

Експериментально підтверджено високу ефективність горизонтального апарата з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД) для очищення викидних SO_2 – вмісних газів. Встановлено, що реалізація цього процесу у протитечійному режимі руху фаз забезпечить високі ступені вловлення (99,9...100 %) та рідкофазного окиснення (80...99 %) SO_2 . Визначено, що хемосорбція SO_2 відбувається з високою інтенсивністю та описується кінетичним рівнянням першого порядку

Ключові слова: очищення газових викидів, сульфур(IV) оксид, масообмінний апарат, хемосорбція, порядок реакції

Експериментально підтверджена висока ефективність горизонтального апарата з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД) для очистки SO_2 – содержащих газовых выбросов. Установлено, что реализация этого процесса в противоточном режиме движения фаз обеспечивает высокие степени улавливания (99,9...100 %) и жидкофазного окисления (80...99 %) SO_2 . Определено, что хемосорбция SO_2 происходит с высокой интенсивностью и описывается кинетическим уравнением первого порядка

Ключевые слова: очистка газовых выбросов, серы(IV) оксид, массообменный аппарат, хемосорбция, порядок реакции

УДК 66.074.378.1

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.63956

ХЕМОСОРБЦІЯ СУЛЬФУРУ(IV) ОКСИДУ В ГОРИЗОНТАЛЬНОМУ АПАРАТІ З КОВШОПОДІБНИМИ ДИСПЕРГАТОРАМИ

А. Б. Гелеш

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: gelesh75@gmail.com

В. Т. Яворський

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: javorskyi@ukr.net

І. Є. Яворський

Аспірант*

E-mail: ivanko1987@ukr.net

*Кафедра хімії і технології

неорганічних речовин

Національний університет

«Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

Забезпечення людства енергетичними ресурсами – одна з глобальних проблем. Прогресивно зростаючі темпи енергоспоживання зумовлені одночасною дією екстенсивного і інтенсивного чинників: збільшенням населення Землі і питомого енергоспоживання. У найближчій перспективі головними джерелами енергії залишаться карбонугідроцени, які забруднені сполуками сульфурі. У технологічних процесах ці сполуки, здебільшого, конвертуються у сульфур(IV) оксид (SO_2), який є токсичним забруднювачем довкілля.

У результаті виснаження легкодоступних родовищ карбонугідроценів людство вимушене освоювати глибші горизонти земних надр. Встановлено [1], що із збільшенням глибини залягання сировини вміст сполук Сульфурі в ній зростає, відтак пропорційно збільшується кількість утвореного SO_2 . Незважаючи на низку розроблених і впроваджених заходів із усунення негативного впливу антропогенних викидів SO_2 , у світі спостерігається чітка тенденція до збільшення їхніх обсягів [2], головним чином, за рахунок країн з інтенсивним зростанням чисельності населення та економіки (Китай, Індія тощо).

Враховуючи транскордонне перенесення SO_2 та продуктів його конверсії ($nH_2O \cdot SO_3$), проблема забруднення сполуками Сульфурі з локальної переростає в глобальну загальносвітову, несе загрозу для здоров'я та життя людей, а тому питання очищення

викидних SO_2 -вмісних газів є актуальним і потребує нагального вирішення.

2. Аналіз джерел інформації та постановка проблеми

Директивою №2010/75/ЄС Європейського Парламенту та Ради встановлено, що граничнодопустимий викид (ГДВ) для стаціонарних спалювальних установок не повинен перевищувати 200 мг/нм³ [3]. Відтак у сучасних технологіях знесульфурення газів залишковий вміст SO_2 не повинен перевищувати вищезазначеної норми та мати перспективи поглиблення ступеня очищення. Сульфурвмісні продукти процесу очищення повинні мати промислове застосування, не створювати вторинного забруднення довкілля.

У процесі вирішення проблеми знешкодження викидів SO_2 розроблено багато методів. Загалом, їх умовно можна поділити на «мокрі», «напівсухі» та «сухі» [4], переваги і недоліки яких є дискусійними. Головною перевагою «сухих» і «напівсухих» методів є відсутність рідких стоків, утворюються лише сухі відходи. Проте, ступінь очищення від SO_2 у сучасних «сухих» методах не перевищує 95,0 %, а в «напівсухих» – 98,0 [5, 6]. Утворення твердофазних продуктів реакції є причиною неповного використання лужного компонента, що призводить до його перевитрати. Тому, для підвищення ступеня його використання організують рецикл. Крім того, утворений продукт має змін-

ний кількісний та якісний склад, що утруднює його промислове використання.

Найпоширенішими (~80,0 %) є установки «мокрого очищення» з використанням лужних реагентів ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Na_2CO_3 тощо). Сучасні «мокрі» установки дають змогу практично повністю вилучити SO_2 з відхідних газів (99,0...99,9 %) [4, 7]. У США було проведено детальний економічний аналіз [7] «сухої» та «мокрої» технологій для енергетичних установок, які працюють на вугіллі. Встановлено, що за вмісту Сульфуру у вугіллі $\leq 2,8$ % економічнішими є «сухі», а за вищого – «мокрі». Загалом, використання «мокрих» методів дає змогу забезпечити жорсткі екологічні норми з перспективою поглиблення ступеня очищення.

