3,5 mil t S în 1914
	8 mil t S în 1940
	16 mil t S în 1958

ceea ce corespunde la un ritm de creștere de 33 până în 1940 și de 63 după 1950.

Consumul de sulf al țărilor capitaliste a devenit:

36 mil t în 1967

39 mil t în 1975,

reprezentând o creștere de aproape 5% în această perioadă.

Consumul de sulf în țările capitaliste pe regiuni (în mil.t)

Tabel II-4

	1964	1966	1967	1968 (estimat)	1970	1975
America de Nord (USA, Canada și Mexic)	8,7	10,6	10,7	11,6	13,0	16,0
America Centrală și de Sud	0,5	0,6	0,6	0,7	0,8	
Europa	8,2	9,0	9,4	9,8	10,7	
Africa și Orientul Mijlociu	0,7	0,9	1,0	1,1	1,2	2,30
Orientul îndepărtat	2,7	3,0	3,3	3,5	4,0	
Oceania	0,7	0,9	1,0	1,1	1,3	
Total țări capi- taliste	21,5	25,0	26,0	27,8	31,0	39,0

* Dezvoltarea exploatarei unor mari zăcăminte de gaze cu sulf în special în Canada și Franța, cât și de vâțeiuri sulfuroase, a modificat structural raportul dintre cerere și ofertă pe piața mondială a sulfului, creindu-se în ultimii ani mari disponibilități de sulf pe piața mondială.

Astfel în 1966 și 1967 America de Nord (inclusiv Mexicul) a avut un surplus de 2,5 și respectiv 4,1 mil. t, în 1969 4,8 mil. t, iar în 1970 7,5 mil. t /4/. Acest excedent în producția de sulf a fost însoțit de o scădere continuă a prețului de vânzare.

Cea mai mare parte din sulful produs se consumă la fabricarea acidului sulfuric. Astfel în USA acestui scop îi este destinat 90% din consumul de sulf.

acid
Producția de/sulfuric pe plan mondial a crescut continuu

depaşind în 1967 cifra de 80 mil. t /14/ şi în 1973 pe cea de 100 mil. t.

Instalaţiile de topire a minereurilor metalifere şi industria chimică şi în special aceea a acidului sulfuric reprezintă, prin dimensiunile la care a ajuns, un factor important de poluare a atmosferei, Totuşi sub aspect cantitativ sursa cea mai importantă de emisiune de sulf în atmosfera o constituie arderea combustibililor.

Necesităţile în permanentă creştere de energie ale epocii noastre, cât şi dezvoltarea industriei chimice pe bază de hidrocarburi, au dus la o creştere deosebită a consumului de combustibili, ce se prevede a se accentua în deceniile următoare.

Creşterea accentuată a acestui consum cât şi rezervele limitate de combustibili de diverse forme au necesitat introducerea în circuitul economic mondial şi a combustibililor cu conţinut de sulf, prin a căror ardere se provoacă emisiuni de sulf în atmosferă în cantităţi uriaşe.

Dezvoltarea industrială explozivă din ultimele decenii, în cadrul căreia consumul de combustibili a crescut într-un ritm alert, au provocat creşterea emisiunilor de SO_2 în gazele reziduale ceea ce a dus la accentuarea efectului de poluare a atmosferei cu SO_2 .

Numai în USA în 1967 SO_2 din gazele reziduale emise în atmosferă, au corespuns unei producţii de 37 mil. t H_2SO_4 , în timp ce producţia de acid sulfuric a fost de 25 mil. t /15/.

Tabel II-5

Cantităţile de SO_2 care pluează atmosfera USA se prevede să aibă următoarea evoluţie (mil.t SO_2 emis)

Sursa	1970	1980	1990	2000
Centrale electrice	18,6	37,4	43,4	39,4
Inst.de topirea minereurilor	3,7	4,1	4,5	5,0
Rafinarea petrolului	1,4	1,2	0,9	0,8
Combustibili x)	5,3	7,1	9,6	12,7
Alte surse	5,2	4,0	3,2	2,7
T o t a l :	34,2	53,8	61,6	60,6

x) Alte produse petrolifere, decât cele utilizate în centralele electrice

Tabel II-6

Diversele surse de poluare cu oxizi de sulf (SO_x) în USA în 1968 s-a calculat că participă în următoarea proporție.

S u r s e	în mil. t/an SO_2
	Oxizi ai sulfului SO_x
- Arderea combustibililor uzuali (căr-bune, cocs, păcură)	22,1
- Arderea combustibililor gazoși, sau a produselor de distilare	0,7
- arderea deșeurilor	0,1
- procese industriale	6,6
T o t a l :	29,5

În RFG în 1970 emisiunile de SO_2 au fost de $4 \cdot 10^6$ t care au provenit în proporție de 40% din arderea cărbunelui, cca 30% din arderea petrolului și 20% din alte procese, în timp ce consumul de sulf industrial a fost de $1,5 \cdot 10^6$ t.

Se prevede că emisiunile de SO_2 în RFG să ajungă la $5 \cdot 10^6$ t. în 1975, după care va interveni o stagnare sau chiar o reducere avînd în vedere ponderea importantă cu care vor interveni sursele nucleare pentru producerea energiei electrice. /28/

Dezvoltarea vertiginoasă a industriei și energeticei în țara noastră, a adus după sine și accentuarea procesului de poluare a mediului și în acest ansamblu, poluarea atmosferei cu SO_2 a devenit o realitate în mai multe zone industriale sau centre urbane.

Dezvoltarea industriei socialiste cît și în general creșterea nivelului de trai din perioada postbelică a adus după sine mărirea necesităților de energie. Existența unor rezerve energetice clasice limitate a determinat stabilirea unei politici precise în gospodărirea resurselor de energie în sensul dirijă-

rii cu prioritate a rezervelor de hidrocarburi nobile (gaze naturale și petrol) pentru dezvoltarea petrochimiei și a industriei de îngrășăminte, iar a carbunilor pentru asigurarea în principal a producției de energie electrică.

Destinația producției nete de cărbune în 1970 în economia țării noastre este prezentată în tabelul următor.

Tabel II-7

Destinația	Huilă	în mii t.		Total	%
		Lignit și	carbune brun		
Cocs și semicocs	1301	-		1301	6,4
Termocentrale electrice	2562	-	11.025	13587	66,6
Alte industrii	1188		705	1893	9,3
Transporturi	994		674	1668	8,1
Consum casnic incl. brichete	347		1.611	1958	9,6

În comparație cu structura consumului de cărbune din 1938, în 1970 situația este schimbată radical:

Tabel II-8

	1938	1970
Total cărbune, din care	100	100
pentru cocs și semicocs	3	14,5
pentru termocentrale electrice	4	56,2
pentru alte industrii	15	11,2
pentru transporturi	75	11,0
pentru consum casnic	3	9,1

Cerințele moderne de rentabilitate și realizările progresului tehnologic au determinat construirea de termocentrale de foarte mari capacități, astfel că arderea carbunilor s-a concentrat în cea mai mare parte în câteva termocentrale.

Astfel, lignitul extras din Oltenia, care a ajuns în 1970 la o producție de cca 13.000 mii t și a fost destinat aproape în întregime alimentării cu combustibil a termocentralelor de la Isalnita și Rogojelu. /24/

În 1965 din totalul de carbune extras de 1,5-12,6 mil. t, 5,5-6,5 mil. t (49-52%) l-a reprezentat lignitul. Din totalul producției de lignit 60-65% s-a consumat în termocentralele reprezentând astfel: 3,3 - 4,3 mil.t. Din acest cărbune, conținând circa 1,75% S, s-a dispersat în atmosfera aprox. 140.000 t SO₂.

Cantități importante de SO₂ se degajă astfel din coșurile termocentralelor, creindu-se în jurul acestora zone poluate cu concentrații în SO₂ peste limitele admisibile.

Iata care a fost situația concentrației de SO₂ în 1965 în apropierea unor termocentrale care au ars lignit:

Tabel II-9

Conc. în SO₂ la sol (valori maxime informative)
viteza vântului 6 m/sec.

CET	Înălțimea coșului	Viteza gazelor la coș max.m/s	Înălțimea efectivă a coșului H + h.m	Nocivi-tăți evacu-ate SO ₂	Conc. la sol. mg.SO ₂ /m ³
Schitul Golești	24	7,5	31,85	$\frac{g/s}{340}$	1,85 x)
Gura Barza	24/42	5,12/6,65 8,4	47/47,6 52	318	1,224 x)
Ovidiu II	42	10,8	63,5	470	0,92 x)
Doicești	82	10,6	119,4	3800	1,5 x)
Paroșeni	120	12,8	169,5	2560	0,406
Craiova (350 MW)	160	25	277	5850	0,155

Se constată că la patru centrale x) se depășea limite admisibilă a concentrației în SO₂ de 0,75 mg/m³ SO₂ (max.momentan).

Extinderea utilizării cărbunelui este prevăzută și în continuare. Astfel planul cincinal 1971-1975 prevede o extracție brută de carbune pentru anul 1975 de 37,4 mil. t (cu 64,3% mai mare decât în 1970), iar pentru anul 1980, extracția de carbune va depăși 50 mil. t.

Aceasta dezvoltare a producției de combustibili solizi se bazează pe rezervele de carbuni ce au fost puse în evidență în ultimul timp, așa cum se prezintă în tabelul alăturat.

Tabel II-10

în mil. tone				
	1.01.1951	1.01.1971	din care	
			huilă	lignit
Rezerve de bilanț	221	4570	952	3546

Cunoscându-se faptul ca lignitul are în medie un conținut în sulf de 1,75%, înseamnă că rezervele de lignit conțin peste 60 mil. t sulf care prin ardere se transformă în cea mai mare parte în SO₂ care se dispersează în atmosferă.

Alta sursă de poluare a atmosferei cu SO₂ o reprezintă instalațiile de acid sulfuric. Creșterea continuă a producției de acid sulfuric în țara noastră și concentrarea ei în instalații de mare capacitate a accentuat efectul de poluare a atmosferei datorită emisiunilor de SO₂ prin gazele finale rezultate din randamentul parțial (circa 96-97%) cu care se realizează conversia SO₂ la SO₃.

Tabel II-11

Producția de acid sulfuric (în mii t/an)

producție	1938	1950	1965	1966	1967	1968	1969	1970
ac. sulfuric	44	52	541	619	689	773	838	994

Astfel instalațiile de acid sulfuric au dispersat în atmosferă, la nivelul producției anului 1970 aprox. 10-13.000 t/an sulf sub formă de SO₂.

De asemenea industria de prelucrare a metalelor neferoase (cupru, zinc, plumb) concentrată în câteva centre (Bisia Mare, Popșa Mică și Zlatna) precum și industria siderurgică și de cocserie constituie alte surse concentrate de emisiuni importante de SO₂ în atmosferă.

Efectul poluant al SO_2 asupra vegetației printr-o acțiune lentă se manifesta în primul rând prin decolorarea părților verzi indicând transformarea clorofilei în feofitină. În mod evident apare și arsuri a frunzelor determinate de acțiunea acizilor sulfuros și sulfuric.

În cazul poluării cu SO_2 necrozele limbului se ivesc rapid mai ales după apariția soarelui când posibilitățile de pătrundere a noxei prin stomate sînt de 4-5 ori mai mari decît noaptea, cînd părți importante ale foliolei se brunifică, evitînd însă totdeauna nervurile.

Dar SO_2 are influențe negative și în zootehnice. Aceste efecte sînt deosebit de importante în condițiile moderne de creștere a animalelor și păsărilor în mari complexe, care datorită condițiilor specifice de creștere și hrană, utilizîndu-se mijloace artificiale de nutriție accelerată, rezistența acestor animale și pasări la boli, la mediu, precum și la factorii nocivi a scazut foarte mult.

În condiții normale s-a constatat că o cantitate de 0,05 mg/l SO_2 în aerul atmosferic este toxic pentru animalele menținute timp de o oră în acest mediu. În concentrație de 0,001 mg SO_2 /l aer poate fi perceput și este un iritant. La 0,006 - 0,013 mg SO_2 /l aer, acționează iritant asupra mucoasei căilor anterioare respiratorii, la 0,015 - 0,020 mg SO_2 /l aer este suportat cu mare greutate, la 0,04 - 0,05 mg SO_2 /l aer produce intoxicații grave, la 1 mg SO_2 /l aer devine mortal. SO_3 constituie un iritant puternic al mucoasei respiratorii. În contact cu sîngele formează sulfhemoglobina ceea ce imprimă sîngelui o colorație roșie-brună.

Se apreciază că SO_2 distruge vitamina B_1 din carboxilază, ceea ce determina creșterea zahărului în sînge. Valorile relativ crescute ale indicelui catalazic ar fi urmarea eforturilor de apărare a organismului prin mobilizarea mecanismelor sale compensatoare. Scăderea activității catalazei are o semnificație mai largă

fiind un adevărat indicator al intensității metabolismului și reactivității generale a organismului. Totodată SO_2 produce dilatarea bronhiolara urma de constricție, fenomen independent de nervul vag. (efectul nu este anulat de atropină). Frecvent se constata pleurezii serofibroase, septice și inflamații pelurale ca în silicoza și pneumoconioza. In vasele sanguine mezenterice și intestinale, sângele are o culoare brună-negricioasă (falsă melanoză intestinală).

x

x x

Posibilitatea aplicării unor programe accelerate de ameliorarea fenomenului de poluare a mediului este frînata de mai mulți factori:

- Necesitatea investiției în industrie a unor importante capitaluri pentru a reduce efectul de poluare a mediului de către noile uzine ce urmează să se construiască, diminuând astfel rentabilitatea lor.
- Investiții noi în fabricile existente pentru reducerea emisiunilor nocive, micșorarea competitivitatea acestora în raport cu realizarea noilor instalații moderne.
- Costurile suplimentare de exploatare pentru reducerea efectului de poluare, afectează de asemenea profiturile.
- Necesitatea cheltuielilor pentru dezvoltarea unor cercetări tehnologice în vederea găsirii sau ameliorării soluțiilor de tratare a efluenților cu costuri cât mai reduse.
- Rezistența producătorilor sau celor ce finanțează programe de investiții industriale, de a face investiții și suporta cheltuieli suplimentare pentru acțiuni aparent neproductive, ce vizează protecția mediului.
- Dezinteresul manifestat de industrie sau unele organisme locale față de problemele de protecție a mediului sau indulgențe

manifestate în acest sens pentru a atrage dezvoltarea industrială a unor zone.

La nivelul exigențelor actuale pentru protecția mediului, diverse calcule au condus la concluzia că noile investiții industriale unde se impun măsuri antipoluante, vor fi mai mari cu 5-15% față de trecut, când nu erau necesare asemenea măsuri. (aprecieri efectuate în Franța). Cheltuielile pentru controlul și prevenirea poluării variază între 4-10% (după experți americani), iar prețul produselor chimice în aceste condiții se vor majora cu 5-10% (după calculul concernului austriac Nitrogen Werke).

Cheltuielile medii anuale pentru controlul poluării din industria chimică a RFG au crescut continuu, și au ajuns să reprezinte în medie 1,5% din valoarea producției.

În Japonia, industriașii afirmă că în prezent în medie pentru controlul poluării se consumă cca 10% din capitalul investit, iar cercetările în domeniul poluării în 1972 au costat 1,8 mil \$.

Un rol important în combaterea poluării mediului îl constituie organizarea unui control eficient. Un exemplu în acest sens îl constituie rețeaua de control instalată în regiunea Rotterdam din Olanda pentru emisiunile de SO_2 , care este formată din 250 stații conectate la un computer. Aceste stații au câte un analizor automat de SO_2 realizat de firma Philips, unde SO_2 este titrat cu brom într-o celulă în care se măsoară rezistivitatea electrică a soluției titrate.

Aparatul este foarte sensibil putînd să măsoare concentrații peste 0,004 ppm. și lucrează cu curent continuu cu o intensitate între 0-20 mA proporțională cu concentrația SO_2 în aer.

După punerea în funcțiune a acestui sistem de control și alarmă din regiunea Rijmound s-a constatat că în perioada 1969-1970 concentrația medie a SO_2 în zonă a scăzut la jumătate.

S-a dovedit cu sistemul de control are, în afara avantajului de reducere a poluării și pe acela a unor economii în industriile care emit SO_2 întrucât acestea fiind avertizate intervin pentru reglarea funcționării instalațiilor la parametri optimi.

Un alt avantaj foarte important ce s-a realizat prin acest sistem a fost și acela ca personalul din industria chimică, dela centralele termice sau alte surse industriale emițătoare de nocivități și-au schimbat atitudinea față de problema poluării aerului.

Exigențele în ceea ce privește controlul poluării mediului au impulsionat cercetarile în vederea realizării de echipamente speciale de detectare și alarmă. Această preocupare a condus la concluzia de exemplu că în USA, vânzările anuale la nivelul lui 1975 de echipamente pentru măsurarea gradului de poluare a aerului vor fi de 50 mil. \$, iar în deceniul 1970-1980 se estimează că vânzările totale de asemenea echipamente vor ajunge la cifra importantă de 500 mil. \$. (23/.

CAP. III. METODE DE REDUCERE A EMISIUNILOR DE SO₂
IN ATMOSFERA

Așa cum s-a aratat în Cap. II, emisiunile de SO₂ în atmosferă sub formă de gaze diluate, sînt deosebit de mari ca efect al procesului accelerat de industrializare propriu epocii actuale, și prin aceasta consecințele economice, ecologice și sociale ale creșterii accelerate a cantităților de SO₂ în atmosfera terestră au devenit îngrijorătoare. Aceasta explică faptul că în cadrul preocupărilor care au luat o amploare deosebită în ultimul timp, pentru protecția mediului înconjurător și în cadrul acestora lupta împotriva poluării atmosferei, reducerea emisiunilor de SO₂ se găsește pe primul loc.

În ansamblul acestor preocupări pe plan mondial, se caută numeroase soluții și s-au conturat o serie de măsuri și procedee care au drept scop să micșoreze efectul nociv al emisiunilor de SO₂ asupra faunei și florei. Procesele tehnologice studiate sau în parte aplicate industrial, se diferențiază prin aceea că unele au avut în vedere să fixeze sulful în materia primă de bază în forme stabile, altele să capteze SO₂ degajat în produse fără o valoare economică, iar altele, urmăresc obținerea sulfurii din SO₂, într-o formă utilizabilă, astfel încît prin valorificarea lui să se poată diminua, sau dacă este posibil, chiar compensa cheltuielile ce se întreprind, impuse de măsurile și legislațiile pentru depoluarea atmosferei.

În scopul unei sistematizări a numeroaselor căutări și realizări de pînă acum, în tehnologiile destinate luptei împotriva efectului poluant al emisiunilor de SO₂ în atmosferă, voi căuta să prezint o clasificare a celor mai cunoscute metode cercetate sau aplicate pînă în prezent.

1. Procese tehnologice aplicate asupra materiilor prime conținînd sulf, a căror prelucrare conduce la emisiuni de SO₂.

- 1.1. Fixarea sau îndepărtarea compuşilor de sulf din combustibili sau dela prelucrarea acestora.
 - 1.1.1. Separarea H_2S din gazele naturale și din petrol cu obținerea de S. elementar.
 - 1.1.2. Captarea H_2S din gazele dela cocserie cu obținerea de S. elementar.
 - 1.1.3. Fixarea S. din combustibili solizi sub formă de sulfat de calciu, prin injecție de calcar sau dolomită, în fozarele cazanelor de aburi.
2. Dispersia la înălțime a gazelor diluate cu SO_2 .
3. Metode și procedee de reținere a SO_2 din gaze sărace.
 - 3.1. Fixarea SO_2 din gaze diluate cu substanțe conținând elemente alcalino pământoase.
 - 3.1.1. Compuși cu calciu
 - 3.1.2. Compuși cu magneziu
 - 3.2. Captarea SO_2 cu oxizi metalici:
 - 3.2.1. Oxid de Mn,
 - 3.2.2. Oxid de Cu,
 - 3.2.3. Oxid de Zn,
 - 3.2.4. Oxid de K,
 - 3.2.5. Alumină activată.
 - 3.3. Metode cu adsorbție
 - 3.4. Metode catalitice de oxidare, cu sau fără reducere
 - 3.4.1. Procedee cu dublă adsorbție
 - 3.4.2. Alte procese catalitice
 - 3.5. Metode de absorbție alcalină
 - 3.5.1. Absorbție cu compuși cu sodiu
 - 3.5.2. Absorbție cu compuși cu potasiu
 - 3.5.3. Absorbție amoniacală

- 3.5.3.1. Desorbție prin acidulare
- 3.5.3.1.1. cu H_2SO_4
- 3.5.3.1.2. cu H_3PO_4
- 3.5.3.1.3. cu $H.NO_3$
- 3.5.3.2. stripare termică
- 3.5.3.3. oxidare la sulfat
- 3.5.3.4. reducere
- 3.5.3.5. alte metode.

1.1.1. și 1.1.2. Separarea H_2S din gaze naturale, din gaze dela rafinării sau gaze dela cocserii, cu obținere de sulf elementar

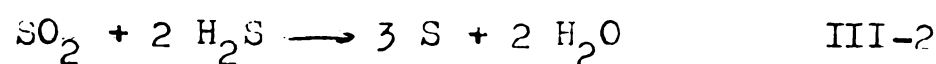
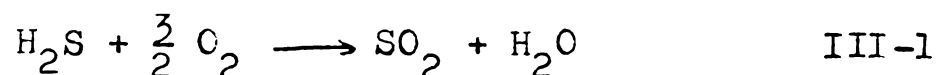
Indepărtarea sulfului din hidrocarburile gazoase și lichide, precum și a celui ce se degeje la prelucrarea cărbunilor la cocs a fost determinată de doi factori principali: necesități tehnologice care impuneau eliminarea sulfului și eliminarea poluării ca o cerință tot mai severă ce se impunea. Datorită intrării în circuitul economic a unor zăcămintele noi de gaze și hidrocarburi lichide cu un conținut ridicat în sulf, reținerea și transformarea lui într-o formă comercializabilă (sulf elementar) a devenit chiar o inițiativă rentabilă, sulful din recuperari ajungând să ocupe un loc din ce în ce mai important în producția mondială (tabela III-1) și implicit să determine modificări substanțiale în prețul mondial a acestui produs într-un interval relativ mic de timp. /34/.

Tabel III-1

Sulf sub toate formele	Producția mondială (în mil. t)				Pirite	Alte forme
	Sulf elementar		Total			
	Recupe- rări					
1937	8,3	2,8	-	3,4	4,9	
1948	10,2	4,8	-	5,2	5	
1949	17,6	6,6	1,4	6,8	8,7	
1960	22,4	6,6	2,8	10,6	11,8	
1962	24,2	6,7	4,0	12	8,8	3,6
1964	26,6	7,2	5,1	13,6	9,1	3,9
1968	35	10,2	7,5	19,1	10,2	5,7
1969	38,8	10,8	8,5	21,1	11	6,7

Majoritatea gazelor naturale conțin sulf sub formă de H_2S care trebuie îndepărtat înainte ca acestea să fie utilizate. Asemenea situații se întâlnesc în Franța la Lacq, în Canada, USA, ș.a.

H_2S se extrage din gazul natural de regulă cu ajutorul unui absorbant (ex. amine) și apoi este transformat în sulf într-o instalație ce utilizează reactorul (cuptorul) Claus, printr-o reacție catalitică:



Diverse tipuri de petrol pot conține compuși sulfuroși în proporție ridicată (până la 6%). Pentru a le face utilizabile, sulful trebuie eliminat din fracțiunile ușoare, ceea ce se realizează printr-o operație de hidrodeshulfurare, formându-se H_2S în gazele de rafinării. Din acestea se recuperează sulful la fel ca și din gazele naturale.

Fracțiunile grele care conțin o parte din sulf, de regulă nu se desulfurează în rafinării, astfel încât sulful conținut în acestea se regăsește în gazele de ardere, sub formă de SO_2 , de unde trebuie captat pentru a se evite poluarea atmosferei.

Schemele după care se obține sulful din gazele cu H_2S diferă între ele, în special la partea termoeenergetică de recuperare a căldurii de proces /38, 39/. Cele mai multe instalații de acest tip utilizează pentru reacția de oxido-reducere cu formare de sulf, sobele Claus ce folosesc drept catalizator alumină activată /40/.

O schemă a unui astfel de instalații este prezentată în fig. III-1.

Intreaga cantitate de gaze cu H_2S este trecută printr-un separator de ceață și apoi într-un cuptor de ardere având în componența lui și cazanul recuperator de căldură, unde gazele de ar-

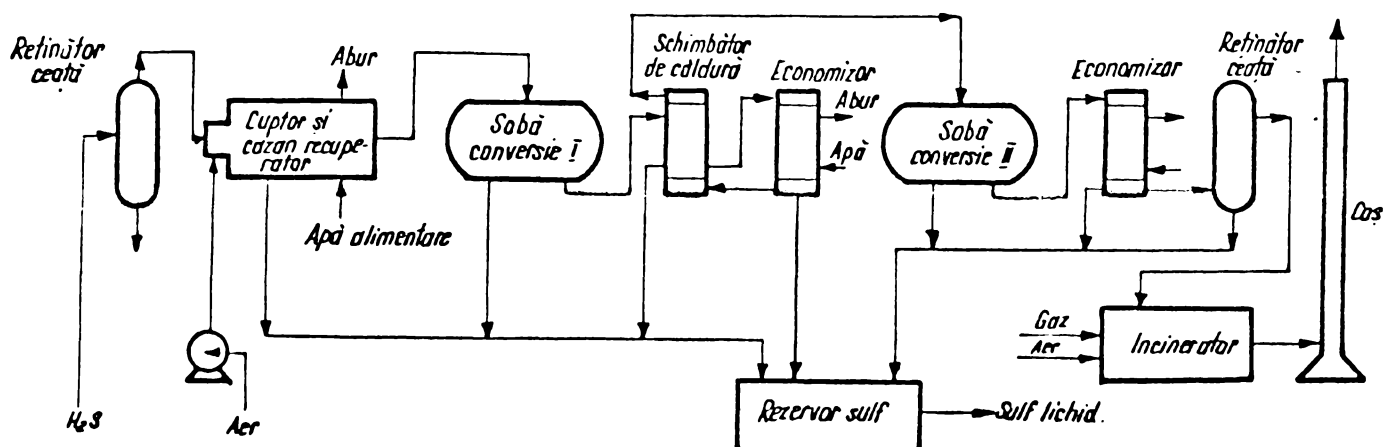


Fig. III-1. Proces Claus cu răcire treptată după combustia inițială și fără cuptor de preîncălzire.

dere se răcesc de la 1000°C la 300°C . Gazele intră cu această temperatură în primul reactor catalitic Claus, după care sînt trecute într-un schimbator de căldură unde se răcesc la 261°C de unde trec apoi într-un boiler alimentat cu apă de cazane de 155°C ce se transformă în abur de 232°C . Prin răcirea gazelor în boiler la 155°C acestea se preîncălzesc în schimbătorul de căldură la 261°C și trec în cel de al doilea reactor catalitic Claus urmat de un economizor în care se recuperează o cantitate suplimentară de căldură, apoi într-un separator de ceață și în final, urmele de H_2S și eventual sulf sînt arse într-un cuptor și gazele finale se dispersează în atmosferă printr-un coș înalt.

Sulful format prin arderea H_2S , prin reacție catalitică și prin condensarea vaporilor de sulf în schimbătoarele de căldură, se colectează într-un rezervor de sulf topit de unde se livrează în aceasta formă sau se solidifică.

Prin acest proces și altele similare, se produce cca 3,2 t abur pe tona de sulf, din care 75-90% se obține ca abur de 13 atm. iar restul abur de presiune joasă.

Procesul de obținere a sulfului este extrem de elastic

putînd prelucra gaze cu concentrații sub 5% H_2S în vol., pînă la concentrații mari de ordinul 20-50% H_2S . Cînd se dispune de gaze foarte concentrate la acestea se adaugă aer sau oxigen pentru a se asigura condițiile cerute de stoechiometria reacțiilor.

Prin aceasta reacție catalitică gradul de recuperare a sulfului este 99,5% iar conținutul de SO_2 a gazelor finale este de ordinul 0,1% (în vol.).

1.1.3. Fixarea S din combustibili solizi sub formă de sulfat de calciu prin injecție de calcar sau dolomită în focarele cazanelor de aburi

Dintre combustibilii clasici carbonii se utilizează în mod obișnuit direct, sau după o prealabilă preparare fizică, petrolul se prelucurează în rafinării prin procese fizico-chimice, iar gazele naturale conțin în mod obișnuit sulful sub formă de H_2S care poate fi separat relativ ușor ca sulf așa cum s-a arătat mai înainte.

Extragerea sulfului care este de regulă fin desiminat în masa cărbunilor este o operație foarte grea și costisitoare și de aceea nu se aplică. În cazul arderii cărbunilor sînt două alternative practice: fixarea sulfului într-o formă stabilă în masa de cenuse rămasă după ardere, sau captarea SO_2 din gaze cu sau fără recuperarea sulfului.

Interesul pentru recuperarea sulfului este determinat de prețul lui pe piață, respectiv de disponibilitățile de sulf față de cerere.

În actuala epocă și în special în condițiile din USA există un excedent de sulf pe piață și prețul lui a ajuns la un nivel scăzut, ceea ce face ca interesul pentru recuperarea sulfului din sursele secundare, mai puțin economice, să fie foarte scăzut. Așa se explică faptul că în USA s-a cercutat și aplicat pe scara mare fixarea sulfului din carbune sub forma unor pro-

duși stabili, fără a se urmări valorificarea lui. Cele mai importante realizări în acest domeniu sînt cele ale lui Tennessee Valley Authority (TVA) și NAPCA (National Center for Air Pollution Control, Public Health Service).

S-au luat în considerație două variante de injectare de calcar sau dolomită în cazanele de abur.

a - uscată (fig. III-2)

b - mixtă: injecție uscată și spălare umedă a gazelor în final (Fig. III-3)

În soluția mixtă CaO nereacționat este captat în scrubber, transformat în $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și prin operația de spălare a gazelor se realizează o treaptă suplimentară pentru captarea SO_2 .

Un proces dezvoltat de "Combustion Engineering" lucrînd după o schemă mixtă este prezentat că asigură o îndepărtare de 83% a SO_2 și 99% a particulelor solide. /38/

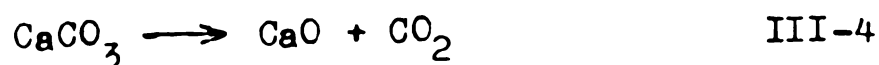
Soluția uscată constă în injectarea în cazanul de abur de calcar, dolomită măcinată sau produse semicalcinate sau calcinate.

Operația este relativ simplă și constă în a injecta aceste materiale în stare pulverulentă în focarul cazanelor de abur, cînd are loc următoarea reacție principală:



Injecția pulberii se face în zona de ardere, cînd particulele rețin SO_2 din gaze și îl fixează așa cum se arată în reacția III-3. În condițiile unui adaus de piatră de var în proporție stochiometrică se fixează aprox. 20-25% din SO_2 din gaze, cînd se folosește var în exces, randamentul de reținere poate urca între 50 și 75%.

Practic reacția de fixare a SO_2 este precedată în cazul particulelor de piatră de var de reacția de calcinare :



cînd are loc o mărire apreciabilă a suprafeței particulei dato-

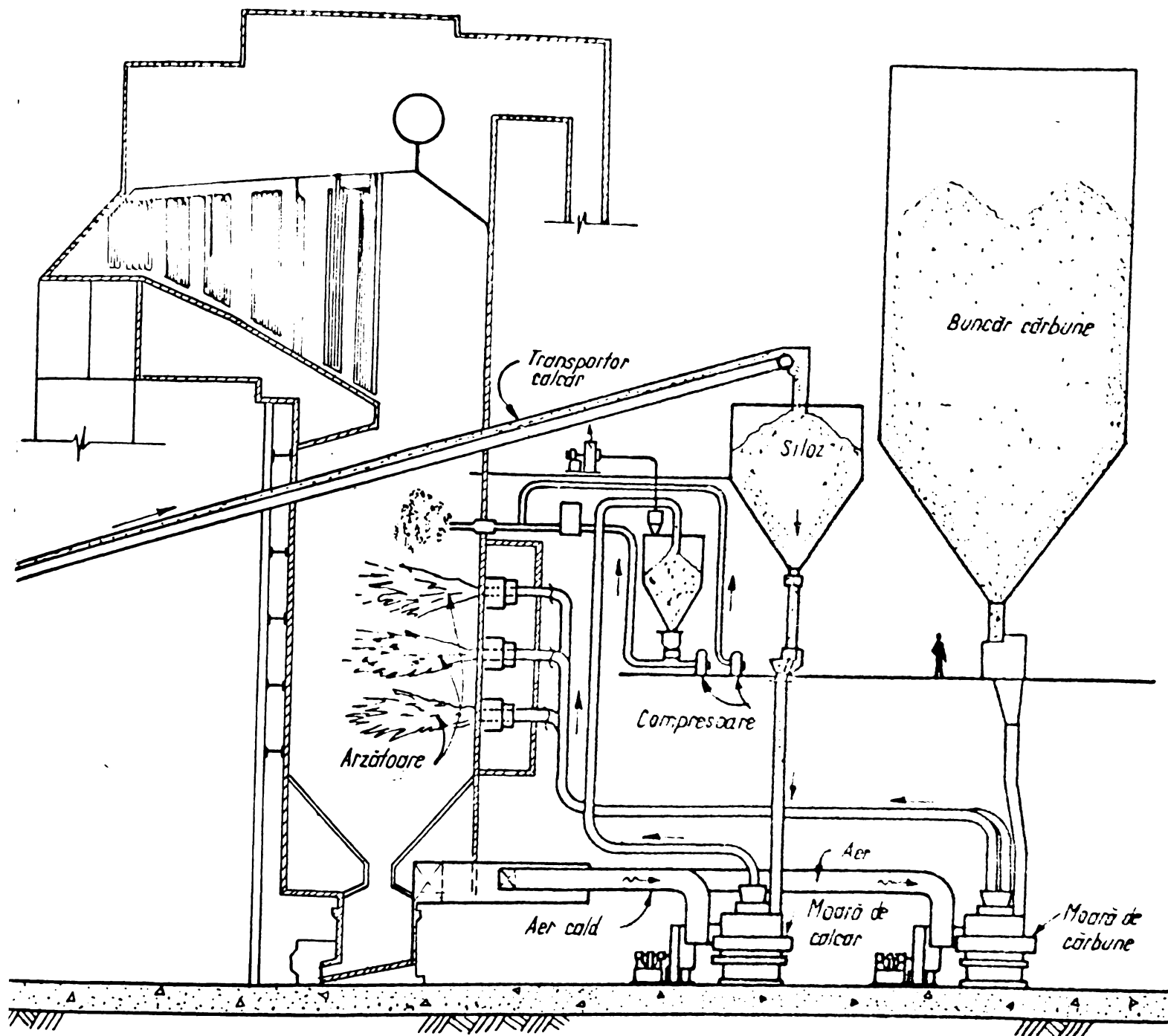


Fig. III-2. Ansamblul unui cazan de aburi cu
injecție de calcar

rită porozității ei, mărindu-se astfel esențial reactivitatea față de SO_2 . Temperatura optimă pentru reacție se găsește în intervalul $900-1000^\circ$.

Efectul reținerii SO_2 din gaze prin injecție de materiale pulverulente în zona de ardere, este influențat de mai mulți factori dintre care cei mai importanți sînt prezentați în cele ce urmează:

1. Natura materialului utilizat: se poate folosi carbonat de calciu sau dolomită. S-a constatat că prezența carbonatului de magneziu influențează negativ capacitatea de reținere a SO_2 din gaze.

În schimb carbonatul de calciu se comportă în mod diferit, întrucât compoziția chimică, structura cristalină și mineralogică influențează gradul de porozitate a materialului la calcinare și prin aceasta eficacitatea fixării SO_2 .

2. Mărimea particulelor influențează reacția de reținere, fiind un proces de suprafață.

3. Excesul de adsorbant în raport cu rația stoichiometrică.

4. Timpul de contact între gaze și materialul de reținere, în zona temperaturilor de reacție trebuie să fie în mod uzual 1-2 sec. ceea ce determină locul de injecție a materialului funcție de construcția și condițiile de lucru a fiecărui cazan de aburi în parte.

5. Modul de distribuție a adsorbantului este un parametru foarte important, întrucât efectul de reținere a SO_2 din gaze este condiționat de o dispersie cât mai bună în gazele de ardere, a particulelor adsorbantului.

6. Temperatura zonei de injecție în cazan.

Importanța calității adsorbantului cât și condițiile în care are loc procesul este ilustrată și prin datele tabelului III-3.

Aspectele economice ale acestei metode de reducere a emisiunilor de SO_2 ce ar putea rezulta din arderea combustibililor cu sulf sînt influențate de mai mulți factori și anume: de mărimea centralei unde se aplica procedeul, de prețul de achiziție a materialului de adsorbție, de excesul care se folosește, de finete, de conținutul de sulf a combustibilului utilizat etc.

Tabel III-3

Nr. crt.	Societatea - Firma	Combustibil	Materialul de injecție	Mărimea particulei	Exces față de stoechiometrie	Temperatura de injecție	SO ₂ reținut %
1.	P V A	Gaze simulate	Calcar	75 μ	100	790-885	20
2.	"	"	"	"	200	"	37
3.	"	"	"	"	400	"	72
4.	"	"	Dolomită	"	200	"	23
5.	"	"	"	"	400	"	48
6.	"	Gărbune	Calcar	79 μ	100	"	23
7.	Bergbau Forschung	"	Dolomită calcinată hidratată	90 μ	100	885	20 - 45
8.	"	"	"	"	200	"	60 - 65
9.	"	"	Calcar	41 μ	200	"	65
10.	Wisconsin Electric	"	"	"	130	1660	90 - 50
11.	Stuttgart University	"	Dolomită calcinată hidratată	"	150	1000	20
12.	"	"	"	"	270	"	32
13.	"	"	Ca (OH) ₂	"	150	"	41
14.	"	"	"	"	280	"	53
15.	Central Research Institute (USA)	Făcură	Ca (OH) ₂	10 μ	260	1160	62
16.	Central Research Institute (USA)	"	Calcar	10 μ	310	1160	48

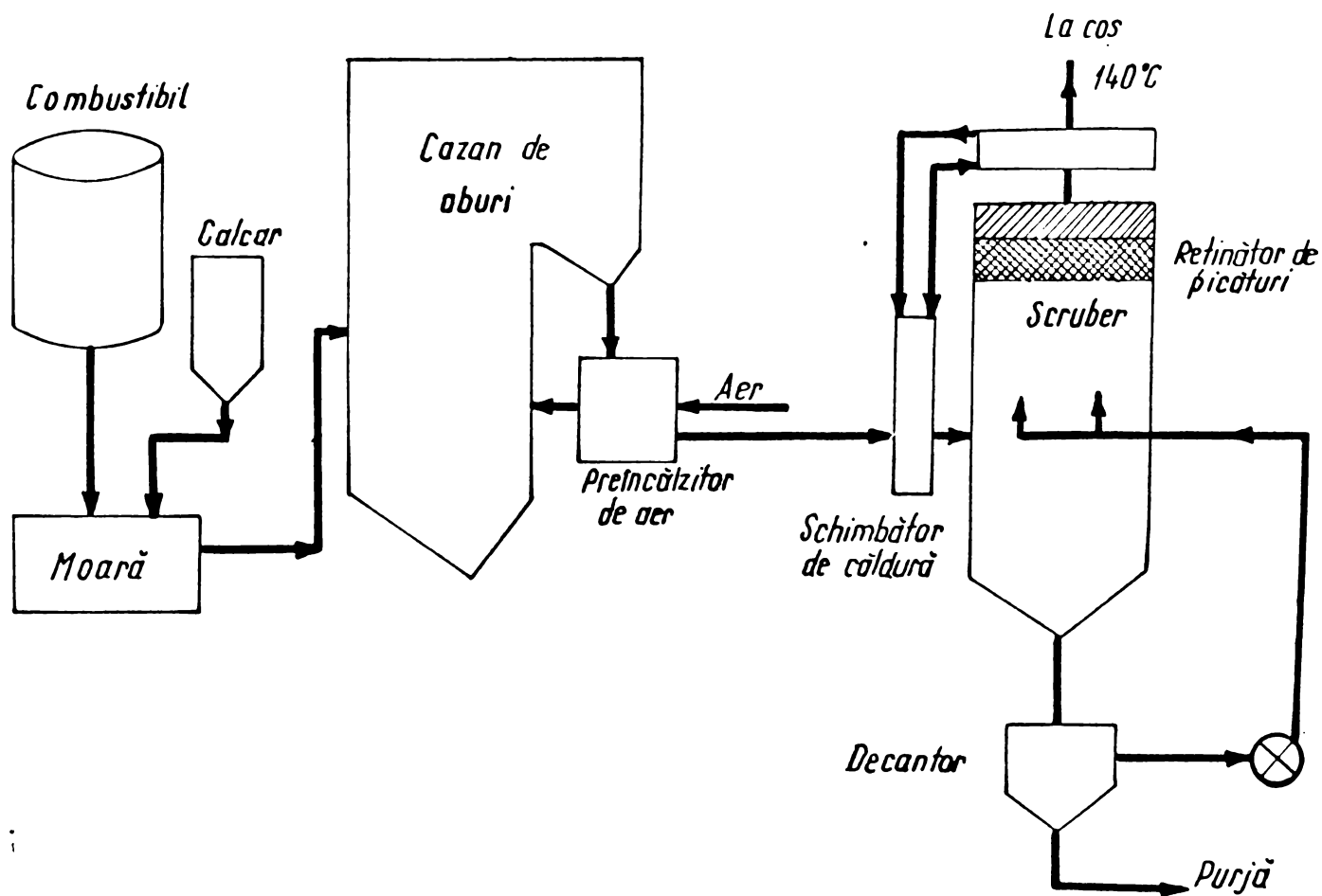


Fig. III-3. Schema tehnologică cu injecție uscată de calcar (dolomită) și spălarea finală a gazelor (Soluția mixtă)

3. Metode și procedee de reținere a SO₂ din gaze sărace:

3.1. Fixarea SO₂ din gaze diluate, cu substanțe conținând elemente alcalino-pămîntoase

3.1.1. Compuși cu calciu

Compușii cu calciu, studiați și utilizați în captarea SO₂ din gaze, sînt CaCO₃, CaO respectiv Ca(OH)₂ cît și amestecuri a acestora, utilizați ca agenți de spălare, sub formă de soluții sau suspensii.

