

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ІМ.Ю.М. ПОТЕБНИ

Кафедра прикладної екології та охорони праці
Рівень вищої освіти перший (бакалавр)
Спеціальність 183 Технології захисту навколишнього середовища
Освітня програма Технології захисту навколишнього середовища

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

«10» червня 2022 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Шейко Богдана Руслановича
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи Дослідження ефективності поглинання сульфур (IV) оксиду розчинами, що містять іони феруму (II, III)

керівник роботи Кожемякін Геннадій Борисович, к.т.н., доц.,

(затверджені наказом вищого навчального закладу від

« » 20 року №

2 Строк подання студентом роботи 10.06.2022 р.

3 Вихідні дані до роботи концентрація сульфур(IV) оксиду 0,2-4,0 г/м³, температура 0-20 °С, супунті газоподібні – повітря, розчин солей феруму (II, III)

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Аналіз існуючих способів очищення відхідних газів від сульфур(IV) оксиду, теоретичні дослідження процесу сорбції, експериментальні дослідження ефективності розчинів солей заліза (II, III) по відношенню до сульфур(IV) оксиду.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): Мета, предмет, об'єкт дослідження, результати аналізу існуючих способів очищення відхідних газів від сульфур(IV) оксиду, результати теоретичних досліджень процесу сорбції та експериментальних досліджень

окси́ду.

6 Консультанти розділів роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|--------|---|----------------|------------------|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| 1 | Кожемякін Г.Б., зав. каф. ПЕОП | | |
| 2 | Кожемякін Г.Б., зав. каф. ПЕОП | | |
| 3 | Кожемякін Г.Б., зав. каф. ПЕОП | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

7 Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітка |
|-------|---|-------------------------------|----------|
| 1 | Аналіз існуючих способів очищення відхідних газів від сульфур(IV) оксиду | | виконано |
| 2 | Теоретичні дослідження процесу сорбції | | виконано |
| 3 | Експериментальні дослідження ефективності розчинів солей заліза (II, III) по відношенню до сульфур(IV) оксиду | | виконано |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Студент

(підпис)

Б.Р. Шейко

Керівник роботи

(підпис)

Г.Б. Кожемякін

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

(підпис)

К.В. Белоконь

АННОТАЦІЯ

Шейко Б. Р. Дослідження ефективності поглинання сульфур (IV) оксиду розчинами, що містять іони феруму (II, III)

Кваліфікаційна робота для здобуття ступеня вищої освіти бакалавра за спеціальністю 183 Технології захисту навколишнього середовища освітньо-професійної програми Технології захисту навколишнього середовища, науковий керівник Г.Б. Кожемякін. Запорізький національний університет. Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, кафедра прикладної екології та охорони праці, 2022.

Проаналізовано найбільш відомі способи очищення відхідних газів від сульфур(IV) оксиду, встановлено, що одними з найперспективніших способів є абсорбційні. Проведені теоретичні дослідження процесу сорбції та експериментальні дослідження ефективності розчинів солей заліза (II, III) по відношенню до сульфур(IV) оксиду. Встановлено, що ефективність очищення газу від сульфур(IV) за допомогою розчину солей феруму (II, III) становить 96,3 %.

Ключові слова: сульфур(IV) оксиду, сорбція, абсорбція, розчини солей феруму (II, III), ефективність очистки, константа рівноваги

ABSTRACT

Sheyko B.R. Study Of The Efficiency Of Absorption Of Sulfur (Iv) Oxide By Solutions Containing Ferrum (Ii, Iii) Ions

Qualification work for a bachelor's degree in the specialty 183 Environmental Protection Technologies educational and professional program Environmental Protection Technologies, supervisor G.B. Kozhemyakin. Zaporizhia National University. Engineering Educational and Scientific Institute named after Yu.M. Potebny, Department of Applied Ecology and Labor Protection, 2022.

The most well-known methods of purification of exhaust gases from sulfur (IV) oxide are analyzed, it is established that one of the most promising methods is absorption. Theoretical studies of the sorption process and experimental studies of the effectiveness of solutions of iron salts (II, III) in relation to sulfur (IV) oxide. It was found that the efficiency of gas purification from sulfur (IV) with a solution of iron salts (II, III) is 96.3%.

Key words: sulfur (IV) oxide, sorption, absorption, solutions of iron salts (II, III), purification efficiency, equilibrium constant

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ВСТУП | 6 |
| 1 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ | 7 |
| 2 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ АБСОРБЦІЇ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ОБРОБЛЕНИМ РОЗЧИНАМ | 15 |
| 2.1 Теоретичне вивчення сорбційної ємності поглинального розчину солей феруму(II, III) по відношенню до сульфур(IV) оксиду | 15 |
| 2.2 Теоретична оцінка ефективності процесу абсорбції сірчистого ангідриду розчином солей феруму(II, III) | 19 |
| 2.2.1 Аналіз складу поглинального розчину | 19 |
| 2.2.2 Теоретичне вивчення сорбційної ємності поглинального розчину по відношенню до діоксиду сірки | 24 |
| 3 ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОГЛИНАННЯ СУЛЬФУР (IV) ОКСИДУ АКТИВОВАНИМ РОЗЧИНОМ | 41 |
| 3.1 Методика дослідження та схема експериментальної установки | 41 |
| 3.2 Результати досліджень сорбційної ємності активованого поглинального розчину стосовно діоксиду сірки | 48 |
| ВИСНОВКИ | 58 |
| ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ | 60 |

ВСТУП

Забруднення повітряного басейну є ключовим фактором негативного впливу на стан навколишнього природного середовища. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) від 40 до 50% захворювань людини зараз пов'язані зі зростанням антропогенного навантаження [1-6].

Діоксид сірки (SO_2), потрапляючи в атмосферу в комбінації із завислими частинками пилу та вологою, чинить найбільш шкідливий вплив на людину, живі організми та матеріальні цінності [1-5].

SO_2 подразнює кровотворні органи, викликає зміни в ендокринній системі, кістковій тканині. А при хронічному підвищеному вмісті діоксиду сірки у повітрі, що вдихається, погіршуються зуби, зменшується концентрація в крові гемоглобіну та знижується кількість еритроцитів.

Відомо, що навіть при концентрації SO_2 в повітрі в кількості 3,3 – 4,0 мг/м³ відбувається зниження рівня гемоглобіну у крові дітей, він також виявляється наявність SO_2 у крові людини, а також спостерігається висока захворюваність на кон'юнктивіт.

Відомо, що вміст у повітрі навіть невисокої концентрації SO_2 може викликати у людини загострення хронічних захворювань, і в деяких випадках призводить до смерті.

Об'єкт дослідження – відхідні гази промислових підприємств, що містять сульфурвмісні газоподібні сполуки

Предмет дослідження – процес поглинання сульфур(IV) оксиду розчином солей феруму(II, III).

Мета роботи – теоретично та експериментально встановити ефективність очищення газів від сульфур(IV) оксиду за допомогою розчинів солей феруму (II, III).

1 ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ

У зв'язку з інтеграцією України до Європи найближчим часом варто очікувати посилення вимог щодо скорочення шкідливих викидів в атмосферу. Ця обставина змушує удосконалювати старі і розробляти нові способи очищення, що підвищують ефективність уловлювання діоксиду сірки, а також не потребують великої реконструкції існуючого виробничого обладнання та складних схем утилізації уловленого продукту.

Сьогодні відомо близько 200 методів десульфурації газів, що відходять. Однак жоден з них повністю не відповідає вимогам, що висуваються до сучасного газоочисного обладнання: високий ступінь уловлювання сірчистого ангідриду, отримання легкоутилізованого продукту, помірні капітальні витрати та експлуатаційні витрати [1-25].

Таким чином, проблема уловлювання діоксиду сірки з промислових газів, що відходять, є актуальною.

Відомі різні способи уловлювання та знешкодження сірчистого ангідриду: водний, лужні, вапняно-вапняні, сульфідні, а також адсорбційні та каталітичні, електронно-променевиї, озонний методи очищення.

На металургійних підприємствах понад 80% сірчистих сполук проникає разом із газами агломераційних фабрик. Для очищення агломераційних газів від SO_2 в даний час на території країн східної Європи найбільшого поширення набули мокрі методи десульфурації такі як: поглинання сірчистого ангідриду водою та аміачними розчинами, вапняково-вапняний, кислотно-каталітичні методи уловлювання.

Найбільш простим методом очищення газів від діоксиду сірки є поглинання сірчистого ангідриду водою. Відомо, що розчинність у воді діоксиду сірки – середня, 95% при 20 °С. Схема циклічного процесу очищення газів від SO_2 складається з абсорбції його водою та десорбції з водного розчину. Процес абсорбції сірчистого ангідриду повинен проводитися за мінімальної температури, оскільки зі зниженням температури спостерігається

тенденція збільшення його розчинності. Десорбція діоксиду сірки здійснюється під час нагрівання розчину. Дослідження показали, що при нагріванні паром до 100 °С вдається виділити з водяного розчину практично весь SO₂ [1-25].

Вода – це найдоступніший і найдешевший реагент для абсорбції. Однак при практичній реалізації даного методу очищення витрачається велика кількість води та палива. Так, для очищення газів великої агломераційної фабрики, що викидає 2 млн. м³/год технологічних газів, що містять 0,2% SO₂, витрати води (при температурі 15 °С) становитимуть 15000 м³/год.

Істотними недоліками даного методу є:

1. Необхідність нагрівання великої кількості води при десорбції, при цьому відбувається велика витрата пари, що відходить від десорбера, навіть у схемах з рециркуляцією тепла води.

2. Проблематичне повернення води в цикл поглинання після десорбції з неї діоксиду сірки, оскільки її потрібно остудити від 1000С до температури абсорбції, близько 100 °С.

3. Необхідність очищення кислих вод.

4. Зниження ефективності очищення сірчистого ангідриду водою у часі.

Отже, даний метод поглинання та концентрування діоксиду сірки, має дуже обмежену перспективу використання і то тільки для газів з порівняно високим вмістом SO₂, за наявності холодної води, дешевої пари та можливості скидання кислих вод.

Таким чином, для виробництв чорної металургії даний спосіб очищення газів від сірчистого ангідриду, що відходять, є неприйнятним.

Однак при реалізації мокрого очищення технологічних газів від пилу відбувається поглинання водою частини SO₂.

Методи абсорбції, засновані на використанні суспензії вапняку або вапна, є найбільш поширеними у світі.

Перевагами методів на основі вапна є: дешевизна та доступність реагенту, простота схеми очищення, мала чутливість сорбенту до супутніх

газоподібних складових, а також можливість очищення без попереднього охолодження та знепилення газів, відносно невисокі капітальні витрати.

У даний час розроблено велику кількість різних варіантів вапнякового процесу. Найбільш прості схеми, що забезпечують низькі капітальні витрати на спорудження газоочисної установки, дають можливість отримувати шлам, що не використовується, що складається з суміші солей кальцію. Шлам, що отримується в результаті очищення, після його зневоднення та стабілізації піддається похованню. Більш складні схеми очищення дозволяють отримувати як кінцевий продукт утилізації гіпс [4].

Однак отримання товарного гіпсу не можна розглядати як кінцеву мету очищення газів від діоксиду сірки, тому що в цьому випадку вартість гіпсу буде істотно вищою, ніж отриманої з природної сировини. Але, в той же час, утилізація отриманого в результаті очищення продукту, в даному випадку - гіпсу, має велике значення, так як з одного боку робить процес очищення дешевшим, а з іншого – запобігає забрудненню навколишнього середовища відвалами.

Згідно аналізу методів на основі суспензії вапна або вапняку можна відзначити наступні їх недоліки: коефіцієнт використання вапняку не більше 50% (за рахунок утворення «кірочки» сульфату і сульфїту на зернах, що заважає проникненню розчину в середину зерна, і призводить до різкого збільшення шламу і важко з його утилізацією), недостатня ефективність очищення, відкладення солей кальцію на поверхнях технологічного обладнання, отримання в результаті процесу очищення шламу, що важко утилізується, що передбачає необхідність шламовідвалу.

Методы на основе суспензии известняка или извести с добавками в абсорбент различных веществ были внедрены в промышленность или прошли опытно-промышленную проверку.

Проте навіть додавання в суспензію вапна різних речовин, що ускоряють процеси десульфурзації, не вирішує проблему утилізації уловленого продукту.

Відомий також ряд методів очищення газів від сірчистого ангідриду, що ґрунтуються на застосуванні аміачних розчинів. Аміачні способи забезпечують високий рівень очищення газів з отриманням товарних продуктів (сульфату амонію, концентрованого діоксиду сірки) і характеризується простотою апаратурного оформлення. Усі ці процеси є циклічними, тобто. такими, в яких аміак, зв'язує газоподібний діоксид сірки, потім регенерується і знову спрямовується на абсорбер, а уловлений сірчистий ангідрид виводиться з процесу у вигляді якогось товарного продукту, що містить сірку. Застосування даних методів десульфурації вимагає забезпечення екологічної безпеки при використанні аміачних продуктів, а також безперервного підвезення та зберігання сировини значного переобладнання під процес очищення.

Содо-електролітичний метод. Метод розроблений у США фірмою "Стоун Вебстер" спільно з фірмою "Іонікс". У цьому методі оксид сірки (IV) уловлюється розчином. Гідроксид натрію. Як реагент у процесі бере участь бісульфат натрію. Обидва реагенти регенеруються за допомогою електролізу.

Недоліками даного процесу виступають: забезпечення екологічної безпеки при отриманні, транспортуванні, зберіганні гідроксиду натрію, досить висока витрата електроенергії на проведення електролізу. Даний метод доцільно використовувати для очищення газів ТЕС, причому розмір капітальних витрат на систему абсорбції зменшується при збільшенні потужності котельного агрегату.

Кислотно-каталітичні методи засновані на властивості діоксиду сірки окислюватися до триоксиду киснем у рідкій фазі з утворенням сірчаної кислоти. Як абсорбент служать розведені розчини сірчаної кислоти.

Для прискорення процесу окислення абсорбент додають як каталізаторів з'єднання металів, що мають змінну валентність (Mn, Fe). Через обмежене споживання розведеної сірчаної кислоти подібні процеси знаходять застосування, в основному, для очищення газів, що відходять,

сірчаноокислотного виробництва, з використанням одержуваної кислоти в основному виробництві.

Методи на основі оксиду магнію ґрунтуються на його зв'язуванні діоксиду сірки з утворенням сульфїту магнію.

Однак у результаті взаємодії сульфїту магнію з киснем частина його окислюється до сульфату. Сульфат неактивний магнію щодо діоксиду сірки, тому дана реакція є небажаною. Швидкість окислення сульфїту може бути зведена до мінімуму додаванням до розчину інгібітору – парафенілендіаміну у кількості 0,005-0,01% від розчину.

Істотним недоліком магnezитових методів є можливість забивання комунікацій та апаратури при порушенні технологічного режиму, велика витрата енергії на регенерацію поглинача, складність та громіздкість технологічної схеми.

Для усунення вищеописаного недоліку було запропоновано поташно-магnezитовий процес. При використанні даного методу в циклі сорбції циркулює не суспензія магnezієвих солей, а добре розчинні у воді карбонат та сульфїт калію.

Недоліками цих процесів є менша поглинальна здатність діоксиду сірки даними розчинами порівняно з магnezитовими методами (відсутні кристали) та можливість нагромадження в розчині сульфатів, а також висока температура розкладання кристалів.

При очищенні газів від діоксиду сірки органічними поглиначами застосовують такі сорбенти як кsilідин та диметиламін. Кsilідин доцільно застосовувати при низькій концентрації сірчистого ангїдриду в газах, диметиланілін – при вищій.

В обох випадках газ вимагає попереднього очищення від пилу та охолодження. Десорбцію виробляють за допомогою нагрівання поглинального розчину в поверхневому теплообміннику та подачею гострої пари в десорбційну колону.

Схеми очищення газів від діоксиду сірки органічними поглиначами виходять складними, дорогими та вимагають застосування дефіцитних абсорбентів. Вищезазначені причини роблять методи очищення газів від сірчистого ангідриду із застосуванням органічних поглиначів неприйнятними для використання їх металургійними підприємствами.

Озоно-каталітичний метод. Перевагою даного методу є відносна простота технологічної схеми та можливість отримання більш концентрованої сірчаної кислоти (до 60%). На 1 моль озону припадає до 200 моль окисленого діоксиду сірки. Оптимальна концентрація озону у газовій фазі становить 0,003-0,005%. При зниженні концентрації озону зменшується рівень поглинання, а при підвищенні – погіршуються економічні показники.

Інгібіторами в цьому процесі виступають феноли, роданіди, присутність яких у розчині в кількості 0,05 мг/л призводить до отруєння каталізатора.

Дослідження з абсорбції діоксиду сірки озоно-каталітичним методом показали принципову можливість застосування цього способу поглинання оксиду сірки (IV) з газів, що відходять, в основному тільки сірчано-кислотного виробництва.

Сухі методи десульфурзації включають: сорбційне очищення газів від діоксиду сірки твердими поглиначами, каталітичне окислення, метановий спосіб.

Як поглиначі діоксиду сірки у випадки її адсорбції твердими речовинами можна застосувати вугільні сорбенти, силікагелі та синтетичні смоли. Сорбційне очищення газів від діоксиду сірки твердими поглиначами має високий рівень ефективності вилучення сірчистого ангідриду з газів, що відходять, характеризується простотою і компактністю обладнання.

При цьому потрібні попереднє знепилення (за винятком очищення газів від діоксиду сірки вугільними адсорбентами в киплячому шарі) і підігрів газів, що очищаються, а також досить високі енерговитрати та експлуатаційні витрати. Очищення газів від діоксиду сірки вугільними адсорбентами в киплячому шарі не вимагає попереднього глибокого очищення від пилу, що є

суттєвою перевагою даного методу. Однак зерна сорбенту в киплячому шарі зношуються, що призводить до додаткової витрати сорбенту.

Очистка газів от двуокиси серы различными соединениями металлов осуществляется при достаточно высоких температурах, что требует значительные энергозатраты.

Каталітичне окиснення сірчистого ангідриду характеризується, поряд з високою ефективністю десульфурації промислових газів, що відходять: використанням дорогих каталізаторів (ванадій, паладій і платини ін.), наявністю у відхідних сірковмісних газах супутніх компонентів, що отруюють каталізатор. Необхідність підігріву газу (при використанні ванадієвих каталізаторів температура газу становить 450-480 °С) та його попереднє знепилення значно збільшує капітальні та експлуатаційні витрати. У чорній металургії каталітичне очищення поки що не знайшло своє застосування.

Цікавий метод очищення газів, заснований на попередньої їх іонізації. Для цього використовують промислові прискорювачі електронів. Під дією випромінювання активно протікають реакції взаємодії сірчистого ангідриду з аміаком з утворенням у присутності водних пар аерозольних частинок сульфату амонію. Використання даних методів пов'язане з високими енерговитратами, необхідністю значного переобладнання існуючої системи очищення, забезпечення постачання та зберігання аміаку.

Застосування сухих методів ускладнене:

1. Дорожньою каталізатора.
2. Необхідністю попереднього знепилення.
3. Апарати очищення мають низьку швидкість руху газу, що зумовлює їхню громіздкість.
4. Супутні компоненти у газах, що відходять, носять отруйний характер.
5. Висока температура процесу очищення призводить до значних енерговитрат

Таким чином, до цього часу не розроблений спосіб десульфурації газів, що дозволяє забезпечити зниження витрат на поставку сировини і на

будівництво шламовідвалів. Невідомі також високоефективні способи очищення сірковмісних газів при використанні існуючого обладнання та незначних капітальних витрат на додаткове обладнання.

Однак значний інтерес представляють мокрі методи очищення на основі застосування активованих поглинальних розчинів, що прискорюють та покращують процес десульфурації відпрацьованих промислових газів. Подальші дослідження полягатимуть у виборі поглинального розчину та розгляді процесів масопередачі.

З літературного огляду випливає, що найбільш перспективним способом збільшення ефективності знешкодження діоксиду сірки поглинальним розчином є підвищення сорбційної ємності рідини, що абсорбує. Одним із способів підвищення сорбційної ємності зрошувального розчину є електрохімічна обробка. Як випливає з аналізу літератури, механізм взаємодії активованого поглинача з діоксидом сірки мало досліджений.

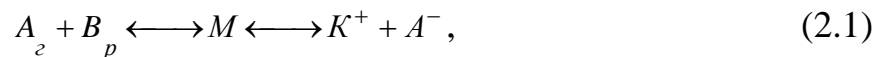
Зокрема, відсутні дані щодо впливу змін зовнішніх умов на повноту перебігу процесу поглинання діоксиду сірки активованим розчином. Не вивчено впливу кількісного та якісного складу активованого поглинального розчину на ефективність знешкодження діоксиду сірки. Виходячи з цього, було поставлено завдання розділу:

- виконати термодинамічний аналіз впливу зміни зовнішніх умов на повноту протікання процесу поглинання діоксиду сірки активованим розчином;
- провести аналіз складу активованої рідини з точки зору підвищення сорбційної ємності поглинального розчину по відношенню до діоксиду сірки;
- оцінити ступінь впливу кожного з компонентів активованого розчину на його поглинальну здатність до сульфур (IV) оксиду.

2 ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ АБСОРБЦІЇ СЕРНИСТОГО АНГІДРИДУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНО ОБРОБЛЕНИМ РОЗЧИНАМ

2.1 Теоретичне вивчення сорбційної ємності поглинального розчину солей феруму(II, III) по відношенню до сульфур(IV) оксиду

Представимо процес поглинання речовини поглинальним розчином шляхом реакції:



де A_g – кількість токсичної газоподібної речовини, г;

B_p – кількість поглинаючої речовини, г;

M – хімічна сполука, що утворюється в результаті взаємодії речовини A_g з речовиною B_p , г;

K^+ , A^- – катіони та аніони речовини M , г.

Повнота перебігу процесу реакції (2.1) залежатиме від умов рівноваги даної реакції. У свою чергу, умови рівноваги змінюватимуться при зміні зовнішніх умов (температури, тиску, концентрації речовин, що реагують).

Розглянемо кожен із цих процесів докладніше.

При перебігу реакції (2.1) з часом відбувається зменшення реагуючих речовин і, як наслідок, збільшення кількості продуктів реакції. Для збільшення повноти розчинення газу A_g у поглиначі B_p необхідно відвести продукт реакції M реакційної середовища.

Відведення продукту реакції можна здійснити рахунок взаємодії розчиненого в поглиначі газу з активним компонентом поглиначя D . Т.е. процес поглинання газу активованим поглинальним розчином зводиться до абсорбції та його можна розділити на дві стадії:

- фізична абсорбція;
- хімічна абсорбція.

