

# A hulladék kalcium-karbonátból előállított kalcium-biszulfit katalitikus oxidációjának kinetikai vizsgálata

## Kinetic Study of Catalytic Oxidation of Calcium Bisulphite Prepared from Waste Calcium Carbonat

## Studiul cinetic al oxidării catalitice a bisulfitului de calciu preparat din carbonat de calciu rezidual

Dr. SZÉP AI. Sándor, INCZE László, drd. SALAMON Szidónia

<sup>1</sup>Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem, Csíkszereda, Élelmiszer-tudományi Tanszék,  
RO-530104 Szabadság tér 1, salamonszidonia@sapientia.siculorum.ro

### ABSTRACT

*The catalytic oxidation of calcium bisulphite prepared from the calcium carbonate waste resulted from fertilizer industry was studied in a laboratory scale reactor. The reaction was developed in isothermal condition, constant mixing velocity and constant air flow rate. As catalyst was used ferric chloride. The partial pressure of oxygen was similar with those from the air. For determination of oxidation process velocity the concentrations of the calcium- and sulphite ion contents of the probe was followed.*

### REZUMAT

*Am urmărit viteza de oxidare a bisulfitului de calciu rezultat din carbonat de calciu rezidual din industria îngrășămintelor chimice. Experiențele au fost realizate la scară de laborator, în condiții izoterme, amestecare cu intensitate constantă și barbotare de aer cu debit constant, la presiune parțială a oxigenului egală cu cea din aer. Catalizatorul utilizat a fost clorura ferică. Pentru urmărirea procesului de oxidare s-a măsurat variația în timp a conținutului în ioni de calciu și sulfat a probelor.*

### ÖSSZEFOGLALÁS

*A mosásból keletkezett biszulfít oldat oxidációs sebességét vizsgáltuk egy laboratóriumi berendezésben: izoterm körülményeken, állandó levegőáram és keverés intenzitáson, a levegőnek megfelelő oxigén parciális nyomásán, vas-triklorid katalizátort alkalmazva. Az oxidációs folyamat időbeni változásának követésére, a megszabott időkből kivett és gyorszúrésszel „lefagyasztott” próbák kalcium-ion tartalmának komplexképzési és szulfát-ion tartalmának jód méter módszerrel való meghatározása szolgált.*

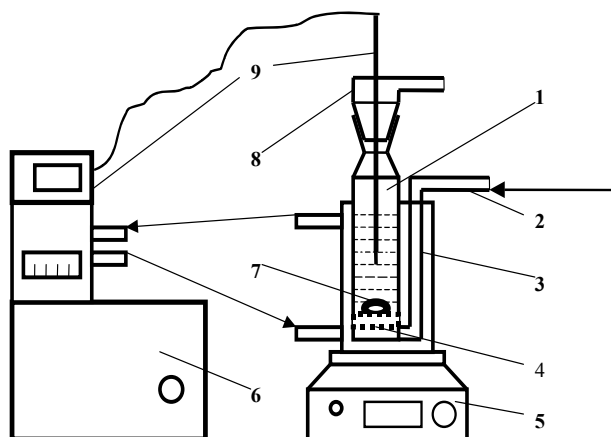
**Kulcsszavak:** kalcium-biszulfit, katalitikus oxidáció

### 1. BEVEZETÉS

A kalcium-biszulfit oxidációja a füstgázok nedves kéntelenítésének egyik központi folyamata. A folyamat célja nem csak a szennyező anyag ( $\text{SO}_2$ ) megkötése, hanem egy olyan reakciótermék előállítása, amely lehetővé teszi annak a kötőanyag iparban való hasznosítását. Az oxidációhoz szükséges reagenst a levegő biztosítja, így a folyamat egy háromfázisos rendszerben valósul meg, hisz a kiinduló oldat és levegő mellett, megjelenik a szilárd halmazállapotú kalcium-szulfát dihidrátum. A szakirodalom több biszulfít oldat oxidációjáról számol be, meghatározva a katalizátor fontosságát [1, 2], a reakciómechanizmust [3, 4], annak szinergikus hatását [5, 6] és a sajátos helyzetnek megfelelő laboratóriumi vagy ipari kinetikai modellt [3-9].

