

УДК 661.248

**В.Т. Яворський, А.Б. Гелеш, І.Є. Яворський**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## **ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ТА ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ СУЛЬФУРУ(IV) ОКСИДУ**

*Ї Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Яворський І.Є., 2013*

**Показано, що для очищення газових викидів з низьким вмістом сульфуру (IV) оксиду доцільно застосовувати рідинно-окисні методи, а як окисник використати кисень повітря. Фізико-хімічній сутності процесу найбільшою мірою відповідає горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами. Запропоновано принципову технологічну схему очищення газів від сульфуру (IV) оксиду.**

**Ключові слова:** сульфуру(IV) оксид, очищення газових викидів.

**In this paper it is shown, that for cleaning the gas emissions with low consist of sulfur(IV) oxide it is advisable to use liquid-oxidative methods and use air oxygen as the oxidant. For the physico-chemical nature of the process the horizontal absorber with scoop-like dispersants are supposed to be the best. A principal flowsheet for purification of gases from sulfur(IV) oxide was proposed.**

**Key words:** sulfur(IV) oxide, cleaning of purification emissions.

**Постановка проблеми.** Світові газові викиди в атмосферу сульфуру(IV) оксиду ( $\text{SO}_2$ ) за обсягом займають друге місце (після карбону(IV) оксиду), а за шкідливим впливом на довкілля – перше. Антропогенні глобальні викиди цього компонента досягли свого максимуму в 70–80 роках ХХ ст. (~135 млн.т/рік). Тому не випадково держави світу в 1979 р. у Женеві підписали Конвенцію про транскордонне забруднення повітря. Загалом з 1990 до 2002 року світові викиди  $\text{SO}_2$  скоротились до 1 00–110 млн.т/рік., але з 2002 р. спостерігається стійка тенденція до збільшення обсягів промислових ви-

кидів цього компонента. Це порушує колообіг Сульфуру в природі загалом та баланс  $\text{SO}_2$  в атмосфері, який склався за тисячоліття на якомусь певному рівні [1–4]. Наведене може зумовити кризисні екологічні ситуації, мати непередбачувані наслідки для здоров'я та життя майбутніх поколінь. Тому дослідження, спрямовані на розроблення технологічно ефективних та економічно малозатратних технологій очищення викидних  $\text{SO}_2$ -вмісних газів, є актуальними і важливими.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У світовому балансі викидів  $\text{SO}_2$  в атмосферу основна маса (понад 80 %) припадає на гази з низьким вмістом сульфуру(IV) оксиду (до 0,5 %). Це, насамперед, димові гази спалення вугілля та інших горючих матеріалів, виробництв чавуну, цементу, будівельної цегли, викидні гази сульфатнокислотних установок тощо. Величезні об'єми зазначених газів та низький вміст у них  $\text{SO}_2$  (здебільшого 0,1–0,3 %) становлять значні труднощі технологічного, апаратурного та економічного характеру, внаслідок яких широкомасштабне їх очищення практично не налагоджено [5–8].

Низький вміст  $\text{SO}_2$  у промислових викидах зумовлює постановку питання тільки у плані знешкодження шкідливого для довкілля компонента, тобто переведення його у речовину, яка не має шкідливого впливу на довкілля або цей вплив незначний. У цьому випадку не буде одержуватись побічний сульфурвмісний продукт, який би мав практичне застосування у інших галузях народного господарства, а відтак призвів би до деякого зниження затрат на очищення.

Друга складність полягає у необхідності оснащення очисних установок апаратами та комунікаціями величезних реакційних об'ємів, з великою пропускною здатністю, малим гідравлічним опором та виготовленого із корозійностійких конструктивних матеріалів. Крім того, великі об'єми газів та поглинальних розчинів зумовлять підвищені експлуатаційні енергозатрати на рух газових та рідинних потоків, а відтак собівартість очищення буде значною [9,10].

**Мета роботи** полягала в обґрунтуванні технологічного та економічно малозатратного способу очищення низькоконцентрованих викидних  $\text{SO}_2$ -вмісних газів, виборі головного апарата, який би найбільше відповідав фізико-хімічній сутності процесу, та в розробленні принципової технологічної схеми.

