

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної магістерської роботи

рівень вищої освіти другий (магістерський)
(другий (магістерський) рівень)

на тему Технологія знешкодження сульфур(ІУ) оксиду розчином, що містить іони мангану та феруму

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1831-з

Сіденко Інна Вікторівна
(ПІБ)


(підпис)

спеціальності

183 Технології захисту навколишнього середовища
(шифр і назва)

спеціалізація

(шифр і назва)

освітньо-професійна програма

Технології захисту навколишнього середовища
(шифр і назва)

Керівник Белоконь К.В.
(прізвище та ініціали)


(підпис)

Запоріжжя - 2022 року

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

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рівень вищої освіти другий магістерський рівень
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 183 Технології захисту навколишнього середовища
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма Технології захисту навколишнього середовища
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри МТЕТБ

Ю.О. Белоконь

" 01 " 12 2022 року

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

Сіденко Інні Вікторівні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Технологія знешкодження сульфур(IV) оксиду розчином, що містить іони мангану та феруму

керівник роботи Белоконь Каріна Володимирівна к.т.н, доцент
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від " 02 " 06 2022 року № 538-с

2. Строк подання студентом роботи 01 12 2022

3. Вихідні дані до роботи (проекта) Дослідження спільного впливу ферум(II,III) та мангану (II) іонів на ефективність поглинання сульфур(IV) оксиду з відхідних промислових газів: початкова концентрація SO_2 $-0,8$ $г/м^3$; температура відхідних газів $- (20-80) ^\circ C$; категорія робіт 1 а (професія хімік-лаборант)

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Аналітичний огляд. Вихідні речовини та матеріали, методика дослідження. Експериментальне дослідження процесу поглинання сульфур(IV) оксиду. Охорона праці та техногенна безпека, Еколого-економічна оцінка технології знешкодження сульфур(IV) оксиду. Висновки. Перелік джерел посилань.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Презентаційний матеріал: мета, об'єкт та предмет дослідження; вплив сульфур(IV) оксиду на навколишнє середовище; класифікація методів очищення газів від сульфур(IV) оксиду; схема лабораторної установки; електрична схема вузла отримання поглинального розчину; залежність рН поглинального розчину від часу обробки розчину NaCl в електролізері; залежність концентрації заліза в поглинальному розчині від часу обробки розчину NaCl в електролізері; кінетичні криві процесу поглинання оксиду сірки (IV) різними поглиначами за різної температури; залежність швидкості поглинання оксиду сірки (IV) EXP від тривалості поглинання за різної початкової концентрації оксиду сірки (IV) у повітрі оцінка умов праці хіміка-лаборанта; техніко-економічна оцінка; висновки

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата
		завдання прийняв
Розділ 1	Белоконь К.В., доцент	
Розділ 2	Белоконь К.В., доцент	
Розділ 3	Белоконь К.В., доцент	
Розділ 4	Белоконь К.В., доцент	
Розділ 5	Белоконь К.В., доцент	
Нормоконтроль	Белоконь К.В., доцент	

Дата видачі завдання 01.09.2022

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Розділ 1	01.09 - 11.09.22	
2	Розділ 2	12.09.22 - 16.10.22	
3	Розділ 3	17.10.22 - 06.11.22	
4	Розділ 4	07 - 20.11.2022	
5	Розділ 5	21 - 27.11.2022	
	Висновки	28.11.2022	
	Презентація, доповідь	30.11.2022	
	Оформлення роботи	28.11 - 30.11.2022	

Студент

(підпис)

I.V. Сіденко

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи

(підпис)

К.В. Белоконь

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: 77 с., 3 табл., 6 рис., 61 джерел, 2 публ.

НАВКОЛИШНЄ СЕРЕДОВИЩЕ, ВІДХІДНІ ГАЗИ, СУЛЬФУР(IV) ОКСИД, ФЕРУМ(II, III) ІОНИ, МАНГАНУ(II) ІОНИ, ПОГЛИНАЛЬНИЙ РОЗЧИН, ТЕРМІН ОКУПНОСТІ

Об'єкт дослідження – відхідні газы промислових підприємств, що містять в своєму складі сульфур(IV) оксид.

Мета кваліфікаційної роботи – дослідження впливу манган(II) та ферум (II, III) іонів на ефективність поглинання сульфур(IV) оксиду з відхідних газів.

Методи дослідження – під час визначення концентрацій сульфур(IV) оксиду, ферум (II, III) іонів у поглинальному розчині застосовували методики, що затверджені стандартами України. При виконанні експериментальних досліджень та обробці їх результатів використовувались аналітичні, санітарно-гігієнічні, статистичні, математичні методи дослідження. Статистичну обробку результатів експериментальних досліджень проводили за допомогою програми Microsoft Excel.

У кваліфікаційній роботі досліджено спільне впливання ферум(II, III), та манган(II) іонів у розчині на процес рідкофазного окислення сульфур(IV) оксиду. Встановлено, що *Fe-Mn* розчини мають вищу сорбційну ємкість порівняно з розчинами ферум(II, III) іонів та меншою чутливістю до температури порівняно з розчинами, що містять мангану(II) іони.

Опрацьовані можливі небезпечні ситуації при роботі з небезпечними хімічними речовинами під час експериментального дослідження.

Здійснена техніко-економічна оцінка основних методів очищення газів від сульфур (IV) оксиду.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД	10
1.1 Аналіз джерел викидів сульфур(IV) оксиду до атмосфери	10
1.2 Аналіз основних методів очищення відхідних газів від сульфур(IV) оксиду	11
1.3 Фізико-хімічні основи процесу абсорбції сульфур(IV) оксиду водними розчинами.....	26
1.4 Висновки та постановка завдань дослідження.....	35
2 ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	37
2.1 Вихідні речовини та матеріали.....	37
2.2 Методи аналізу вихідних сполук та продуктів реакцій	37
2.3 Методика проведення експерименту та опис експериментальної установки.....	39
2.4 Математична обробка експериментальних даних	44
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОГЛИНАННЯ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ	46
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА	50
4.1 Характеристика потенційно небезпечних та шкідливих виробничих факторів	50
4.2 Заходи з поліпшення умов праці. Виробнича санітарія	53
4.3 Електробезпека	56
4.4 Пожежна безпека. Техногенна безпека.....	57
4.5 Висновки по розділу	59
5 ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ТЕХНОЛОГІЇ ЗНЕШКОДЖЕННЯ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ	60
ВИСНОВКИ.....	64
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	65

ДОДАТОК А. Публікації за темою кваліфікаційної роботи	73
---	----

ВСТУП

Сульфур (IV) оксид одна з найбільш поширених форм сірки. Даний оксид характеризується різким та задушливим запахом та є безбарвною газоподібною речовиною.

Сульфур (IV) оксид відноситься до групи високореактивних газів, які називаються оксидами сірки. Оксиди сірки легко реагують з утворенням кількох шкідливих сполук, таких як:

- сірчана кислота;
- сірчана кислота;
- сульфатні частки.

Сульфур (IV) оксид утворюється в результаті будь-якої промислової діяльності, в якій використовуються матеріали, що містять сірку для вироблення електроенергії, хоча він також може вироблятися транспортними засобами в результаті спалювання палива.

Електростанції є найбільшим джерелом сульфур (IV) оксиду у США, Індії, Китаї та Європі. Плавильний завод є найбільшим джерелом у Канаді. Металургійний комплекс у росії та вугледобувна провінція у Південній Африці є найбільшими джерелами викидів сульфур (IV) оксиду в світі.

До додаткових джерела сульфур (IV) оксиду відносять:

- спалювання вугілля
- спалювання олії
- промислові котли
- дизельні двигуни
- вулкани
- океани

Майже всі викиди сульфур (IV) оксиду у світі пов'язані з діяльністю людини. Менш ніж 2% викидів припадає на природні джерела.

Незважаючи на низькі глобальні викиди з природних джерел, супутникове відстеження викидів сульфур (IV) оксиду показало, що вони

можуть бути значними. Згідно з дослідженням 2017 року, опублікованому в Scientific Reports, вулкани викидають близько 63 кілотон сульфур (IV) оксиду на день.

Короткочасна дія сульфур (IV) оксиду може мати безліч негативних наслідків для здоров'я, у тому числі:

- носовий слиз;
- задихаючись
- подразнення вух, очей та горла
- хрипи
- стискання у грудях
- плутане дихання

Тривалий вплив сульфур (IV) оксиду може призвести до більш серйозних проблем, таких як:

- респіраторне захворювання
- зміни у захисті легень
- збільшення серцево-судинних захворювань

Дихальні ускладнення частіше зустрічаються у дітей, людей похилого віку, астматиків або людей, які ведуть активний спосіб життя на відкритому повітрі.

Сульфур (IV) оксид вважається непрямим парниковим газом, поряд з оксидами азоту, монооксидами вуглецю та неметановими леткими органічними сполуками (ЛОС). Непрямий парниковий газ впливає на потепління атмосфери через хімічну реакцію або зміну здатності Землі врівноважувати енергію випромінювання.

Сульфур (IV) оксид входить до складу аерозолів, які можуть поглинати сонячне випромінювання та нагрівати атмосферу або охолоджувати її, створюючи хмарні краплі, що відбивають сонячне світло.

На сьогодні відомо більш ніж 200 методів очистки газів від сульфур(IV) оксиду. До останнього часу найбільш поширеними методами знешкодження сульфур(IV) оксиду були абсорбційні, але вони мають

велику чутливість до температури відхідних газів та початкової концентрації сульфур(IV) оксиду. Отже, зниження чутливості поглинальних розчинів і тим самим збільшення їх сорбційної ємності по відношенню до сульфур(IV) оксиду є актуальною проблемою.

