

UTJECAJ ČAĐE U PRISUTNOSTI AMONIJAKA NA
PONAŠANJE SUMPOR-DIOKSIDA U ZRAKU NA
MODELNIM SUSTAVIMA

M. Gentilizza i V. Vađić

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Zagreb

(Primljeno 12. VII 1984)

Istraživan je utjecaj čađe u prisutnosti amonijaka na ponašanje sumpor-dioksida u plinskim smjesama sumpor-dioksida i amonijaka u omjerima 8:1 i 4:1. Upotrijebljena je čađa tipa N-220, koja vrlo djelotvorno uklanja sumpor-dioksid iz zraka pri 76% vlažnosti zraka, pri brzini prosisavanja plinske smjese od $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Utvrđeno je da prisutnost amonijaka pridonosi povećanju djelotvornosti čađe za uklanjanje sumpor-dioksida iz struje zraka. Najvjerojatnije nastaju spojevi: NH_4HSO_3 i/ili $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, koji su pri temperaturi od 250°C nestabilni, pa dolazi do potpune termičke desorpcije sumpor-dioksida.

U našem prijašnjem radu (1) utvrđeno je da čađa uklanja sumpor-dioksid iz struje zraka zbog adsorpcije sumpor-dioksida na česticama čađe. Djelotvornost čađe za uklanjanje sumpor-dioksida iz struje zraka povećava se s porastom aktivne površine čađe, duljinom kontakta i relativnom vlažnosti.

U literaturi postoje podvojena mišljenja o djelovanju amonijaka na oksidaciju sumpor-dioksida u zraku. *Junge* (2) i *McKay* (3) posebnu važnost pridaju prisutnosti amonijaka pri nekataliziranoj oksidaciji sumpor-dioksida s kisikom. Za razliku od njih *Beilke* (4) smatra da glavna funkcija amonijaka nije oksidacija sumpor-dioksida u sulfate već konverzija kiselih aerosola u amonij-sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Ispitivanja u vanjskoj atmosferi u gradskim područjima utvrdila su dobru korelaciju između sulfatnih i amonijevih iona (5) pa se u ovom radu želio ispitati utjecaj čađe u prisutnosti plinovitog amonijaka na uklanjanje sumpor-dioksida iz struje zraka na modelnim sustavima.

UZORAK I METODA

Smjese sumpor-dioksida i zraka te amonijaka i zraka bile su pripremljene u statičkom sistemu za pripravu plinskih smjesa (6). Upotrijeb-

ljena je po jedna boca za svaku smjesu, jer se želio dobiti što brži pad masene koncentracije sumpor-dioksida i amonijaka.

Obje plinske smjese miješale su se tek neposredno prije ulaska zraka u reaktor s čađom. Zrak kojim se je razrjeđivala plinska smjesa prolazio je prethodno kroz plinsku uru, a zatim kroz kolonu sa zasićenom otopinom NaCl da se postigne određena vlažnost zraka. Koncentracija NH_3 , odnosno SO_2 provjeravala se prikupljanjem uzoraka iz svake boce posebno u ispiralicu s odgovarajućom apsorpcijskom otopinom.

Smjesa sumpor-dioksida i amonijaka prosisavala se određenom brzinom (uz kontrolu protoka) u reaktor s čađom, zatim je prolazila kroz ispiralicu s apsorpcijskom otopinom u kojoj se zadržavao onaj dio sumpor-dioksida koji nije reagirao s čađom i amonijakom. Gubitak, odnosno smanjenje masene koncentracije sumpor-dioksida ($w = p/p_{\text{poč.}}$) uslijed kontakta s čađom i amonijakom bio je izračunan iz razlike teorijske količine sumpor-dioksida (izračunane količine sumpor-dioksida iz krivulje razrjeđenja) i one koja se nakon prolaza kroz reaktor s čađom i amonijakom apsorbirala u apsorpcijskoj otopini.

Na isti način, ali s praznim reaktorom, uzimali su se kontrolni uzorci sumpor-dioksida na početku eksperimenta te nakon određenog broja uzoraka. Volumen svakoga pojedinog uzorka iznosio je 6 dm^3 .

Uzorci sumpor-dioksida sakupljali su se u 50 cm^3 otopine natrij-tetraklor-merkurata (TCM-a) i analizirali West-Gaeke-ovom spektrofotometrijskom metodom (7).

Uzorci amonijaka sakupljali su se u razrijeđenoj otopini sumporne kiseline ($0,1 \text{ cm}^3$ konc. sumporne kiseline u 1000 cm^3 redestilirane vode). Masena koncentracija amonijaka bila je određivana spektrofotometrijskom metodom s pomoću Nesslerova reagensa (8) na spektrofotometru Unicam SP-600 pri valnoj duljini od 440 nm .