Проте, існуючі «мокрі» методи мають ряд недоліків, зокрема: значні об'єми викидних вод; необхідність попереднього очищення викидних газів від пилу та їх охолодження; багатостадійність процесу та громіздкість обладнання; низька сорбційна ємність поглинальних розчинів та дороговизна реагентів; високі енергоємність, капітальні та експлуатаційні витрати. Тому головним завданням є пошук шляхів і методів інтенсифікації та здешевлення процесу десульфуризації.

Закономірності вловлення SO_2 досліджували як в лабораторних, так і у промислових умовах [8–10]. Результати досліджень різняться і є доволі суперечливими. У роботі [8] наведено результати лабораторних досліджень кінетичних характеристик абсорбції SO_2 електрохімічно обробленими поглинальними розчинами. Показано, що інтенсивність процесу змінюється в часі, відбувається у двох областях, кінетика яких описується рівняннями першого порядку, з константами швидкості 0,10 та $0,11\text{c}^{-1}$ за температури 305K. Визначено температурну залежність констант швидкості та розраховано енергії активації відповідно: 28,06 та 40,22 кДж/моль.

Авторами [9] проведено лабораторні та промислові дослідження абсорбції SO_2 у швидкісних пустотілих форсуночних апаратах, які на сьогодні є найпоширенішими апаратами знесульфурення газів. Встановлено, що для розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в межах досліджуваних початкових концентрацій SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^0 = 0,05...3 \text{ г/м}^3$), хемосорбція SO_2 розчинами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ описується рівнянням другого порядку, а константа швидкості за температури 305K рівна $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Ефективність вловлення SO_2 не залежить від температури, мало залежить від початкової концентрації SO_2 та густини зрошення. Визначальний вплив на процес абсорбції має відносна швидкість газу. Коефіцієнт масопередачі пропорційний параметрам системи у таких степенях відповідно: швидкості газу – 1,4...1,1; густині зрошення – 0,31...0,07, а початковій концентрації SO_2 – 0,28...0.

Відтак ефективним способом інтенсифікації процесу є збільшення швидкості газу. Проте, збільшення швидкості призводить до зростання краплинності та гідравлічного опору апарату, які особливо відчутно зростають за швидкості газу $\geq 7 \text{ м/с}$. Тому робочі швидкості газу в зазначених апаратах не перевищують 4...6 м/с.

Процес абсорбції SO_2 вивчали у лабораторних та промислових умовах, з використанням сучасних колонних апаратів з провальними тарілками [10]. Під-

тверджено, що в досліджуваних умовах температура не має відчутного впливу на коефіцієнт масопередачі. Це свідчить про те, що швидкість процесу лімітується дифузійними стадіями. За низьких значень парціальних тисків SO_2 (~100 Па) коефіцієнт абсорбції пропорційний швидкості газу в степені 1,62 і не залежить від густини зрошення, а за вищих концентрацій SO_2 (~250 Па) – пропорційний швидкості газу в степені 1,07 і густині зрошення в степені 0,44. Встановлено, що для розчину NaOH , за парціальних тисків SO_2 в межах 140...330 Па об'ємний коефіцієнт масопередачі рівний $0,98 \cdot 10^{-8} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$. Загалом, тарілчасті апарати стійко і ефективно працюють лише у вузькому діапазоні швидкостей газу, відтак засоби їх інтенсифікації дуже обмежені.

Враховуючи те, що коефіцієнти масопередачі і константи швидкості є не великими, а визначальний вплив на швидкість масопередачі чинить відносна швидкість руху фаз, можна стверджувати, що у традиційних апаратах опір абсорбції SO_2 зосереджений в газовій фазі, а для інтенсифікації процесу потрібно збільшувати відносну швидкість потоків та турбулізувати їх.

У роботі [11] наведено ґрунтовний теоретичний аналіз впливу головних технологічних параметрів процесу на ефективність очищення викидних промислових газів від SO_2 . Встановлено, що визначальний вплив на їх перебіг процесів очищення чинить рН поглинального розчину. Теоретично обґрунтовано, що процес абсорбції доцільно проводити з використанням проміжного абсорбента NaOH , який після стадій хемосорбції та окиснення SO_2 , регенерувати сполуками Кальцію і повертати у цикл вловлення. Це дасть змогу мінімізувати витрату води (NaOH добре розчинний) та унеможливити інкрустацію сполук Кальцію на поверхні апаратури. Важливою складовою економічної ефективності запропонованої технології, її конкурентною перевагою є можливість використання побічних продуктів знесульфурення у суміжних виробництвах. Так, у запропонованій технології в якості продукту можна одержувати будівельний гіпс, якість якого буде визначатись ступенем окиснення хемосорбованого SO_2 .

Теоретично обґрунтовано, що з метою здешевлення та інтенсифікації процесу очищення, стадії пилловловлення, абсорбції та окиснення SO_2 доцільно проводити в протитечійному режимі руху фаз, у високоефективному апараті – горизонтальному апараті з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД). У ГАКД зовнішня енергія підводиться безпосередньо до рідини, краплі якої одержують значну кінетичну енергію та початкову швидкість (10...12 м/с), що різко зменшує опір зі сторони газової плівки. У цьому апараті реалізовано перересний рух потоків та багатократний пульсаційний режим диспергування, що значно турбулізує потоки та знижує дифузійні опори. ГАКД добре зарекомендував себе у промислових умовах, зокрема, для очищення газових викидів від пилу [12]. Відтак доцільно дослідити ефективність цього апарату у процесах хемосорбції та рідкофазного окиснення SO_2 і, у випадку одержання задовільних експериментальних результатів, сумістити стадії пилловловлення, хемосорбції і окиснення в одному ГАКД.

