

DEZAKTYWACJA ROZTWORÓW ABSORPCYJNYCH CHELATOWEJ METODY WSPÓLNEGO USUWANIA SO_2 I NO_x

TOMASZ RACHWAŁ¹, TOMASZ T. SUCHECKI²

¹Institut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk,
Zakład Ochrony Powietrza, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

²Politechnika Śląska, Wydział Organizacji i Zarządzania, ul. Roosevelta 26–28, 41-800 Zabrze

Keywords: NO , O_2 , absorption, Fe^{II} edta, Fe^{III} edta, deactivation.

DEACTIVATION OF ABSORPTION SOLUTIONS OF THE CHELATE METHOD FOR COMBINED CONTROL OF SO_2 AND NO_x

Aqueous solutions of sulfite and Fe^{II} edta, where edta stands for anion of ethylenediaminetetraacetic acid, can be employed for removal of nitrogen oxide from flue gases. Oxygen and nitrogen oxide, present in industrial flue gases, oxidize ferrous ion to ferric one in the absorption solution. Furthermore, absorption solutions are deactivated because Fe^{III} edta chelate doesn't bind nitrogen oxide.

There are presented experimental results, which were designed for determination of quantity influences of mentioned above gases, oxygen and nitrogen oxide, on kinetics of nitrogen oxide absorption. The influence of gas phase oxygen concentration was investigated under the constant values of other parameters: (1) $[\text{NO}]_{\text{in}}$, (2) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}]_0$, (3) $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0$, (4) solution pH_0 and (5) temperature. The range of all parameters investigated, excluded temperature, were similar to typical ones of wet flue gas desulfurization processes after combustion of hard coal.

Streszczenie

Do usuwania tlenu azotu ze spalinowych gazów odlotowych można wykorzystać wodne roztwory siarczynów i Fe^{II} edta, gdzie edta jest anionem kwasu etylenodiaminotetraoctowego. Tlen i tlenek azotu obecne w rzeczywistych gazach odlotowych powodują utlenianie jonów Fe^{2+} do Fe^{3+} w roztworze absorpcyjnym i tym samym dezaktywację roztworu absorpcyjnego. Kompleks Fe^{III} edta nie posiada zdolności przyłączania NO .

Przedstawiono wyniki pomiarów laboratoryjnych mających na celu określenie wpływu wymienionych wyżej czynników dezaktywujących, tlenu i tlenu azotu na szybkość procesu absorpcji tlenu azotu. Badano wpływ wlotowego stężenia tlenu $[\text{O}_2]_{\text{in}}$ przy stałych parametrach procesu: (1) $[\text{NO}]_{\text{in}}$, (2) $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}]_0$, (3) $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0$, (4) pH_0 roztworu oraz (5) temperatury. Wszystkie parametry eksperymentów, za wyjątkiem temperatury, zostały tak dobrane, aby odpowiadały typowym warunkom panującym podczas mokrych procesów odsiarczania spalin ze spalania węgla kamiennego.

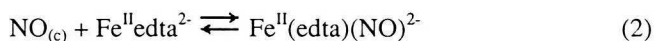
WPROWADZENIE

W typowych gazach odlotowych powstających po spalaniu węgla kamiennego, stężenie NO w spalinach jest rzędu kilkuset ppm, stężenie NO_2 – około 5% ilości NO ,

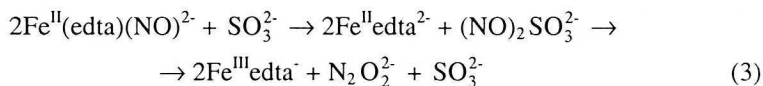
stężenie SO_2 – kilku tysięcy ppm, natomiast stężenie O_2 – około 10% objętościowych. Znanych jest szereg procesów technologicznych, które usuwają tlenki siarki i azotu ze spalin [11–13].

