

**АБСОРБЦИЯ С ХИМИЧНА РЕАКЦИЯ НА SO<sub>2</sub> ОТ ГАЗОВИ СМЕСИ С АЛКАЛНИ СУСПЕНЗИИ С РАЗЛИЧНА МАСОВА КОНЦЕНТРАЦИЯ**

**Десислава Колева, Адриана Георгиева**

Университет „Проф. д-р Асен Златаров” Бургас, Факултет по Технически науки, Катедра „Химично инженерство”, 8010 Бургас Бул. „Проф. Якимов 1”, България

E-mail: [desikol2002@yahoo.com](mailto:desikol2002@yahoo.com)

**SULFUR DIOXIDE CHEMICAL ABSORPTION WITH ALKALINE SUSPENSION BY DIFFERENT MASS CONCENTRATION**

**Desislava Koleva, Adriana Georgieva**

University „Prof. Dr. Assen Zlatarov”, Bourgas, Faculty of Technical Science, Department of Chemical Engineering, 8010 Bourgas, Bulgaria, 1”Prof. Iakimov” Str

E-mail: [desikol2002@yahoo.com](mailto:desikol2002@yahoo.com)

**ABSTRACT**

In the present work, chemical absorption of sulfur dioxide from gas mixtures (air/SO<sub>2</sub>) with alkaline suspensions was experimentally studied. The waste suspensions from the manufacture of sodium carbonate, filtrate of the suspension, as well as the suspensions by different mass concentrations of solid phase were used by absorbents. The experimental results obtained provide possibilities to calculate the mass transfer coefficients of the gas and liquid phase. The theoretical and experimental enhancement factor was estimated. The experimental enhancement factor was calculated by taking the ratio of the rate in presence of the solid and in the absence of suspended solid particles. The process was analyzed by the chemical and physical absorption rate in used absorbents.

**Key words:** *absorption with chemical reaction, sulfur dioxide, alkaline suspensions, mass transfer coefficients, wet flue gas desulfurization, waste products, enhancement factor*

**ВЪВЕДЕНИЕ**

За решаването на редица технологични и екологични проблеми широко приложение намират процесите абсорбция и хемисорбция. Очистването на димни газове от серен диоксид е процес известен в литературата с наименованието десулфуризация. Той може да бъде реализиран чрез процеси на абсорбция, хемисорбция, адсорбция и каталитично окисление [1]. При абсорбцията (или хемисорбцията) на серният диоксид, като най-ефективни абсорбенти се използват карбонати, хидрооксиди, оксиди на натрия и калция, водни алкални суспензии и суспензии от вар и варовик [1 ÷ 4]. Известно е прилагането на суспензии от калциев и магнезиев хидрооксид, съдържащи финни частици с микро и наноразмери [5, 6]. В тази връзка актуално решение на съществуващите проблеми се явява прилагането на алкални суспензии получени в микроемулсионни условия, компонентите на които са наноразмерни. Контролирането на материалите в наноразмерната скала ( $1.10^{-9}$  m) позволява да бъдат получени такива с нови свойства, да бъдат разработени и внедрени нови незамърсяващи природата технологии, които използват и много малко суровини [7, 8].

Основателен интерес представляват абсорбенти, явяващи се технологичен отпадък от содово производство. В литературата няма данни за използване на такива продукти за улавяне на SO<sub>2</sub> от димни газове чрез процеса абсорбция.

Целта на настоящата работа е да се оцени влиянието на химичната реакция за ускоряване на процеса абсорбция на серен диоксид, посредством скоростта на хемисорбция и на чиста физическа абсорбция. Използвани са експериментални данни за абсорбцията на SO<sub>2</sub> от газови смеси, с абсорбенти - отпадна суспензия от содово производство, филтрат от същата и работни суспензии с различна масова концентрация на твърдата фаза в тях. Изчислени са теоретичния и експерименталния коефициент на ускорение на абсорбцията.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