Таким чином, є дослідження впливу іонів мангану та феруму на ефективність поглинання сульфур (IV) оксиду з відхідних газів є актуальним.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1 Аналіз джерел викидів сульфур(IV) оксиду до атмосфери

Гази, що містять сульфур (IV) оксид отримують у дуже великій кількості як відходи багатьох промислових установок. Такі відхідні гази отримують на підприємствах кольорової металургії, на паливно-енергетичних установках, які спалюють вугілля, що містить сірку. Хоча вміст двоокису сірки в відхідних газах звичайно малий, але загальна кількість двоокису сірки, який втрачається в цілому світі з відхідними газами, вимірюється у мільйонах тон на рік.

Викидання з відхідними газами сульфур (IV) оксиду є недоцільним, бо сьогодні промисловість має велику потребу в ньому. На деяких підприємствах навіть застосовують спеціальні технології для одержання сульфур (IV) оксиду.

Відомо, що в різних відхідних газах вміст сульфур (IV) оксиду є різним [1]. Так, гази коксохімічного виробництва у своєму складі в середньому містять 0,017-0,549 г/м³ сульфур(IV) оксиду.

Якщо розглядати відхідні гази підприємств чорної металургії, то вміст сульфур(IV) оксид в агломераційних газах становить в межах 0,4-0,85 г/м³ [2].

В відхідних газах підприємств кольорової металургії вміст сульфур (IV) оксиду в більшості випадках становить від 2 до 5 % об.

Встановлено, що основну загрозу для навколишнього середовища становлять гази, що містять кількість сульфур (IV) оксиду менш ніж 6 %. Саме уловлення та утилізація таких газів є економічно недоцільною, оскільки має місце висока собівартість їх очищення від сульфур (IV) оксиду на 1000 м³ відхідних газів [3].

Останнім часом в якості ще одного джерела надходження викидів сульфур(IV) оксиду до атмосфери є детонація ракет на території України. Саме під час таких вибухів у повітря населених пунктів надходить значна

кількість токсичних газоподібних компонентів, таких як: нітроген (II, IV) та сульфур (IV, VI) оксиди, карбон (II) оксид [4].

Сульфур (IV) оксид, що надходить до атмосфери з сірчистими газами, завдає великої шкоди здоров'ю населення, тварин, губить рослинний світ. Також оксиди сірки руйнують цілісність будівель та конструкцій.

Потрапляючи до атмосфери, сульфур (IV) оксид поступово окислюється там до сульфур (VI) оксиду. Відомо, що сульфур(VI) оксид добре розчиняється в парах води, утворюючи сірчану кислоту. Встановлено, що сульфур(IV) оксид може перебувати в атмосфері протягом 1,5 доби.

Найпростішими заходами для знешкодження відхідних газів є застосування високих димових труб, підігрів і розведення газу. Це одні з найбільш поширених простих заходів, але в ряді випадків вони є не ефективними. Відомо, що встановлення високих труб дає лише тоді ефект, коли є сприятливі атмосферні умови, які сприяють розсіюванню та винесення газових потоків, що містять забруднення. Відомі випадки, коли використання високих димових труб було зовсім не ефективним заходом:

- якщо течія повітря направлена паралельно до земної поверхні, то осадження забруднених газів вже починається на відстані 8-10 разів, що перевищує висоту димової труби [5]:

- наявність низхідних повітряних потоків;
- відсутність повітряних потоків (гази з труби піднімаються спочатку вгору, потім, охолоджуючись, поширюються убік і накопичуються над джерелом виділення (такі випадки іноді призводять до масових отруєнь).

1.2 Аналіз основних методів очищення відхідних газів від сульфур(IV) оксиду

Використання того чи іншого метода знешкодження сульфур(IV) оксиду з відхідних газів залежить насамперед від їхньої характеристики:

температури, вологості, початкової концентрації сульфур(IV) оксиду у газах (рис.1.1).

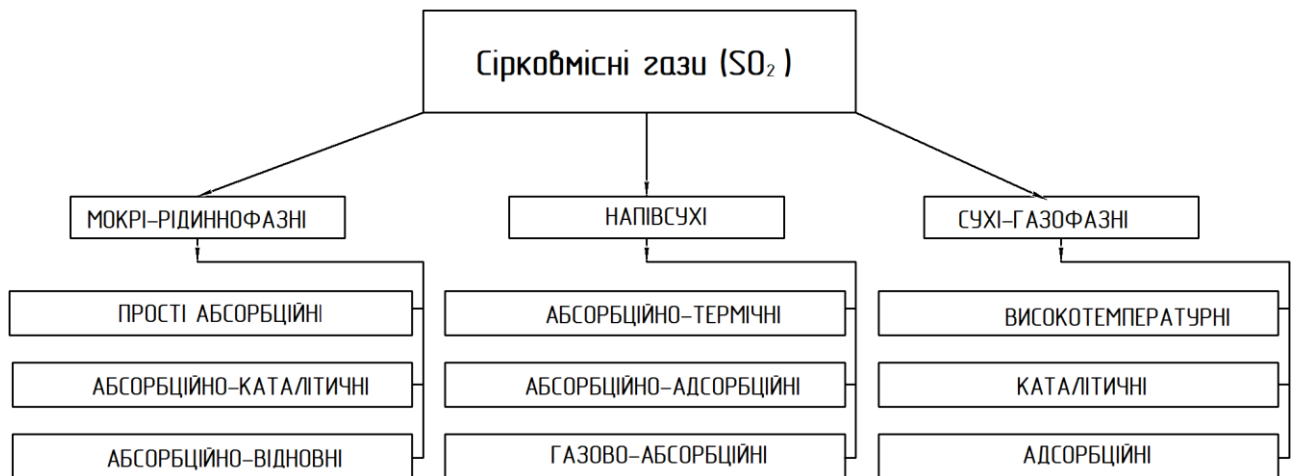


Рисунок 1.1 – Основні методи очищення газів від SO_2

Порівнюючи між собою існуючі методи знешкодження сульфур(IV) оксиду з димових газів, необхідно, перш за все, враховувати вимоги до установок газоочищення, які, зрештою, і повинні визначати вибір того чи іншого рішення. Ці вимоги полягають у наступному [7]:

- метод очищення не повинен привести до значного збільшення собівартість виробництва основної продукції та не вимагати великих площ;
- необхідні для очищення відпрацьованих газів реагенти не повинні бути дорогими та дефіцитними;
- установка для очищення газів повинна бути гнучкою по відношенню до можливих коливань режимів в основному виробничому процесі;
- корозія обладнання має бути зведена до мінімуму;
- метод не повинен вимагати великої реконструкції існуючого виробничого устаткування;
- гази, що викидаються з установки, повинні містити мінімальну кількість сульфур(IV) оксиду, а температура їх повинна бути достатньо високою, щоб забезпечити гарне розсіювання в атмосфері.

Адсорбційні методи («сухі методи») – засновані на властивостях пористих матеріалів – вибірково поглинати певні компоненти газу. В якості поглиначів найчастіше використовують активоване вугілля і кокс. Також

широко застосовуються оксиди таких металів, як Fe, Al, Co, Cu, Ti та ін. У ролі поглиначів можуть виступати природні та штучні цеоліти та синтетичні смоли.

Методи ці в переважній більшості характеризуються досить складною технологією, що включає попереднє очищення від пилу та осушування газу. Проблемою також є необхідність періодичного оновлення порівняно дорогих поглиначів.

До менш поширених шляхів зниження викидів сульфур(IV) оксиду можна віднести попереднє видалення сірки з енергетичних палив, а також введення до зони горіння палива добавок, що зв'язують сірку. У цій галузі газоочищення працюють такі відомі фірми, як "Вестінгауз", Дженерал Моторс" [8]. Цей напрямок є перспективним, але сьогодні, як вважають, економічно невиправданими.

До екзотичних шляхів вирішення завдання можна віднести спробу використовувати біологічні процеси [9]. У лабораторних умовах вирощено бактерії, що поглинають оксиди сірки з газу. Ці роботи знаходяться на стадії лабораторних та напівпромислових випробувань, апробовані при відносно невеликих обсягах газу, що підлягає очищенню, і поки що говорити про промислове впровадження даного методу зарано.

Необхідно відзначити, що перераховані вище способи вилучення сульфур(IV) оксиду з газів, що відходять, запропоновані нещодавно, тому досвід створення та експлуатації установок, що працюють за ними, не настільки великий. Потенційні можливості цих методів недостатньо досліджені, і пошуки найкращих економічних рішень для промислового застосування продовжуються.

Найбільш вивченими та економічно виправданими на сьогоднішній день визнано низку методів, що входять до групи «мокрих». Вони засновані на контакті димових газів з водними розчинами або суспензіями речовин, що хімічно взаємодіють з оксидами сірки або фізично абсорбують їх.

Серед безлічі досліджень, присвячених абсорбційному очищенню, роботи, в яких як абсорбенти використовували воду і луг, цікавлять більше з точки зору механізму взаємодії з сульфур(IV) оксидом. Інші ж поглиначі, такі як сульфід – бісульфідні розчини, магнієві, аміачні та вапняні, широко застосовуються в промисловості та цікаві з практичної точки зору.

Розглянемо поглинання SO_2 з димових газів водою, тим більше, що сама вода є одним з найдешевших і доступних абсорбентів. При розчиненні сірчистого ангідриду у воді спочатку утворюється сірчиста кислота, що у водному розчині розпадається на іони. Таким чином, поглинений діоксид сірки в розчині присутній як у незміненому стані, так і у вигляді недисоційованої сірчистої кислоти та іонів HSO_3^- та SO_3^{2-} .