Metoda chelatowa umożliwia jednoczesną absorpcję tlenku azotu i dwutlenku siarki w wodnych roztworach siarczynów i $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$, gdzie L jest anionem kwasu etylenodiaminotetraoctowego (edta) lub nitylotriooctowego (nta). Uważa się, iż jest to metoda rozwojowa i może zapewnić spełnienie coraz to ostrzejszych krajowych norm ochrony powietrza [9]. W czasie oczyszczania gazów odlotowych następuje jednak dezaktywacja roztworu absorpcyjnego wywołana obecnością tlenku azotu i tlenu w gazach. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$ utlenia się do nieaktywnej postaci $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}$.

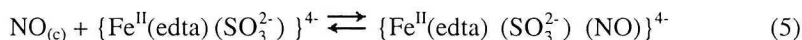
Pochłanianie tlenku azotu w wodnych roztworach $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ jest procesem absorpcji z towarzyszącymi reakcjami chemicznymi. Tlenek azotu obecny w fazie gazowej wnika do fazy ciekłej i reaguje z roztworem kompleksu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$:



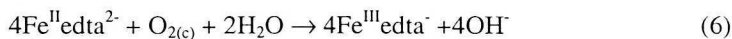
W kolejnych etapach przemian chemicznych zachodzących w fazie ciekłej, następuje oderwanie od kompleksu $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{NO})$ cząstki NO dzięki reakcji z jonami siarczynowymi:



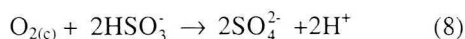
Jednym z produktów reakcji (3) jest kompleks $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$. Twierdzi się, iż reakcje opisane równaniami (3) i (4) przebiegają jedynie dla $\text{pH} \geq 8$ [5]. Kompleks $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ reaguje bezpośrednio z jonami siarczynowymi tworząc $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{SO}_3^{2-})\}^{4-}$ [5, 8]. Związek ten posiada również zdolność przyłączania tlenku azotu:



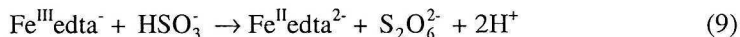
Tlen i dwutlenek azotu obecne w spalinach wnikają także do roztworu absorpcyjnego i powodują utlenienie kompleksu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ [4, 5]:



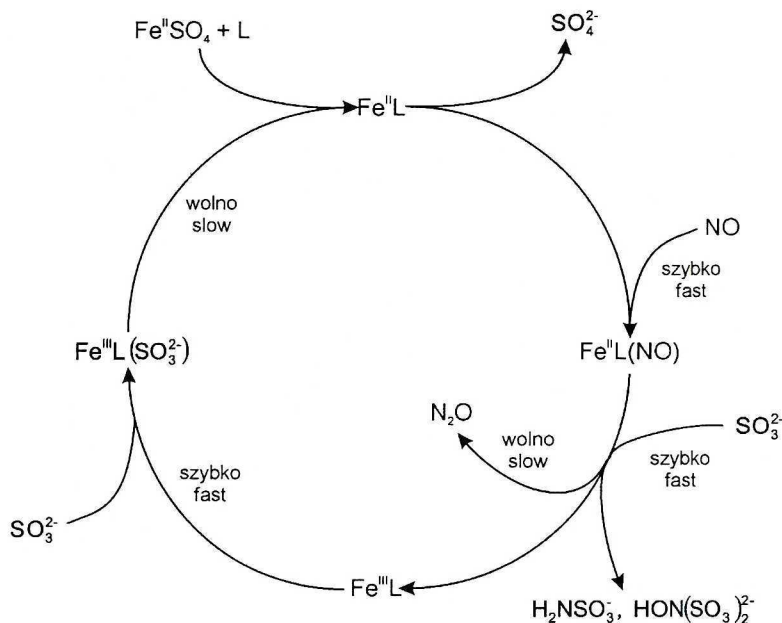
Nadmiar tlenu w układach rzeczywistych jest na tyle duży, iż może utleniać kwaśne jony siarczynowe obecne w roztworze [7]:



Dodatkowo w roztworze absorpcyjnym zachodzi proces redukcji $\text{Fe}^{\text{III}}\text{edta}$ kwaśnymi jonami siarczynowymi [8, 10]:



Zatem w roztworze absorpcyjnym (NO , NO_2 , O_2) – H_2O – $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ – Na_2SO_3 obserwuje się cykl przemian jonów żelaza tzw. cykl Boedekera, pokazany na rysunku 1 [1].



