

УДК 661.248

В.Т. Яворський докт. техн. наук, проф., А.Б. Гелеш канд. техн. наук., доц.,

І.Є. Яворський

Національний університет «Львівська політехніка», Україна

ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ SO₂ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ГІДРООКСИДІВ

**V.T. Yavorskyi Dr, Prof, A.B. Helesh Ph.D., Assoc. Prof., I.Y. Yavorskyi
PURIFICATION OF GASES WITH LOW SO₂ CONTENT BY AQUEOUS
SOLUTIONS OF HYDROXIDES**

Серед газоподібних забруднювачів доквілля сульфур(IV) оксид займає одне із головних місць. Об'єми антропогенних викидів SO₂ постійно зростають, світовий сумарний викид становить понад 120 млн. т на рік. Враховуючи тенденцію постійного збільшення у світовому енергетичному балансі частки сульфурвмісних палив, можна очікувати подальшого зростання обсягів антропогенних викидів SO₂.

Екологічна досконалість енергогенеруючих підприємств України є вкрай незадовільною, загальний рівень викидів SO₂ електростанцій України в 15...35 раз перевищує стандарти ЄС, тому питання очищення цих викидів є актуальним і потребує нагального вирішення [1].

Переважає більшість викидів SO₂ є низькоконцентрованими (до 0,5% об.), а технології їх утилізації доволі складними і затратними. Тому, у процесі розроблення схеми очищення бідних за SO₂-газів, керувались такими вимогами: мінімальні капітальні та експлуатаційні витрати; очищені викиди повинні відповідати нормам ЄС (ГДВ (SO₂) = 200 мг/м³, Директива 2001/80/ЄС); сульфурвмісні продукти процесу очищення можуть бути залучені у сферу промислового виробництва.

У SO₂ Сульфур перебуває у проміжному ступені окиснення +4, а термодинамічно стабільними є його сполуки в найвищому ступені окиснення +6, тому для окиснення SO₂ необхідно підібрати дешевий і ефективний окисник. Найдешевший окисник, ресурси якого практично не вичерпні, це – кисень повітря. За звичайних умов таке окиснення, з достатньою для технології швидкістю, можливе лише у рідкій фазі. Тому для вилучення SO₂ з низькоконцентрованих газів доцільно використовувати абсорбційні методи. Для зміщення рівноваги процесу абсорбції кислотного сульфур(IV) оксиду поглинальні розчини необхідно підлужнювати. Найдешевшим лужним реагентом є Ca(OH)₂. Проте, у процесі хемосорбції SO₂ одержують солі Кальцію, які є малорозчинними у воді сполуками і осідають на стінках апаратів, комунікацій, що ускладнює функціонування технологічного процесу і є перешкодою для його широкого впровадження.

Тому, запропоновано процес хемосорбції здійснювати з використанням проміжного лужного абсорбенту – натрію гідроксиду. Утворені сульфіти і сульфати Натрію є добре розчинними сполуками. Технологічний процес очищення буде складатись з таких стадій: хемосорбція SO₂ розчином натрію гідроксиду; окиснення сульфіт-іонів у сульфат-іони за допомогою кисню відхідних газів, регенерація поглинального розчину вапняним молоком ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow$), відділення продукту очищення – гіпсу (CaSO₄·2H₂O) та повернення поглинального розчину NaOH у цикл вловлення SO₂. Запропонована схема має такі переваги: відсутня кристалізація сполук Натрію в об'ємі і на поверхні абсорбційної апаратури; для вловлення SO₂ можна використовувати концентровані поглинальні розчини; внаслідок режимного проведення процесу регенерації отримують крупнокристалічний продукт – гіпс, який добре відділяється і його можуть використовуватись у будівельній індустрії.

Лімітуючою стадією процесу є конверсія сульфїт-іонів у сульфат-іони. Швидкість цього процесу визначається розчинністю кисню у поглинальному розчині і мало залежить від його концентрації у газовій фазі, що пояснюється низьким значенням константи Генрі для кисню, яке за температури 298 К дорівнює $1,3 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·Па), у той час як для SO₂ величина цієї константи є більшою на три порядки ($K_{H(298)}=1,24 \cdot 10^{-5}$). Окисненню сульфїтів сприятиме пониження рН поглинального розчину. Тому для інтенсифікації технологічного процесу стадію окиснення необхідно здійснювати у такому масообмінному апараті, який би створював велику та активну поверхню контакту фаз, давав змогу зреалізувати протитечійний режим абсорбції, за якого хемосорбція SO₂ проходила б у лужному режимі, а окиснення – в нейтральному чи кислому. Всім цим вимогам відповідає розроблений на кафедрі ХТНР НУ «Львівська політехніка» горизонтальний масообмінний апарат з ковшоподібними диспергаторами (ГМАКД). Який пройшов виробничі випробування (ВО «Сірка», ПрАТ «Кримський ТИТАН») і добре себе зарекомендував.

Експериментальні дослідження здійснювали на лабораторній установці укрупненого типу. Головний апарат – ГМАКД, внутрішнім діаметром 500 мм і довжиною 300 мм. У нижній частині абсорбера розміщено вал з ковшоподібним диспергатором. Експерименти проводили за таких умов: лінійна швидкість кінців ковша – 10...12 м/с; вміст SO₂ в газовій фазі – 0,05...1,3 об. %; час перебування газу в апараті – 10...14 с; концентрація NaOH – 0,1...1,0 екв/л.

Методика проведення експериментів була такою: в абсорбер заливали поглинальний розчин NaOH; вмикали привід валу з ковшоподібним диспергатором і подавали SO₂ та повітря, об'ємні витрати яких контролювали за допомогою реометра та ротаметра відповідно. Вміст SO₂ у газовій фазі на вході в ГМАКД і у поглинальному розчині визначали йодометричним методом, а залишкову концентрацію SO₂ на виході з апарата – газоаналізатором Дозор-С-Пв-SO₂. У процесі реєстрували значення рН поглинального розчину.

На підставі проведених досліджень розраховували ступені абсорбції ($X_{абс}$) та окиснення ($X_{окис}$) сульфуру(IV) оксиду і коефіцієнти масопередачі (K_m). Встановили, що визначальний вплив на перебіг процесу мають кислотність поглинального розчину та концентрація SO₂. За високої лужності (рН=10...11), у межах досліджуваних концентрацій SO₂, відбувається практично повна абсорбція SO₂ ($X_{абс}=99,9...100$ %), а ступінь його окиснення знижується від 74,3 до 44,7% із збільшенням концентрації SO₂ від 0,05 до 1,3 % об. У кислому розчині (рН=4) ступінь абсорбції становить 91,5...99,8%, а ступінь окиснення 99,9...78,9%. Середній коефіцієнт масопередачі процесу $2,5...3,7 \cdot 10^{-5}$ кг/(с·м³·Па).

Отже, опираючись на проведені дослідження можна стверджувати, що застосування водного розчину натрію гідрооксиду для поглинання SO₂ та використання кисню, який міститься у викидних газах, за умови реалізації процесу в ГМАКД у протитечійному режимі, дасть змогу глибоко очистити викидні гази та одержати високоякісний будівельний гіпс, а розроблена технологія має реальні економічні перспективи для промислового впровадження.

Література.

1. V. Yavorskyi. Principals for the creation of effective and economically sound treating processes of industrial emissions with sulfur oxide low content/ V. Yavorskyi, A. Helesh, I. Yavorskyi // Chemistry & chemical technology. – 2013. – V.7, №2. – P.205–211.