Desorpcija sumpor-dioksida iz uzoraka čađe provodila se u improviziranoj aparaturi (slika 1). Reaktor s čađom smješten je u grijaće tijelo, a desorbirani sumpor-dioksid uzorkovao se pri temperaturi od 250°C u struji dušika u plinsku ispiralicu s 50 cm^3 TCM.

REZULTATI

Tablica 1 prikazuje karakteristične vrijednosti svojstava čađe tipa N-220 nabavljene iz čađare u Kutini.

Na tablici 2 prikazana su smanjenja masene koncentracije sumpor-dioksida u modelnim sustavima nakon prolaska kroz čađu u prisutnosti amonijaka.

Slika 2 prikazuje utjecaj amonijaka na smanjenje masene koncentracije sumpor-dioksida nakon prolaska kroz $0,2 \text{ g}$ čađe tipa N-220.

Slika 3 prikazuje desorpciju sumpor-dioksida iz čađe, nakon adsorpcije u prisutnosti amonijaka.

Tablica 1
Karakteristične vrijednosti svojstava za tip čađe N-220

Svojstvo	Karakteristične vrijednosti za tip čađe N-220
veličina čestica/nm	23
specifična površina/(m ² /g)	145
pH	8,0
maseni udjel Pb, %	0,030
maseni udjel Fe, %	0,014
maseni udjel Mn, %	0,0004
maseni udjel Cu, %	0,0001
maseni udjel vlage %	0,5

Tablica 2
Smanjenje masene koncentracije SO₂ iz struje zraka relativne vlažnosti 76% nakon prolaska kroz 0,2 g čađe brzinom 0,1 dm³ min⁻¹ u prisutnosti amonijaka

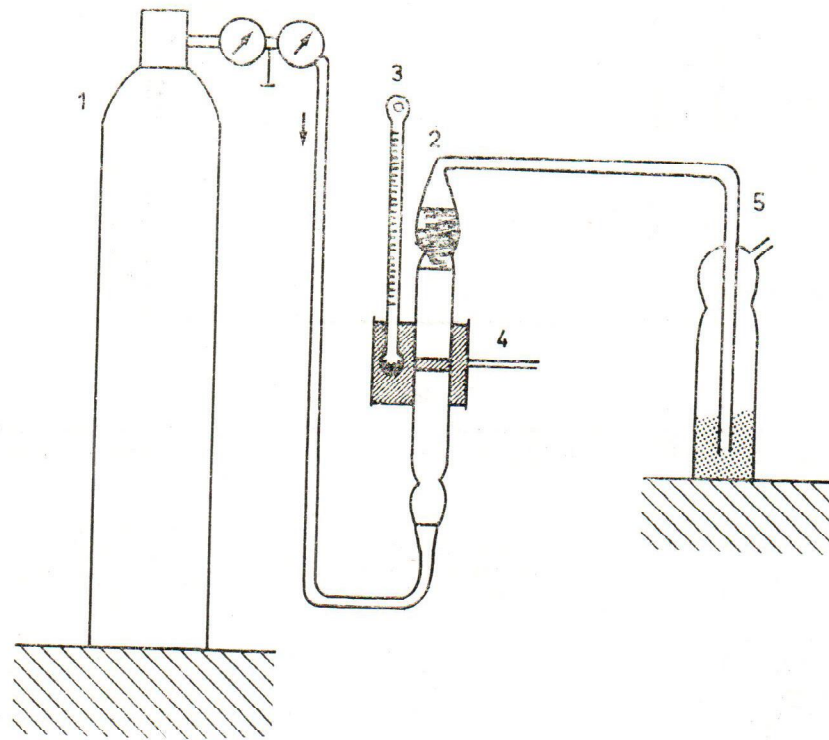
Tip čađe	Raspon masene koncentracije SO ₂ (μg dm ⁻³)	N	Smanjenje masene koncentracije SO ₂ (\bar{w})
N-220	42,8—6,6	20	58,5
N-220 SO ₂ -NH ₃ (8:1)	73,8—1,7	17	84,8
N-220 SO ₂ -NH ₃ (4:1)	86,1—2,0	17	94,8