Процес фізичної абсорбції описується рівнянням (2.1).

За рівнянням (2.1) загальна концентрація речовини A_g у розчині становитиме:

$$C_{A_2}^{Bp} = [M] + [A]^- , \quad (2.2)$$

де $[A]^-$ - кількість розчиненої речовини A , г.

Це вираз і визначає сорбційну ємність розчинника.

Процес хімічної сорбції супроводжується взаємодією розчиненого газу M з розчиненим у поглиначі, що виступає тепер як розчинник Bp , активним компонентом – речовиною D . Хімічна взаємодія розчиненого газу з активним компонентом буде характеризуватись загальними концентраціями розчиненого газу $A_g (M)$ та активного компонента D .

Тоді сорбційна ємність розчину, що містить розчинник Bp та активну речовину D складе:

$$C_{A_2}^P = C_{A_2}^{Bp} + C_{A_2}^D = [M] + [A]^- + \frac{[D]}{n} , \quad (2.3)$$

де n - кількість молекул речовини необхідна для поглинання 1 молекули речовини A_2 ;

$C_{A_2}^{Bp}$ - сорбційна ємність розчинника Bp , г/л;

$C_{A_2}^D$ - сорбційна ємність розчину, що містить хімічно активну відношенню до оксиду сірки (IV) речовина , г/л.

D – хімічно активна по відношенню до діоксиду сірки речовина, г/л.

Таким чином, сорбційна ємність розчину, що містить розчинник Bp та активна речовина D залежатиме від концентрації розчиненого в розчиннику Bp газу $A_g (M)$; концентрації непродісоційованих молекул речовини M ; концентрації іонів $[A]^-$ у розчиннику; концентрації активного компонента D .

Зв'язати вплив концентрації речовин і температури на перебіг реакції можна за допомогою константи рівноваги та термодинамічних функцій.

Найбільше значення має розрахунок рівноваг з метою оцінки можливості технічного використання будь-якої реакції.

Грунтуючись першому і другому законах термодинаміки можна дійти невітного висновку, що кількість рівнянь, необхідні повної характеристики стану системи, можна звести одного, оскільки всі необхідні цього величини може бути виражені через деяку функцію незалежних змінних та її похідні.

Функцією, що відображає вплив температури (Т) і тиску (Р) на протікання хімічної реакції є термодинамічний потенціал .

Використовуючи рівняння Гіббса-Гельмгольца та рівняння нормальної спорідненості речовин можна висловити кількісно оцінку впливу температури та концентрації у вигляді:

$$K_p = 10^{\frac{\Delta G_T^0}{4,573T}}, \quad (2.4)$$

Використовуючи наближений розрахунок за Л.П. Володимирову, приймаємо, що внаслідок незначності зміни величин теплоємностей із зміною температури внаслідок реакції не відбувається зміна теплоємності $\Delta C_p = 0$, отримуємо наближене рівняння:

$$\lg K_p = -0,21858 \left(\frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 \right), \quad (2.5)$$

Оскільки для кількісної оцінки ступеня вилучення діоксиду сірки з газу активованим поглинальним розчином використовуємо масові концентрації, тоді K_p міняємо K_c .

Згідно з вищенаведеним, отримуємо вираз сорбційної ємності розчину, що містить розчинник V_r і активну речовину D:

$$C_{A_2}^P = C_{A_2}^{Bp} + C_{A_2}^D = Kc_1^{Bp}[A_2][Bp] + \frac{Kc_1^{Bp}Kc_2^{Bp}[A_2][Bp]}{[K^+]} + Kc_1^{Bp}Kc^D[A_2][Bp][D]; \quad (2.6)$$

Звідси отримуємо теоретичну сорбційну ємність активованого поглинального розчину:

$$C_{A_2}^P = Kc_1^{Bp}[A_2][Bp]\left(1 + \frac{Kc_2^{Bp}}{[K^+]}\right) + Kc^D[D], \quad (2.7)$$

Таким чином, отримана нами теоретична сорбційна ємність розчину зростатиме зі збільшенням концентрації активної речовини, зменшуватиметься – зі зростанням температури та кислотності розчину.

При розрахунках сорбційної ємності поглинального розчину слід оцінювати величину термодинамічного потенціалу. Використання цієї функції дозволить оцінити ймовірність перебігу реакцій взаємодії діоксиду сірки з поглиначем. Проте зміни енергії Гіббса системи не дає уявлення про швидкість та механізм процесу, а дає лише характеристику можливості протікання реакції.

З практичної точки зору, одним із найпоширеніших у хімічній практиці методів прискорення хімічних реакцій є каталіз.

Каталізатор, незалежно від виду каталізу, не впливає на константу рівноваги хімічних реакцій і, як наслідок, на всі термодинамічні характеристики реакції, тому оцінити та пояснити його вплив на сорбційну ємність поглинального розчину можна шляхом визначення сумарної ефективності поглинання діоксиду сірки розчином.

Приймемо, що реакції (2.1) властивий гомогенно-каталітичний характер, тоді константа швидкості реакції:

$$K = Kp \cdot [D], \quad (2.8)$$

Прологарифмуємо цей вираз, тоді:

$$\lg K = \lg K_p + \lg[D] = \text{const} + \lg[D], \quad (2.9)$$

Таким чином, константа швидкості реакцій даного типу зростатиме зі збільшенням концентрації .

Таким чином, додаючи каталізатори активований поглинальний розчин, відбувається збільшення швидкості реакції поглинання діоксиду сірки з газу прямопропорційно збільшення концентрації каталізатора. При цьому наявність каталізатора в поглинальному розчині змінює характер впливу температури на сорбційну ємність активованого розчину, що дозволяє збільшити теоретичну сорбційну ємність активованого поглинального розчину.

2.2 Теоретична оцінка ефективності процесу абсорбції сірчистого ангідриду розчином солей феруму(II, III)

2.2.1 Аналіз складу поглинального розчину

Відповідно до роботи [35], отримання активованого розчину відбувається шляхом електрообробки слабосольового розчину в бездіафрагмовий електролізер з залізними електродами.

У процесі отримання активованого розчину імовірно проходять такі основні реакції:

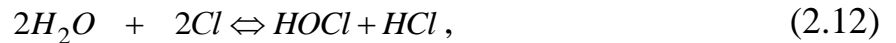
- дисоціація води на іони:



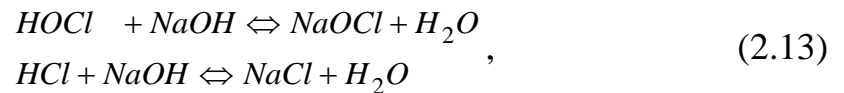
- процес розкладання хлориду натрію:



- розчинення хлору в електроліті (часткове) та його гідратація:



- нейтралізація хлорноватистої та соляної кислот гідроксидом натрію з утворення гіпохлориту та хлориду натрію:



- анодне та катодне розчинення електродів:



Відповідно до рівняння (2.9) на величину теоретичної сорбційної ємності розчину впливатиме кількість іонів заліза, присутніх в активованому розчині.

Визначаємо кількість іонів заліза, присутніх у розчині.

Згідно з діаграмою Пурбе для системи залізо – вода рис. 2.1 підвищення рН розчину призводить до зниження виділення іона і подальше збільшення рН розчину призводить до пасивації електрода. Відповідно до рис.2.1 зона 1-7-4-10 – область корозії заліза. Метал у цих умовах термодинамічно нестійкий і розчиняється у водних розчинах з утворенням іонів і з переважанням іонів.

мови активації поглинального розчину можна описати такими залежностями:

-області значень рН від 7 до 9.6 відбувається розчинення заліза з утворенням іонів Fe^{2+}

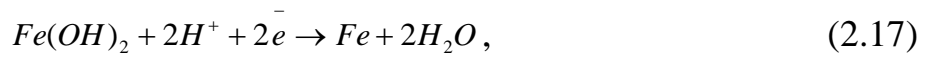


$$\varepsilon_1 = -0.440 + 0.0296 \lg a_{Fe^{2+}}, \quad (2.16)$$

де ε_1 - електродний потенціал, В;

$a_{Fe^{2+}}$ - активність іонів заліза Fe^{2+} , моль/л.

- рН 9.6.. 13 розчинення заліза призводитиме до появи не іонів Fe^{2+} , а молекул $Fe(OH)_2$:



$$\varepsilon_2 = -0.047 + 0.059pH, \quad (2.18)$$

Тоді рівновагу в системі можна буде описати:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2, \quad (2.19)$$

$$-0.44 + 0.02961 \lg a_{Fe^{2+}} = 0.047 - 0.059pH, \quad (2.20)$$

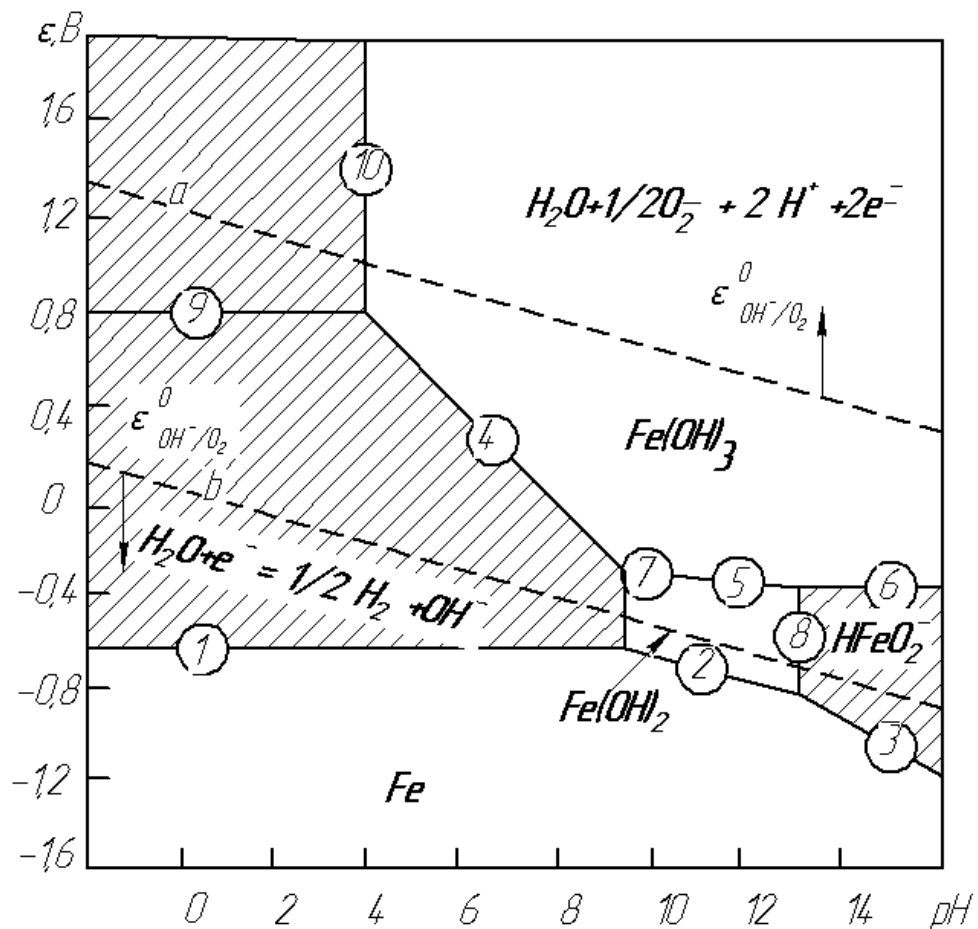


Рисунок 2.1 – Діаграма Пурбе для системи залізо – вода

Звідси виходить, що

$$a_{Fe^{2+}} = 10^{13,27 - 1,9pH}, \text{ моль/л,} \quad (2.21)$$

Таким чином, максимально можлива концентрація іонів заліза в розчині зменшуватиметься при зростанні рН активованого поглинача.

Для визначення необхідних умов отримання активованого поглинального розчину уточнюємо рН гідратуутворення, тобто. коли відбувається утворення нерозчинних опадів.

Концентрація водневих іонів, що відповідає початку утворення гідроксидів залежно від концентрації металу та добутку розчинності гідроксиду, виражається рівнянням:

$$pH_2 = 14 + \frac{1}{z \lg PP_{Me(OH)^{z+}}} - \frac{1}{z \lg Me^{2+}}, \quad (2.22)$$

Збільшення концентрації металу призводить до зменшення рН, тобто. зсуває рН гідратуутворення в область більш кислих значень.

Розрахуємо рН гідратуутворення для Fe^{2+} з утворенням осаду $Fe(OH)_2$:

$$PP_{Fe(OH)_2} = C_{Fe^{2+}} \cdot C_{OH^-} = 1 \cdot 10^{-15}, \text{ за даними роботи [44].}$$

Враховуємо, що

$$C_{Fe^{2+}} = C_{OH^-}, \quad (2.22)$$

Тоді

$$C_{OH^-} = \sqrt[3]{1 \cdot 10^{-15}}, \text{ моль/л}$$

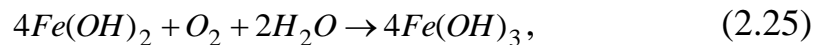
$$pOH = 5$$

Звідси

$$pH = pH_{\text{общ}} - pOH = 14 - 5 = 9$$

Таким чином, при приготуванні активованого поглинального розчину величина рН не повинна перевищувати 9 одиниць.

- хімічний процес утворення гідрозакису заліза з подальшим окисленням (частковим) до гідроксиду:



- утворення у водних розчинах катіонних аквакомплексів $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$. За рахунок втрати одного електрона цей іон досить легко окислюється до $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$;

Згідно з вищевикладеними реакціями, активований поглинальний розчин імовірно буде насичений іонами: H_3O^{+} , Cl^{-} , Na^{+} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , OH^{-} та $Fe(OH)_2$.

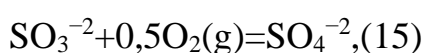
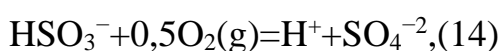
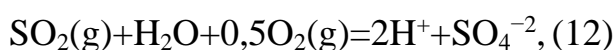
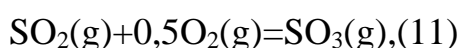
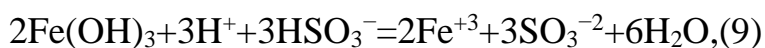
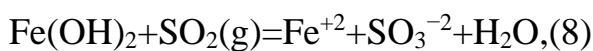
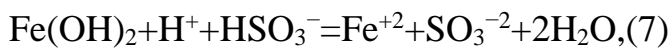
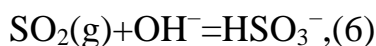
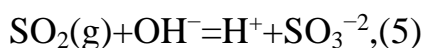
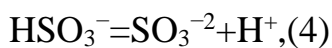
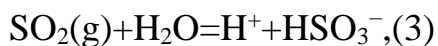
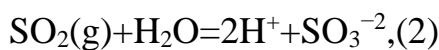
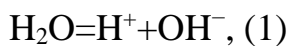
Оскільки відповідно до рівнянь (2.15) и (2.4) збільшення вмісту іонів Fe^{+2} , Fe^{+3} , OH^{-} та $Fe(OH)_2$ призводить до зростання сорбційної ємності розчину, необхідно регулювати параметри отримання активованого розчину з метою напрацювання даних речовин. Як показали теоретичні дослідження, максимально можлива кількість іонів заліза напрацьовується в діапазоні рН до 9. Подальше збільшення рН поглинача призводить до припинення розчинення електродів, а отже, спричиняє зменшення сорбційної ємності хімічно активованого розчину. Однак згідно з рівнянням (2.7) збільшення вмісту іонів OH^{-} у розчині призводить до збільшення сорбційної ємності активованого поглинача. Тому з метою визначення оптимальних параметрів отримання активованого розчину необхідно досліджувати ступінь зміни сорбційної ємності поглинача за наявності в ньому іонів OH^{-} , Fe^{+2} , Fe^{+3} та $Fe(OH)_2$.

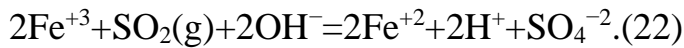
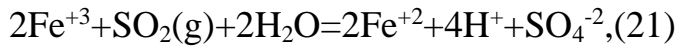
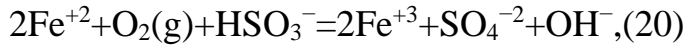
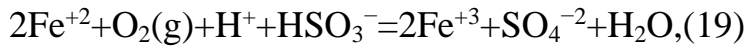
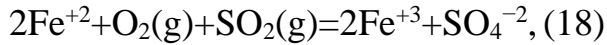
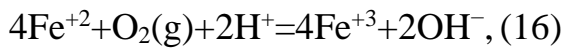
Відповідно до роботи [44] в бездіафрагменному електролізер немає можливості отримувати розчини рН менше 7.

Наявність у розчині іонів Cl^- не тягне за собою зміну сорбційної ємності розчину, а лише впливає на швидкість розчинення залізних електродів, а отже скорочує час електрообробки активованого поглинального розчину [28].

2.2.2 Теоретичне вивчення сорбційної ємності поглинального розчину по відношенню до діоксиду сірки

При поглинанні діоксиду сірки запропонованим розчином протікатимуть такі процеси. Насамперед – це фізична абсорбція діоксиду сірки, що характеризується коефіцієнтом розподілу (константою Генрі). Далі протікають хімічні перетворення діоксиду сірки з самим розчинником (водою) та компонентами розчину:





Можливість перебігу цих реакцій можна оцінити, визначивши термодинамічні характеристики реакцій (енергії Гіббса та константи рівноваги). Для їхнього розрахунку використовували комп'ютерну програму HSC Chemistry (версія 5.0). Результати розрахунку констант рівноваги реакцій (1-22) в інтервалі температур 0-100 оС представлені на рис.2.1 та 2.2. На рис.2.1 представлені константи рівноваги реакцій поглинання діоксиду сірки компонентами поглинального розчину (2,3,5-10) та реакцій дисоціації реагентів (1 та 4). На рис. 2.2 представлені константи рівноваги окисно-відновних реакцій, що протікають у розчині.

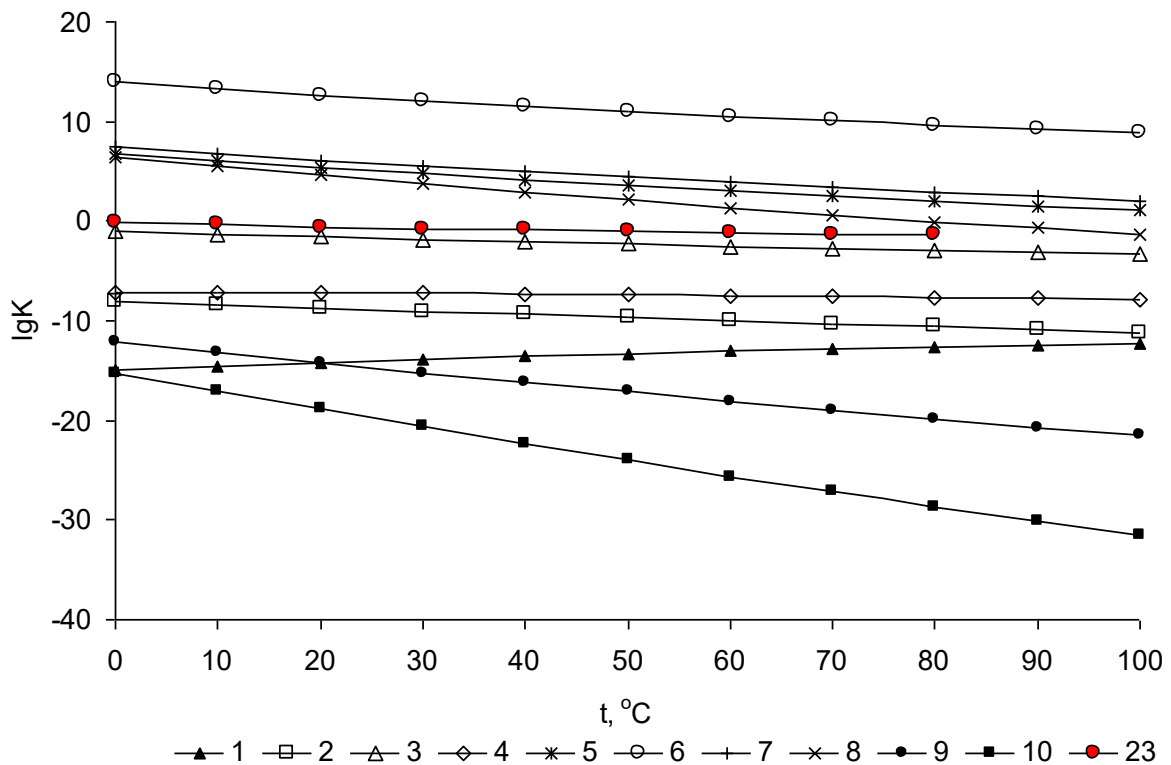


Рисунок 2.2 – Залежність константи рівноваги реакцій 1-10 від температури середовища

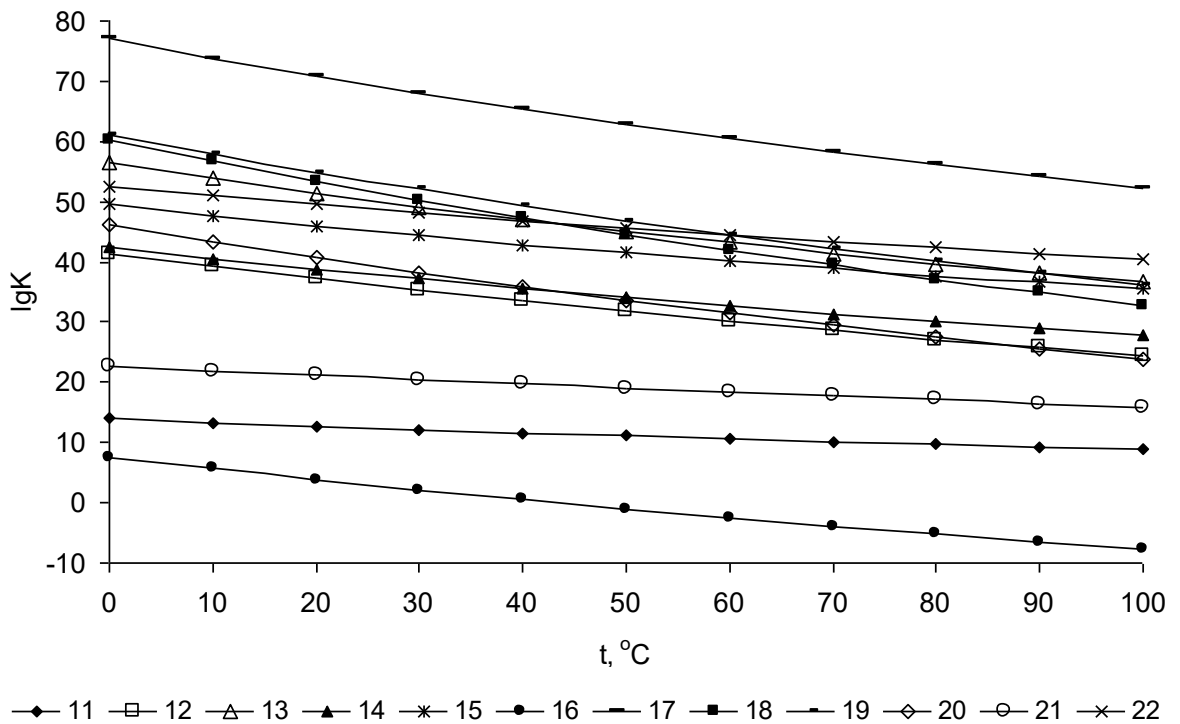


Рисунок 2.3 – Залежність константи рівноваги реакцій 11-22 від температури середовища

Рівновість реакцій дисоціації води та гідросульфит-іонів (реакції 1 та 4), а також реакції між діоксидом сірки та молекулами води або молекулами гідроксиду заліза(III) (реакції 2, 3, 9, 10), зміщена у бік вихідних продуктів. Введення в реакційне середовище гідроксид-іонів та гідроксиду заліза(II) (реакції 5-8) призводить до зміщення рівноваги процесу поглинання діоксиду сірки за рахунок хімічної взаємодії у бік утворення сульфит-іонів, при чому ці реакції можна вважати необоротними у досліджуваному діапазоні температур.