При проведеното експериментално изследване е използвана газова смес въздух/ SO<sub>2</sub> с концентрация на SO<sub>2</sub> в интервала  $1.41 \div 17.32 \cdot 10^{-2} \text{ mol/Nm}^3$  и три вида абсорбенти: отпадна суспензия от содовото производство, филтрат от нея и работни суспензии с различно количество на твърда фаза в тях. Отпадната алкална суспензия е с масова концентрация от 16 до 19 kg/m<sup>3</sup> и съдържа CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub> с размери на частиците от 50 до 350 μm. Използваните работни суспензии са с масова концентрация на твърдата фаза от 5 до 50 kg/m<sup>3</sup>. Те са водни разтвори с твърда фаза, получена от изсушена до постоянна маса утайка от суспензията (получена след филтруването на същата). Газовата смес постъпва непрекъснато в барботиращ абсорбер с обем  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ . Използваните абсорбенти се въвеждат периодично в реактора, като се разбъркват с магнитна бъркалка (1000 об/min). Концентрацията на серния диоксид в газовата смес се измерва преди и по-време на експеримента с газоанализатор тип “MSI Compact Dräger”. Остатъчните количества от SO<sub>2</sub> допълнително се улавят в съдове и постъпват във вентилационната система. Опитите продължават до момента, когато концентрацията на SO<sub>2</sub> в газовия поток, напускащ реактора се изравни с тази на вход.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Абсорбцията с химична реакция протича в два етапа – дифузия на газа в течността и химично взаимодействие. При използването на алкални суспензии протича и трети етап – разтваряне на твърдата фаза в суспензията. В тези случаи за описание на процеса възниква необходимостта от съвместното разглеждане на уравненията на дифузията и на химична кинетика [9]. Общата скорост на процеса се определя от скоростта на дифузия на компонентите, скоростта на дифузия на активната част на погълтителя и скоростта на химичната реакция. Скоростта на абсорбция на SO<sub>2</sub> в суспензията, при протичане на химична реакция в течна фаза [9] се описва с уравнение (1):

$$R = \beta_L \cdot A^* \cdot E_i \quad (1) \quad \text{където: } R \text{ е скорост на абсорбция на SO}_2, \text{ при протичане на}$$

химична реакция в течната фаза [mol/m<sup>2</sup>.s];  $\beta_L$  е коефициент на масопренасяне в течната фаза [m/s];  $A^*$  е концентрация на разтворения газ (SO<sub>2</sub>) на повърхността на течността, в равновесие със съставът на газа на тази повърхност [mol/m<sup>3</sup>];  $E_i$  е коефициент на ускорение на абсорбцията при протичане на мигновена химична реакция в течната фаза.

Уравнение (1) (Danckwerts 1973) описва скоростта на абсорбция при протичане на мигновена химична реакция в течната фаза между разтворен газ и разтворени реагенти в течната фаза [9]. За нашия случай е избрано това уравнение, тъй като в литературата е

известно, че реакцията между разтвореният серен диоксид (или  $\text{HSO}_3^-$  йоните получени след дисоциацията на H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) и разтвореното твърдо вещество в суспензията (Ca<sup>2+</sup> йоните) е мигновена [10 ÷ 12]. За да се отрази влиянието на химичната реакция, много често се използва коефициента на ускорение на абсорбцията  $E_i$ , който представлява отношение на количеството газ абсорбирано от течността при наличие на химична реакция в нея, към количеството газ абсорбирано от течността без наличие на химична реакция. Той може да бъде изразен и като отношение на коефициента на масопренасяне в течната фаза при протичане на химична реакция в нея, към коефициента на масопренасяне в течната фаза при физическа абсорбция [6].

Скоростта на физическа абсорбция, при която серния диоксид се разтваря в течността, без да влиза в химична реакция се изразява с уравнение (2) [9]:

$$R_\phi = \beta_L^\phi \cdot (A^* - A^0) \quad (2) \quad \text{където: } R_\phi \text{ е скорост на физическа абсорбция на SO}_2$$

[mol/m<sup>2</sup>.s];  $\beta_L^\phi$  е коефициент на масопренасяне при физическа абсорбция;  $A^*$  е

концентрацията на разтворения газ на разделителната повърхност между течността и газа, съответстваща на условието за равновесие на парциалното налягане на газа в газовата фаза  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ ;  $A^0$  е средна концентрация на разтворения газ в масата течност  $[\text{mol}/\text{m}^3]$  [9]

Частните и общи коефициенти на масопренасяне в газовата и течна фази, за взаимодействието на  $\text{SO}_2$  с филтрат, с отпадна суспензия и с работни суспензии са изчислени по критериални зависимости валидни за барботажни апарати с механично разбъркване на течната фаза [13].