Spălarea gazelor cu SO₂ cu suspensii de hidroxid și carbonat de calciu face obiectul unor numeroase studii. Primele

au fost începute cu 40 ani în urmă de ICI în Anglia, și ulterior în Suedia, Japonia, URSS și RFG. De asemenea acest proces a fost amplu studiat și aplicat în USA de TVA și alte companii, în special pentru captarea SO_2 din gazele de coș de la centralele termoelectrice /47/.

Cele două metode de spălare a gazelor cu CaCO_3 sau Ca(OH)_2 sînt prezentate schematic în Fig. III-4 a și b /46/.

Chimismul și cinetica reacțiilor ce au loc este deosebit de complexă, întrucît mai ales în cazul gazelor de la termocentrale acestea conțin SO_2 , SO_3 , CO_2 , O_2 , NO și NO_2 , Na, K, Cl, Fe și alte elemente în prafuri, care vin să se adauge la aportul de Ca Mg și puțin Na și K pe care îl aduce suspensia de absorbție.

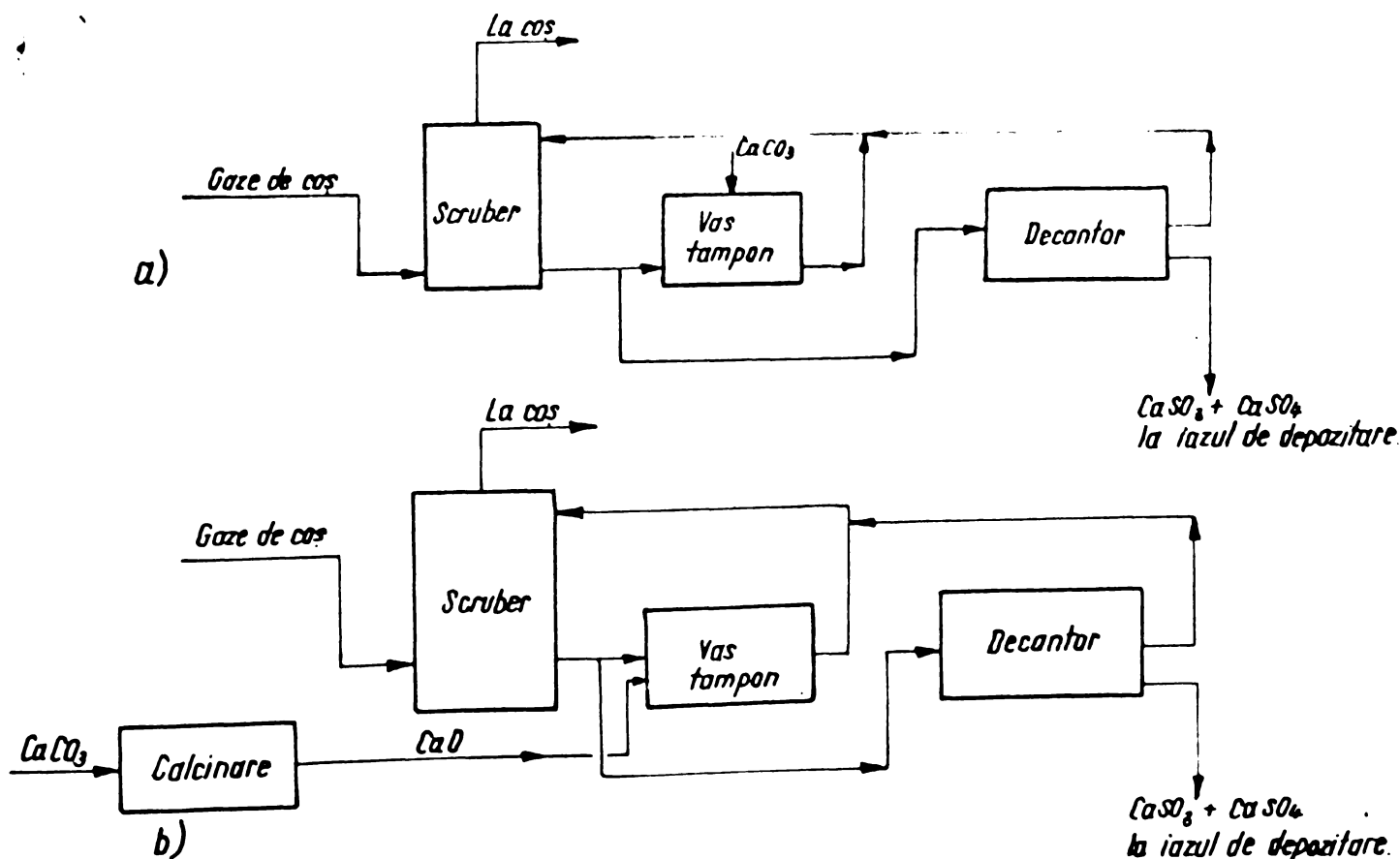


Fig. III-4. Schema tehnologică a spălării gazelor cu SO_2 de la termocentrale:
a) spălare cu CaCO_3 ;
b) spălare cu CaO .

În limitele cunoștințelor de care se dispune pînă în pre-

zent, în procesul de absorbție a SO_2 din gaze cu hidroxid și carbonat de calciu se pot evidenția următoarele faze mai importante: /46/.

1. Difuziunea SO_2 din gaz la suprafața lichidului.
2. Disolvarea SO_2
3. Hidratarea SO_2 cu formare de H_2SO_3 , H^+ și HSO_3^-
4. Disocierea HSO_3^- la SO_3^{2-}
5. Difuzia H_2SO_3 și ionilor din filmul de lichid dela suprafața picăturii, în interiorul ei.
6. Hidratarea CaO la $Ca(OH)_2$, (cînd se utilizează CaO)
7. Disolvarea $Ca(OH)_2$ sau $CaCO_3$
8. Reacția dintre $Ca(OH)_2$ sau $CaCO_3$ cu H^+ pentru a da Ca^{+2}
9. Reacția Ca^{+2} cu SO_3^{2-} cu precipitarea de $CaSO_3$.

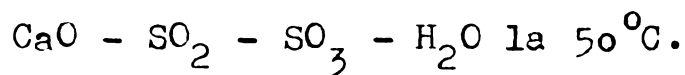
Desigur finețea particulelor de $Ca(OH)_2$ sau $CaCO_3$ din suspensia de absorbție are o mare importanță pentru proces. Intre $Ca(OH)_2$ și precipitarea acestuia la $CaCO_3$ rezultat din reacția cu CO_2 din gaze are loc o mărire substanțială a suprafeții particulelor (de ordinul 100-1000 ori) /46/. Rezultate bune s-au obținut cînd s-a lucrat cu $Ca(OH)_2$ avînd granulația de 0,075 m/m, posibil a fi obținută fără cheltuieli prea mari.

pH-ul suspensiei de absorbție are o mare importanță în proces. S-a determinat că presiunea parțială a SO_2 deasupra soluției de absorbție este scăzută, deci are loc o bună absorbție cînd pH este mai mic de 3,7. (Tabel III-4).

Randamentele de captare a SO_2 mai scăzute în cazul utilizării suspensiei de $CaCO_3$ se datorește în primul rînd solubilității reduse în apa și faptului că acesta nu se formează prin precipitare, cînd are loc o mărire substanțială a suprafeții particulelor datorită dimensiunilor lor foarte scăzute. (Tabel III-5).

Tabel III-4

Influența pH asupra solubilității (a) sistemului



pH	Ca ppm.	SO_2^b ppm	SO_3^c ppm
7,0	675	23	1320
6,0	680	51	1314
5,0	731	302	1260
4,5	841	785	1179
4,0	1120	1873	1072
3,5	1763	4198	980
3,0	3135	9375	918
2,5	5873	21999	873

a = soluție saturată cu $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ și $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

b = sulfit

c = sulfat

Tabel III-5

Solubilitatea CO_3Ca în apă la 50°C

Ca ppm	PCO_2 atm	pH
9,5	0,000 136	8,5
16,8	0,000 803	8,0
30,7	0,00466	7,5
57,7	0,0271	7,0
111,1	0,159	6,5
221,7	0,950	6,0
1020,3	36,3	5,0

S-a constatat că solubilitatea CaCO_3 crește când se adaugă în soluție un alt acid. În acest sens s-au făcut cercetări cu adausuri de acizi organici, în special benzoic (17), constatându-se o îmbunătățire a efectului la captare a SO_2 din gazele de coș.

Un aspect negativ foarte important al acestei metode îl constituie faptul că sulfurul din gaze nu se recuperează, ci se regăsește sub forma unui produs fără valoare economică, care

trebuie depozitat, creind astfel probleme de poluare a solului și apelor.

Astfel o centrală electrică pe cărbune de 1000 MW, produce cca 1600 t/zi de sulfat de calciu, ceea ce necesită mari suprafețe de teren pentru depozitare. Apele reziduale care se purjează din instalația de spălare a gazelor au disolvat săruri solubile conținând Na, K, Mg, NO_x , Cl, care reprezintă elemente nocive ce poluiază emisarii. Formarea iazurilor cu evaporare naturală a acestor ape nu este aplicabilă în zone cu un grad de precipitații atmosferice mai ridicat /48/. Folosirea de CaCO_3 cu conținut de magneziu, deci și a dolomitei nu se recomandă pentru că se obține în apele de spălare cantități importante de săruri de magneziu solubile (sulfat), care accentuează pericolul de poluare a apelor.

Pentru aplicarea industrială a acestui procedeu s-au făcut ample studii economice, dintre care cele mai numeroase se referă la situația din USA. După datele publicate de TVA-EPA rezultă că investițiile pentru instalațiile de captare SO_2 din gazele de coș la o centrală de 200 MW revine (la nivelul prețurilor din 1968) la 13,05 \$/KW. Aceste calculații au fost elaborate pe baza datelor din instalația pilot. La elaborarea proiectelor integrale s-a constatat că valoarea investiției este mult mai mare, de ordinul 40 \$/KW. Costurile de exploatare se situează între 2 și 4 \$/t de cărbune ars (0,75-1,5 \$/MWh). /13/.

În condițiile în care nu este interesantă valorificarea sulfurului din gazele conținând SO_2 se considera că acest procedeu, în comparație cu altele este cel mai puțin costisitor, ceea ce explică aplicarea lui în prezent în USA.

3.1.2. Compuși cu magneziu

Principalele procese tehnologice care utilizează compuși cu magneziu se bazează pe spălarea gazelor cu SO_2 cu suspensie de

MgC sau $Mg(OH)_2$, cu formare de $MgSO_3 \cdot 6H_2O$, care prin descompunerea termică produce gaze bogate în SO_2 , regenerând MgO care se recirculă. Deosebirile dintre diversele procedee constă în utilizarea de diverse utilaje de absorbție, de desorbție și de purificare a gazelor cu SO_2 și prin condiții diferite ai parametrilor de lucru.

Aceste tehnologii s-au dezvoltat plecând de la procesul de fabricare a celulozei cu sulfit-bisulfit de magneziu.

Randamentul de absorbție a SO_2 în $Mg(OH)_2$ este foarte bun, de ordinul 90-95%. O creștere a raportului MgC/SC_2 nu determină o mărire substanțială a gradului de captare a SC_2 . Conversia $MgSC_3$ la $Mg(HSO_3)_2$ în scrubber nu are loc în mod accentuat datorită solubilității $Mg(HSO_3)_2$. Procesul de oxidare în scrubber este un fenomen ce se întâlnește în multe din tehnologiile care se bazează pe acest principiu și de aceea, în faza de calcinare se lucrează în medii reducătoare. Fenomenul de oxidare este determinat de mai mulți factori: pH mediului, conținutul în O_2 , prezența unor substanțe care pot influența viteza de oxidare etc

Regenerarea MgC se face pe cale termică. Multe dintre tehnologii preconizează uscarea înainte de calcinare a $MgSO_3$, care se găsește sub formă hidratată $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ sau $MgSO_3 \cdot 3H_2O$ ca forme stabile. Forma trihidrat este stabilă sub $40^\circ C$ și este de dorit a se obține în procesul de captare a SO_2 (20/.

Cristalele de sulfit de magneziu hexahidrat pot fi deshidratate parțial la trihidrat prin încălzire la cca $100^\circ C$, când se dizolvă și recrystalizează cu $3H_2O$. Pentru uscare se utilizează diverse tipuri de uscătoare: în pat fluidizat când se lucrează la cca $220^\circ C$, sau în uscătoare rotative unde temperatura de deshidratare este de cca $400^\circ C$.

În cazul utilizării încălzirii directe cu gaze de ardere, reacțiile care au loc sînt influențate nu numai de temperatură

ci și de compoziția mediului din uscător (Fig. III-5). Când se utilizează încălzirea indirectă sau un gaz inert, descompunerea este influențată numai de temperatură. La temperaturi scăzute (300-500°C) se formează sulfat, tiosulfat, SO₂ și S, predominând sulfatul. La temperaturi înalte tiosulfatul scade, sulfatul și sulfurul crește, predominând SO₂. Peste 900°C toate produsele sînt instabile și se transformă în SO₂.

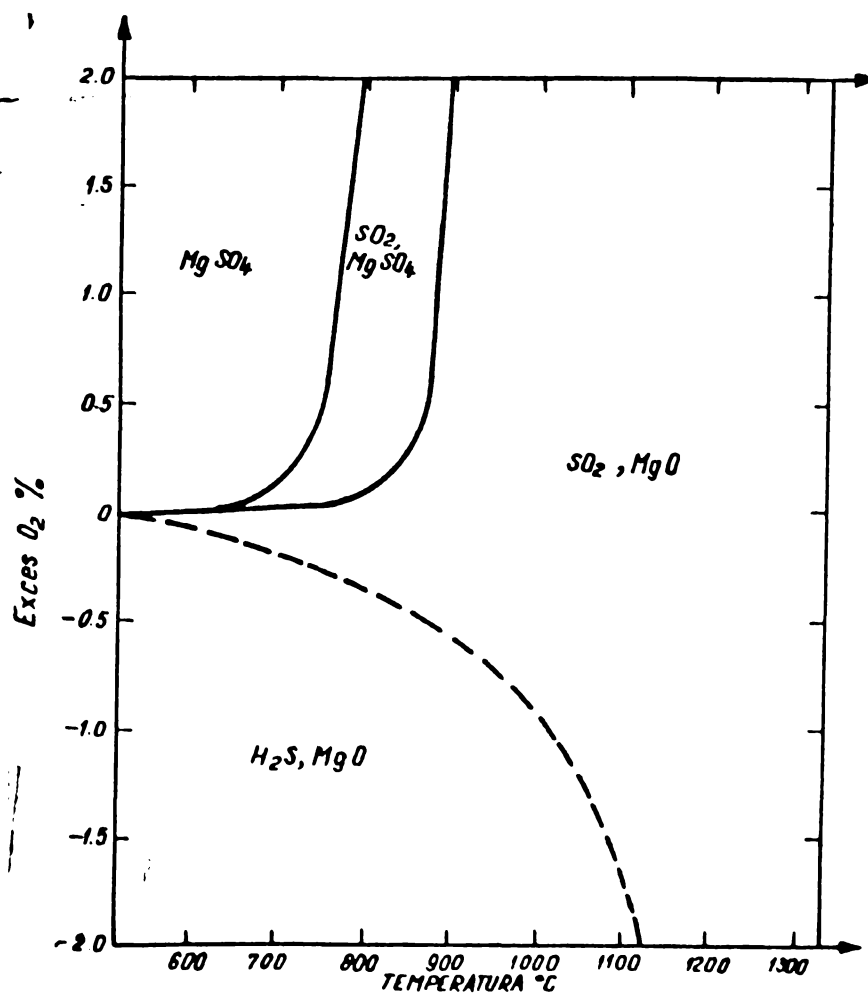
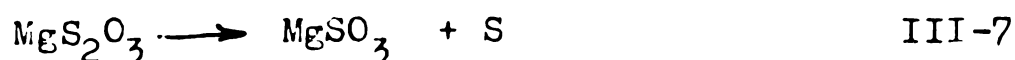
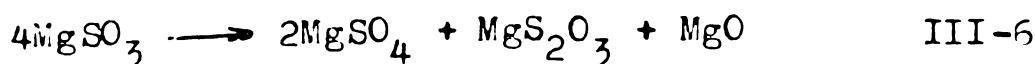
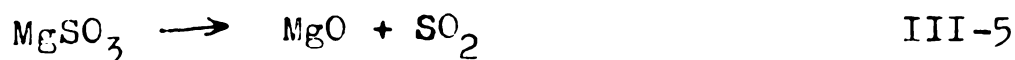


Fig. III-5. Diagrama de echilibru a sistemului Mg-O₂-N₂-S la temperaturi înalte.

Reacțiile cele mai importante ce au loc în timpul procesului de descompunere termică:



Pentru descompunerea sulfatului format s-a experimentat cu succes adausul de substanțe reductoare (coac sau cărbune) la cal-

cinare.

S-au dezvoltat mai multe procedee avînd la bază metode de absorbtie cu MgO , dintre care cele mai cunoscute sînt: Procedoul NIOGAZ în URSS, procedoul Grillo în RFG, procedoul Chemico-Basic și procedoul japonez Showa-Denko.

3.2. Captarea SO_2 din gaze cu ajutorul oxizilor metalici

Un alt grup de procese îl constituie utilizarea oxizilor metalici pentru fixarea SO_2 din gazele sărace, dintre care se menționează oxizii de Mn, Fe, Cu și Zn.

Dintre acești oxizi cel care a fost studiat mai mult este MnO_2 , care principal se folosește sub forma unui minereu de mangan într-o suspensie cu care se spală gazele cu SO_2 , formîndu-se $MnSO_4$ solubil. Se mai formează și o serie de produse secundare, nedorite cum ar fi sulfiți, ditioniți și tiosulfiti, proces ce este inhibat în cazul cînd se lucrează la un pH scazut. $MnSO_4$ se descompune la $1100-1200^\circ C$ cînd se obține Mn_3O_4 și SO_2 .

Ca un avantaj specific acestor procese este evidențiat faptul că din sulfatii care se formează produsul de captare a SO_2 se regenerează pe cale termică la temperaturi joase.

Primul procedeu cu oxid de mangan a fost studiat începînd din anul 1950 în USA (Bureau of Mines și TVA) încefîndu-se atît captarea uscată cît și umedă.

În procedoul de captare uscată randamentul este favorizat de temperatură astfel la $130^\circ C$ se reține 31 gr SO_2 / 100 gr MnO_2 realizîndu-se un randament de reținere de 90%, în timp ce la $330^\circ C$ reținerea este de 53-61 gr. SO_2 / 100 gr. MnO_2 .

$MnSO_4$ se regenerează prin tratare cu NaOH, cînd se formează Na_2SO_4 și apoi se supune electrolizei și se obține NaOH și acid sulfuric diluat.

Desavantajul procedoului îl constituie faptul că se obține acid sulfuric diluat, cît și prețul ridicat al fazei de electroliză / 52/.

În procedeul umed care constă în spălarea gazelor cu SO_2 cu o suspensie de MnO , studiat de TVA, se obține ditionat de mangan $\text{Mn}_2(\text{SO}_3)_3$ și H_2SO_4 . Acidul sulfuric se neutralizează prin adăugare de MnO_2 în soluția de spălare, cu formare de MnSO_4 . Regenerarea MnO_2 din soluția de ditionat-sulfat de mangan se realizează astfel: se oxidează ditionitul la sulfat, apoi soluția se concentrează în vid și prin încălzire se descompune ditionitul și apoi cristalizează sulfatul. Prin descompunere termică MnSO_4 trece în MnO_2 și SO_2 . Această operație se realizează la 900°C , cu un adaos de 5-10% cărbune și în cozul în care atmosfera în timpul descompunerii este săracă în O_2 se realizează reacția cu un randament ridicat și se obțin gaze foarte concentrate cu 99% SO_2 . /52/

Mitsubishi în Japonia a dezvoltat un procedeu cu MnO_2 care a fost verificat la o capacitate de 100.000 m^3 gaz/h la Yokkaichi.

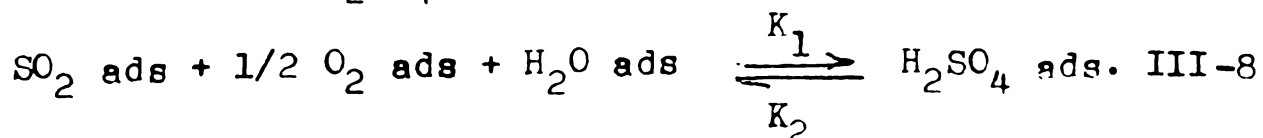
Un procedeu al lui Bureau of Mines în USA utilizează CuO , în timp ce cel studiat de TVA se bazează pe folosirea ZnO .

Au mai fost cercetați și alți oxizi ca cei de Ce , Cr , Fe , Co , Ni , V (V_2O_3 sau V_2O_4) precum și CO_2 .

3.3. Metode de adsorbție

Aceste metode iau în considerare în general capacitatea de fixare a SO_2 din gaze pe cărbune sau cocs.

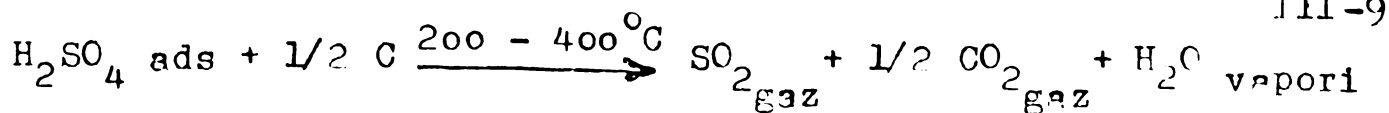
Studiile întreprinse au dovedit că SO_2 nu este reținut pe cocs printr-un proces simplu de adsorbție, ci are loc o reacție chimică cu formare de H_2SO_4 conform ecuației:



Acidul sulfuric format, rămas în porii masei adsorbante, micșorează capacitatea de reținere a acesteia, astfel încât este necesară regenerarea ei. /54/.

Regenerarea se poate realiza prin spălare cu formare de acid sulfuric diluat ca în procedeul "sulfacid" dezvoltat de

firma Lurgi din RFG, sau prin încălzire la cca 450°C. Regenerarea prin încălzire este însoțită de asemenea de un proces chimic cînd prin reacția de reducere cu cărbunele din masa adsorbantă se degajează SO₂:



Viteza de desorbție prin încălzire în intervalul 100-1000°C este rețată în fig. III-6.

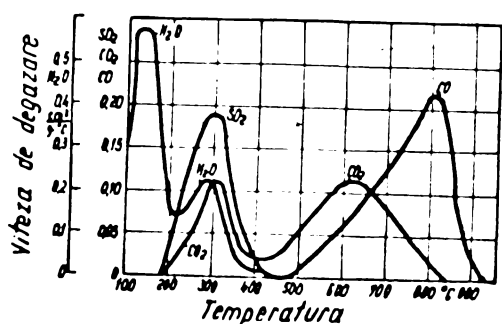


Fig. III-6. Viteza de degazare din masa de adsorbție a SO₂, CO₂ și H₂O.

După cum se constată din diagrama alăturată, la început are loc o îndepărtare rapidă a apei, pînă la 125°C unde se înregistrează un maxim. Prin această îndepărtare a apei are loc o concentrare a H₂SO₄ în porii mesei de adsorbție pînă la 85%, care are temperatura de fierbere de 220°C.

Apoi vaporii de H₂SO₄ se descompun în SO₃ și H₂O, care se reduce cu cărbunele conf. reacției III-9, înregistrînd un maxim la 300°C, interval în care degajarea de SO₂, CO₂ și H₂O se intensifică la temperatura de peste 400°C se formează din nou CO₂ și CO prin două reacții separate:

Prin reacția III-9 suprafața adsorbantului se modifică continuu.

Reacțiile chimice ce se desfășoară la suprafața masei adsorbante se desfășoară încet. Viteza de reacție a întregului proces scade cu temperatura. (Fig. III-6) și crește cu timpul de contact.

Gradul de reținere a SO₂ prin adsorbția pe cărbune este funcție de concentrația de O₂ și de prezența vaporilor de apă.

În timpul procesului ciclic de adsorbție-desorbție are loc o modificare a structurii porilor și aceasta este funcție și de calitatea și natura masei adsorbante.

De asemenea s-a constatat că prezența diverselor elemente chimice în carbune sau cocs influențează capacitatea de adsorbție a acestuia și în primul rând ionii metalici au un efect pozitiv.

Capacitatea de adsorbție a cărbunelui poate fi mărită dacă se impregnează cu săruri metalice, cum ar fi de Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Cr sau Ce.

Tipul carbunelui are o mare importanță asupra capacității de adsorbție. În timp ce carbunele poate reține 2,5-3 gr. SO_2 /kg carbune, aceasta valoare crește la 140 gr/kg în cazul cărbunelui activ. Alți adsorbanti, cum ar fi sitele moleculare rețin până la 29 gr SO_2 /100 gr. adsorbant.

Au fost cercetate și dezvoltate mai multe procedee având la bază adsorbția pe carbune.

Dintre procedeele cu adsorbție realizate industrial cele mai cunoscute sînt: procedeul Reinluft a firmelor Volkswagen și DKH-Duisburg, procedeul Bergbau Forschung ce este comercializat de Putsch Bamag, procedeul sulfacid-Lurgi și procedeul Westvaco cu obținere de sulf prin tratare cu SH_2 a masei de carbune încărcată cu SO_2 și apoi sulful format este antrenat cu abur.

3.4. Procedee catalitice

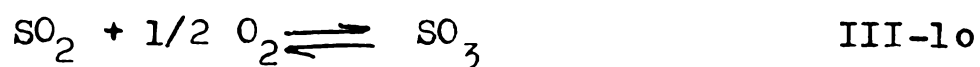
3.4.1. Proceee cu dublă adsorbție sau dublă cataliză

Instalațiile de acid sulfuric de contact, utilizînd în mod obișnuit conversia SO_2 la SO_3 în sobe cu catalizator pe bază de V_2O_5 dispus în patru straturi, realizează un randament de transformare în condiții optime de 98%. Prin aceasta gazele finale, după adsorbție, conțin 0,2% SO_2 , cantitate mult superioară față de normele admise.

Dar realizarea randamentului de contact de 98% prin cataliza normală în patru straturi este posibilă în condițiile în care masă de contact este nouă și procesul tehnologic este condus foarte corect. Uzura masei de contact, mărirea de producție sau devierea

de la condițiile tehnologice optime, are ca rezultat scăderea randamentului de contact, astfel încât în mod obișnuit instalațiile de acid sulfuric lucrează cu randamente de conversie a SO_2 la SO_3 de 95,5 - 98,0%, ceea ce face ca SO_2 rezidual în gazele finale să fie superior valorii de 0,2% - /52/.

Luându-se în considerație factorii ce influențează reacția de oxidare a SO_2 la SO_3 Bayer în RFG și apoi alte firme din Europa și USA au realizat scheme tehnologice care prevăd o mărire a randamentului final de conversie prin deplasarea reacției III-10, în sensul formării SO_3 :



Aceasta se obține printr-o absorbție intermediară a SO_3 format după conversia ce a avut loc în primele 2-3 straturi. Amestecul de gaze eliberat de SO_3 este reîncălzit la temperatura convenabilă a masei de contact și este trecut din nou la conversie după care urmează faza finală de absorbție a SO_3 format în această a doua etapă.

În acest mod randamentul total de conversie crește până la 99,5 - 99,7% astfel încât conținutul în SO_2 în gazele finale scade la 100 - 120 ppm.

În principiu, față de schema clasică a unei instalații de contact, în cazul dublei catalize, gazele formate dintr-un amestec de SO_2 și SO_3 , după ce au trecut prin penultimul strat de catalizator sînt preluate din agregatul de contact și trecute la un "turn intermediar" de absorbție, unde se reține SO_3 favorizînd astfel deplasarea spre dreapta a reacției III-10, care este influențată de asemenea în sens pozitiv și prin creșterea raportului O_2/SO_2 ceea ce contribuie la mărire gradului de conversie și a vitezei de reacție.

După absorbția intermediară gazele sînt apoi preîncălzite la temperatura necesară procesului catalitic și reintroduse în

ultimul strat de catalizator, unde are loc conversia finală, se răcesc în schimbatoare de caldură și se absorb în cel de al doilea turn.

Folosirea unor gaze concentrate în procese cu "dublă cataliză" de 9 - 9,5% SO₂ în loc de 6,8% SO₂ suprafața specifică de schimb caloric la gaze este de 15 m²/t SO₂ în 24 ore, față de 9 m²/t SO₂ în 24 ore în cazul catalizei simple. Suplimentul de investiții se diminuează însă în cazul în care se lucrează cu gaze provenite de la arderea sulfului unde se pot obține la contact gaze cu 11-12% SO₂, fără ca prin aceasta să se micșoreze sensibil randamentul final de conversie.

O altă soluție pentru reducerea suprafeței de transfer pentru gaze ar/și și aceea de a se utiliza absorbția intermediară a SO₃ la cald, în care caz gazele de pe penultimul strat de conversie s-ar răci numai parțial și s-ar introduce la absorbție. Astfel s-ar reduce și suprafața de transfer pentru preîncălzirea gazului înainte de ultima treaptă de conversie.

O dereglare a procesului de cataliză, în cazul catalizei simple determină creșteri substanțiale a conținutului SO₂ în gaze, în timp ce în cazul dublei absorbții, acest efect este de 10 ori mai mic. așa cum rezultă din tabelul de mai jos:

Tabel III-7

Variația randamentelor la oxidare SO₂ prin dublă absorbție în funcție de scăderea activității catalizatorului în comparație cu varianta clasică. (cataliză simplă)

final la cataliză simplă	după stratul III (apreciat din practică), %	final la dublă absorbție, %
98	95,0	99,6
97	93,5	99,5
96	92,0	99,4
95	90,5	99,3
94	89,0	99,2
93	87,5	99,1
92	85,0	99,0

Notă: Scăderea randamentului final de transformare cu 1% în cazul catalizei simple, devine numai 0,1% când se realizează dubla absorbție.

Un procedeu care are la bază același principiu a fost brevetat în USA de către firma PARSONS, care prevede utilizarea la contact a unor gaze mai concentrate cu $11\% \text{ SO}_2$, ceea ce permite să se mărească capacitatea de producție a unei instalații dimensionată pentru condiții de lucru prin simplă absorbție cu oca 30%.

Această firmă arată ca investițiile în cazul unei instalații cu dublă absorbție sînt cu 13-15% mai mari decît la absorbția normală, dar că acestea sînt totuși mai mici cu 5-7% față de procedeul Bayer /56/.

3.5. Metode de absorbție alcalină

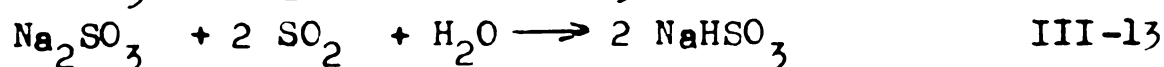
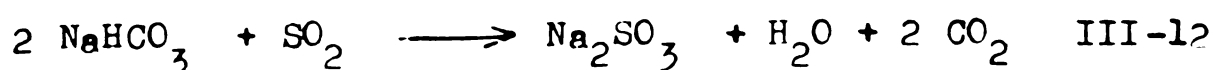
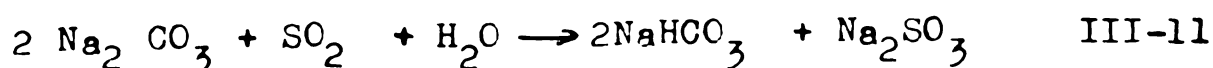
Au fost cercetate numeroase scheme de absorbție alcalină a SO_2 din gaze sarace pentru care cel mai frecvent au fost folosiți compuși de sodiu, potasiu și NH_3 . Această preferință era dictată atît de prețul mai redus a substanțelor utilizate cît și de valoarea economică a produșilor ce rezultau din procesele studiate.

Compușii cu sodiu, prezintă avantajul unui cation nevolatil astfel încît nu au loc pierderi ale agentului de absorbție și față de potasiu este mai ieftin și dă produși de reacție mai solubili.

S-a cercetat și procesul de "absorbție uscată" cu Na_2CO_3 solid. În studiile întreprinse în URSS s-a stabilit condiții bune de absorbție în intervalul de temperatură de $40 - 75^\circ\text{C}$. Cercetările din CSR au demonstrat o influență pozitivă a vaporilor de apă pentru accelerarea efectului de absorbție în intervalul de $120-160^\circ\text{C}$.

Absorbție în soluție de Na_2CO_3 :

Reacțiile caracteristice ce au loc în cadrul acestui proces sînt următoarele :



În cursul procesului de absorbție are loc, așa cum rezultă din reacțiile de mai sus, modificarea compoziției soluției, proces ce este însoțit de modificarea capacității de absorbție.

Presiunea parțială a SO_2 asupra soluțiilor de Na_2SO_3 și NaHSO_3 este exprimată prin ecuația :

$$P_{\text{SO}_2} = M \frac{C^2 \text{ NaHSO}_3}{C \text{ Na}_2\text{SO}_3}$$

M, depinde de temperatură și se poate determina prin relația

$$\log M = 4,519 - \frac{1987}{T}$$

T - este temperatura absolută.

Influența temperaturii: S-a determinat experimental că în intervalul 10-40°C gradul de absorbție crește. Peste 40°C creșterea temperaturii nu mai influențează sensibil viteza procesului. Creșterea vitezei de absorbție proporțional cu temperatura se explică prin accelerarea reacțiilor chimice, care determină procesul. La temperaturi mai ridicate (70°C) procesul de absorbție este limitat de solubilitatea SO_2 , care se reduce cu temperatura, ceea ce conduce la micșorarea vitezei de absorbție.

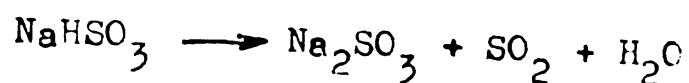
Influența concentrației gazelor: Atunci când domeniul concentrațiilor de SO_2 este redus, micșorarea conținutului acestuia în gaze duce la o reducere neînsemnată a gradului de absorbție /62/.

Procesul de absorbție în Na_2CO_3 a fost studiat în USA, CSR, URSS și cel mai cunoscut procedeu cu numeroase aplicații industriale este cel al firmei Wellman-Power-Gas, din USA.

Procedeul Wellman-Power Gas:

Se caracterizează prin aceea că absorbția se realizează cu ajutorul sulfiteilor alcalini $\text{Me}_2(\text{SO}_3)$ în care Me = K sau Na.

Regenerarea mediului de absorbție se asigură cu ajutorul căldurii, când are loc și o evaporare însoțită de cristalizarea Na_2SO_3 după reacția:



III-14

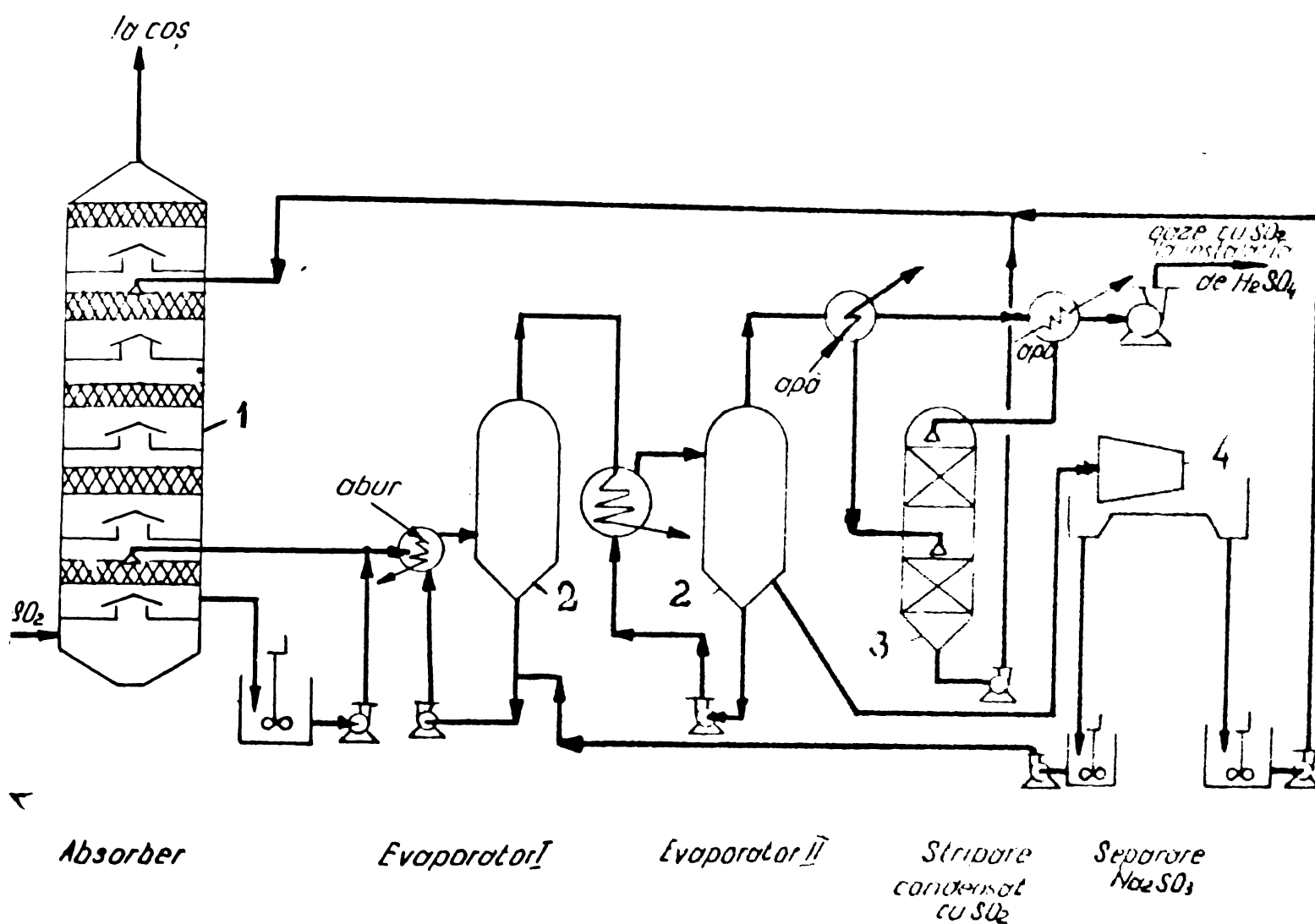
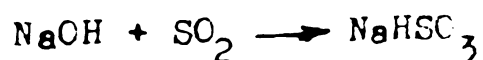


Fig. III-7. Schema produsului Wellman-Power Gas de captare și valorificare SO₂

Procedeul asigură o reținere a SO₂ din gazele diluate de peste 90% și a fost aplicat industrial pentru reținerea SO₂ din gaze dela termocentrale și la peste 50 instalații de acid sulfuric

Procedeul de absorbție cu NaOH și regenerarea soluției de spălare pe cale electrochimică

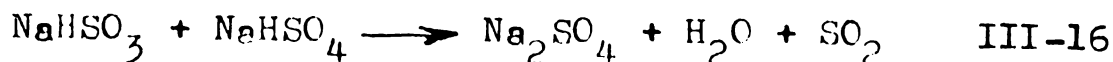
Firmele STONE & Webster Engineering Corp. New York, împreună cu Ionics Inc. Watertown Mass au dezvoltat un procedeu de captare SO₂ din gazele de coș prin spălare în scrubere cu NaOH, când are loc reacția :



III-15

Bisulfitul de sodiu se amestecă cu bisulfat de sodiu rezultat din procesul electrochimic și prin încălzire indirectă cu

abur are loc striparea într-o coloană cu formare de SO_2 concentrat, conform reacției:



Sulfatul de sodiu este trecut la electroliză, ce are loc în celule cu diafragmă cu permeabilitate selectivă, obținându-se NaOH , NaHSO_4 , O_2 , H_2 și acid sulfuric diluat. (Fig. III-8).

SO_2 obținut din procesul de stripare se amestecă cu SO_2 dela electroliză și este trecut la fabricarea acidului sulfuric, împreună cu acidul sulfuric diluat rezultat dela electroliză.

Hidrogenul se comercializează în butelii. Toate produsele ce se obțin sînt foarte curate.