\bar{w} — aritmetička sredina

N — broj eksperimentalnih podataka

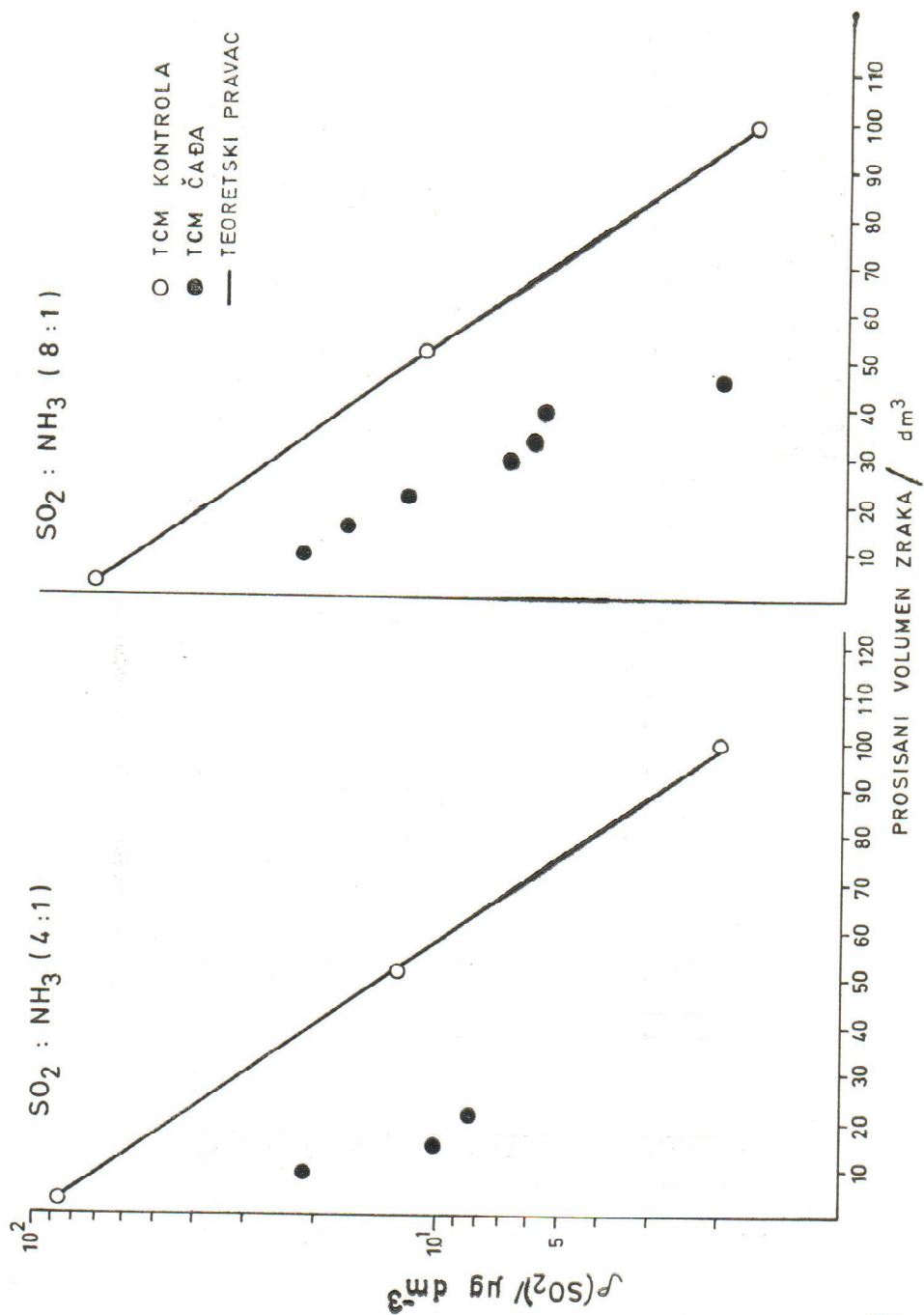
DISKUSIJA

Da bi se proučio na modelnim sustavima utjecaj amonijaka na učinak uklanjanja sumpor-dioksida u zraku, odabran je tip čađe N-220 koji se u prethodnim eksperimentima pokazao najdjelotvornijim. Iz tablice 1 je vidljivo da je to čađa s velikom specifičnom površinom (145 m²/g), a pH čađe iznosi 8,0, dakle slabo je lužnata; atomskom apsorpcijskom spektrofotometrijom utvrđeno je da sadrži samo tragove