Практично всі окислювально-відновні реакції протікають із досить високими константами рівноваги, отже, рівновага зсунута у бік утворення продуктів реакції. При цьому окислення діоксиду сірки може протікати, як у присутності кисню, так і у відсутності його за рахунок Fe(III), що утворюється. Винятком є реакція окислення іонів заліза(II) в іони заліза(III) (16), яка при невисокій температурі (0-40 °C) термодинамічно можлива, але за більш високих температур рівновага зсувається у бік вихідних продуктів.

Введення іонів заліза у реакційне середовище призводить до збільшення константи рівноваги реакцій окислення діоксиду сірки, порівняно з реакціями без іонів заліза. При цьому реакція окиснення діоксиду сірки киснем у газовій фазі менш ймовірна, ніж будь-яка реакція окиснення діоксиду сірки у присутності іонів заліза.

Збільшення температури реакцій призводить до усунення рівноваги у бік вихідних продуктів (крім реакції дисоціації води).

Таким чином, наявність різних іонів, що утворюються в процесі електрообробки поглинального розчину, зміщує рівновагу процесу абсорбції у бік утворення хімічно зв'язаної сірки, а іони заліза можуть виступати в якості катализатора окислення діоксиду сірки триоксид і ще більше зміщувати рівновагу в потрібну сторону.

Згідно з вищенаведеним, сорбційна ємність розчину буде представляти суму сорбційних ємностей хімічно активних компонентів в активованому розчині по відношенню до діоксиду сірки:

$$C_{SO_2}^{\Sigma} = \sum C_{SO_2}^i, \quad (3.29)$$

де $C_{SO_2}^{\Sigma}$ - сумарна сорбційна ємність розчину по відношенню до діоксиду сірки, г/л;

$C_{SO_2}^i$ - сорбційна ємність різних хімічно активних компонентів електрообробленому розчині по відношенню до діоксиду сірки, г/л.

Згідно з наведеними вище теоретичними дослідженнями, теоретична сорбційна ємність активованого розчину буде визначатися згідно з виразом:

$$C_{SO_2}^{\Sigma} = C_{SO_2}^{H_2O(ф)} + C_{SO_2}^{H_2O(гидр)} + C_{SO_2}^{OH^-} + C_{SO_2}^{[H_3O]^+} + C_{SO_2}^{Fe^{2+}} + C_{SO_2}^{Fe^{3+}}, \quad (3.30)$$

де $C_{SO_2}^{H_2O(ф)}$ - поглинальна ємність води по відношенню до оксиду сірки

(IV), обумовлена фізичною абсорбцією, г/л;

$C_{SO_2}^{H_2O(гидр)}$ - поглинальна ємність води по відношенню до оксиду сірки

(IV), обумовлена гідролізом, г/л;

$C_{SO_2}^{OH^-}$ - сорбційна ємність активованого розчину, обумовлена наявністю

в ньому іонів OH^- , г/л;

$C_{SO_2}^{[H_3O]^+}$ - сорбційна ємність активованого розчину, обумовлена

наявністю в ньому іонів H_3O^+ , г/л;

$C_{SO_2}^{Fe^{2+}}$ - сорбційна ємність активованого розчину, обумовлена наявністю

в ньому гідроксиду заліза (II), г/л.

$C_{SO_2}^{Fe^{3+}}$ - сорбційна ємність активованого розчину, обумовлена наявністю

в ньому іонів Fe^{2+}, Fe^{3+} , г/л.

Розглянемо вплив кожного з доданків на сумарну теоретичну сорбційну ємність активованого поглинального розчину докладніше.

Поглинання діоксиду сірки водою. Відповідно до літературних даних розчинність діоксиду сірки у воді для невеликих концентрацій описується рівнянням Генрі:

$$p^* = E \cdot x, \quad (2.26)$$

де E – коефіцієнт Генрі для діоксиду сірки у воді, Па;

p^* - парціальний тиск діоксиду сірки у повітрі, Па;

x – мольна частка діоксиду сірки у воді

При невеликих значеннях p^* , по сравнению с общим давлением системы, рівняння 2.26 записують у зручному для практичних розрахунків вигляді:

$$\bar{y}^* = \frac{E}{P} \cdot \frac{M_{\text{д.с.}}}{M_{\text{возд}}} \cdot \bar{X} = k \cdot \bar{X}, \quad (2.27)$$

звідси

$$k = \frac{\bar{y}^*}{\bar{X}}, \quad (2.28)$$

де $M_{\text{д.с.}}$, $M_{\text{возд}}$ - мольные массы диоксида серы и воздуха, кг/кмоль;

k - коэффициент пропорциональности;

P – общее давление газовой смеси, Па.

Таким чином, коефіцієнт Генрі для фізичного процесу абсорбції можна вважати величиною зворотною коефіцієнту рівноваги (K) у системі $\text{SO}_2(\text{газ})$ - $\text{SO}_2(\text{рідина})$, тобто $K = P/E$. При температурі середовища $t_{\text{ср}} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $E = 0,408$ МПа [4], тоді для атмосферного тиску $P=0,1$ МПа, отримуємо: $k = 9,0$; $K = 0,245$. Аналогічно розраховані дані представлені як залежності константи рівноваги від температури на рис.2.2 (кривая 23).

Для усунення рівноваги фізичної абсорбції у бік поглинання необхідно підвищувати парціальний тиск діоксиду сірки в газовій фазі за рахунок збільшення концентрації діоксиду сірки або загального тиску суміші.

Розчинення діоксиду сірки у воді згідно зі схемою (2.1) відбувається за наступними реакціями:

- взаємодія розчиненого діоксиду сірки з водою:



- дисоціація сірчистої кислоти у воді:





Таким чином, поглинальна ємність води по відношенню до оксиду сірки (IV), згідно з хімічними реакціями (3.34) – (3.36), буде обчислюватися за формулою:

$$C_{SO_2}^{H_2O} = C_{SO_{2p}}^{ocm} + C_{H_2SO_3}^{ocm} + C_{HSO_3^-}, \quad (2.37)$$

де $c_{SO_{2p}}^{ocm}$ - залишкова концентрація розчиненого у воді діоксиду сірки, г/л;

$c_{H_2SO_3}^{ocm}$ - залишкова концентрація непродісоційованих молекул

сірчистої кислоти, г/л;

$c_{HSO_3^-}$ - концентрація іонів у воді, $c_{HSO_3^-} = c_{H^+} + c_{SO_3^{2-}}$, г/л.

Концентрацію розчиненого діоксиду сірки можна розрахувати використовуючи вираз:

$$Kc_1^{Bp} = \frac{[SO_{2p}]}{[SO_2][Bp]}, \quad (2.38)$$

Величину K_c розраховуємо відповідно до формули [44]:

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{-\Delta n}}, \quad (2.40)$$

де K_p – константа реакції

Звідси

$$[SO_{2p}] = \frac{K_1^{Bp}}{(RT)^{-\Delta n}} [SO_2] \quad (2.41)$$

Концентрація фізично розчиненого у воді діоксиду сірки пов'язана із вмістом недисоційованої сірчистою кислотою рівнянням закону діючих мас. Приймаємо що в активованому поглинальному розчині вміст води постійний:

$$P_{SO_2} = K_c (C_{SO_2}^p + C_{H_2SO_3})', \quad (2.42)$$

де K_c – константа рівноваги реакції утворення сірчистої кислоти;

$C_{SO_2}^p$ - концентрація розчиненого діоксиду сірки, г/л;

$C_{H_2SO_3}$ - концентрація молекул сірчистої кислоти у розчині, г/л.

Звідси виражаємо концентрацію непродісоційованих молекул сірчистої кислоти:

$$C_{H_2SO_3} = \frac{P_{SO_2}}{K_c} - C_{SO_2}^p, \quad (2.43)$$

Таким чином, вміст недисоційованої сірчистої кислоти буде пропорційно вмісту фізично розчиненої діоксиду сірки.

Відповідно до рівняння (2.35) константа рівноваги (дисоціації) для даної реакції виражається:

$$K_c = \frac{C_{H^+} \cdot C_{HSO_3^-}}{C'_{H_2SO_3}}, \quad (2.44)$$

де C_{H^+} , $C_{HSO_3^-}$ - кількість продісоційованих молекул $C_{H_2SO_3}$, моль/л;

Приймаємо що $C_{H^+} = C_{HSO_3^-}$.

Тоді

$$C'_{H_2SO_3} = C_{H_2SO_3} - x, \quad (2.45)$$

Робимо підстановку та після нескладного перетворення отримуємо

$$C_{HSO_3^-} = \frac{1}{2} \left(\left(K_{c_1}^2 + K_{c_1} \cdot C_{H_2SO_3} \right)^{\frac{1}{2}} - K_{c_1} \right) \quad (2.46)$$

Таким чином, отримуємо теоретичну поглинальну здатність води при 25 °С, г/л:

$$C_{SO_2}^{H_2O} = K_{c_1}^{Bp} [SO_2] + \frac{1}{2} \left(\left(K_{c_1}^2 + K_{c_1} \cdot C_{H_2SO_3} \right)^{\frac{1}{2}} - K_{c_1} \right) + \frac{\frac{P_{SO_2}}{c} - C_{SO_2}^p}{1,8}, \quad (2.47)$$

Таким чином, поглинальна ємність води по відношенню до оксиду сірки (IV) має значну чутливість до зміни температури, що вимагає проводити процес десульфурації при низьких температурах. На величину поглинальної здатності води позитивний вплив надаватиме зростання початкової концентрації газу. У свою чергу залежність (2.47) показала негативний вплив зростання кислотності розчину на сорбційну ємність води. Тобто. сорбційна ємність води визначатиметься ставленням впливу початкової концентрації діоксиду сірки до величини кислотності розчину.

Поглинання діоксиду сірки іонами OH^-

Згідно з вище проведеними дослідженнями, найбільш термодинамічно ймовірно проходження таких реакцій:





Всі ці реакції безпосередньо або опосередковано залежать від рН середовища: для реакцій (5) і (6) рівновага зміщується вправо при збільшенні рН; для реакції (7) збільшення рН призводить до усунення реакції вліво; (15) - збільшення рН призводить до збільшення концентрації SO_3^{2-} - реакція переміщується вправо; (13), (17), (18), (19), (22) – зміна рН впливає на концентрацію реагентів та на електродний потенціал процесів.

Визначимо чисельне значення сорбційної ємності розчину, що обумовлена наявністю OH^- . Рівновага дисоціації води на іони визначає рівняння іонного добутку води:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-], \quad (2.48)$$

У нейтральних середовищах за температури 25 °С іонний добуток води набуває значення 10^{-14} . Концентрація $[\text{OH}^-]$ виражається за допомогою водневого показника.

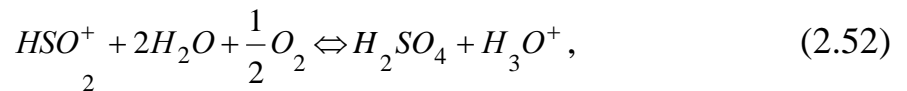
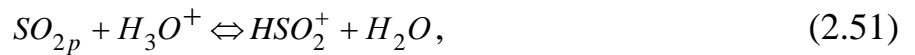
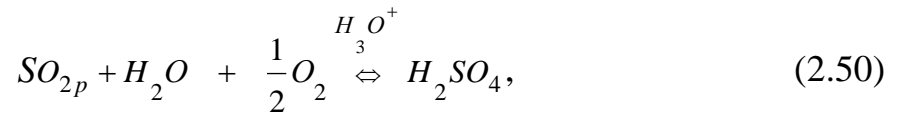
Відповідно до рівняння (6) 1 моль іонів OH^- реагує з одним моль речовини $\text{SO}_{2\text{p}}$. Отже, зі зростанням концентрації іонів OH^- у поглинальному розчині, зростає його сорбційна ємність на величину пропорційну концентрації OH^- .

Тоді, отримуємо, теоретичну сорбційну ємність поглинального розчину, обумовлену наявністю в ньому OH^- :

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{OH}^-} = 10^{(-14 + \text{pH})}, \quad (2.49)$$

Таким чином, аналіз отриманої залежності (3.49) показує збільшення сорбційної ємності поглинального розчину зі зростанням рН розчину.

Вплив іонів $[H_3O]^+$ на процес поглинання. Механізм впливу $[H_3O]^+$ на процес поглинання актививованим розчином можливо представити наступними рівняннями:



Таким чином, дія іонів $[H_3O]^+$ в розчині відноситься до розряду гомогенних кислотно-основних каталітичних реакцій.

З рівняння (3.50)-(3.52) видно, що 1 моль $[H_3O]^+$ прореагує з 1 молям розчиненого SO_{2p} .

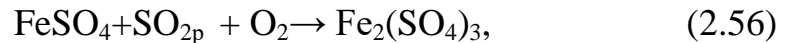
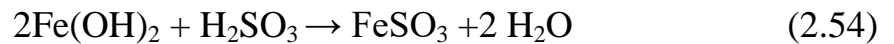
Тоді, сорбційна ємкість поглинального розчину, що обумовлена наявністю в ньому $[H_3O]^+$ має вигляд:

$$C_{SO_2}^{[H_3O]^+} = 10^{-pH}, \text{ при } pH < 7 \quad (2.53)$$

У лужних середовищах та близьких до нейтральних вплив іонів $[H_3O]^+$ на поглинальну здатність буде мінімально порівняно з іонами OH^- .

Вплив іонів Fe^{2+} та Fe^{3+} на поглинання діоксиду сірки поглинальним розчином. У всіх методах вилучення діоксиду сірки велике значення має процес окислення сірчистого ангідриду в розчинах з переходом іона SO_3^- в іон SO_4^- .

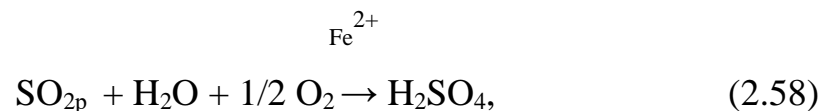
У результаті процесу окислення діоксиду сірки киснем у водному середовищі в присутності іонів заліза може отримуватися або сірчана кислота (залежно від умов дотику газу з розчином і від вмісту іону заліза):



Реакція (2.57) відбувається при відсутності кисню.

У цьому випадку FeSO_4 грає роль передавача кисню у процесі окислення двоокису сірки до сірчаної кислоти.

Тоді рівняння (3.54) - (3.57) зводяться до наступного вигляду:



Відповідно до рівнянь (3.54) и (3.57) 1 моль іонів Fe^{2+} , імовірно, сприяє поглинанню розчином 1 моль розчиненого $\text{SO}_{2\text{p}}$.

Звідси, отримуємо, сорбційну ємність активованого поглинального розчину, обумовлену наявністю в ньому іонів Fe^{2+} :

$$\sum C_{\text{SO}_2}^{\text{Fe}^{2+}} = C_{1\text{SO}_2}^{\text{Fe}^{2+}} + C_{2\text{SO}_2}^{\text{Fe}^{2+}}, \quad (2.59)$$

де $C_{1\text{SO}_2}^{\text{Fe}^{2+}}$ - сорбційна ємність розчину, обумовлена, впливом молекул сірчистої кислоти і відповідно дорівнює сумі виразів (2.41) та (2.42);

$C_{2\text{SO}_2}^{\text{Fe}^{2+}}$ - сорбційна ємність розчину, обумовлена, впливом іонів Fe^{2+} .

$$\sum C_{\text{SO}_2}^{\text{Fe}^{2+}} = \frac{1}{2} \left[\left(K_{c_1}^2 + K_{c_1} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_3} \right)^{\frac{1}{2}} - K_{c_1} \right] + \frac{\frac{P_{\text{SO}_2}}{c} - C_{\text{SO}_2}^p}{1,8} + 10^{13,27 - 1,9\text{pH}}, \quad (2.60)$$

Таким чином, теоретична поглинальна здатність активованого розчину залежить від концентрації іонів заліза. Формулу (2.68) можна використовувати для попередніх розрахунків теоретичної сорбційної ємності активованого розчину при $pH < 7$.

Сумарна ефективність поглинального розчину по відношенню до діоксиду сірки. Відповідно до вищенаведеного, сумарна сорбційна ємність по відношенню до оксиду сірки (IV) набуде вигляду:

$$C_{SO_2}^{\Sigma} = K_{c_1}^{Bp} [SO_2] + \left(\left(K_{c_1}^2 + K_{c_1} \cdot C_{H_2SO_3} \right)^{\frac{1}{2}} - K_{c_1} \right) + 2 \left(\frac{\frac{P_{SO_2}}{K_c} - C_{SO_2}^p}{1,8} \right) + 10^{(-14+pH)} + 10^{13,27-1,9pH}, \quad (2.61)$$

Величина впливу кожного складового вираження на теоретичну поглинальну здатність активованого розчину буде обумовлена впливом кількісних і якісних характеристик газу, що очищається: температури газу, хімічного складу газу.

Відповідно до рівняння (2.61) для підвищення сорбційної ємності поглинача необхідно збільшувати вміст іонів заліза, оскільки дана частина виразу є найбільшою серед складових сумарної теоретичної сорбційної ємності активованого поглинача.

В результаті отриманих закономірностей розрахуємо теоретичну сорбційну ємність розчину для десульфурації газів, що відходять SO_2 в діапазоні концентрацій (0,4-4,0) г/м³.

Відповідно до наведених вище теоретичних досліджень, при розрахунках теоретичної сорбційної ємності розчину щодо діоксиду сірки буде розглянутий діапазон pH 7..14. Незважаючи на те, що при приготуванні розчину в кислому середовищі відбувається найкраще розчинення залізних електродів з виділенням іонів заліза (рис.3.1), при цьому згідно з [95] роботи з

підвищенням кислотності розчину відбувається гальмування реакції окислення серистого ангідриду киснем у водному середовищі.

Перший максимум сорбційної ємності поглинального розчину щодо діоксиду сірки варто спостерігати в діапазоні рН 7,0-7,85, що відповідає максимальному виділенню іонів заліза в результаті процесу приготування активованого поглинального розчину бездіафрагментним електродіалізатором.

Відповідно до формули (2.61) при розрахунках сорбційної ємності активованого розчину щодо діоксиду сірки попередньо необхідно провести розрахунки термодинамічної характеристики цього процесу поглинання.

Далі здійснюємо розрахунок сумарної теоретичної сорбційної ємності активованого поглинаючого розчину щодо оксиду сірки (IV). На рис. (2.2)-(2.5), представлена залежність сорбційної ємності електрохімічно обробленого розчину від рН розчину та початкової концентрації діоксиду сірки в газі та температури.

Залежно, представлені на рис. 2.2-2.5, показують, що зміна початкової концентрації діоксиду сірки більшою мірою впливає на поглинання діоксиду сірки водою лише при досягненні значень більше 2 г/м³.

Аналізуючи залежність на рис. 2.2 отримуємо рівноважну лінію абсорбції діоксиду сірки водою за температури 25 °С :

$$C_r = K \cdot C_x = 16,224 \cdot C_r,$$

де K – коефіцієнт розподілу діоксиду сірки

Вид залежності свідчить, що у аналізованому діапазоні концентрацій вважатимуться, що з цієї системи закон Генрі застосовний. При перерахунку на рівняння робочої лінії вираженої у відносних масових концентраціях отримаємо рівняння $Y = 13,555 \cdot X$. Порівняємо отриману константу розподілу

$K = 13,555 \cdot 1/64 \cdot 29 = 6,14$ з табличною $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $4,7\text{ атм}$, тобто в реальних умовах розчинність газу більша майже в $1,5$ рази. Аналогічна тенденція спостерігається і для других температур.