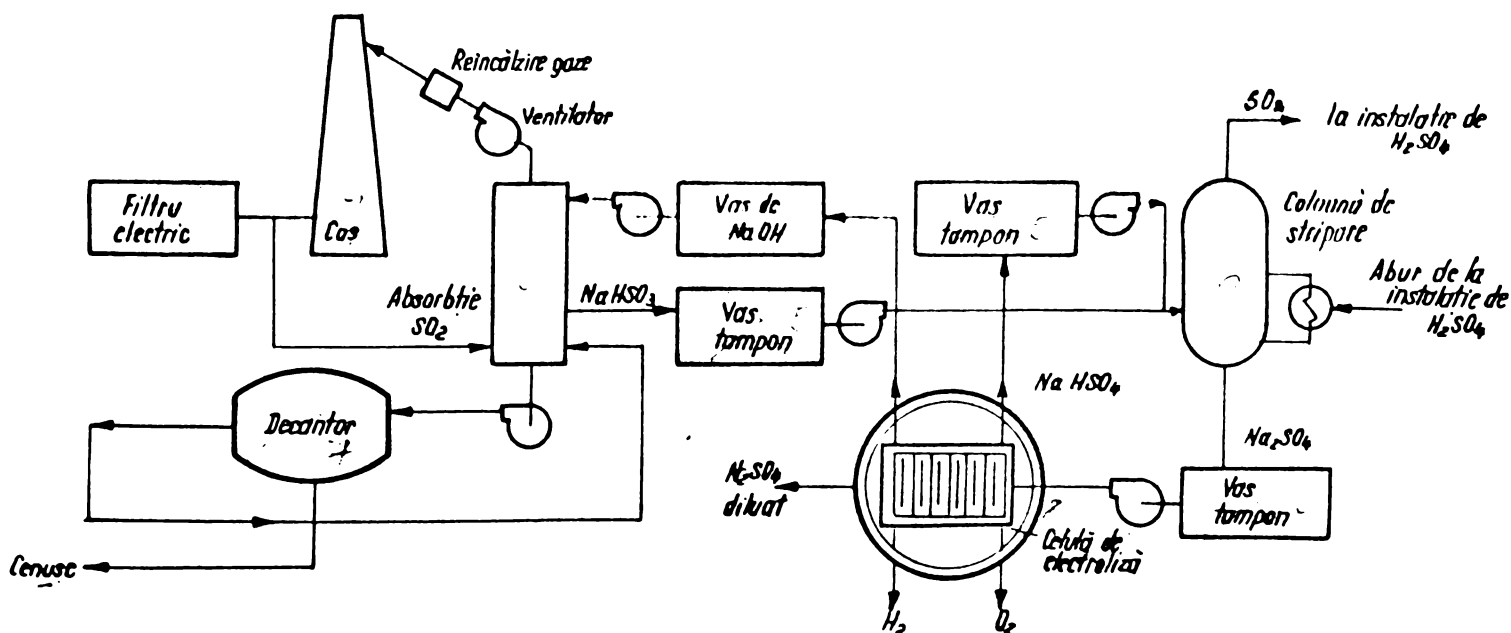


Fig. III-8. Schema procedului de absorbție în NaOH cu regenerarea soluției de spălare pe cale electrolitică.

Procedeu de reținere a SO_2 din gazele de coș, cu topitura de carbonați

Atomics International, ce aparține de North American Rockwell Corporation, a cercetat un procedeu de reținere a SO_2 din gazele de la termocentrale, prin absorbție într-un amestec de car-

bonați alcalini topiți.

Procesul tehnologic este format din următoarele faze: (a se vedea fig. III-9).

1. Purificarea electrică a gazelor avînd $430-450^{\circ}\text{C}$ într-un filtru electric, pentru separarea celei mai mari părți din praful antrenat.

2. Spălarea gazelor cu topitură de carbonați la temperatura de 430°C unde se reține SO_2 sub formă de sulfiți și sulfati.

3. Sărurile topite se filtrează pentru separarea cenușii captate din gazele de coș. Precipitatul separat se supune unui proces de recuperare a carbonatului de litiu pe care-l conține.

4. Topitura de saruri, după filtrare este supusă unui proces de reducere, arzîndu-se cocs sau utilizînd CO și H_2 , cînd sulfiții și sulfatii alcalini trec în sulfuri metalice, iar temperatura sărurilor se ridică la $800-830^{\circ}\text{C}$ în cazul cocsului sau la 600°C cînd se utilizează CO și H_2 . /63/.

5. Topitura fierbinte se răcește la 500°C prin amestec cu topitură de 430°C și se filtrează pentru reținerea prafului de cocs antrenat, în cazul în care reducerea s-a făcut cu cocs după care se răcește în continuare la 430°C , înainte de a se introduce la regenerare - într-un schimbător de căldură.

6. În regenerare, topitura redusă reacționează cu CO_2 și abur într-o coloană cu talere sită. Prin aceasta se regenerează carbonații și se formează H_2S , acestu din urmă fiind trimis la o instalație Claus unde se transformă în sulf elementar.

7. Topitura de carbonați regenerata este readusă la scruberul de gaze.

Topitura de carbonați este constituita dintr-un amestec de 32% carbonat de litiu, 33% carbonat de sodiu și 35% carbonat de potasiu. Acest amestec are punctul de topire la cca 430°C , greutatea specifică 2 și viscozitatea 10 CP la temperatura de topire.

Din încercările de laborator s-a dovedit că în cazul unor gaze cu 0,3 - 1,2% SO₂ randamentul de reținere a SO₂ variază între 95 - 98%. /63/

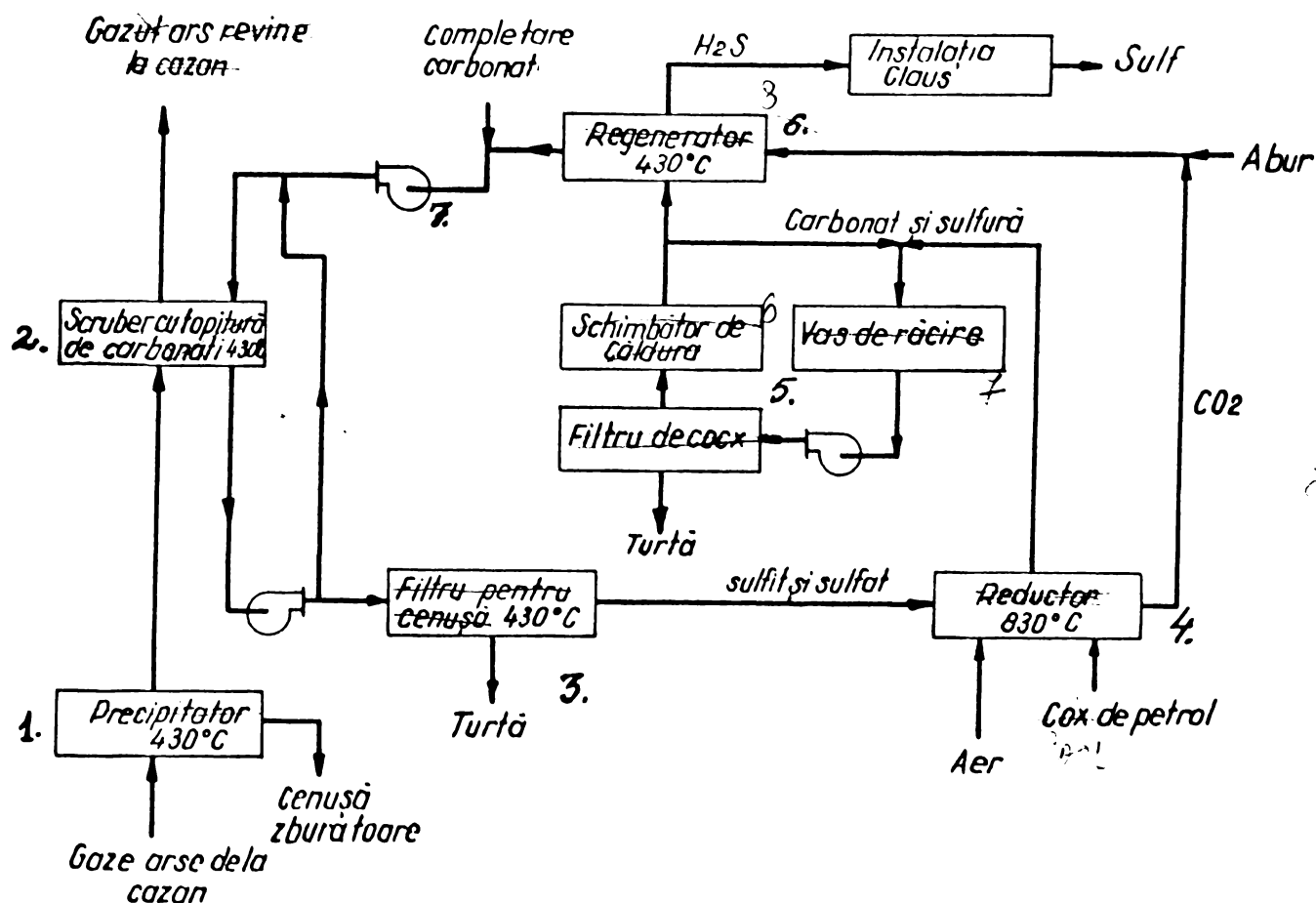


Fig. III-9. Fluxul tehnologic cu topitură de carbonați.

Dintre avantajele mai importante ale procedurii evidențiate de autori sînt următoarele :

- lichidul de absorbție este ușor de manipulat, de pompat și transportat, are o presiune de vapori redusă.
- lichidul de absorbție reacționează rapid cu SO₂ și are o mare capacitate de reținere.
- SO₂ se combină cu mediul absorbant, ceea ce îl face aplicabil chiar în cazul unor gaze foarte diluate.
- utilizarea absorbției la temperatură ridicată, face ca să nu necesite răcirea gazelor și saturarea lor cu vapori de apă.

- topitura de carbonați reacționează și cu NO_2 , astfel încât există posibilitatea de a îndepărta și oxizii de azot din gazele de coș.

Dintre materialele rezistente la mediu de reacție și în limitele de lucru a procesului s-a dovedit a fi rezistent oțelul inoxidabil 347 pînă la 550°C , iar peste această temperatură material ceramic format din alumina de densitate înaltă. /64/.

3.5.4. Absorbția amoniacală

Dintre toate metodele de absorbție a SO_2 din gaze cu conținut scăzut, cele mai largi aplicații pînă în prezent le are acelea ce utilizează ca absorbant NH_3 .

O serie de avantaje în favoarea metodei de fixare a SO_2 cu NH_3 au determinat studierea amplă a acestui proces cît și aplicarea a numeroase variante tehnologice și constructive, în care se realizează la scară industrială.

Dintre cele mai importante avantaje a acestei metode TVA le evidențiază pe următoarele :

1. NH_3 este un absorbant efectiv, cu mare capacitate de fixare a SO_2 .
2. Prin această metodă se poate obține SO_2 pur, ce poate fi transformat în sulf sau în alte produse valoroase, cu cheltuieli relativ reduse.
3. S-au realizat instalații industriale, ce pot fi reproduse.
4. Necesită un consum de energie redus.
5. Realizează produse secundare într-o cantitate minimă.
6. Sulfatul format poate fi separat și utilizat ca îngrășămînt sau regenerat. NH_3 .
7. Echipamentele utilizate sînt relativ simple.
8. Cantitatea de solide formate este minimă.
9. NH_3 este un produs relativ ieftin. (aproximativ jumătate decît Na_2CO_3)
10. Nu necesită separarea prealabilă a impurităților solide (prafurilor) din gaze.

Clasificarea procedeelor amoniacale

Conducerea procesului de absorbție amoniacală și chiar alegerea tipului de agregat de absorbție trebuie făcută ținând seama și de scopul urmărit, respectiv de modul de prelucrare a soluțiilor de sulfat-bisulfat. Astfel, sub acest aspect se poate face următoarea clasificare:

Procesele A: Când se urmărește obținerea întregului bioxid de sulf captat sub formă de sulfat de amoniu ca atare, sau pentru a fi utilizat (sol.40%) în procesul de obținere a îngrășămintelor complexe prin descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic și îndepărtarea totală sau parțială a Ca^{2+} prin precipitare cu SO_4^{2-} . (procedeele DSM sau TVA). În acest caz se caută să se realizeze un grad de oxidare total a SO_3^{2-} .

Procesele B: Descompunerea acida a soluțiilor de absorbție, obținându-se SO_2 .

B₁ - cu acid sulfuric, se obține sulfat de amoniu ce trebuie valorificat, iar din gazele cu SO_2 se poate obține H_2SO_4 pentru descompunere iar excedentul pentru alte scopuri.

B₂ - cu acid azotic.

B₃ - cu acid fosforic.

B₄ - cu amestec acid (fosforic și azotic) de la descompunerea fosfaților naturali după îndepărtarea celei mai mari părți din $Ca(NO_3)_2$

B₅ - cu bisulfat de amoniu (NH_4HSO_4)

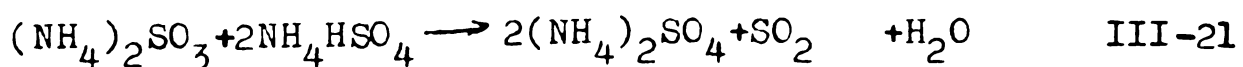
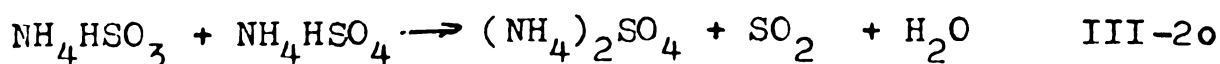
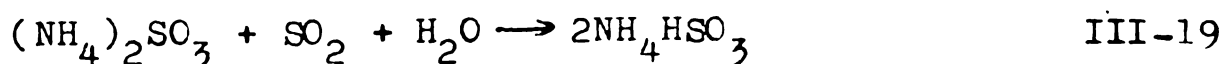
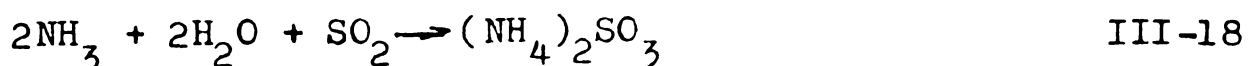
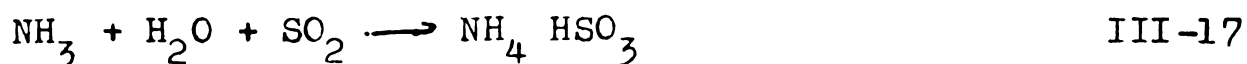
În aceste procese este util să se dispună de o cantitate cât mai mare de SO_2 , deci să se evite un grad pronunțat de oxidare. Totuși trebuie subliniat faptul că în special în procedeele B₂ - B₄, unde amestecul acid după descompunere este trecut la fabricarea îngrășămintelor cu azot sau complexe, prezența unor anumite cantități de sulfat de amoniu, nu prezintă decât inconvenientul că scade

puțin concentrația în substanță activă a sortimentelor fabricate, dar poate avea și un avantaj și anume acela de a îmbunătăți proprietățile fizice a îngrășămintelor, în special a acelorora cu conținut de NH_4NO_3 .

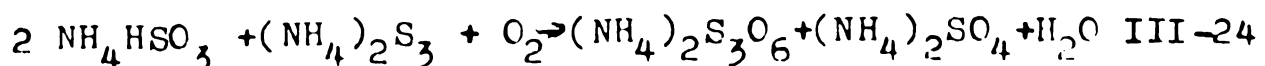
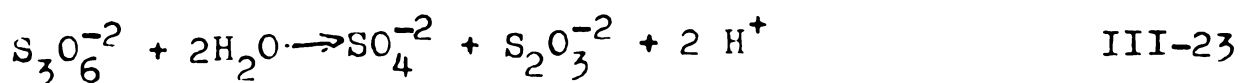
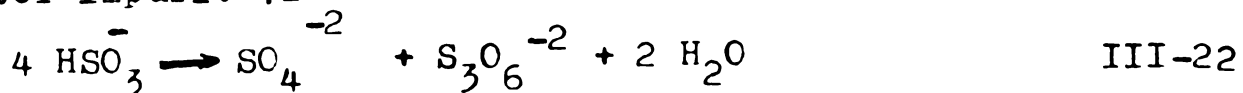
Procesele C: Descompunerea prin încălzire a sulfatului de amoniu pentru producerea NH_4HSO_4 și NH_3 , NH_3 se recirculă iar NH_4HSO_4 se utilizează pentru acidularea fosfaților naturali și producerea îngrășământului (20-15-0).
(amoniu sulfat-fosfat).

Procesele D: Oxidarea cu descompunere alcalină ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a soluțiilor de sulfat-bisulfat de amoniu, pentru recuperarea amoniacului, în condițiile în care nu interesează valorificarea sulfurii, fiind transformat într-un produs inert, fără valoare practică (CaSO_4).

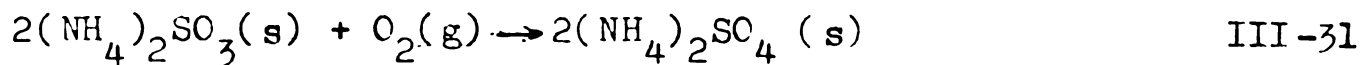
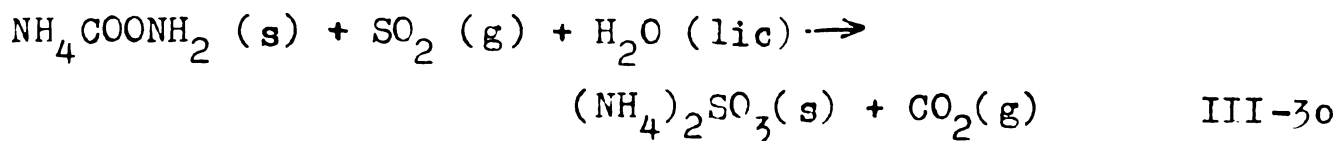
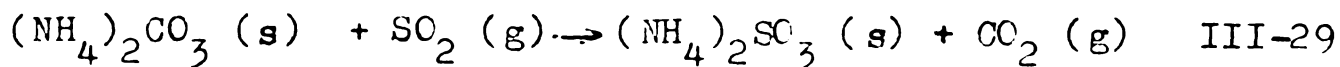
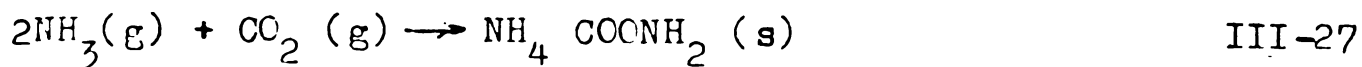
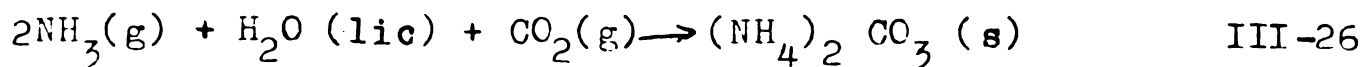
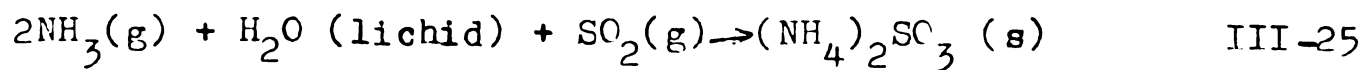
Reacțiile ce au loc în procesul de absorbție amoniacală sînt relativ simple, atunci cînd au loc între substanțe pure:



Au loc și reacții de oxidare cu formare intermediară de tritionat și tiosulfat /76/ care sînt influențate de prezența anumitor impurități:



Prezența CO_2 în gaze cu SO_2 , așa cum se găsește în gazele de coș dela termocentrale, determină formarea unui șir de reacții, care se adaugă celor de bază.



Scott și Mc. Carthy au studiat sistemul de absorbție a SO_2 în soluții amoniacale. Ei au determinat că în soluție există numai ionii H^+ , OH^- , HSO_3^- , SO_3^{-2} , NH_4^+ cât și solubilizat SO_2 și NH_3 . În condițiile unui pH a soluției situat între 4,2 - 7 se găsesc prezenți numai HSO_3^- , SO_3^{-2} și NH_4^+ . /67/

Ecuția de echilibru, funcție de pH este :

$$\frac{[\text{H SO}_3^-]}{[\text{SO}_3^{-2}]} = 1.59 \times 10^7 [\text{H}^+]$$

Pentru cazul în care în gaze se găsește și CO_2 care participă la reacție, energia liberă ce se dezvoltă este înregistrată în Fig. III.10.

Valorile presiunilor de vapori sînt date în tabela III-8 și Fig. III-11.

O anumită importanță prezintă și tensiunea de vapori a SO_2 asupra sarurilor ce se pot forma direct în stare solidă prin reacția dintre NH_3 și gazele cu SO_2 obținîndu-se $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. (Fig. III-12).

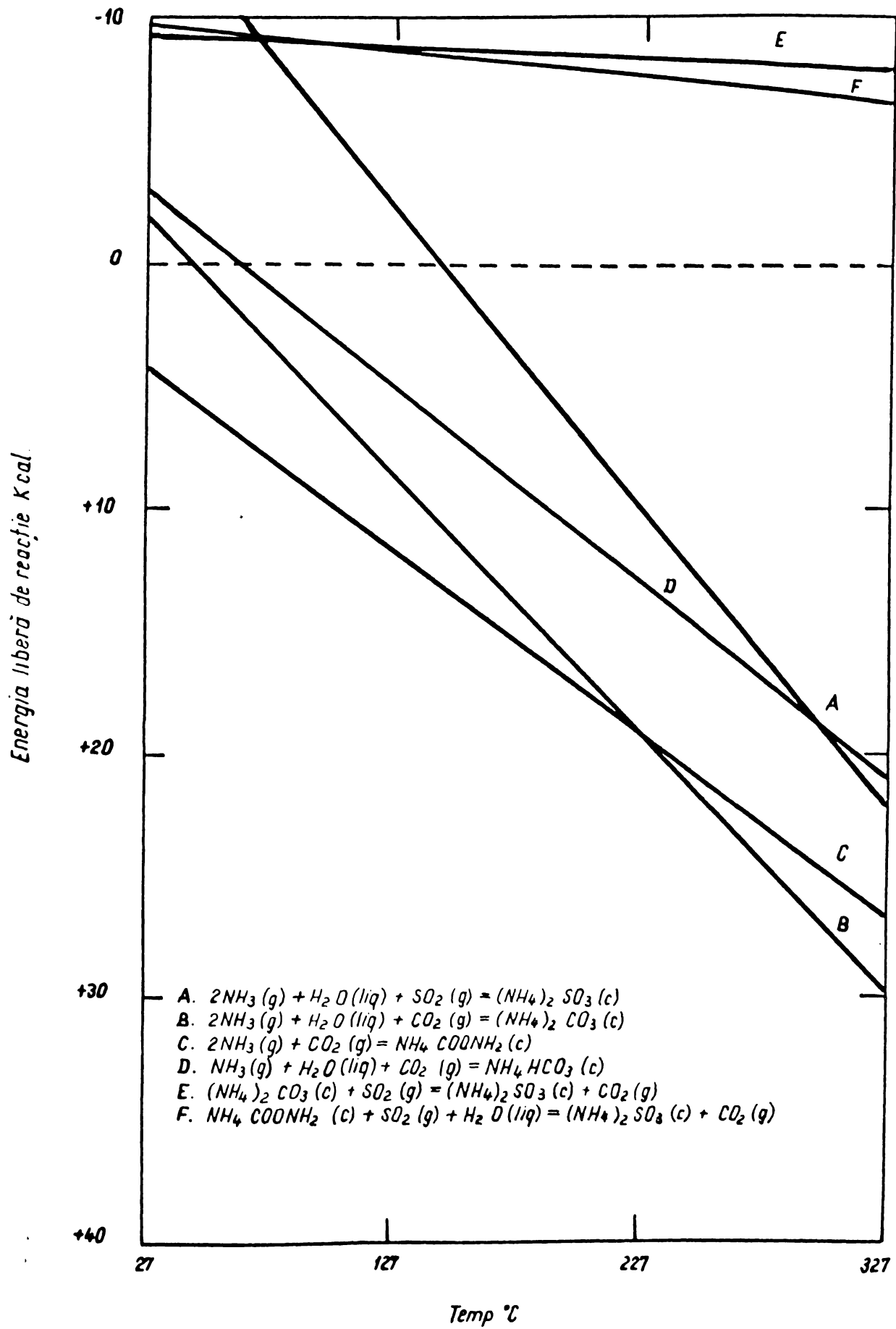


Fig. III-lo. Reacțiile NH_3 cu SO_2 și CO_2

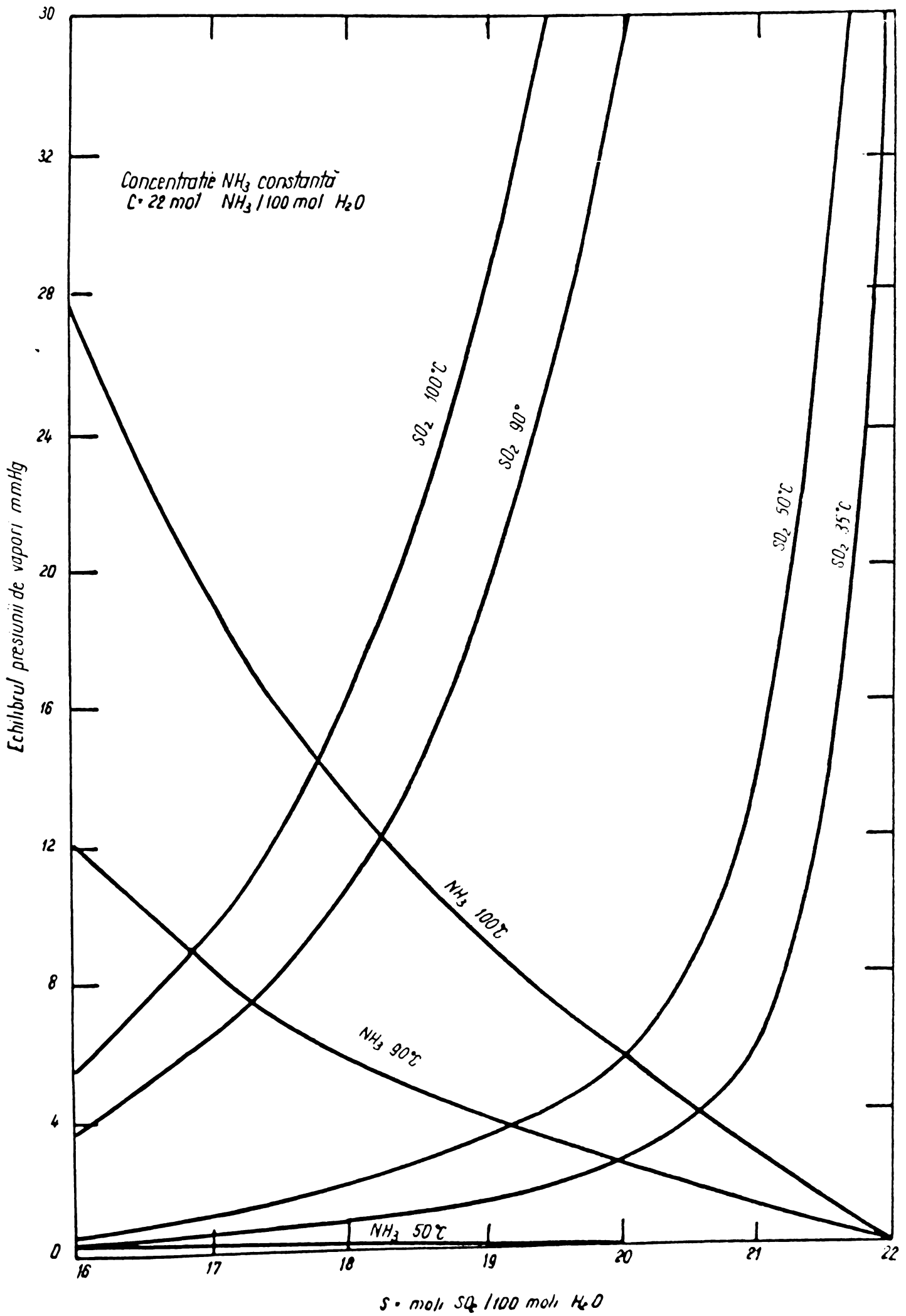


Fig. III-11. Presiunea de vapori la echilibru deasupra soluțiilor de sulfat - bisulfat de amoniu.

Tabela III 12. Produkcija de vapori in sistemul NH₃ · SO₂ · H₂O si mm Hg

C ^o	S ^o	%		F ₂ O ₃		F ₂ O ₂		F ₂ O		F ₂		F ₂		F ₂		F ₂		F ₂		F ₂		F ₂		
		mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	
1.0	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.8	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.7	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.6	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.5	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.4	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.3	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.2	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.1	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
1.0	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.9	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.8	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.7	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.6	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.5	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.4	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.3	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.2	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.1	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417
0.0	1.74	4.37	4.8	0.37	0.00	15	0.67	0.00	71	1.21	0.00	1.2	2.11	0.01	152	3.54	0.02	211	4.17	0.01	433	8.12	0.01	417

a Moli NH₃/100 moli H₂O
 b Moli SO₂/100 moli H₂O

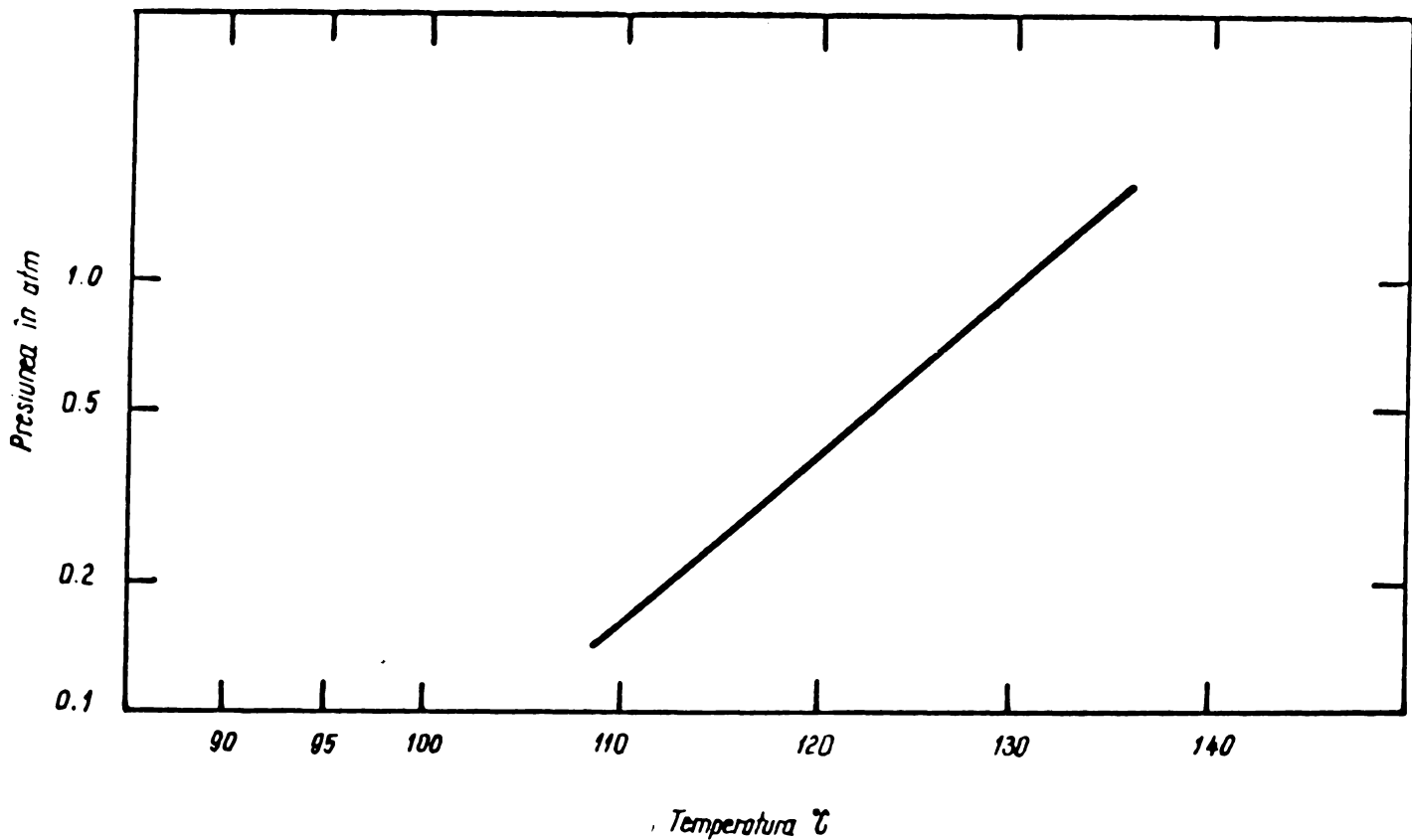


Fig. III-12. Presiunea parțială la SO_2 în sistemul $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_5 - (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_3 - \text{SO}_2$

Variația curbei pH în raport cu valoarea S/C este prezentată în fig. III-13.

TVA a studiat, utilizând un scrubler cu umplură cu inele, efectul pH, în relație și cu concentrația soluțiilor de absorbție, asupra randamentului de captare a SO_2 din gaze cât și asupra pierderilor de amoniac /67/. Fig. III-14 și tabelele III-9 - III-10 sintetizează rezultatele acestor cercetari.

Tabel III-9

Efectul concentrației soluțiilor de absorbție la pH 5,4							
mol NH_3 100 mol. H_2O	Gr. specif.	H_2O % în greut.	Compoziția gr/l			SO_2 recuperat % din SO_2 din gazele de coș	Pierderi de NH_3 % 2)
			NH_3	S	CaSO_4		
10,5	1,15	70	81	98	13	85	5,4
23,0	1,25	52	143	175	13	81	8,4
36,0	1,32	50	181	238	21	72	17,5
44,5	1,33	35	200	255	20	68	23,5

a) în condițiile adaosului de NH_3 pentru a menține compoziția constantă.

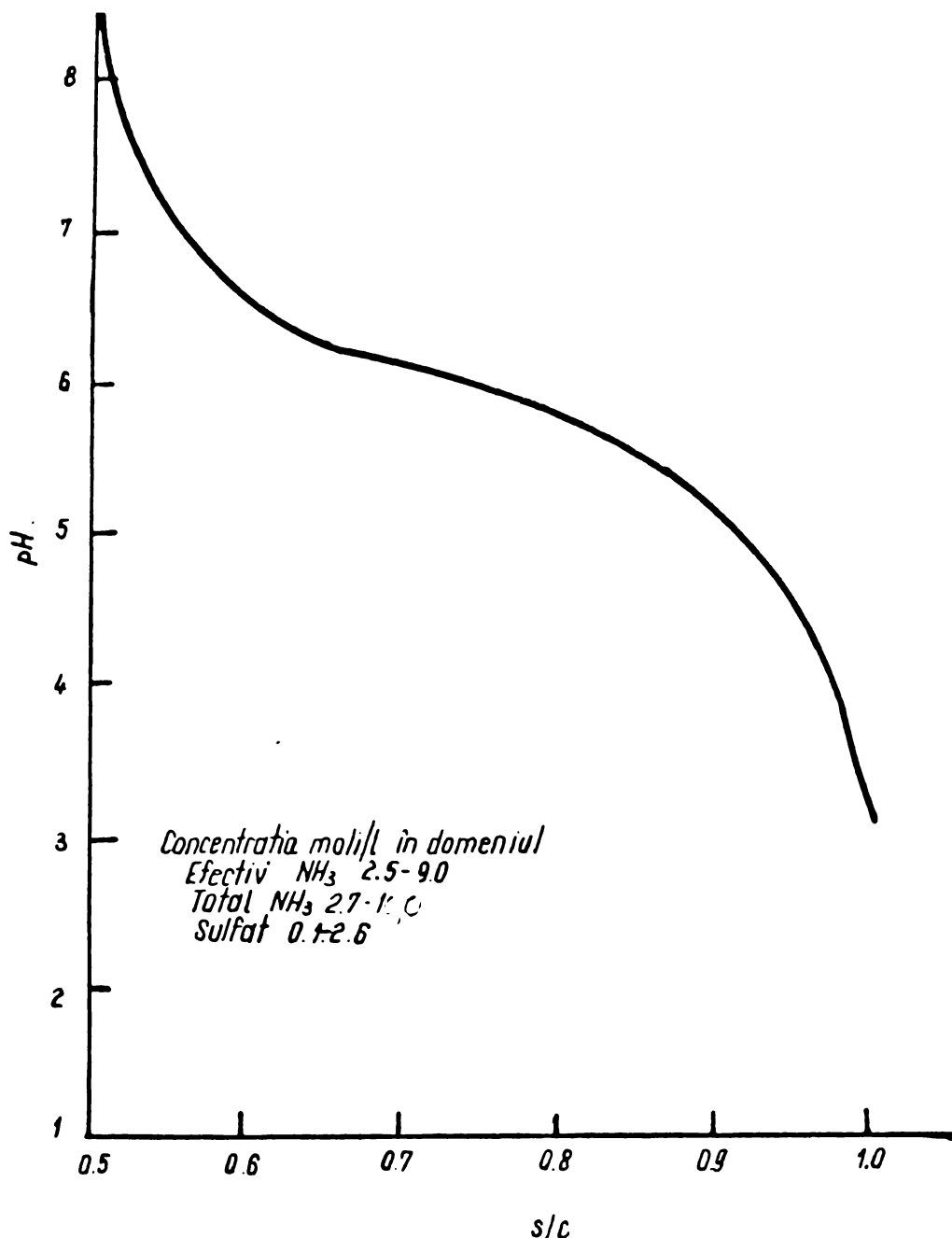


Fig. III-13. pH soluțiilor de $NH_4HSO_3 - (NH_4)_2SO_3$

Datele din tabela III-10 arata ca rația molară sulfat : bisulfat (b) crește cu pH și astfel cantitatea de amoniac necesară pentru recuperarea SO_2 crește cu creșterea pH.

Menținerea unui pH ridicat a soluției de absorbție (Fig. III-14) și a unei concentrații mari în saruri, determină o creștere a pierderilor de amoniac în timp ce randamentul de recuperare a SO_2 scade.

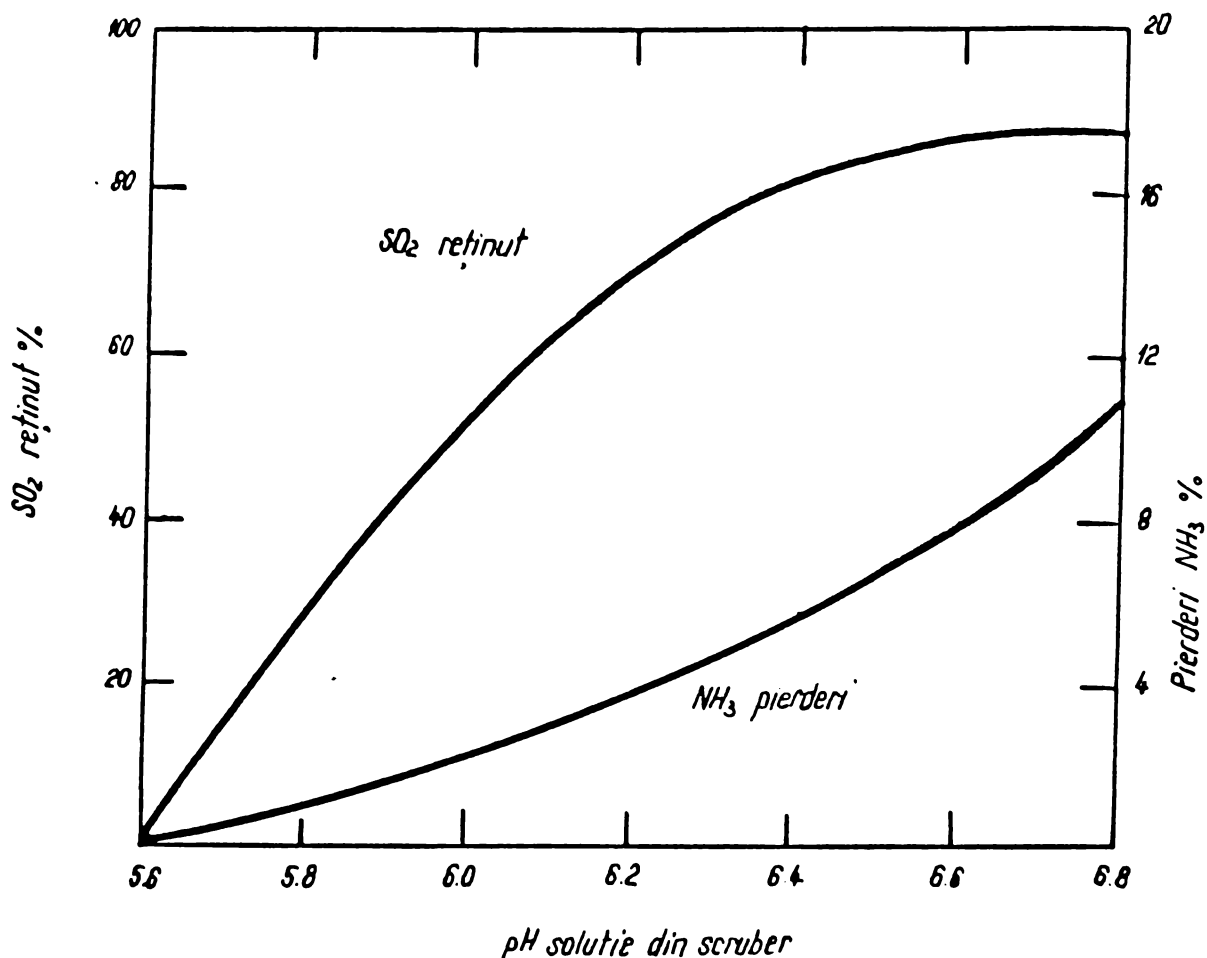


Fig. III-14. Efectul pH soluției din scrubber asupra gradului de reținere a SO₂ și pierderilor de NH₃

Tabel III-10

Efectul pH asupra compoziției soluției din scrubber										
gr. sp.	SO ₂ % recuperat	Compoziția soluției g/l		Gradul de oxidare, %	Răție de oximolară, SO ₃ (NH ₄) ₂	Răție S:NH ₃ molară du-se pe NH ₃	Răție bazin- molară și combinat în (NH ₄) ₂ SO ₃ și NH ₄ HSO ₃		% S recuperat ca (NH ₄) ₂ H ₂ SO ₄	
		NH ₃	S				Total	S și NH ₃	SO ₄	SO ₄
1.18	0	84,3	125	20,4	16,3	0,15	0,790	0,890	-	-
1.19	47	95,0	133	23,3	17,5	0,26	0,735	0,825	67	33
1,20	58	104,5	139	24,7	17,8	0,39	0,705	0,775	69	31
1.24	82	131,5	169	20,7	12,3	0,67	0,655	0,720	70	30
1.25	85	149,5	177	21,6	12,2	1,14	0,630	0,655	79	21
1,25	90	155,5	179	20,8	11,6	1,42	0,605	0,628	82	18

a) $\frac{SO_4^{2-}}{\text{Total}} \times 100$

b) calculat după analiză, total S, NH₃ și SO₄²⁻

Solubilitatea :

Curbele de solubilitate în soluția de absorbție au fost studiate atât de Gottfried (Institutul de cercetiri anorganice din CSR) cât și de Vasilenko dela NIIUIF și sînt prezentate în Fig. III-15 - III-18.