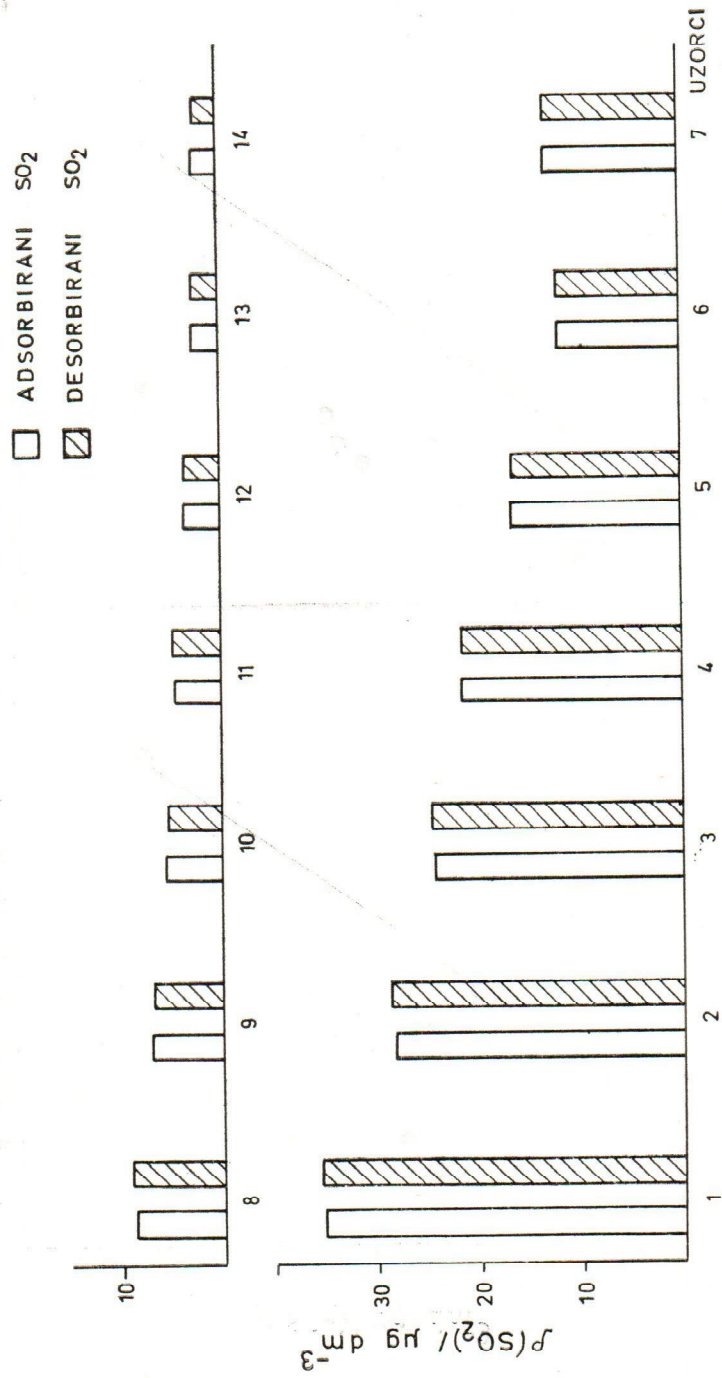


1. BOCA S N₂
2. REAKTOR S ČAĐOM
3. TERMOMETAR
4. GRIJALICA
5. PLINSKA ISPIRALICA ZA UZORKOVANJE DESORBIRANOG SO₂

Sl. 1. Aparatura za termičku desorpciju SO₂



Sl. 2. Utjecaj amonijaka na smanjenje $\rho(\text{SO}_2)$ nakon prolaska kroz 0,2 g čađe tipa N-220



Sl. 3. Desorpcija SO₂ iz čađe (adsorpcija uz prisutnost NH₃)

Pb, Fe, Mn i Cu. Također su održavani optimalni eksperimentalni uvjeti: relativna vlažnost zraka 76%, 0,2 g čađe N-220, te brzina prosisavanja plinske smjese od $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Eksperimentima u laboratoriju željelo se što je moguće bolje imitirati omjere sumpor-dioksida i amonijaka u prirodnoj atmosferi, pa je zato u prvom eksperimentu i odabran omjer 8:1, a u drugomu 4:1.

Iz tablice 2 vidljivo je da se pod utjecajem amonijaka uklanja mnogo više sumpor-dioksida iz struje zraka negoli u slučaju kad je prisutna samo čađa. Prosječno smanjenje koncentracije sumpor-dioksida kad je prisutna samo čađa iznosi 58,5, pri omjeru $\text{SO}_2:\text{NH}_3 = 8:1$ iznosi 84,8, a pri omjeru 4:1 učinak uklanjanja još se više povećava i iznosi 94,8.