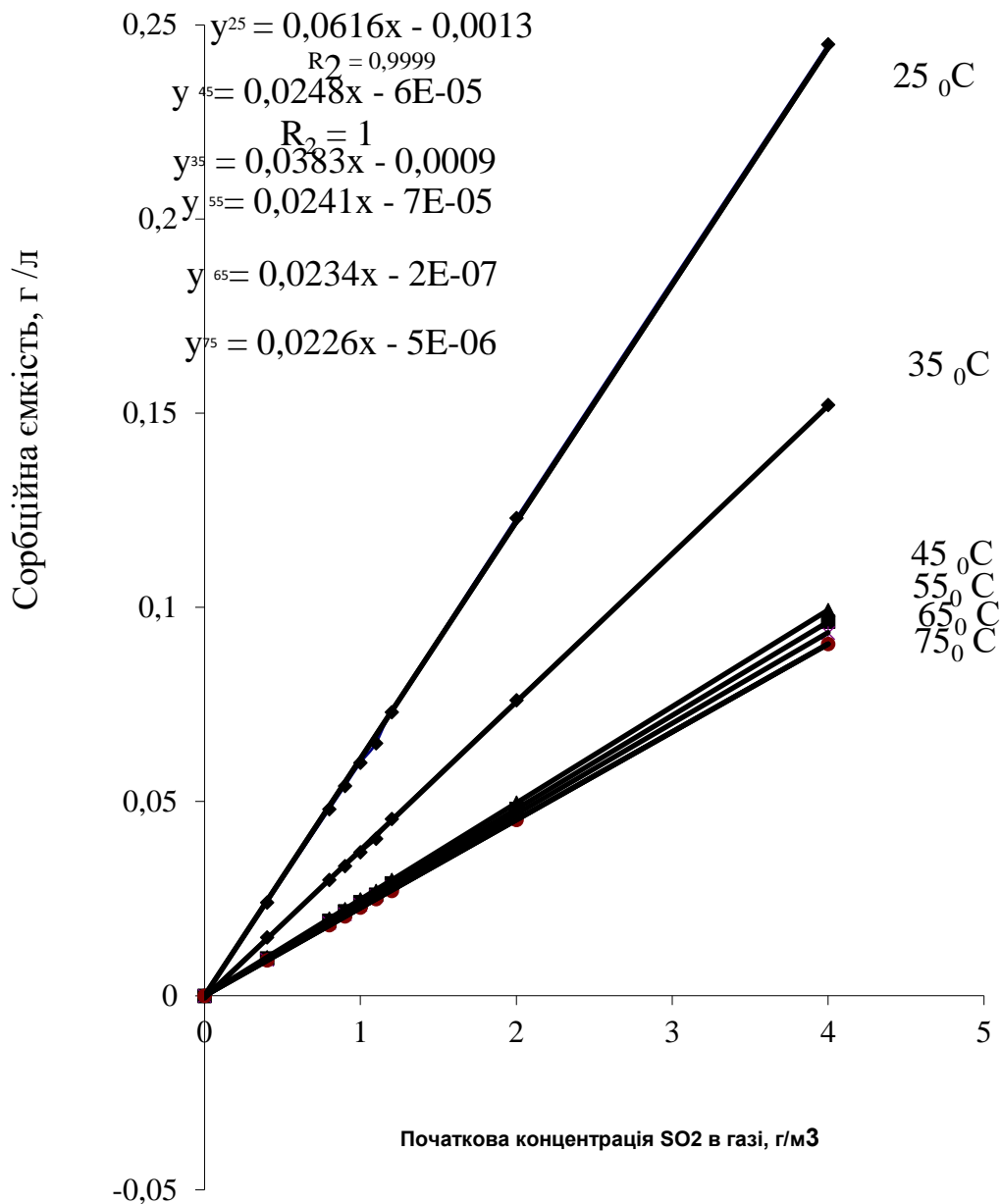


Рисунок 2.2 - Залежність сорбційної ємності води від початкової концентрації діоксиду сірки в газі за різних температур

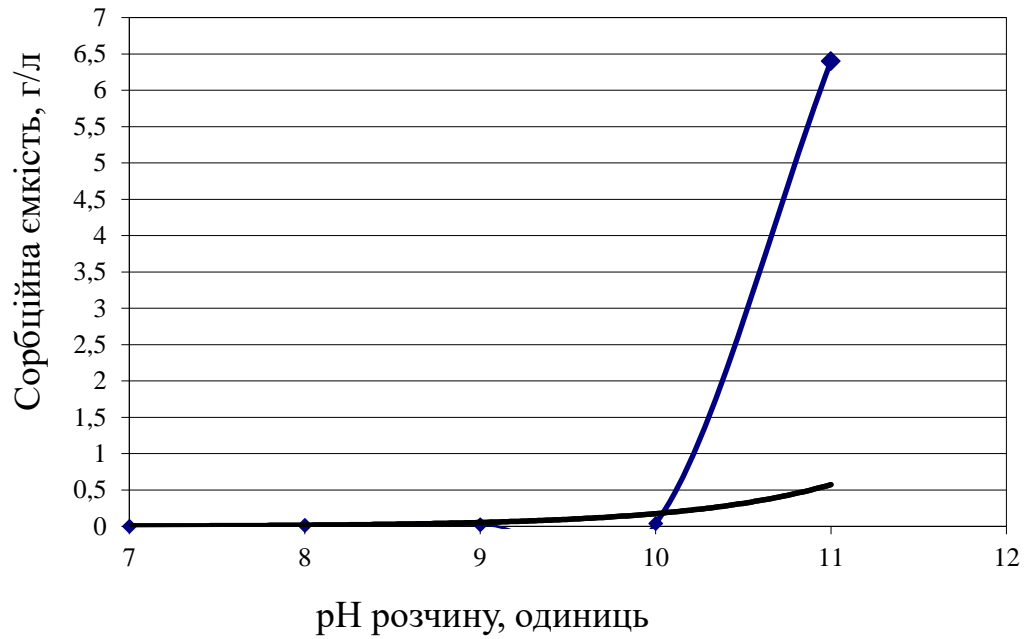


Рисунок 2.3 - Залежність сорбційної ємності поглинача від рН розчину, яка обумовлена наявністю в ньому OH^-

Аналіз залежності на рис. 2.3 показав зростання сорбційної ємності поглинача зі збільшенням рН розчину та при рН 13-14 спостерігається максимум поглинальної здатності розчину, обумовленої наявністю OH^- іонів.

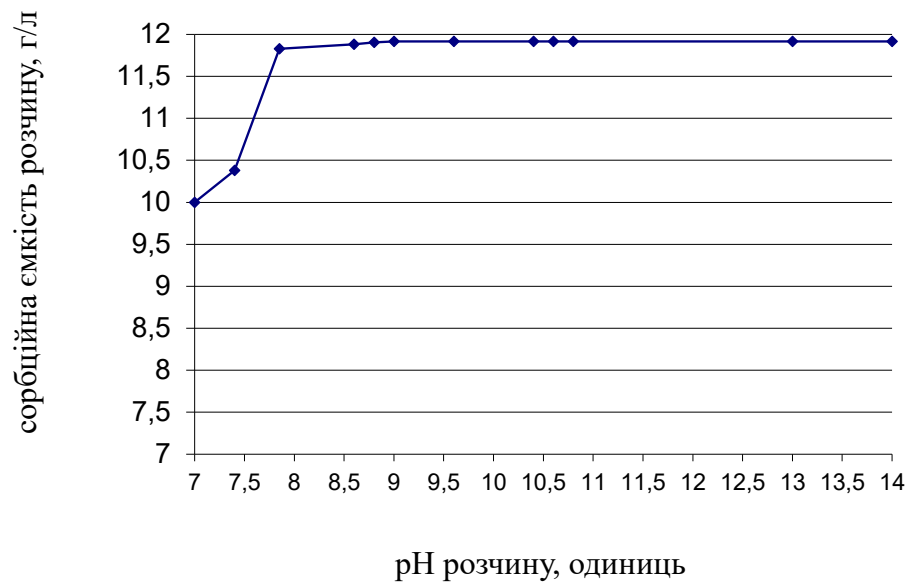


Рисунок 2.4 – Залежність сорбційної ємності поглинача від рН розчину, обумовленої наявністю у ньому іонів заліза

Аналіз рис. 2.4 показав значний стрибок сорбційної ємності розчину в діапазоні рН (7 – 7,85), а далі спостерігається ледь помітне зростання сорбційної ємності поглинача.

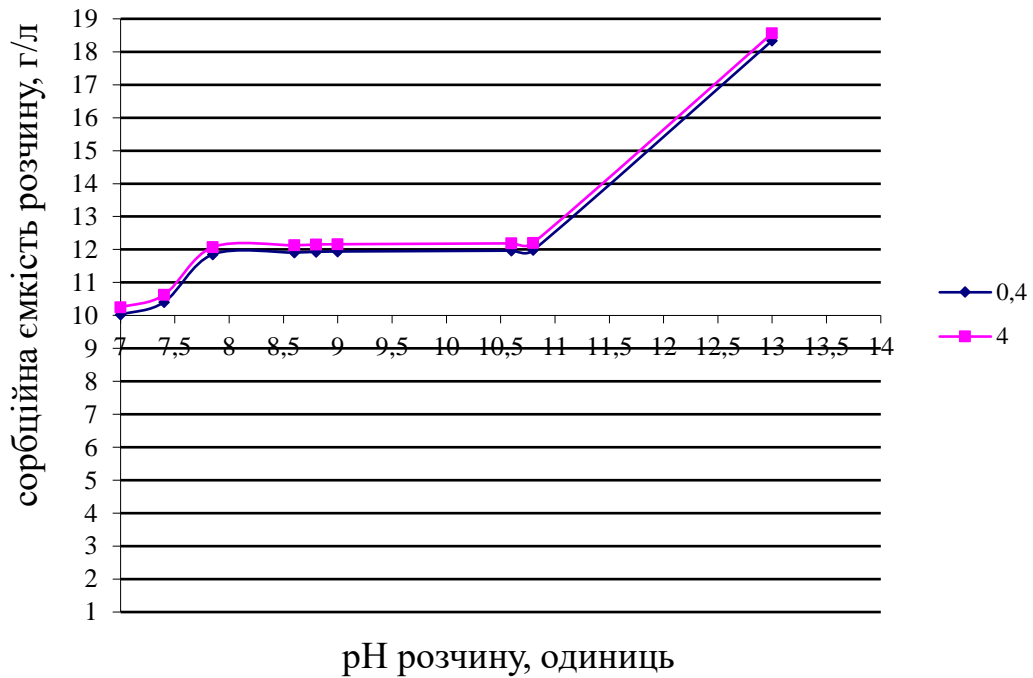


Рисунок 2.5 – Залежність сумарної сорбційної ємності поглинача від рН розчину при різних початкових концентраціях діоксиду сірки в газі

Залежність на рис.3.5 показала два піки зростання сорбційної ємності поглинача. Перший – спостерігається у діапазоні рН (7.4 – 7.85), а другий – при рН понад 13.

Відповідно до вищенаведеного, на сорбційну ємність активованого поглинального розчину найбільш істотний вплив мають іони заліза (II) та іони OH^- , при рН більше 13.

3 ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОГЛИНАННЯ СУЛЬФУР (IV) АКТИВОВАНИМ РОЗЧИНОМ

Згідно з теоретичними дослідженнями сорбційної ємності активованого розчину стосовно діоксиду сірки було встановлено, що поглинальна здатність розчину буде залежати від початкової концентрації діоксиду сірки в газі, від температури, від зміни рН розчину, а, отже, від режиму активації активованого поглинача. Істотний вплив на величину сорбційної ємності поглинального розчину буде виявляти попередня іонізація частини газу, що очищається, з наступним насиченням їм рідини, що зрошує.

Виходячи із цього, були поставлені завдання розглянути:

- провести експериментальні дослідження залежності ступеня знешкодження SO_2 1 л активованим розчином від його початкової концентрації в газі;
- дослідити залежність рН розчину від початкової концентрації NaCl і часу обробки розчину;
- експериментально дослідити залежність вмісту іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} в 1 л активованого розчину від часу обробки поглинального розчину;
- провести експериментальні дослідження залежності ступеня знешкодження діоксиду сірки від температури поглинального розчину;
- дослідити залежності ступеня знешкодження діоксиду сірки від підвищення кислотності активованого поглинального розчину;

3.1 Методика дослідження та схема експериментальної установки

З метою виконання поставлених завдань у експериментальних дослідженнях застосовували такі реактиви: хлорид натрію NaCl , «х.ч.» (ГОСТ 4233-77); сірчана кислота H_2SO_4 , "х.ч." (ГОСТ 4204-77); сульфат натрію Na_2SO_3 , "х.ч." (ГОСТ 5644-75); сульфат калію K_2SO_4 , "х.ч." (ГОСТ 4223-75); пероксид водню H_2O_2 , "х.ч." (10929-76); хлорид барію BaCl_2 , «ч.д.а.» (ГОСТ

10848-79); гліцерин, «ч.д.а.» (ГОСТ 6259-75); соляна кислота HCl , "х.ч." (ГОСТ 3118-77); перманганат калію KMnO_4 , "х.ч." (ГОСТ 20490-75); ортофосфорна кислота H_3PO_4 , «х.ч.» (ГОСТ 6552-80); сульфат марганцю $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.» (ТУ 6-47-53028-10-93); цинк Zn , гранули (ТУ 6-09-5294-86); хлорид заліза (III) 6-водний $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.» (ГОСТ 4147-74); сульфат заліза (II) 7-водний $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.» (ГОСТ 4148-78); вода дистильована (ГОСТ 6709-72); спирт етиловий ректифікований технічний (ГОСТ 18300-87); трилон Б, "ч.д.а." (ГОСТ 10652-73); хлорид цинку $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.» (ГОСТ 4529-78); хлорид кобальту 6-водний $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, «ч.д.а.» (ГОСТ 4525-77); хлорид алюмінію 6-водний $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч.д.а.» (ГОСТ 3759-75); аміак водний, "х.ч." (ГОСТ 3760-79); азотна кислота HNO_3 , "х.ч." (ГОСТ 4461-77); сульфосаліцилова кислота 2-водна, «ч.д.а.» (ГОСТ 4478-78).

Для досліджень процесу поглинання оксиду сірки(IV) розчином сполук заліза(II, III) використовувалася газова суміш, що містить оксид сірки(IV) концентрацією 0,20-4,00 г/м³. Вибір діапазону досліджуваних концентрацій обумовлений необхідністю очищення відкидних газів, що відходять після моногідратного абсорбера при отриманні сірчаної кислоти контактним методом (вміст оксиду сірки(IV) 0,2-0,5 % об.), та газів від агломераційних машин металургійних виробництв, що містять оксиду сірки (IV) 0,80-4,00 г/м³.

За даними ПАТ «Запоріжсталь» усереднений хімічний склад агломераційних газів, що відходять, що утворюються в умовах агломераційного виробництва, % об.: CO_2 – 3-6; O_2 - 12-18; CO – 0,5-1,2; SO_2 - 0,09-0,15; H_2O - 6-8; N_2 - 74,45; пил – 4-8 г/м³. Температура газу – 190-210 °С. Концентрація оксиду сірки(IV) в технологічних газах становить до 4 г/м³, температура газу 50-70 °С.

Хімічний склад відхідних газів баштового виробництва сірчаної кислоти: бризки та туман сірчаної кислоти 2-5 г/м³; оксиди азоту у вигляді NO та NO_2 0,15 про. %; оксид сірки(IV) 0,1 про. % (≈ 3 г/м³). Температура газу до 50 °С [49].

Для поглинання оксиду сірки (IV) використовувалися водні розчини солей заліза (II, III) з концентрацією заліза 10-84 г/м³. Вибір концентрації поглинаючого розчину обумовлений способом отримання розчинів солей заліза в бездіафрагменному електролізері, а також недоцільністю використання розчинів з великими концентраціями через високі витрати електроенергії на їх отримання та можливе повернення поглинача у виробництво сірчаної кислоти.

Температурний діапазон досліджень процесу абсорбції 22-80 °С прийнятий на підставі літературних даних по розчинності оксиду сірки (IV) у воді [33,50] та температури газових викидів, що знешкоджуються.

Вміст оксиду сірки(IV) у газі до і після поглинання визначають фотоколориметричним методом, заснованим на окисненні оксиду сірки(IV) перекисом водню до сірчаної кислоти та взаємодії останньої з хлоридом барію з утворенням суспензії сульфату барію [31].

Для цього 5 см³ проби вносять у колориметричну пробірку, доливають 1 см³ складового розчину хлориду барію, перемішують і через 10 хв фотометрують у кюветах з товщиною шару 10 мм при довжині хвилі 410 нм порівняно з контрольною пробою. Вміст оксиду сірки(IV) в аналізованому обсязі визначають за попередньо побудованим калібрувальним графіком.

Об'ємну концентрацію оксиду сірки(IV) у газі, (X) у г/м³, обчислюють за формулою:

$$X = \frac{C \cdot V_1}{V \cdot V_{20}}, \quad (2.1)$$

де C – кількість сульфур(IV) оксиду, що знаходиться за калібрувальним графіком, г;

V_1 – загальний об'єм проби, см³;

V – об'єм проби, який взято для аналізу, см³;

V_{20} – об'єм повітря, який береться для аналізу за стандартних умов, м³.

За результат аналізу беруть середнє арифметичне результати трьох паралельних вимірювань, відносне розходження між якими не перевищує 5%.

Вміст сульфїт та сульфат іонів у поглинальному розчині (у перерахунку на поглинений оксид сірки(IV)) визначають аналогічно описаній вище методикою.

Концентрацію загального заліза та іонів заліза (II, III) у поглинальному розчині визначають фотоколориметричним методом із сульфосаліциловою кислотою (КНД 211.1.4.040-95). Фотометрування проб проводять за довжини воли 410-440 нм для загального заліза і за довжини хвилі 490-520 нм для заліза(III) [52].

Для визначення загального заліза пробу 5 см³ переносять у конічну колбу на 100 см³ і додають 80 см³ дистильованої води, 0,5 см³ концентрованої азотної кислоти. Розчин упарюють до 1/3 об'єму та переносять у мірну колбу на 100 см³. До отриманого розчину доливають розчин аміаку (1:1) до отримання рН 7-9 по індикаторному папері. Потім додають 2 см³ хлориду амонію, 2 см³ сульфосаліцилової кислоти, дистильованою водою доводять до мітки. Через 5 хв вимірюють оптичну густину при 425 нм. Розчин порівняння – дистильована вода.

Для визначення іонів заліза(III) пробу об'ємом 50 см³ вносять у мірну колбу на 100 см³ і доводять розчином соляної кислоти або аміаку до рН 3-5, додають 2 см³ сульфосаліцилової кислоти, доводять до мітки дистильованою водою і через 5 хв визначають опт довжина хвилі 500 нм. Розчин порівняння – дистильована вода.

Концентрацію заліза в колбі в обох випадках визначають за градууювальним графіком.

Концентрацію заліза (С), г/м³ в аналізованій пробі обчислюють за формулою:

$$C = C_{гр} \cdot 100 / V, \quad (2.2)$$

де $C_{\text{гр}}$ – концентрація заліза за градувальним графіком, г/м³;
 V – об'єм проби, см³.

За результат аналізу беруть середнє арифметичне результати трьох паралельних вимірювань, відносно розходження між якими не перевищує 5%.

Оптичну густину розчинів визначали на концентраційному фотоелектричному колориметрі КФК-3-01 (похибка приладу 0,5%).

Фазовий склад одержаних продуктів проводили за допомогою рентгенофазового аналізу. Дифрактограми висушених порошків гідроксидів заліза отримували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0 і дифрактометрі фірми RIGAKU модель D-MAXX2200HL-PC в монохроматизованном мідному випромінюванні з нікелевим фільтром і хромовим фільтром відповідно (сумарна похибка вимірювання інтенсивності.

Вимірювання окиснювально-відновних потенціалів розчинів проводили з використанням багатофункціонального приладу EZDO-7200-pH-TDS-Salt (похибка приладу 2%).

Вимірювання величини водневого показника проводили з використанням рН-метра типу рН-150 та приладу EZDO-7200-pH-TDS-Salt (похибка приладів 0,05-2%).

Ступінь перетиру залізоокисного пігменту проводили за допомогою гриндометра "Клин прецизійний" (похибка вимірювання 5%).

Вимірювання концентрації оксиду сірки (IV) при випробуванні дослідно-промислової установки проводили з використанням портативних газоаналізаторів testo-340 та ОКСІ-5-МД (похибка вимірювання 5%).

Поглинання оксиду сірки(IV) із газової суміші розчинами сполук заліза(II, III) може лімітуватися кількома процесами: дифузією оксиду сірки(IV) та кисню у газовій фазі; дифузією оксиду сірки(IV) та кисню в рідкій фазі; хімічними реакціями у рідкій фазі (гідроліз оксиду сірки(IV), окиснення оксиду сірки(IV)).

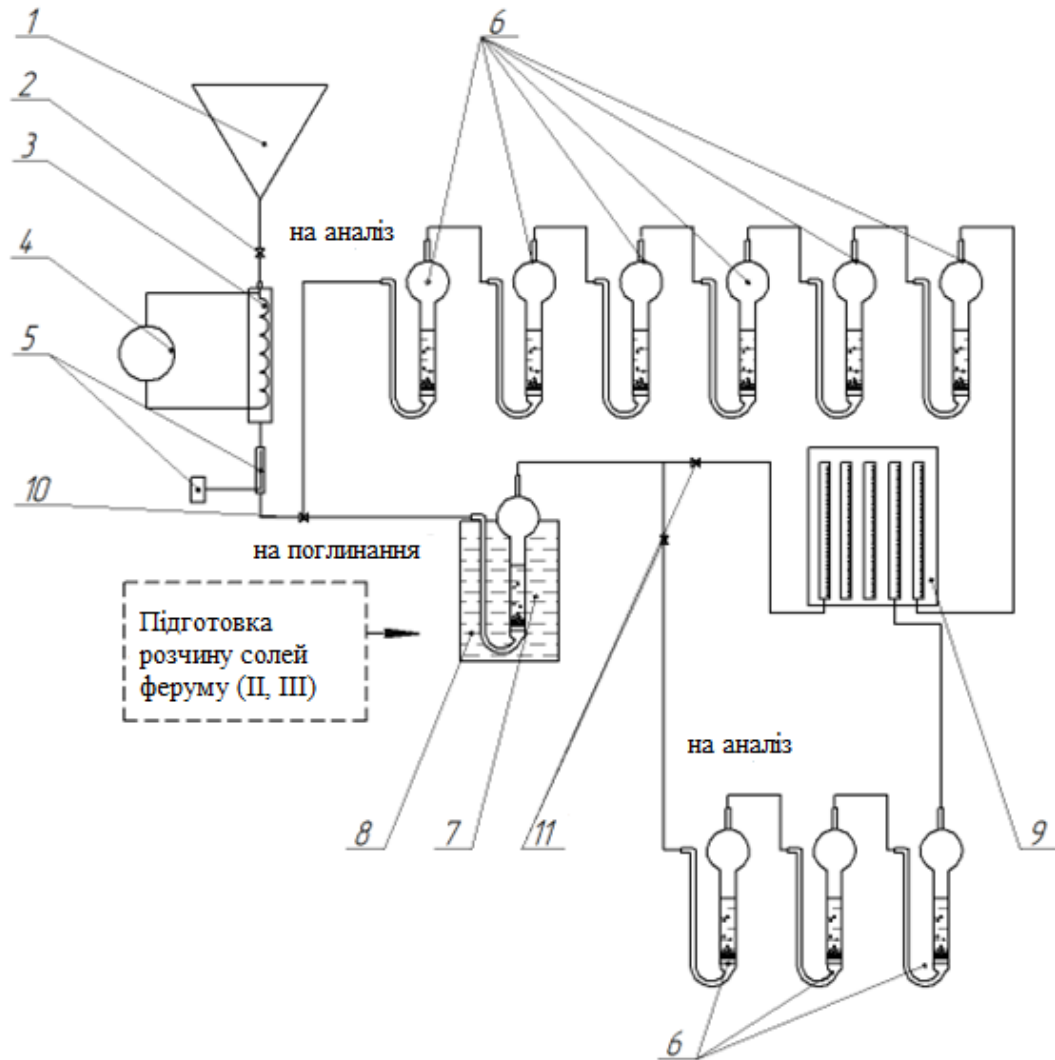
Оксид сірки(IV), згідно з критерієм Маргуліса, відноситься до середньорозчинних газів, тому при його поглинанні водними розчинами процес лімітується дифузійними процесами (переважно в газовій фазі) або хімічною реакцією. Для інтенсифікації дифузії в газовій фазі необхідно турбулізувати газовий потік, що найбільш ефективно реалізується в пінних барботажних та порожнистих форсункових апаратах.