3. Мета і задачі досліджень

Мета роботи полягала в експериментальному підтвердженні ефективності використання ГАКД для утилізації викидних SO₂ – вмісних газів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- встановити вплив питомої витрати диспергованої рідини на ефективність хемосорбції SO₂;
- дослідити вплив концентрації реагентів та pH поглинального розчину на ефективність хемосорбції та рідкофазного окиснення SO₂;
- встановити кінетичні закономірності процесу хемосорбції.

4. Методики проведення експериментів, аналізів та розрахунків

4. 1. Методики експериментів

Експериментальні дослідження здійснювали на лабораторній установці, зображеній на рис. 1.

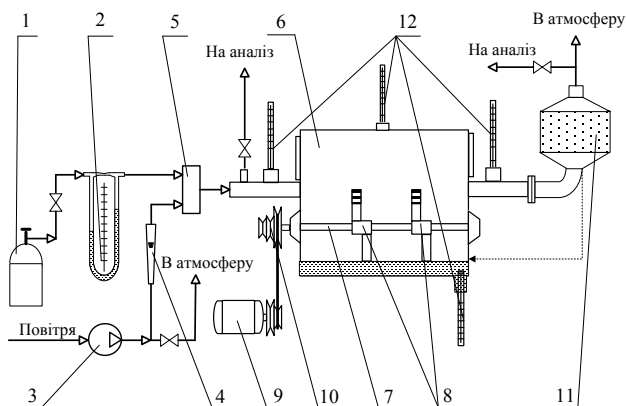


Рис. 1. Схема лабораторної установки для вивчення процесу хемосорбції та рідкофазного окиснення SO₂ у ГАКД: 1 – балон з SO₂; 2 – реометр; 3 – компресор; 4 – ротаметр; 5 – змішувач; 6 – горизонтальний апарат з ковшоподібними диспергаторами; 7 – вал; 8 – диспергатори; 9 – двигун; 10 – шків; 11 – краплевлловлювач; 12 – термометри

В абсорбер 6 заливали певний об'єм розчину NaOH (2,5 дм³) та вмикали електродвигун 9. Абсорбер 6 – це горизонтальний апарат, корпус якого виконано у вигляді напівциліндра, діаметром 500 мм, спряженого з днищем. Довжина апарата – 300 мм (абсорбційний об'єм 0,02 м³). У нижній частині абсорбера розміщено вал 7 з ковшоподібними диспергаторами 8 (розміри ковшоподібного диспергатора, мм: діаметр – 200, ширина диспергатора – 30, ширина ковша – 15, ширина розпилюючих щілин – 2). Апарат споряджено штуцерами для підведення і відведення газу, оглядовими вікнами, а також патрубками для встановлення термометрів та відбору проб. У рух вал приводили за допомогою електродвигуна 9, пасової передачі та шківа 10. SO₂ із балона 1 подавали у змішувач 5. Витрату SO₂ регулювали за допомогою запірних вентилів та контролювали за допомогою реометра 2. Повітря компресором 3 з заданою витратою, яку контролювали

ротаметром 4, також подавали у змішувач 5, звідки газову суміш через підвідну трубу направляли у ГАКД на очищення. Очищений газ через краплевлловлювач 11 відводили в атмосферу. Температури усіх матеріальних потоків визначали за допомогою рідинних термометрів 12.

Експерименти проводили за таких умов: вміст SO₂ у газовій фазі – 0,4...34 г/нм³ (0,013...1,16 % об); концентрація поглинача (розчин NaOH) – 0,1...1,0 моль/дм³; лінійна швидкість кінців диспергатора – 10 м/с; кількість диспергаторів 1...2; густина зрошення (питома витрата диспергованої рідини) – 0,25...0,96 м³/нм³; температура процесу 303...308К. У процесі досліджень періодично відбирали проби газової та рідкої фаз для визначення вмісту SO₂ та pH поглинального розчину. Експеримент припиняли, коли концентрація SO₂ на виході з апарата перевищувала 200 мг/нм³.

4. 2. Методики аналізів

Вміст SO₂ у газовій фазі на вході в ГАКД і у поглинальному розчині визначали йодометричним методом [13], а залишкову концентрацію SO₂ на виході з апарата – газоаналізатором Дозор-С-Пв-SO₂, з точністю 0,1 мг/м³. Значення pH поглинального розчину вимірювали з допомогою pH-метра типу 150-М з комбінованим електродом ЭСКЛ-08М 1. Результати експериментальних вимірювань приводили до нормальних умов. Наведені результати досліджень є усередненими.

4. 3. Методики розрахунків

На підставі експериментально отриманих результатів здійснювали розрахунок головних показників процесу: ступенів абсорбції (X_{абс}, %), окиснення (X_{окис}, %) та об'ємного коефіцієнта масопередачі (K_{абс}, кг/(с·Па·м³)). Ступінь абсорбції розраховували за рівнянням

$$X_{абс} = \frac{G_{SO_2}^0 - G_{SO_2}^1}{G_{SO_2}^0} \cdot 100 \approx \frac{C_{SO_2}^0 - C_{SO_2}^1}{C_{SO_2}^0} \cdot 100, \quad (1)$$

де G_{SO₂}⁰, G_{SO₂}¹ – маса SO₂ відповідно на вході і виході з абсорбера, кг; C_{SO₂}⁰, C_{SO₂}¹ – концентрація SO₂ в газі відповідно на вході і виході з абсорбера, г/нм³.