**Викладення головних результатів.** У сульфур (IV) оксиді Сульфур перебуває у проміжному ступені окиснення (+4). Необхідно цю речовину конвертувати шляхом окиснення у нешкідливу для довкілля форму, якою є сульфат-іони ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Доступність окисника, його вартість, технологічність значною мірою визначають загальні затрати на очищення. Тому раціональний вибір окисника  $\text{SO}_2$  викидних газів є надзвичайно важливим питанням, що визначає собівартість очищення загалом.

Найдешевшим окисником  $\text{SO}_2$  є, безумовно, кисень повітря, але реакція між цими реагентами у газовій фазі відбувається тільки за участі каталізатора та температур 440 °C і вище. Каталізатори, які використовують у промисловості для окиснення  $\text{SO}_2$ , є порівняно дорогими. Наведене дає підстави стверджувати, що процес окиснення  $\text{SO}_2$ , що міститься у зазначених викидних газах, киснем повітря у газовій фазі є практично нездійснимим. У цьому аспекті інтерес становить окиснення  $\text{SO}_2$  киснем до іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  у рідкій фазі (рідинно-окисний процес).

У публікаціях [11–13] обґрунтовано і запропоновано найдоцільніші підходи до організації рідинно-окисних технологій знешкодження  $\text{SO}_2$  (переводу у іони  $\text{SO}_4^{2-}$ ) викидних газів, один із яких передбачає хемосорбцію  $\text{SO}_2$  водними розчинами гідрооксидів та подальше доокиснення у рідкій фазі сульфат-іонів ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) до сульфат-іонів киснем. Відомо, що хімічні сполуки у момент їх утворення мають підвищену хімічну активність. Враховуючи зазначене, можна очікувати, що утворені під час хемосорбції  $\text{SO}_2$  із газової фази поглинальним розчином сульфат-іони будуть активними по відношенню до розчиненого кисню. Викидні  $\text{SO}_2$ -вмісні гази здебільшого містять кисень, який буде фізично абсорбуватись поглинальним розчином. Це означає, що одночасно з хемосорбцією  $\text{SO}_2$  поглинальним розчинами, результатом якої буде утворення сульфат-іонів,

останні будуть частково окиснитись киснем, що буде поглинатись абсорбційним розчином одночасно з  $\text{SO}_2$ .

Технологічний процес очищення викидних газів з низьким вмістом  $\text{SO}_2$  передбачає: хемосорбцію цього шкідливого компонента натрію гідроксидом; конверсію одержаних у рідкій фазі сульфїт-іонів у сульфат-іони за допомогою кисню (кисню повітря та того, що міститься у самих викидних газах); регенерацію поглинального розчину вапняним молоком; відділення осаду гіпсу ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) та повернення поглинального лужного розчину в цикл вловлення  $\text{SO}_2$ . Цей метод становить підвищений інтерес ще й тому, що у цьому випадку весь Сульфур, що міститься у  $\text{SO}_2$ , переходить у гіпс, який можна застосовувати у будівельній індустрії. Одержання побічного продукту, а не просто знешкодження шкідливого  $\text{SO}_2$ , безумовно поліпшить техніко-економічні показники процесу очищення.

Підсумовуючи вищенаведене, можна стверджувати, що застосування водного розчину натрію гідроксиду для поглинання  $\text{SO}_2$  з подальшою регенерацією  $\text{NaOH}$  дешевим, доступним і хімічно активним кальцію гідроксидом, та використання кисню, що міститься у самих викидних газах, для конверсії сульфїт-іонів у сульфат-іони, одержання побічного продукту – гіпсу, що може мати реальне практичне застосування, у комплексі зумовлять невисоку собівартість процесу очищення зазначених викидних газів, а відтак такий технологічний процес може становити значний інтерес для його широкого практичного застосування. Наведене зумовлює доцільність проведення ґрунтовних і системних досліджень з метою виявлення вузьких технологічних місць, пошуку шляхів їх усунення, встановлення оптимального технологічного режиму окремих стадій та загального процесу.