## 2. ANYAG ÉS MÓDSZER

A jelen kutatás abban különbözik az eddigi oxidációs folyamat kutatásától, hogy a kiinduló szulfít oldat nem természetes mészkőből, vagy annak mésszé, illetve hidratált mésszé alakított vegyületeiből keletkezik, hanem a műtrágyaipari (NPK) hulladék van hasznosítva, őrölt szuszpenzióként a kéndioxidot tartalmazó gázok mosására [10]. A mosásból keletkezett biszulfít oldat oxidációs sebességét vizsgáltuk egy laboratóriumi berendezésben: izoterm körülményeken, állandó levegőáram és keverés intenzitáson, a levegőnek megfelelő oxigén parciális nyomásán (1. ábra), vas-triklorid katalizátort alkalmazva különböző koncentráción ( $10^{-6}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-2}$  mol/L) és hőmérsékleten (293, 308, 323 K). Az oxidációs folyamat időbeni változásának követésére, a megszabott időkből kivett és gyorszúrással „lefagyasztott” próbák kalcium-ion tartalmának komplexképzési és szulfít-ion tartalmának jódi méteres módszerrel való meghatározása szolgált. Az eredményeket elsősorban koncentráció idő függvényben ábrázoltuk, majd meghatároztuk a transzformáció fok időbeni változását.



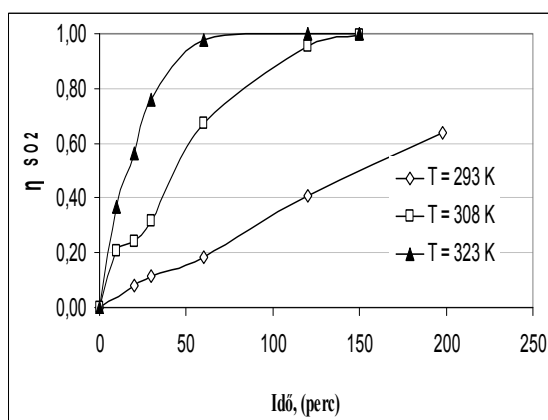
1. ábra

*Kísérleti berendezés vázlata:*

1-mágneses keverővel ellátott reaktor, 2-levegő bevezető csomk, 3-köpeny, 4-levegő buborékolató, 5-mágneses keverő, 6-termosztát U4, 7-teflon rúd, 8-gáz elvezető csomk, 9-digitális hőmérő

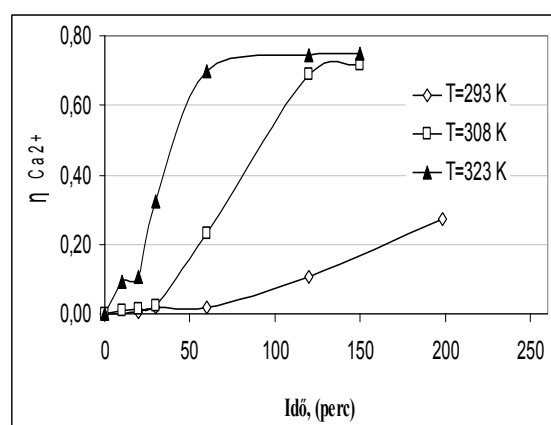
## 3. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A hőmérséklet hatáspozitív, mind a biszulfít oxidációra (2. ábra), mind a kalcium kicsapására (3. ábra) és nem függ a transzformációs fok értékétől a 0,1...0,9 intervallumban (4. ábra). A látszólagos aktiválási energia értéke (50870...62500 J/mol) között mozog, ami a kinetikai hatásra utal.