Rys. 1. Cykl Boedekera
Boedeker cycle

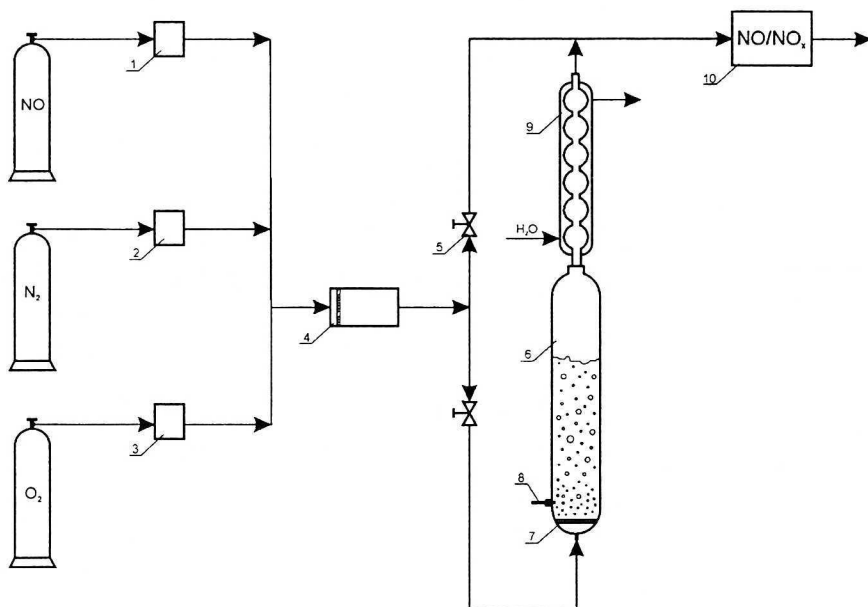
Z przeglądu literatury znajdującej się w pracy [9] wynika brak jednoznacznych danych doświadczalnych przedstawiających wpływ NO i O_2 na szybkość dezaktywacji roztworów absorpcyjnych podczas absorpcji NO w roztworach $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ i siarczynów. Z tego względu, celem pracy było określenie wpływu stężenia tlenu w fazie gazowej na szybkość procesu absorpcji tlenku azotu w roztworze absorpcyjnym, w porównywalnych warunkach układu reakcyjnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badano zmianę stężenia jonów Fe^{2+} oraz sprawności absorpcji NO podczas absorpcji NO w 0,01 M roztworze $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ i 0,1 M Na_2SO_3 dla następujących zmiennych: stężenie O_2 w gazie wlotowym do absorbera – 0, 5, 9 i 15%, w temperaturze 20°C , przy stężeniu NO w gazie wlotowym – 500 ppm i dla $\text{pH}_0 \approx 7$. Wykonano także pomiar szybkości utleniania $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ tlenem (9% obj.) przy braku obecności NO w fazie gazowej.

Głównym elementem aparatury badawczej był szklany, cylindryczny absorber barbotażowy o pojemności około 200 cm^3 . Nad absorberem umieszczono chłodnicę zwrotną, która zapewniała niezmienną objętość cieczy. Gaz modelowy doprowadzany do absorbera powstawał ze zmieszania azotu, tlenu i tlenku azotu, których przepływ regulowano masowymi regulatorami przepływu firmy Beta-Erg oraz Brooks.