В аспекті викладеного, провели ґрунтовний технологічний аналіз окремих технологічних стадій та хімічних реакцій, які відбуваються в описаному процесі. Встановлено, що найважливішим і найскладнішим питанням створення ефективного і порівняно недорогого технологічного процесу очищення зазначених газів є забезпечення у рідкій фазі достатньої концентрації кисню, оскільки цей газ дуже слабо розчиняється у воді, ще гірше – у розчинах солей, якими є поглинальні технологічні розчини натрію гідроксиду. Так, розчинність кисню повітря у воді становить,  $\text{дм}^3/\text{м}^3$ :  $15\text{ }^\circ\text{C} - 7,0$ ;  $20\text{ }^\circ\text{C} - 6,4$ ;  $25\text{ }^\circ\text{C} - 5,8$ ;  $30\text{ }^\circ\text{C} - 5,5$  [14]. У водному розчині  $\text{NaOH}$  і  $\text{NaSO}_3$  ця розчинність буде ще меншою.

Поглинання кисню водними розчинами натрію гідроксиду є гетерогенним, суто фізичним процесом. Швидкість поглинання кисню ( $W$ ) визначається основним законом масопередачі, тобто залежить від коефіцієнта масопередачі ( $K$ ), величини поверхні контакту фаз ( $F$ ) та рушійної сили абсорбції ( $\Delta P$ ):  $W = K \cdot F \cdot \Delta P$ . У технологічному процесі, який аналізуємо, у поглинальному розчині, крім  $\text{NaOH}$ , буде ще  $\text{NaSO}_3$ , що утворюється під час хемосорбції  $\text{SO}_2$ . Оскільки розчинений кисень тою чи іншою мірою реагуватиме з сульфїт-іонами, то суто фізичний процес поглинання кисню частково стає хемосорбційним. Наведене свідчить, що наявні у поглинальному розчині електроліти, з одного боку, зменшують розчинність кисню, з іншого, – збільшують рушійну силу абсорбції. Вплив цих двох, протилежно спрямованих, чинників теоретично визначити неможливо, а тільки експериментальними дослідженнями.

Збільшити рушійну силу абсорбції ( $\Delta P$ ) іншим шляхом практично неможливо, оскільки вона визначається у цьому випадку вмістом кисню у викидних газах, або у повітрі (у разі його застосування). Залишаються два чинники: коефіцієнт масопередачі ( $K$ ) та величина поверхні контакту між газом і рідиною ( $F$ ). Зазначені величини залежать від типу масообмінного апарата – абсорбера. Це означає, що цей процес необхідно здійснювати у такому абсорбері, який би характеризувався високим коефіцієнтом масопередачі і створював велику, рівномірну та активну поверхню контакту фаз.

На основі критичного аналізу існуючих масообмінних апаратів для систем газ-рідина з погляду їх інтенсивності, гідравлічного опору та питомих витрат на створення поверхні контакту фаз, опорів зі сторін приймальної і передавальної фаз, дійшли висновку, що таким апаратом є горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами [15–19].