Теоретично в поглинальному апараті, що працює протитечією, де свіжий газ зустрічає насичену діоксидом сірки воду, а газ, що йде, стикається зі свіжою водою, можна витягти SO_2 з будь-якого газу до бажаного ступеня очищення, так як над чистою водою парціальний тиск оксиду сірки дорівнює нулю. Однак широкого застосування водне очищення газу не знайшло через велике споживання води, обумовленого малою розчинністю SO_2 . Відомо, що при температурі води близько $50\text{ }^\circ\text{C}$ для промивання 1 м^3 газу з вмістом SO_2 1 % потрібно близько 100 л води [5], кількість споживаної води скорочується при нижчій концентрації SO_2 , але це скорочення незначне. З цих причин просте водне промивання застосовується рідко, коли є джерела дешевої холодної лужної води, а також дозволені для скидання кислої води водойми. Якщо ж умови спуску відсутні, то стічні води мають бути нейтралізовані. З цих причин річкову воду не можна використовувати для мокрого очищення газів від SO_2 , виняток становить вода річки Темза (Великобританія) [9], що має лужну реакцію. Вода річки Темза застосовується для очищення топкових газів (теплоелектростанція у Боттерсі та Бансайді). У Бансайді на практиці у воду додають крейдяний шлам для збільшення її лужності, а до відпрацьованої

води – деяка кількість сульфату магнію та повітря для окислення сульфїту в сульфат.

До недолїків водного промивання вїдносять також низьку температуру газу пїсля скрубєру. В результатї газ, що виходить з димовї труби, не пїднїмаютьєя вгору, а розсїюєтьєя поблизу джерела викиду.

Також вїдомї спроби використовувати як абсорбєнт при очищеннї газїв вїд SO₂ морську воду [9]. У лїтературї вказуєтьєя на перспективнїсть застосування води як абсорбєнту для уловлювання сульфур(IV) оксиду в умовах Країньої Пївночї.

Оскїльки сїрчистий ангїдрид – кислий газ, очевидно, що найбільший ефект при абсорбцїйному видаленнї SO₂ з димових газїв можуть дати абсорбєнти, що мають лужний характер. Розглянемо механїзм взаємодїї сїрчистого ангїдриду з лугом. При промиваннї газїв, що мїстять SO₂, водними розчинами лугїв на початку процесу сульфур(IV) оксид взаємодїє з водою, утворюючи сїрчисту кислоту, яка потїм частково розпадаєтьєя на їони. Їон водню зв'язуєтьєя присутньою в розчинї лугом. Це зсуває рївновагу дисоцїацїї сїрчистої кислоти у бїк утворення їонїв, ї, зрештою, призводить до зменшення вмісту розчину фїзично розчиненого SO₂.

Спочатку, коли SO₂ надходить надлишок лугу, утворюєтьєя сульфїт-їон, а при подальшому поглинаннї SO₂ - гїдросульфїт-їон.

У лїтературї описано досить багато варїантїв удосконалення способу вилучення SO₂ лугом [6]. Незважаючи на високий ступїнь очищення (до 98%) методи цїєї групи, протє, не можна вїднести до особливо перспективних [7]. Виняток становлять випадки, коли вдаєтьєя подолати головнї недолїки, характернї цього способу, – великий витрата дорогого поглинача, ї навїть втрати.

На вїдмїну вїд води та лугу розчини, що мїстять сумїш сульфїтїв та гїдросульфїтїв лужних та лужноземельних металїв, знайшли вїдносно широке поширення як абсорбєнти для очищення газїв вїд SO₂. Справа в тому, що на вїдмїну вїд лужних, сульфїт гїдросульфїтнї абсорбєнти можна

регенерувати та зробити очищення циклічним. У всіх методах з використанням таких розчинів механізм поглинання SO_2 такий самий, як і при використанні лужних абсорбентів.

Відмінність лише в тому, що постачальником іонів OH^- є не дисоціація лугу, а гідроліз солі лужного або лужноземельного металу та слабкої сірчистої кислоти. Внаслідок хемосорбційного процесу в абсорбенті утворюється гідросульфід. Якщо в газі, що очищається, присутній кисень, то гідросульфід-іон окислюється до нерегенованого сульфату. Останнє небажано, оскільки призводить до перевитрати активного компонента розчину.

Переваги сульфід гідросульфідного методу: високий ступінь очищення, простота та надійність роботи очисних установок. До його недоліків, як і будь-якого іншого «мокрого», можна віднести насичення очищених газів водяними парами, що супроводжується охолодженням до 40 – 60 °С. Після скидання газу до атмосфери пара конденсується, і термічна підйомна сила газу зменшується. Інший недолік – продукти, що виходять в процесі очищення, не завжди знаходять збут.

Широке застосування у промисловості знаходить магнезитовий метод. Він заснований на зв'язуванні сульфур(IV) оксидом магнію з утворенням магнію сульфіді. Останній, взаємодіючи із сірчистим ангідридом, може утворити гідросульфід. Частина сульфіді магнію під дією кисню, що міститься в газі, що очищається, може окислюватися до сульфату. Метод розроблявся, переважно, у СНД [10]. Окремі методи цієї групи дозволяють на 98% очистити газ, що відходить.

Одним із головних недоліків магнезитового методу є відкладення кристалічного сульфату магнію на поверхні абсорбера. Спостерігається також забивання комунікацій кристалами. Очищення скрубера від кристалів сульфату магнію здійснюють шляхом промивання теплою водою або механічного видалення. У першому випадку необхідно встановити додаткові ємності. Другий шлях трудомісткий і займає багато часу.

Наявність у циклі отримання соди значних кількостей аміаку зумовлює певний інтерес до аміачним методам очищення газів від SO_2 . Сутність цих методів полягає у зв'язуванні SO_2 аміаком з отриманням гідросульфїту амонію. У промисловому масштабі освоєно процес Фулхем-Сїмон-Карвез [11]. Як абсорбент використаний аміачний розчин. У розчин, що виходить зі скрубера, містить суміш NH_4HSO_3 і $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, додають 77%-ную сірчану кислоту. Після витримування в автоклавї при тиску 1,4 МПа і температурї 170 °С протягом 3-х годин одержують елементарну сірку та сульфат амонію.

Проведенї в СНД удосконалення процесу Фулхем-Сїмон-Карвез [12] за рахунок застосування натрійвмісного абсорбенту дозволили знизити тиск і підвищити ступїнь очищення до 93–97 %. Вдалося знизити час автоклавної витримки.

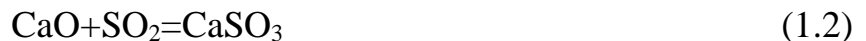
У роботї [13] розглянуто оригінальний метод видалення SO_2 шляхом розпилення аміачної води димовою трубою. При виходї із труби утворюється тверда фаза у виглядї аерозолю сульфїту амонію, який окислюється киснем повітря до сульфату – добрива. Ця ідея наштовхує на думку щоб ввести скидні гази основного виробництва соди, що містять до 1 г/м³ аміаку, у димар труби теплоджерела. Результатом може стати зниження викидів як аміаку, так і кислих компонентів топкових газів. Слід зазначити, що високї капїтальнї та експлуатаційнї витрати на установки аміачного очищення не завжди компенсуються товарними продуктами, що отримуються в результатї.

Для повноти освїтлення "мокрих" методів сіроочищення варто згадати менш поширенї, але також абсорбенти, що використовуються в промислових умовах.

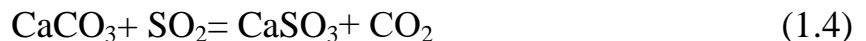
Знайшов застосування цинковий метод, він полягає в поглинаннї SO_2 із газів суспензією оксиду цинку [13]. Відомї методи з використанням абсорбенту органічних сполук, наприклад, ароматичних амінів, кетонів і ефірів.

За даними [14], у Польщі на содовому заводі фірмою Bischoff (ФРН) встановлений та експлуатується скруббер, в якому очищення газу здійснюється 5%-ним розчином соди. Ступінь очищення становить 85-95%. Тут варто зауважити, що використання дорогого товарного продукту – соди – на заводі, де в надлишку є придатні для використання в установці очищення відходи, навряд чи можна вважати обґрунтованим.

Внаслідок наявності на содових заводах великих кількостей вапносодержащих відходів найбільший інтерес представляють вапняно-вапнякові способи очищення газів від SO_2 . Вапно і особливо вапняк є надзвичайно дешевими і доступними. Тому вилучення діоксиду сірки з газів суспензіями цих матеріалів широко застосовується у виробництві. Сутність вапняного способу очищення газу від SO_2 можна виразити такими рівняннями:



Для поглинання SO_2 можна застосовувати вапняк, і тоді рівняння реакції набуде наступного вигляду:



Солі, що утворюються за вказаними реакціями, практично нерозчинні. До нестачі вапнякового способу слід зарахувати неповне використання CaCO_3 . На поверхні частинок вапняку швидко утворюється гіпсова кірка, яка блокує подальший перебіг реакції. Слід зазначити, що у сухому стані реакція (1.2) йде дуже повільно. У присутності води процес йде швидше, що вказує на те, що реакції (1.1) – (1.4) швидше за все не відображають механізм процесу у водній суспензії, а тільки є його загальним виразом.

Характерною властивістю сірчистих солей кальцію, як, втім, і солей усіх металів, крім лужних, є мала розчинність середніх і порівняно відмінна розчинність кислих солей [10]. В результаті при поглинанні SO_2 вапном або вапняком при співвідношенні між Ca і SO_2 відповідному CaSO_3 виходить твердий осад. При надлишку діоксиду сірки утворюється $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, який має більшу розчинність і, отже, знаходиться в розчині.

У присутності твердої фази CaSO_3 між концентрацією діоксиду сірки в газі та концентраціями Ca та SO_2 у розчині $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ при певній температурі існують цілком певні співвідношення. На жаль, дані про ці співвідношення є в літературі лише в графічній формі і для розрахунку відповідної апаратури повинні бути піддані математичній обробці.