Stężenie tlenu azotu za absorberem oznaczano analizatorem NO/NO_x firmy Beckman, model 951 A. Wartość pH roztworu absorpcyjnego mierzono pH-metrem Metrohm, model 691, przy użyciu elektrody Metrohm 6.0218.010. Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Aparatura badawcza

1,2,3 – masowe regulatory przepływu, 4 – mieszalnik gazów, 5 – zawór by-passu,
6 – absorber, 7 – spiek szklany, 8 – elektroda pH-metru z czujnikiem temperatury,
9 – chłodnica zwrotna, 10 – analizator NO/NO_x

Experimental set-up

1,2,3 – mass flow controllers, 4 – gas mixer, 5 – by-pass valve, 6 – absorber, 7 – sintered glass,
8 – pH electrode with temperature sensor, 9 – reflux condenser, 10 – NO/NO_x analyzer

Bezpośrednio przed każdym pomiarem przez około 10 min. układ przedmuchiwano azotem. Utrzymując przepływ azotu, wprowadzano do reaktora roztwór absorpcyjny, którego pH ustalano niewielką ilością 50% roztworu kwasu siarkowego. Następnie zamykano zawór przed reaktorem i kierowano strumień azotu przez by-pass reaktora. Rozpoczynano w tym czasie dozowanie do strumienia gazu nośnego tlenku azotu i/lub tlenu i oczekiwano na ustalenie się stężeń fazy gazowej zgodnie z założonymi i obliczonymi nastawami regulatorów przepływu. Absorpcję tlenu azotu prowadzono w sposób ciągły w odniesieniu do przepływu fazy gazowej i okresowy – do fazy ciekłej. Całkowite natężenie przepływu fazy gazowej wynosiło $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Podczas każdego pomiaru rejestrowano on-line następujące wielkości:

1. stężenie tlenu azotu na wylocie z absorbera,
2. wartość pH roztworu absorpcyjnego,
3. temperaturę roztworu absorpcyjnego.

Pobierano próbki cieczy reakcyjnej, w których oznaczano stężenie Fe^{2+} według własnej zmodyfikowanej metody o-fenantrolinowej [2], używając spektrofotometru UV-VIS firmy Perkin-Elmer, model Lambda 20.

W badaniach stosowano następujące gazy:

- azot – czystość 99,99% (MG Chorzów),
- tlenek azotu – 99,5% (Messer Griesheim, Niemcy),
- tlen – 99,5%, (MG Chorzów).

Do przygotowywania roztworów absorpcyjnych używano:

- siarczanu żelazowo-amonowego $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$,
- dwusodowej soli edta $\text{Na}_2(\text{edta})$,
- siarczynu sodowego Na_2SO_3 .

Odczynniki te (POCH, Gliwice) posiadały stopień czystości cz.d.a.

WYNIKI I WNIOSKI

Na podstawie wyników badań, na rysunkach 3–5 przedstawiono następujące zależności: zmianę stężenia jonów Fe^{2+} podczas absorpcji NO, zmianę stopnia sprawności absorpcji NO oraz zmianę wartości pH roztworu absorpcyjnego podczas absorpcji NO. Stopień absorpcji NO, η , obliczano wg wzoru:

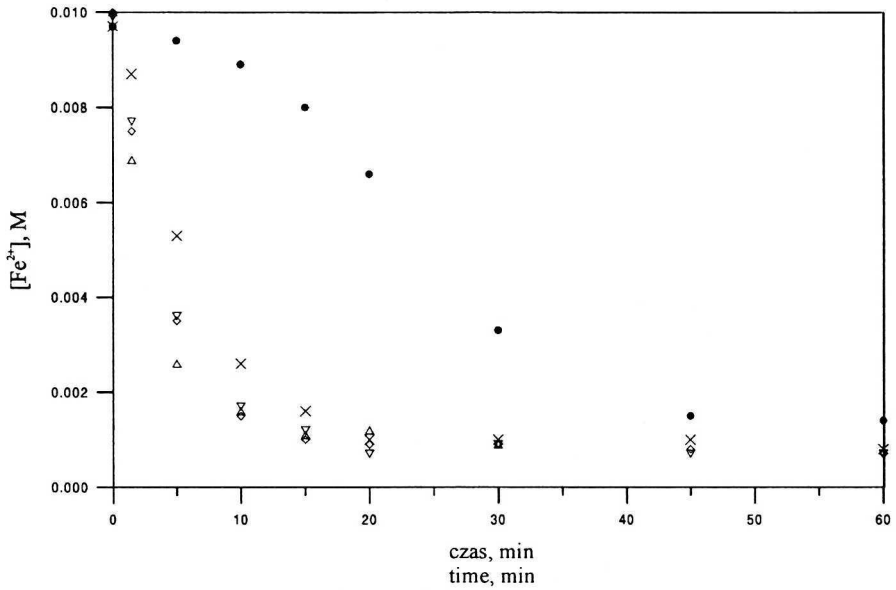
$$\eta = \frac{[\text{NO}]_{\text{in}} - [\text{NO}]}{[\text{NO}]_{\text{in}}}$$