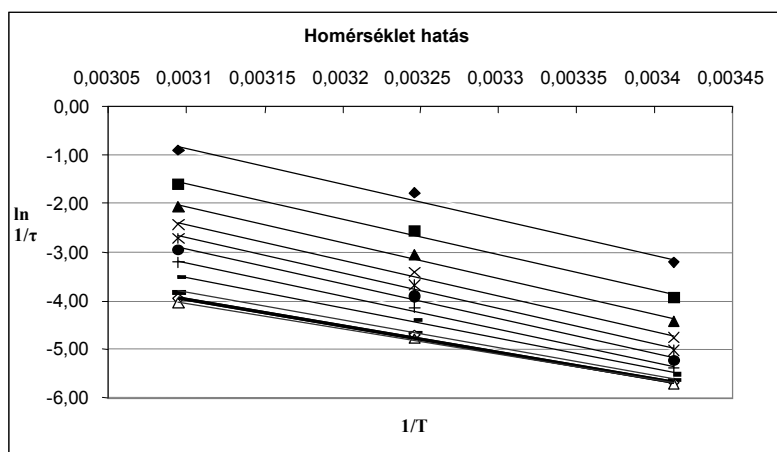
2. ábra

*A biszulfít oxidáció transzformációs fokának időbeni változása hőmérséklet hatására:*  
 $C^0 = 0,142 \text{ mol/L}$ ,  $C^0_{\text{Fe}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$



3. ábra

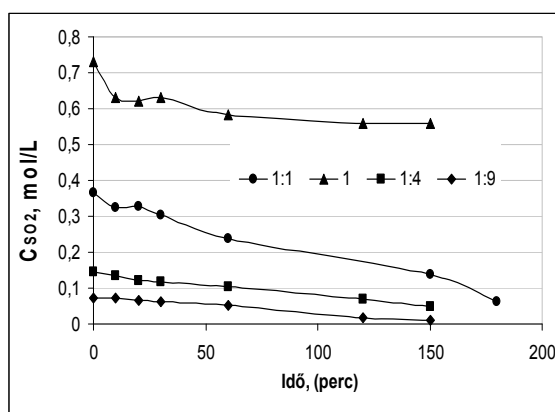
*A kalcium ion transzformációs fokának időbeni változása hőmérséklet hatására:*  
 $C^0 = 0,142 \text{ mol/L}$ ,  $C^0_{\text{Fe}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$



4. ábra.

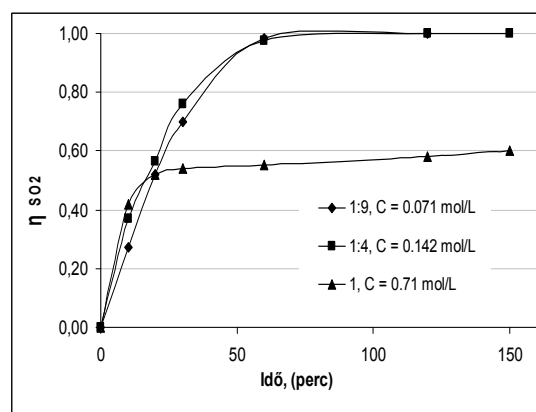
Az Arrhenius összefüggés ábrázolása különböző transzformációs fokon: 0,1. . . 0,9

A biszulfít koncentráció hatás, mint ahogy az 5. és 6. ábra is mutatja, a kezdeti pillanatban elhanyagolható, de a folyamat előrehaladásával, főleg a nagyobb biszulfít tartalomnál lassúbbá válik az oxidációs folyamat. A kezdeti sebesség módszerét alkalmazva meghatároztuk a biszulfít koncentráció hatást, amely lineárisnak bizonyult, az egyenes meredeksége 1,17 (7. ábra).



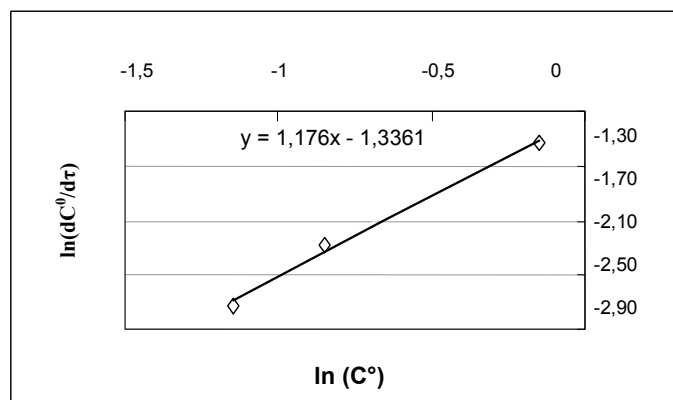
5. ábra

A hígítás hatása a biszulfít ion koncentrációjának időbeni változására:  $T=308\text{ K}$ ,  $C_{Fe}^0=10^{-6}\text{ mol/L}$