Solubilitatea sulfitului față de aceea a bisulfitului de amoniu difera foarte mult, așa cum rezultă din tabelul III-11 și este necesar a se ține seama de aceasta cînd se stabilește regimul tehnologic de funcționare a unei instalații de absorbție.

Tabel III-11

Temperatura, °C	Compoziția soluțiilor saturate, %		
	(NH ₄) ₂ SO ₃	NH ₄ HSO ₃	H ₂ O
0	10	60	30
20	12	65	23
30	13	67	20

Viscozitatea și greutatea specifică

Calculul viscozității relative se poate face utilizînd relația lui Certkow :

$$\lg \eta = A.C (1 + B.C)$$

în care A și B sînt constante, C concentrația (gr. echivalent pe litru-g.eq/l) pentru firoare sare și C este concentrația totală în saruri (g-eq/l).

Valorile constantelor A și B sînt date în tabelul III-12.

Tabel III-12

Valoarea constantelor A și B pentru calculul viscozității

Sarea	Constante	
	A	B
(NH ₄) ₂ SO ₃	0,065	0,016
NH ₄ HSO ₃	0,036	0,100
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,051	0,015

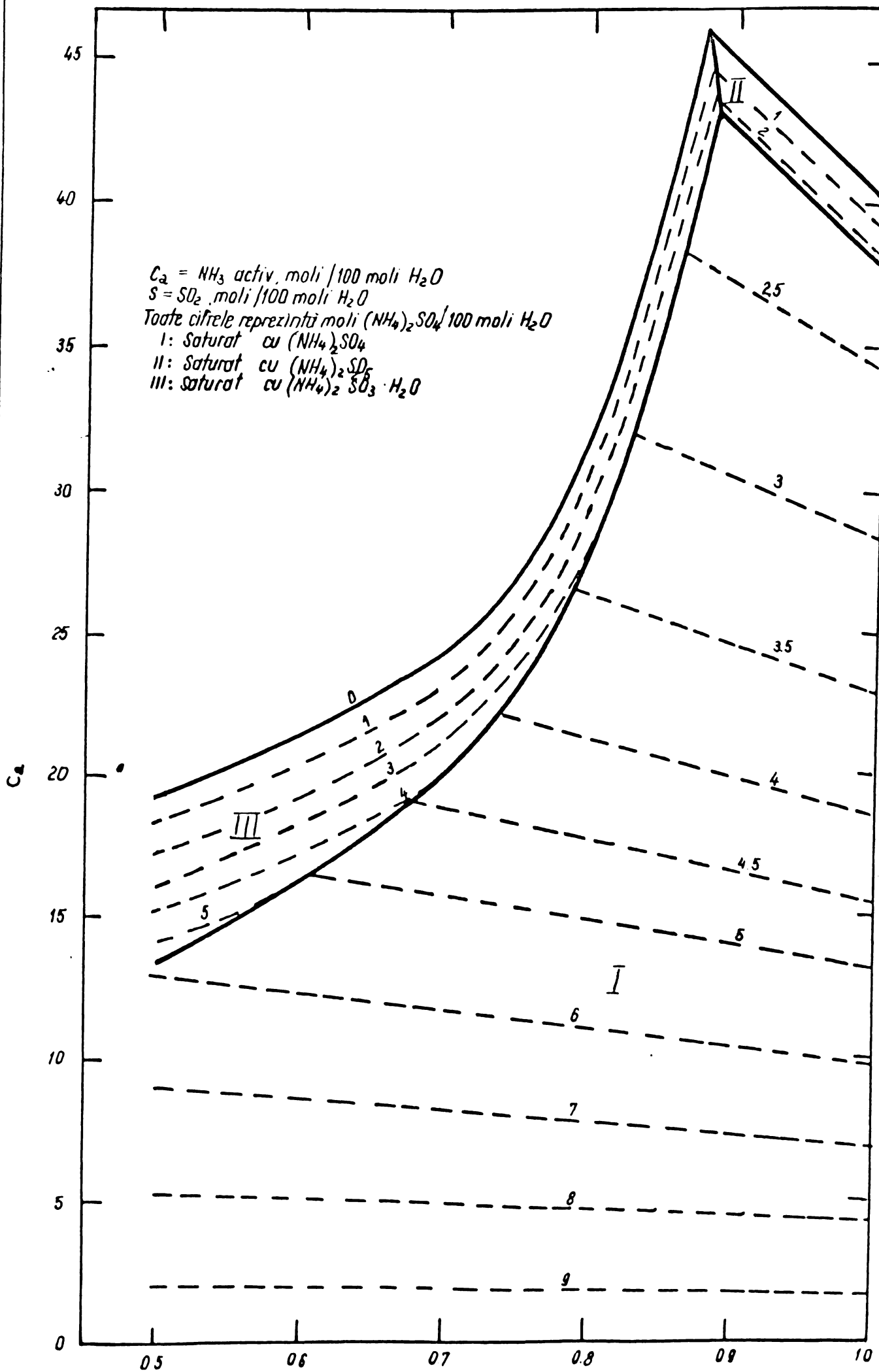


Fig. III-15 Diagrama solubilității sistemului $\text{NH}_3\text{-SO}_2\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ la 30°C

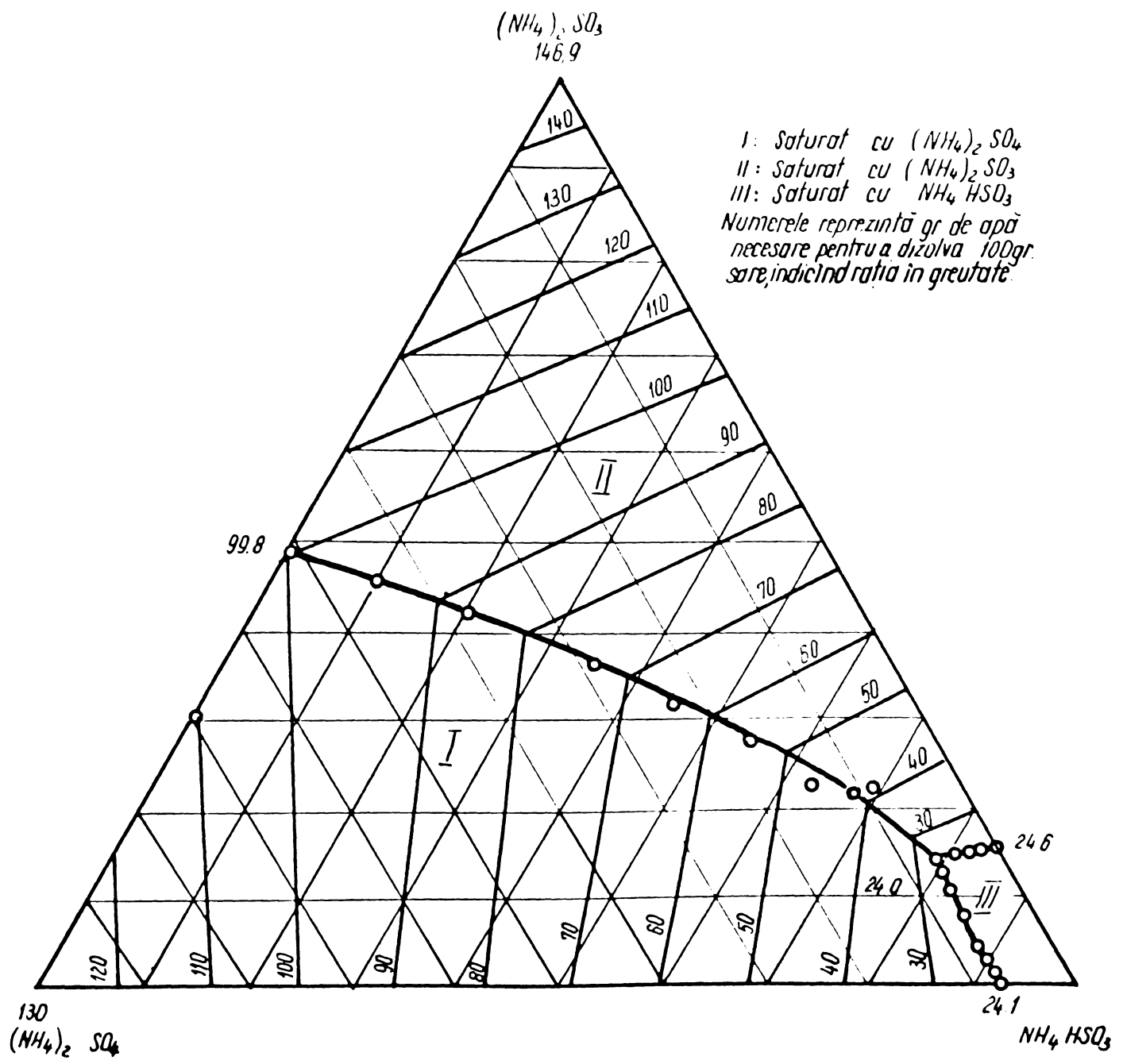
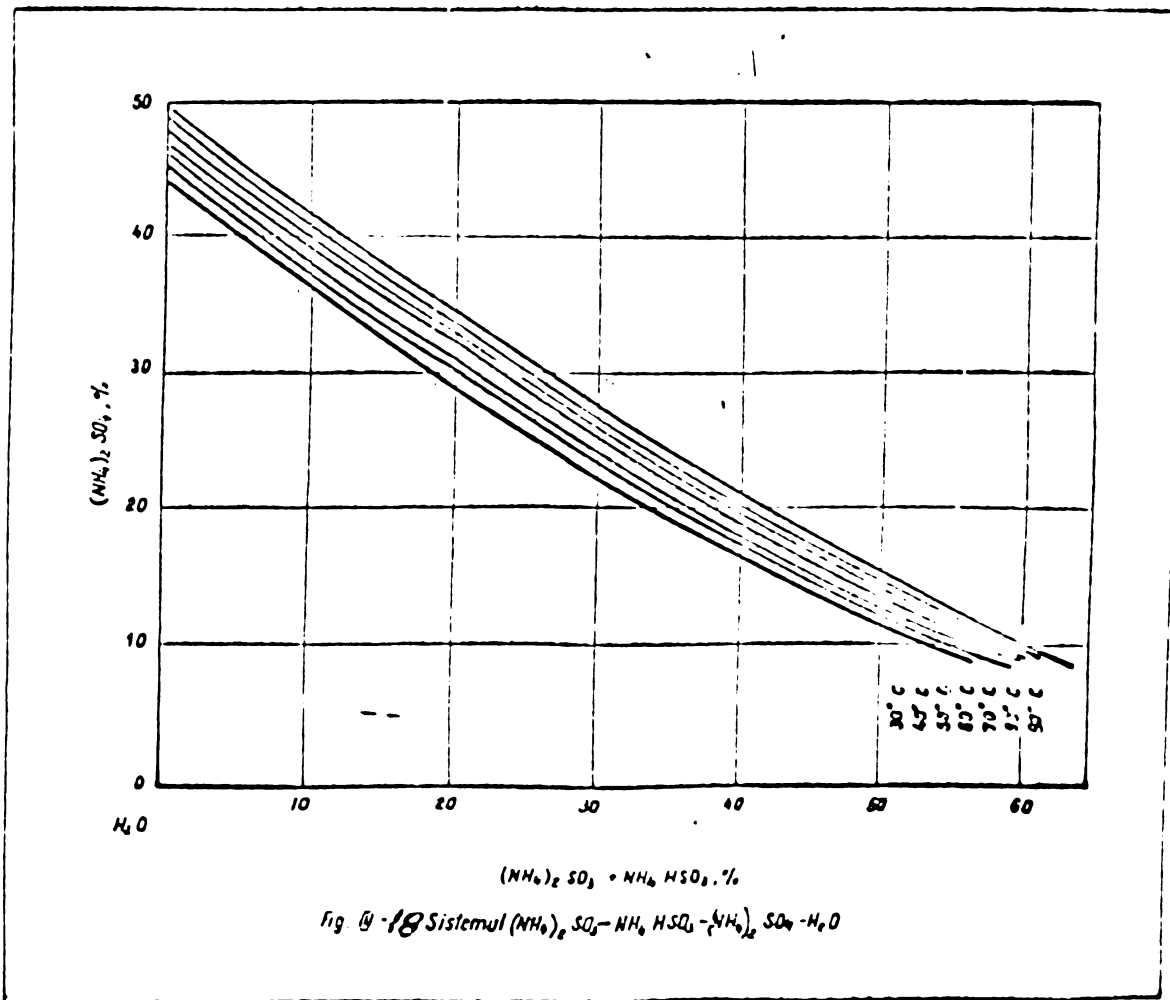
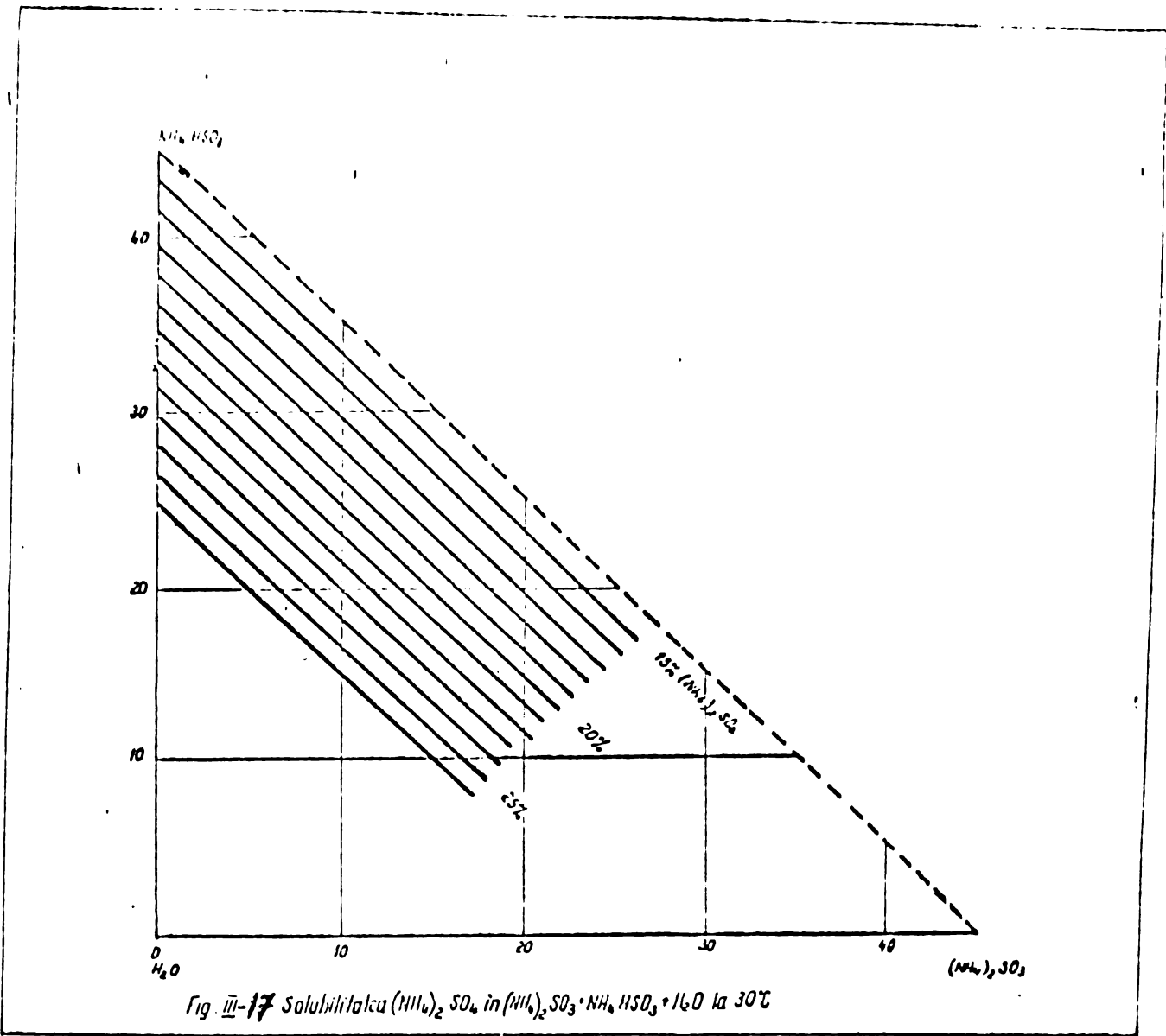


Fig. III-16 Sistemul $(NH_4)_2SO_4 - (NH_4)_2SO_3 - NH_4HSO_3 \cdot H_2O$ la $30^\circ C$



Viscozitatea parțială se calculează pentru fiecare sare și rezultatul se adună împreună pentru a obține viscozitatea relativă a soluției.

Greutatea specifică se calculează după formula :

$$\gamma = 1,0 + a_1 K_1 + a_2 K_2 + a_3 K_3$$

în care:

a_1 , a_2 și a_3 sînt componente ale concentrației în gr/mil.litru (g/ml).

K_1 , K_2 și K_3 sînt constante, avînd valorile uzuale:

$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_3$	-	0,482
$\text{NH}_4 \text{HSO}_3$	-	0,400
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	-	0,474

Coeficientul de transfer de masă L este funcție de C și deci într-o anumită relație în raport cu viscozitatea și greutatea specifică a soluțiilor de absorbție.

$$K = a C^b$$

în care a și b sînt constante ($a = 11,4$ și $b = 0,16$).

Coeficientul de transfer de masă funcție de viscozitatea soluției este prezentat în fig. III-19.

Influența γ și a η soluției de sulfite-bisulfite de amoniu asupra coeficientului de transfer de masă a fost determinată experimental de Certkov și unele date obținute sînt prezentate în tabelul III-11.

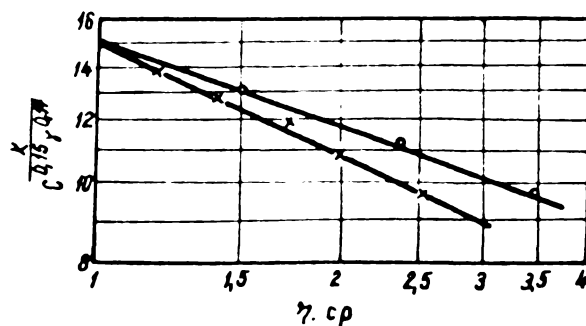


Fig. III-19. Variația coeficientului de transfer de masă în funcție de

$$x = \eta \cdot c \cdot p$$

$$y = \frac{K}{C^{0,16} \gamma^{0,11}}$$

Tabel III-14

Influența densității și viscozității soluției de sulfat-bisulfat de amoniu asupra coeficientului de transfer de masă K

c.medie a so-		Raport		Temp.	Densi-	Viscozită.	Conc.de SO ₂		K
luției, mol/l		mediu		de	tatea	dinam.	în gaze		mol.°C
tot.NH ₃	ef. NH ₃	tot.NH ₃	ef.	lucru	solu-	2 sol.	intrare	iesire	m h.SO ₂
		(molar)		°C	ției	η cp.			
					V				
					kg/l				
1,78	2,07	2,35	0,86	26	1,086	1,20	0,565	0,062	10,55
1,45	4,02	4,25	0,86	26	1,152	1,52	0,546	0,076	11,50
1,36	6,40	6,58	0,84	26	1,229	2,40	0,676	0,099	11,10
1,24	8,73	8,93	0,84	26	1,298	3,6	0,562	0,123	10,5
1,16	3,82	4,20	0,83	28	1,152	1,40	0,532	0,072	11,5
1,24	3,86	5,50	0,84	28	1,188	1,74	0,533	0,082	10,7
1,23	3,80	6,52	0,85	28	1,218	2,00	0,532	0,102	10,75
1,06	3,65	7,75	0,84	28	1,250	2,50	0,538	0,108	8,70

Oxidarea soluțiilor de sulfat-bisulfat de amoniu

Oxidarea produsilor rezultati prin absorbția chimică a SO₂ din gaze, apare în toate procesele de absorbție alcalină. Prin aceasta capacitatea de absorbție a soluțiilor scade, întrucât produșii de oxidare sînt mult mai stabili și în procesul de regenerare a soluțiilor partea oxidată devine inactivă. Dar dacă aceasta reprezintă un neajuns, pentru menținerea activității soluției de absorbție, în multe procese, după absorbție urmează o fază de oxidare dirijată, pentru fixarea SO₂ captat sub forma unui produs inert (CaSO₄) sau a unui comercializabil (NH₄)₂SO₄.

S-a determinat experimental că gradul de oxidare G_{O₂} variază proporțional cu densitatea de stropire (C) la puterea 0,7 (pentru scrubere cu umplutura). De asemenea temperatura favorizează oxidarea. La o creștere a temperaturii de la 22°C la 50°C, viteza de absorbție a oxigenului crește în același raport. În

ceea ce privește influența compoziției soluției de stropire, s-a constatat că valoarea lui G_{O_2} variază direct proporțional cu S/C la puterea 6 și concentrația totală de sururi din soluția de stropire (sulfiți-bisulfiți) influențează viteza de oxidare, dar aceasta nu se poate pune în evidență din cauza influenței puternice a raportului S/C.

Relația care determină valoarea lui G_{O_2} este următoarea:

$$G_{O_2} = \frac{A \cdot Q^{0,7} \cdot a \cdot (S/C)^6}{\gamma \cdot \mu}$$

în care:

Q - intensitatea de stropire ($m^3/m^2 \cdot h$)

a - coeficient de temperatură

S/C - raportul între SO_2 disolvat (mol/l)

și NH_3 legat chimic de acesta (mol/l)

γ - densitatea soluției de stropire (kg/m^3)

η - viscozitatea soluției ($kg \cdot s/m^2$)

A - factor de proporționalitate

Din înscrierea grafică a relației dintre valorile lui G_{O_2} și aceea a parametrilor care le determină, rezultă o dreaptă (Fig. III-20).

Din figură nu rezultă ca factorul A din ecuația de mai sus este egal cu 0,8, astfel ca aceasta devine :

$$G_{O_2} = \frac{0,8 \cdot Q^{0,7} \cdot a \cdot (S/C)^6}{\gamma \cdot \mu}$$

Este de subliniat faptul că toate determinările experimentale au fost făcute în condițiile menținerii constante a conținutului de O_2 din amestecul gazos, astfel încât nu este evidențiată influența acestui factor asupra procesului de oxidare /74/.

Nu există formată o unanimitate de păreri asupra procesului de oxidare a soluțiilor de sulfite-bisulfite. Unii cercetători susțin teoria formării unor reacții în lanț și că rolul centrilor inițiali

ai catenelor care iau naștere în au ionii SO_3^- ai acidului monotonionic (HSO_3^-).

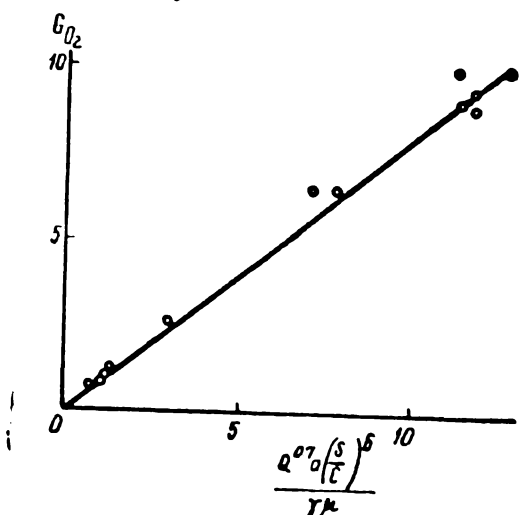


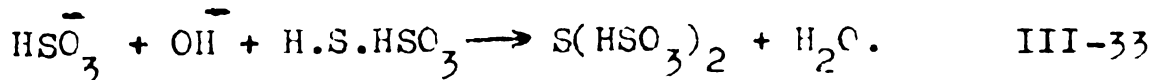
Fig. III-20. Variația vitezei de oxidare a soluțiilor de sulfit-bisulfit (G_{O_2}) în funcție de densitatea (ρ)² viscozitate (η) intensitate de stropire (Q) temperatură și raportul S/C.

Se recunoaște aproape unanim rolul catalizator pe care îl are ionul de tiosulfat în favorizarea procesului de oxidare care apare în toate soluțiile de sulfit-bisulfit cu care se lucrează industrial.

Tiosulfatul apare ca urmare a autodescompunerii bisulfitei care este instabil sau datorită prezentei în gaze a unor impurități având proprie-

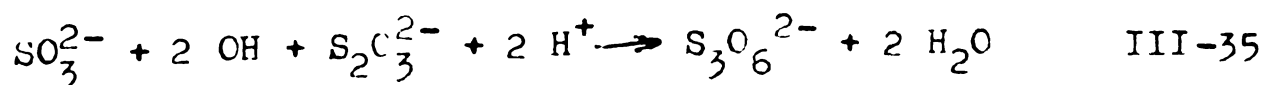
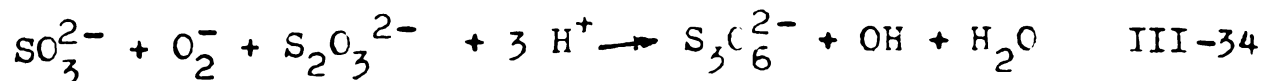
tăți reducătoare (H_2S) /73/.

În baza acestei teorii este posibil ca radicalul HSO_3^- care se formează în soluția de sulfit-bisulfit va reacționa cu tiosulfatii care există în soluție și va da tritionat:



Tritionatul prin hidroliza se va transforma continuu în tiosulfat și sulfat, iar tiosulfatul, poate reacționa din nou cu radicalul HSO_3^- ș.a.m.d.

Astfel reacțiile principale ale procesului de oxidare în prezența tiosulfatului se pot prezenta astfel :



Prin experimentari întreprinse de Certkov /75/ acesta a demonstrat că prin creșterea conținutului relativ de bisulfit de la 63% (S/C = 0,73) până la 100% (S/C = 1) viteza de oxidare a soluției crește continuu, de unde s-a tras concluzia că bisul-

fitul de amoniu se oxidează mult mai repede decât sulfitul de amoniu - scaderea vitezei de oxidare a soluțiilor a căror raport S/C depășește 1, adică care conține o cantitate oarecare de H_2SO_3 liber peste bisulfid, este determinată probabil de scade-rea brusca a pH (pH bisulfidului de amoniu este 4,5 iar a H_2SO_3 este 2).

Se apreciază că numai bisulfitul se supune procesului de oxidare și că viteza de oxidare a acestuia este proporțională cu concentrația ionului HSO_3^- și invers proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației ionului H^+ .

În ceea ce privește rolul concentrației soluției de absorbție s-a constatat că la o concentrație mai ridicată a sulfid-bisulfidului, procesul de oxidare este limitat de viteza de dizolvare a oxigenului din gaze. La concentrații mai scăzute în sulfid-bisulfid, factorul determinant al vitezei de oxidare devine viteza de reacție între oxigenul dizolvat și sulfid-bisulfid (care în general este proporțională cu concentrația sulfid-bisulfidului).

Prin însuflare cu aer a soluțiilor de sulfid-bisulfid în vederea oxidării, are loc un fenomen de desorbție a SO_2 chiar în cazul unor soluții mai diluate. S-a dovedit că și în cazul unor soluții cu raport scăzut S/C (0,75-0,8) pierderile de SO_2 prin desorbție sînt aproape egale cu cantitatea de SO_2 oxidată /75/.

Reacția de oxidare a soluțiilor de bisulfid-sulfid este foarte complexă, astfel încît chiar și asupra influenței a doi factori aparent esențiali: temperatura de lucru și concentrația în oxigen a gazelor cu SO_2 , datele experimentale și concluziile cercetătorilor sînt diferite și uneori contradictorii. Neconcordanța rezultatelor se explică prin condițiile diferite în care au fost efectuate experimentările în care concentrația soluțiilor cu care s-a lucrat, cît și tipul de aparatură folosită au avut un rol deosebit.

Exista o concentrație optimă a sulfitei-bisulfitei de amoniu ($C = 3 \text{ mol/l}$) în afara căreia viteza de oxidare scade continuu în raport cu concentrația soluției. La concentrații mai mari de sulfitei-bisulfitei viteza reacției chimice de oxidare este mare, dar procesul de oxidare în ansamblu este limitat de pătrunderea oxigenului, a cărui solubilitate scade odată cu creșterea concentrației de săruri în soluție.

În domeniul concentrațiilor mici de sulfitei-bisulfitei viteza procesului de oxidare începe a fi limitată de viteza reacției chimice și trecerea oxigenului în soluție nu mai este hotărâtoare.

Se poate trage concluzia că în ansamblu creșterea presiunii parțiale a oxigenului în gaze atrage după sine creșterea vitezei de oxidare a soluției de sulfitei-bisulfitei /76,77/.

Ca un efect practic se cunoaște faptul că la captarea gazelor cu SO_2 din metalurgia neferoasă are loc o oxidare mai mare (cu cca 2 ori) decât în cazul gazelor dela termocentrale, în condițiile în care procesele de absorbție se realizează la aceeași parametri.

Inhibarea sau accelerarea procesului de oxidare a sulfitei-bisulfitei datorita prezenței unor compuși chimici, în soluția de absorbție

Procesul de oxidare a soluțiilor de sulfitei-bisulfitei în afara factorilor fizico-chimici care îl determină și care au fost analizați pe larg până acum, este puternic influențat de prezența în soluția de absorbție a unor substanțe având proprietăți de inhibare sau activare a reacțiilor de oxidare.

Desigur pentru procesul de absorbție o importanță deosebită o are posibilitatea de inhibare a procesului de oxidare.

Cercetări ample în acest domeniu au fost efectuate de NIIOGAZ și UNIHIM în URSS care au găsit ca cel mai eficient inhibitor p. fenilendiamina. Procesul de inhibare nu este perfect

elucidat și de aceea s-au emis multe teorii asupra modului în care ar acționa substanța inhibitoare. În încercările industriale cu gaze dela arderea cărbunilor s-a observat o scădere a efectului de inhibare, ceea ce a determinat pe cercetători să pună pe seama pulberilor de cenușe cauza scaderii acestui proces.

În lucrări experimentale Certkov /78 a demonstrat ca folosind p-fenilendiamina, într-o soluție preparată sintetic de sulfid-bisulfid de amoniu, cu un conținut inițial $\frac{S}{C} = 0,8$, a determinat o scădere a vitezei de oxidare de 4-5 ori, la un adaus de inhibitor de 0,5 - 3 gr./l.; de asemenea s-a constatat ca acțiunea de inhibare se manifestă puternic și în cazul soluțiilor la care s-a adaugat tiosulfat. De exemplu o soluție la care s-a introdus 0,25 mol/l tiosulfat, adausul de 1 gr/l p.fenilendiamină a micșorat viteza de oxidare de 10 ori.

În tabelul III-14 se prezintă rezultatul unor soluții de sulfid-bisulfid de amoniu cu adaus de inhibitor în comparație cu martorul - în condiții statice (oxidare în aer).

Tabel III-14

Vol. S/C	Concentrație mol/litru		Val. G_{O_2} în gr/m ² .h.
	NH ₃ _{ef.}	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	
<u>Fără adaus de inhibitor</u>			
0,86	6,8	0	1,02
0,81	5,1	0	1,32
0,935	5,5	0,22	4,0
0,935	5,4	0,26	3,9
<u>Cu adaus de inhibitor 1-1,4 gr/l</u>			
0,85	7,5	0	0,19
0,78	7,2	0	0,16
0,885	7,9	0,29	0,26
0,83	8,0	0,28	0,09

Dar în condițiile practicii industriale soluția de absorbție se recirculă în mod continuu, în timp ce se îndepărtează din

sistem o parte din soluție și din agentul activ prin pierderi mecanice sau prin cristelele de sulfat de amoniu ce se separă, are loc și o pierdere continuă din inhibitorul adăugat.

În afara de pierderile mecanice de inhibitor s-a constatat că are loc și o inactivare a acestuia prin aceea că suferă anumite transformări chimice - datorate în special unor procese de oxidare. Inactivarea inhibitorilor poate ajunge până la valori de 40%. Determinarea inhibitorului activ, după metoda NIIOGAZ se bazează pe proprietatea p. fenilendiaminei care împreună cu anilina și clorura ferică dă o colorație albastră, a cărei intensitate se determină colorimetric. Produsele de oxidare ale p.fenilendisminiei nu dau această colorație.

Prin determinări practice s-a ajuns la concluzia că prin adaosuri de 0,001% în greutate de p.fenilendiamină în soluțiile de absorbție, se obține o scădere apreciabilă a tendinței de oxidare a soluțiilor de sulfat-bisulfat de amoniu de la 17-21% la 2% /67/ când soluția conține ceva peste 0,05 mol/l tiosulfat.

S-a arătat anterior care sînt factorii ce influențează procesul de oxidare a soluțiilor de sulfat-bisulfat, evidențiindu-se rolul promotor al tiosulfatului ce se formează în soluții.

Dar dacă în unele procese este necesară accelerarea fenomenului de oxidare, în acelea în care se urmărește valorificarea SO_2 captat sub formă de îngrășămint, sau simpla fixare a lui într-un produs inert (ex. $CaSO_4$) este interesant de a se stimula reacția de oxidare.

S-a observat că SO_2 din gazele de la termocentrale ce conțin pulbere de cenușe, se oxidează într-o proporție mai mare decît în cazul în care cenușa este separată anterior procesului de absorbție. Prin aceasta s-a putut determina aportul favorabil pe care îl are cenușa pentru stimularea procesului de oxidare.

Găsirea unor activatori ai procesului de oxidare a făcut

obiectul a numeroase studii. Astfel Vorlander și Lainou au determinat efectul promotor al oxidării pe care îl au unii sulfati metalici în condițiile unui pH ridicat al soluțiilor de absorbție. Ei au aratat că la pH = 8, efectul este optim în timp ce la pH=5 efectul catalitic scade foarte mult.

Sărurile care manifestă cea mai mare activitate catalitică sînt cele de: Co^{++} , Fe^{++} , Ni^{++} , Ce^{++} , Mn^{++} și V^{5-} . Sărurile de Co^{++} , Fe^{++} și Ni^{++} , manifestă activitatea cea mai mare, avînd valoarea relativă a ratei de oxidare de 100, 50 și 16 /35/.

Prezența unui alt catalizator pe lîngă o sare cobalt poate scadea activitatea acestuia. De exemplu un amestec echimolecular de CoSO_4 și CuSO_4 duce la o scădere a gradului de absorbție a oxigenului care ar fi revenit la 15,2 respectiv 1,9, la 2,7 (față de 0,9 cît ar fi fost fără utilizarea catalizatorilor).

Cercetari întreprinse de TVA arata că utilizînd 0,3% Mn^{++} în soluția de spălare și 30 ppm ozon în gazele de absorbție, conținutul de 30% în sulfat de amoniu în soluție crește la 75-100% într-o perioadă de 18-36 sec.

Desigur un rol important asupra modului în care se poate realiza operația de absorbție a SO_2 revine factorilor hidrodinamici, care sînt proprii în primul rînd tipului de scruber utilizat. Inșăși gradul de oxidare a soluțiilor de absorbție este influențat în mare măsură de caracteristicile absorberului. Gertkov a arătat, de exemplu, ca G_{O_2} poate varia de la 0,33 la un absorber pelicular pînă la 0,67 pentru un absorber cu umplutură./76/.

3.5.5. Descompunerea soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu

Reținerea SO_2 din gazele diluate prin absorbție amoniacală avînd ca rezultat formarea unei soluții de sulfit-bisulfit de amoniu, de compoziție diferită, în raport cu parametrii tehnologici aplicați, reprezintă faza cea mai importantă a acestui proces. Soluțiile de sulfit-bisulfit de amoniu, au constituie practic un pro-

duș utilizabil și sînt și instabile, astfel încît se cer a fi prelucrate în continuare.

Prin modul de prelucrare a soluțiilor de sulfite-bisulfite de amoniu, cît și prin forma de valorificare a sulfurii din aceste soluții, s-au realizat numeroase scheme și procedee, dintre care multe cu aplicații industriale:

În cele ce urmează se prezintă o sistematizare a acestor metode, astfel :

3.5.5.1. Descompunere prin acidulare

3.5.5.1.1. Descompunere cu H_2SO_4

3.5.5.1.2. Descompunere cu H_3PO_4

3.5.5.1.3. Descompunere cu HNO_3

3.5.5.2. Stripare termică

3.5.5.3. Oxidare la sulfat

3.5.5.4. Reducere

3.5.5.1. Desorbția prin acidulare

Soluțiile de sulfite-bisulfite de amoniu, sînt săruri a unui acid slab (H_2SO_3). Prin tratarea acestor soluții cu acizi tari aceștia descompun sulfitul, fixează NH_4^+ și eliberează SO_2 . Ținînd seama și de posibilitatea de utilizare a produselor rezultate din această reacție, se pot folosi diverși acizi de descompunere, dintre care cel mai mult au fost studiate și aplicate descompunerile cu H_2SO_4 , H_3PO_4 și HNO_3 .

3.5.5.1.1. Descompunere cu H_2SO_4

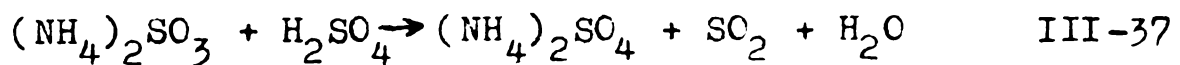
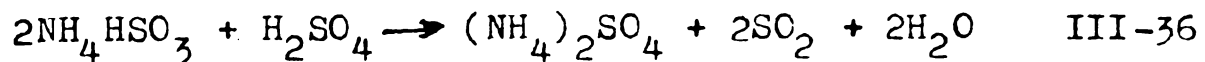
În aplicarea desorbției acide se urmărește obținerea unei cantități maxime de SO_2 prin descompunerea soluției de sulfite-bisulfite. În vederea realizării acestui scop și procesul de absorbție trebuie condus astfel încît gradul de oxidare să fie minim. S-a determinat că utilizînd un scrubber cu talere cu sită, oxidarea la sulfat are loc în proporție de 10%.

Pentru descompunere se utilizează acid sulfuric conc. (93%) care reacționează cu soluția de sulfit-bisulfit de amoniu într-o coloană cu talere. Gazele cu SO₂ degajate, împreună cu un curent de aer, barbotează prin masa de lichid de pe talere. Se obțin gaze cu 30% SO₂ care se diluiază și se prelucrează într-o instalație de contact adecuată, la acid sulfuric.

Din producția de acid sulfuric 2/3 se consumă pentru acidularea soluției de sulfit-bisulfit și 1/3 rămâne ca acid sulfuric marfă /65/.

Soluția după tratarea cu acid sulfuric conține aprox. 45% (NH₄)₂SO₄ și 0,5 gr/l SO₂ și poate fi utilizată sau prelucrată pentru diverse scopuri.

Reacțiile/au loc la acidulare sînt:



Acest proces de acidulare este aplicat industrial în mai multe țări : USA, India, Austria, Cehoslovacia ș.a. astfel încît poate fi apreciat ca fiind ajuns la un grad de dezvoltare complet.

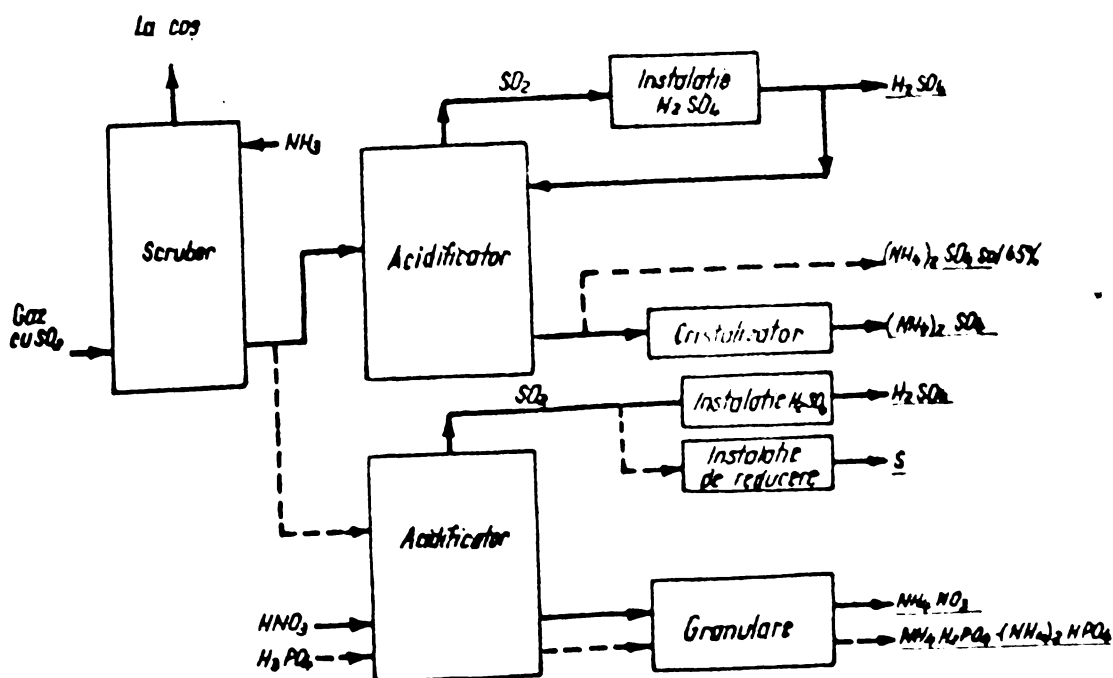
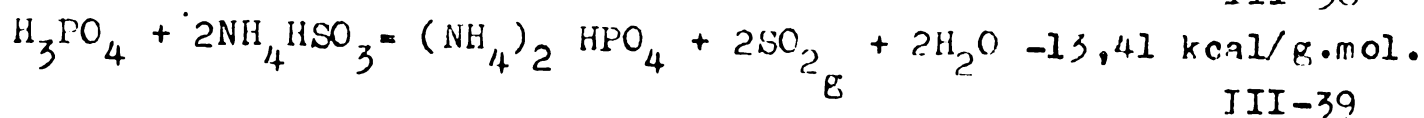
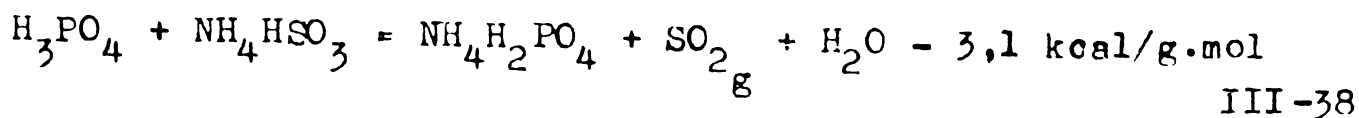


Fig. III-21. Schema instalației de absorbție amoniacală și cu descompunere acidă (H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄) a soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu.