**Таблица 1.** Сравнение на частни коефициенти на масопренасяне в течната фаза.

Съдържание на твърда фаза, $\text{kg}/\text{m}^3$	$\beta_L \cdot 10^4$ [m/s] Sada (1984)	$\beta_L \cdot 10^4$ [m/s] Получен от нас
1	0.33	-
5	0.34	2.61
10	0.38	2.62
15	0.45	-
20	0.48	2.62
25	0.38	-
30	0.35	2.63
35	0.38	-
40	0.24	-
50	-	2.62
филтрат	-	2.61
отпадна суспензия	-	2.65

В Таблица 1 са поместени данни за частните коефициенти на масопренасяне в течната фаза получени от Sada (1984) за системата  $\text{SO}_2$  – водна суспензия от  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с различно съдържание на твърди частици и тези получени от нас. Експериментите Sada (1984) провежда в барботажен абсорбер с механично разбъркване на течността подобен на използвания от нас [11]. От Таблица 1 се вижда, че изчислените от нас частни коефициенти на масопренасяне в течната фаза са по-големи по стойност от тези на Sada (1984), но са от един и същ порядък. Разликата може да се дължи на скоростта на разтваряне на частиците в суспензията и на факта, че Sada (1984) използват частици с по-малки размери. Използването на наноразмерни частици би могло да намали още по-силно разликата в коефициентите на масопренасяне и да интензифицира абсорбционния процес.

При вече известни коефициентите на масопренасяне е възможно да се изчисли

скоростта на абсорбция на  $\text{SO}_2$  в суспензията, при протичане на мигновена химична реакция в течната фаза и да се установи влиянието на химичната реакция върху тази скорост.

В Таблица 2 са отразени скоростта на физическа абсорбция на  $\text{SO}_2$  и скоростта на абсорбция на  $\text{SO}_2$ , при протичане на мигновена химична реакция в течната фаза при работа с филтрат, с отпадна суспензия и с работни суспензии с различно съдържание на твърда фаза. Тези две скорости са изчислени и с обемният коефициент на масопренасяне, като с

$a = \frac{6\varphi}{d_{\text{мехура}}} [\text{m}^2/\text{m}^3]$  е означена повърхност на контакт между газа и течността отнесена за

единица работен обем от системата, изчислена за барботажен тип апарат [13 ÷ 15].

Изчислен е теоретичният коефициент на ускорение на абсорбцията  $E_i$  от уравнение (3) и експерименталният коефициент на ускорение на абсорбцията  $E$ , който представлява отношение на изчислената от експериментални данни средна скорост за суспензията към същата за филтрата [9, 16].

$$E_i = 1 + \frac{D_B \cdot B^0}{D_A \cdot A^*} \quad (3) \quad \text{където: } D_A \text{ и } D_B \text{ са коефициенти на дифузия на } \text{SO}_2 \text{ и } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ във}$$

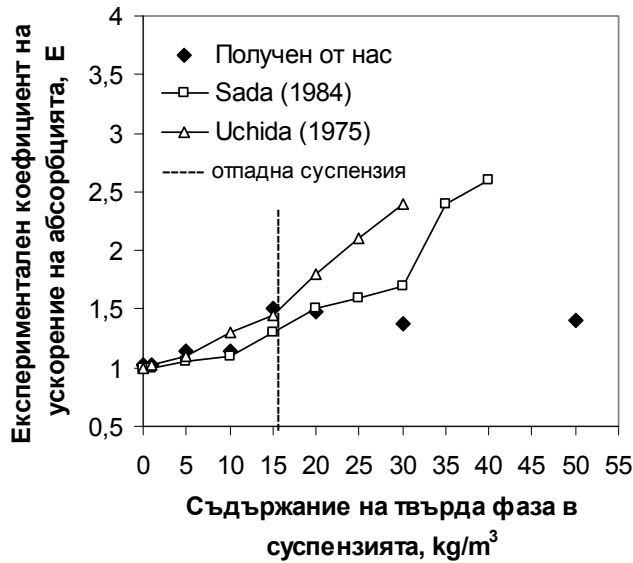
вода,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $B^0$  е концентрация на реагента В (филтрат или суспензия) в основната маса

течност,  $\text{mol/m}^3$ ;  $A^* = 1/He$ ,  $\text{mol/m}^3$ , He - изчислени стойности на коефициента (константа) на Хенри,  $\text{atm.l/mol}$  [9]

**Таблица 2.** Стойности на теоретичния и експерименталния коефициент на ускорение на абсорбцията за взаимодействието на  $\text{SO}_2$  с филтрат, с отпадна суспензия и с работни суспензии с различно съдържание на твърда фаза.