6. ábra

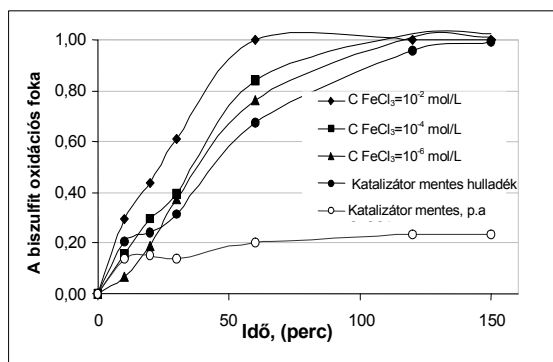
A hígítás hatása az oxidáció hatásfokának időbeni változására:  $T=323\text{ K}$ ,  $C_{Fe}^0=10^{-6}\text{ mol/L}$



7. ábra

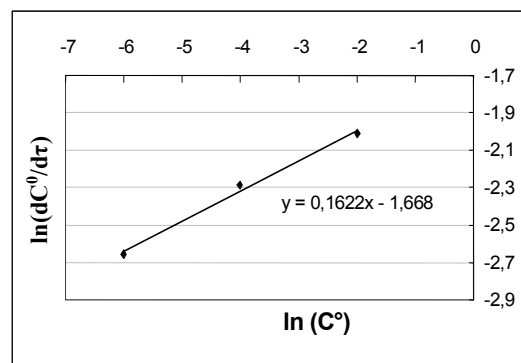
A biszulfít koncentráció hatása a kezdeti sebesség értékére:  $T=323\text{ K}$

A katalizátor koncentrációjának a hatását a 8. ábra tükrözi. Jól látható, hogy a vegytiszta karbonátból nyert biszulfid oldat oxidálása katalizátor hiányában nagyon lassan történik, nem úgy, mint a hulladék kalcium-karbonátból nyert oldat esetében, amikor, bár nem adagoltunk vas(III) iont az oldathoz, az mégis jól oxidálható. A hulladékban található katalitikus tulajdonsággal rendelkező szennyezőknek köszönhetően a vas(III) ion koncentráció hatása elég alacsony, alig éri el a 0,17 értéket, mint ahogy az egyenes meredekségéből leolvasható (9. ábra).



8. ábra

Az oxidáció hatásfokának időbeni változása katalizátor hatására:  $T=308\text{ K}$ ,  $C^0=0,33\text{ mol/L}$



9. ábra

A katalizátor koncentrációjának hatása a kezdeti sebességre

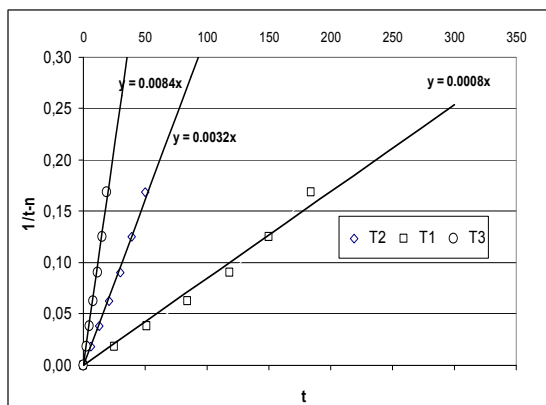
A kezdeti biszulfid koncentráció és katalizátor koncentráció hatását felmérve, meghatároztuk az oxidációt leíró (1) kinetikai egyenletet.

$$\frac{d\eta}{dt} = k^* (1-\eta)^{1,17} C_{Fe}^{0,17} \quad (1)$$

Mint ahogy a 10. ábra is tükrözi, az  $f(\eta)$ ..... $t$  koordináta rendszerben ábrázolt mérési eredmények a folyamat kezdeti szakaszában egy egyenest írnak le. Az egyenesek meredekségéből  $\ln k^*$ ..... $T^{-1}$  koordináta rendszerben (lásd a 11. ábrát) meghatároztuk az aktiválási energia értékét és a sebesség együttható hőmérséklet függvényét.