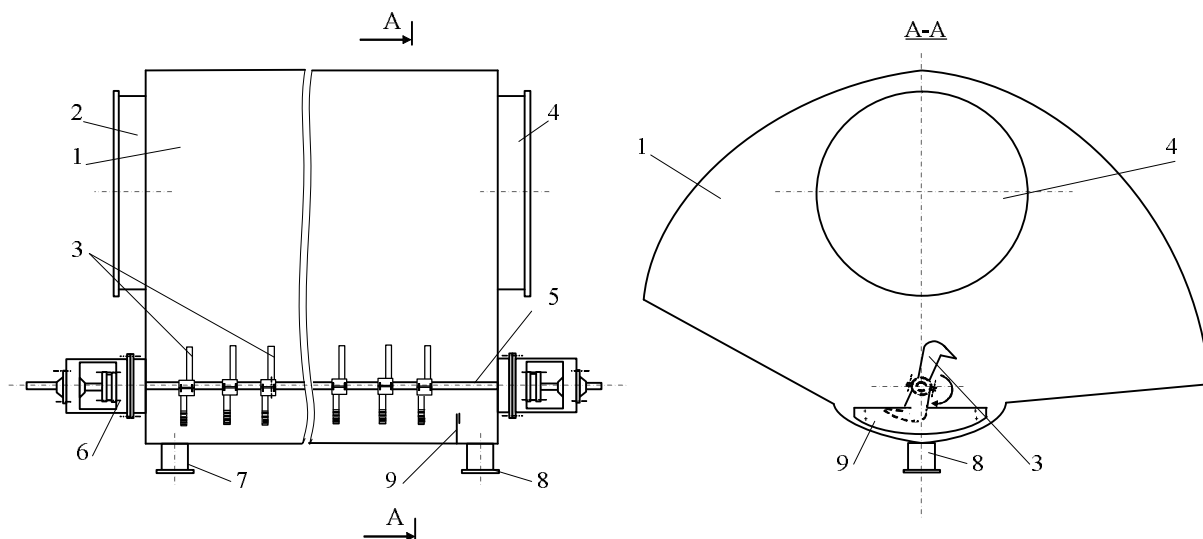


Рис. 1. Горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами:

1 – корпус; 2 – вхідний патрубок для газу; 3 – диспергатори; 4 – вихідний патрубок для газу;  
5 – вал; 6 – підшипникова опора; 7 – вихідний патрубок для рідини; 8 – вхідний патрубок для рідини;  
9 – переливний поріг

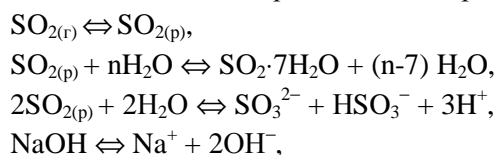
Цей абсорбер (рис. 1) є простим конструктивно, маломатеріалоємним, має мізерний гідравлічний опір, велику пропускну здатність відносно газової і рідкої фаз, що дуже важливо у разі очищення величезних об'ємів викидних газів з низьким вмістом  $\text{SO}_2$ .

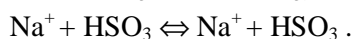
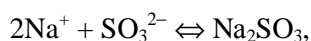
Ковшоподібні диспергатори [16] створюють велику, рівномірну і високоактивну поверхню контакту фаз, оскільки забезпечують “ударний ефект”, який полягає в тому, що диспергатори надають утвореним краплям таку кінетичну енергію, яка забезпечує удар крапель об стінки абсорбера, їх розпад на десятки інших з оновленою, активною поверхнею. Варто наголосити, що питома витрата енергії на диспергування одного кубічного метра водного розчину становить 50–60 Вт, що порівняно з форсунками, є у 5–8 разів менше. Вентиляторний ефект, який створюють ковшоподібні диспергатори та рухомі краплі забезпечують практично ідеальне перемішування газу, а відтак різко зменшують опір з боку газової плівки. Горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами пройшов ґрунтовні і системні дослідження на лабораторних та напівпромислових установках, його застосовували у промисловості для очищення вентиляційних газів від сірководню (Роздільське ВО “Сірка”, 1980–1992 рр.).

Сульфур (IV) оксид належить до газів із середньою розчинністю у воді. Цей процес супроводжується невеликим тепловим ефектом (26 кДж/моль). Основна маса поглинутого  $\text{SO}_2$  гідратується водою з утворенням гептагідрату ( $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), який є дещо пасивнішим порівняно з фізично розчиненим  $\text{SO}_2$ .

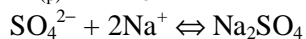
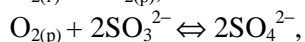
Сульфур (IV) оксид можна розглядати як ангідрид сульфїтної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ). У літературі [20] відносно існування цієї кислоти наявні суперечливі дані. Одні дослідники вважають існування  $\text{H}_2\text{SO}_3$  докочаним фактом, наводять її термодинамічні величини:  $\Delta\text{H}^\circ = -636$  кДж/моль,  $S^\circ = +29,0$  (Дж/моль·К), константи дисоціації  $\text{K}_{\text{d}1} = 1,54 \cdot 10^{-2}$ ,  $\text{K}_{\text{d}2} = 1,02 \cdot 10^{-7}$ , теплоту дисоціації 4,43 кДж/моль. Відомі як середні, так і кислі солі цієї кислоти, які є сильними електролітами, тобто існування іонів  $\text{SO}_3^{2-}$  і  $\text{HSO}_3^-$  сумніву не викликає. Водночас в останніх публікаціях [1] стверджується, що сульфатна кислота взагалі не існує, а тільки сульфур (IV) оксид гептагідрат ( $\text{SO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