Крім того, в цих апаратах досягається найбільша поверхня масопередачі при мінімальній товщині шару рідини і максимальна швидкість відновлення поверхні зіткнення, що дозволяє істотно знизити вплив дифузії кисню (погано розчинного газу) в рідкій фазі процес хемосорбції оксиду сірки (IV). Виходячи з цього, для дослідження процесу поглинання оксиду сірки(IV) розчинами сполук заліза(II, III) було прийнято лабораторні установки, що включають пінний абсорбер-барботер (рис.3.1) або порожнистий форсуночний апарат (в кваліфікаційній роботі бакалавра не буде розглядатися).

Лабораторна установка з пінним абсорбером-барботером (рис.3.1) включає: ємність з сірковмісним газом 1; регулюючі кран 2,10,11; камеру для нагрівання газу 3; трансформатор зниження напруги 4; електротермометр із термopарою 5; абсорбер-барботер 6,7; термостат 8; аспіратор для відбору проб повітря 9. Газова суміш, що містить оксид сірки(IV), надходить з ємності 1 в камеру для підігріву газоповітряної суміші 3. Перекриття газоповітряного потоку здійснюється краном 2. За допомогою аспіратора для відбору проб газу 9 газоповітряна суміш надходить в абсорбер- барботер 7, де контактує з поглинальним розчином (об'єм 6 см³). Для підтримки постійної температури у системі абсорбер-барботер поміщений у термостат 8.

Після контакту з поглинальним розчином газова суміш за допомогою аспіратора 9 викидається в атмосферу. Для визначення початкової та кінцевої концентрації оксиду сірки(IV) перед і після абсорбера-барботера 7 встановлюються абсорбери-барботери 6. Кількість абсорберів-барботерів залежить від величини концентрації оксиду сірки в газі(IV).

Нагрів газової суміші проводять у жароміщній трубці (камера підігріву газу 3). Витрата газової суміші в абсорбер-барботері прийнятий 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 дм³/хв виходячи з меж стійкого пінного режиму барботування в абсорбер-барботері.



1 – ємність з сірковмісним газом; 2,10,11 – кран; 3 – камера підігріву газової суміші; 4 – трансформатор зниження напруги; 5 – електротермометр із термопарою; 6,7 – абсорбер-барботер; 8 – термостат; 9 – аспіратор для відбору проб газу

Рисунок 3.1 – Схема лабораторної установки для дослідження процесу поглинання оксиду сірки (IV) у пінному абсорбері-барботері

3.2 Результати досліджень сорбційної ємності активованого поглинального розчину стосовно діоксиду сірки

Отримані результати досліджень по знешкодженню діоксиду сірки в лабораторних умовах наведені в табл. 3.1 - 3.5. У графічному виді результати проведених досліджень представлені на рис. 3.1 - 3.5.

Таблиця 3.1– Результати дослідження залежності ступеня знешкодження SO₂ 1 л розчином від його початкової концентрації (рН = 7,85 і T = 25 °C)

| № | C _{вх} , Г/М ³ | C _{вих.} ,Г/М ³ | Na, г | η _{ср} , % |
|---|------------------------------------|-------------------------------------|-------|---------------------|
| 1 | 0,42 | 0,088 | 0,332 | 77,75 |
| 2 | 0,8 | 0,138 | 0,662 | 82,81 |
| 3 | 0,9 | 0,148 | 0,752 | 83,56 |
| 4 | 0,95 | 0,150 | 0,800 | 84,21 |
| 5 | 1,90 | 0,223 | 1,677 | 88,29 |
| 6 | 4,10 | 0,343 | 3,757 | 91,63 |

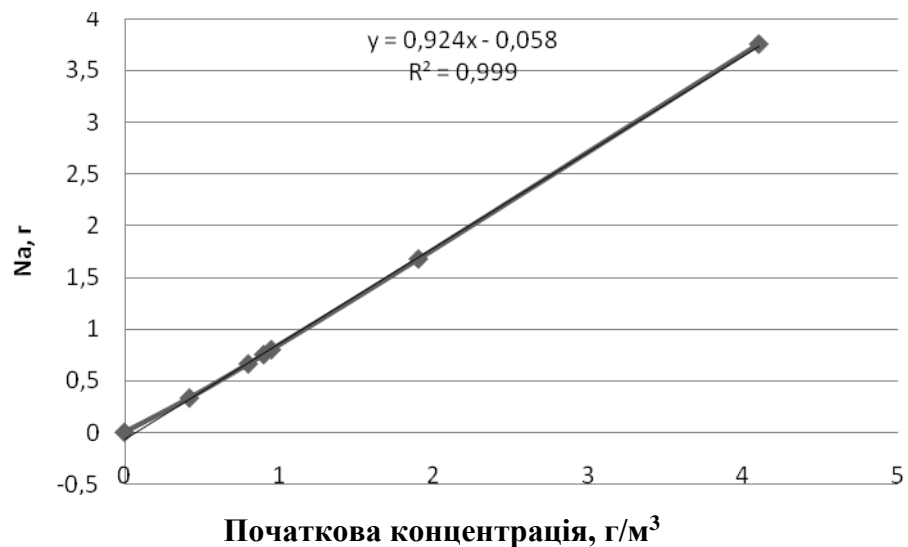


Рисунок 3.1– Результати дослідження залежності ступеня знешкодження SO₂

Результати дослідження впливу зміни величини початкової концентрації діоксиду сірки в газі на ступінь знешкодження активованим поглинальним розчином показали, що істотне збільшення ефективності очистки спостерігається при початкових концентраціях у діапазоні (0,95 – 4,10) г/м³. Дані результати збігаються з теоретичними дослідженнями. За рахунок того, що активований розчин бідний розчиненим киснем, а також малий час контакту десульфурізації відхідних газів активованим розчином ефективність очистки склала не більш ніж 91,63 % (рис. 3.2).

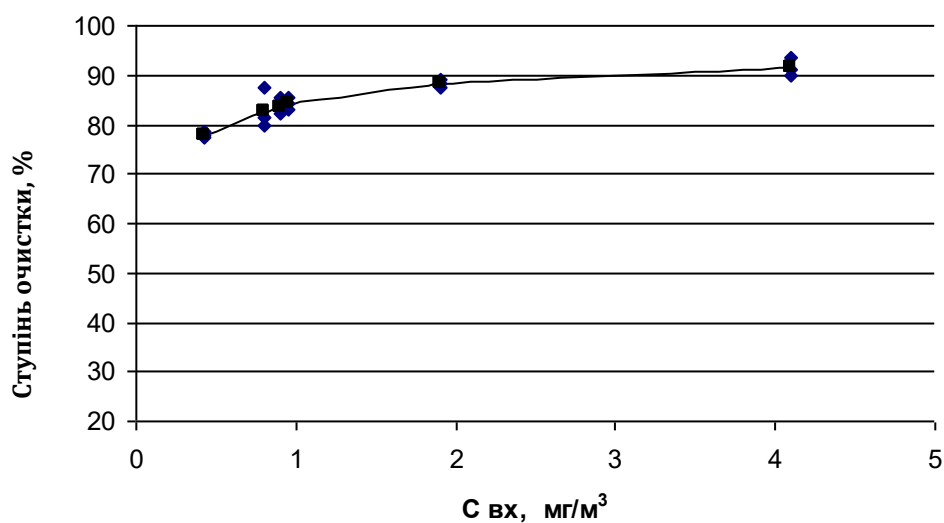


Рисунок 3.2 – Залежності ступеня знешкодження SO₂ 1 л активованим розчином від його початкової концентрації

Таблиця 3.2 – Результати досліджень залежності рН розчину від початкової концентрації NaCl і часу обробки розчину (при температурі 25 °С,) у перерахуванні на 1 л активованого розчину

| | | рН розчину | | | | | |
|-------------------------|------|------------|------|------|-------|-------|-------|
| Час обробки, с | | 0 | 60 | 120 | 240 | 360 | 480 |
| С _{NaCl} , г/л | 0,05 | 6,81 | 7,40 | 7,85 | 7,85 | 7,85 | 7,85 |
| | 0,1 | 6,83 | 8,80 | 9,20 | 10,20 | 10,80 | 10,73 |
| | 0,5 | 6,81 | 8,92 | 9,60 | 10,41 | 11,0 | 11,22 |

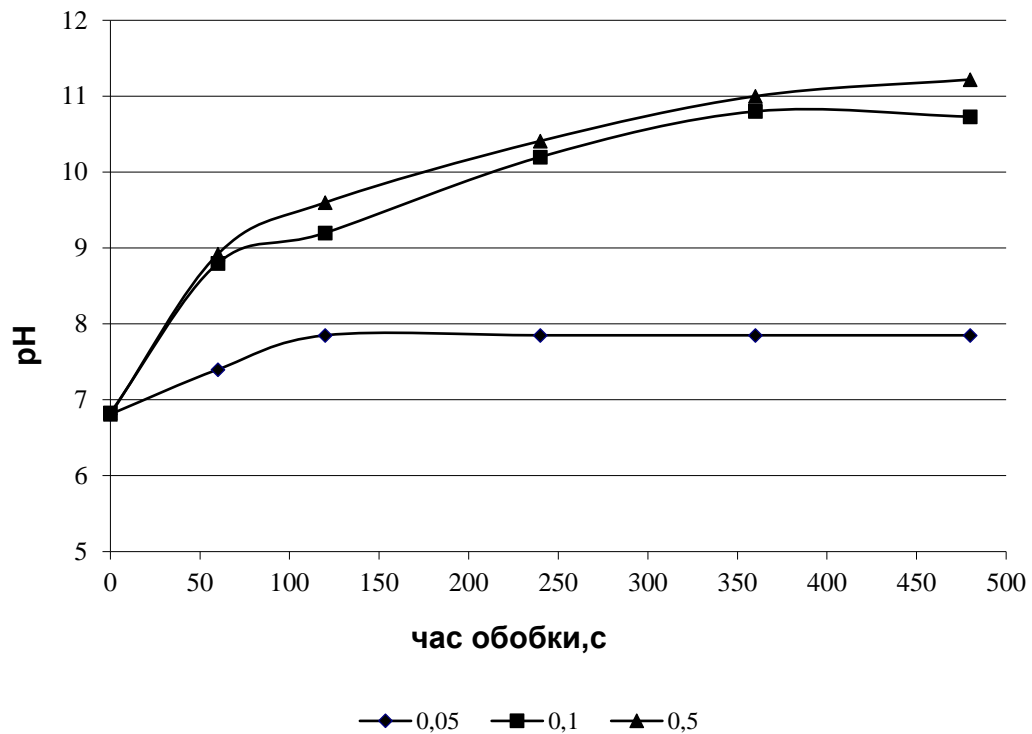


Рисунок 3.3 – Залежність рН розчину від часу обробки розчину

Таким чином, при концентрації хлориду натрію 0,05 г/л спостерігається повільна зміна рН розчину й вже після 4 хв активації поглинального розчину відбулася стабілізація значення рН на рівні 7,85. Тобто необхідний час обробки поглинального розчину не повинне перевищувати 2-4 хвилин.

При концентрації хлориду натрію 0,1 г/л спостерігалася більша швидкість збільшення рН розчину й при 6 хв. активації поглинального розчину рН дорівнює 10,80, подальша електрохімічна обробка не супроводжувалася зміною рН поглинального розчину.

При концентрації хлориду натрію 0,5 г/л рН розчину досягло значень 11,22 (при 8 хв. обробки), подальша активація поглинача не привела до збільшення його рН.

Аналіз табл. 3.4 показав, що найбільша ефективність очистки спостерігається при концентрації хлориду натрію 0,05 г/л і в діапазоні 2- 6 хв активації розчину практично не змінюється й становить 77,91%.

Таблиця 3.3 – Результати досліджень залежності ступені знешкодження діоксиду сірки від часу обробки поглинального розчину ($C_{so_2}^H = 0,42 \text{ г/м}^3$), у перерахуванні на 1 л активованого розчину

| | | Ступінь очистки, % | | | | | |
|------------------|------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Час обробки, з | | 0 | 60 | 120 | 240 | 360 | 480 |
| C_{NaCl} , г/л | 0,05 | 29,0 | 55,53 | 67,75 | 77,80 | 77,84 | 77,91 |
| | 0,1 | 29,0 | 48,4 | 52,0 | 73,0 | 73,4 | 73,5 |
| | 0,5 | 29,0 | 30,78 | 32,0 | 35,0 | 36,0 | 36,2 |

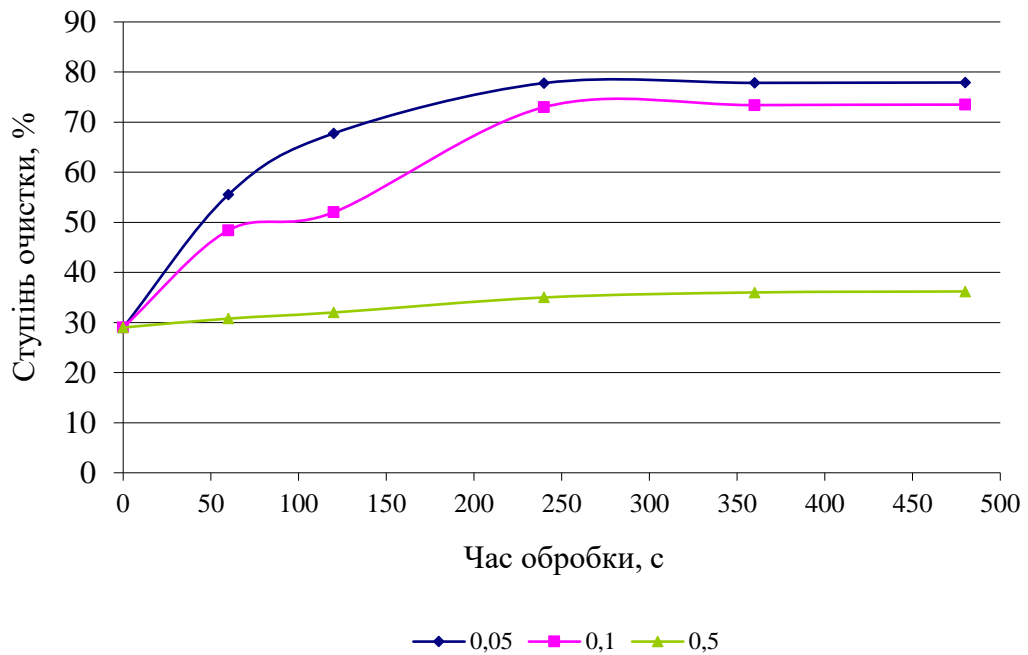


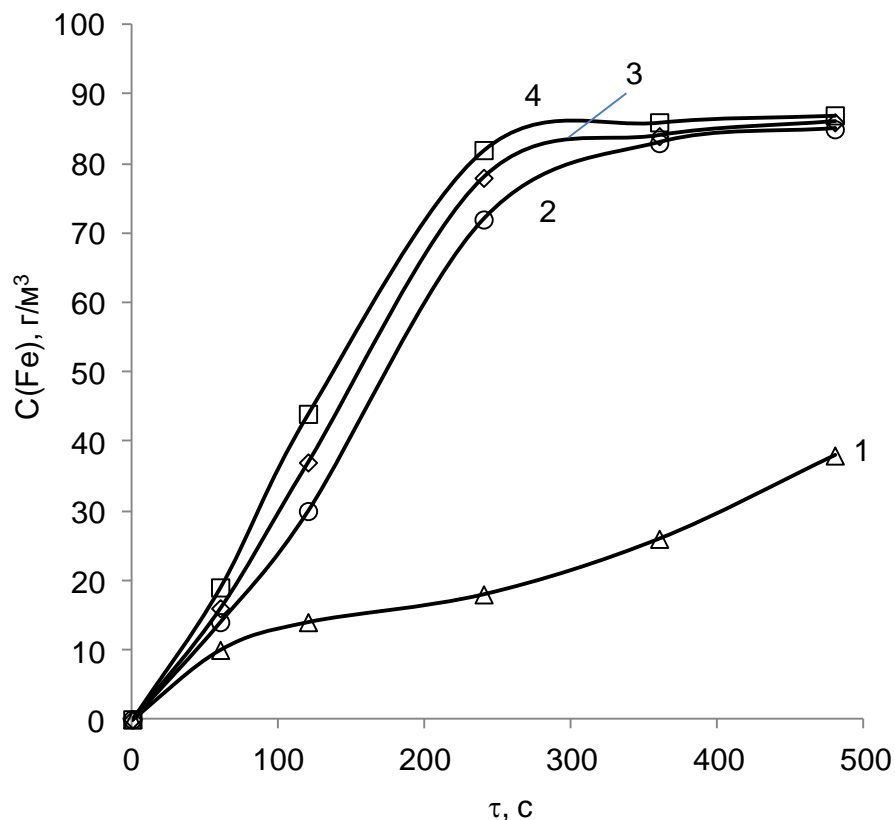
Рисунок 3.4 – Залежність ступеня знешкодження діоксиду сірки від часу обробки поглинального розчину

Причому при 2 і 4 хв обробки спостерігається однакове значення рН розчину, але ефективність очищення різна. Дане явище пояснюється швидкістю насичення розчину іонами заліза. Тому найбільш доцільним проводити активації поглинача в плинні 4 хв.

При концентрації хлориду натрію 0,1 г/л ефективність десульфурації відхідних газів нижче чим при $C_{NaCl} = 0,05$ г/л, така тенденція спостерігається й при $C_{NaCl} = 0,5$ г/л.

Таким чином, отримано підтвердження теоретично виведеної залежності сорбційної ємності активованого розчину стосовно діоксиду сірки, обумовленої наявністю в ньому OH^- . Дані дослідження показали, що найбільшу сорбційну ємність буде мати розчин з початковою концентрацією хлориду натрію 0,05 г/л при тривалості обробки 4 хв.

Подальші дослідження були спрямовані на визначення концентрації іонів заліза, що містяться в активованому розчині, від часу обробки поглинача (рис.3.5)



$C(NaCl)$, г/дм³: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5

Рисунок 3.5 – Концентрації іонів заліза, що містяться в активованому розчині, від часу обробки поглинача: $t = 20$ °C; $I = 0,5$ А; $U = 40$ В

Аналіз даних рис 3.5 показав, що максимальний вміст іонів заліза в розчині спостерігається при тривалості обробки поглинача більш 240 с. У діапазоні значень часу обробки (240 – 480) с відбувається малозначима зміна величини вмісту іонів заліза Fe^{2+} і Fe^{3+} в активованому поглинальному розчині.

Таблиця 3.5 – Результати дослідження залежності ступеня знешкодження діоксиду сірки від температури поглинального розчину ($C_{so_2}^H = 0,42 \text{ г/м}^3$).

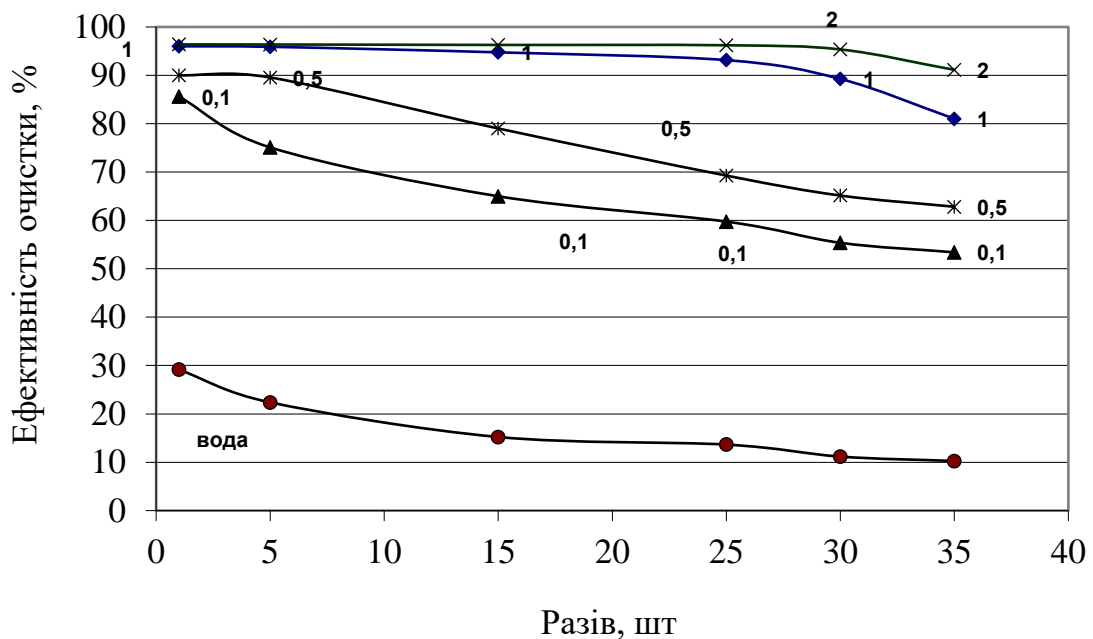
| Ступінь очистки, % | | | | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| Температура, °С | 25 | 35 | 44 | 55 | 70 | |
| 18 | 75,50 | 78,68 | 79,90 | 82,45 | 85,62 | |
| 24 | 77,75 | 79,85 | 81,45 | 85,64 | 90,1 | |
| 50 | 84,44 | 86,9 | 87,69 | 90,23 | 96,01 | |
| 84 | 86,47 | 87,50 | 88,1 | 90,56 | 96,40 | |

Згідно із проведеними дослідженнями (табл.3.5), підвищення температури супроводжується ростом ефективності десульфурації газів. Аналіз отриманих результатів показує на припустиму температуру процесу в межі 55-70 °С.

У перебігу часу, згідно з рівняннями відбувається підвищення кислотності поглинального розчину. Згідно з літературним оглядом, існують різні відомості про вплив іонів заліза на сорбційну ємність наведені результати впливу кислотності активованого розчину на його поглинальну здатності стосовно оксиду сірки (IV).