3.5.5.1.2. Descompunerea cu H₃PO₄

Reacția dintre sulfitul-bisulfitul de amoniu și H₃PO₄ este endotermă.



Cele mai multe date asupra procesului de descompunere cu acid fosforic a soluțiilor de sulfit-bisulfit de amoniu s-au găsit în literatura sovietică de specialitate și în special de către NIUIF.

În fig. III-22 se prezintă variația conținutului de SO₂ în suspensie acidă de H₃PO₄, în funcție de perioada de distilare la diverse valori a pH-ului, iar în fig. III-23 se arată conținutul de SO₂ în gaze, în funcție de conc. de SO₂ în faza lichidă. Așa cum se poate observa din citirea acestei diagrame, temperatura de descompunere și cantitatea de acid fosforic accelerează evident procesul de distilare a SO₂.

În aceste experimentări s-a folosit o coloană de degazare cu talere cu sită, lucrându-se cu un raport de 500 l aer la 1 litru soluție, pentru a se obține gaze cu SO₂ de 8-10%. Talerele aveau secțiunea liberă de 10,8% și s-a lucrat cu un indice de stropire de 4,16 m³/m².h, cu o viteză a gazelor de 0,5-0,65 m/sec sau cu 8,33 m³/m².h, la o viteză a gazelor de 0,4-0,5 m/sec sau de 12,5 m³/m².h la o viteză a gazelor de 0,26 - 0,4 m/sec.

Faza de descompunere a soluției de sulfit-bisulfit de amoniu s-a realizat la 80-90°C.

Indepărtarea SO₂ din soluția de sulfit-bisulfit de amoniu prin descompunere cu H₃PO₄ este influențată în mare măsură de pH pulpei și implicit conținutul remanent de SO₂ în pulpă, așa cum se poate citi și din diagrama prezentată în Fig. III-24.

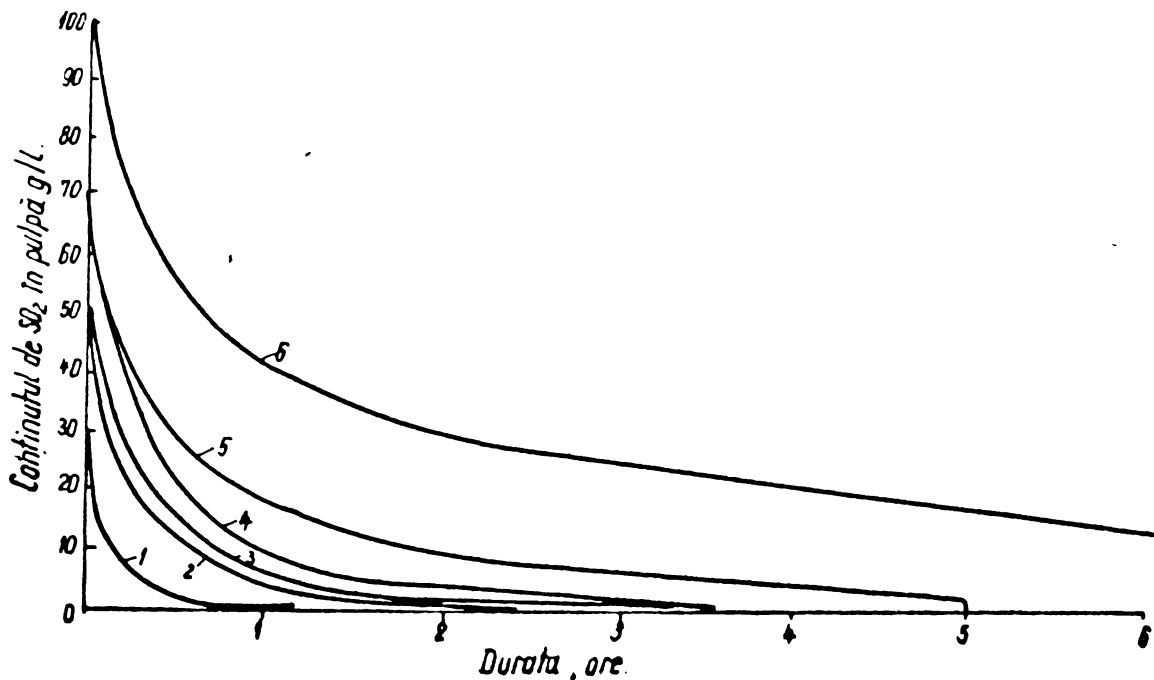


Fig. III-22. Dependenta conținutului de SO_2 în pulpă de durata de distilare

- 1: $90^{\circ}C$, pH = 2,25; 2: $70^{\circ}C$, pH = 3,20; 3: $90^{\circ}C$, pH = 4,25;
4: $50^{\circ}C$, pH = 2,70; 5: $70^{\circ}C$, pH = 3,80; 6: $50^{\circ}C$, pH = 3,78

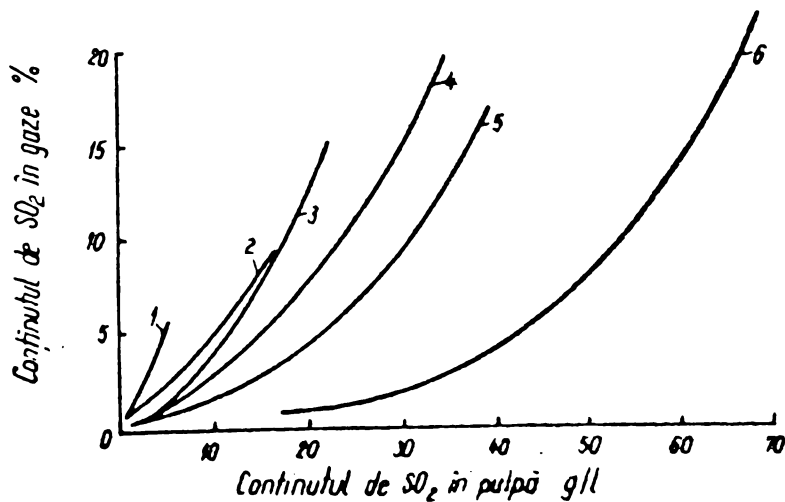


Fig. III-23. Dependenta conținutului de SO_2 în gaze de conținutul de SO_2 în pulpă.

- 1: $90^{\circ}C$, pH = 2,25; 2: $70^{\circ}C$, pH = 3,20; 3: $90^{\circ}C$, pH = 4,25;
4: $50^{\circ}C$, pH = 2,70; 5: $70^{\circ}C$, pH = 3,80; 6: $50^{\circ}C$, pH = 3,78

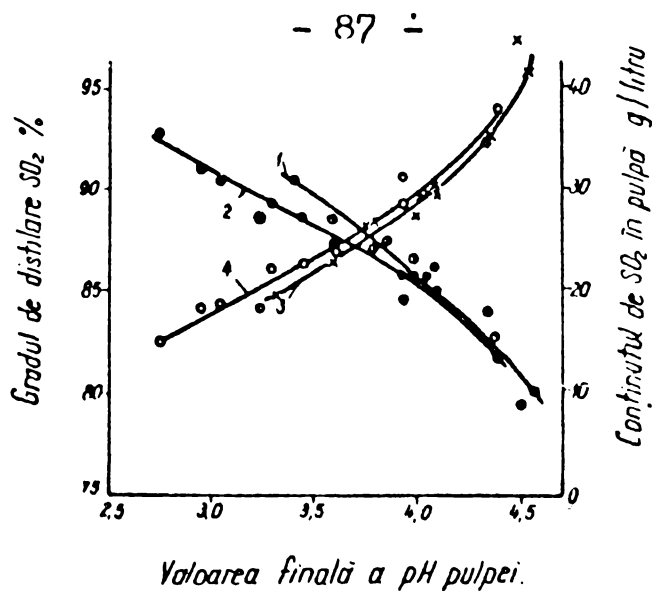


Fig. III-24. Variația gradului de separare a SO_2 în reactor (curbele 1 și 2) și a conținutului remanent de SO_2 în pulpă (curbele 3 și 4) în funcție de valoarea finală a pH-ului pulpei la temperatura de $89-91^\circ\text{C}$.

1 și 3 - durata de aflare a reactivilor în reactor este de 1,7 ore: 2 și 4 - idem 1 oră.

Degajarea gazelor cu SO_2 în reactor și formarea abundentă a spumei, limitează productivitatea, respectiv gradul de umplere.

S-a constatat că variația de dozare a reactivilor, a temperaturii sau a parametrilor aburului de încălzire, influențează formarea spumei și deci asupra productivității reactorului.

S-a determinat că prin creșterea raportului molar de acid fosforic procesul de descompunere și deci și cel de îndepărtare a SO_2 se accelerează, ceea ce poate determina o reducere a numărului de tolere a coloanei de degazare.

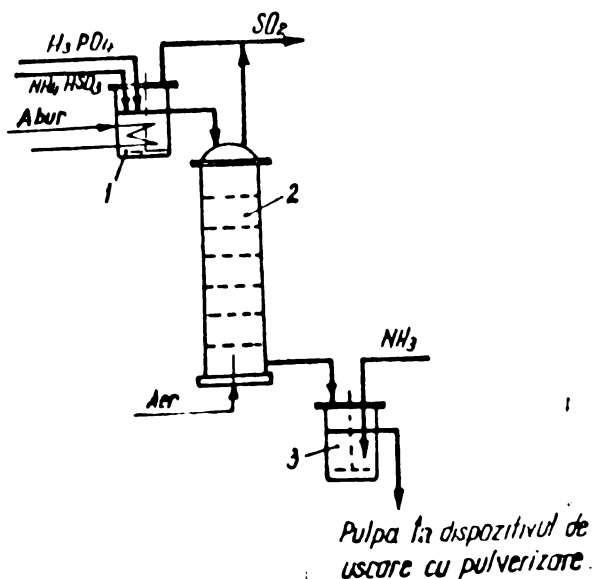


Fig. III-25. Schema instalației pentru descompunerea soluțiilor de sulfite-bisulfite de amoniu cu acid fosforic. 1-Reactor; 2-Coloană de distilare; 3-Neutralizator.

Schema instalației de descompunere a soluțiilor de sulfite-bisulfite cu H_3PO_4 cu ajutorul căreia s-au făcut cercetările la NIUIF este prezentată în Fig. III-25.

Un alt procedeu care utilizează tot acid fosforic ca agent de descompunere a fost conceput ca o posibilitate efectivă de recuperare a SO_2 , în ideea integrării unor asemenea instalații în producția de îngrășăminte complexe sau concentrate, de către autorul acestei lucrări și realizat în cadrul IFRAN în colaborare cu IONCHIM și care va fi prezentat pe larg în Cap. IV.

Procedeu nostru prevede ca după reacția de descompunere acidă să urmeze o fază de eliminare a SO_2 din masa de reacție printr-o operație de degazare cu ajutorul aerului, astfel încât amestecul gazos ajunge să conțină 15-20% SO_2 (în vol.). Un aspect caruia trebuie să i s-a acordat atenție a fost acela al conținutului de fluor din acidul fosforic ce se utilizează pentru descompunere. Trebuie alese astfel condițiile de lucru încât să se evite trecerea abundentă a compuşilor de fluor în gazele cu SO_2 , mai ales atunci când acestea sînt dirijate la fabricarea H_2SO_4 de contact. În cazul în care acest fapt nu poate fi evitat, faza de purificare a gazelor cu SO_2 înainte de a fi trecute în agregatul de contact trebuie proiectată în mod corespunzător.

3.5.5.1.3. Descompunerea cu acid azotic

Utilizarea acidului azotic pentru descompunerea soluțiilor de sulfite-bisulfite a fost dezvoltată în Cehoslovacia și este un proces care se poate integra cu fabricarea de îngrășăminte cu azot pentru producerea de NH_4NO_3 . În acest proces, un aspect ce trebuie reținut este acela al evitării formării NO_x care ar putea să rezulte în timpul acidulării soluțiilor de sulfite-bisulfite și care s-ar amesteca cu gazele de SO_2 . Acești compuşii de NO_x sînt nedoriti, întrucît daunează catalizatorilor de vanadiu și contribuie la majorarea consumului specific și deci a cheltuielilor de exploatare.

Si în aceste procedee trebuie cautat să se obțină un grad cât mai redus de oxidare la SO_4^{2-} , pentru că întreaga cantitate se va găsi în soluția de NH_4NO_3 . Se pare că oxidarea a 10-15% din conținutul de sulf este acceptabilă întrucât nu scade prea mult conținutul în substanță activă a îngrășământului, dar în schimb îi conferă o îmbunătățire a proprietăților fizice a granulelor de îngrășământ.

3.5.5.2. Striparea termică

Striparea termică combinată cu absorbția amoniacală a fost studiată de Cominco la Trail, încă din 1930. În principiu soluția de absorbție era încălzită la 130°C când degaja SO_2 . Pe baza studiilor asupra presurii de vapori, întreprinse la Universitatea din Illinois sub conducerea lui Johnstone, în aceeași perioadă, s-a ajuns la concluzia că metoda de stripare termică este cea mai scumpă în comparație cu acidurarea sau oxidarea.

Cercetări ample în acest domeniu au fost întreprinse și de NIIOGAZ în URSS. În 1952 s-a construit la o centrală termică de 65 MW o instalație de absorbție amoniacală cu stripare termică care a funcționat până în 1961 când centrala a fost transformată pentru a arde gaze naturale.

Consumurile ce s-au realizat în această instalație au fost următoarele:

NH_3 în $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,14 t/t SO_2
CaO	0,12 t/t SO_2
Inhibitor (pt. reducerea oxidării)	0,57 kg/t SO_2
Abur	7,7 t-10 t/t SO_2
Energie electrică	700 Kwh/t SO_2
Producția zilnică SO_2	15-16 t/t SO_2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,9-3 t/t SO_2

Aproximativ 10% din SO_2 este reținut de apa de spălare a gazelor care se neutralizează cu CaO înainte de a fi deversată.

Prin utilizarea scruberului cu trei trepte în contracurent și prin reglarea corespunzătoare a valorii S/C se poate realiza pierderi minime de NH_3 .

Sulfatul de amoniu format prin oxidarea sulfitului împreună cu tiosulfatul și politionații formați în soluția de descompunere la regenerare, se tratează pe un circuit derivat într-o autoclavă și se obține sulfat de amoniu și sulf (foarte puțin). Striparea se realizează prin încălzire indirectă cu abur.

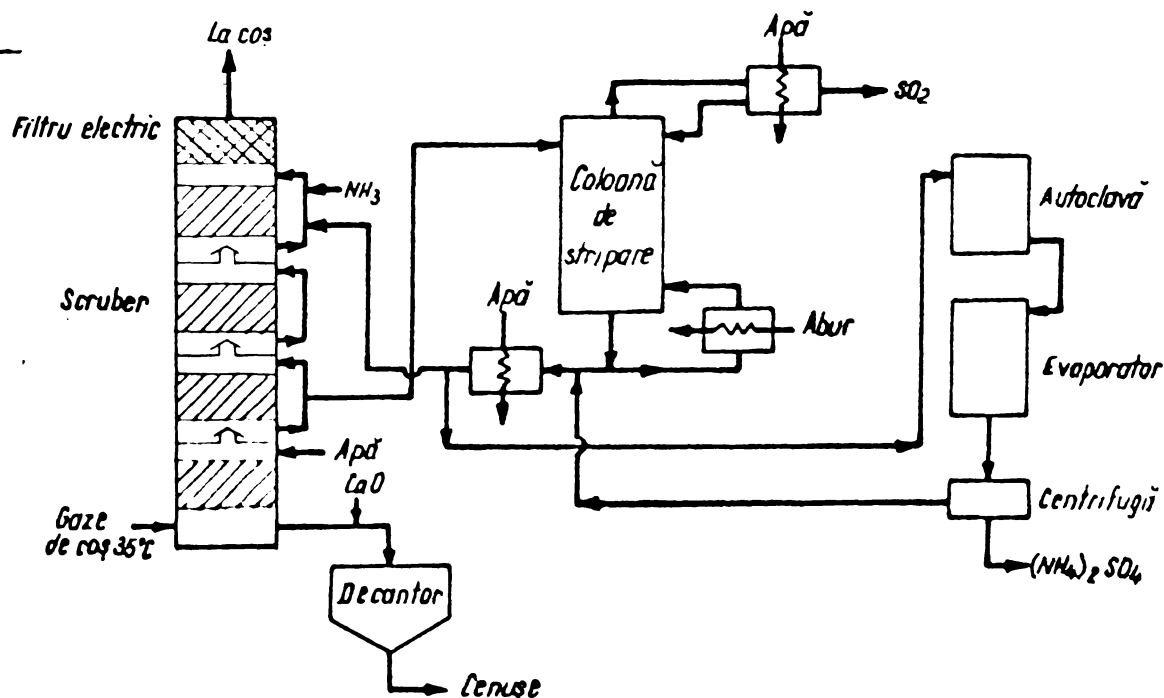


Fig. III-26. Procesul NIIOGAZ pentru reținerea SO_2 din gaze de coș cu absorbție amoniacală urmată de stripare termică.

3.5.5.3. Oxidarea la sulfat

Așa cum s-a putut constata din datele privind rezultatele studiilor asupra procesului de absorbție amoniacală, prezentate în prima parte a acestui capitol, fenomenul de oxidare a soluțiilor de sulfit-bisulfit este favorizat de mai mulți factori, printre care cei mai importanți sînt valoarea ridicată a raportului S/C din soluție, viteza scăzută a gazelor în scrubber, tipul de scrubber utilizat, un grad de absorbție ridicat al oxigenului, concentrația scăzută a soluțiilor, temperatura ridicată, o injecție su-

plimentara de aer în gaze înainte de scrubber, prezenta NO_x în gazele cu SO_2 , prezenta cenușii în gaze, utilizarea de cărbune activ în soluție de absorbție ș.a.

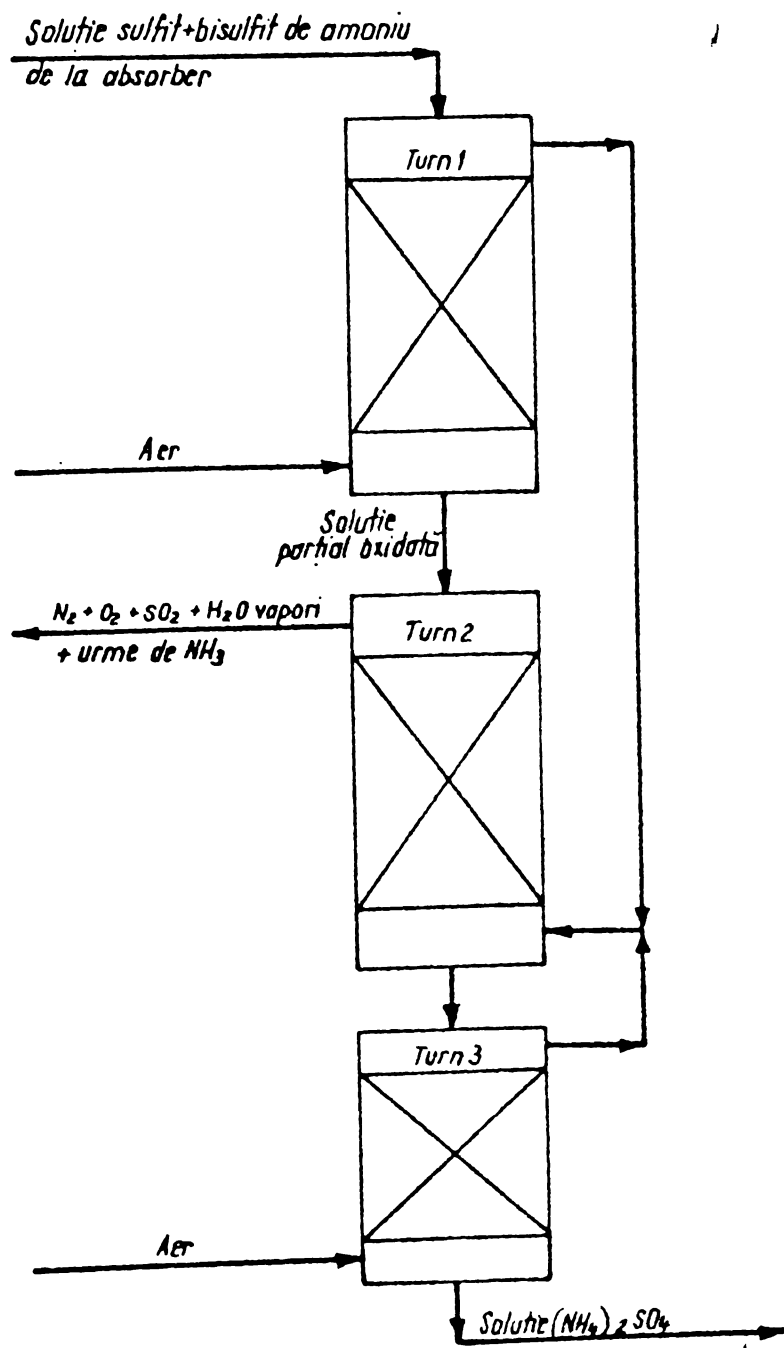


Fig. III-27. Oxidarea cu aer a soluțiilor de sulfiț-bisulfiț de amoniu.

TVA Propune o schemă cuprinzând operația de oxidare a soluțiilor de sulfiț-bisulfiț de amoniu (Fig. III-27), utilizând turnuri cu umplură în care oxidarea se realizează cu aer în contracurent.

În Japonia se utilizează și alte scheme tehnologice prin care sulfițul se separă pentru a fi utilizat în industria de hîrtie. /52/

Un procedeu nou este în curs de definitivare în Mexic, prezentat sub numele de procedeu Marino /88/.

Procedeuul prevede o fază de absorbție amoniacală din care rezultă o soluție concentrată de sulfat de amoniu de 35%. Aceasta este trecută la o instalație de evaporare în vid însoțită de cristalizare a sulfatului de amoniu care se separă prin centrifugare, după care se procedează la oxidarea cristalelor într-un curent de aer cald (Fig. III-28). Oxidarea cristalelor de sulfat se realizează cu un randament de 98%.

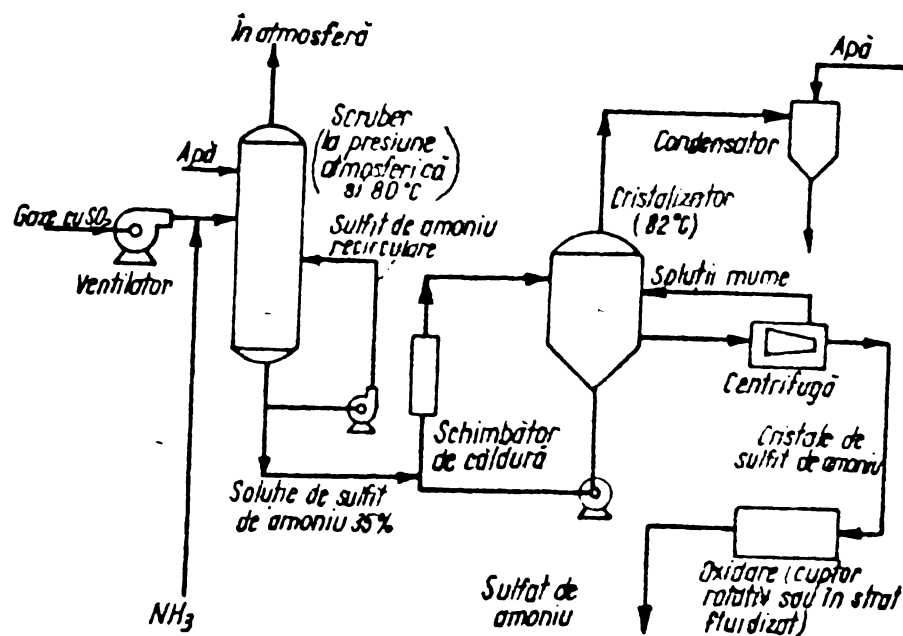


Fig. III-28. Schema procedeuului Marino.

Interesul pentru procedeele cu oxidare a scăzut foarte mult în ultimul timp, datorită restrîngerii utilizării sulfatului de amoniu ca îngrășămint. La acest fenomen s-a adăugat și faptul că pe piață au apărut cantități tot mai mari de sulfat de amoniu ca produs secundar dela cocserii sau din industria de fibre (caprolactamă).

În unele țări, sulfatul de amoniu și-a găsit utilizare în fabricarea îngrășămintelor complexe prin descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic, fiind utilizat sub formă de soluție 40% pentru precipitarea Ca^{+2} (procedeele DSM și TVA).

3.5.5.4. Reducerea sulfitilor

Dacă $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ și NH_4HSO_3 se încălzesc sub presiune, are loc o descompunere cu formare de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, S elementar precum și alți produși secundari.

Asemenea procedee au fost studiate de Cominco, Simon-Carves, NIIOGAZ și TVA.

Chimismul unui asemenea proces este destul de complicat și nu este elucidat pe deplin. Se pare că prezența împreună a tiosulfatului și H_2SO_4 este necesară pentru ca procesul să decurgă în bune condițiuni.

Procedee similare au fost dezvoltate de Simon Carves și Cominco fără a fi aplicate industrial. În URSS s-a realizat o instalație pilot pe lângă o unitate termoelectrică de 15 MW. În proces se produce sulf elementar, dar 2/3 sau mai mult din SO_2 este transformat în $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pentru care trebuie să i se găsească utilizare. Un alt neajuns al procedeeului îl constituie coroziunea pronunțată care are loc în reactor. Pentru a dirinua acest fenomen s-a prevăzut să se lucreze la un pH ridicat și reacția să fie condusă pînă la un nivel intermediar, cu recircularea la scrubber a soluției parțial convertite.

CAP. IV. PROCES TEHNologic SI INSTALATIE
PENTRU CAPTAREA SI VALORIFICAREA SO₂ DIN GAZE DILUATE

IV.1. Prezentarea procedului

În realizarea procesului tehnologic s-a ținut seama de particularitățile platformei de la CIC-Turnu Măgurele, care fără a prezenta o situație singulară, întrunea condițiile unei uzine de îngrășăminte complexe integrate, care își realizează atât produsele intermediare de bază: amoniacul și acidul fosforic (de extracție), cât și o gamă largă de produse finite; azotat de amoniu, fosfați de amoniu, îngrășăminte complexe cu conținut variabil de azot, uree etc.

Premizele principale care au contribuit la conturarea procesului tehnologic de captare și recuperare a gazelor finale din instalația de acid sulfuric au fost următoarele:

- Necesitatea reducerii efectului de poluare a atmosferei cu SO₂, SO₃ și produse de reacție dintre aceste gaze și NH₃, impuse de condiții sanitare și de cerința diminuării efectului corosiv al instalațiilor de pe platforma combinatului;
- Funcționarea, la scurt interval dela pornire, a agregatelor de contact din instalația de acid sulfuric, cu randamente inferioare față de cele proiectate (94,5 - 96% față de 97,5 - 98%) au majorat substanțial cantitatea emisiunilor de gaze nocive (SO₂, SO₃) în atmosferă, constituind astfel și o valoare economică ce nu mai putea fi neglijată.
- Existența pe platforma uzinei a NH₃, cât și a unor surse de gaze reziduale cu NH₃, precum și posibilitatea de prelucrare în instalațiile de acid sulfuric și îngrășămintă existente a produselor de reacție, a determinat

orientarea spre o soluție de absorbție amoniacală a gazelor reziduale cu SO_2 .

- Prezența pe platforma uzinei a acidului fosforic utilizat în producția de îngrășăminte complexe a justificat orientarea spre utilizarea acestui produs intermediar ca agent de descompunere a soluției de sulfat-bisulfat de amoniu.
- Prin faptul că la Turnu-Migurele existau instalații de îngrășăminte complexe, a apărut ideea posibilității de a utiliza soluția acidă, după descompunerea soluției de sulfat-bisulfat de amoniu la producerea îngrășămintelor complexe.

Pe baza acestor raționamente am conceput un proces tehnologic original, care se integra perfect în ansamblul instalațiilor tehnologice existente, fără a necesita investiții suplimentare importante în vederea prelucrării în produse valorificabile a substanțelor rezultate din procesul de captare a SO_2 și descompunerea soluției de absorbție.

Deși fazele componente ale unui asemenea proces, în diverse variante, au fost studiate de mai multe laboratoare sau întreprinderi din străinătate, totuși realizarea unui proces tehnologic unitar, integrat perfect în ansamblul unei uzine de îngrășăminte complexe, constituie elementul esențial de originalitate, la care se adaugă o serie de condiții tehnologice de lucru și modul de soluționare inginerască și de adaptare a unor utilaje specifice, prin care se detașează acest proces de ceea ce s-a realizat în acest domeniu pe plan mondial, marcându-i originalitatea (fig. IV-1). Această însușire i-a fost recunoscută atât în țară cât și în străinătate prin acceptarea brevetului de invenție în mai multe țări și anume:

Brevet - RSR	48 919	(Anexa IV-1)
Brevet - USA	3421 848	(Anexa IV-2)

Patent - Franța	1530.474
Patent - Belgia	696.243
Patent - Spania	338.872
Patent - Pakistan	118.846

Recunoașterea originalității procedurii a fost consacrată, el fiind preluat de literatura de specialitate, sub denumirea de "procedeu românesc" sau "procedeu IFRAN".

IV. Prezentarea procedurii

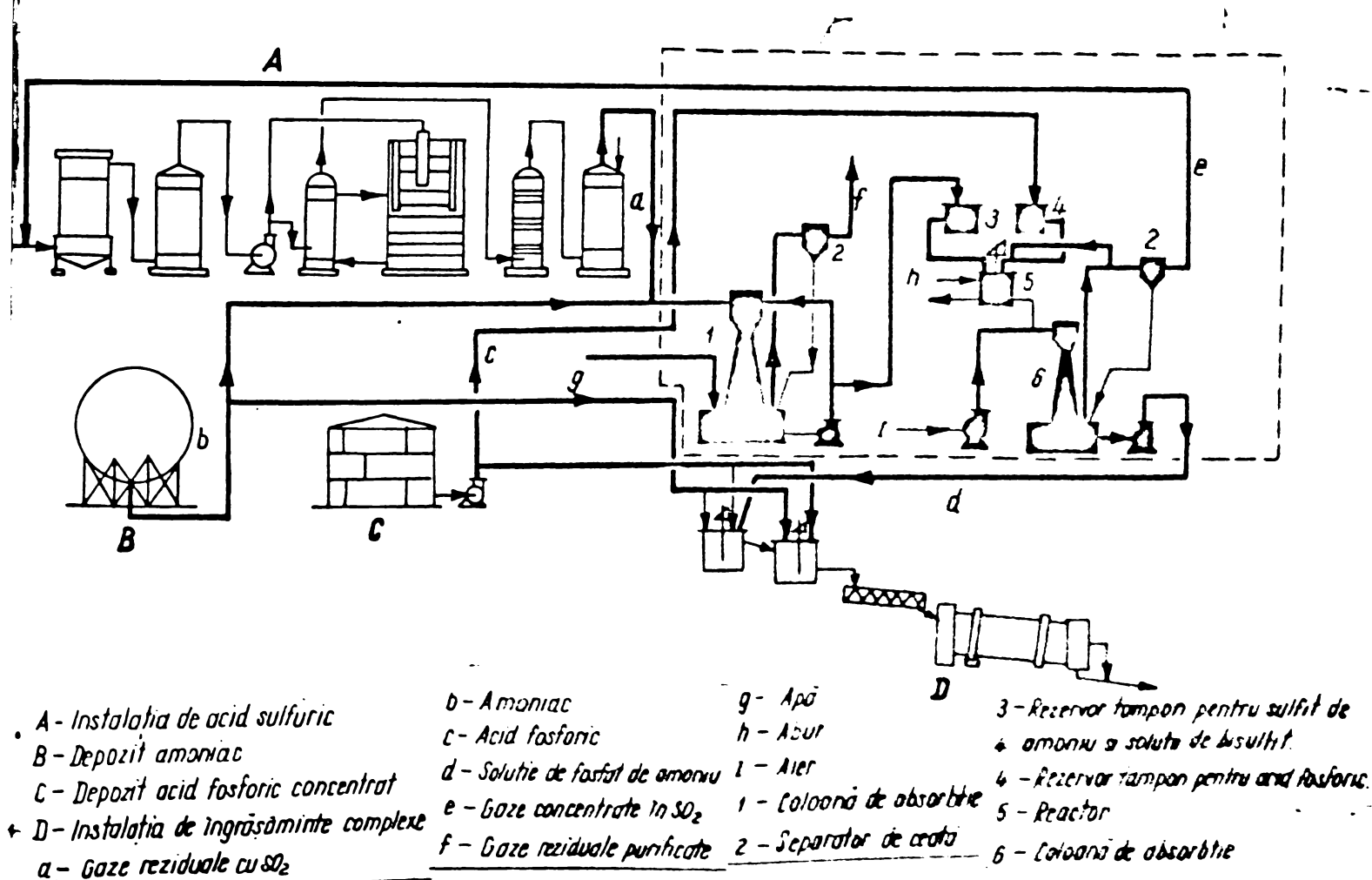


Fig. IV-1. Schema de principiu a procedurii românești

- A - Instalația de acid sulfuric (parțial)
- E - Instalația de absorbție și desorbție a gazelor finale cu SO₂
- D - Instalația de îngrășăminte complexe (parțial)
- B, C - Depozitele de NH₃ și H₃PO₄ utilizați în proces

IV-1.1. Descrierea procesului

Gazele reziduale cu SO₂ (0,2-0,5% în vol.) și cu un conținut mult mai redus de SO₃ (cca 0,05%) din turnul de absorbție sînt

dirijate la absorbția amoniacală, utilizându-se fie presiunea disponibilă a gazelor din instalația de acid sulfuric, sau în cazul în care nu se dispune de presiune suficientă, se preiau cu un ventilator și se refulază în absorbitorul (1). Gazele purificate după absorbția amoniacală sînt trecute printr-un reținător de picături (2) și apoi trimise în atmosferă. Reținerea SO_2 din gaze se realizează prin spălare cu o soluție de sulfat-bisulfat de amoniu, ce se recirculă cu pompa, adăugîndu-se în mod controlat în sistem continuu NH_3 gazos, din rezervorul (B) sau dintr-o sursă de gaze reziduale cu NH_3 .

O parte din soluția de absorbție se trimite în mod continuu la un vas de descompunere (5) unde se amestecă cu acid fosforic alimentat din depozitul (C) cu o pompă sub agitare și încălzire. Pentru a se definitiva procesul de desorbție a soluției de descompunere aceasta este trecută într-un aparat de degazare în care se aduce un curent de aer pentru îndepărtarea resturilor de SO_2 din soluție. Cantitatea de aer introdusă este astfel dozată încît în amestecul de gaze de la vasul de descompunere (5) și degazator (6) să se obțină gaze cu 15-18% SO_2 , care sînt dirijate în instalația de acid sulfuric înainte de turnul de spălare. Considerentul pentru care gazele cu SO_2 recuperat sînt introduse la spălare este determinat de un anumit conținut de F, ce se găsește în aceste gaze și care trebuie reținut.

Soluția care a servit la descompunerea amestecului de sulfat-bisulfat de amoniu, fosfat monoamonic și acid fosforic în exces este adusă în instalația de îngrășăminte, fie la amonizare sau la scruberele de reținere a amoniacului degajat de la uscarea îngrășămintelor. Aici are loc continuarea operației de neutralizare pînă la rația determinată în procesul de fabricare a îngrășămintelor complexe, urmat de granulare, uscare și condiționare.

Din fig. IV-1 rezultă modul de integrare perfectă a insta-

lăției de captare a gazelor reziduale de SO_2 și utilizarea produselor de reacție în instalațiile de bază de pe platforme industrială, fără a necesita în acest scop investiții suplimentare.

IV-2. Cercetările întreprinse

Cercetările întreprinse la nivel de laborator au urmărit să verifice procesul tehnologic ce fusese conceput, cuprinzând elementele de noutate înscrise în însăși brevetul obținut. De asemenea s-a avut în vedere determinarea atât a performanțelor ce se pot obține prin utilizarea la absorbție și la dezazare a aparatului cu dispersie bifluidă cât și valorile optime a parametrilor tehnologici principali care ar putea fi aplicați în mod practic.

2.1. Absorbția amoniacală a gazelor cu SO_2

Instalația de laborator cu care s-a lucrat se prezintă în Fig. IV-2. SO_2 și NH_3 se alimentau din butelii, iar aerul de diluție pentru a realiza amestecul de gaze diluate cu SO_2 , cu ajutorul unei suflante.

Curentul de SO_2 de pe circuitul I echipat cu dispozitivele de control și măsură 1, 2, 3 și 4 se amestecă cu acela de aer de pe circuitul II pentru realizarea concentrației dorite și apoi era dirijat în partea superioară a coloanei de absorbție cu duză 5. Circuitul de amoniac III, dotat cu dispozitivele de control și măsură 17, 18, 19 și 20 în care se putea injecta și aer prin intermediul unui rotametrul 12. Conducta de NH_3 era racordată de asemenea în capul coloanei de absorbție 5. Lichidul de absorbție, format din soluția de sulfat-bisulfat de amoniu, colectat în vasul 21, din separatoarele 13 și 14, era alimentat în partea superioară a coloanei de absorbție 5, prin intermediul vasului 6, cu ajutorul aerului comprimat. Debitul soluției de stropire era măsurat cu ajutorul unui debitmetru diferențial 7.

Gazele după ce au trecut prin coloana de absorbție și separatorul de picături 14 au fost trecute printr-un spălător de gaze cu acid sulfuric 15 unde se reține umiditatea.

Pentru determinarea cantităților de SO_2 și NH_3 introduse în coloană, funcționarea fluometrelor a fost verificată prin măsurători de control pentru circuitul de SO_2 prin vasul de absorbție cu $\text{I}_2 \cdot \text{n}/10$, iar pentru NH_3 prin absorbția în $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ n}/10$ în vasul spălător 24 (cu indicator fenolftaleină).

Pentru verificarea randamentului de absorbție a SO_2 , gazele finale după separatorul de picături, puteau și dirijate într-un vas de absorbție cu sol. $\text{NaOH n}/10$ și perhidrol, unde SO_2 rezidual era reținut sub formă de SO_4^{-2} .

Pentru a se verifica pierderile de NH_3 din gazele finale, s-a creat posibilitatea dirijării acestora într-un vas spălător cu sol. $\text{J n}/10$ și fenolftaleină, după ce părăsesc separatorul de picături 14.

În experimentările de laborator, s-au determinat condițiile tehnologice optime în care trebuie să se desfășoare procesul de absorbție, cât și influența diversilor factori. De asemenea s-a urmărit verificarea performanțelor coloanei de absorbție și în special coeficientul de absorbție, viteza optimă a gazelor cât și randamentul de reținere.

Era cunoscut, din aplicarea practică a procesului de absorbție amoniacală, că un dezavantaj propriu condițiilor de lucru sau a agregatelor de absorbție utilizate, era acela al formării cetei de sulfat de amoniu, ce nu poate fi reținută în scrubber și care creiază mari neajunsuri.

Pentru a se determina în cadrul cercetărilor noastre cantitatea de sulfat de amoniu ce se găsește în gaze, după coloana de absorbție, s-a procedat în modul următor: cantitatea totală de SO_2 ce se găsea în gaze după faza de absorbție se determina

din cantitatea totală de SO_4^{-2} ce s-a reținut în vasul spălator 22 care conține sol. alcalinizată cu $10 \text{ cm}^3 \text{ NaOH n/10}$ și perhidrol, în care întreaga cantitate de SO_3^{-2} din gaze a fost oxidată la SO_4^{-2} . Prin precipitarea cu BaCl_2 a SO_4^{-2} și determinarea lui cantitativă s-a calculat conținutul SO_3^{-2} din gazele finale.

În tabela IV-1 sînt prezentate cîteva exemple reprezentative privind condițiile de lucru și rezultatele obținute în cercetările de laborator efectuate, pentru verificarea fazei de absorbție a procedurii preconizat și determinarea parametrilor optimi de lucru.

Caracterizarea eficacității aparatului de absorbție utilizat se realizează prin valoarea coeficientului K , a cărui dimensiuni sînt $\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{at}}$.

Eficacitatea coloanei de absorbție cu duze de pulverizare este cu atît mai mare cu cît valoarea lui K este mai mare și prin aceasta volumul coloanei de absorbție necesar pentru reținerea aceleiași cantități de SO_2/h de aceeași presiune parțială a SO_2 în amestecul de gaze, este mai mic.

Pentru calculul valorii K s-au utilizat:

q = debitul de aer introdus în instalație în l.

C = conc. SO_2 la intrarea în coloană, %

c = conc. SO_2 la ieșirea din coloană, %

v = vol. coloanei în m^3

\bar{c} = conc. medie, %

$P = \frac{\bar{c}}{100}$ presiunea parțială a SO_2 (media aritmetică între presiunea parțială a SO_2 la intrarea și ieșirea din coloană).