Найпростіша промислова реалізація вапнякового способу очищення була порожнистими скруберами, заповненими шматками вапняку. Скрубери зрошувалися водою. Нині такі установки вважаються застарілими. Причини: складнощі у спуску великого обсягу стічних вод, що містять гідросульфід і сульфат кальцію, а також трудомісткість операцій завантаження та вивантаження вапняку.

Найбільш поширений метод промивання газу суспензією вапна або вапняку. Процес очищення у разі складається з наступних стадій:

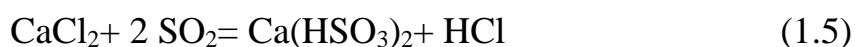
- очищення відхідних газів від винесення пилу та золи;
- промивання газу вапняним молоком;
- відокремлення кристалів сульфіту і сульфату від рідини.

При низькому значенні рН поглинальної суспензії у процесі експлуатації скрубєрів утворюється твердий шар відкладень сульфату кальцію. При високому рН відкладення є м'яким шламом. За наявності розчиненого кисню в шламi відбувається окислення сульфіту в сульфат. Видалення відкладень є однією з головних проблем вапнякового та вапняного методів. Найпростіше рішення - це зниження ступеня пересичення розчину за рахунок рясного зрошення скрубєра. Інтенсивне зрошення також сприяє механічному змиванню кристалів гіпсу.

Порівняльний аналіз різних абсорбентів [10], заснований на вивченні результатів роботи «мокрих» систем очищення на теплоелектростанціях у 10 штатах США, показав таку ефективність очищення, %:

вапно	90–92
зола + вапно	80
вапно + вапняк	60–99
вапняк	50–90
кальцинована сода	85

Як зазначалося вище, в содовому виробництві є значна кількість вапновмісних відходів. Це насамперед так звана «дистилерна суспензія» – стік стадії регенерації аміаку. Він містить хлориди кальцію і натрію, а також 40-60 г/л шламу, що являє собою, в основному, гідроксид і карбонат кальцію, а також різні силікати, у тому числі пісок. Природним є використання цього стоку як абсорбенту для очищення газів від кислих компонентів і, зокрема, від діоксиду сірки. Це тим більше цікаво, що, як стверджується в ряді повідомлень і патентів [10], хлорид кальцію, що міститься в суспензії дистилера, активізує абсорбцію сульфур(IV) оксиду. Цю обставину варто обговорити окремо. Автори викладеної заявки [13] вважають, що роль хлориду кальцію полягає у зв'язуванні діоксиду сірки за реакцією:



Рівняння (1.5) є валовим і не відображає дійсного механізму процесу, проте важко уявити, щоб слабка сірчиста кислота витісняла сильну соляну кислоту. Тим більше, що, на думку авторів [12], в результаті реакції утворюється не малорозчинний сульфід, а відносно добре розчинний гідросульфід кальцію. Якщо активуючий вплив хлориду кальцію дійсно має місце, що на нашу думку, спірне, воно, швидше за все, обумовлено наступним механізмом.

В результаті реакції CaCl_2 та SO_2 утворюється малорозчинний сульфід кальцію. Це, хоч і незначною мірою, зрушує рівновагу реакції вправо. Соляна кислота, що утворилася, реагує з наявним в шламi оксидом або карбонатом кальцію, утворюючи розчинний хлорид кальцію. В результаті кристали сульфїту кальцію відкладаються не на поверхні частинок шламу, а кристалізуються масою розчину. Це полегшує розчинення твердої фази.

Повернемося до використання відходів содового виробництва для очищення газів від діоксиду сірки. Є пропозиції щодо використання цих цілей як освітленої дистилерної суспензії, так і її шламу. Так, [10] в якості абсорбенту автори застосовували освітлену дистилерну рідину. Використання освітленої дистильованої рідини навряд чи виправдане через низьку ємність по газах, що абсорбуються, і зазначеного авторами утворення відкладень, які забивали досвідчений насадковий абсорбер.

У викладеній заявці пропонується використовувати шлам дистилерної суспензії для обробки димових газів. Набір реагентів для приготування суспензії промивної з скидів виробництва кальцинованої соди [11] значно розширено. Зокрема, пропонується використовувати шлам, згущену суспензію або просто стоки станцій дистиляції аміаку, очищення розсолу, промивання газу вапняних печей, водоочищення, а також освітлені стоки з установки з обробки промислових стоків.

Недоліки абсорбційних методів очищення газів від сульфур(і) оксиду призвели до розробки процесів, заснованих на використанні твердих хемосорбентів, шляхом їх введення в пилоподібній формі в топки та (або) газоходи теплоенергетичних агрегатів. Як хемосорбенти можуть бути використані: вапняк, доломіт або вапно.

Для збільшення активності хемосорбентів, пригнічення процесу окислення SO_2 в SO_3 і вирішення деяких інших завдань поряд з поглиначем діоксиду сірки вводять ряд спеціальних добавок у вигляді дешевих неорганічних солей, оксихлориду міді, оксиду магнію та інших речовин.

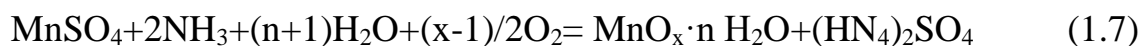
Поряд з перерахованими хемосорбентами як агенти для зв'язування сульфур (IV) оксиди можуть бути використані і деякі оксиди металів. З позицій забезпечення прийнятних швидкостей поглинання сульфур (IV) оксид та регенерації насичених хемосорбентів найперспективнішими серед них є оксиди Al, Bi, Ce, Co, Cr, Si, Fe, Hf, Mn, Ni, Sn, Th, Ti, V, U, Zr. Серед досліджених та випробуваних методів деяку практичну реалізацію отримав окисно-магнезитовий метод (метод фірми “Міцубісі”).

За цим методом гарячі димові газу (135°C) обробляють оксидом марганцю (порошок). В процесі контакту оксиду марганцю з діоксидом сірки та киснем відбувається реакція:



де $x = 1,6-1,7$.

Сульфат марганцю, що утворюється, після його виділення з газу обробляють у вигляді водної пульпи аміаком з метою регенерації оксиду марганцю:



Відповідно до рис. 1.2 оксид марганцю інжектуються в димові газу і взаємодіє з сульфур(IV) оксидом в адсорбері, що міститься в них. Газу, що виходять з адсорбера, звільняють від зважених домішок у циклоні та електрофільтрі, після чого через димову трубу при *115°C очищені газу надходять в атмосферу. Основну кількість хемосорбенту з циклону та електрофільтру знову направляють на контактування з димовими газу, а невелику його частину у вигляді водної пульпи з метою регенерації оксиду марганцю послідовно обробляють в амонійному скрубєрі та реакторі водним розчином аміаку та повітрям. Уловлену в процесі газоочищення сажу, що знаходиться в пульпі, що надходить з реактора, відокремлюють в сепараторі. Регенований оксид марганцю виділяють із розчину на фільтрі

і направляють у голову процесу. Звільнений від завислих речовин розчин сульфату амонію через кип'ятильник передають на вакуум-кристалізацію.

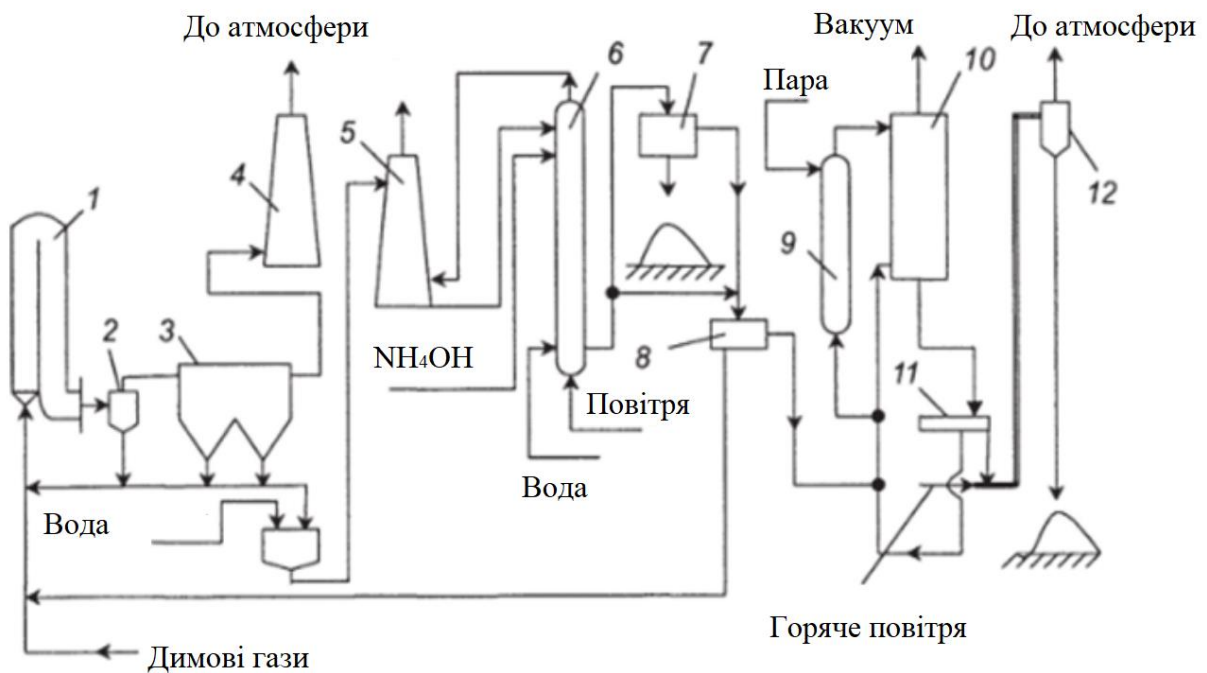


Рисунок 1.2 – Схема очищення газів від сульфур(II) оксиду на окисно-марганцевій установці

Кристали сульфату амонію, що утворюються, відокремлюють від маткового розчину на центрифугі і після висушування гарячим повітрям відокремлюють від останнього в циклоні. При вмісті діоксиду сірки в газі, що подається на очищення, 0,15% (про.) окисно-марганцевий метод відповідно до такої технології забезпечує його 90%-е вилучення.