Таблиця 3.6 – Залежність ступеня знешкодження діоксиду сірки від підвищення кислотності активованого поглинального розчину ($C_{SO_2}^H = 0,42$ г/м³), при температурі 70 °С

| | | Ступінь очистки, % | | | | | |
|-------------------------------------|------|--------------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| Разів, р (грам SO ₂) | | 1 (0,42) | 5 (2,0) | 15 (6,0) | 25 (10) | 30 (12) | 35 (14) |
| Вміст іонів заліза, г/л | 0,1 | 85,62 | 75,10 | 65,42 | 59,76 | 55,38 | 53,41 |
| | 0,5 | 90,1 | 89,56 | 79,02 | 69,28 | 65,15 | 62,83 |
| | 1,0 | 96,01 | 95,90 | 94,76 | 93,15 | 89,26 | 81,03 |
| | 2,0 | 96,40 | 96,38 | 96,29 | 96,22 | 95,36 | 91,14 |
| | Вода | 29,15 | 22,38 | 15,22 | 13,65 | 11,17 | 10,26 |



18, 24, 50, 84 - концентрація іонів Fe²⁺ і Fe³⁺ у поглинальному розчині, %;

Рисунок 3.6 – Залежність ступеня знешкодження діоксиду сірки від підвищення кислотності активованого поглинального розчину

Проведені дослідження показали, що чим менше концентрація іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , тим більш чутливий розчин до збільшення кислотності поглинача.

Таким чином, отримано підтвердження того, що швидкість реакції пропорційна кількості каталізатора. При низькому вмісті іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} у поглинальному розчині дія кислотності перевищує швидкість каталітичного окислення.

Для вивчення впливу хімічних і фізичних властивостей системи на швидкість абсорбції було проведено дослідження результати яких наведені на рис. 3.7. – 3.10. Дані результати одержані при пропусканні газу зі швидкістю 1 л/хв. через 5 мл. розчину.

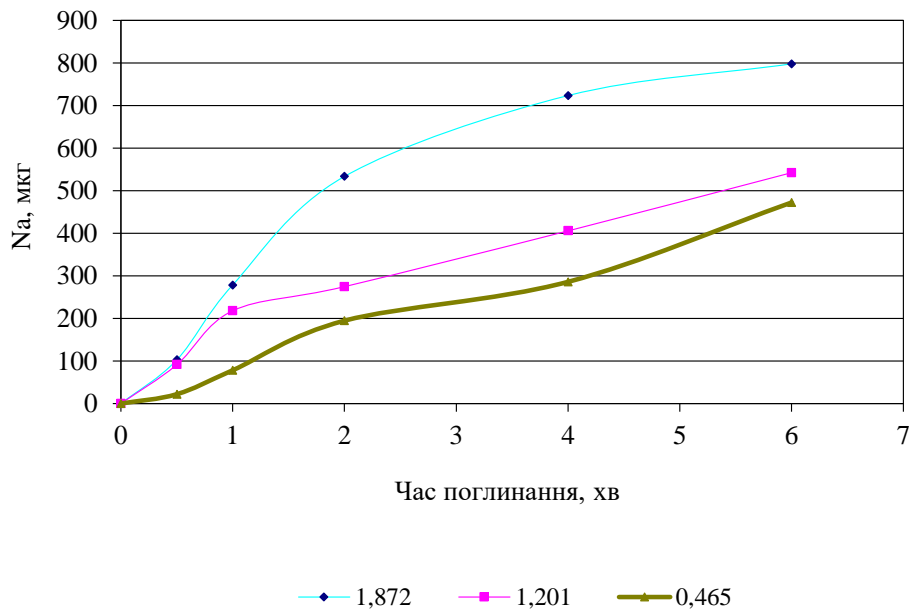


Рисунок 3.7 – Залежність кількості поглинутого SO_2 від часу τ , хв., при різних початкових концентраціях SO_2 і температурі $22\text{ }^\circ\text{C}$

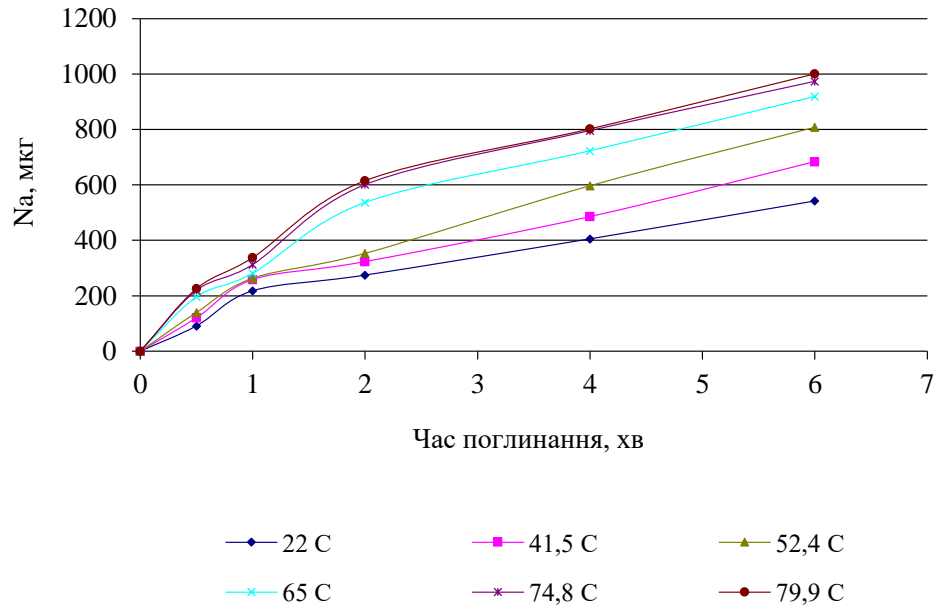


Рисунок 3.8 – Залежність кількості поглинутого SO₂ від часу τ , хв., при різних температурах, $c^{\text{п}}_{\text{SO}_2} = 1,085 \text{ г/м}^3$

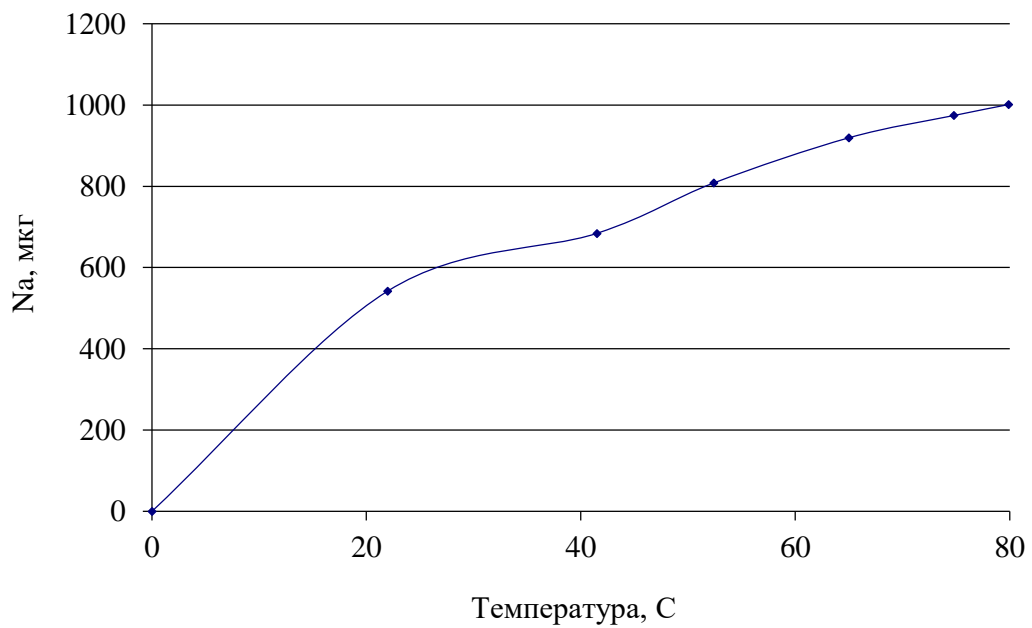


Рисунок 3.9 – Залежність кількості поглинутого SO₂ від температури при $\tau = 6 \text{ хв}$, $c^{\text{п}}_{\text{SO}_2} = 1,085 \text{ г/м}^3$

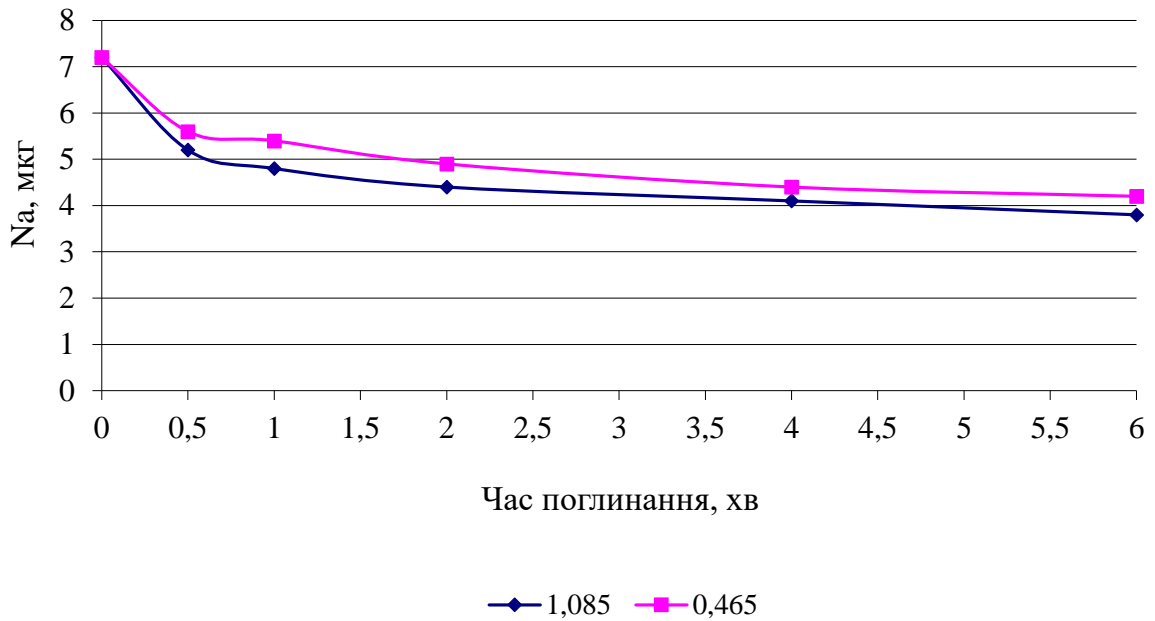


Рисунок 3.10 – Залежність рН розчину від часу поглинання SO_2 τ , хв., при температурі 22°C , $c^{\text{II}}_{\text{SO}_2} = 1,085; 0,465 \text{ г/м}^3$

Таким чином, залежності наведені на рис. 3.7-3.10 показали що з підвищенням концентрації діоксиду сірки швидкість абсорбції значно росте. З підвищенням концентрації діоксиду сірки в газовій фазі за рахунок збільшення швидкості процесу проходить більш швидке зниження сорбційної ємкості розчину, що призведе до зниження коефіцієнту швидкості абсорбції.

Зміна температурного режиму виявляє помітний вплив на швидкість абсорбції. Так як зміна температури одночасно діє на цілий ряд параметрів, що визначають опір газової та рідинної плівок.

З підвищенням температури до близько 40°C проходило підвищення швидкості абсорбції, як очікувалося. Що пояснюється незначним збільшенням парціального тиску діоксиду сірки над розчином. При температурі більш 40°C очікувалось зменшення швидкості абсорбції, але згідно рис. 3.8, 3.9 в інтервалі температур $52,4 - 65^\circ\text{C}$ спостерігалось зростання швидкості абсорбції, що може бути обумовлено каталітичною дією іонів заліза. А при температурі спостерігається зменшення каталітичної дії іонів заліза в порівнянні з підвищенням парціального тиску. Згідно з вище наведеними залежностями, необхідна температура процесу $52,4 - 65^\circ\text{C}$.

ВИСНОВКИ

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень було встановлено, що:

1. Активованій поглинальний розчин буде насичений такими іонами: H_3O^+ , Cl^- , Na^+ , Fe^{+2} , Fe^{+3} , OH^- і $Fe(OH)_2$.
2. Визначені основні реакції знешкодження діоксиду сірки, і як наслідок, встановлені основні хімічно активні речовини у розчині: H_3O^+ , Fe^{+2} , Fe^{+3} , OH^- , $Fe(OH)_2$ і H_2O .
3. Теоретично встановлено, що вплив початкової концентрації діоксиду сірки не має істотного впливу на сорбційну ємність активованого розчину. І є суттєвим лише при розчиненні та поглинанні діоксиду сірки водою.
4. Найбільша сорбційна ємність розчину спостерігається в діапазоні рН 7,4-7,85, за рахунок максимального вмісту іонів заліза (II), обумовленого найбільшою швидкістю розчинення залізних електродів. Подальше підвищення рН розчину призводить до незначного збільшення сорбційної ємності розчину внаслідок початку умов корозійної стійкості залізних електродів.
5. Встановлено, що при рН більше 9,6, в умовах пасивації залізних електродів спостерігається збільшення сорбційної ємності розчину внаслідок зростання впливу іонів OH^- . Так, при рН 13-14 спостерігається другий максимум сорбційної ємності активованого розчину.
6. Термодинамічний аналіз показав негативний вплив зростання температури на поглинальну ємність розчину, зумовлену впливом OH^- та фізичної абсорбції.
7. Встановлено, що наявність іонів заліза (II) і гідроксид іонів, що утворюються в процесі електрообробки поглинального розчину, зміщує рівновагу процесу абсорбції у бік утворення хімічно зв'язаного середовища, а іони заліза можуть виступати як каталізатор окислення діоксиду в триоксид і ще більше зміщувати рівновагу у бік продуктів реакції.

8. Визначено, що підвищення кислотності розчину буде негативно впливати на поглинальну ємність розчину, зумовлену зменшенням впливу OH^- .

9. Для отримання високоефективного поглинального розчину рекомендуються наступні технологічні параметри ведення процесу абсорбції діоксиду сірки: рН розчину (7,4-7,85), початкова концентрація діоксиду сірки 0,4 до 4,0 г/м³, температура до 80 °С.

10. Визначено, що максимальна ефективність поглинального розчину по відношенню до сульфур(IV) оксиду становить 96,3 % (при температурі 65 °С, початковій концентрації SO_2 – 4 г/м³);

11. Визначено оптимальний режим приготування солей заліза у бездіафрагмовому електролізері: час обробки – 4 хв; сила струму – 0,5 А напруга – 40В; концентрація NaCl – 0,05 г/л.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Стриха, И.И. Экологические аспекты энергетики: атмосферный воздух. Минск : Технопринт, 2001. - 375 с.
2. Можливості переробки сірчаних газів вторинної свинцевої плавки/ В.М. Косенко, О.В. Кубякіна, С.І. Гуменюк. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. Т.3, №6(57). С.65-66.
3. К вопросу очистки высокотемпературных газов печей термообработки металлических изделий / А.В. Бурокова, Ю.А. Рахманов // *Научный журнал НИУИТМО. Серия „Экономика и экологический менеджмент”*. 2014. № 1. С.16-20.
4. Черчинцев В.Д., Савина Ю.Е. Совершенствование абсорбционных процессов улавливания диоксида серы из газов агломерационного производства. *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2012. № 1. С.21-23.
5. Лобовиков А.О., Базылева Я.В. Эколого-экономическая оценка эффективности технологии очистки выбросов тепловых электростанций. *Экономические и социальные перемены: факты, тенденции, прогноз*. 2013. № 5(29). С.149-155.
6. Бубнов В.П., Довнар Д.А. Исследование эколого-экономических показателей системы очистки газовых выбросов от диоксида серы. *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*. 2013. №1. С.65-72.
7. Гладкий, А.В. Современное состояние и перспективы мирового развития методов десульфуризации отходящих промышленных газов. Промышл. и санитарная очистка газов. Москва : ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ. 1990. 28 с., (Сер. ХМ-14).
8. Сигал И.Я., Фдомбровская Э.И., Дупак А.С. Методы снижения выбросов оксидов азота и серы в атмосферу электростанциями США. Киев : Науч. техн. союз энерг. и электротех. Укр.,1992. 37 с.

9. Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Калимон А.Я. Моніторинг газових викидів із реакторів розкладу ільменіту у виробництві пігментного титану(IV) оксиду. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2010. № 5.– С. 153-157.
10. Яворський В.Т., Гелеш А.Б., Яворський І.Є. Технологічний та техніко-економічний аналіз процесів очищення газів з низьким вмістом сульфуру(IV) оксиду. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2013. № 761. С. 47-53.
11. Ксандров Н.В., Котова Н.Н., Ожогина О.Р., Казанкова Т.Н. Применение активных углей для очистки от диоксида серы неконцентрированных отходящих газов. *Современные проблемы науки и образования*. 2013. №6. С.161-166.
12. Зависимость концентрации раствора серной кислоты, полученного при регенерации активного угля от содержания серной кислоты на угле / Н.В. Ксандров, Н.Н. Котова // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2013. №4(56). С.51-54.
13. Физико-химические основы технологии очистки серосодержащих отходящих газов расплавами карбонатов щелочных металлов/ Н.К. Досмухамедов, В.А. Каплан, Е.Е. Жолдасбай, И. Любомирский. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015. №9-2. С.255-259.
14. Пат. 29872 Україна, МПК⁶ B01D 53/02 (2006.01). Спосіб очищення димових газів твердопаливних котлів від діоксиду сірки / В.М. Молчанов, Г.Н. Давидов, О.В. Молчанов - № 200711912; заявл. 29.10.2007; опубл. 25.01.2008, бюл. № 2.
15. Пат. 4462 Україна, МПК⁶ B01D 53/50 (2006.01), B01D 53/81 (2006.01), C01B 17/60 (2006.01). Спосіб виведення діоксиду сірки із газів / Віллем Йохан Якоб ван дер Валь (NL), Ежен Герард Марі Кейперс (NL), Йохан Вільхельм Гес (NL) - № 4027190/SU; заявл. 28.03.1986; опубл. 27.12.1994, бюл. № 6-I/1994.
16. Пат. 23350 Україна, МПК⁶ B01J 23/72 (2006.01). Адсорбент діоксиду сірки/ Тетяна Леонідівна Ракитська, Тетяна Олександрівна Кіосе, Михайло Іванович Гавриленко, Володимир Іларіонович Шилов, Олександр Опанасович Баранов - № u200612090; заявл. 17.11.2006; опубл. 25.05.2007, бюл. № 7/2007.

17. Пат. 25075 Україна, МПК⁶ B01J 23/72 (2006.01). Каталізатор для окислення діоксиду сірки, спосіб його одержання та спосіб окислення діоксиду сірки / Штефан Блумріх (DE), Вольфганг Хоннер (DE), Бернд Енглер (DE), Едгар Коберштайн (AT) - № 4895448/SU; заявл. 05.06.1991; опубл. 25.12.1998, бюл. №6/1998.
18. Пат. 27296 Україна, МПК⁶ B01D 53/48 (2006.01). Спосіб очистки газу від діоксиду сірки і сірководню / Вуарен Робер (FR), Філіп Андре (FR) - № 5010017; заявл. 11.02.1991; опубл. 15.09.2000, бюл. № 4/2000.
19. Пат. 2372986 Росія, МПК⁷ B01J23/70, D01J23/10, B01J17/04. Каталізатор, спосіб його приготування і спосіб очистки газових викидів від діоксида сірки / С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов, С.Р. Хайрулин, И.В. Илюхин, В.Н. Пармон. - № 2008133467/04; заявл. 14.08.2008; опубл. 20.11.2009, бюл. № 3.
20. Каптеров, С.В. Комплексная жидкофазная очистка дымовых газов от SO₂ и NO_x / С.В. Каптеров, З.П. Пай, Н.Н. Кундо // Сб. докл. конф. "ХИМРЕАКТОР - II". - Харьков.- 1992. - С. 595-599.
21. Пат. 41249 Україна, МПК⁶ B01D 53/00, B01D 53/60 (2006.01), B01J 19/08 (2006.01). Спосіб обробки відхідного газу з домішками оксидів азоту і сірки та пристрій для його здійснення / Н.М. Мошинська. - № 5001661; заявл. 25.12.1990; опубл. 17.09.2001, бюл. № 8/2001.
22. Пат. 46249А Україна, МПК⁶ B01D53/34. Спосіб очистки димових газів / В.В. Соловей, І.В. Стрелков, Г.І. Саніна, О.В. Давидюк, М.В. Сурду. - № 2001042908; заявл. 27.04.2001, опубл. 27.02.2002, бюл. №5/2002.
23. Пат. 1758931 Росія, МПК⁷ B01D53/34,53/32, C01B17/60. Спосіб очистки вологого газу, що містить діоксид сірки / В.Ф. Денисов, Е.Б. Звекова, В.Е. Зиберов, В.Д. Нагибин, О.И. Харламов, А.Д. Цой, Л.Е. Шафран, В.Д. Шестаков. - № 47906555/26; заявл. 14.02.90; опубл. 30.01.1994, бюл. № 4.
24. Пат. 1823241 Росія, МПК⁶ B03C3/00. Спосіб очистки газу / В.В. Косинов, А.А. Смирнов, В.Ф. Денисов, Л.Е. Шафран, Е.Б. Звекова, Н.И. Джус, В.М. Шестаков, Р.С. Гузаиров, В.А. Лукьянов, П.А. Казанбаев, В.Н. Ворфоломеев,

- А.П. Виниченко. - № 4945612/26; заявл. 14.06.91; опубл. 20.02.95, бюл. №5/1995.
- 25.Рамм, В.М. Абсорбция газов : монографія. Москва : Химия, 1966. 768 с.
- 26.Пат. 2389 Україна, МПК⁶ B01D 53/50 (2006.01), B01D 53/14 (2006.01), C01B 17/60 (2006.01). Спосіб очистки відхідних газів від двооксидів сірки/ С.П. Висоцький, Є.П. Дворников, О.О. Мартинюк - № 4732414/SU; заявл. 21.06.1989; опубл. 26.12.1994, бюл. №5/1994.
- 27.Пат. 88845 Україна, МПК⁶ B01D 53/14 (2006.01). Спосіб мокрої очистки димових газів вугільних котлів від оксидів сірки / І.Я. Сігал, А.В. Сміхула, В.О. Колчев, О.М. Дубошій, Е.П. Домбровська - № a200809396; заявл. 17.07.2008; опубл. 10.04.2009, бюл. № 7/2009.
- 28.Пат. 2212928 Россия, МПК⁶ B01D 53/50, B01D 53/14. Способ очистки отходящих технологических газов от диоксида серы. / Л.К. Чучалин, А.Л. Покровский, А.М. Копанёв, А.А. Русаков. - № 2002123243/12, заявл. 29.08.2005; опубл. 27.09.2003, бюл. №10/2003.
- 29.Пат. 2137707 Россия, МПК⁷ C01B17/60, B01D53/14, B01D53/50. Способ извлечения диоксида серы из газов / А.И. Оружейников, В.М. Черноок, В.Б. Митрофанов, Г.А. Кропачев, С.Х. Шигалугов - № 98112070/12; заявл. 22.06.1998; опубл. 20.09.1999.
- 30.Очистка SO₂ – содержащих выбросов меламино-формальдегидными смолами / И.Н. Постикова, И.В. Павлова, О.В. Егорова. *Научное обозрение. Химические науки*. 2014. №1. С. 29-30.
- 31.Вплив оброблення сірковмісного газу стримерним розрядом на окиснення діоксиду сірки/ Т.М. Литвиненко, Є.А. Манідіна, Р.В. Смотраєв, А.А. Будагова. *Вопросы химии и химической технологии*. 2012. №2. С.153-156.
- 32.Кожевников, И.В. Катализ кислотами и основаниями. Новгород: Изд-во НГУ, 1991. 195 с.
- 33.Пат. 40977А Україна, МПК⁶ B01D 53/34 (2006.01). Спосіб очистки викидних димових газів від оксидів сірки та азоту / О.П. Охотнікова, І.М. Астрелін, О.Б.