gdzie: $[\text{NO}]$ jest chwilową wartością stężenia NO.

Obecność tlenu w fazie gazowej wpływa decydująco na spadek stężenia jonów Fe^{2+} . Przebieg zmian stężenia jonów Fe^{2+} (Rys. 3) dla wszystkich pomiarów z tlenem jest praktycznie taki sam, niezależnie od obecności NO w gazie. Podczas absorpcji NO bez udziału tlenu, spadek stężenia jonów żelaza (II) jest znacznie wolniejszy w porównaniu z absorpcją w obecności tlenu. Stężenie jonów żelaza gwałtownie obniża się w pierwszych 10 minutach prowadzenia procesu absorpcji. Na podstawie tych obserwacji można wnioskować, że szybkość reakcji (6) jest większa od szybkości reakcji (3). O szybkości utleniania kompleksu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{edta}$ decyduje tlen zawarty w gazach odlotowych.

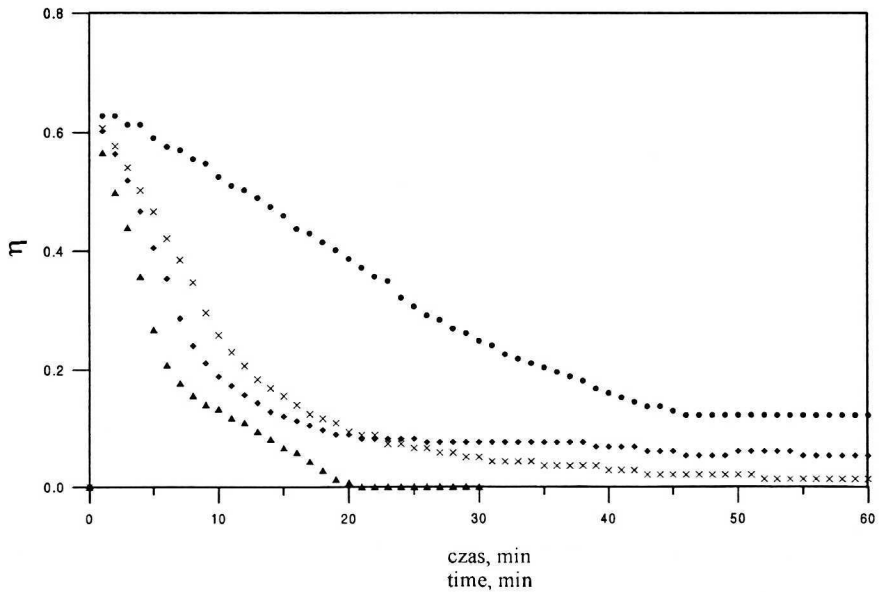
Analizując punkty przedstawione na rysunku 4 można zauważyć, że zawartość tlenu w gazie reakcyjnym istotnie pogarsza stopień absorpcji NO. Spowodowane jest to spadkiem stężenia jonów Fe^{2+} . Dla absorpcji NO przy braku tlenu, następuje ustalenie stopnia absorpcji na poziomie około 0,15 oraz poniżej 0,1 dla zawartości tlenu 5% i 9%. Dla zawartości tlenu 15% stopień absorpcji spada gwałtownie i po 20 min. osiąga wartość bliską zero. W pierwszych 20 minutach prowadzenia procesu, obniżanie się stopnia absorpcji jest proporcjonalne do zawartości tlenu w gazie reakcyjnym.