Valoarea lui K se calculează astfel :

$$K = \frac{q (C-c) \cdot 64}{224 \cdot v \cdot P}$$

Rezultatele încercărilor efectuate cuprinse în tabelul IV-1

Tab. IV-1

Retinerea SO₂ din gaze reziduale de la fabricarea
acidului sulfuric în aparate cu pulverizare

debit aer	SO ₂ % la in- tra- re în co- loa- nă	NH ₃ % la in- trare în loană	SO ₂ % la ie- șire din loană	SO ₂ II- ber, % din SO ₂ tot. r- ma în sol. du- pă co- loana	Absor- ție, %	Conc. solu- ției, g/l	Viteza în duz m/sec	Viteza în ca- mera de absorb- ție, m/sec	Obs.
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
300	0,217	0,31	0,0224	98	89,7	SO ₂ =350 NH ₃ =133	22	6,65	
300	0,270	0,385	0,0205	97	92,4	SO ₂ =350 NH ₃ =133	22	6,65	
300	0,198	0,283	0,022	97	88,9	SO ₂ =20 NH ₃ =7,6	22	6,65	sol. dil.
300	0,108	0,154	0,019	98	82,4	SO ₂ =20 NH ₃ =7,6	22	6,65	"
300	0,31	0,515	0,022	98	92,9	SO ₂ =350 NH ₃ =133	22	6,65	
300	0,29	0,414	0,0086	98,3	97,	SO ₂ =350 NH ₃ =133	22	0,0118	
600	0,29	0,414	0,0027	98,5	99,07	SO ₂ =350 NH ₃ =133	44	0,0236	
900	0,484	0,59	0,0030	98	99,4	SO ₂ =350 NH ₃ =133	66	0,0354	
600	0,297	0,424	0,003	98,7	99,12	SO ₂ =20 NH ₃ =7,6	44	0,0236	sol. dil.

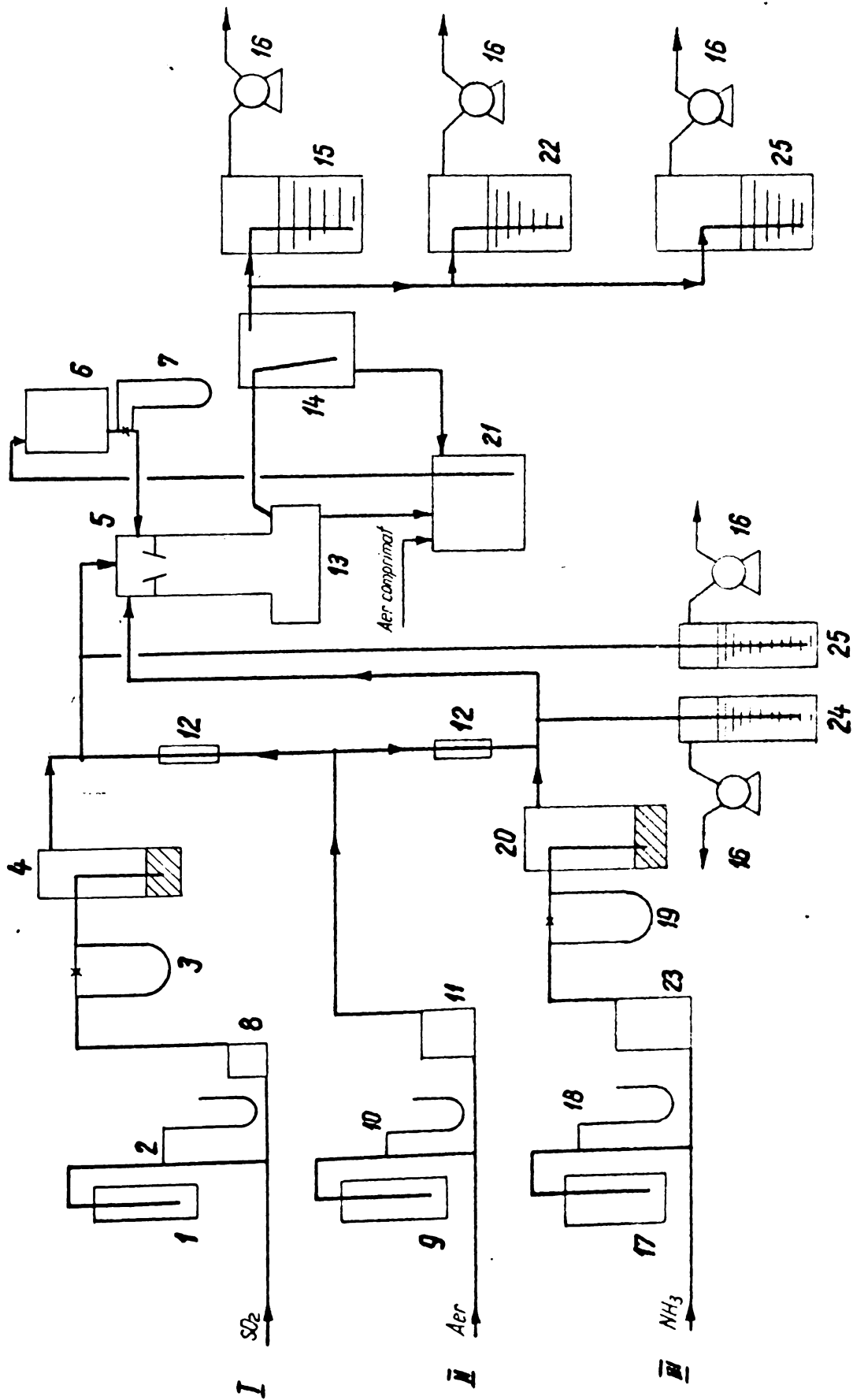


Fig IV - 2 Schema instalației de laborator pentru cercetarea fazei de absorbție umanicată a gazelor cu conținut scăzut de SO₂.
 1, 9, 17 - Supapă de presiune, 2, 10, 18 - Manometre; 3, 7, 19 - Fluometru; 4, 20 - Supapă de reținere cu țig; 5 - Vas separator; 6 - Vas de picături;
 8, 11 și 23 - Vas rotametri; 12 - Rotametri; 13 - Vas separator; 14 - Retinător; 15 - Vas colector; 16 - Vas spălător cu sol. H₂SO₄ 7/10
 și perhidrol; 21 - Vas colector; 22 - Vas spălător cu sol. H₂SO₄ 7/10; 24 - Vas spălător cu sol. H₂SO₄ 7/10; 25 - Vas spălător cu sol. H₂SO₄ 7/10.

arata că modificarea conținutului de SO_2 în gaze în jurul valorii de 0,2% în condițiile studiate, nu creează dificultăți. Amestecarea gazelor de SO_2 cu NH_3 în cazul coloanei de absorbție cu formarea sulfidului de amoniu în formă solidă (ceată) a modificat procesul de chemosorbție care avea loc în cazul absorbției SO_2 în soluție de NH_4OH , în sensul că apare un proces de captare și dizolvare a ceții de sulfid de amoniu format, care este mult mai lent. Dificultățile funcționării fazei de absorbție în condițiile formării ceții de sulfid, vor apare și în încercările industriale și care s-au soluționat, prin unele schimbări funcționale și constructive.

În încercările 1 și 2 din tabelul IV-1 s-a căutat să se determine valoarea concentrației SO_2 în gazele care au trecut prin coloană cu viteze similare celor indicate în literatura de specialitate. S-au verificat valorile cunoscute, obținându-se randamente de absorbție bune. S-a experimentat apoi procesul de absorbție pe o coloană de dimensiuni mai mari, pentru a se verifica condițiile de reproductibilitate a parametrilor tehnologici, la diverse dimensiuni ale coloanei de absorbție, precum și influența diverselor elemente constructive.

Din încercările efectuate a rezultat că limita de concentrație în gazele finale de 0,02% obținută în primele 2 încercări nu poate fi micșorată, chiar dacă lungimea coloanei de absorbție crește de 10 ori.

Încercările 3 și 4 au aratat că nici utilizarea unei soluții diluate de sulfid de amoniu la absorbție, nu micșorează conținutul de SO_2 rezidual în gazele finale.

Încercarea 5 exemplifică influența pe care o are modificarea raportului molar R_1 (SO_2/NH_3) asupra procesului de absorbție. La $R_1 = 0,6$ s-a constatat o scădere a concentrației în SO_2 a gazelor evacuate din coloană pînă la valoarea de 0,022%. Creșterea

valorii lui R_1 pînă la 0,9 s-a dovedit că nu duce la o modificare esențială a concentrației SO_2 în gazele finale, aceasta avînd valoarea de 0,025%. În baza acestor experimentări se poate conchide că prin creșterea raportului molar SO_2/NH_3 nu se poate modifica substanțial randamentul de absorbție în coloană. Valorile apropiate între concentrațiile SO_2 în gazele finale cînd valoarea lui R_1 a fost 0,6, 0,7, 0,9 arată că acest factor influențează puțin asupra randamentului de reținere a SO_2 . În toate aceste trei cazuri viteza de reacție la aceste concentrații este satisfăcătoare, determinînd un grad de absorbție ridicat. Este recomandabil totuși că valoarea lui R_1 să nu fie aleasă astfel încît cantitatea de amoniac introdusă să fie prea aproape de limita stochiometrică, pentru că orice dereglare dela acest raport strict poate duce la scaderea randamentului de reținere a SO_2 și de aceea se recomandă ca valoarea lui R_1 să fie 0,7.

Pentru verificarea condițiilor de reproductibilitate a parametrilor tehnologici, în raport cu dimensiunile diferite ale coloanei de absorbție, s-au făcut determinări și cu un agregat care avea $\emptyset = 95$ mm și $L = 1400$ mm echipat cu aceeași duză. În încercările 6, 7, 8 s-a utilizat o soluție concentrată de sulfitebisulfid de amoniu pentru absorbție, în timp ce în încercarea 9 s-a folosit o soluție diluată. În aceste încercări s-a experimentat și influența vitezei gazelor prin duză, lucrîndu-se cu 300 l/h, 600 l/h și 900 l/h.

Se poate constata, din analiza datelor experimentale că, mărirea coloanei de absorbție a avut ca efect o îmbunătățire a randamentului de reținere a SO_2 , ajungîndu-se în gazele finale să se obțină un conținut de 0,0086% SO_2 - 0,0027% SO_2 față de 0,02% cît se obținuse în coloana de dimensiuni mai mici. De asemenea și creșterea vitezei gazelor prin duză a avut ca efect o îmbunătățire a gradului de reținere a SO_2 .

De asemenea s-a cercetat influența temperaturii de absorbție, s-a demonstrat ca ridicarea temperaturii de absorbție a soluției de sulfat-bisulfat de amoniu, în anumite limite nu are influență asupra procesului de absorbție.

Caracteristicile fizico-chimice a unor soluții de sulfat-bisulfat de amoniu cu care s-a lucrat sînt prezentate în tabelul IV-2.

Tabel IV-2

Conținut		pH	g. specif.	Viscozitatea Cp la 28°C	t °C de îngheț
g/l SO ₂	g/l NH ₃				
204	149	5	1,267	3,6910	- 31,1
334	132	5	1,230	2,7962	- 25,2
273	107	5	1,205	2,0891	- 19,8
179	70,2	5	1,156	1,4862	- 11,6

Din încercările efectuate s-a constatat ca la viteze de trecere a gazelor prin duză de 22 m/sec se obține în coloana de absorbție o suprafață de contact suficientă, care asigură un grad de reținere de cca 90%. În aceste condiții viteza gazelor în coloana de absorbție este de 6 m/sec. și coeficientul de absorbție $K = 1.000.000 - 1.500.000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{at}} \text{SO}_2$.

2.2. Descompunerea soluției de sulfat-bisulfat de amoniu cu acid fosforic

2.2.1. Faza de descompunere acidă

În încercările cele mai concludente s-a lucrat cu o soluție sulfat-bisulfat cu următoarele caracteristici: SO₂ = 400 g/l, NH₃ = 150 g/l; SO₄⁻² = 8,13 g/l, pH = 5; d = 1,267.

Acidul fosforic utilizat avea următoarea compoziție :

P₂O₅ total = 54,2%, P₂O₅ liber 51,5%; SO₄ = 2,35%; Al₂O₃ = 1,77%; Fe₂O₃ = 1,88%; SiO₂ = 0,215%; Mn = 0,151%; F = 0,66% și d = 1,721

Acest acid a fost obținut din fosfați de Vietnam și concentrat cu arzător scufundat.

Pentru a determina influența concentrației acidului fosforic în procesul de descompunere a soluției de sulfite-bisulfite de amoniu s-a utilizat acid de 28% P_2O_5 , 42% P_2O_5 și 50% P_2O_5 obținut prin diluarea acidului de 54% P_2O_5 a cărui compoziție a fost dată mai sus.

Primele încercări de orientare asupra desfășurării procesului de descompunere s-au realizat în mic, în laborator, prin adăugare de acid fosforic peste soluția de sulfite-bisulfite, sub agitare, treptat, după care amestecul s-a încălzit la 165-170°C în mod controlat, pentru a se evita o spumare foarte abundentă. Timpul de încălzire cu care s-a lucrat a fost de 5-6 min. În soluție s-a analizat apoi SO_2 rămas. În tabela IV-3 se redau datele tehnice cele mai importante cuprinzând condițiile în care s-a lucrat și rezultatele obținute.

Analizând datele din tabelul IV-3 se poate observa că desorbția a mers cu atât mai bine cu cât acidul fosforic utilizat a fost mai concentrat și deci cu cât volumul amestecului rezultat a fost mai mic. Astfel utilizându-se un acid de 47,3% P_2O_5 la un raport molar $R = \frac{\text{Nr. moli } N_3PO_4}{\text{Nr. moli } NH_3} = 4,5$, s-a obținut un grad de desorbție la rece de 55,5% din SO_2 conținut în soluție ca sulfite-bisulfite, în timp ce prin utilizarea unor acizi mai diluați de 40 sau 28% P_2O_5 , la același raport molar $R = 4,5$, s-a putut elimina la rece numai 47,5 respectiv 44,2%. S-a putut constata de asemenea că utilizarea unui exces mare de acid peste raportul molar nu favorizează procesul de desorbție chiar prin creșterea acestuia la 4,5 în condițiile în care concentrația acidului și temperatura amestecului a fost menținută, gradul de îndepărtare a SO_2 a fost același, dar de regulă influența a fost negativă.

În încercările de descompunere la cald s-a obținut o mărire

Desorbția SO₂ din soluția de sulfat de amoniu

1. Proba Nr.	2. Volumul soluției de SO ₃ HNH ₄ introdus, cm ³	3. Analiza soluției de SO ₃ HNH ₄	4. Concentrația de SO ₂ în 100 ml soluție SO ₃ HNH ₄ g.	5. Cantit. SO ₄ în 100 ml. sol. provenit din SO ₂ inițial, g	6. Volumul H ₃ PO ₄ introdus la desorbție, cm ³	7. Concentrația H ₃ PO ₄ introdus la desorbție	8. Cant. SO ₂ desorb. în % față de cont. SO ₂ prov. din SO ₃ HNH ₄	9. Cant. de SO ₂ în % desorb. la 75° față de SO ₂ prov. SO ₃ HNH ₄	10. Nr. moli P ₂ O ₅ introduși în desorbție	11. Nr. moli NH ₃	12. R = $\frac{\text{Nr. moli H}_2\text{PO}_4}{\text{Nr. moli NH}_3}$
1	100	100	40	0,81	760	P ₂ O ₅ = 28,2%	42,2	58,5	1,98	0,88	4,5
2	100	100	40	0,81	338	P ₂ O ₅ = 40,51	42,2	76	0,88	0,88	2
3	100	100	40	0,81	466	P ₂ O ₅ = 47,5	47,5	62	1,98	0,88	4,5
4	100	100	40	0,81	207	P ₂ O ₅ = 44,3	44,3	82,5	0,88	0,88	2
5	100	100	40	0,81	368	P ₂ O ₅ = 55,5	55,5	72,5	1,98	0,88	4,5
6	100	100	40	0,81	163	P ₂ O ₅ = 47,3	55	89	0,88	0,88	2

a gradului de desorbție ajungându-se cu acid de 28% și cu $R = 4,5$ la o eliminare a SO_2 de 58,5%, iar cu un $R = 2,761$, cu acid fosforic de 40,5% P_2O_5 , s-a realizat 62% grad de descompunere când s-a lucrat cu $R = 4,5$ și 82,5% cu $R = 2$; cu acid de 47% P_2O_5 și rația molară 4,5 gradul de descompunere a fost de 72,5%, iar cu $R = 2$, 89,0%.

Reducerea rației molare R sub 2 a creat dificultăți prin aceea că în soluția rezultată au apărut precipitate abundente de fosfați, care în condiții industriale n-ar face posibilă o funcționare normală. Pentru a îmbunătăți gradul de descompunere a sulfurilor s-a acționat asupra unui alt factor și anume încălzirea soluției. S-a lucrat de exemplu cu H_3PO_4 28% cu $d = 1,297$ cu un raport molar $R = 2$. După adaugarea H_3PO_4 , care a produs o spumare puternică, s-a început încălzirea soluției. Pentru ca grosimea stratului de spumă să se mențină de cca 100 m/m (la un strat de lichid de 200 m/m) a fost necesară o încălzire lentă în timp de 1 ora pentru a se ajunge la $90^\circ C$. Soluția s-a menținut apoi 5 minute la această temperatură, după care s-a determinat conținutul SO_2 în soluția care rămăsese de numai 1,5 g/l, ceea ce reprezenta 0,37% din conținutul total de SO_2 a soluției inițiale.

Un alt exemplu este următorul: când s-a lucrat cu H_3PO_4 și cu un raport molar $R = 2,4$, prin încălzirea soluției la $95^\circ C$ s-a reușit ca SO_2 rezidual în soluție să fie numai de 0,54 g/l, adică 0,135% din conținutul inițial de SO_2 . Soluția rezultată avea $d = 1,54$ și viscozitatea 115 CP.

Din experimentările efectuate a rezultat că la această fază a procesului tehnologic apar două probleme mai dificile, ce se cer a fi soluționate și anume:

1. Formarea precipitatelor în soluția de descompunere a sulfurilor, dacă se lucrează cu un raport molar R sub 2.
2. Formarea spumei abundente la acidularea soluției de sul-

fiți de amoniu cu acid fosforic. Pentru a se putea cunoaște dimensiunile acestui fenomen, s-au făcut încercări în care s-a determinat volumul spumei, în raport cu dimensiunile vasului de reacție și volumul reactanților.

Pentru aceste încercări s-au folosit soluții de sulfat de amoniu cu: $\text{SO}_2 = 400 \text{ g/l}$, $\text{NH}_3 = 150 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 5$, gr. specifică = $1,267$ și H_3PO_4 de 50% P_2O_5 cu $d = 1,62$.

Din încercările efectuate s-a determinat că spuma formată este foarte voluminoasă, ajungând la de 5-10 ori volumul reactanților. Pentru a se diminua acest fenomen este indicat să se utilizeze vase de reacție cu un raport mare D/L, iar stratul de soluție să fie menținut la un nivel redus.

Pentru a se reduce efectele negative ale fenomenului de spumare, ca în cazul vaselor cu agitare, necesitând astfel volume foarte mari, mai ales în cazul efectuării amestecului la temperaturi ridicate, având drept scop mărirea randamentului de descompunere, s-a experimentat ca procesul să fie realizat în două faze și anume în final să se aplice o operație de degazare prin pulverizare. Astfel s-a experimentat ca soluția de amestec acid fosforic-sulfat de amoniu să fie pulverizată, cu un curent de aer, când s-a obținut o desorbție rapidă a SO_2 rămas. Picaturile de soluție s-au separat într-un separator de picături, iar amestecul gazos a fost trecut printr-un răcitor pentru condensarea unei părți din vaporii de apă antrenati. După condensarea parțială a vaporilor de apă, gazele au fost trecute printr-un al doilea separator de picături pentru reținerea celor antrenate în curentul de gaz după răcitor.

2.2.2. Faza de degazare cu un curent de aer

Cele mai reprezentative rezultate experimentale sînt prezentate în tabelul IV-4. Soluția de sulfat-bisulfat de amoniu cu care s-a lucrat avea următoarea compoziție: $\text{SO}_2 = 400 \text{ g/l}$, $\text{NH}_3 =$

= 150 g/l, $d = 1,26$, $pH = 5$. Acidul fosforic folosit era de 50% P_2O_5 cu $d = 1,62$.

Așa cum rezultă din tabel, în primele două experimentări, când s-a lucrat cu o viteză a gazelor în duza sub 50 m/sec, s-a constatat că după ieșirea din coloana de desorbție, soluția nu se eliberează totuși de SO_2 în suficienta măsură, pentru ca în primul separator de picături să nu se mai formeze spumă, care a fost antrenată în curentul de gaze prin racitor în al doilea separator de picături, în care a continuat descompunerea soluției cu formare de spumă.

Prin mărirea vitezei gazelor în duză peste 70 m/sec (experimentările 3 - 6) s-a reușit obținerea unei desorbții foarte avansate a SO_2 din soluție care nu mai conținea decât 1,66 g/l. Creșterea debitului de aer de pulverizare la 700 l/h, respectiv prin duză la 98 m/sec, s-a constatat că nu are ca efect o scădere substanțială a conținutului de SO_2 din soluție, față de situația când aceasta era de 73 m/sec. menținându-se la nivelul de 1,58 g/l.

În cazul încercărilor 5 și 6 se exemplifică influența micșorării raportului molar R în realizarea practică a operației de degazare și s-a observat că în cazul micșorării lui sub 1 apar depuneri și înfundări pe duză și în coloană.

În încercarea 7 s-a lucrat cu o viteză mai mică a gazelor prin duză, de 24,5 m/sec și cu un raport soluție-gaz de $4,6 \cdot 10^{-3}$, ca fiind valori indicate în literatura de specialitate, pentru funcționarea acestor agregate ca dispozitive de absorbție. Dar în aceste condiții a reapărut fenomenul de spumare și deci scăderea randamentului de desorbție, ca și la primele două încercări. S-a putut trage concluzia că pentru cazul utilizării agregatelor cu duză, pentru operația de desorbție prin degazare cu un curent de aer, că trebuie să se lucreze cu viteze mult mai mari în duză.

Desorbția SO₂ din soluții de sulfat de amoniu în
aparate cu pulverizare

Debit er ul- eri- are	Viteza m/sec	Viteza în ca- mera de degaza- re m/sec	R H ₃ PO ₄ - NH ₃ 3	Analiza sol.sep. în primul sep.de picături				Analiza sol.sep. în al 2- lea sep. de pică- turi SO ₂ g/l	R		Obs.
				SO ₂ g/l	NH ₃ g/l	d	pH		V lichid	V gaz	
l/h	m/sec	m/sec		g/l	g/l						
2	3	4	5	6			7	8	9		
oo	24,5	4,45	2,2	400	150	1,26	5	-	1,71 · 10 ⁻³	spumă	
oo	49,0	8,9	2,2	400	150	1,25	5	-	8,45 · 10 ⁻³	spumă	
oo	73,5	13,35	2,2	400	150	1,26	5	1,65	5,55 · 10 ⁻³		
oo	98	17,8	2,2	400	150	1,26	5	1,58	4,23 · 10 ⁻³		
oo	98	17,8	0,7	400	150	1,26	5	1,70	2,42 · 10 ⁻³	încrustată	
oo	98	17,8	0,5	400	150	1,26	5	-	2,17 · 10 ⁻³	"	
oo	24,5	4,45	2,2	400	150	1,26	5	-	4,6 · 10 ⁻³	spumă	

Desigur funcționarea în aceste condiții intensive a agregatului de desorbție, asigură o productivitate foarte ridicată a acestui tip de aparat cu rol de desorber degazor, putându-se realiza performanțe de 500.000 kg SO₂/h și m³ aparat, față de o productivitate de numai 1500 kg/h m³ în cazul vaselor cu agitare.

IV-3. Fluorul în gazele cu SO₂ obținute prin descompunerea acidă a soluțiilor de sulfat-bisulfat de amoniu cu acid fosforic de extracție

În cercetările inițiale noi nu am acordat atenție procesului de antrenare a fluorului din acidul fosforic utilizat la descompunerea soluțiilor de sulfat-bisulfat de amoniu pentru considerentul că apreciind gradul de impurificare cu fluor a gazelor cu SO₂ ca fiind redus, acesta se diminuează substanțial atât prin diluție cu debitul principal de gaze din instalația de acid sulfuric și mai ales prin spălarea acestora în faza de purificare umedă a gazelor din instalația de H₂SO₄.

Dar interesul manifestat de unele firme, cât și dorința de a extinde sfera de aplicare a procedurii și pentru instalațiile de acid sulfuric pe bază de sulf, care nu au fază de spălare, în cercetările întreprinse în continuare ne-am preocupat și de acest aspect.

x

x x

Influența negativă a fluorului asupra catalizatorului de vanadiu este bine cunoscută. Se cunoaște efectul de otrăvire a gazelor cu fluor asupra catalizatorului de vanadiu, și prin aceasta scăderea activității lui, care s-a dovedit a fi foarte rapidă.

Din cercetările întreprinse cu SiF₄, care este în mod obișnuit compusul cu fluor ce se degajează și din acidul fosforic utilizat la descompunerea soluțiilor de sulfat-bisulfat de amoniu, a rezultat că aceasta nu are o acțiune nocivă asupra catalizatorului

cu vanadiu în domeniul temperaturilor pînă la 250°C; în schimb, la nivelul temperaturilor de lucru în care are loc procesul catalitic (440-600°C) se înregistrează reducerea activității masei de contact (tabelul IV-5).

Tabel IV-5

<u>Acțiunea SiF₄ asupra masei de catalizator de vanadiu</u>					
Nr. crt.	Compoziția amestecului gazos	Temp. experienței, °C	Caracteristicile masei de catalizator		
			Felul masei	Activitatea masei	
			SO ₂	SO ₃	
			initial după acțiunea SiF ₄		
1. Aer, cu 1% SiF ₄ (în vol.)		25	Proaspăt (nesaturată)	89,5	89,5
		25	Saturată	89,0	88,5
		500	Proaspătă	89,5	83,7
		500	Saturată	89,0	83,1
2. Aer, cu 10% SO ₂ și 1% SiF ₄ (în vol.)		25	Proaspătă	89,0	88,5
		25	Saturată	87,5	87,5
		250	Idem	89,0	88,9
		440	Idem	85,9	83,4
		550	Idem	85,1	81,2

În fig. IV-3 și IV-4 este prezentată dependența constantei vitezei de reacție față de conținutul de SiF₄ în gazele cu SO₂, în cazul gazelor uscate și umede.

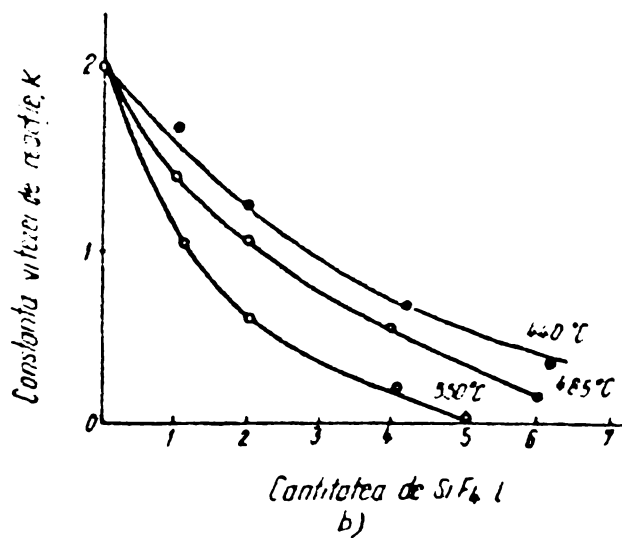
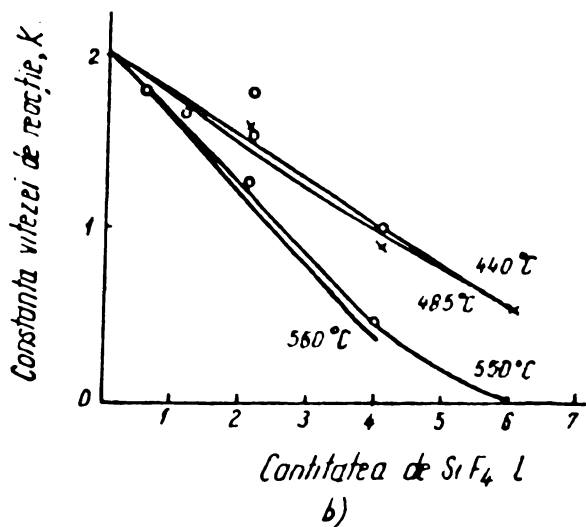
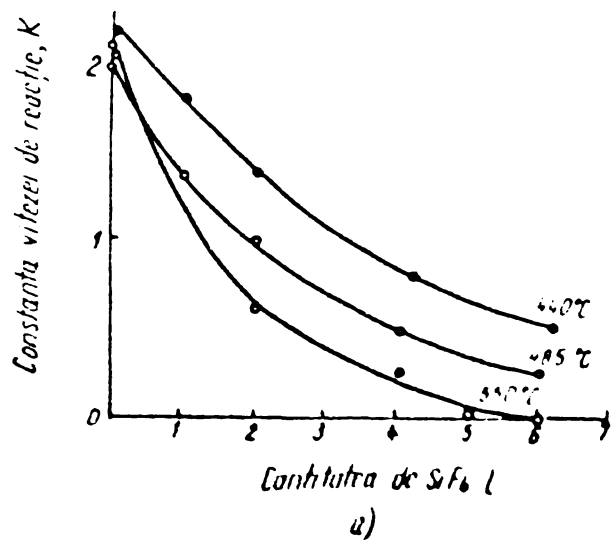
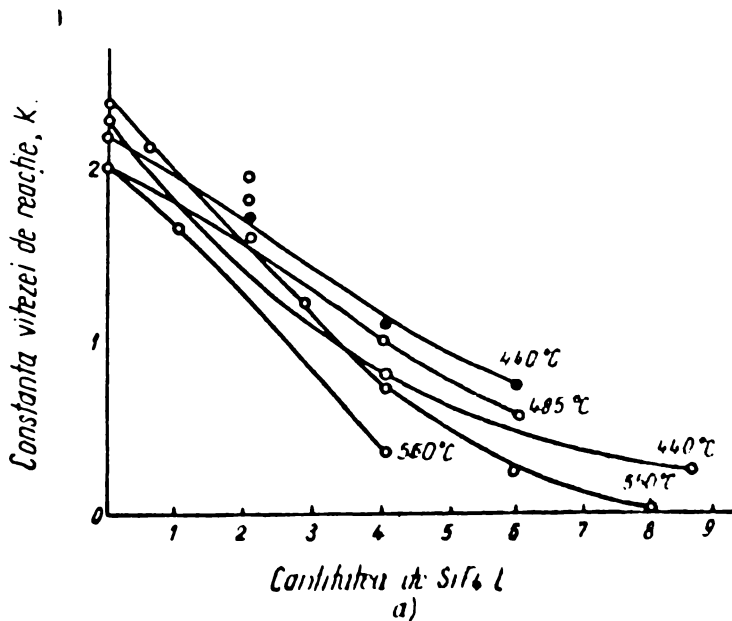
Din analiza curbelor din Fig. IV-3 și IV-4 rezultă că efectul de otrăvire a SiF₄ în cazul gazelor umede este mai puternic.

Determinările efectuate de noi au arătat că atunci cînd se lucrează pentru operația de descompunere a soluțiilor de sulfitebisulfite de amoniu cu acid fosforic decantat de 54% P₂O₅, cantitatea de F în gazele de SO₂ de 15%, este 2,07 g F/m³ gaz, acesta reprezentînd cca 4,4% din fluorul existent în H₃PO₄.

Dacă se lucrează cu acid fosforic nedecantat care conține cca 12,4 g F₂/l, conținutul de fluor în gazele de SO₂ 15%, este de

5 g F_2 /mc. gaz, reprezentînd aprox. 5,1 l din fluorul ce se găsește în acidul fosforic.

Tinînd seama de faptul că gazele cu SO_2 recuperat ce se întorc în instalația de H_2SO_4 se diluiază de cca 100 ori, cu gazele de SO_2 provenite de la arderea minereurilor cu sulf, conținutul de fluor în gazele din instalația de acid sulfuric ar deveni 20,7 - 50,1 mg/m³ gaz, ceea ce este mult superior limitei admisibile pentru a se evita fenomenul de otrăvire a catalizatorului.



a) - valorile măsurate K ; b) - valorile calculate K .

a) - valorile măsurate K ; b) - valorile calculate K .

Fig. IV-3. Dependența constantei vitezei de reacție față de SiF_4 trecută prin catalizator cu uscarea gazului.

Fig. IV-4. Dependența constantei vitezei de reacție față de cantitatea de SiF_4 trecută prin catalizator fără uscarea gazului.

De aici rezultă următoarele concluzii:

- a. Pentru descompunerea soluțiilor de sulfid-bisulfid de amoniu este necesar să se utilizeze acid fosforic concentrat, și decantat care are un conținut în fluor mult mai scăzut.
- b. În cazul cuplării instalației de captare a gazelor cu SO_2 , cu o instalație de acid sulfuric ce prelucrează gaze de la arderea piritelor sau minereurilor de metale neferoase, introducerea gazelor cu SO_2 recuperat (15-18%), din instalația de captare să se facă înaintea fazei de spălare a gazelor imediat după filtrul electric uscat.
- c. În cazul integrării instalației de captare a gazelor finale cu SO_2 cu o instalație de acid sulfuric pe sulf, SO_2 recuperat sub formă de gaze concentrate (15-18%) va fi trecut printr-o instalație de reținerea fluorului și apoi uscate înainte de a se introduce în instalația de H_2SO_4 .
- d. Măsurile de control tehnologic vor fi completate cu analiza periodică a conținutului de F_2 în acidul fosforic utilizat pentru descompunerea soluțiilor de captare a SO_2 , în gazele cu SO_2 recuperat precum și în gazele cu SO_2 ce intră în agregatul de contact, pentru a se evita otrăvirea și deci degradarea masei de contact din instalația de acid sulfuric.

IV-4. Dimensionarea unei instalații industriale

Ținându-se seama de particularitățile reacțiilor principale: absorbția amoniacală și descompunerea acidă a soluțiilor de sulfid-bisulfid de amoniu, cât și de cercetările realizate până în prezent asupra unor procese similare, din care unele au fost dezvoltate la fază industrială, noi ne-am orientat spre adoptarea unor utilaje intensive și anume pe folosirea absorbitorului cu duze. Pentru descompunere am preconizat un reactor format dintr-un vas cu agitator

și serpentina de încălzire în care să se asigure un amestec intim între soluția de sulfat-bisulfat de amoniu și acidul fosforic, completat cu o fază finală de degazare a soluției de răcoare realizată de asemenea într-un aparat cu duze.

Pentru a se asigura un circuit independent a gazelor de absorbție și a se putea conduce mai ușor această fază cheie a procesului, ținând seama că în exploatare la acid sulfuric, pot uneori interveni dereglări, instalația de captare a gazelor finale a fost concepută în 3 linii identice corespunzător fiecărei linii de acid sulfuric, putând lucra independent și astfel conduce după modul cum funcționează fiecare linie în parte.

Amplasamentul instalației, ținându-se seama de condițiile existente la combinat, nu putea fi făcut decât în apropierea instalației de acid sulfuric, ceea ce obliga la asigurarea transportului pe o anumită distanță atât acidului fosforic cât și retur a soluției acide de fosfat de amoniu.

În vederea reducerii cheltuielilor de investiții s-a preconizat ca întreaga instalație să fie construită în aer liber.

4.1. Premizele tehnologice de dimensionare a instalației industriale.

În cercetarile întreprinse, care au fost verificate la scară industrială, s-au determinat în special condițiile optime în care se pot realiza cele două faze principale ale procedurii.

4.1.1. - absorbția amoniacală

4.1.2. - descompunerea soluției de sulfat-bisulfat de amoniu.

4.1.1. Absorbția amoniacală

Așa cum s-a arătat în Cap. III, absorbția amoniacală cât și fenomenele secundare care o însoțesc, este influențată de o serie de parametri tehnologici privind regimul de lucru, în condițiile unui anumit agregat de absorbție utilizat.

În urma unor analize tehnice preliminare am stabilit dela început utilizarea absorbitorului cu duze care prezintă o serie de avantaje constructive și funcționale.

În aceste condiții s-a determinat randamentul optim de absorbție la un pH = 5,7 - 6 și un raport $SO_2/NH_3 = 0,8$, acesta fiind superior lui 90% și anume 93 - 95%. Si în încercările industriale s-a constatat importanța deosebită a pH soluției pentru procesul de fixare a SO_2 din gaze, determinându-se valoarea optimă la 5,8. Dacă pH soluției scade la 5,5 conținutul în SO_2 a gazelor finale crește dela 0,08 la 0,16, iar la un pH de 5 randamentul de fixare a SO_2 în gaze scade sub 50%.

Prin menținerea constantă a pH la valoarea optimă de 5,8 se realizează un randament de absorbție de 96%, când gazele purificate conțin sub 200 ppm SO_2 (având inițial 0,2%).

Din determinările practice efectuate s-a ajuns la concluzie ca pentru conducerea procesului un rol esențial îl are pH, ceea ce ne-a determinat să apreciem importanța deosebită a reglării automate a dozării NH_3 , funcție de pH, ținând seama de faptul că pot interveni variații în conținutul de gaze acide (SO_2 și SO_3) funcție de abaterile de la un regim constant în conducerea instalației de acid sulfuric.

Valorile optime ai parametrilor tehnologici în care trebuie să lucreze faza de absorbție sînt următorii:

Reportul lichid-gaz	3,5 m ³ /1000 m ³
Concentrația gazelor la intrare :	pîna la 0,3% SO_2
	" " 0,035% SO_3
Concentrația soluției de absorbție:	400 gr/l. SO_3
	150 gr/l. NH_3
pH soluției	5,7-6
Densitatea soluției	1,26 g/l
Conținutul în SO_2 a gazelor după absorbție	0,02-0,03%

Din verificarea practică a procesului în instalația indus-

trială s-a constatat că și în cazul unor abateri dela valorile prezentate mai sus, sau prin oscilarea acestora în anumite limite, s-au putut realiza condiții pe deplin satisfăcătoare în ceea ce privește eficiența procesului de absorbție. În acest sens se prezintă următoarele exemple: lucrându-se cu un raport lichid/gaz 2,5/1000 s-a obținut un randament de absorbție de 93%, față de 96% când acest raport a fost de 4,5/1000 și în condițiile experimentale s-au putut reproduce condițiile de absorbție în care coeficientul K s-a menținut la valori foarte ridicate la nivelul de 1 mil. - 1,5 mil. $\text{kg. SO}_2/\text{m}^3 \cdot \text{h. atm.}$

În condițiile de reglare strânsă a pH s-a putut realiza un randament de absorbție de 96%.

De asemenea, în ceea ce privește compoziția soluției de absorbție s-a putut constata că și în condițiile unui conținut de 430-470 g/l SO_2 sint solubilitatea are $d = 1,34$, procesul de absorbție este satisfăcător.

Viteza de trecere a gazelor prin duze de 20 m/sec. determinată experimental s-a dovedit insuficientă. S-a putut stabili că la viteze mai mari de ordinul 35 m/sec se obține o absorbție mult mai bună și se evita formarea cefii.

4.1.2. Descompunerea soluției de sulfit-bisulfit

Concentrația H_3PO_4 pentru descompunere	50% P_2O_5
Raportul H_3PO_4 față de NH_3 legat de SO_3^{-2}	2,2 (raport molar)
Temperatura de descompunere	90°C
Concentrația soluției acide de fosfat de amoniu:	30 g P_2O_5 / 50 g NH_3 /l
Concentrația gazelor cu SO_2 , după degazare	0,02% SO_2
" " " " , recuperat	15 - 18% SO_2

O reducere a excesului de H_3PO_4 a arătat că produce dificultăți datorită măririi viscozității amestecului de reacție pînă la solidificare (la $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NH}_3 = 1,5$). În schimb un adaus mai mic

de H_3PO_4 a influențat gradul de descompunere a amestecului sulfid-bisulfid ; astfel în cazul unui raport molar $H_3PO_4/NH_3 = 1,45$, SO_2 rezidual în soluția de reacție a fost de 0,2%, în schimb cu un raport de 2,2, acesta a scăzut la 0,08%, când densitatea soluției a fost de 1,49.

În acest ultim exemplu soluția conține 65% P_2O_5 și 4,7% NH_3 ceea ce corespundea la 30,5% H_3PO_4 liber și 32,5% $NH_4H_2PO_4$, arătând stabilitate chiar și la rece (fără precipitare).

Soluția rezultată după descompunerea cu acid fosforic este trecută într-o coloană de degazare, unde are loc desavârșirea procesului de descompunere și eliberarea SO_2 din soluție.

Degazarea se realizează tot într-un utilaj cu duză.

În baza experimentarilor, parametrii tehnologici principali de funcționare a unei linii tehnologice de captare și valorificare a gazelor cu SO_2 provenite de la o instalație de acid sulfuric de contact de 300 t/zi H_2SO_4 NH prelucrând gaze rezultate de la arderea piritelor, sînt următorii:

Debitul de gaze cu SO_2	44.000 Nm ³ /h
Conc. SO_2 în gaze	0,2% SO_2 (în vol.)
Debit de amoniac	135 Nm ³ /h
Debitul soluției de recirculare cca	200 m ³ /h
pH soluției de absorbție	5,7 - 6
Compoziția soluției de absorbție:	
- conținut în SO_2	400 g/l. SO_2
- Raport $\frac{SO_2 \text{ în } (NH_4)_2 SO_3}{SO_2 \text{ în } NH_4 HSO_3}$	0,4
- densitatea	1,26
Concentrația SO_2 în gazele finale	
dupa absorbție	0,00%
Debitul soluției la desorbție	0,6 m ³ /h
Debitul de H_3PO_4 (50% P_2O_5)	0,45 m ³ H_3PO_4

raportul molar H_3PO_4/NH_3 sulfat	min. 2,2
Debitul aerului de desorbție	385 Nm ³ /h
- Compoziția gazelor concentrate cu SO ₂ rezultate de la descompunerea sulfitelor:	
Concentrația în SO ₂	18% (în vol.)
Conținut de F	2 g F/m ³ gaz
Conținut de H ₂ O	saturate
Temperatura de desorbție	95°C
- Compoziția soluției acide de fosfat de amoniu de la desorbție :	
SO ₂	0,08%
.....	
H ₃ PO ₄	30,56%
NH ₄ H ₂ PO ₄	32,5%
d	1,49-1,5

4.2. Proiectarea instalației industriale experimentale

Toate calculele au fost elaborate pentru o linie de acid sulfuric de 300 t/zi iar dimensionarea în condițiile unui conținut mai ridicat de SO₂ în gaze de 0,35 (în vol.)