Сухі процеси санітарного очищення газів від діоксиду сірки забезпечують, як випливає з викладеного, можливість реалізації обробки газів при підвищених температурах без зволоження потоків, що очищаються, що дозволяє знизити корозію апаратури, спрощує технологію газоочищення і скорочує капітальні витрати на неї. Поряд із цим вони зазвичай передбачають можливість циклічного використання поглинача та (або) утилізацію продуктів процесу очищення газів.

До сухих способів відносять каталітичне окислення діоксиду сірки і поглинання діоксиду сірки адсорбентами.

Серед сухих способів адсорбційного уловлювання діоксиду сірки найбільше вивчені та випробувані у виробничих умовах (стосовно газів процесів спалювання твердого та рідкого палива) вуглецеві поглиначі (в основному активні вугілля та напівкокси), що дозволяють проводити обробку газів при 110-150°.

Динамічна активність вуглецевих адсорбентів по діоксиду сірки при вмісті його в газах 0,5% (про) в інтервалі температур 50-100°C знаходиться в межах 3-43 г/кг. У присутності в газах, що очищаються, кисню і парів води величина адсорбції зростає, а поглинання вуглецевими адсорбентами діоксиду сірки супроводжується каталітичними процесами окислення, що призводять до утворення сірчаної кислоти, концентрація якої визначається умовами сорбції і вологовмістом оброблюваного газового потоку.

Вуглеадсорбційне вилучення діоксиду сірки з димових газів засноване на використанні як стаціонарного, так і шару вуглецевих адсорбентів, що рухається. Установки характеризуються ефективністю очищення 90-95%, високим гідравлічним опором (0,4-6,0 кПа) та здатністю очищати димові гази, що містять 20 г/м³ та більше золи. Окремі різновиди таких процесів поряд із діоксидом сірки дозволяють частково вилучати з димових газів оксиди азоту.

Для регенерації насичених поглиначів можуть бути використані термічний та екстракційний способи. При термічній регенерації необхідні нагрівання адсорбенту газовим або твердим теплоносієм до 400-450°C метою розкладання сірчаної кислоти ($\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\text{C} = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 0,5\text{CO}_2$) та евакуація продуктів десорбції певною кількістю віддувного агента, що забезпечує можливість отримання газів десорбції, концентрація діоксиду сірки в яких може досягати 40-50% (про). Такі гази можуть бути джерелом виробництва сірчаної кислоти, елементної сірки, рідкого діоксиду сірки.

Екстракційна регенерація зводиться до обробки насиченого поглинача підігрітою водою, що призводить до отримання розбавлених розчинів сірчаної кислоти (10-15%). Останні необхідно концентрувати упарюванням.

Розроблені способи уловлювання діоксиду сірки вуглецевими адсорбентами (“Reinluft” у ФРН, “Hitashi” в Японії, “Westvaco” у США) через дефіцитність та високу вартість адсорбентів можуть бути рекомендовані лише для обробки відносно невеликих обсягів відхідних газів у виробництвах сірчаної кислоти та на нафтопереробних підприємствах та у низці інших процесів.

Сорбційна здатність силікагелів по діоксиду сірки становить істотну величину навіть при високих температурах (150-200°C) і низьких концентраціях цільового компонента в газах [$<1\%$ (об.)], що пояснюють окисленням адсорбованого SO_2 в SO_3 киснем, що містяться в об. потоків. Регенерацію насиченого поглинача через його негорючість можна проводити нагрітим повітрям. Якщо в газах, що очищаються, містяться пари води, величина поглинання силікагелями сульфур(IV) оксиду різко зменшується.

Також в якості поглиначів сульфур(IV) оксиду з газів досліджено іонообмінні смоли – аніоніти. Їхня сорбційна здатність по SO_2 практично не залежить від концентрації останнього в газі і вмісту вологи оброблюваного потоку в широкому діапазоні цих параметрів, вона може досягати близько 20%. Оптимальні температури газоочищення перебувають у інтервалі 25-60°C. Використання іоно-обмінників передбачає ретельне очищення газів від твердих зважених домішок. Регенерація насичених діоксидом сірки аніонітів можлива і в розчині гідроксиду натрію.

Як ефективні агенти уловлювання діоксиду сірки з газів, що відходять, зарекомендували себе кислотостійкі цеоліти, у тому числі природні (в основному кліноптилоліт-і морденітсіржаючі породи).

Здатність цеолітів поглинати значні кількості діоксиду сірки при підвищених температурах та низьких концентраціях SO_2 у газах вигідно

відрізняє їх від інших промислових адсорбентів при використанні у процесах санітарного газоочищення. У той же час, присутня в газах, що обробляються, волога погіршує поглинання SO_2 цеолітами.

Поряд з цим цеоліти каталізують реакцію окислення SO_2 в SO_3 , що призводить до накопичення останнього в цеолітах і поступової їх дезактивації по відношенню до SO_2 . Утилізація відпрацьованих цеолітів залишається завданням, що потребує ефективного вирішення, що поряд зі значними енерговитратами на десорбцію насичених поглиначів та інших обставин стримує вирішення питань практичної реалізації процесів санітарного очищення газів від діоксиду сірки цеолітами.

Більшість сухих методів очищення газів від сульфур(IV) оксиду потребує значних витрат тепла на регенерацію. Їх реалізація пов'язана також із підвищеними капітальними витратами через необхідність виконання адсорбційної апаратури з дорогих спеціальних матеріалів, оскільки вона призначається для роботи в умовах корозійних середовищ при підвищених температурах. Це перешкоджає впровадженню адсорбційних процесів для очищення газів.

1.3 Фізико-хімічні основи процесу абсорбції сульфур(IV) оксиду водними розчинами

Процес сорбції оксиду сірки (IV) водними розчинами протікає у дві стадії: фізичне розчинення та хімічна взаємодія його з поглиначем.

Розчинення сульфур(IV) оксиду в воді.

Механізм розчинення сульфур(IV) оксиду в воді запропоновано в роботі [13], та описується рівняннями (1.8-1.10):

- взаємодія розчиненого сульфур(IV) оксиду з водою:



- диссоціація сернистої кислоти в воді:



Відповідно до роботи [13] дисоціацією HSO_3^- можна знехтувати. Тоді залежність між загальною концентрацією сульфур(IV) оксиду у розчині $C = [\text{SO}_3^-] + [\text{HSO}_3^-]$, та рівноважним тиском $P_{\text{SO}_2}^*$ визначається за рівнянням:

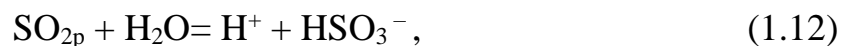
$$C = \frac{P_{\text{SO}_2}^*}{m_{\text{pC}}} + \sqrt{\frac{K}{m_{\text{pC}}} \cdot P_{\text{SO}_2}^*}, \quad (1.11)$$

де C – загальна концентрація сульфур(IV) оксиду у розчині, кмоль/м³;

$P_{\text{SO}_2}^*$ – рівноважний тиск оксиду сірки(IV) у повітрі, Па;

m_{pC} – константа фазової рівноваги, м³·Па/кмоль;

K – константа рівноваги реакції (1.12).



Реакція (1.12) є оборотною і константа рівноваги виражається рівнянням:

$$K = \frac{r_1}{r'_1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_{2\text{p}}]}, \quad (1.13)$$

де r_1 , r'_1 – константи швидкості прямої та зворотної реакції, с⁻¹.

Таким чином, на процес розчинення сульфур(IV) оксиду у воді негативно впливає підвищення температури середовища та зростання кислотності розчину. Для усунення рівноваги абсорбції сульфур(IV) оксиду

водою у бік поглинання необхідно підвищувати парціальний тиск сульфур(IV) оксид у газовій фазі, або хімічно зв'язувати поглинений сульфур(IV) оксид, або переводити в сульфур(VI) оксид, що має велику розчинність.

Швидкість процесу абсорбції оксиду сірки (IV) водою залежить від швидкостей окремих стадій процесу абсорбції і може проходити дифузійної (лімітує стадія фізична абсорбція), кінетичної (лімітує стадія хімічна реакція) або змішаної області. Дослідження процесу масопередачі в системі SO₂-H₂O показали, що швидкість процесу розчинення оксиду сірки(IV) у воді лімітується перебігом повільної стадії гідролізу (кінетична область процесу), що є оборотною реакцією першого порядку [13, 14].

Співвідношення швидкостей хемосорбції і фізичної абсорбції характеризується коефіцієнтом прискорення абсорбції, який для випадку розчинення оксиду сірки(IV) у воді визначається як відношення коефіцієнта масовіддачі, що здається, і коефіцієнта масовіддачі при фізичній абсорбції:

$$\chi_c = \beta_c / \beta_{ж}, \quad (1.14)$$

де χ_c – коефіцієнт прискорення абсорбції;

β_c – удаваний коефіцієнт масовіддачі, м/с;

$\beta_{ж}$ – коефіцієнт масовіддачі при фізичній абсорбції, м/с.

У практичних розрахунках визначення коефіцієнта прискорення абсорбції використовують пенетрационную модель Данквертса, тоді:

$$\chi_{SO_2} = \frac{\sqrt{1 + \alpha^2(1 + K) / K}}{K + \sqrt{1 + \alpha^2(1 + K) / K}}, \quad (1.15)$$

Параметр α визначається:

$$\alpha = \frac{1}{\beta_{ж}} \sqrt{D_{SO_2} \cdot r_1}, \quad (1.16)$$

де D_{SO_2} – коефіцієнт дифузії сульфур(IV) оксиду у воді.