- Костоглод, Ю.В. Князев, В.І. Супрунчук - № 2000127311; заявл. 19.12.2000; опубл. 15.08.2001, бюл. №7
34. Пат. 43026А Україна, МПК⁷ В01D 53/34 (2006.01), В01D 53/32 (2006.01), В01D 53/50 (2006.01). Спосіб очистки газів від сірчистого ангідриду / Б.М. Рибисайло, Ю.П. Павленко, А.В. Бордукова - № 2000127249; заявл. 18.12.2000; опубл. 15.11.2001, бюл. №10/2001.
35. Пат. 4926 Україна, МПК⁷ В01D 53/34 (2006.01). Спосіб очищення газів від оксидів сірки та азоту / Ю.П. Павленко, Б.М. Рибісайло, В.Д. Ашихмін, Є.В. Бренгач - № 20040504026; заявл. 26.05.2004; опубл. 15.02.2005, бюл. № 2/2005.
36. Базаянц, Г.В. Ресурсосберегающие технологии и установки газоочистки и утилизации отходов угольных ТЭС : автореферат на стиск. Д-ра тех. наук: 05.14.14. Новчеркасск : 2003. 31 с.
37. Базаянц, Г.В. Десульфуризация газов электрохимически активированной водой (катализом). *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2003. №3. С.103-107.
38. Теоретичний аналіз хемосорбції сульфуру(IV) оксиду. обґрунтування вибору ефективного масообмінного апарата / В.Т. Яворський, А.Б. Гелеш, І.Є. Яворський, Я.А. Калимон. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. № 6(79). С. 32-40.
39. До питання про вибір масообмінного апарату для каталітичного рідко фазного окислення кисневмісних газів від сірки(IV) оксиду [Текст] / В.Т. Яворський, В.В. Калмиков, Я.А. Калимон, А.Б. Гелеш. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2004. № 516. С. 3-6.
40. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты : учебник для вузов / ред. Ю.И. Дытнерский. -2-е изд., перераб и доп. Москва : Химия, 1995. 400 с.
41. Справочник сернокислотчика / под ред. проф. К.М. Малинина. -2-е изд., перераб. и доп. Москва : Изд. «Химия», 1971. 744 с.

- 42.Намиот, А.Ю. Растворимость газов в воде : справочное пособие. Москва : Недра, 1991. 169 с.
- 43.Настанова з контролю забруднення атмосфери : РД 52.04.186-89. – [Чинний від 01.07.91].- М. : Держкомгидромет СРСР, 1991.-1360 с. - Керівний нормативний документ.
- 44.Методика фотометричного визначення заліза (III) та заліза (II) з сульфосаліциловою кислотою в стічних водах : КНД 211. 1.4.040-95. – [Чинний від 01.07.95].- Київ : Мінекобезпека України, 1995.-12 с. – Керівний нормативний документ.
- 45.Рапопорт, Ф.М., Ильинская, А.А. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская. – М. : Госхимиздат, 1963. – 368 с.
- 46.Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии : учебник для вузов / Ю.Я Лукомский, Ю.Д. Гамбург. Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2008. 424 с.
- 47.Смотраев, Р.В., Манидина, Е.А. Исследование термодинамического равновесия процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором. *Вопр. химии и хим. технологии*. 2013. №2. С. 17-20.
- 48.Манідіна Є.А., Смотряев Р.В. Технологія абсорбції діоксиду сірки розчином солей заліза (II). *V Міжнародна наукова-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. Хімія та сучасні технології*, 20-22 квітня 2011 р. Дніпропетровськ, 2011. Т. I. – С. 81.
- 49.Исследование термодинамических и кинетических характеристик процесса поглощения диоксида серы растворами солей железа/ Р.В. Смотряев, Е.А. Манидина. *VII Міжнародна наукова-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. Хімія та сучасна технологія*, 24-26 квітня 2013 р. Дніпропетровськ, 2013. Т. I. – С. 63.
- 50.Исследование термодинамики процесса поглощения диоксида серы электрохимически обработанным водным раствором солей железа / Е.А. Манідіна, Р.В. Смотряев, К.В. Белоконь. *Збірник статей VII Всеукраїнської*

науково-практичної конференції "Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України", 13 грудня 2012 р., м. Запоріжжя. Запоріжжя, 2012. С. 27 – 28.

51. Манидина, Е.А. Исследование процесса абсорбции диоксида серы растворами солей железа (II)/ Е.А. Манидина, Р.В. Смотряев. *VII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. Хімія та сучасна технологія*, 27-29 квітня 2015 р. Дніпропетровськ, 2015. Т. I. С.86-87.
52. Совершенствование методов очистки промышленных газов от сернистого ангидрида/ Ю.П. Павленко, Г.А. Колобов, Б.М. Рибисайло, В.Р. Румянцев, Е.П. Павлова, Е.А. Балалаева. *Теория и практика металлургии*. 2005. № 4-5. С. 120 – 123.
53. Некоторые аспекты методов очистки газов от сернистого ангидрида/ Ю.П. Павленко, Б.М. Рибисайло, В.Р. Румянцев, Е.А. Балалаева. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2006. № 5. С. 110 – 111.
54. Вплив іонів заліза(II) та (III) на процес абсорбції оксиду сірки (IV) поглиначем/ К. В. Степанченко, Є. А. Манідіна. *Матеріали XX науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів і викладачів ЗДІА, 20-24 квітня 2015 р.* Запоріжжя, 2015. Ч. I. С. 64.
55. Исследование влияния концентрации ионов железа (II, III) на сорбционную ёмкость поглотительного раствора по отношению к диоксиду серы/ Р.В. Смотряев, Е.А. Манидина. *Збірник матеріалів VI Міжнародної науково-практичної конференції «Теорія та практика вирішення екологічних проблем в металургійній та гірничо-видобувній промисловості», 08-10 жовтня 2013 г., м. Дніпропетровськ / Ред.кол.: Проїдак Ю.С.(голов. ред.), Бобилев В.П. та ін* Дніпропетровськ, 2013. С. 13-15.
56. Манидина, Е.А. Снижение количества выбросов диоксида серы в атмосферу как основа техногенной безопасности регионов/ Е.А. Манидина, Г.Б. Кожемякин, В.Р. Румянцев. *Материалы IV Международной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Эколого-правовые*

и экономические аспекты техногенной безопасности регионов», 28-30 октября 2009 г., г. Харьков. Харьков, 2009. С. 28-30.

57. Снижение выбросов диоксида серы промышленными предприятиями/ Г.Б. Кожемякин, Е.А. Манидина. *Збірник статей IV Всеукраїнської науково-практичної конференції "Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України", 11-12 грудня 2008 р., м. Запоріжжя. Запоріжжя, 2008. С. 8 – 9.*
58. Манидина Е.А. Исследование процесса абсорбции диоксида серы из отходящих промышленных газов растворами солей железа / Е.А. Манидина, Р.В. Смотраев. *40-я Международная научно-техническая конференция молодёжи ОАО «Запорожсталь», 5-6 грудня 2013 р., м. Запоріжжя. Запорожье, 2013. С. 102-103.*

**Міністерство освіти і науки України
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
Запорізького національного університету**

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

•НА ТЕМУ: Дослідження ефективності поглинання сульфур (IV) оксиду розчинами, що містять іони феруму (II, III)

ВИКОНАВ:

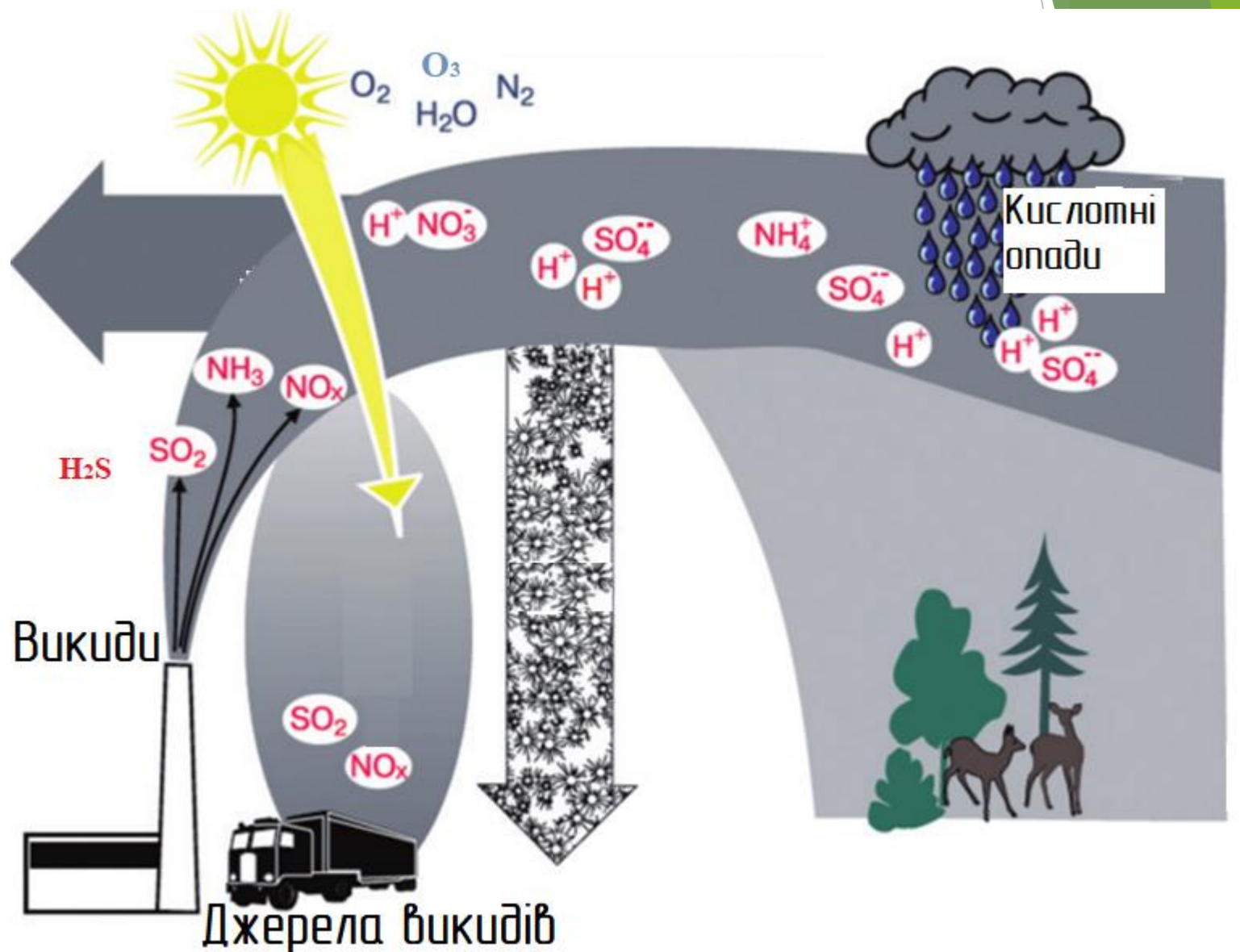
СТ. ГР. ЗНС-18 ШЕЙКО Б.Р.

КЕРІВНИК:

К.Т.Н., ДОЦ. КОЖЕМЯКІН Г.Б.

2022

ВПЛИВ СУЛЬФУРВМІСНИХ СПОЛУК НА НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ



ОБ'ЄКТ, ПРЕДМЕТ ДОСЛІДЖЕННЯ, МЕТА ТА НАУКОВА НОВИЗНА РОБОТИ

2

Об'єкт дослідження – відхідні гази промислових підприємств, що містять сульфурвмісні газоподібні сполуки

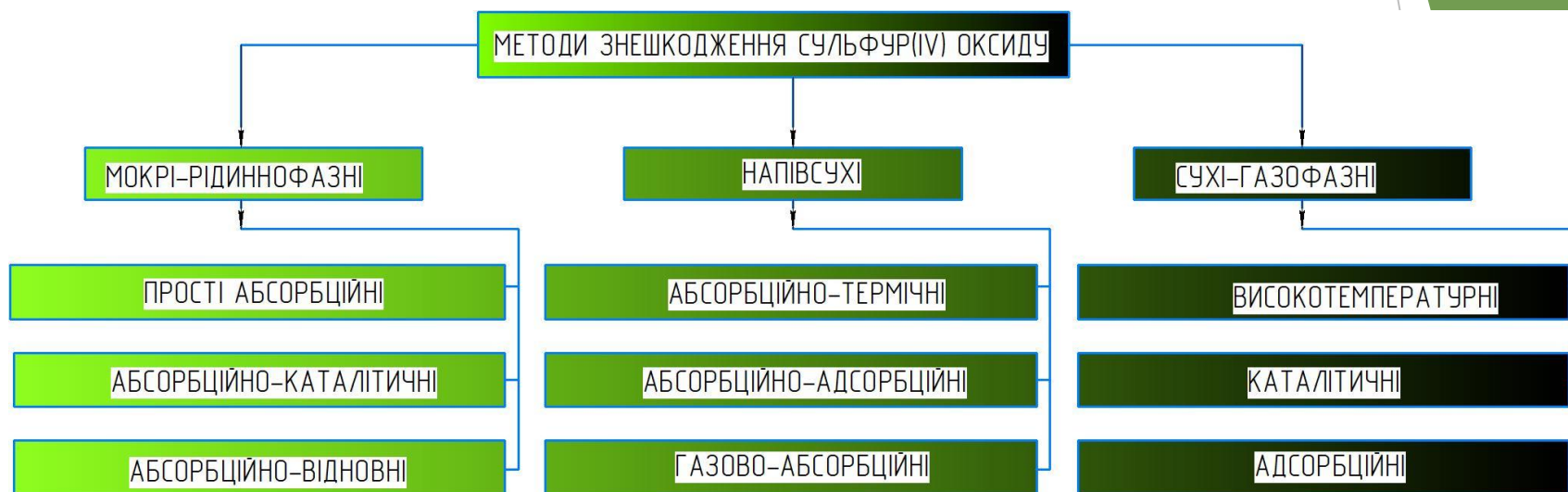
Предмет дослідження – процес поглинання сульфур(IV) оксиду розчином солей феруму(II, III)

Мета роботи – теоретично та експериментально встановити ефективність очищення газів від сульфур(IV) оксиду за допомогою розчинів солей феруму (II, III)

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що за результатами проведених експериментальних досліджень у роботі:

- теоретично обгрунтовано вплив компонентів на сорбційну ємкість поглинального розчину;
- теоретично обрахована кількість поглинутого сульфур(IV) оксиду розчином солей феруму(II, III);
- встановлено режим напруцювання ефективного поглинального розчину солей феруму(II, III) по відношенню сульфур(IV) оксиду

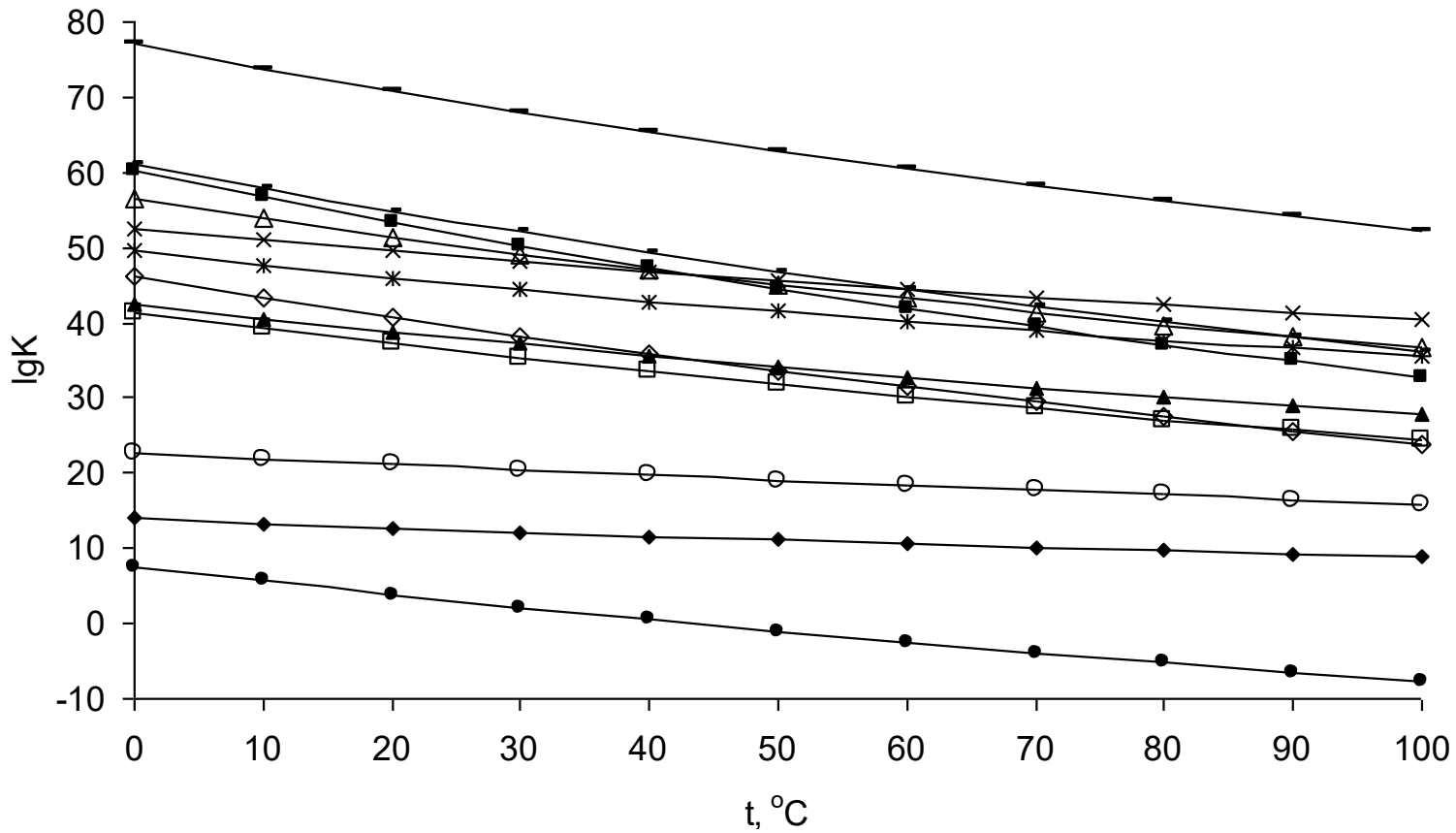
ОСНОВНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ



ВІРОГІДНІ РЕАКЦІЇ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ ПРИ ПОГЛИНАННІ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ РОЗЧИНАМИ СОЛЕЙ ФЕРУМУ(II, III)

| | |
|---|--|
| $H_2O = H^+ + OH^-$, (1) | $SO_2(g) + H_2O + 0,5O_2(g) = 2H^+ + SO_4^{-2}$, (12) |
| $SO_2(g) + H_2O = 2H^+ + SO_3^{-2}$, (2) | $SO_2(g) + 0,5O_2(g) + OH^- = SO_4^{-2} + H^+$, (13) |
| $SO_2(g) + H_2O = H^+ + HSO_3^-$, (3) | $HSO_3^- + 0,5O_2(g) = H^+ + SO_4^{-2}$, (14) |
| $HSO_3^- = SO_3^{-2} + H^+$, (4) | $SO_3^{-2} + 0,5O_2(g) = SO_4^{-2}$, (15) |
| $SO_2(g) + OH^- = H^+ + SO_3^{-2}$, (5) | $4Fe^{+2} + O_2(g) + 2H^+ = 4Fe^{+3} + 2OH^-$, (16) |
| $SO_2(g) + OH^- = HSO_3^-$, (6) | $4Fe(OH)_2 + O_2(g) + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$, (17) |
| $Fe(OH)_2 + H^+ + HSO_3^- = Fe^{+2} + SO_3^{-2} + 2H_2O$, (7) | $2Fe^{+2} + O_2(g) + SO_2(g) = 2Fe^{+3} + SO_4^{-2}$, (18) |
| $Fe(OH)_2 + SO_2(g) = Fe^{+2} + SO_3^{-2} + H_2O$, (8) | $2Fe^{+2} + O_2(g) + H^+ + HSO_3^- = 2Fe^{+3} + SO_4^{-2} + H_2O$, (19) |
| $2Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3HSO_3^- = 2Fe^{+3} + 3SO_3^{-2} + 6H_2O$, (9) | $2Fe^{+2} + O_2(g) + HSO_3^- = 2Fe^{+3} + SO_4^{-2} + OH^-$, (20) |
| $2Fe(OH)_3 + 3SO_2(g) = 2Fe^{+3} + 3SO_3^{-2} + 3H_2O$, (10) | $2Fe^{+3} + SO_2(g) + 2H_2O = 2Fe^{+2} + 4H^+ + SO_4^{-2}$, (21) |
| $SO_2(g) + 0,5O_2(g) = SO_3(g)$, (11) | $2Fe^{+3} + SO_2(g) + 2OH^- = 2Fe^{+2} + 2H^+ + SO_4^{-2}$. (22) |