Bilanțul de materiale :

Cantitatea de gaze reziduale	44,000 Nm ³ /h
Conținutul de SO ₂	0,2-0,3% (în vol.)
Conținutul de SO ₃	0,035 (în vol.)
Cantitatea de SO ₂ din gaze	88-132 Nm ³ /h
Cantitatea de SO ₃	15,4 Nm ³ /h
Conținutul de SO ₂ (greutate)	246-378 kg/h
Conținutul în SO ₃ (greutate)	55 kg/h
$SO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4 \cdot HSO_3$	IV-1
$SO_2 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2 SO_3$	IV-2
$SO_3 + 2NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2 SO_4$	IV-3

$$\text{Raportul molar } \frac{SO_2}{NH_3} = 0,8.$$

Conținutul de kmoli de SO_2 și SO_3 :

$$\text{SO}_2 \quad \frac{24,6}{64} = 3,72 \text{ kmoli} \quad - \quad \frac{37,9}{64} = 5,9 \text{ kmoli}$$

$$\text{SO}_3 \quad \frac{55}{80} = 0,69 \text{ kmoli}$$

Cantitatea de NH_3 necesară :

$$\text{kmoli NH}_3 = \frac{\text{kmoli SO}_2}{0,8} = \frac{3,72}{0,8} = 4,65$$

$$= \frac{5,9}{0,8} = 7,37$$

Cu un randament de absorbție a SO_2 de 90% necesarul de amoniac devine între 4,18 - 6,61 kmoli

$$\text{kmoli SO}_3 \times 2 = 1,38$$

Se va calcula cantitatea maximă de NH_3 necesară:

$$\text{kmoli NH}_3 = 6,61 + 1,38 = 7,99$$

$$7,99 \cdot 17 = 136,0 \text{ kg NH}_3/\text{h sau}$$

$$179 \text{ Nm}^3/\text{h.}$$

Cantitatea de SO_2 și SO_3 absorbit :

$$\text{SO}_2 = 132 \cdot 0,9 = 118,8 \text{ Nm}^3/\text{h sau}$$

$$341 \text{ kg SO}_2/\text{h}$$

$$\text{SO}_3 = 15,4 \text{ Nm}^3/\text{h sau } 55 \text{ kg SO}_3/\text{h exprimat ca SO}_2$$

$$44 \text{ kg SO}_2/\text{h}$$

Cantitatea de SO_2 evacuată cu gazele după absorbție :

$$132 - 118,8 = 13,2 \text{ Nm}^3/\text{h sau}$$

$$378 - 341 = 37 \text{ kg SO}_2/\text{h}$$

Compoziția soluției de saruri exprimată ca sulfat de amoniu rezulta la absorbție :

$$400 \text{ g/l SO}_2$$

$$150 \text{ g/h NH}_3$$

Cantitatea de soluție exprimată ca sulfat de amoniu

($d = 1,26 \text{ kg/dm}^3$).

$$341 + 44 = 385 \text{ kg SO}_2/\text{h}$$

$$385 - \frac{1000}{400} = 942,5 \text{ l/h - sau}$$

$$942,5 \cdot 1,26 = 1.187,55 \text{ kg/h}$$

Cantitatea de apă de reacție și din soluție este :

$$1187,55 - (341 + 55 + 136) = 655,55 \text{ kg}$$

Conținutul de apă în gazele evacuate :

$$x = 0,622 \frac{p'}{p - p'} \text{ kg apă/kg gaz uscat}$$

p' = presiunea de saturație a vaporilor de apă la temperatura amestecului gaz-vapori (35°) = $0,0573 \text{ kg/cm}^2$

p = presiunea totală a amestecului (presiunea atmosferică) :

$$1,033 \text{ kg/cm}^2$$

$$x = 0,622 \frac{0,0573}{1,033 - 0,0573} = 0,0366 \text{ kg/kg sau } 47 \text{ gr/m}^3 \text{ gaz}$$

Cantitatea de apă preluată de gaze :

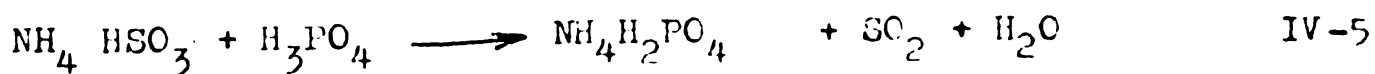
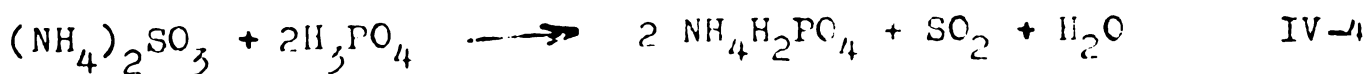
$$44.000 \cdot \frac{47}{1000} = 2070 \text{ kg/h}$$

Cantitatea totală de apă consumată :

$$655,55 + 2070 = 2726 \text{ kg/h}$$

Faza de descompunere cu acid fosforic :

$$\text{raportul molar } \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{\text{NH}_3} = 2,2$$



Cantitatea de NH_3 din soluția de sulfat de amoniu legată numai de SO_3^{-2} este :

$$6,61 \cdot 17 = 92,37 \text{ kg/h sau } 6,61 \text{ kmoli}$$

Cantitatea de acid fosforic necesară:

$$2,2 \times 6,61 = 14,54 \text{ kmoli/h H}_3\text{PO}_4$$

$$\text{sau } 1385 \text{ kg/h H}_3\text{PO}_4 \text{ } 100\%$$

$$\text{sau } 1385 \cdot 0,725 = 1004 \text{ kg/h } \frac{1}{2} \text{ P}_2\text{O}_5$$

$$\text{sau } \frac{1004}{0,50} = 2008 \text{ kg/h H}_3\text{PO}_4 \text{ } 50\% \text{ P}_2\text{O}_5$$

Cantitatea totală de SO_2 conținută în soluția de sulfat

este de $5,9 \cdot 0,9 = 5,31$ kmoli SO_2 sau 340 kg SO_2/h .

Cantitatea de SO_2 degajata din reactie, 80% din total:
 $340 \cdot 0,8 = 272$ kg/h SO_2 degajat sau, 94 Nm³/h.

Cantitatea de SO_2 ramasa în solutie :

$$340 - 272 = 68 \text{ kg/h } SO_2$$

Cantitatea de apă antrenată în SO_2 degajat :

$$x = \frac{M_{H_2O}}{M_{SO_2}} \cdot \frac{p'}{p - p'} \text{ kg apă/kg gaz uscat.}$$

$$M_{H_2O} = \text{gr. mol. a apei} = 18$$

$$M_{SO_2} = \text{gr. mol. a } SO_2 = 64$$

p' presiunea de saturatie a vaporilor de apă la temperatura
amestecului gaz-vapori (80°) . $0,483$ kg/cm²

p = presiunea totala a amestecului (presiunea atmosferică)
 $= 1,033$ kg/cm²

$$x = \frac{18}{64} \cdot \frac{0,483}{1,033 - 0,483} = 0,247 \text{ kg/kg}$$

Cantitatea de apă preluata de gaze:

$$0,247 \cdot 272 = 67,2 \text{ kg/h sau } 111 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Cantitatea de solutie de fosfat de amoniu rezultata :

Acid fosforic 50% P_2O_5 2008 kg/h

Solutie de sulfat $1187,55$ kg/h

$3195,55$ kg/h

SO_2 umed degajat = $272 + 67,2 = 339,2$ kg/h sau

$$94 + 111 = 205 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

solutie acidă de MAP $3195,55 - 339,2 = 2856,35$ kg/h

$$(d = 1,34) \quad \text{sau} \quad 2,132 \text{ m}^3/\text{h}$$

Ce contine : $\frac{1004}{2132} = 480$ gr/l. P_2O_5

$$\frac{32,37}{2135} = 43,2 \text{ gr/l } NH_3 \text{ (legat de } P_2O_5)$$

$$\frac{82,7}{2132} = 37,7 \text{ gr/l } (NH_4)_2 SO_4^x$$

x) ce rezultă din :

0,69 kmoli/h SO₃ în gazele ce se introduc la absorbție

Degazarea soluției descompuse :

Cantitatea de aer utilizat pentru degazare 500 Nm³/h

Cantitatea de SO₂ desorbită din soluție: 66 kg/h sau
22,9 Nm³/h

Cantitatea de SO₂ rămasă în soluție 68-66 = 2 kg/l

Cantitatea de gaze uscate evacuate :

$$500 + 66 \cdot \frac{22,4}{64} = 523 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Conținutul de apă în gazul evacuat :

$$x = 0,622 \frac{p'}{p - p'} \text{ kg apă/kg gaz uscat.}$$

p' - presiunea de saturație a vaporilor de apă la temperatura
amestecului gaz-vapori (55°C) 0,16 kg/cm²

p - presiunea totală a amestecului (presiunea atmosferică)
- 1,033 kg/cm²

$$x = 0,622 \cdot \frac{0,16}{1,033 - 0,16} = 0,114 \text{ kg/kg gaz sau } 147 \text{ g/Nm}^3 \text{ gaz}$$

Cantitatea de apă preluată de gaze :

$$523 \times \frac{147}{1000} = 77 \text{ kg/h sau } 128 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

Cantitatea totală de gaze umede :

aer	500 Nm ³ /h
SO ₂	22,9 Nm ³ /h
H ₂ O,.....	128 Nm ³ /h
		<hr/>
		650,9 Nm ³ /h

Cantitatea de soluție de fosfat de amoniu introdusă :

2856,35 kg/h sau 2,132 m³/h.

Cantitatea de soluție evacuată:

$$2856,35 - 77 = 2779,35 \text{ kg sau } 2,07 \text{ m}^3/\text{h}$$

conținând :

$$\frac{1004}{2070} = 500 \quad \text{g/l F}_2\text{C}_5$$

$$\frac{92,37}{2070} = 45 \quad \text{gr/l } \text{NH}_3 \quad (\text{legat de } \text{P}_2\text{O}_5)$$

$$\frac{2}{2070} = 0,97 \quad \text{r/l } \text{SO}_2$$

$$\frac{92,7}{2070} = 40 \quad \text{gr/l } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

Gazele obținute din soluția de sulfid-bisulfid :

Gazul rezultat de la descompunere :

SO_2	94 Nm^3/h	sau	272 $\text{kg/h } \text{SO}_2$
H_2O	111 Nm^3/h	sau	67,2 $\text{kg/h } \text{SO}_2$
	<u>205 Nm^3/h</u>		<u>339,2 $\text{kg/h } \text{SO}_2$</u>

Degazarea soluției descompuse :

aer	550 Nm^3/h		
SO_2	22,9 Nm^3/h	sau	66 $\text{kg/h } \text{SO}_2$
H_2O	128 Nm^3/h	sau	77 $\text{kg/h } \text{SO}_2$
	<u>700,9 Nm^3/h</u>		

Cantitatea totală de gaze :

aer	550 Nm^3/h
SO_2	94 + 22,9 = 116,9 Nm^3/h
H_2O	<u>239 Nm^3/h</u>
	905,9 Nm^3/h

Conținutul de fluor în gazele concentrate cu SO_2 .

Conținutul de fluor în gazele cu SO_2 este influențat de calitatea și compoziția acidului fosforic utilizat pentru descompunerea soluției de sulfid-bisulfid de amoniu.

Pe bază de date experimentale s-a determinat că în gazele cu SO_2 se găsește 2,07 gr F_2/m^3 când s-a lucrat cu H_3PO_4 decantat de 54% P_2O_5 , acesta reprezentând 4,4% din fluorul conținut în H_3PO_4 .

Când s-a utilizat H_3PO_4 nedecantat de 54,3 P_2O_5 , care conține 12,34 gr F_2/l conținutul de fluor în gazele cu SO_2 a fost mult superior de 5 gr F_2/mc , gaze cu 15% SO_2 .

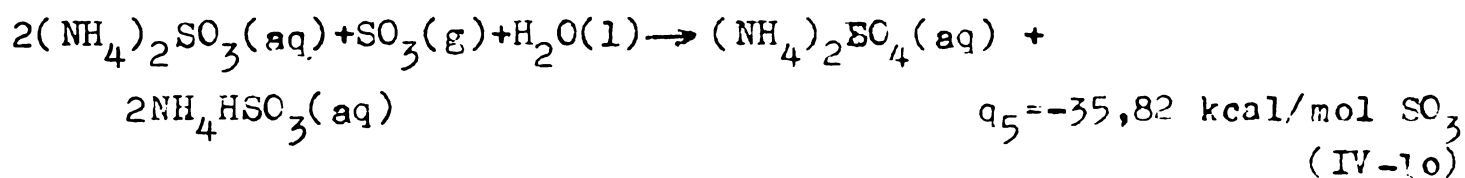
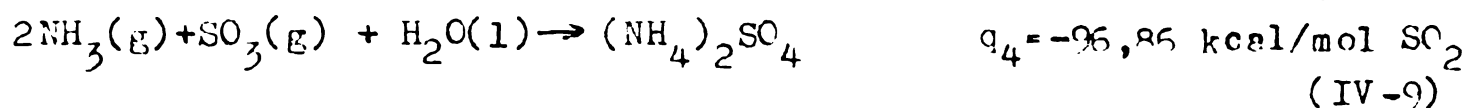
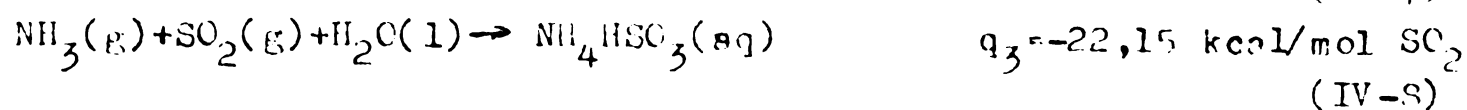
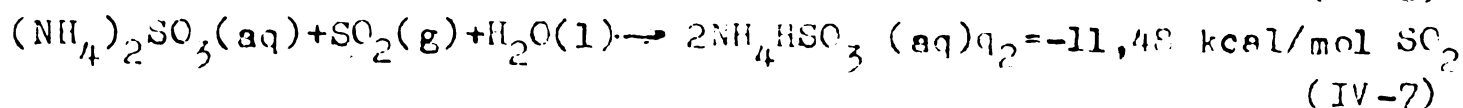
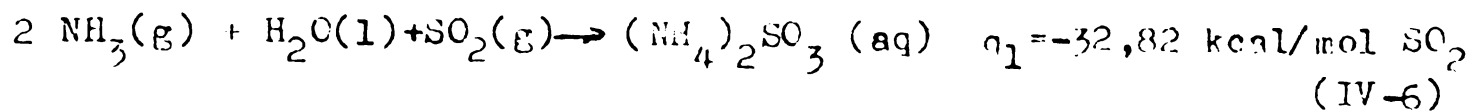
Determinarea conținutului de fluor în gaze a fost făcută

pe conducta colectoare de gaze prin care acestea se readuc în instalația de acid sulfuric.

4.3. Bilanțul termic

Absorbția gazelor cu SO₂

Cele mai importante reacții ce au loc la această fază sînt următoarele :



Pentru a se asigura cele mai desavantajoase condiții, cu efort maxim de căldură din exterior, se vor lua în considerare reacțiile IV-6, IV-10 și în completare reacția IV-7.

Temperatura gazelor introduse	70°C
Temperatura gazelor evacuate	40°C
Cantitatea de SO ₂ din gaze	246-378 kg/h
Cantitatea de SO ₃ din gaze	55 kg
Cantitatea de NH ₃ absorbită,	136 kg NH ₃ /h
din care:	
- legat de SO ₂	112,6 kg NH ₃
- legat de SO ₃	23,4 kg NH ₃
Căldura de dizolvare a NH ₃ = - 8,35 kcal/mol (conf. Manual	

Ing. Chimist, p. 1503).

$$Q_1 = 7990 \cdot -8,35 = -66,000 \text{ kcal/h}$$

Căldura de reacție (de absorbție) Q₂

Cei 5,9 kmoli SO₂, cu un raport $\frac{\text{SO}_2}{\text{NH}_3} = 0,8$ corespund la

4,4 kmoli ce au participat la reacția IV-8 și 1,5 kmoli la reacția IV-6.

Cei 0,69 kmoli SO_2 au reacționat conform ecuației IV-9,

$$Q_2 = - \left[(4,4 \cdot 22,15 \cdot 1000) + (1,5 \cdot 32,82 \cdot 1000) + (0,69 \cdot 95,86 \cdot 1000) \right] \\ = - (97000 + 49200 + 66800) = - 213.000 \text{ Kcal.}$$

Căldura cedată de gaze :

$$Q_3 = 44.000 \cdot 0,31 (70-40) = 409.200 \text{ Kcal/h}$$

Căldura introdusă în sistem :

$$Q_i = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 66.000 + 213.000 + 409.200 = 688.200 \text{ kcal.}$$

Cantitatea de apă preluată de gazele evacuate :

- Apa antrenată cu gazele evacuate în atmosfera la absorbție 2070 kg/h.

Căldura de vaporizare a apei la temperatura medie :

$$\left(\frac{70 + 40}{20} \right) = 55^\circ C : 560,5 \text{ Kcal/kg (Man.Chimist, p. 989)}$$

$$Q_v = 2070 \cdot 560,5 = 1.160.000 \text{ Kcal/h}$$

Căldura preluată de gaze din soluția de recirculare:

$$Q_a = Q_v - Q_i = 1.160.000 - 688.000 = 472.000 \text{ Kcal/h}$$

Se realizează încălzirea cu abur direct, saturat de 3 ata:
(516,9 + 24,1 = 541,0 Kcal/kg)

Cantitatea teoretică de abur necesar pentru menținerea temperaturii soluției la $40^\circ C$:

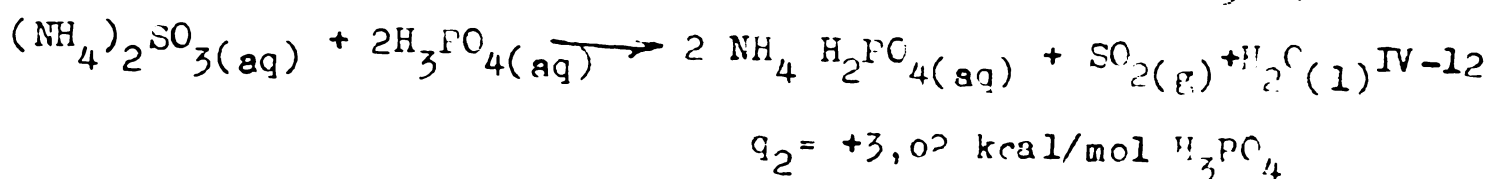
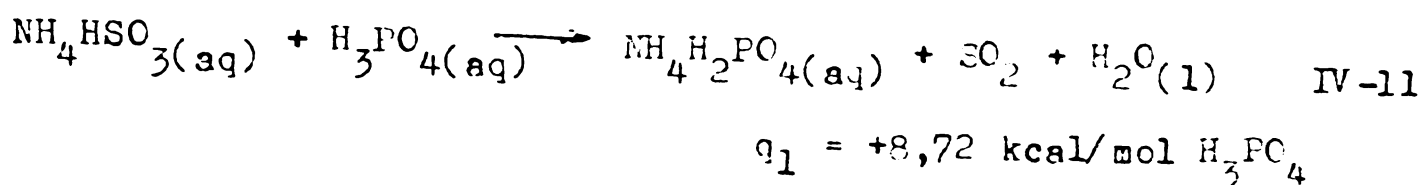
$$\frac{Q_a}{Q_1} = \frac{472.000}{541} = 875 \text{ kg} = 0,9 \text{ t/h}$$

Pentru consumul practic se majorează cu 20%.

Consumul efectiv de abur la absorbție devine 1,1 t/h.

Descompunerea soluției de absorbție

Energia necesară pentru reacția sulfat-bisulfat de amoniu cu H_3PO_4 este:



Conform bilanțului de la faza de absorbție cantitățile ce intră în reacție sînt :

$$4,4 \text{ kmoli/h} - \text{NH}_4\text{HSO}_3(\text{aq})$$

$$1,5 \text{ kmoli/h} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3(\text{aq})$$

ce se găsesc în 1187,55 kg soluție de sulfitei ($d = 1,26 \text{ kg/dm}^3$)

Reacția de descompunere are loc cu 2008 kg/h H_3PO_4 50% P_2O_5

Rezultă 2856,35 soluție acidă de MAP.

Cantitatea kg/h, căldură necesară:

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_R + Q_V$$

Q_1 - Incălzirea soluției de sulfite-bisulfite de amoniu de la 40°C la 95°C .

Calculul căldurii specifice după regula lui Kopp

$$\text{NH}_4\text{HSO}_3 = 99 \text{ kg/mol} \quad N = 6,95 \text{ Kcal/}^\circ\text{C}$$

$$H = 2,3 \quad " \quad "$$

$$S = 5,4 \quad " \quad "$$

$$O = 4,0 \quad " \quad "$$

$$6,95 + (5 \times 2,3) + 5,4 + 3 \times 4,0 = 35,85 \text{ Kcal/mol } ^\circ\text{C}$$

$$\frac{35,85}{99} = 0,362 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

$$\underline{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 = 116 \text{ kg/mol}}$$

$$(2 \times 6,95) + (8 \times 2,3) + 5,4 + (3 \times 4,0) = 49,7 \text{ Kcal/mol } ^\circ\text{C}$$

$$= \frac{49,7}{116} = 0,427 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

$$116$$

Soluția conține în medie :

- 46,8% NH_4HSO_3
- 14,65% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$
- 38,55% apă

$$C_p = \frac{(46,8 \times 0,362) + (14,65 \times 0,427) + (38,55 \times 1)}{100} = 0,6175 \text{ Kcal./kg } ^\circ\text{C}$$

$$Q_1 = G \cdot C_p \cdot \Delta t = 1187,55 \cdot 0,6175 \cdot (95 - 40) = 40,400 \text{ Kcal}$$

Q_2 Incalzirea solutiei de acid fosforic 50% P_2O_5

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = 98 \text{ kg/mol} - P = 5,4 \text{ Kcal/atom gr. } ^\circ\text{C}$$

$$(3 \times 2,3) + 5,4 + (4 \times 4,0) = 28,3 \text{ Kcal/mol } ^\circ\text{C}$$

$$C_p = \frac{28,3}{98} = 0,289 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

Solutia contine 69% H_3PO_4 , 31% H_2O .

$$C_p = \frac{(69 \times 0,289) + (31 \times 1)}{100} = 0,510 \text{ Kcal/kg } ^\circ\text{C}$$

$$Q_2 = G \cdot C_p \cdot \Delta t = 2008 \cdot 0,51 \cdot 55 = 58.500 \text{ Kcal}$$

Q_r - Caldura de reactie.

$$\text{Pentru reactia IV-11 } Q_{r1} = 8720 \cdot 4,4 = 38.500 \text{ Kcal}$$

$$Q_{r2} = 3020 \cdot 1,5 = 4.800 \text{ Kcal}$$

$$Q_1 = + 38.500 + 4800 = + 43.300 \text{ Kcal}$$

Q_v - caldura indepartata cu gazele din reactor.

Cantitatea de caldura antrenata cu vaporii de apa la faza de descompunere : (67,2 kg H_2O /h)

$$\text{Caldura de vaporizare a apei la } 95^\circ\text{C} = 545 \text{ Kcal/kg}$$

$$67,2 \times 545 = 36.600 \text{ Kcal/h}$$

Cantitatea de caldura antrenata cu SO_2 degajat la faza de descompunere (272 kg SO_2 /h) C_p la $95^\circ\text{C} = 0,410 \text{ Kcal/kg}$

$$272 \cdot (95 - 40) \cdot 0,410 = 6100 \text{ Kcal}$$

$$Q_v = 36.600 + 6100 = 42.100 \text{ Kcal}$$

$$Q_T = 40.400 + 58.500 + 43.300 + 42.100 = 184.300 \text{ Kcal/h}$$

4.4. Dimensionarea unei linii tehnologice

(utilajele principale)

4.4.1. Coloana de absorbtie

Aşa cum s-a arătat anterior, datorită avantajelor pe care le prezintă absorbitorul cu duze și în special datorită caracterului intensiv al procesului de absorbtie a gazelor în funcție sim-

REACTOR
TIM
REACTOR

ple a utilajului precum și rezistenței mici în curentul de gaze (cca 70 mm. CA), s-a ales acest aparat.

Dimensionarea duzelor de pulverizare :

$$\text{Temperatura medie a gazelor } \frac{70 + 40}{2} = 55^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Debitul de gaze la } 60^{\circ}\text{C} : 44.000 \frac{273 + 55}{273} = 53.000 \text{ m}^3/\text{h}$$

Viteza optimă prin duze: 22 - 23 m/sec.

Secțiunea totală a duzelor :

$$\frac{53.000}{3.600.22} = 0,67 \text{ m}^2$$

Diametrul minim al duzei = 350 mm

$$\text{Secțiunea minimă a duzei} : 0,35 \frac{\pi}{4} = 0,096 \text{ m}^2$$

$$\text{Numărul de duze necesare } \frac{0,67}{0,096} = 7 \text{ buc.}$$

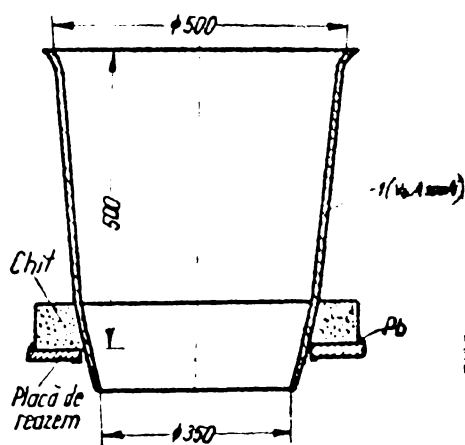


Fig. IV-5. Duză de pulverizare

Dimensionarea camerei de absorbție (coloană)

Debitul de gaze uscate la temperatura medie de 35°C :

Volumul de apă antrenat în gaze : $53.000 \text{ m}^3/\text{h}$

$$\frac{2070}{0,6} = 3500 \text{ m}^3/\text{h}$$

Total volum gaze: $53.000 + 3500 = 56.500 \text{ m}^3/\text{h}$.

Viteza optimă a gazului în camera de absorbție a fost determinată în intervalul 6-8 m/sec.

$$\text{Secțiunea camerei } S = \frac{56.500}{3600.6} = 2,63 \text{ m}^2$$

Diametrul coloanei : $\sqrt{2,63 \frac{4}{3,14}} = 1,66 \text{ m} \approx 1,7 \text{ m}$

V - volumul coloanei se deduce din formula:

$$K = 2,85 \cdot \frac{(C - C')}{V \cdot P} \cdot 10^{-5}$$

$$V = \frac{2,85 \cdot q \cdot (C - C') \cdot 10^{-5}}{K \cdot P} = \frac{2,85 \cdot 44.000 \cdot 1000 \cdot 0,18 \cdot 10^{-5}}{20.000 \cdot 0,00137} = 8,2 \text{ m}^3$$

K - Coeficientul de absorbție lunt în calcul 20.000 kg/m²·h·at

q - debitul de gaze la intrare, 44.000.1000 m³/h

C - Concentrația inițială a gazelor 0,2 - 0,3% SO₂

C' - Concentrația finală a gazelor 0,02 - 0,03% SO₂

P - presiunea parțială medie = $P = \frac{C_m}{100}$

$$C_1, C_2 - \text{concentrația medie } \frac{0,2 + 0,02}{2} = 0,11$$

$$C_m = \frac{C_1 + C_2}{2} = 0,137 \quad \frac{0,3 + 0,03}{2} = 0,165$$

$$P = \frac{0,137}{100} = 0,00137 \text{ at}$$

$$\text{Înălțimea teoretică a coloanei } \frac{V}{S} = \frac{8,2}{2,63} = 3,1 \text{ m.}$$

Se ia în considerare cca 1,4 m înălțime necesară pentru dispersia amestecului gaz-lichid precum și la partea inferioară la intrarea gazelor în vasul separator, unde are loc o dirijare preferențială a curentului de gaz spre gurile de ieșire în separator.

Înălțimea camerei de absorbție, dela plăca de fixare a duzelor de pulverizare : 4,5 m.

$$\text{Raportul } \frac{H}{D} = \frac{4,5}{1,7} = 2,65.$$

Dimensionarea vasului separator dela baza camerei de absorbție (coloană) :

Debitul de gaze la temperatura de ieșire (40°C)

$$44.000 \cdot \frac{273 + 40}{273} = 50.500 \text{ m}^3/\text{h}$$

Volumul de apă antrenat cu gazele 3500 m³/h (2070 kg/h)

Volumul total de gaze ce trec prin vasul separator

$$50.500 + 3500 = 54.000 \text{ m}^3/\text{h.}$$

Viteza admisă în bazinul separator 1-1,5 m/sec.

Viteza de calcul 1,00 m/sec.

Secțiunea de trecere a gazelor $\frac{54.000}{3.600,1,0} = 15 \text{ m}^2$

Înălțimea liberă minimă în bazin :

Diametrul secțiunii de trecere a gazelor prin vasul separator:

$$F = I \cdot \sqrt{v} \cdot D \quad 15 = I \cdot 3,14 \cdot 2,9$$

$$D = 2,9 \text{ m (rezultă constructiv)}$$

$$I = \frac{15}{3,14 \cdot 2,9} = 1,64 \text{ m} \approx 2 \text{ m.}$$

Diametrul vasului se stabilește la 4,2 m pentru a fi gabaritic.

Debitul lichidului de stropire a fost determinat ca fiind în limite optime 3-4 m³/1000 m³ gaz, ceea ce revine la 170 - 230 m³/h - soluție.

Înălțimea stratului de lichid în vas cca.1,5 m (20,7 m³), ceea ce corespunde la debitul de stropire necesar pentru 5-6 minute, asigurându-se astfel posibilitatea unui control permanent a compoziției soluției în procesul de absorbție.

Cantitatea de abur necesar a se injecta în soluția de absorbție pentru a compensa consumul de căldură necesar procesului de absorbție :

Pompa pentru recircularea soluției de absorbție :

Debitul soluției de spălare a fost determinat practic reprezentând 3-4 m³/1000 m³ gaz, ceea ce revine la 170-230 m³/h soluție :

Se adoptă 3 pompe a 100 m³/h din care două în funcțiune și una de rezervă.

$$N_c = \frac{Q_c \cdot H_c \cdot \gamma}{3600 \cdot 100 \cdot \eta} \quad \text{KW}$$
$$Q_c = 100 \text{ m}^3/\text{h} \quad \eta = 0,75$$
$$\gamma = 1,26 \quad N_c = k$$

$$N_e = \frac{100 \cdot 12 \cdot 1,26}{3600 \cdot 100 \cdot 0,6} \quad 7,1 \approx 7,5 \text{ Kw}$$

Reactorul pentru descompuerea soluției de sulfat-bisulfat de amoniu:

Cantitatea de soluție de sulfat-bisulfat de amoniu:

$$942,5 \text{ l/h} \quad (d = 1,26) \text{ sau}$$

$$1187,55 \text{ kg/h}$$

Cantitatea de acid fosforic (50% P_2O_5) ce se aduce la reacție 2008 kg/h (d = 1,56)

Volumul reactanților :

$$942,5 + \frac{2008}{1,56} \approx 2,25 \text{ m}^3/\text{h}$$

Timpul de reacție 90'.

$$\text{Volumul soluției pe oră: } 2,25 \cdot 1,5 \approx 3,4 \text{ m}^3$$

Gradul de umplere a vasului de reacție 20% datorită formării de spumă abundentă.

Volumul util :

Dimensiunile reactorului (17 m^3) $\varphi = 2500 \text{ mm}$; $h = 3500 \text{ mm}$

Dimensionarea suprafeței de transfer (serpentinei) pentru încălzirea amestecului de reacție la 95°C .

Cantitatea de căldură efectiv necesară procesului de descompunere este 184.300 Kcal/h.

La aceasta se adaugă cea 20% pentru pierderi și coeficient de siguranță astfel încât necesarul practic de căldură devine 220.000 Kcal/h.

Coeficientul total de transfer în condițiile posibilității de depuneri este apreciat la 1000 Kcal/ $\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$.

Temperatura aburului	120°C (2 ata)
Temperatura soluției la intrare	40°C
Temperatura de reacție	95°C
Dif. medie de temp. ($120-95^\circ\text{C}$)	25°C

$$F = \frac{220.000}{1000 \cdot 25} = 8,8 \approx 9 \text{ m}^2$$

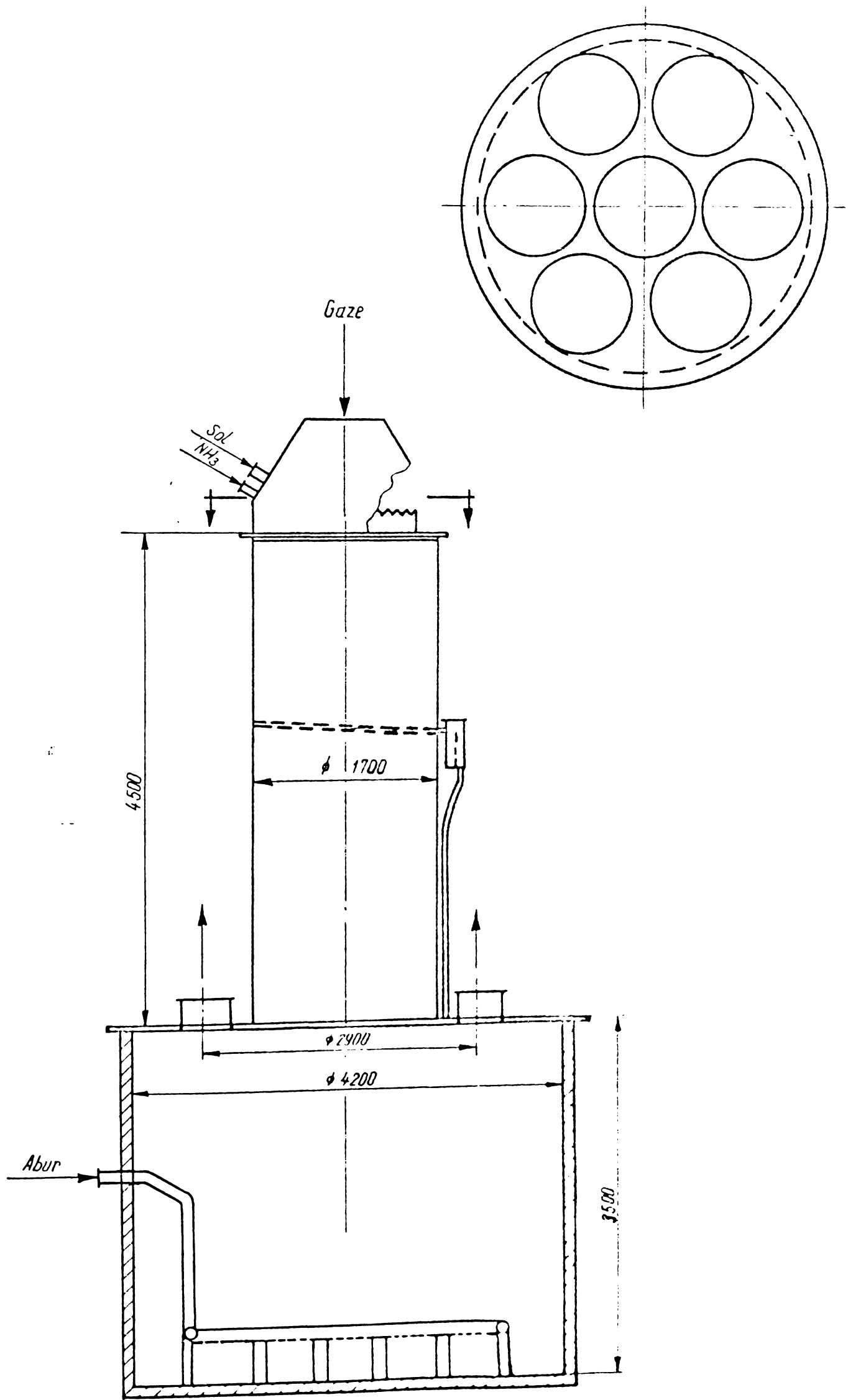


Fig. IV 6 Agregat de absorbtie cu duze pentru 46.000 Nm³/h

Coloana de desorbție :

Secțiunea duzei de pulverizare

Volumul soluției cca $2,25 \text{ m}^3/\text{h}$

Raportul aer: soluție $1000 \text{ m}^3/2,5-4 \text{ m}^3$

Debitul normal de aer : $\frac{1000 \cdot 2,25}{4} = 550 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Temperatura medie a aerului: 40°C

Debit efectiv de aer : $550 \cdot \frac{273 + 40}{273} = 630 \text{ m}^3/\text{h}$

Viteza optimă a gazelor în duză $35 \text{ m}/\text{sec}$.

Secțiunea minimă de trecere :

$$\frac{630}{3.600 \cdot 35} = 0,005 \text{ m}^2$$

Diametrul duzei :

$$\sqrt{0,005 \cdot \frac{4}{\pi}} = \sqrt{0,00675} \approx 0,08 \text{ m}$$

Dimensionarea coloanei :

Viteza optimă în coloana de absorbție a fost determinată a fi $6-8 \text{ m}/\text{sec}$.

Debitul de gaze în coloană este $700,9 \text{ Nm}^3/\text{h}$;

Temperatura soluției 95°C . Se apreciază temperatura amestecului de gaze la baza coloanei de desorbție ca fiind max. 80°C .

Debit efectiv : $700,9 \cdot \frac{273 + 80}{273} = 900 \text{ m}^3/\text{h}$

Secțiunea de trecere $\frac{900}{3600 \cdot 6} = 0,042 \text{ m}^2$

Diametrul coloanei :

$$\sqrt{0,042 \cdot \frac{4}{\pi}} = \sqrt{0,0535} = 0,23 \approx 0,25 \text{ m}$$

Constructiv se stabilește diametrul coloanei $0,5 \text{ m}$ și raportul $\frac{H}{D} = 2,65$, similar cu cel al coloanei de absorbție, ceea ce rezultă pentru $H = 1500 \text{ m}/\text{m}$.

Dimensionarea vasului separator de la baza coloanei de degazare:

Debitul gazelor : $900 \text{ m}^3/\text{h}$.

Viteza admisă în bazinul separator $1-1,5 \text{ m}/\text{sec}$.

Secțiunea de trecere a gazelor :

$$\frac{900}{3.600 \cdot 1} = 0,25 \text{ m}^2$$

Diametrul mediu de trecere a gazelor

$$F = \pi \cdot D \cdot l$$

$$0,25 = 3,14 \cdot D \cdot 0,5$$

$$D = \frac{0,25}{3,14 \cdot 0,5} = 0,16 \text{ m}$$

Constructiv se prevede un vas cu $\varnothing = 1200 \text{ m}$ și înălțimea de 1500 m/m.

4.5. Materiale de construcție utilizate

Instalație de absorbție a gazelor cu SO_2 din punct de vedere al efectelor corosive se poate împărți pe faze sau trasee distincte, ceea ce obligă la utilizarea cu discernământ a celor mai potrivite materiale.

Desigur fazele cele mai importante sub aspectul caracterului corosiv al mediilor cu care se lucrează le constituie cele unde se găsesc soluții de sulfat-bisulfat de amoniu, faza de descompunere, traseele de gaze cu SO_2 umed și circuitele pentru vehicularea și depozitarea H_3PO_4 .

Pentru proces cele mai importante date privind rezistența la corosiune a diverselor medii, asupra cărora experiența câștigată pînă acum este insuficientă, cuprindea mediile de lucru dela fazele principale și anume absorbția și descompunerea. Asupra acestora literatura de specialitate prezintă unele informații, din care o parte au fost prezentate în Cap. III. Acestea au fost verificate și completate cu unele date experimentale determinate de noi, pentru care orientarea a fost îndreptată în sensul verificării comportării unor materiale accesibile mai ușor în țară, sau dintre cele ce se fabrică la noi și se pot obține la prețuri mai scăzute. Rezultatele acestor încercări vor fi prezentate în continuare.

În unele faze tehnologice și mai ales la unele utilaje sau părți de utilaje, la efectul corosiv se adaugă și cel de eroziune, prin a căror însumare efectul de degradare se accentuează. Desigur aportul fiecărui efect este diferit în măsura în care au loc abateri dela condițiile tehnice de funcționare, sau în cazul apariției în mediile de reacție a unor produse de reacție cum ar fi precipitate, cristale, prin a căror prezență efectul de eroziune se accentuează foarte mult.

Din punct de vedere al materialelor de construcție, instalația a fost împărțită în următoarele părți:

- a - Circuitul de transport al gazelor uscate cu $SO_2 + SO_3$ dela turnul de absorbție din instalația de acid sulfuric, la coloana de absorbție amoniacală a gazelor reziduale.
- b - Ansamblul de absorbție amoniacală a gazelor cu SO_2 .
- c - Circuitul de alimentare cu amoniac gaz a instalației.
- d - Circuitul de alimentare cu acid fosforic 50% P_2O_5 .
- e - Ansamblul de descompunere, inclusiv degazarea cu aer a soluției de descompunere.
- f - Circuitul de transport a gazelor concentrate cu SO_2 la instalația de acid sulfuric.

a.- Circuitul de transport al gazelor uscate cu $SO_2 + SO_3$ pînă la coloana de absorbție amoniacală, incluzînd conducte, clapete și ventilatorul de gaze (în prima etapă) au fost prevazute din oțel, ca fiind rezistent.

b.- Ansamblul de absorbție amoniacală a fost rezolvat în mod diferențiat astfel :

- coloane de absorbție: cașul coloanei a fost prevazut din oțel, căptușit cu plumb la interior. Placa de reazem a duzelor, inelul de distribuție a soluției de absorbție și duzele au fost prevazute din V_4A . Conducele de circulație a soluției de absorbție cît și distribuitorul de amoniac în soluția de sulfat-bisulfat s-au prevazut inițial din Pb.