Загальна швидкість процесу виражається рівнянням масовіддачі:

$$W_{SO_2} = \beta_C \cdot F(C_p - C), \quad (1.17)$$

де F – поверхність масоотдачі, m^2 ;

C_p – концентрація оксиду сірки(IV) у газовій фазі, $кмоль/м^3$.

З виразу (1.15) видно, що коефіцієнт масовіддачі, що здається, нижче коефіцієнта масовіддачі при фізичній абсорбції. Збільшення константи рівноваги реакції (1.12) призводить до зниження коефіцієнта прискорення процесу абсорбції, досягаючи нуля при $K=\infty$.

Таким чином, процес абсорбції оксиду сірки(IV) водою протікає в кінетичній ділянці, і його швидкість є функцією температури, вихідної концентрації реагентів, як у газовій фазі, так і в рідкій поверхні масопередачі. Для підвищення швидкості процесу необхідно підвищувати температуру до певного значення, при якому буде можлива ефективна фізична абсорбція оксиду сірки (IV) водою, збільшувати концентрацію вихідних реагентів, хімічно зв'язувати поглинений оксид сірки (IV) або окислювати його до оксиду сірки (VI). Окислення оксиду сірки (IV) дозволить не лише прискорити процес абсорбції, але й збільшити сорбційну ємність розчину.

Розчинність сульфур(IV) оксиду в розчинах сильних основ.

При поглинанні сульфур(IV) оксиду водним розчином сильної одновалентної основи утворюється середня та кисла сірчаноокислі солі. У розчині присутні іони металу Me^+ , а також іони H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} та OH^- . Вміст іонів металу C_{Me^+} вважатиметься рівним загальному вмісту основи $C_{осн.}$. Загальний вміст SO_2 у розчині:

$$C_{SO_2} = (C_{осн.} + C_{H^+} - C_{OH^-}) \frac{C_{H^+}^2 + K_1 C_{H^+} + K_1 K_2}{K_1 C_{H^+} + 2K_1 K_2} \quad (1.18)$$

та тиск SO_2 над розчином:

$$P_{SO_2} = K_S(C_{\text{осн.}} + C_{H^+} - C_{OH^-}) \frac{C_{H^+}^2}{K_1 C_{H^+} + 2K_1 K_2} \quad (1.19)$$

Якщо $C_{\text{осн}}$ значно більше ніж C_{H^+} (це буває зазвичай при поглинанні SO_2 розчинами сірчаноокислих солей лужних металів, коли $C_{\text{осн.}} > 1$, а $C_{H^+} < 10^{-3}$), тоді:

$$C_{SO_2(\text{зар})} = C_{\text{осн.}} \frac{C_{H^+} + K_2}{C_{H^+} + 2K_2} \quad (1.20)$$

$$P_{SO_2} = \frac{K_S K_2 (2C_{SO_2(\text{зар})} - C_{\text{осн.}})^2}{K_1 (C_{\text{осн.}} - C_{SO_2(\text{зар})})} \quad (1.21)$$

Якщо позначити $\frac{K_S \cdot K_2}{K_1}$ через M :

$$P_{SO_2} = M \frac{(2C_{SO_2(\text{зар})} - C_{\text{осн.}})^2}{(C_{\text{осн.}} - C_{SO_2(\text{зар})})} \quad (1.22)$$

Якщо в розчині, окрім основи, присутня ще сіль сильної кислоти, то рівняння (1.22) прийме наступний вигляд:

$$P_{SO_2} = M \frac{(2C_{SO_2(\text{зар})} - C_{\text{осн.}} + C_{A^-})^2}{(C_{\text{осн.}} - C_{SO_2(\text{зар})} - C_{A^-})} \quad (1.23)$$

Рівняння (1.22) та (1.23) для значень рН від 5 до 7 можна використовувати також для дисоційованих основ, константа дисоціація яких не менше ніж 10^{-5} , наприклад для NH_4OH .

Рівняння (1.22) дозволяє обрахувати рівноважний тиск SO_2 над розчинами в найбільш поширених поглиначах – сірчаноокислих солях натрію

та амонію. Це рівняння можливо також використовувати і для інших сильних основ (при $\frac{C_{SO_2}}{C_{осн}} < 0,95$).

Розчинність сульфур(IV) оксиду в розчинах солей.

При поглинанні SO_2 водними розчинами солей слабких кислот загальний вміст сульфур(IV) оксиду в розчинах, що отримують розраховують за наступною формулою:

$$C_{SO_2 \text{ (зар.)}} = \left(C_{P+} - \frac{K_a - C_{осн}}{C_{H+} + K_a} - C_{OH-} \right) \frac{C_{H+}^2 + K_1 C_{H+} + K_1 K_2}{K_1 C_{H+} + 2K_1 K_2} \quad (1.24)$$

де K_a – константа дисоціації слабкої кислоти;

$C_{осн}$ – загальний вміст солі сильної основи та слабкої кислоти у розчині.

Тоді тиск сульфур(IV) оксиду над отриманим розчином:

$$P_{SO_2} = K_s \left(C_{H+} + C_{осн.} - \frac{K_a C_{осн.}}{C_{H+} + K_a} - C_{OH-} \right) \frac{C_{H+}^2}{K_1 C_{H+} + 2K_1 K_2} \quad (1.25)$$

При поглинанні двоокису сірки водними розчинами солей слабких основ або основних солей загальний вміст сульфур(IV) оксиду в розчинах, що одержують знаходять за наступним виразом:

$$C_{SO_2 \text{ (зар.)}} = \left(C_{H+} + \frac{K_b C_{H+} C_{осн}}{K_{H_2O} + K_b C_{H+}} - C_{OH-} \right) \frac{C_{H+}^2 + K_1 C_{H+} + K_1 K_2}{K_1 C_{H+} + 2K_1 K_2} \quad (1.26)$$

де K_b – константа дисоціації основи;

$C_{осн}$ - загальний вміст основи.

Тиск сульфур(IV) оксиду над одержаним розчином:

$$P_{SO_2} = K_s \left(C_{H+} + \frac{K_b C_{H+} C_{осн.}}{K_{H_2O} + K_b C_{H+}} - C_{OH-} \right) \frac{C_{H+}^2}{K_1 C_{H+} + 2K_1 K_2} \quad (1.27)$$

Значення P_{SO_2} для розчинів солей слабких кислот та для розчинів слабких основ при однакових значеннях $C_{осн.}$ є рівними, якщо має місце рівність:

$$K_a K_b = K_{H_2O}$$

Розчинність сульфур(IV) оксиду в гетерогенних системах.

Якщо в процесі поглинання сульфур(IV) оксиду виникає нова фаза або, навпаки, зникає яка-небудь фаза, то при цьому залежність між тиском сульфур(IV) оксидом та її розчином змінюється.

Якщо при поглинанні сульфур(IV) оксиду розчином солі слабкої кислоти, то кислота, що утворюється буде утворювати нову фазу:

$$C_{SO_2 (зар)} = \left(C_{H^+} + C_{осн.} - \frac{K_a C_{HA}}{C_{H^+}} - C_{OH^-} \right) \frac{C_{H^+}^2 + K_1 C_{H^+} + K_1 K_2}{K_1 C_{H^+} + 2K_1 K_2} \quad (1.28)$$

де C_{HA} – вміст непродисоційованої кислоти в розчині.

Тоді тиск сульфур(IV) оксиду над розчином буде знаходитися за формулою:

$$P_{SO_2} = K_s \left(C_{H^+} + C_{осн.} - \frac{K_a C_{HA}}{C_{H^+}} - C_{OH^-} \right) \frac{C_{H^+}^2}{K_1 C_{H^+} + 2K_1 K_2} \quad (1.29)$$

Якщо при поглинанні SO_2 основою (розчином або зависю) утворюються малорозчинні сірчаноокислі солі, тоді загальний вміст сульфур(IV) оксиду в рідкій фазі складе:

$$C_{SO_2 (зар)} = \frac{K_p}{C_{Me^+}} \left(\frac{C_{H^+}^2}{K_1 K_2} + \frac{C_{H^+}}{K_2} + 1 \right) \quad (1.30)$$

де K_p – добуток розчинності відповідної сірчаноокислої солі;

C_{Me^+} – вміст іонів метала.

Вміст іонів метала можливо розрахувати за наступним рівнянням:

$$C_{Me^{+}} = \frac{K_{H_2O} \cdot C_{H^{+}}^2}{4C_{H^{+}}} + \sqrt{\left(\frac{K_{H_2O} - C_{H^{+}}^2}{4C_{H^{+}}}\right)^2 + K_p \left(\frac{C_{H^{+}}}{2K_2} + 1\right)} \quad (1.31)$$

Для значень $K_p > 10^{-7}$ рівняння значно спрощується:

$$C_{Me^{+}} = \sqrt{\left(\frac{C_{H^{+}}}{2K_2} + 1\right)K_p}$$

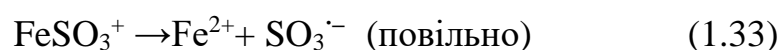
В результаті проведеного теоретичного дослідження, було встановлено, що на сьогодні не розроблено економічно доцільного метода знишкодження низькоконцентрованого сульфур (IV) оксиду.

Теоретичні дослідження показали, що найбільш ефективним є процес абсорбції шляхом одночасного рідкофазного окислення сульфур(IV) оксиду киснем повітря в присутності сполук перехідних металів.