Ступінь окиснення розраховували за рівнянням

$$X_{окис} = \left(\frac{G_{SO_2}^2 - G_{SO_2}^3}{G_{SO_2}^2} \right) \cdot 100, \quad (2)$$

де G_{SO₂}², G_{SO₂}³ – маси відповідно абсорбованого та неокисненого SO₂, кг (G_{SO₂}² = G_{SO₂}⁰ - G_{SO₂}¹).

Об'ємний коефіцієнт масопередачі за SO₂ розраховували за рівнянням

$$K_{абс} = \frac{G_{SO_2}^2}{V_{абс} \cdot \Delta P_{абс} \cdot \tau}, \quad (3)$$

де V_{абс} – абсорбційний об'єм, м³; ΔP_{абс} – середня рушійна сила процесу, Па; τ – час контактування, с.

Враховуючи те, що контакт крапель абсорбційного розчину та забрудненого газу відбувається в межах

зони зрошення диспергатора, тому абсорбційний об'єм визначали за формулою

$$V_{\text{абс}} = F_{\text{абс}} \cdot h_{\text{д}}, \quad (4)$$

де $F_{\text{абс}}$ – площа січення абсорбера, м²; $h_{\text{д}}$ – ширина диспергатора, м.

Загалом, у досліджуваних умовах концентрації SO₂ у газі низькі, тому середню рушійну силу процесу можна розрахувати, скориставшись формулою [14]

$$\Delta P_{\text{абс}} = \frac{P_{\text{SO}_2}^0 - P_{\text{SO}_2}^1}{\ln \left[\frac{(P_{\text{SO}_2}^0 - P_{\text{SO}_2}^*)}{(P_{\text{SO}_2}^1 - P_{\text{SO}_2}^*)} \right]}, \quad (5)$$

де $P_{\text{SO}_2}^0$ та $P_{\text{SO}_2}^1$ – парціальні тиски SO₂ відповідно на вході та виході з зони зрошення, Па; $P_{\text{SO}_2}^*$ – рівноважний парціальний тиск SO₂, Па.

У динамічних умовах експерименту практично неможливо безпосередньо визначити рівноважний парціальний тиск, тому скористались емпірично встановленою [10] залежністю між рівноважним значенням рН води та концентрацією SO₂ в газовій

$$\text{pH} = 2,23 - 0,633 \cdot \lg \omega_{\text{SO}_2}, \quad (6)$$

або після перетворень

$$\text{pH} = 4,83 - 0,633 \cdot \lg C_{\text{SO}_2}^0, \quad (7)$$

де ω_{SO_2} – концентрація SO₂ в газі, %. Врахувавши те, що частина хемосорбованого SO₂ окиснюється в рідкій фазі та виразивши процентну концентрацію (у формулі 6) SO₂ через його парціальний тиск, одержали таке рівняння для визначення рівноважного парціального тиску:

$$P_{\text{SO}_2}^{\text{рН}} = \left(1 - \frac{X_{\text{окис.}}}{100} \right) \cdot 1,496 \cdot 10^6 \cdot e^{-3,638 \cdot \text{pH}}, \quad (8)$$

де $X_{\text{окис.}}$ – ступінь окиснення хемосорбованого SO₂, %.

Аналіз отриманих експериментальних результатів виконували із застосуванням стандартних програм Microsoft Office Excel 2010.

5. Результати досліджень хемосорбції SO₂ в ГАКД

Попередніми дослідженнями [8–10] було встановлено, що вплив густини зрошення на процес хемосорбції SO₂ незначний, що зумовлено лімітуючою дифузиею у газовій плівці. У досліджуваному апараті контакт між фазами відбувається в об'ємі апарату, за багатократного диспергування рідини. Тому густину зрошення доцільно виражати не як відношення витрати рідини до площі поверхні тарілки чи січення апарату, а як питому витрату диспергованої рідини ($W_{\text{р}}/W_{\text{г}}$, м³/нм³ – відношення об'ємних витрат диспергованої рідини і газу). Результати досліджень впливу густини зрошення на ефективність абсорбції SO₂ подано графічно, рис. 2. Як видно з графіку (рис. 2, а), за рН ≥ 6 і густини зрошення 0,25 м³/нм³ ступінь абсорбції ≥ 99,7%, а за $W_{\text{р}}/W_{\text{г}} = 0,5 \dots 0,96$ м³/нм³ вловлення SO₂ прохо-

дить на 99,9...100%. В інтервалі рН 13...7 (рис. 2, б) значення $K_{\text{абс}}$ практично не змінюється і становить $1,6 \cdot 10^{-4}$ кг/(с·Па·м³), за густини зрошення 0,25 м³/нм³ та $1,8 \cdot 10^{-4}$ кг/(с·Па·м³) – за $W_{\text{р}}/W_{\text{г}} = 0,5 \dots 0,96$ м³/нм³.