Camera de absorbție a coloanei a fost prevăzută din oțel captușit cu plumb. Vasul separator de la baza coloanei a fost de asemenea protejat cu plumb și captușit cu cărămidă antiacida. De asemenea serpentina de abur a fost prevăzută inițial din țeava de plumb.

Conductele de gaze epuizate de la vasul separator au fost confecționate din plumb iar separatorul de picături din oțel plumbuit.

Pompele de recirculație a soluției de absorbție au fost prevăzute inițial din V₄A și ulterior au fost experimentate și pompe din Pb tare.

Ventilele pe traseul soluțiilor de absorbție au fost prevăzute din Pb și s-au încercat și ventile de OL cauciucat.

c.- Circuitul de alimentare cu NH₃ gaz a fost prevăzut din OL, amoniacul fiind uscat.

d.- Circuitul de alimentare cu acid fosforic 50% a fost realizat din OL cauciucat, soluție verificată în instalațiile de acid fosforic.

e.- Ansamblul de descompunere:

Vasul de reacție s-a prevăzut a fi confecționat din OL captușit cu Pb și protejat cu cărămidă antiacida. Agitatorul de asemenea protejat cu Pb și serpentina confecționată din Pb.

Coloana de degazare (desorbție) s-a prevăzut a se confecționa din OL cauciucat și unele părți interioare: distribuitorul, placa, duz. din V₂A extra.

Separatorul de picături din V₂A extra, pompele de alimentare și circulația soluțiilor din V₄A, iar circuitele de soluții și armăturile din V₂A extra și oțel cauciucat.

f.- Circuitul de transport al gazelor concentrate cu SO₂ la instalația de acid sulfuric a fost realizat din Pb.

Protecțiile exterioare a utilajelor și construcțiilor metalice, s-au prevăzut a se realiza prin vopsiri cu clorcauciuc, ținându-se seama de mediul ambiant foarte corosiv format din SO₂, SO₃, NH₃ în prezența de umiditate.

Determinările pentru rezistența la coroziune a unor materiale au fost reevaluate după prima etapă de funcționare a instalației industriale când s-au constatat coroziuni accentuate în special la pompele de recirculare a soluțiilor de sulfat-bisulfat atât la cele confecționate inițial din V₄A, cât la cele montate ulterior care erau construite din Pb tare. De asemenea defecțiuni frecvente s-au înregistrat la serpentina de încălzire, montată în vasul separator de la coloana de absorbție cât și în vasul de descompunere. Aceste noi încercări de coroziune s-au concentrat asupra fazei de absorbție, respectiv asupra rezistenței la soluțiile de sulfat-bisulfat de amoniu și a celeia de desorbție.

Au fost probate următoarele materiale: V₂A extra, V₄A extra și Uranus B 6, având următoarele compoziții:

Tabel IV-6

% Compoziție	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Mo	Cu
V ₂ A extra	0,05	0,37	1,54	0,03	0,007	11	17,11	0,3	-	-
V ₄ A extra	0,16	0,62	1,2	0,029	0,013	12	16,5	0,54	2,06	
Uranus B 6	< 0,02	-	-	-	-	25	20	-	4,51	0

În soluțiile de sulfat-bisulfat de amoniu având d = 1,27 și pH = 5,5 la temperatura de 30-40°C pierderea de greutate datorită coroziunii a fost următoarea :

Tabel IV-7

Perioada de contact, h	Pierderea, %, în greutate, corespunde la coroziune mm / an					
	V ₂ A extra	V ₄ A extra	Uranus B 6	V ₂ A extra	V ₄ A extra	Uranus B 6
48	-	-	0,0165	0,023	0,032	0,0141
72	0,0167	0,0142	0,0175	-	-	-
120	0,02	0,02	-	-	-	-

La faza de desorbție. Factorul cel mai important care determină caracterul corosiv al soluțiilor îl constituie acidul fosforic. Rezistența diverselor materiale la acidul fosforic în într-un anumit domeniu de concentrații, este determinată în mare măsură de compoziția acestuia și în special de anumite impurități pe care le conține. Pentru oțelurile inoxidabile agresivitatea acidului fosforic este accentuată de conținutul de clor și în mai mică măsură de fluor. Desigur temperaturile mai ridicate adaugă de cele mai multe ori la creșterea efectului corosiv.

Efectul corosiv al clorului, rezultat din fosfații naturali se manifestă diferit asupra oțelurilor inoxidabile, deosebirea acestei comportări putându-se datora oricărei modificări de parametru de lucru: compoziția variată a acidului, prezența impurităților, compoziția chimică a aliajului, starea suprafeței metalului ș.a.

Prezența acidului fluorhidric ca impuritate în acidul fosforic are o importanță capitală, întrucât acidul fluorhidric are o acțiune puternic reducătoare asupra filmului de pasivare al oțelurilor inoxidabile de tip 18/8 (V_2A , V_4A), distrugând acest strat de protecție și permițând atacul de suprafață.

Oțelurile inoxidabile de tip Uranus B6 (cu Cr, Ni, Mo, Cu și carbon scăzut) sînt cele care au dat cele mai bune rezultate, valoarea coroziunii reducîndu-se, în condiții similare cu cele de mai sus, de la 15,05 mm la 0,1 mm.

Ceea ce trebuie remarcat în mod deosebit este faptul că în timp ce acidul fluorhidric produce o coroziune uniformă pe întreaga suprafață a metalului, coroziunea provocată de ionul clor este de tip selectiv (pitting) (o coroziune în puncte la suprafață dar cu canale adînci în structura cristalină a metalului) și foarte insidioasă.

Pentru verificarea rezistenței acestor materiale în mediul

soluțiilor dela faza de desorbție s-au probat într-o soluție de fosfat monoamoniacal cu exces de acid fosforic, cu un raport molar $\frac{H_3PO_4}{NH_3} = 2,5$ la temperatura de 90-95°C, iar rezultatele sînt prezentate în tabelul următor:

Tabel IV-10

Perioada de contact, h	Fierderea în greutate care corespunde la coroziune mm/an					
	V ₂ A extra	V ₄ A extra	Uranus 6	V ₂ A extra	V ₄ A extra	Uranus B 6
48	-	-	0,0299	0,017	0,08	0,0291
72	0,0088	0,09	0,0355	-	-	-
120 ^x	0,0138	0,095	-	-	-	-

S-a constatat acoperirea suprafețelor cu o peliculă albă care nu s-a îndepărtat prin spălare sau frecare cu o cârnă. S-a tras concluzia că oțelul a suferit un proces de fosfatere care îl protejează față de o coroziune mai intensă. Totuși se constată că oțelurile V₂A extra și Uranus B6 rezistă mai bine decît V₄A extra. Ținînd seama de diferența de prețuri dintre V₂A extra și Uranus B6 se recomandă utilizarea primului tip de oțel.

Rezultatele asupra rezistenței la coroziune a materialelor cercetate au condus la concluzia că acestea sînt adecvate pentru construirea diverselor părți ce compun instalația, în raport cu condițiile de lucru, și că neajunsurile ce au apărut în instalația industrială nu pot fi puse decît pe seama calității necorespunzătoare a materialelor care s-au utilizat.

4.6. Analiza critică a modului de soluționare industrială a instalației experimentale

4.6.1. Aspecte tehnologice.

4.6.2. Probleme constructive privind soluțiile ingineresti adoptate

4.6.3. Efectele de coroziune (interioare și exterioare)

- 4.6.4. Transportul H_2CO_3 și soluției acide de fosfați.
- 4.6.5. Ameliorări ale schemei de automatizare.
- 4.6.6. Concluzii utile pentru noi proiecte, având la bază acest proces.
- 4.6.7. Schema tehnologică îmbunătățită a procesului.

4.6.1. Aspecte tehnologice

Față de premizele procesului tehnologic în instalația industrială s-a observat un conținut mult mai mare de SO_2 în gaze, peste 0,2%, datorită funcționării cu randament scăzut a agregatelor de contact. De asemenea conținutul în SO_3 a gazelor era superior celui de proiect, la care se adăuga picături fine de H_2SO_4 antrenate cu gazele dela turnul de absorbție $SO_3 \cdot H_2SO_4$ din gaze deșur de conductă, ventilator și prizele pentru analizorul de gaze, producând corozii și infundări la conductele de preluare probe din gaze.

Cantitatea mare de SO_3 din gaze cât și prezența picăturilor de H_2SO_4 determinau creșterea conținutului de $(NH_4)_2SO_4$ în soluția de absorbție, cu toate consecințele ce deriva din aceasta, atât sub aspectul modificărilor regimului de absorbție cât și al coroziei asupra materialelor de construcție.

Introducerea amoniacului direct în curentul de gaze cu SO_2 deasupra duzelor de absorbție, a provocat formarea aerosolilor de sulfizi care nu au mai putut fi captati și au fost antrenați în atmosferă. Prin injectia amoniacului în inelul de distribuție al soluției de absorbție la partea superioară a coloanei acest neajuns a fost îndepărtat.

Alimentarea cu amoniac dela sursă se efectua cu variații mari de presiune (între 0,5 - 6 at) ceea ce influența negativ asupra conducerii procesului de absorbție. De asemenea oprirea frecventă a alimentării cu NH_3 ducea la aspirarea soluției de absorbție pe conducta de amoniac, ceea ce provoca cristalizări și infundări.

Încalzirea prin serpentină de plumb, în condițiile unei ve-

riații de presiune la abur a dus în repetate rânduri la spargerea ei. Datorită necesității adăugării de apă la absorbție, peste cantitatea de condens rezultată din aburul de încălzire, a făcut posibilă injecția directă de abur în vasul separator al coloanei.

Introducerea apei de completare în masa soluției din vasul separator, obliga la un adăus controlat și permanent al apei pentru a nu se provoca modificări importante a concentrației soluției de absorbție.

Adăusul de amoniac dozat după pH-ul măsurat în vasul separator de la baza coloanei, are o anumită inerție, datorită volumului de lichid în raport cu debitul orar, neajuns ce ar putea fi evitat prin luarea de probe din jetul de lichid pulverizat din duze, înainte de a ajunge în vasul separator de la bază.

S-a reconfirmat faptul că factorul cel mai important în asigurarea unui grad de absorbție maxim îl constituie menținerea pH soluției cât mai aproape de valoarea optimă de 5,8.

S-a verificat de asemenea necesitatea raportului NH_3/SO_2 între 0,38 - 0,45.

Reducerea debitului de stropire cu soluția de absorbție la 1/2, respectiv numai cu $100 \text{ m}^3/\text{h}$, a scăzut randamentul de absorbție numai cu 3% (de la 96% la 93%).

Viteza calculată de trecere a gazelor prin duze de ordinul 20-22 m/sec, s-a dovedit a fi insuficientă și a fost mărită, obținându-se trei duze din cele 7 prevăzute astfel încât viteza gazelor prin duze a fost de cca 38 m/sec. Prin aceasta s-a îmbunătățit pulverizarea soluției iar gradul de absorbție a SO_2 a rămas practic în aceleași limite de 93-95% - în condițiile în care rezistența coloanei de absorbție a crescut la $100 \text{ m}^3/\text{CA}$.

La faza de descompunere a soluțiilor de sulfat-bisulfat s-au putut reproduce condițiile de lucru din instalația pilot. Depresiunea apreciabilă la ieșirea din coloana de desorbție (de-

gazare) era de 120 m/m CA, astfel încât aerul necesar pentru degazarea soluției a fost aspirat direct, ne mai fiind nevoie de injectarea lui. Timpul scurt de contact a soluției în coloana de desorbție și raportul 1/aer redus, face ca soluția după îndepărtarea SO_2 să rămână la $90^{\circ}C$ față de $60^{\circ}C$ cât se prevăzuse, astfel încât va trebui răcită înainte de a fi trimisă la secția de îngrășăminte, spre a evita degradarea cauciucului de protecție de pe conducta de transport.

Proprietățile fizice ale soluției acide de fosfat de amoniu au fost verificate în sensul că la un raport molar H_3PO_4/NH_3 mai mic de 2,2 apar precipitate. Sub 1,9 soluția devine foarte viscoasă, iar la un raport sub 1,6, la rece, soluția cristalizează în bloc.

4.6.2. Probleme constructive privind soluțiile incinerate adoptate

La faza de absorbție, prin rezerva de presiune existentă pe circuitul gazelor din instalația de acid sulfuric, după absorbția de cca 150 m/m CA s-a putut renunța la ventilatorul de gaze cu SO_2 înainte de coloana de absorbție, gazele putând fi introduse prin by-pass. Introducerea NH_3 în circuitul de gaze s-a dovedit necorespunzătoare datorită formării aerosolilor de sulfid-bisulfid, fenomen ce a fost eliminat prin injectia NH_3 în baia de lichid de absorbție din partea superioară a coloanei. Totuși soluția nu este pe deplin satisfăcătoare, datorită variațiilor de presiune în alimentarea cu NH_3 și în cazul necesității dozării unor debite mai mari de NH_3 .

S-a preconizat introducerea printr-un dispozitiv de amestec pe conducta de recirculare a soluției de absorbție a NH_3 necesar.

Suptiunea soluției de absorbție pe conducta de NH_3 în timpul opririlor accidentale a alimentării creiază neajunsuri ce pot fi evitate prin montarea unui ventil de reținere sau a unui vas

tampon pe conductă.

Pentru evitarea spargerilor frecvente a serpentinei de încălzire din vasul separator dela baza coloanei de absorbție, întrucât bilanțul de materiale indică necesitatea introducerii de apă în cantități superioare condensului rezultat, s-a înlocuit încălzirea indirectă cu injecție de abur.

S-a dovedit că vitezele optime de trecere a gazelor prin duzele coloanei de absorbție sînt de cca 35-38 m/sec. astfel că secțiunea lor va putea fi redusă cu 40-45%.

În funcționarea sistemului de absorbție s-a putut constata că reducerea cu 50% a debitului de lichid, deci prin micșorarea la 1/2 a raportului L/G, randamentul de absorbție scade insensibil. Aceasta demonstrează utilitatea vehiculării soluției de absorbție cu 2 pompe în paralel, pentru a permite intervenții pentru reparații și întreținere în mod alternativ, fără dificultăți, la fiecare dintre cele două pompe în parte.

La faza de desorbție, la coloana de degazare, datorită depresiunii existente la punctul de racord a conductei cu SO₂ recuperat de peste 120 m/m C.A. nu mai este necesară introducerea forțată a aerului, ci acesta se aspiră datorită vacuumului existent în sistem.

4.6.3. Efecte de coroziune

În ceea ce privește alegerea materialelor și în special comportarea acestora în condițiile de exploatare în care a lucrat instalația industrială au rezultat unele concluzii.

În ceea ce privește partea superioară a coloanei de absorbție s-a dovedit că trebuie protejată complet cu plumb, protecția ce trebuie continuată și pe o anumită porțiune pe conductă de intrare a gazelor cu SO₂ (1-1,5 m) și care să cuprindă și primul cot

Inițial s-au obținut rezultate contradictorii cu privire la materialul de construcție a pompelor de vehiculare a soluției

de absorbție. S-au experimentat atât pompe de Pb turnat cât și pompe din V₂A extra. Ambele materiale s-au comportat în anumite perioade în mod diferit și în general pe un nivel inferior față de datele experimentale privind rezistența la coroziune a acestor materiale în asemenea medii.

Cauzele acestei comportări se datoresc după concluziile la care am ajuns, pe de o parte, calității necorespunzătoare a materialelor utilizate (Pb turnat cu impurități și V₂A extra din sarje nereușite), iar pe de alta parte prezentei în anumite perioade a unor cantități importante de sulfat și a cristalelor de săruri care au accentuat efectul de eroziune a mediului vehiculat.

Conducta de refuziere a soluției de absorbție la partea superioară a coloanei, confecționată din Pb, s-a fisurat în câteva rînduri datorită trepidățiilor transmise de pompă.

Conducta de distribuție a amoniacului în partea superioară a coloanei confecționată inițial din Pb a prezentat câteva avarii. Am stabilit să fie înlocuită cu o conductă de masă plastică.

Un fenomen puternic de coroziune s-a înregistrat asupra oțelului obișnuit datorită mediului exterior.

Vasele, construcțiile metalice, balustradele și scările metalice, armăturile, conductele de oțel, podurile de cabluri sau protecțiile cablurilor, toate au suferit datorită mediului înconjurător puternic corosiv. În comparație cu efectele corosive, asupra oțelului obișnuit, din instalația de acid sulfuric învecinată, care sînt mai atenuate, am putut determina că accentuarea evidentă a procesului de coroziune din exterior s-a datorit aportului suplimentar adus de prezența gazelor umede de NH₃.

O protecție prin vopsire a oțelului obișnuit fără o pregătire riguroasă a suprafeței, așa cum s-a procedat la instalația de la CIC T. Măgurele, este total ineficientă. De asemenea se poate trage concluzia că utilizarea unor elemente de construcție

sau instalatii din aluminiu vor prezenta o rezistenta la corozie superioara fata de elementele din oel obisnuit.

4.6.4. Transportul acidului fosforic, si a solutiilor acide de fosfat de amoniu

In general transportul acestor fluide trebuie facut luându-se o serie de măsuri de precauție.

Traseele trebuie să fie cât mai scurte, în panta și cu posibilitatea de a fi spălate. Este necesar să se lucreze cu H_3PO_4 clar, decantat, ceea ce evita dificultăți în transport cât și în instalația de captare și valorificare a CO_2 .

Conducta de transport a soluției acide de fosfat de amoniu de asemenea e de dorit să fie cât mai scurta, cu un număr minim de coturi, în panta, și cu posibilități de spălare.

Conducta trebuie să fie însoțită și dacă traseul e lung și are zone din care nu se poate scurge, este bine să fie chiar țeava în țeavă. Dacă pomparea acestei soluții se face intermitent este bine ca după fiecare pompare, să se spele conducta, prin transportul la secția de îngrășăminte a unei anumite cantități de acid fosforic.

4.6.5. Ameliorări ale schemei de control, măsură și automatizare.

Schema aparaturii de măsură, control și automatizare concepută inițial a fost modificată în numeroase puncte, în baza experienței câștigate la punerea în funcțiune a instalației industriale.

Modificările au avut în vedere să suprimă măsurători, sau bucle de reglare, care s-au dovedit a nu fi absolut necesare sau prezentau dificultăți practice în menținerea lor în stare de funcțiune normală și să introducă altele a căror utilitate se impunea în scopul asigurării unei conduceri corecte a procesului.

Astfel, față de schema inițială s-a renunțat la unele puncte de măsură sau bucle de reglare.

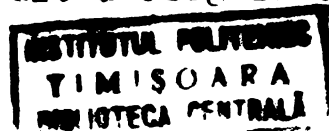
- a. Măsurarea automată a concentrației gazelor cu SO_2 provenite de la instalația de acid sulfuric.
- b. Măsurarea densității soluției de sulfit-bisulfit de amoniu în vasul de nivel constant ce alimentează reactorul de descompunere.
- c. Măsurarea și reglarea automată a nivelului soluției de sulfit-bisulfit în vasul de nivel constant.
- d. Măsurarea debitului de acid fosforic ce este trimis la reactorul de descompunere.
- e. Reglarea automată a temperaturii soluției acide de fosfat de amoniu la ieșirea din reactorul de descompunere.

În schimb, au fost introduse măsurători sau bucle de reglare suplimentare, impuse fie de cerințele procesului, sau de condițiile specifice în care urmează să lucreze instalația, în special cu privire la variațiile parametrilor de alimentare cu materii prime și utilități ai instalației.

- a. Reglarea presiunii amoniacului gaz, pe conducta de alimentare a coloanei de absorbție independente pe fiecare linie în parte, pentru a face posibilă reglarea automată a pH, factor esențial în conducerea eficientă a procesului de absorbție.
- b. Măsurarea soluției de sulfit-bisulfit imediat după ieșirea din duze, în coloana de absorbție și nu în vasul separator.
- c. Măsurarea cantității de acid fosforic vehiculată prin instalația de recuperare SO_2 .
- d. Măsurarea debitului de soluție acidă de fosfat, de amoniu ce se trimite la secția de îngrășăminte complexe.

4.6.6. Concluzii utile pentru noi proiecte având la bază acest proces

Procesul tehnologic elaborat s-a dovedit a asigura un grad superior de captare a SO_2 din gaze sărace.



Procesul cât și aparatura tehnologică adoptate au dovedit o mare flexibilitate putînd să lucreze în condiții bune, chiar la o variație mai importantă a compoziției sursei de gaze, cât și a unîr parametrii funcționali (viteza gazelor, debitul de stropire la absorbție etc.).

Procesul tehnologic relativ simplu și care necesită un volum de echipamente redus, are o economicitate deosebită aplicat pe platforme industriale unde există H_3PO_4 și producție de îngrășăminte pe bază de acid fosforic, putîndu-se integra perfect în fluxul tehnologic de ansamblu.

În amplasarea instalației de recuperare este indicat să se țină seama de faptul că transportul H_3PO_4 și în special a soluției acide de fosfat de amoniu, poate crea neajunsuri, de aceea traseele trebuie să fie cât mai scurte.

Intrucît gazele concentrate cu SO_2 au un anumit conținut de F, în cazul utilizării lor în instalații de acid sulfuric pe bază de sulf, este necesar ca din acestea să se separe cea mai mare parte din fluorul conținut pentru a se reduce conținutul de fluor, sub limita care nu mai este periculoasă pentru mase de contact de vanadiu.

Efectele corosive în instalația de captare și recuperare SO_2 sînt foarte puternice chiar și mediul exterior are un efect corosiv pronunțat asupra oțelului normal. De aceea, pentru a se evita cheltuieli de întreținere costisitoare prin vopsiri periodice și care nu întotdeauna sînt eficiente, datorită unei execuții mai puțin îngrijite, se recomandă ca să se renunțe complet la utilizarea oțelului obișnuit în asemenea instalații și să se folosească exclusiv oțelul inoxidabil, aluminiu și chiar plumbul la partea de absorbție gaze cu SO_2 . De asemenea masele plastice cu proprietăți fizico-chimice corespunzătoare sînt de recomandat.

În noile instalații dotarea cu aparatura de măsură și con-

trol să se facă ținându-se seama de experiența câștigată în prime instalații, la limita strictă a necesităților tehnologice. Întrucât efectul corosiv al mediului acționează și asupra aparatului de măsură și control se va utiliza aparatul în construcție rezistentă, evitându-se oțelul obișnuit chiar și la carcasa, cleme, etc. și piese de Cu, bronz sau Fe. Este de preferat oțelul inoxidabil sau aluminiul.

Întrucât o asemenea instalație are un rol secundar și pentru că protecția mediului reprezintă o preocupare relativ nouă ce se impune nu fără dificultăți, în discipline muncii industriale unde există încă o anumită rezistență, care manifestându-se chiar și numai sub formă de indiferență sau neglijență, are ca rezultat direct o lipsă de preocupare față de instalațiile ce au un asemenea rol, mult mai pronunțată față de instalațiile productive.

Acest aspect de ordin psihologic, este mai general și în toate țările se caută ca efectele lui să fie limitate sau suprimate, prin acțiuni energice stabilite prin legi, care prevăd de regulă sancțiuni.

În afara efectului incontestabil pe care îl are sancțiunea totuși datorită acestei perioade de tranziție în care ne găsim, aceea a consolidării lente a conștiinței celor care prin activitatea lor provoacă poluarea mediului, de a contribui la atenuarea sau suprimarea acestui fenomen, se impune ca funcționarea unor asemenea instalații să fie în atenția expresă a conducătorilor întreprinderilor, fără de care rezultatele scontate pot fi mult diminuate.

Urmare a perioadei experimentale și după o exploatare de durată a instalației, s-au efectuat o serie de modificări în schema tehnologică, precum și în echiparea cu aparatul de măsură și control. Toate aceste concluzii au fost cuprinse în mod sintetic în schema Fig. IV-7.

Acest proces tehnologic în aparență simplu prin numărul foarte redus de faze tehnologice, necesită totuși o conducere corectă. În acest scop am elaborat un model de fișe de exploatare în care trebuie să se înscrie principalii parametri tehnologici, cautându-se să se respecte valorile optime notate în fiecare coloană. În acest mod se va putea asigura o exploatare corectă și se vor obține astfel performanțele demonstrate în perioada experimentală. (Pag 153)

IV.6. Confirmarea rezultatelor pozitive obținute și aprecierile în străinătate asupra procedurii

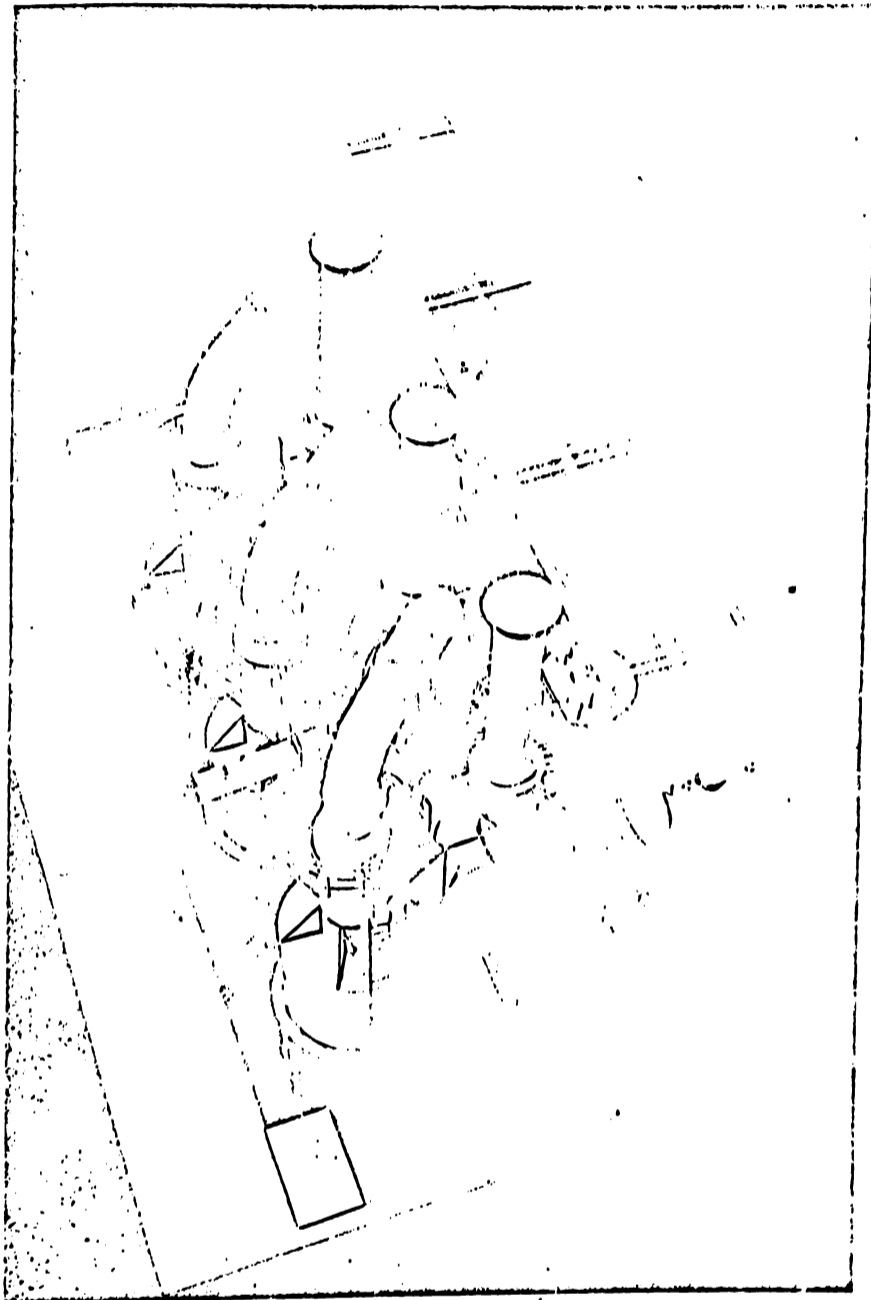
Prin minuta din 15.05.1970 (Anexa III) se confirmă performanțele instalației industriale realizate la CIC-T. ... urele pe baza procedurii originale, pentru care s-a obținut brevetul RSR Nr. 48919 publicat la 28.IX.1967.

În baza rezultatelor obținute se încheie "Procesul verbal de omologare a procedurii" (Anexa IV).

Procedura cunoscută în străinătate suscită interes și este prezentată în publicațiile periodice de specialitate din străinătate.

De asemenea este analizată și prezentată în lucrări de specialitate de valoare, sub denumirea de "Procedura IFRAN" sau "Procedura românească". (Ex. Sulfur Dioxide Removal from Waste Gases de A.V. Slack)

O altă confirmare asupra valorii procedurii este demonstrată prin interesul manifestat de ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) de a obține informații tehnologice asupra procedurii noastre, acesta reprezentând baza acordului ce se negociază între partea română și cea americană, urmând să se încadreze în "Acordul dintre România și USA privind schimburile și cooperarea în domeniile educației, culturale, științific, tehnic și alte domenii, așa cum rezultă dintr-o scrisoare recentă (7 februarie 1973) primită din partea EPA (Anexa VII).



Macheta instalației de captare și valorificare a
 SO_2 din instalația de acid sulfuric de la
CIC Turnu Măgurele

- 105 -

B I B L I O G R A F I E

- 1.- C.D.Nenițescu - "Chimie generală".Ed.Didactică și Pedagogică-București,1972,pag.572, 698-705, 1016.
- 2.- K.M.Malin,N.L.Arkin
G.K. Boreșcov, G.M.
Slinko - "Tehnologia acidului sulfuric".Ed.
Tehnic-1953,pag.379; 382-453;555 și
558.
- 3.- E.Pincovschi - "Tehnologia acidului sulfuric și a
compușilor intermediari".Ed.Tehnică-
București-1967,pag.344-367;387-389.
- 4.- E.Bratu - "Aparate și instalații din industria
chimică".Ed.Tehnică.Vol.II.1961.
- 5.- B.Waaser - "Die Schwefelsäurefabrikation".
Friedr.Vieweg & Sohn. Braunschweig;-
1961.Cap.III,Cap.IV,Cap.VI,Cap.XI și
Cap.XIII.
- 6.- I.Moldovan,C.Chivu,
N.Popovici; - "The Technology of Mineral Fertiliz-
ers". The British Sulphur Corpora-
tion Ltd.London,1969,Cap.IV,pag.82-90
- 7.- K.Winnacker,L.Küchler - "Tehnologia chimică anorganică"vol.II
Ed.Tehnică-București-1962.pag.25-42;
pag.55-56.
- 8.- * * * - "Prognoze privind combaterea poluării
atmosferei",CNST-IDT,1972.
- 9.- * * * - "Le soufre en agriculture" -Societe
du superphosphate - 1963.
- 10.-C.F. Bentley and
M.Nyborg - The sulphur Institute Journal,7,nr.3,
(1971).
- 11.- * * * - Chemical Engineering Progress,64,nr.
11,47(1968).
- 12.- * * * - Sulphur,78, 16 (1968)
- 13.- M.I.Stacey und
J.Moss - Chem. Ind. XXII ; 612 (1970)
- 14.- Crăciun Cornelia și
P.Kolozsvari - Institutul Pedagogic Bănia - Mare,
Buletin științific,seria B,anul 1
(1969).

- 15.- Al. Ionescu, V. Sanda, M.I. Doltu - Muzeul Brukental-Sibiu, Studii și Comunicări, 16 (1971).
- 16.- Liliana Vasiliu - Academia R.S.R. Studii și cercetări de biologie. Seria zoologie. Tomul 23 (1971).
- 17.- Al. Ionescu and Elvira Grou - Revue Roumain de Biologie - serie de Botanique - Tome 16 (1971)
- 18.- " " " - Hessischer Naturschutztag 1970 - Zukunftsorientierte Landespflege-Politik. Vorlag Institut für Naturschutz Darmstadt. (1971).
- 19.- Colectiv - Academia R.P.R. Institutul de Energetică București, Metode și soluții tehnice pentru curățirea gazelor de evacuare la coș din centralele termoelectrice funcționând pe lignitul ce se produce în R.P.R., 1956
- 20.- " " " - "Calitatea mediului înconjurător", Raport anual elaborat în USA, prezentat Congresului în august 1970.
- 21.- B. Almășan - Energetica, 19, 6, 252 (1971)
- 22.- " " " - "Anuarul statistic al R.S.R.", Direcția Centrală de Statistică Buc. 1971, 199.
- 23.- C. Burducea și C. Moțoiu - Energetică, 20, 120, (1972)
- 24.- N. Faller - The Sulphur Institute Journal, 6, 5, (1970).
- 25.- J. Durt - Brennstoff-Warme-Kraft, RFG, 23, nr. 8, (1971).
- 26.- " " " - Sulphur, 98, 36, (1972)
- 27.- " " " - Revista de chimie, 10, 638, (1972)
- 28.- " " " - Philips Air Pollution Monitoring Systems, (1972)
- 29.- " " " - Buletin de informare pentru cadrele de conducere, INID, 2, 152, (1973)
- 30.- K. Winnacker, L. Küchler - "Tehnologia chimică anorganică" Ed. Tehnică, 1962, vol. II, Cap. I.
- 31.- R. Dumon - Chimie et Industrie. Génie Chimique 104, nr. 19, 2451 (1971)
- 32.- " " " - Sulphur. Informations Chimie (International Edition). 1, 9, (1969).

- 33.- " " " - Sulfur oxide removal From Power Plant Stack Gas-Sorption by Limestone or lime dry process. Conceptual Design and Cost Study. Tennessee Valley Authority (1968).
- 34.- O.F.Cortelyou - Chemical Engineering Progress, 65, 69, (1969).
- 35.- R.Remirez - Chemical Engineering, 21, 54 (1968)
- 36.- " " " - Sulphur, 83, 27, (1969)
- 37.- " " " - Hydro-carbon Processing, 112 (1971).
- 38.- " " " - Hydrocarbon Processing, 89, (1971).
- 39.- M.Jiroveanu, St. Popescu - "Captarea și epurarea gazelor, în industria chimică și metalurgia neferoasă" Ed. Tehnică, 1964, Cap. III, p. 168-234.
- 40.- S.Ross - Chemical Engineering, 26, (1972).
- 41.- " " " - Erzmetall, 25, 17 (1952).
- 42.- " " " - Sulfur Oxide Removal From Power Plant Stack Gas Use of Limestone in Wet Scrubbing Process Tennessee Valley Authority, (1969).
- 43.- H.L.Falkenberry
E.R.Harrington,
and V.Slack. - Sulfur oxide Removal From Waste Gases: Lime-Limestone Scrubbing Technology. (70 th. National Meeting American Institute of Chemical Engineers Atlantic City, (Aug. 29 sept. 1 (1971).
- 44.- " " " - SO₂: More questions than answers published de Electrical World Copyright, (1971)
- 45.- H.L.Falkenberry,
R.E.Harrington and
A.V.Slack - Sulfur oxide Removal from Waste Gases: Lime-Limestone Scrubbing Technology Journal of the Air Pollution Control Association (march 1972), vol. 22, nr. 3.
- 46.- J.D.Hatfield and
J.M.Potts - Use of weak Acids to Improve sulfur oxide Absorption by limestone Slurries - "72-nd National Meeting American Institute of Chemical Engineers, St. Louis, Misspuri - May 21-24, (1972)
- 47.- H.W.Elder and
E.L.Plyrer - Use of Limestone Wet Scrubbing for reduction of sulfur oxide emission from power Plants-Facilities and Program for prototype scale testing 162-nd National Meeting American Chemical Society Washington, sept. 12-17 (1971).
- 48.- F.K.Faloke - "Kloines Handbuch des Säureschutzbaues", Cap. 32. Erfahrungen mit Sauereschornsteinen und deren Konstruktive Besonderheiten, 1966

- 49.- A.V.Slaco
- 50.- " " " - Sulfur Dioxide Removal From Waste Gases, Noyes Data Corporation -Park Ridge, New-Jersey, USA, (1971).
- 51.- " " " - Valorificarea SO₂ din gazele reziduale. Centrul de documentare al industriei chimice. Lucrare de sinteză T-8, martie (1971).
- 52.- " " " - Purificarea gazelor reziduale în industria chimică și prelucrarea țițeiului. Lucrare de sinteză (1969) CDICP E/13.
- 53.- " " " - Prevenirea și combaterea poluării atmosferice în Industria chimică. Lucrare de sinteză T-15, aprilie (1970). CDICP.
- 54.- " " " - Sulphur. 83, July, August (1969).
- 55.- " " " - Chemical Engineering 76, nr. 113, 70 (1969). European Chemical News, 15, nr. 375, 39 (1969) CDIPC C.z.u. 661.248; 66. 094.37, iulie (1969)
- 56.- St. Leszczynski - Chemical Engineering News, 48, nr. 52, 54 (1970). Sulphur nr. 90, 46, (1970). Chemie Ingenieur Technik, 42, nr. 21, 1965 (1970); (CDICP-C.Z.U. 66.074.3781)
- 57.- F. Iaswich (Essen) - Chemik, 24, nr. 5., 167 (1971), CDIPC-C.Z.U. 661.21.004. 8 oct. (1971)
- 58.- A.M. Squires - Brennstoff-Wärme Kraft, 17, 238 (1965)
- 59.- I.E. Kuznetsov, S.N. Ganz - Chemical Engineering, 6 (1967)
- 60.- " " " - "Purificarea gazelor industriale cu conținut de bioxid de sulf". Institutul de chimie și tehnologie. F.E. Dzerjinski din Dnepopetrovsk 1966-traducere.
- 61.- " " " - Sulphur 83, .33, (1969).
- 62.- " " " - "Procedul cu topitură de carbonati pentru îndepărtarea SO₂ din gazele arse". Atomic International North American Rockwell-aug. 1971 traducere IDT pentru CNST. Com. 60/1969
- 63.- " " " - Sulphur, 82, 31, (1969).
- 64.- " " " - Sulphur, 85, 32, (1969).
- 65.- B.A. Certkov - " Sulfur Oxide Removal From power Plant Stack Gas Ammonia Scrubbing"-TVA-Alabama - 1970. 16-80.
- 66.- B.A. Certkov - Jurnal Prikladnoi Himii, XXXVI, 11, 2437 (1964)
- 67.- J. Betteheim ș.a. - Himiieskaia Promislenosti, 37, 559, (1960).
- 68.- J. Betteheim ș.a. - Chemicky Prumysl. 10.281, (1960).

- 68.- B.A. Certkov - Himiceskaia Promislenosti, 123(1960)
- 69.- B.A. Certkov
T.I. Pecareva - Jurnal Prikladnoi Himii, 1/1960 L, 143
- 70.- B.A. Certkov - Jurnal Prikladnoi Himii, 12, 2609, (1959).
- 71.- B.A. Certkov - Jurnal Prikladnoi Himii XXXIIV, 6, 77 L, (1960 L).
- 72.- B.A. Certkov ș.a. - Jurnal Prikladnoi Himii, 10, 1496(1957)
- 73.- B.A. Certkov - Jurnal Prikladnoi Himii, 5, 960, (1959)
- 74.- B.A. Certkov - Jurnal Prikladnoi Himii, 1, 78 (1968)
- 75.- B.A. Certkov - Jurnal Prikladnoi Himii, 5, 952(1959)
- 76.- G.M. Newcombe,
J.E. Jordan and
A.V. Slack. - Sulfur oxide removal from waste gases by ammonium bisulfate process-72-nd National Meeting American Institute of Chemical Engineers St. Louis. Missouri, May 21-27, (1972.)
- 77.- P.C. Maurin and
J. Jonakin - Removing Sulphur Oxides from Stacks- Chemical Engineering/Deskbook issue April, 27, (1972).
78. - R. Nagel - Staub Reinhaltung der Luft 29, 4, 133, (1969)
- 79.- I.S. Shah - Chemical Engineering Progress, 67, 51, (1971).
- 80.- F.L. La Qué
H.R. Copson - "Corrosion Resistance of Metals and Alloys",
- 81.- F. Timaru - "Indrumător practic pentru protecția anticorozivă" Ed. Tehnică Buc. 1966.
- 82.- V.P. Baranik - "Scurt îndreptar de coroziune". Ed. Tehnică, București, 1955.
- 83.- A.N. Ternovskaia - Himiceskaia Promislenosti, 7, 35, (501-40- (506).
- 84.- F.G. Margolis,
T.P. Unianiant - "Fabricarea îngărșămintelor complexe". Ed. "Himia", Moscova, 1968.
- 85.- - Clean - Air Route Has Made in Mexico
Lobel - January 23, (1973)-Chemical Engineering, p. 58-59.
- 86.- E. Pincovschi - Studiu comparativ al procedeelor de dedesulfurare a gazelor de la centralele termoelectrice-București, (1972).
- 87.- E. Pincovschi - Considerațiuni tehnico-economice privind desulfurarea gazelor de ardere de la termocentrale.-

- 88.- E.Pincovski - Studiu comparativ al procedeelor de desulfurare a gazelor de la termocentralele cu oxizi alcalino-pământiești, prin procedee umede și uscate.
- 89.- N.Popovici
P.Potop
S.Brînduș
P.Anghel - Le projet d'absorbition de SO_2 des gaz residuaires de la fabrication d' H_2SO_4 (15/741)-XXXVI-e.
Congrès International de Chimie Industrielle, Bruxelles (1966)
- 90.- N.Popovici
P.Potop
S.Brînduș - Revista de chimie 1 p. 40-41(1967)
- 91.- N.Popovici
P.Potop
S.Brînduș
B.Nicolescu - Revista de chimie 22,1 - p.17-21(1971)
- 92.- N.Popovici - Procedeu pentru valorificarea avantajoasă a componentilor reziduali gazoși cu SO_2 și NH_3 dintr-o fabrică de îngrășăminte complexe. Conferința ținută la București la 14.10.1970.-
- -----