На основі викладеного процесу, які відбуватимуться під час хемосорбції  $\text{SO}_2$  водним розчином  $\text{NaOH}$ , можна виразити такими реакціями:

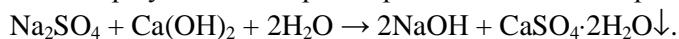




У викидних  $\text{SO}_2$ -вмісних газах у тій чи іншій кількості здебільшого наявний кисень, який поглинатиметься реакційним розчином. Розчинений кисень буде окисняти іони  $\text{SO}_3^{2-}$ :



Регенерацію поглинального розчину запропоновано проводити вапняним молоком. У результаті одержують гіпс, а регенований  $\text{NaOH}$  повертають в цикл уловлення  $\text{SO}_2$



Вищенаведене свідчить, що простий, на перший погляд, процес хемосорбції  $\text{SO}_2$  із газів з низьким вмістом цього шкідливого компонента водними розчинами гідроксидів, насправді є доволі складним, об'єднує низку послідовних і паралельних реакцій. Тому оптимальні технологічні умови здійснення такого процесу можна визначити тільки на базі експериментальних досліджень. Водночас вищенаведене дає змогу запропонувати принципову технологічну схему процесу очищення таких газів водними розчинами гідроксидів з одержанням побічного продукту гіпсу (рис. 2).