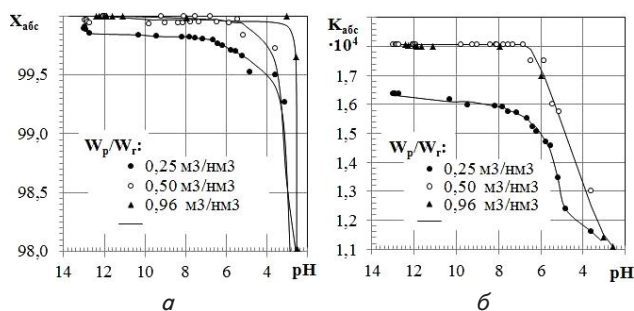


Рис. 2. Залежність ступеня ($X_{\text{абс}}$, %) та коефіцієнта абсорбції ($K_{\text{абс}}$, кг/(с·Па·м³) SO₂ від рН поглинального розчину та питомої витрати диспергованої рідини ($W_{\text{р}}/W_{\text{г}}$): а – $X_{\text{абс}} = f(\text{pH}, W_{\text{р}}/W_{\text{г}})$; б – $K_{\text{абс}} = f(\text{pH}, W_{\text{р}}/W_{\text{г}})$. $C_{\text{SO}_2}^0 = 7,85$ г/нм³; $C_{\text{NaOH}}^0 = 1$ моль/дм³; $T_{\text{абс}} = 305$ К

В інтервалі питомих витрат диспергованої рідини 0,5...0,96 м³/нм³ показники ефективності вловлення SO₂ є високими і незмінними, тому технологічно доцільною є густина зрошення 0,5 м³/нм³. Всі подальші дослідження проводили за цієї густини зрошення.

Наступним етапом було дослідження впливу початкових концентрацій реагентів та рН поглинального розчину на залишковий вміст SO₂ в очищеному газі. Для газів з низькою концентрацією SO₂ ($C_{\text{SO}_2}^0 = 0,4 \dots 3,28$ г/нм³) в якості абсорбента використовували 0,1 М розчин NaOH, а в діапазоні початкових концентрацій $C_{\text{SO}_2}^0 = 7,74 \dots 33,89$ г/нм³ – 1М розчин NaOH. Результати досліджень подано графічно (рис. 3). Для газів з низьким початковим вмістом SO₂ (0,4...7,74 г/нм³) концентрація забруднювача в очищеному газі, в широкому інтервалі рН, рівна нулю, тобто весь SO₂ хемосорбується. Зростання концентрації SO₂ на виході з абсорбера спостерігається за рН ≤ 5, а ГДВ SO₂ 200 мг/нм³ досягається в інтервалі рН = 3,4...3,6, що добре узгоджується із величиною, яку можна теоретично розрахувати за формулою 7 для води (рН = 4,83 – 0,633 · lg(200) = 3,4). Із збільшенням концентрації SO₂ (16,52...33,89 г/нм³) змінюється й характер залежностей. За високих значень рН на виході з апарату в очищеному газі присутній SO₂, вміст якого пропорційно зростає із збільшенням $C_{\text{SO}_2}^0$ та зниженням рН середовища. Інтенсивне зростання починається за рН = 6,2...5,8 і досягає граничного значення 200 мг/нм³ в інтервалі рН = 5,2...5,4. Для газу з початковою концентрацією $C_{\text{SO}_2}^0 = 10,54$ г/нм³ характер залежності практично такий же, проте його значення дещо зміщені в бік низьких концентрацій SO₂.

На підставі експериментальних результатів розраховували головні технологічні показники процесу: ступені абсорбції (рис. 4, а) та окиснення (рис. 4, б) SO₂.

У випадку використання в якості абсорбента 0,1 М розчину NaOH, в межах зміни $C_{\text{SO}_2}^0 = 0,4 \dots 3,28$ г/нм³, одержані результати можуть бути усереднені за допомогою кривої 1, а результати для 1М розчину NaOH та $C_{\text{SO}_2}^0 = 5,74 \dots 33,89$ г/нм³ добре описуються кривою 2. Для низькоконцентрованих поглинальних розчинів (крива 1), у широкому інтервалі зміни рН = 13...4, зна-

чення ступеня абсорбції залишається стабільно високим (99,9...100 %) і різко знижується за $pH < 4$. У випадку використання поглинального розчину з початковою концентрацією $NaOH$ 1 моль/дм³, стабільний ступінь абсорбції дещо менший – 99,8...99,9 %, а інтервал зміни pH – вузький ($pH=13...6$).

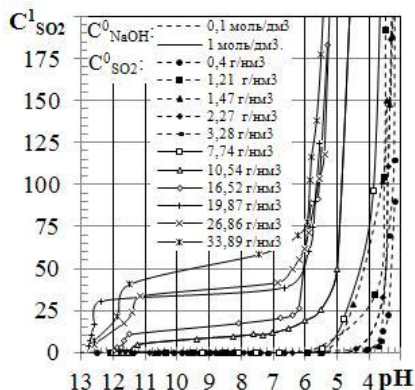


Рис. 3. Залежність вмісту SO_2 в очищеному газі ($C^1_{SO_2}$, мг/м³) від pH поглинального розчину за початкових концентрацій реагентів (C^0_{NaOH} , моль/дм³; $C^0_{SO_2}$, г/м³). $W_p/W_r = 0,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $T_{абс} = 305 \text{ К}$