В роботах [10-15] вивчали процес окиснення оксидів сірки (IV) у водних розчинах солей перехідних металів. Встановлено, що наступні метали (в діапазоні рН = 3,5...6,0) за спадною каталітичною активністю можна віднести до наступних рядів: Fe(III)-Mn(II)-Cr(III)-V(V). На швидкість окиснення оксидів сірки (IV) у розчинах солей заліза (II) і (III) сильно впливає рН розчину, і цей процес припиняється при рН = 1,6...2,8 [14, 15]. Дослідження [14] показало наявність несприятливого впливу підвищеної температури газу на процес рідкофазного окислення сульфур (IV) оксиду киснем повітря в присутності іонів марганцю (II).

У роботі [15] показано, що окислення оксиду сірки(IV) у водних розчинах протікає ефективно у присутності сполук заліза, які є своєрідними каталізаторами. Механізм каталітичної дії сполук заліза на процес окислення оксиду сірки(IV) у водних розчинах та кінетичні характеристики цього процесу в даний час досліджуються переважно у процесах

поглинання та окислення оксиду сірки(IV) водними об'єктами в природних умовах. Найбільшого поширення набув радикально-ланцюговий механізм каталітичної дії іонів заліза на процес окислення розчиненого оксиду сірки (IV) киснем [52,61]. Спочатку відбувається повільне формування сульфіту заліза та розкладання на сульфітний радикал (рівняння 1.32, 1.33).



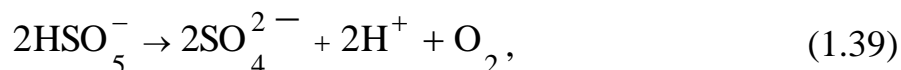
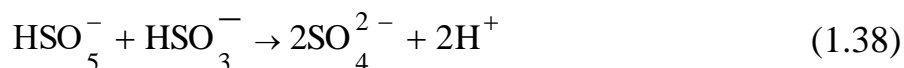
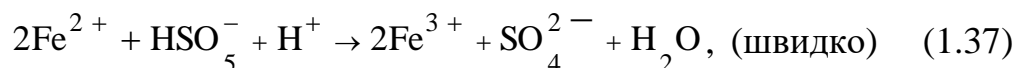
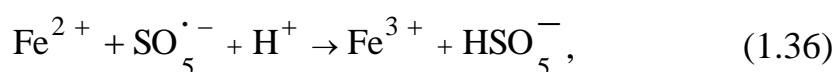
Радикал швидко реагує з киснем з утворенням пероксомоносульфату радикалу:



Розмноження реакції



Радикал $\text{SO}_5^{\cdot-}$ та відповідають за окислення ферум(II) та сульфур (IV) оксиду (1.36-1.39):



Запропонований механізм мало пояснює прискорення процесу абсорбції сірки(IV) оксиду розчинами сполук заліза, т.к. для утворення сульфітного радикалу необхідна додаткова стадія утворення сульфіт-іонів, яка є лімітуючим стадією процесу абсорбції сірки (IV) оксиду водою.

Також запропоновано нерадикальний механізм каталітичного окислення оксиду сірки(IV), за участю заліза(III) як каталізатор, що включає утворення пероксиду водню та окислення ним сульфід-іонів у сульфати. Утворення пероксиду водню одночасно прискорює окислення іонів заліза (II) [16].

Такий механізм запропонований реакції окислення іонів заліза(II) у присутності гідроксидів заліза(II, III). В обох випадках процес утворення активних окислювачів (радикалу кисню, пероксиду водню) протікає на поверхні гідроксидів заліза (II, III). Запропоновані механізми пояснюють зростання швидкості окислення іонів заліза(II) та оксиду сірки(IV), але не збільшення абсорбційної ємності розчину.

Таким чином, процеси, що протікають у системі $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{SO}_2-\text{SO}_3-\text{Fe(II)-Fe(III)}$ недостатньо вивчені, єдиного підходу до їх опису не існує, запропоновані механізми каталітичної дії сполук заліза на процес окислення оксиду сірки(IV) належать, переважно, до процесів поглинання та окислення оксиду сірки (IV) водними об'єктами в природних умовах і недостатньо пояснюють прискорення процесу сорбції.

1.4 Висновки та постановка завдань дослідження

Підсумовуючи під розділом можна зробити такі висновки:

1. Основну загрозу для навколишнього середовища становлять газові викиди хімічної промисловості, газові викиди теплових електростанцій, аспіраційні гази металургійної промисловості, що містять 0,1-6 % сульфур(IV) оксиду, які економічно недоцільно переробляти в готовий продукт (сірчану кислоту, сірку).

2. Перспективним методом очищення газових викидів з низьким вмістом сульфур(IV) оксиду є хемосорбційний метод із рідкофазним окисненням сульфур(IV) оксиду у присутності сполук заліза(II, III) та марганцю.

3. Для успішного використання хемосорбційного методу з рідкофазним окисненням сульфур(IV) оксиду у присутності ферум(II, III) сполук необхідно досліджувати процеси, що протікають у системі $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{SO}_2-\text{SO}_3-\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}-\text{Mn}$ та $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{SO}_2-\text{SO}_3$

Зважаючи на наведену вище інформацію, у кваліфікаційній роботі необхідно вирішити наступні завдання:

- теоретично та експериментально досліджувати процес поглинання сульфур(IV) оксиду розчинами ферум(II, III) сполук та мангану;
- встановити вплив технологічних параметрів на ступінь уловлювання сульфур(IV) оксиду та швидкість процесу;
- провести порівняльну економічну оцінку та визначити економічну доцільність технології знешкодження сульфур(IV) оксиду промислових газових викидів розчинами, що містять іони марганцю та феруму.

2 ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ ТА МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні речовини та матеріали

Для експериментального розв'язання задач, що було поставлено у першому розділі використовувались наступні речовини: хлорид кобальту 6-водний $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; сульфат натрію Na_2SO_3 ; хлорид натрію NaCl ; соляна кислота HCl ; сульфат калію K_2SO_4 ; пероксид водню H_2O_2 ; ортофосфорна кислота H_3PO_4 ; хлорид барію BaCl_2 ; сірчана кислота H_2SO_4 ; хлорид заліза (III) 6-водний $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; перманганат калію KMnO_4 ; сульфат марганцю $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 7-водний $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; вода дистильована; спирт етиловий ректифікований технічний; цинк Zn ; сульфат заліза (II); трилон Б; хлорид цинку $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; хлорид алюмінію 6-водний $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; аміак водний; азотна кислота HNO_3 ; сульфосаліцилова кислота 2-водна, сульфат марганцю MnSO_4 .

2.2 Методи аналізу вихідних сполук та продуктів реакцій

Для визначення концентрації сульфур(IV) оксиду в газі до та після абсорбера використовували метод, що ґрунтується на окисненні його перекисом водню до сірчаної кислоти. Далі сірчана кислота, яка утворилася буде взаємодіяти з хлоридом барію з утворенням осаду BaSO_4 [17].

Обробка проби: 5 см^3 отриманого поглинального розчину вносять в колориметричну пробірку і додають туди 1 см^3 розчину, що містить хлорид барію. Отриманий розчин інтенсивно перемішують та залишають на 10 хвилин. Далі за допомогою фотоколориметра КФК-3-01 відбувається визначення оптичної щільності розчину (кювета з товщиною шару 10 мм, довжина хвилі 410 нм). Для визначення оптичної щільності і перерахунок її

на концентрацію сульфур (IV) оксиду в об'ємі який аналізується, попередньо будемо калібрувальний графік.

Визначення об'ємної концентрації сульфур(IV) оксида в газі проводимо за наступною залежністю:

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

де C – кількість оксиду сірки(IV), знайдена за калібрувальним графіком, г;

V_1 – загальний об'єм проби, см³;

V – об'єм проби, що взято на аналіз, см³;

V_{20} – об'єм повітря, що взято на аналіз та приведено до стандартних умов, м³.

Згідно методики, яка наведена КНД 211.1.4.040-95 визначали концентрацію загального заліза, а також концентрацію феруму (II, III) іонів в поглинальному розчині. Для їх визначення використовували КФК-3-01 при довжині хвилі 410-440 нм (загальне залізо) та 490-520 нм (для заліза (III)) [18].