Śledząc przebieg zmian pH roztworu absorpcyjnego (Rys. 5) wyraźnie widać, że równoczesna obecność NO i tlenu w gazie reakcyjnym powoduje początkowy wzrost, a następnie szybki spadek wartości pH, tym szybszy – im większa jest procentowa zawartość tlenu. Podczas absorpcji NO następuje ciągły, wolny wzrost pH roztworu, na-

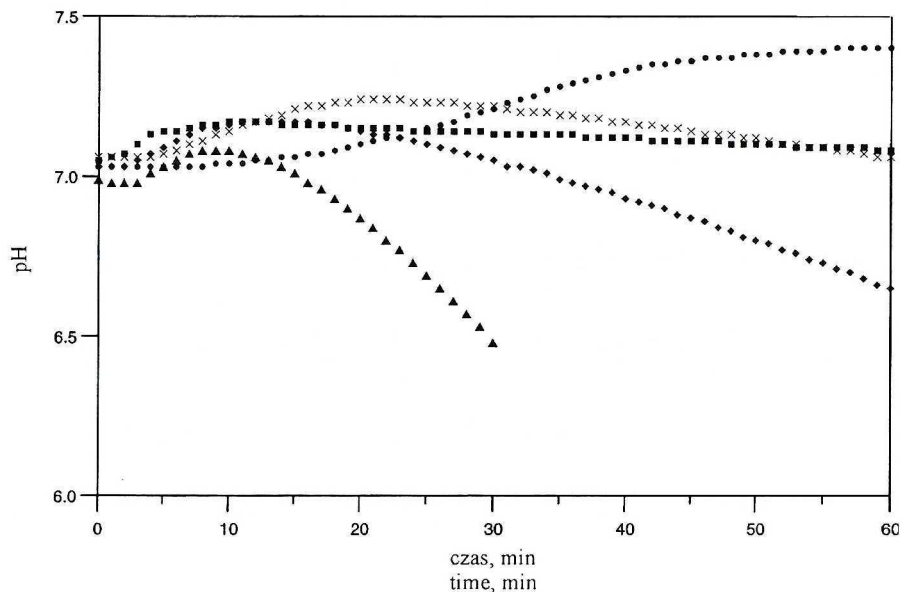


Rys. 3. Stężenie Fe^{2+} podczas absorpcji NO w wodnym roztworze Fe^{II} edta i siarczynu
 (∇ – 9% O_2 ; \bullet – 500 ppm NO; \times – 500 ppm NO i 5% O_2 ; \diamond – 500 ppm NO i 9% O_2 ;
 Δ – 500 ppm NO i 15% O_2)

Concentration of Fe^{2+} during NO absorption in the water solution of Fe^{II} edta and sulphite



Rys. 4. Stopień sprawności absorpcji NO podczas absorpcji NO w wodnym roztworze Fe^{II} edta i siarczynu
 (\bullet – 500 ppm NO; \times – 500 ppm NO i 5% O_2 ; \blacklozenge – 500 ppm NO i 9% O_2 ; \blacktriangle – 500 ppm NO i 15% O_2)
 Efficiency of NO absorption during NO absorption in the water solution of Fe^{II} edta and sulphite



Rys. 5. Wartość pH roztworu podczas absorpcji NO i O₂ w wodnym roztworze Fe^{II}edta i siarczynu

(■ – 9% O₂; ● – 500 ppm NO; × – 500 ppm NO i 5% O₂; ◆ – 500 ppm NO i 9% O₂; ▲ – 500 ppm NO i 15% O₂)