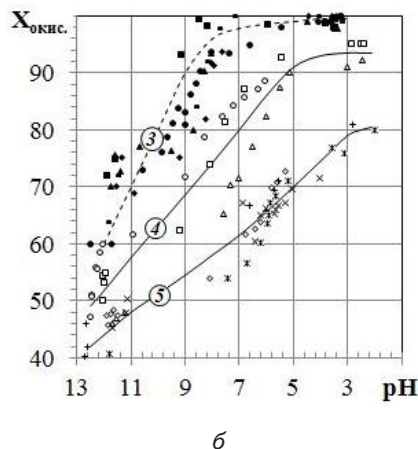
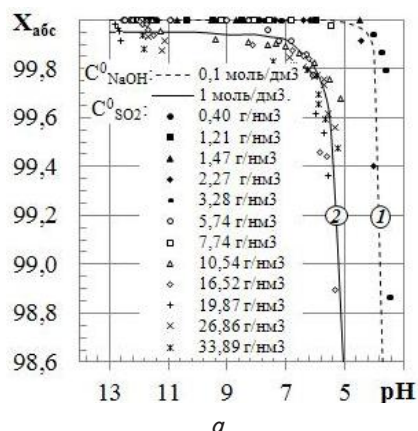


Рис. 4. Залежність ступенів абсорбції ($X_{абс}$, %) та окиснення ($X_{окис}$, %) SO_2 від pH поглинального розчину за початкових концентрацій реагентів (C^0_{NaOH} , $C^0_{SO_2}$): $a - X_{абс} = f(pH, C^0_{NaOH}, C^0_{SO_2})$; $б - X_{окис} = f(pH, C^0_{NaOH}, C^0_{SO_2})$. $W_p/W_r = 0,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $T_{абс} = 305 \text{ К}$

Результати, одержані в процесі вивчення рідкофазного окиснення SO_2 у ГАКД, можуть бути усереднені за допомогою трьох графічних залежностей: крива 3 відповідає інтервалу концентрації SO_2 0,4...3,28 г/м³ та 0,1 М розчину $NaOH$; крива 4 – 5,74...10,54 та 1 М $NaOH$; крива 5 – 16,52...33,89 та 1М $NaOH$ відповідно. Із зниженням концентрацій реагентів покращуються якісні та кількісні показники окиснення SO_2 . Так, у дослідях, які описує крива 3, ступінь окиснення найвищий і досягає значення 96 % вже за $pH=8$, а і з пониженням pH монотонно зростає до 99,0 %; для дослідів, узагальнених кривою 4, за $pH=5$, ступінь окиснення ~92 % і досягає максимального значення 94 %, за $pH \leq 3$, а для кривої 5 за $pH \leq 3$ ступінь окиснення не перевищує 80 %.

Інтенсивність процесу хемосорбції охарактеризовано об'ємним коефіцієнтом масопередачі (абсорбції), залежність якого від pH поглинального розчину і початкової концентрації SO_2 (рис. 5) має складний характер.

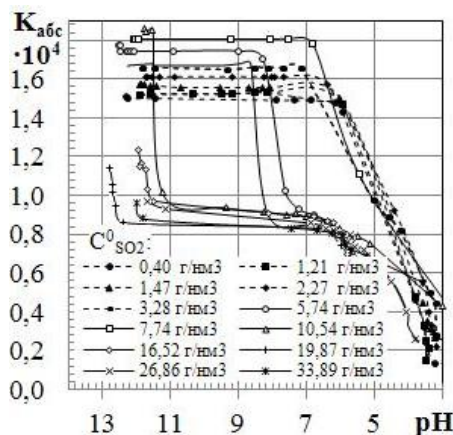


Рис. 5. Залежність об'ємного коефіцієнта абсорбції SO_2 ($K_{абс}$, кг/(с·Па·м³) від pH поглинального розчину за початкових концентрацій реагентів (C^0_{NaOH} , $C^0_{SO_2}$). $W_p/W_r = 0,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $T_{абс} = 305 \text{ К}$

В інтервалі $C^0_{SO_2} = 0,4...7,74 \text{ г/м}^3$ спостерігається незначне зростання коефіцієнта абсорбції від $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(с·Па·м}^3)$. Провівши математичне оброблення цих результатів, одержали рівняння

$$K_{абс} = 1,5 \cdot 10^{-4} \cdot (C^0_{SO_2})^{0,08} \quad (9)$$

За концентрації $C^0_{SO_2} = 10,54 \text{ г/м}^3$ відбувається різке зменшення коефіцієнта масопередачі і в інтервалі $C^0_{SO_2} = 16,52...33,89 \text{ г/м}^3$ його значення становить $0,96 \cdot 10^{-4}...0,82 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(с·Па·м}^3)$.

Для визначення порядку реакції за SO_2 та константи швидкості, початкові концентрації SO_2 та відповідні значення швидкості абсорбції ($u_{абс}$, г/(м³·с)) в діапазоні $pH=13...8$, представили у логарифмічному вигляді $\lg u_{абс} = f(\lg C^0_{SO_2})$ (рис. 6)

За допомогою графіка встановили, що, незважаючи на багатостадійність і складність гетерогенного процесу хемосорбції SO_2 , його добре описує рівняння реакції першого порядку

$$u_{абс} = k_{эф} \cdot C^0_{SO_2} = 0,46 \cdot C^0_{SO_2} \quad (10)$$

де $k_{эф}$ – ефективна константа швидкості реакції, с⁻¹.