Na slici 2 (desno) kod omjera SO_2 i NH_3 8:1 lako se uočava da dolazi do smanjenja masenih koncentracija sumpor-dioksida u kontaktu s čađom i amonijakom, tj. da su one mnogo niže od teorijskog pravca, pa primjerice umjesto očekivanih $15 \mu\text{g SO}_2 \text{ dm}^{-3}$ masena koncentracija sumpor-dioksida iznosi $2 \mu\text{g dm}^{-3}$. To je ujedno i posljednja dobivena eksperimentalna točka, jer je pri nižim koncentracijama sav sumpor-dioksid bio uklonjen. Spomenuti učinak još je očitiji pri omjeru plinske smjese $\text{SO}_2:\text{NH}_3 = 4:1$ (slika lijevo), gdje je pri eksperimentu s rasponom masene koncentracije sumpor-dioksida od 86,1 do $2,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ za posljednju eksperimentalnu točku dobiveno $8 \mu\text{g dm}^{-3}$ umjesto očekivanih $42 \mu\text{g dm}^{-3}$; pri nižim koncentracijama sumpor-dioksida, sav sumpor-dioksid bio je potpuno uklonjen.

Uzorci čađe sa sumpor-dioksidom adsorbiranim na čađi u prisutnosti amonijaka u omjeru $\text{SO}_2:\text{NO}_2 = 8:1$ podvrgnuti su zatim termičkoj desorpciji (slika 1). Iz slike 3 vidljivo je da pri temperaturi od 250°C dolazi do potpune termičke desorpcije sumpor-dioksida. To se slaže s rezultatima *Couburna i suradnika* (9) koji su termičkom analizom utvrdili da su sulfati u prirodnim aerosolima najčešće vezani u obliku amonijeve soli i da su svi ti spojevi hlapljivi i pri temperaturama ispod 300°C .

ZAKLJUČAK

Na osnovi dobivenih rezultata utvrđeno je da se u prisutnosti amonijaka povećava djelotvornost adsorpcije čađe na uklanjanje sumpor-dioksida iz zraka. Najvjerojatnije nastaju sulfiti NH_4HSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ itd. koji su pri temperaturi od 250°C nestabilni pa se raspadaju.

Poznato je da u prirodnim uvjetima dolazi do izvjesne stagnacije konverzije sumpor-dioksida u sulfate zbog pada pH vrijednosti na površini čestica.

Prisutnost amonijaka najvjerojatnije pogoduje oksidaciji sumpor-dioksida u sulfate, jer ne dolazi do sniženja pH. Vjerojatno se to isto može primijeniti i na adsorpciju sumpor-dioksida na česticama čađe u prisutnosti amonijaka. Prema tome, iako amonijak u zraku samo posredno utječe na oksidaciju sumpor-dioksida u sulfate, važnost uloge amonijaka na ponašanje sumpor-dioksida u zraku ne bi se smjela zanemariti.

Literatura

1. Gentilizza, M., Vadić, V.: Sci. Total Environ. (prihvaćeno za tisak).
2. Junge, C.E.: Air Chemistry and Radioactivity, Academic Press, New York, London 1963.
3. McKay, H.A.: Atm. Environ., 5 (1971) 7.
4. Beilke, S., Gravenhorst, G.: Atm. Environ., 12 (1978) 231.
5. Fugaš, M., Gentilizza, M.: Proceedings of the Fourth International Clean Air Congress Tokyo 1977. Japanese Union of Air Pollution Prevention Associations (JUPPA), str. 625.
6. Setterling, A.N.: Am. Ind. Hyg. Assoc. Quarterly, 14 (1953) 113.
7. West, P.V., Gaeke, G.C.: Anal. Chem., 28 (1956) 1816.
8. Magill, P. L., Holden, F.R., Ackley, Ch: Air Pollution Handbook, Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, Toronto, London, 1956.
9. Cobourn, W.G., Husar, R.B., Husar, J.D.: Atm. Environ., 12 (1978) 89.

Summary

THE EFFECT OF SOOT IN THE PRESENCE OF AMMONIA ON THE BEHAVIOUR OF SULPHUR DIOXIDE IN THE AIR INVESTIGATED ON MODEL SYSTEMS

The effect of soot in the presence of ammonia on the behaviour of sulphur dioxide in the air was examined with gaseous mixtures of sulphur dioxide and ammonia in the ratios of 8:1 and 4:1. In experiments 0.2 g soot type N-220 was used which is very effective for removal of sulphur dioxide from the air at air humidity of 76% and at a flow rate of the gaseous mixture of $0.1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

The presence of ammonia increased the efficacy of soot in removing sulphur dioxide from the air stream. This is explained by assuming the formation of NH_4HSO_3 or $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ which are unstable at 250°C and thus facilitate complete thermic desorption of sulphur dioxide.

*Institute for Medical Research and
Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication
July 12, 1984*