The pH value of solution during NO absorption in the water solution of Fe^{II}edta and sulphite

tomiast w reakcji roztworu absorpcyjnego tylko z tlenem – wartość pH praktycznie utrzymuje się na stałym poziomie. Taki przebieg zmian pH w badanych warunkach generalnie pokrywa się z modelem stechiometrycznym przedstawionym w części teoretycznej. Wzrost pH roztworu podczas absorpcji NO bez obecności tlenu dowodzi, że przebiega reakcja (4). Według [5] reakcja ta powinna zachodzić przy pH ≥ 8 . Jednak obraz zmian pH wskazuje, iż reakcja (4) przebiega także dla pH ≈ 7 . Z drugiej strony, według reakcji (9), pH roztworu powinno maleć. Jednak szybkość jej przebiegu limitowana jest temperaturą i w warunkach naszego doświadczenia dla 20°C praktycznie nie zachodzi i dlatego nie wpływa na stężenie jonów Fe²⁺. Gwałtowny spadek pH roztworu dla absorpcji NO z udziałem tlenu spowodowany jest utlenianiem jonów HSO₃⁻, reakcja (8), współobecnych w układzie z jonami SO₃²⁻ przy pH równym 7 [6]. Natomiast małą zmienność pH dla układu O₂ – H₂O – Fe^{II}edta – Na₂SO₃ tłumaczyć można wypadkową reakcji (6) i (8).

LITERATURA

- [1] Bal Reddy K., R. van Eldik: *Kinetics and Mechanism of the Sulfite-Induced Autoxidation of Fe(II) in Acidic Aqueous Solution*, Atmospheric Environment, **25A**(4), 661–665 (1992).
- [2] Dziechciarzyk B., S. Bistróż: *Oznaczanie żelaza(II) i żelaza(III) w roztworach kompleksów kwasu etylenodiaminotetraoctowego i tlenku żelaza*, Chemia analityczna, **36/1**, 571–578 (1991).
- [3] Ciechanowicz J.E., C.E. Dene, W.M. DePriest, R. Gaikward, J. Jarvis: *Engineering Evaluation of Combined NO_x/SO₂ Controls for Utility Application*, EPRI/EPA/DOE 1991 Control Symposium, Washington D.C., December 3 – 6, 1991.

- [4] Huasheng L., F. Wenchi: *Kinetics of Absorption of Nitric Oxide in Aqueous Fe^{II}-edta Solution*, Ind. Eng. Chem. Res., **27**, 770-774 (1988).
- [5] Kurimura Y., R. Ochiai, N. Matsuura: *Oxygen Oxidation of Ferrous Ions Induced by Chelation*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **41**, 2234-2239 (1968).
- [6] Littlejohn D., S.G. Chang: *Reaction of Ferrous Chelate Nitrosyl Complexes with Sulfite and Bisulfite Ions*, Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 10-14 (1990).
- [7] Pasiuk-Bronikowska W., J. Ziajka, T. Bronikowski: *Autooxidation of Sulphur Compounds*, PWN – Polish Scientific Publishers, Warszawa 1992.
- [8] Sada E., H. Kumazawa, Y. Takada: *Chemical Reactions Accompanying Absorption of NO into Aqueous Mixed Solutions of Fe(II)edta and Na₂SO₃*, Ind. Eng. Chem. Fund., **23**, 60-64 (1984).
- [9] Suchecki T.T.: *Regeneracja roztworów poabsorpcyjnych chelatowej metody usuwania tlenków azotu i siarki z gazów odlotowych*, ss.156, Ossolineum, Wrocław 1995.
- [10] Suchecki T.T., E. Sada, H. Kumazawa: *Reduction of Fe(III)-EDTA by Sulfite at Boiling Temperature*, Ind. Eng. Chem. Res., **30**(9), 2201-2204 (1991).
- [11] Soud H., M. Takeshita: *FGD handbook*, (2nd edition), IEA Coal Research, London 1994.
- [12] Thambimuthu K.V.: *Gas Cleaning For Advanced Coal-Based Power Generation*, IEA Coal Research, London 1993.
- [13] Warych J.: *Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych*, wydanie trzecie zmienione, WNT Warszawa 1998.

Wpłynęło: 18 grudnia 2001, zaakceptowano do druku: 28 marca 2002.