Съдържание на твърда фаза, $\text{kg/m}^3$	He, $\text{atm.l/mol}$	$A^*$ , $\text{mol/l}$	$R_\phi = \beta_L^{\phi} (A^* - A^0)$ $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$	$R = \beta_L \cdot A^* \cdot E_i$ $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$	$R_\phi \cdot a$ $\cdot 10^{-2}$ $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$	$R \cdot a$ $\cdot 10^{-2}$ $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$	$E_i$	$E$
филтрат	0.96	1.05	0.16	0.45	1.12	3.15	1.65	1.03
отпадна суспензия	0.74	1.35	0.22	0.69	1.67	5.24	1.78	1.51
5	0.62	1.61	0.24	0.44	1.75	3.20	1.05	1.14
10	0.63	1.59	0.24	0.46	1.75	3.35	1.11	1.14
20	0.65	1.55	0.23	0.49	1.68	3.58	1.21	1.48
30	0.66	1.51	0.23	0.52	1.72	3.89	1.32	1.38
50	0.70	1.43	0.21	0.57	1.54	4.19	1.53	1.40

Вижда се, че скоростта на физическа абсорбция на  $\text{SO}_2$  има по-малка стойност от скоростта на абсорбция на  $\text{SO}_2$ , при протичане на мигновена химична реакция във филтрата, в отпадната суспензия и в работните суспензии с различно съдържание на твърда фаза. Най-висока скорост на хемисорбция се наблюдава при отпадната суспензия, като увеличаването на съдържанието на твърдата фаза в работните суспензии води до повишаването на същата. Протичането на химична реакция във филтрата, в отпадната суспензия и в работните суспензии с различно съдържание на твърда фаза, води до повишаване скоростта на абсорбция на  $\text{SO}_2$  в сравнение с тази при физическа абсорбция. Този факт се констатира и от стойностите на теоретичния и експерименталния коефициент на ускорение на абсорбцията. Най-висока стойност на теоретичния и експерименталния коефициент на ускорение на абсорбцията се наблюдава при отпадната суспензия. Това говори за технологическа и икономическа целесъобразност от приложението на същата при хемисорбция или мокър процес на десулфуризация. Това косвено се потвърждава и от високите стойности на частните коефициенти на масопренасяне в течна фаза и тези получени от Sada (1984), чийто изследвания са проведени само с воден разтвор от  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Фиг. 1.** Зависимост на експерименталният коефициент на ускорение на абсорбцията от съдържанието на твърда фаза в суспензията.

Отклонението от стойностите на експерименталният коефициент на ускорение на абсорбцията при работните суспензии, съдържащи повече от  $20 \text{ kg/m}^3$  твърда фаза от тези получени от Sada (1984) и Uchida (1975) може да се обясни с протичането на процеси, предхождани същинското химично взаимодействие, както и мо-малкият размер на частиците. Количеството на разтворени твърди частици в суспензията са в пряка връзка с консумацията им от страна на формираните  $\text{HSO}_3^-$ , които след определен момент вероятно са в недостиг.

## ИЗВОДИ

1. Изчислените стойности на коефициентите на масопренасяне в течната фаза са по-големи от тези приведени в литературата, като порядъкът им е един и същ ( $\beta_L \cdot 10^4 \text{ m/s}$ ), което може да се обясни със скоростта на разтваряне.

2. Оценено е влиянието на химичната реакция за ускоряване на процеса абсорбция на  $\text{SO}_2$  при използване на филтрат, на отпадна суспензия, на работни суспензии с различно съдържание на твърда фаза, посредством скоростта на хемисорбция ( $R$ ) и тази на чиста физическа абсорбция ( $R_\phi$ ). Протичането на химична реакция във филтрата, в отпадната суспензия и в работните суспензии с различно съдържание на твърда фаза, води до повишаване скоростта на абсорбция на  $\text{SO}_2$  в сравнение с тази при физическа абсорбция.