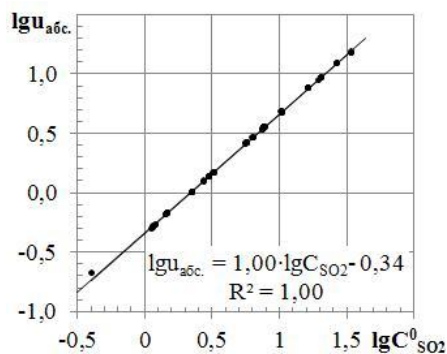


Рис. 6. Залежність логарифму швидкості абсорбції SO_2 ($\lg u_{abc}$) від логарифму концентрації SO_2 ($\lg C_{SO_2}^0$).
 $W_p/W_r = 0,5 \text{ м}^3/\text{нм}^3$; $T_{abc} = 305 \text{ К}$

Перший порядок реакції за SO_2 та високе значення ефективної константи швидкості дають підстави стверджувати, що процес проходить в межовій плівці з боку розчину, а інтенсивність хемосорбції лімітується швидкістю масоперенесення реагентів у зону реакції.

6. Обговорення результатів досліджень хемосорбції SO_2 в ГАКД

Проведені експериментальні дослідження підтвердили високу ефективність використання ГАКД для утилізації викидних SO_2 – вмісних газів. У ГАКД, за рахунок багатократного імпульсного підведення енергії до рідкої фази, її локальної трансформації у межах поверхні розділу фаз, досягають високих значень густин зрошення за незначних енерговитрат та низького гідравлічного опору апарату. У традиційних апаратах практично не можливо досягнути експериментально визначеного значення технологічно доцільної густин зрошення – $0,5 \text{ м}^3/\text{нм}^3$ (рис. 2). Крім того, технологічно складно та економічно не доцільно диспергувати такі об'єми рідини промисловими форсуноковими пристроями.

Високий ступінь очищення газу забезпечується в широкому інтервалі рН поглинальних розчинів (рис. 3, 4, а). Для низькоконцентрованих за SO_2 викидів, навіть у слабкокислом розчині $\text{pH} \approx 4$, ступінь хемосорбції становить 99,9 %. Такі високі показники вловлення зумовлені тим, що хемособований SO_2 , за низьких значень рН, інтенсивно окиснюється киснем повітря до сульфат-іонів, а тому парціальний тиск SO_2 над поглинальним розчином – низький.

Результати експериментальних досліджень рідкофазного окиснення SO_2 (рис. 4, б) добре узгоджуються з теоретичними висновками роботи [11]. Загалом, спостерігається чітка тенденція до зростання ступеня окиснення із зменшенням рН. У ГАКД вдалось досягнути доволі високого ступеня окиснення SO_2 (80...99 %). Враховуючи те, що процес окиснення відбувається в рідкій фазі, а ступінь окиснення зростає із зниженням концентрацій реагентів, то, є підстави стверджувати, що перебіг процесу лімітується абсорбцією кисню поглинальним розчином. Розчинність кисню з ростом концентрації поглинальних розчинів знижується, відтак зменшується ступінь окиснення. Процес рідкофазного окиснення SO_2 є складним і

для встановлення його кінетичних закономірностей необхідно провести деякі уточнюючі дослідження. Проте, одержані результати показали принципову можливість суміщення в ГАКД стадій хемосорбції і рідкофазного окиснення SO_2 . Для цього в ГАКД необхідно створити протитічний режим руху фаз, за якого хемосорбція проходитиме за високих рН, а окиснення – за низьких.

Інтенсивність процесу хемосорбції охарактеризовано коефіцієнтом (рис. 5) і швидкістю (рис. 6) абсорбції. Ці показники є значно вищими, ніж описані у літературі [8–10]. Це пояснюється тим, що внаслідок високої швидкості руху диспергованих крапель $\sim 10 \text{ м/с}$ та інтенсивного оновлення міжфазної поверхні, вдалось значно зменшити дифузійний опір у газовій фазі і перевести процес у рідинну плівку. У наслідок природи реагентів ($NaOH$ – сильний гідроксид, SO_2 – кислий ангідрид) та іонного характеру їхньої взаємодії, на поверхні розділу фаз реалізується режим миттєвої реакції. Зона хімічного перетворення такої реакції міститься у межовій плівці з боку рідини, а швидкість процесу лімітується масоперенесенням SO_2 та $NaOH$ до «фронтів реакції». У результаті миттєвої і незворотної взаємодії концентрація реагентів у зоні реакції різко зменшується до нуля, тобто хемосорбент і хемосорбат не можуть існувати одночасно в одній і тій самій області рідкої фази. Тому, межову рідинну плівку вважають такою, що немов би складається з двох шарів: у першому шарі від поверхні розділу фаз до «фронтів реакції» відбувається дифузія абсорбованого SO_2 , у другому – дифузія $NaOH$ з об'єму рідкої фази до «фронтів реакції». У випадку, якщо активність $NaOH$ буде значно перевищувати концентрацію абсорбованого на межі розділу фаз SO_2 , то опір процесу зосередиться у першому шарі. Відтак зростання концентрації SO_2 у газовій фазі від $0,4...7,74 \text{ г/нм}^3$ (рис. 4, б) призведе до незначного збільшення коефіцієнта абсорбції, від $1,5 \cdot 10^{-4}$ до $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^3)$. За вищих концентрацій SO_2 ($10,54...33,89 \text{ г/нм}^3$) опір процесу переміститься у другий шар, масопередача в якому лімітується швидкістю дифузії $NaOH$. Відтак значення коефіцієнта абсорбції знизиться до $0,96 \cdot 10^{-4}...0,82 \cdot 10^{-4} \text{ кг/(с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^3)$. Загалом досліджуваний хемосорбційний процес описується рівнянням першого порядку та характеризується високим значенням константи швидкості процесу – $0,46 \text{ с}^{-1}$ (рис. 6).