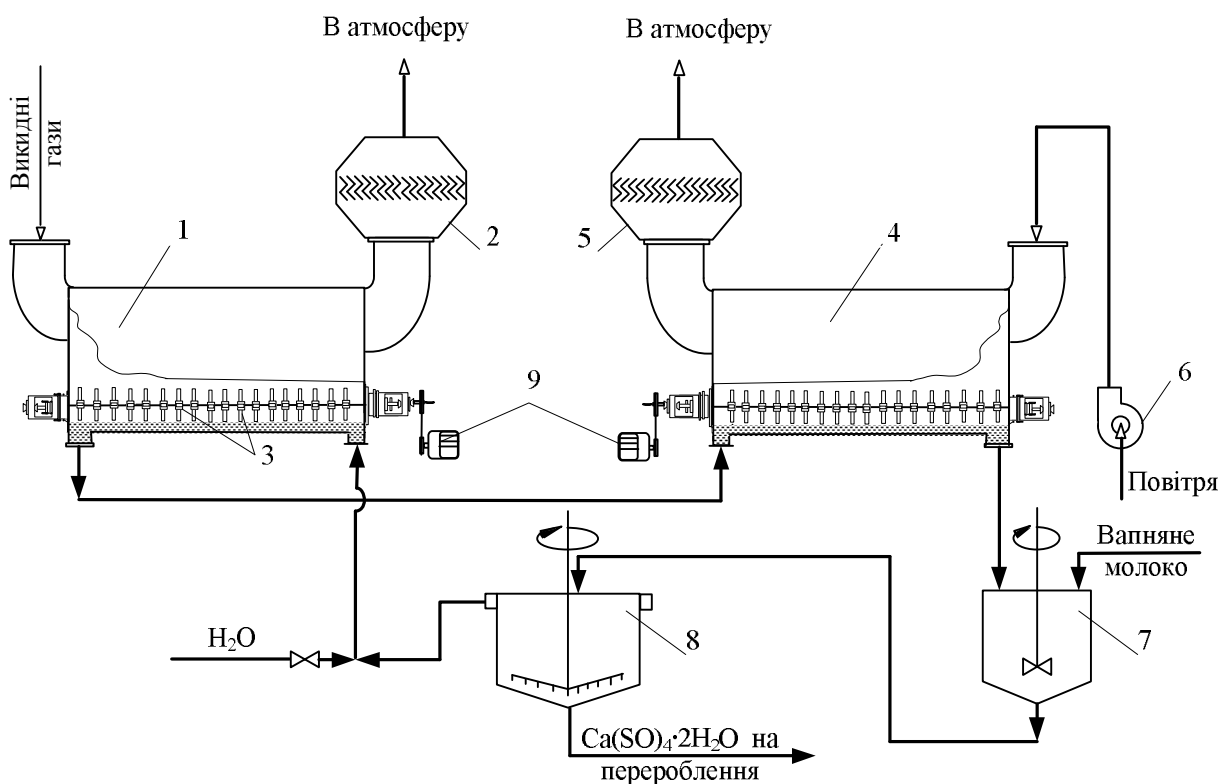


Рис. 2. Технологічна схема очищення газів з низьким вмістом  $\text{SO}_2$  водними розчинами вапняного молока з одержанням гіпсу:

1,4 – горизонтальні абсорбери; 2,5 – краплевлловлювачі; 3 – ковшоподібні диспергатори; 6 – вентилятор; 7 – апарат з мішалкою; 8 – відстійник; 9 – електродвигуни

Гази, що підлягають очищенню від  $\text{SO}_2$ , подають в горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами 1, в який протиточійно спрямовують водний розчин натрію гідроксиду. У цьому абсорбері відбуваються процеси хемосорбції  $\text{SO}_2$  і абсорбції кисню, що містяться у газах, утворення  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  і частково  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Очищений газ через краплевлловлювач 2 викидають в атмосферу.

Відпрацьований поглинальний розчин подають в аналогічний абсорбер 4, в який протиточійно вентилятором 6 подають повітря. У цьому абсорбері відбувається остаточне окиснення

сульфідної форми Сульфуру до сульфатної. Відпрацьований поглинальний розчин за допомогою вапняного молока регенерують в апараті з мішалкою 7. Утворену суспензію  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  спрямовують у відстійник 8, в якому осідає гіпс. Згущену у відстійнику 8 суспензію гіпсу спрямовують на подальше перероблення (зневоднення, сушіння, прожарювання, пакування). Глибина перероблення залежить від вимог споживача. Регенерований поглинальний розчин повертають у цикл уловлення  $\text{SO}_2$ . Втрату води з суспензією компенсують подаванням свіжої.

Визначення оптимального технологічного режиму в абсорберах 1 і 4 буде предметом наших подальших експериментальних досліджень.

**Висновки:** 1. В останні роки спостерігається стійка тенденція до збільшення обсягів промислових низькоконцентрованих викидів сульфуру (IV) оксиду, це порушує колообіг Сульфуру у природі загалом і баланс  $\text{SO}_2$  в атмосфері, що становить реальну загрозу для здоров'я та життя майбутніх поколінь, може мати непербачувані наслідки.

2. Величезні обсяги промислових викидів з низьким вмістом сульфуру (IV) оксиду (до 0,5 %  $\text{SO}_2$ ) становлять значні труднощі технологічного, апаратурного та економічного характеру, внаслідок яких широкомасштабне їх очищення практично не налагоджено.

3. Серед перспективних, порівняно малозатратних методів очищення зазначених газових викидів значний інтерес становить рідинно-окисний, який полягає у хемосорбції  $\text{SO}_2$  водними розчинами гідроксидів та подальшому доокисненні у рідкій фазі сульфід-іонів до сульфат-іонів киснем, що міститься у самих газових викидах, та киснем повітря.

4. Найважливішим питанням організації технологічного процесу, описаного у п.3, є забезпечення у рідкій фазі достатньої концентрації кисню, оскільки він має низьку розчинність у воді, ще нижчу – у розчинах електролітів.

5. Масообмінним апаратом, який може забезпечити інтенсивні процеси поглинання  $\text{SO}_2$  і  $\text{O}_2$  із газових викидів, є горизонтальний абсорбер з ковшоподібними диспергаторами, який характеризується високим коефіцієнтом масопередачі у системі газ-рідина, має велику пропускну здатність газів і рідин, є конструктивно простим.