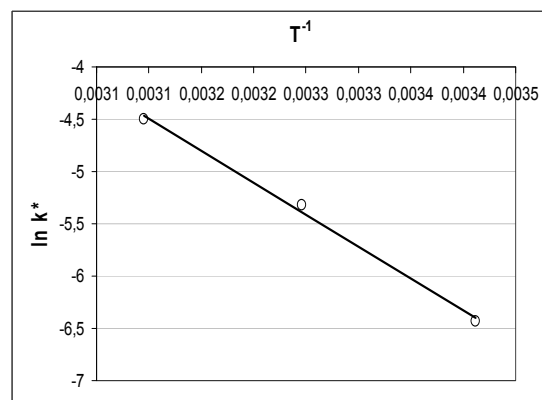
$$k^* = 1,28 \cdot 10^8 \text{ Exp}(-62288 / RT) \quad (2)$$

A grafikus módszerrel meghatározott kinetikai egyenlet jó megközelítéssel írja le a folyamat sebességét, a kezdeti kinetikus szakaszban.



10. ábra

A modell validálása



11. ábra

A hőmérséklet befolyása a sebesség együtthatóra

A kinetikai görbék feldolgozása a következő eredményekhez vezetett:

- a hulladék bár tartalmaz olyan fémionokat, amelynek katalitikus hatása mérhető, a vas(III) ionok jelenlétében az oxidáció sebessége nő, főleg a vas-ion koncentráció hatására.
- a hőmérséklet hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy a tanulmányozott intervallumban a hatás pozitív. Az aktiválási energia értéke arra utal, hogy a folyamatban a kinetikai kontroll a mérvadó, bár az aktiválási energia nem túl nagy (50870...62500 J/mol).
- a hulladék kalcium-karbonátból keletkezett biszulfid oxidációja jó megközelítéssel leírható a 0...0,7 közötti oxidációs fok intervallumban az (1) illetve (2) kinetikai egyenletek segítségével.

## IRODALOM

- [1] Lancia A., Musmarra D., Pepe F.: Uncatalyzed Heterogeneous Oxidation of Calcium Bisulfite, *Chemical Engineering Science*, 1996, 51, 16, 3889-3896 p.
- [2] Lancia A., Musmarra D., Prisciandaro M., Tamaro M.: Catalytic Oxidation of Calcium Bisulfite in the Wet Limestone-Gypsum Flue Gas Desulfurization Process, *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, 3019-3026 p.
- [3] Karatza D., Prisciandaro M., Lancia A., Musmarra D.: Kinetic and Reaction Mechanisms of Calcium Bisulfite Catalytic Oxidation, *Chemical Engineering Science*, 2005, 60, 6, 1497-1502 p.
- [4] Freiberg J.: The Mechanism of Iron Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Oxygenated Solutions, *Atmospheric Environment*, 1975, 9, 6-7, 661-672 p.
- [5] Tatani A., Imai T., Fujima Z.: Effect of Mn<sup>2+</sup> on Sulfite Oxidation in Limestone Scrubbing, *Energy and fuels*, 2004, 18, 1, 54-62 p.
- [6] Martin R.L., Good W.T.: Catalyzed Oxidation of Sulfur Dioxide in Solution: The Iron Manganese Synergism, *Atmospheric Environment, Part A. General Topics*, 1991, 25, 10, 2395-2399 p.
- [7] Weisnicht W.L., Overman J., Wang C.C., Wang H.J., Erwin J., Hudson J.L. (): Calcium Sulfite Oxidation in a Slurry Reactor, *Chemical Engineering Science*, 1980, 35, 1-2, 463-468 p.
- [8] Linek V., Vacek V.: Comment on Dynamic Analysis of Homogeneous Reactions in Stirred Bubble Reactor: Oxidation of Sulfite, *Chemical Engineering Science*, 1989, 44, 10, 2413-2416 p.
- [9] Keskinen K.I., Alopaeus V., Koskinen J., Kinunen T., Pitkanen H., Majander J., Warnström U.: CFD Simulation on the Oxidation Tank Reactor of Wet Flue Gas Desulfurization Process, *AIChE Annual Meeting*, Indianapolis, 3-8 nov. 2002.
- [10] Szep S.A., Harja M.: Studiul absorbtiei dioxidului de sulf in suspensii de carbonat de calciu rezidual, *Rev. Chim. (Bucuresti)*, 2007, 58, 10, 870-874 p. ISSN 0034-7752 .