7. Висновки

1. Із збільшенням питомої витрати диспергової рідини від $0,25$ до $0,5 \text{ м}^3/\text{нм}^3$ зростають значення ступеня та коефіцієнта абсорбції. За подальшого зростання густин зрошення ефективність вловлення SO_2 залишається незмінною. Тому, технологічно доцільною є густина зрошення – $0,5 \text{ м}^3/\text{нм}^3$.

2. Оптимальні умови процесів хемосорбції та рідкофазного окиснення SO_2 відрізняються: для хемосорбції сприятливе лужне середовище, для окиснення – кисле. Так, ступінь хемосорбції залишається стабільно високим (99,8...100 %) у широкому інтервалі зміни рН ($\text{pH} = 13...6$), а окиснення хемособованого SO_2 інтенсифікується за $\text{pH} < 4$ та за понижених концентрацій

реагентів, за таких умов ступінь окиснення досягає 99 %. Тому, у ГАКД процес очищення викидних газів необхідно здійснювати у протитечійному режимі фаз. За такої реалізації процесу залишковий вміст SO_2 в очищених газах буде значно нижчим ГДВ=200 мг/нм³, а практично весь хемосорбований SO_2 окисниться до натрію сульфату.

3. Використання ГАКД дало змогу мінімізувати дифузійний опір хемосорбції у газовій фазі, перевести процес у рідину, де його швидкість визначається дифузійною реакцією реагентів у рідинній плівці. Процес хемосорбції SO_2 описується рівнянням першого порядку та характеризується високим значенням константи швидкості процесу – 0,46 с⁻¹.

Література

1. Яворський, В. Т.: Технологія сірки і сульфатної кислоти [Текст] / В. Т. Яворський. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2010. – 404 с.
2. Smith, S. J. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005 [Text] / S. J. Smith, J. van Aardenne, Z. Klimont, R. J. Andres, A. Volke, S. Delgado Arias // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 11, Issue 3. – P. 1101–1116. doi: 10.5194/acp-11-1101-2011
3. Directive 2010/75/eu of the european parliament and of the council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) [Electronic resource]. – Official Journal of the European Union. L 334/17. – P. 17–119. – Available at: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075>
4. Siagi, Z. O. An overview of SO₂ emissions reduction techniques [Text] / Z. O. Siagi, M. Mbrawa // *R&D Journal of the South African Institution of Mechanical Engineering*. – 2008. – Vol. 24, Issue 1. – P. 26–33. – Available at: http://www.saimeche.org.za/?page=RD_2008
5. Dehghani, A. Flue gas desulfurization methods to conserve the environment [Text] / A. Dehghani, H. Brigjanian // *Petroleum & Coal*. – 2010. – Vol. 4, Issue 52. – P. 220–226. – Available at: http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/www.vurup.sk/pc/vol52_2010/issue4/pdf/pc_4_2010_dehdhania_088.pdf
6. Buecker, B. Circulating Dry Scrubbers: A New Wave in FGD? [Electronic resource] / B. Buecker, L. Hovey // *Power Engineering*. – 2011. – Vol. 115, Issue 11. – Available at: <http://www.power-eng.com/articles/print/volume-115/issue-11/features/circulating-dry-scrubbers-a-new-wave-in-fgd.html>
7. Dickerman, J. Is it time to rethink SO₂ control technology selection? [Electronic resource] / J. Dickerman, M. Sewell // *Power Engineering*. – 2007. – Vol. 111, Issue 11. – Available at: <http://www.power-eng.com/articles/print/volume-111/issue-11/features/is-it-time-to-rethink-so2-control-technology-selection.html>
8. Смотраев, Р. В. Определение кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором [Текст] / Р. В. Смотраев, Е. А. Манидина // *Праці Одеського політехнічного університету*. – 2013. – № 3. – С. 222–226.
9. Михайленко, Г. Г. Защита воздушного бассейна от оксидов серы [Текст] / Г. Г. Михайленко, Д. В. Миронов, И. Я. Сигал. – Одесса: Астропринт, 2001. – 84 с.
10. Цейтлин, М. А. Абсорбционная очистка газов в содовом производстве [Текст] / М. А. Цейтлин, В. Ф. Райко, Л. Л. Товажнянский, В. П. Шапорев. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – 144 с.
11. Яворський, В. Т. Теоретичний аналіз хемосорбції сульфур(IV) оксиду. Обґрунтування вибору ефективного масообмінного апарату [Текст] / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, І. Є. Яворський, Я. А. Калимон // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2016. – Т. 1, № 6(79). – С. 32–40. doi: 10.15587/1729-4061.2016.60312
12. Yavorskyi, V. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system [Text] / V. Yavorskyi, A. Helesh // *Chemistry & chemical technology*. – 2015. – Vol. 9, Issue 4. – P. 471–478.
13. Семенишин, Д. І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу [Текст]: навч. пос. / Д. І. Семенишин, М. М. Ларук. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 148 с.
14. Рамм, В. М. Абсорбция газов; изд. 2-е, переработ. и доп. [Текст] / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.