6. Запропонована на основі технологічного і техно-економічного аналізу принципова технологічна схема очищення газів з низьким вмістом  $\text{SO}_2$  є простою в апаратурному оформленні, характеризується низькими експлуатаційними питомими витратами, дає змогу весь Сульфур, що міститься у  $\text{SO}_2$  викидних газів, перевести у гіпс, який може мати практичне застосування.

1. Яворський В.Т.: *Технологія сірки і сульфатної кислоти*/В.Т. Яворський. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2010. – 404 с. 2. *Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005* [et al.] /S. J. Smith, J. // *Atmos. Chem. Phys.* – 2011. – 11. – P. 1101–1116. – Режим доступу: <http://www.atmos-chem-phys.net/11/1101/2011>. 3. *Sulphur dioxide  $\text{SO}_2$  emissions (APE 001) (APE 001)* [et al.]: *Assessment published Dec 2011.* – Режим доступу: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-sulphur-dioxide-so2-emissions-1/assessment-1>. 4. Вилесов Н.Т. *Утилізація промислових сернистих газів.* / Н.Т. Вилесов, В.Г. Большунов. – К.: Наук. Думка, 1990. – 136 с. 5. Яворський В.Т. *Моніторинг газових викидів із реакторів розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану(IV) оксиду* / Віктор Яворський, Андрій Гелеш, Ярослав Калимон // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2010. – № 5. – С. 153–157. 6. *Основні питання політики розвитку енергетичної галузі України* / А.І. Шевцов [та ін.]. – Дніпропетровськ : Пороги, 2011 – 89с. 7. *Перспективи енергозабезпечення України в контексті світових тенденцій: Монографія* / А.І. Шевцов [та ін.]; за заг. науковою ред. А.Шевцова. – Д.: РФ НІСД, 2008. – 208 с. 8. *Міжнародний центр перспективних досліджень. Зменшення викидів у тепловій електроенергетиці України через виконання вимог Європейського енергетичного співтовариства. Зелена книга. [Електронний ресурс]* / Міжнародний центр перспективних досліджень. – К.: “Оптіма”, 2011. – Режим доступу: [http://www.icps.com.ua/files/articles/64/71/ Energy\\_Com\\_Green\\_UKR.pdf](http://www.icps.com.ua/files/articles/64/71/ Energy_Com_Green_UKR.pdf). 9. *Маляренко В. Енергетичні установки. Загальний курс: Навч. посібник* /

В. Маляренко. – Х: “Видавництво САГА”, 2008. – 320 с. 10. Рамм В.М. Абсорбция газов. Изд. 2-е, переработ. и доп. / В.М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с. 11. 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. – in press. 12. Дослідження очищення газів з низьким вмістом сірки(IV) оксиду водними розчинами заліза сульфатів. / В.Т. Яворський [та ін.] // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2006. – №553. – С. 55–59. 13. Двохстадійна схема очищення викидних газів сульфатнокислотного виробництва: Збірник матеріалів конференції IV Наук-техн. конф. з технолог. неорг. речовин / Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008 . – С. 350–351. 14. Малин К. М. Справочник сернокислотчика / К. М. Малин – М. : Химия, 1971. – 744 с. 15. Швыдкий В.С. Очистка газов: справочное издание / В.С. Швыдкий, М.Г. Ладыгичев. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 640 с. 16. Лавриненко А.А. Гидродинамика и массообмен в скрубберной камере с S-образными разбрызгивателями: автореф. дис. ... канд. техн. наук 05.17.08 / А.А. Лавриненко. – Львов, 1989. – 20 с. 17. Кузнецов И.Е., Оборудование для санитарной очистки газов: Справочник. / И.Е. Кузнецов, К.И. Шмат, С.И. Кузнецов – К.: Техника, 1989. –304 с. 18. Пажжи Д. Г. Основы техники распыливания жидкостей / Д. Г.Пажжи, В.С. Галустов. – М.: Химия, 1984. – 256 с. 19. До питання про вибір масообмінного апарату для каталітичного рідкофазного окислення кисневмісних газів від сірки (IV) оксиду / В.Т. Яворський [та ін.] // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2004. – 516. – С. 3–6. 20. Васильев Б.Т. Технология серной кислоты / Б.Т. Васильев, М.И. Отвагина. – М.: Химия, 1985.