3. Най-висока стойност на теоретичния ( $E_i$ ) и експерименталния ( $E$ ) коефициент на ускорение на абсорбцията се наблюдава при работа с отпадна суспензия. Полученият от нас експериментален коефициент на ускорение на абсорбцията при работа с филтрат, с отпадна суспензия и с работни суспензии със съдържание на твърда фаза до  $20 \text{ kg/m}^3$  съвпада с този посочен в литературата.

**Авторите изказват благодарност на Фонд „Научни Изследвания“ към Министерството на образованието и науката за оказаната финансова подкрепа при реализирането на настоящата разработка.**

## ЛИТЕРАТУРА

1. Karatepe, N., 2000. A comparison of flue gas desulfurization processes, *Energy Sources*, 22, 3, 197-207
2. Bravo, R. V., R. F. Camacho, V. M. Moya, L. A. I. Garcia, 2002. Desulphurization of SO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures by limestone slurries, *Chemical Engineering Science*, 57, 11, 2047-2058
3. Berman, Y., A. Tanklevsky, Y. Oren, A. Tamir, 2000. Modeling and experimental studies of SO<sub>2</sub> absorption in coaxial cylinders with impinging streams: Part I, *Chemical Engineering Science*, 55, 1009-1021
4. Berman Y., A. Tanklevsky, Y. Oren, A. Tamir, 2000. "Modeling and experimental studies of SO<sub>2</sub> absorption in coaxial cylinders with impinging streams: Part II", *Chemical Engineering Science*, 55, 1023 – 1028
5. Dagaonkar, M. V., A. A. C. M. Beenackers, V. G. Pangarkar, 2001. Absorption of sulfur dioxide into aqueous reactive slurries of calcium and magnesium hydroxide in a stirred cell, *Chemical Engineering Science*, 56, 1095-1101
6. Dagaonkar, M. V., A. A. C. M. Beenackers, V. G. Pangarkar, 2001. Enhancement of gas liquid mass transfer by small reactive particles at realistically high mass transfer coefficients: absorption of sulfur dioxide into aqueous slurries of Ca(OH)<sub>2</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> particles, *Chemical Engineering Journal*, 81, 203 – 212
7. Georgieva A., Chr. Karagiozov, J. Ulrich, B. Bogdanov, Y. Denev, 2010. Nano-sized BaCO<sub>3</sub> particles – a study the effects of the physico -chemical conditions on the synthesis in a water in oil microemulsion systems, *Asian Chemistry Letters*, in press
8. Slavova A., Chr. Karagiozov, J. Ulrich, B. Bogdanov, 2009. Synthesis of nano-sized nickel particles in reverse microemulsion system, and their use for preparation of partially nano-structured catalyst systems, *International Review of Chemical Engineering*, 1, 4, 324 – 328
9. Данквертс П. В., 1973. Газо - жидкостные реакции, Москва, Химия, 30
10. Sada E., H. Kumazawa, M. A. Buut, T. Sumi, 1977. Removal of dilute sulfur dioxide by aqueous slurries of magnesium hydroxide particles", *Chemical Engineering Science*, 32, 972-974
11. Sada E., H. Kumazawa, C. H. Lee, 1984. "Chemical absorption into concentrated slurry, Absorptions of carbon dioxide and sulfur dioxide into aqueous concentrated slurries of calcium hydroxide", *Chemical Engineering Science*, 39, 1, 117-120
12. Sada E., H. Kumazawa, H. Nishimura, 1983. "Absorption of sulfur dioxide into aqueous double slurries containing limestone and magnesium hydroxide", *AIChE Journal*, 29, 1, 60-65
13. Колева Д., Хр. Карагъзов, 2010. Изследване и влияние на кинетичните характеристики на процеса абсорбция на SO<sub>2</sub> с алкални суспензии, Двдесета юбилейна международна научна конференция 3-4 юни "Стара Загора 2010", Технически науки, Том VII, 31 – 37
14. Соколов В. X., И. В. Доманский, 1976. Газожидкостные реакторы, Ленинград, 17
15. Levenspiel O., 1979. *The Chemical Reactor Omnibook*, Corvallis, 30
16. Dagaonkar M. V., 2001. Dissertation, University of Groningen, Netherlands
17. Uchida S., K. Koide, M. Shindo, 1975. Gas absorption with fast reaction into a slurry containing fine particles", *Chemical Engineering Science*, 30, 644-650