ЗАЛЕЖНІСТЬ КОНСТАНТИ РІВНОВАГИ РЕАКЦІЙ 11-22 ВІД ТЕМПЕРАТУРИ СЕРЕДОВИЩА



◆ 11 □ 12 △ 13 ▲ 14 * 15 ● 16 - - - 17 ■ 18 - - - 19 ◇ 20 ○ 21 * 22

СОРБЦІЙНОЇ ЄМНОСТІ ПОГЛИНАЛЬНОГО РОЗЧИНУ СОЛЕЙ ФЕРУМУ(II, III) ПО ВІДНОШЕННЮ ДО СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ

$$C_{SO_2}^{\Sigma} = C_{SO_2}^{H_2O(\phi)} + C_{SO_2}^{H_2O(\text{гидр})} + C_{SO_2}^{OH^-} + C_{SO_2}^{[H_3O]^+} + C_{SO_2}^{Fe^{2+}} + C_{SO_2}^{Fe^{3+}}$$

де $C_{SO_2}^{H_2O(\phi)}$ - поглинальна ємність води по відношенню до оксиду сірки

(V), обумовлена фізичною абсорбцією, г/л;

$C_{SO_2}^{H_2O(\text{гидр})}$ - поглинальна ємність води по відношенню до оксиду сірки

(V), обумовлена гідролізом, г/л;

$C_{SO_2}^{OH^-}$ - сорбційна ємність активованого розчину, обумовлена наявністю

в ньому іонів OH^- , г/л;

$C_{SO_2}^{[H_3O]^+}$ - сорбційна ємність активованого розчину, обумовлена

наявністю в ньому іонів H_3O^+ , г/л;

$C_{SO_2}^{Fe^{2+}}$ - сорбційна ємність активованого розчину, обумовлена наявністю

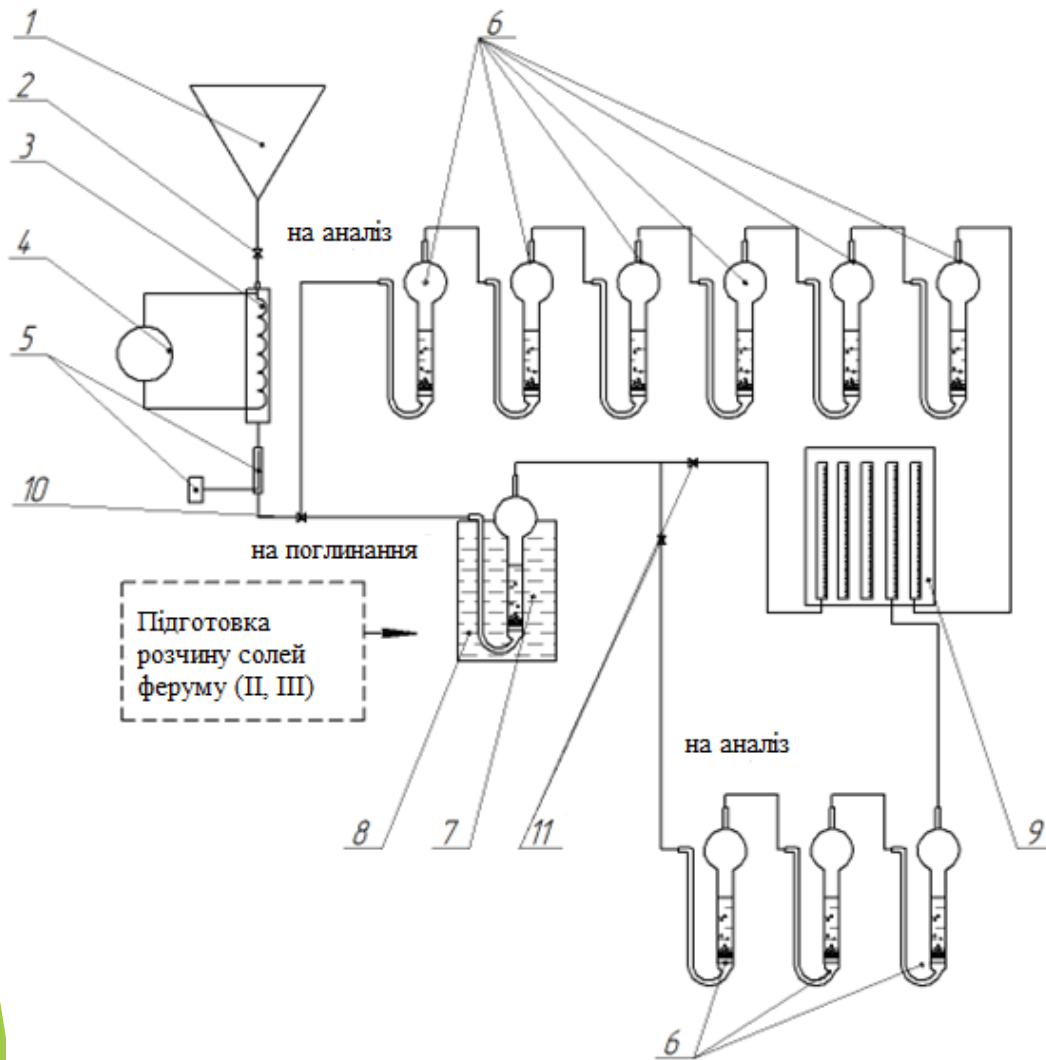
в ньому гідроксиду заліза (II), г/л.

$C_{SO_2}^{Fe^{3+}}$ - сорбційна ємність активованого розчину, обумовлена наявністю

в ньому іонів Fe^{2+}, Fe^{3+} , г/л.

СХЕМА ЛАБОРАТОРНОЇ УСТАНОВКИ

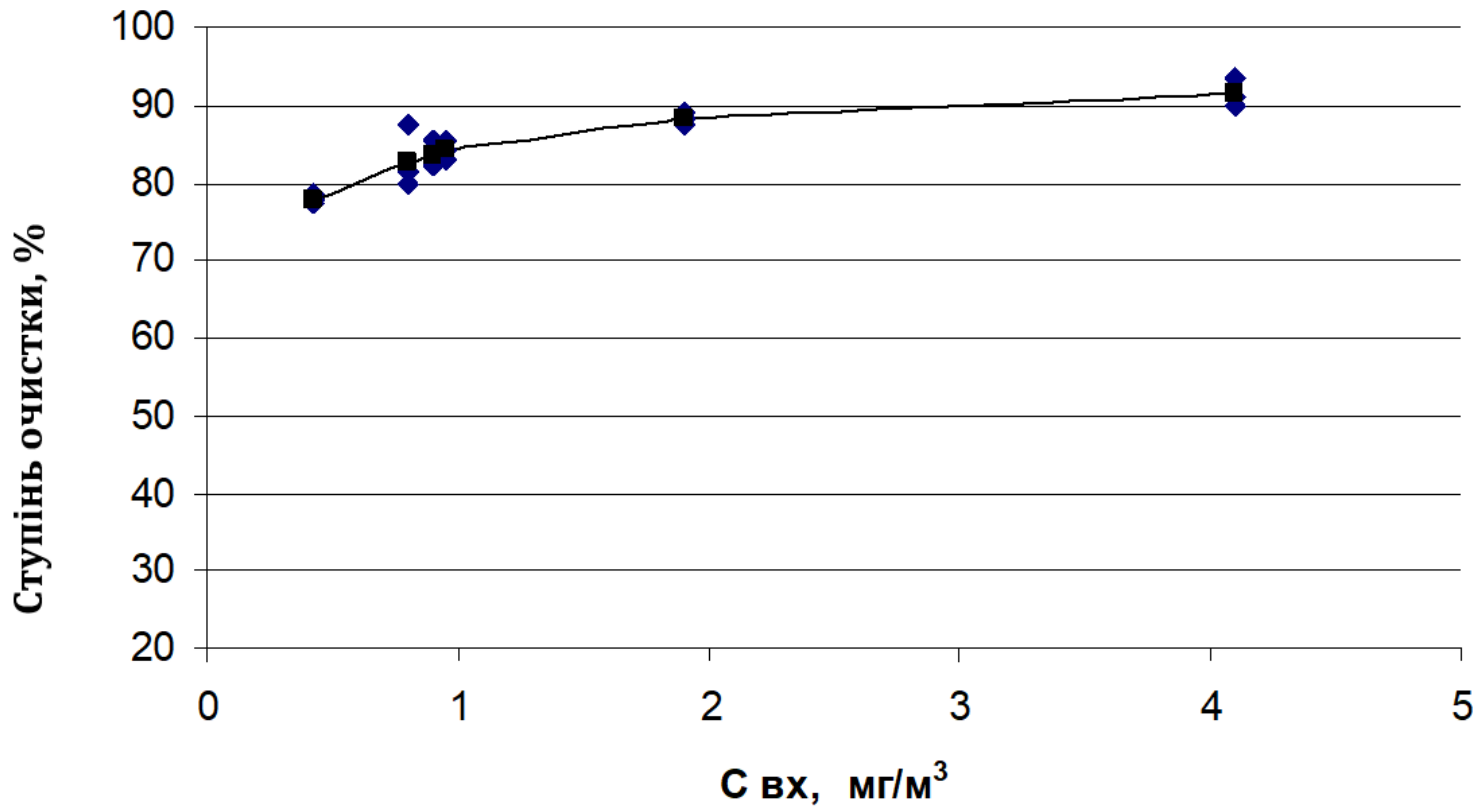
8



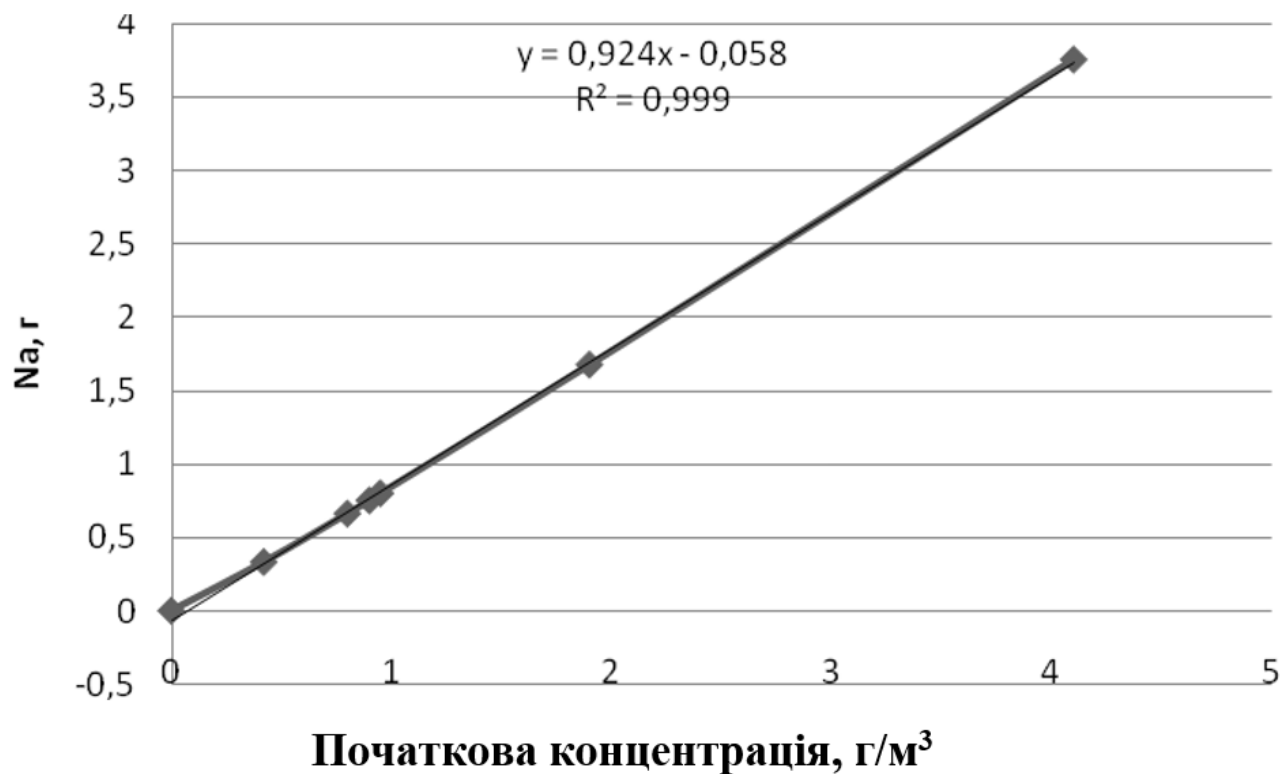
УМОВИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

- ▶ концентрація феруму(II,III) в розчині 18-84 г/м³;
- ▶ концентрація сульфур(IV) оксиду в газі 0,2-4,0 г/м³;
- ▶ витрата газу 0,2-1,0 дм³/хв.;
- ▶ температура 22-80 °С;
- ▶ Концентрація NaCl – 0,05- 0,5 г/л;
- ▶ Сила струму 0,5 А;
- ▶ Напруга 40 В

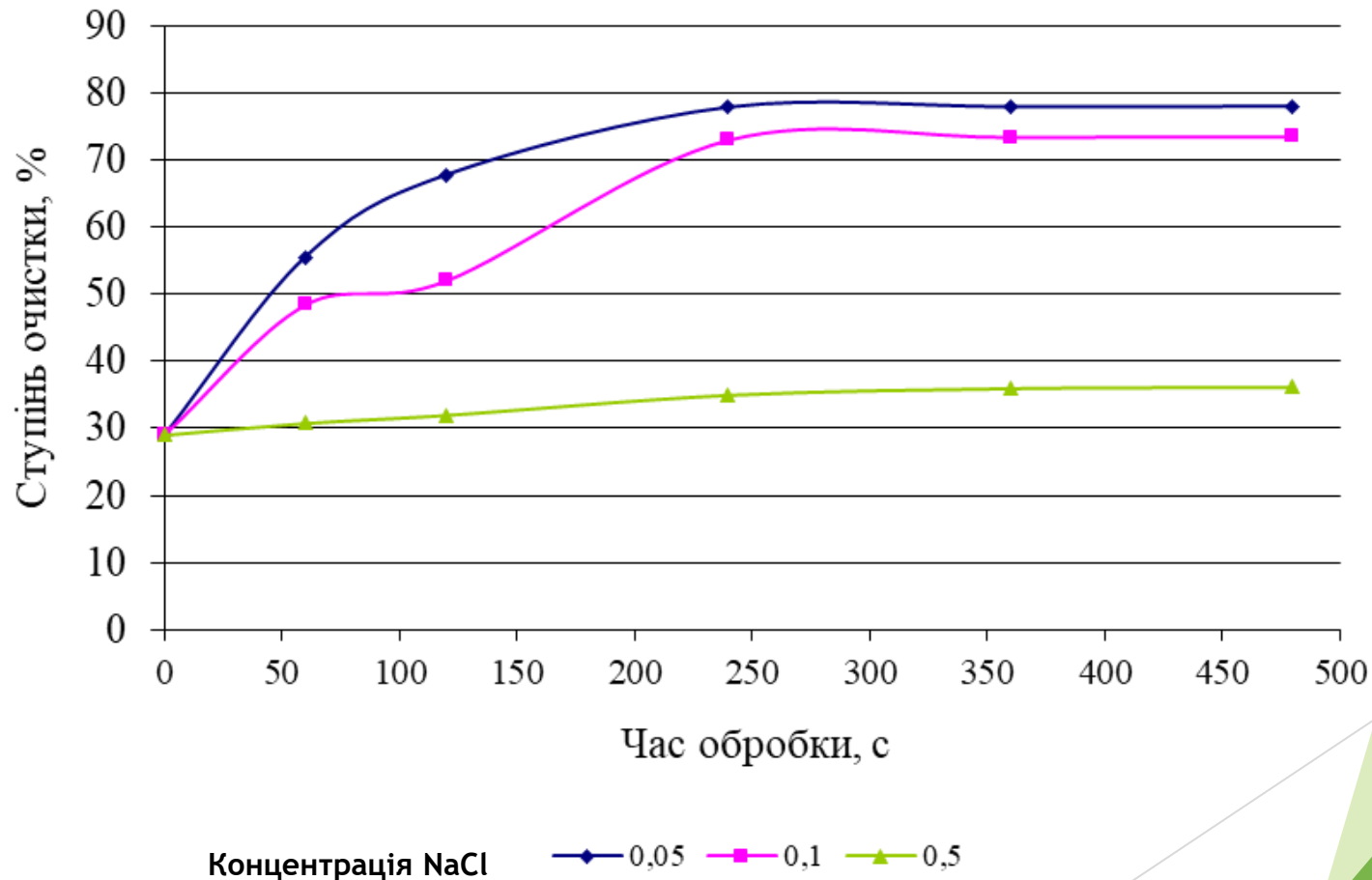
ЗАЛЕЖНОСТІ СТУПЕНЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ SO₂ 1 Л АКТИВОВАНИМ РОЗЧИНОМ ВІД ЙОГО ПОЧАТКОВОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ



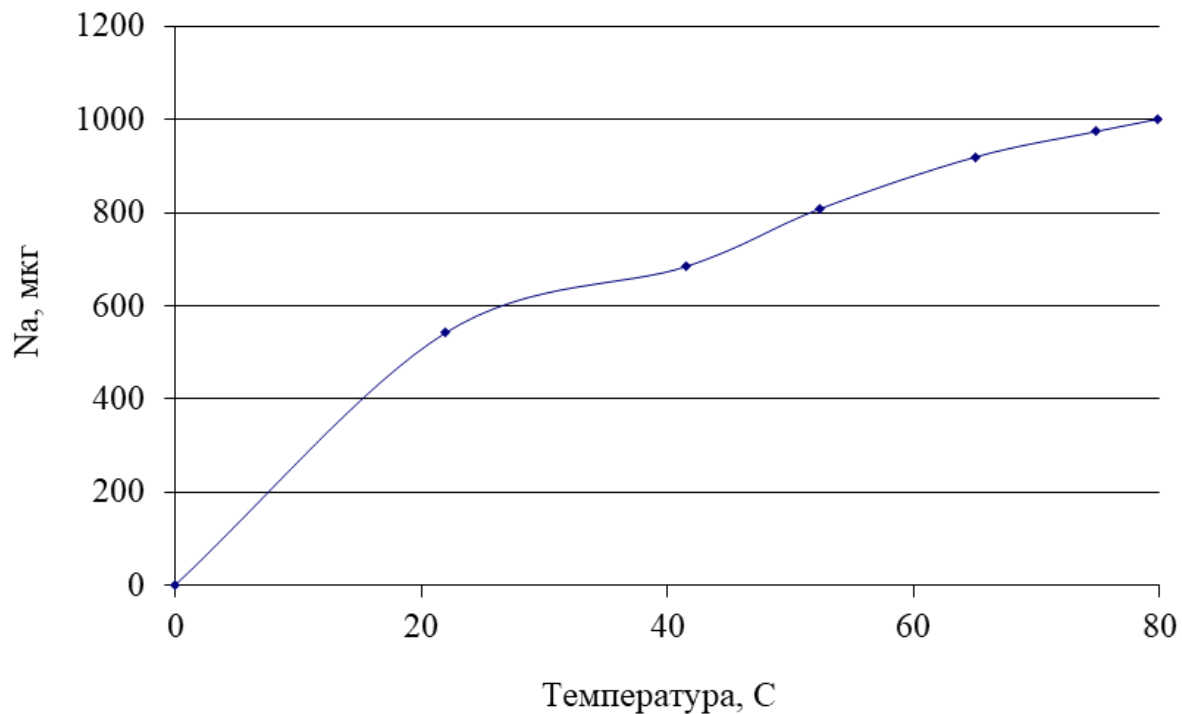
ЗАЛЕЖНІСТЬ КІЛЬКОСТІ ПОГЛИНУТОГО SO₂ ВІД ЙОГО ПОЧАТКОВОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ



ЗАЛЕЖНІСТЬ СТУПЕНЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ SO₂ ВІД ЧАСУ ОБРОБКИ ПОГЛИНАЛЬНОГО РОЗЧИНУ



ЗАЛЕЖНІСТЬ КІЛЬКОСТІ ПОГЛИНУТОГО SO₂^{г/м³} ВІД ТЕМПЕРАТУРИ ПРИ



час поглинання $\tau = 6$ хв,
гочаткова концентрація SO₂ $c^n_{so_2} = 1,085$

ВИСНОВКИ

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень було встановлено, що:

1. Активованій поглинальний розчин буде насичений такими іонами:

H_3O^+ , Cl^- , Na^+ , Fe^{+2} , Fe^{+3} , OH^- і $Fe(OH)_2$.

2. Визначені основні реакції знешкодження діоксиду сірки, і як наслідок, встановлені основні хімічно активні речовини у розчині: H_3O^+ , Fe^{+2} , Fe^{+3} , OH^- , $Fe(OH)_2$ і H_2O .

3. Теоретично встановлено, що вплив початкової концентрації діоксиду сірки не має істотного впливу на сорбційну ємність активованого розчину. І є суттєвим лише при розчиненні та поглинанні діоксиду сірки водою.

4. Найбільша сорбційна ємність розчину спостерігається в діапазоні рН 7,4-,7,85, за рахунок максимального вмісту іонів заліза (II), обумовленого найбільшою швидкістю розчинення залізних електродів. Подальше підвищення рН розчину призводить до незначного збільшення сорбційної ємності розчину внаслідок початку умов корозійної стійкості залізних електродів.

5. Встановлено, що при рН більше 9,6, в умовах пасивації залізних електродів спостерігається збільшення сорбційної ємності розчину внаслідок зростання впливу іонів OH^- . Так, при рН 13-14 спостерігається другий максимум сорбційної ємності активованого розчину.

6. Термодинамічний аналіз показав негативний вплив зростання температури на поглинальну ємність розчину, зумовлену впливом H_2O , OH^-

7. Встановлено, що наявність іонів заліза (II) і гідроксид іонів, що утворюються в процесі електрообробки поглинального розчину, зміщує рівновагу процесу абсорбції у бік утворення хімічно зв'язаного середовища, а іони заліза можуть виступати як каталізатор окислення діоксиду в триоксид і ще більше зміщувати рівновагу у бік продуктів реакції.

8. Визначено, що підвищення кислотності розчину буде негативно впливати на поглинальну ємність розчину, зумовлену зменшенням впливу OH^-

9. Для отримання високоефективного поглинального розчину рекомендуються наступні технологічні параметри ведення процесу абсорбції діоксиду сірки: рН розчину (7,4-7,85), початкова концентрація діоксиду сірки 0,4 до 4,0 г/м³, температура до 80 °С.

10. Визначено, що максимальна ефективність поглинального розчину по відношенню до сульфур(IV) оксиду становить 96,3 % (при температурі 65 °С, початковій концентрації SO_2 – 4 г/м³);

11. Визначено оптимальний режим приготування солей заліза у бездіафрагмовому електролізері: час обробки – 4 хв; сила струму – 0,5 А напруга – 40В; концентрація NaCl – 0,05 г/л.