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

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

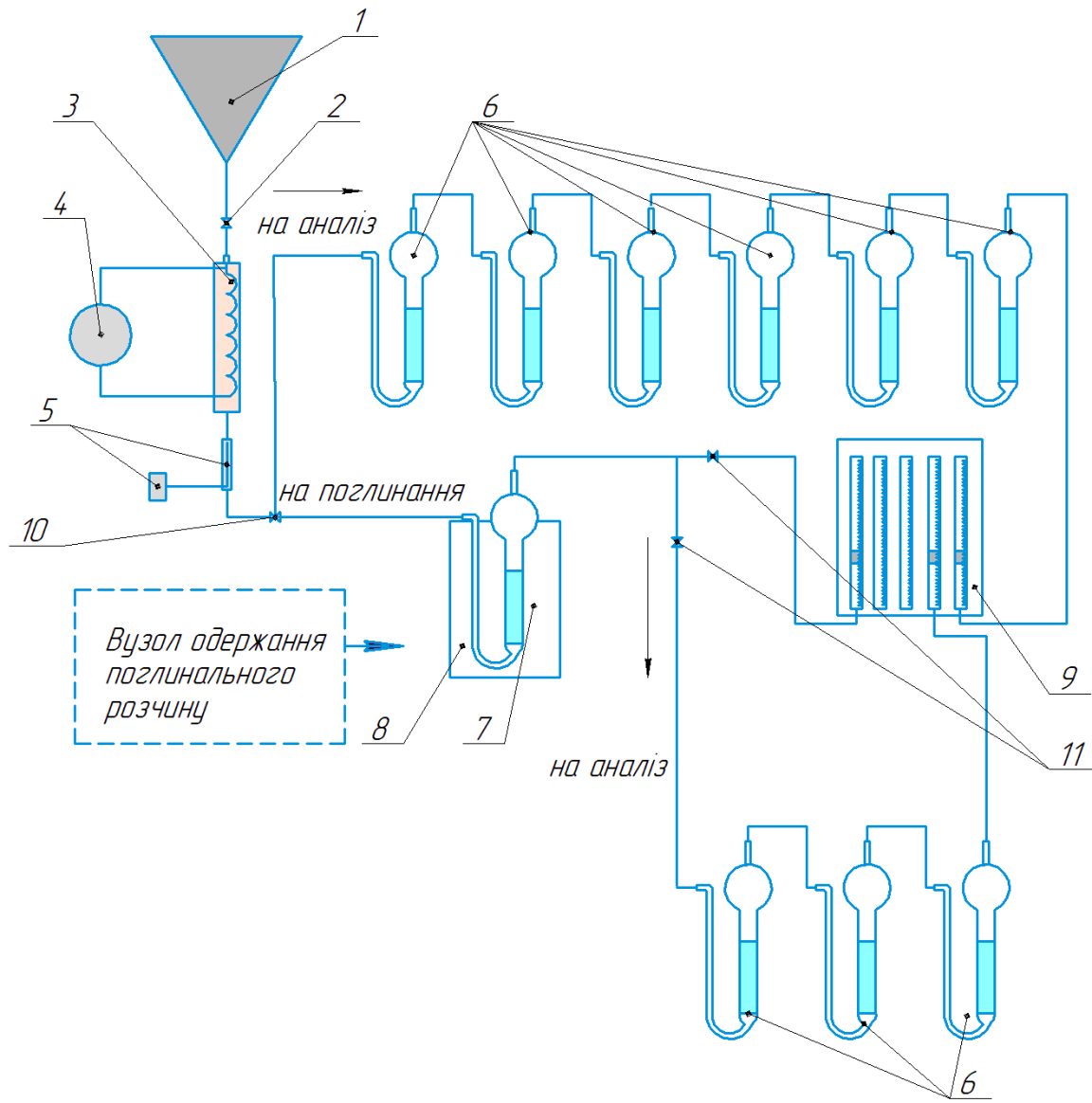
$$C = C_{гр} \cdot 100 / V, \quad (2.2)$$

де $C_{гр}$ – концентрація заліза за градуювальним графіком, г/м³;

V – об'єм проби, см³.

2.3 Методика проведення експерименту та опис експериментальної установки

Поглинання сульфур(IV) оксиду з газової суміші розчинами, що містять іони заліза та марганцю, проводилися на лабораторній установці з пінним абсорбер-барботером (рис.2.1).

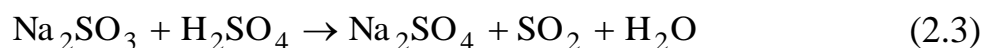


1– ємність із сульфур(IV) оксидом; 2,10,11 – кран, що регулює; 3 – жароміцна трубка; 4 – трансформатор; 5 – термометр; 6,7 – абсорбер-барботер; 8 – термостат; 9 – аспіратор для відбору проб

Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки

Нагрівання газової суміші проводять у жароміцній 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.

Оксид сірки(IV) отримують згідно з методикою викладеної в роботі [18] шляхом розкладання сульфіту натрію концентрованою сірчаною кислотою:



Поглиналий розчин, що містить сполуки феруму(II, III), одержують як електрохімічним шляхом, так і з відповідних сульфатів (хлоридів) заліза. Для отримання поглинального розчину електрохімічним шляхом розчини хлориду натрію обробляють бездіафрагменном електролізері з залізними електродам. Вибір типу електролізера обумовлений його надійністю, простотою експлуатації та низькими енерговитратами.

Умови отримання поглинальних розчинів:

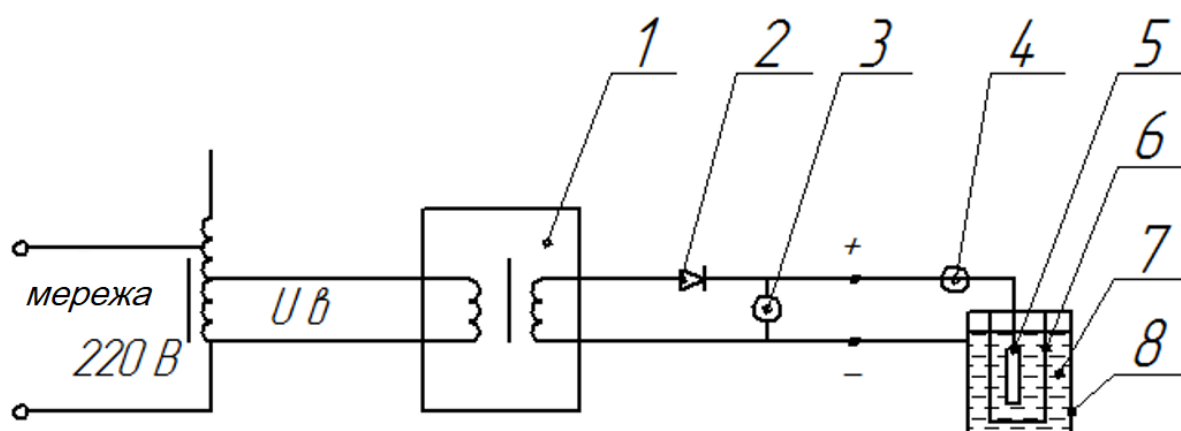
- концентрація хлориду натрію 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 г/дм³;
- напруга 40 В;
- сила струму 0,5 А;
- рН = 7-14.

Електрична схема вузла отримання поглинального розчину представлена на рис. 2.2.

Вузол отримання поглинального розчину складається з джерела напруги 1, діода 2, вольтметра 3, амперметра 4, трансформатора зниження напруги 5 бездіафрагменного електролізера 8.

Вихідний розчин хлориду натрію та залізовмісні матеріали (відходи металообробки) поміщають у бездіафрагмовий електролізер 8. Корпус електролізера підключають до одного з полюсів джерела постійної напруги. Другий електрод 5 поміщають електроізолюваний кошик 6. За допомогою

амперметра 4 і вольтметра 3 вимірюють зміни сили струму і напруги. Напругу регулюють за допомогою трансформатора зниження напруги 1.



1 – трансформатор зниження напруги; 2 – діод; 3 – вольтметр; 4 – амперметр; 5 – електрод; 6 - ізолюваний кошик; 7 – розчин; 8-корпус електролізера

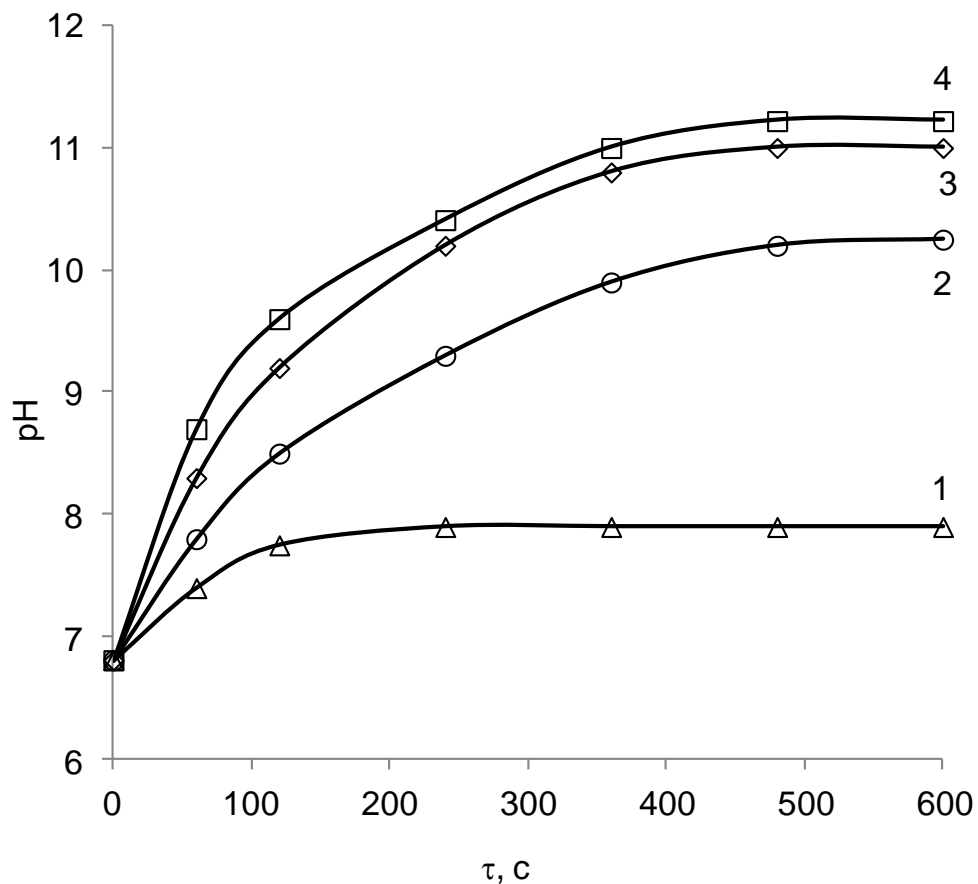
Рисунок 2.2 – Електрична схема вузла отримання поглинального розчину

Для визначення режиму обробки розчинів натрію хлориду в електролізері було досліджено вплив початкової концентрації хлориду натрію і часу обробки розчинів на характеристики готового електрохімічно обробленого розчину (поглинального розчину) (рис. 2.3, 2.4).

Збільшення тривалості електролізу призводить до зростання рН розчинів до певного значення для відповідної концентрації натрію хлориду в розчині (рис. 2.3).

Найменше значення рН=7,85 спостерігається в розчині хлориду натрію $C(\text{NaCl})=0,05 \text{ г/дм}^3$ і досягається через 240 після початку електролізу. Для інших концентрацій максимальне значення рН розчинів досягається через 480 після початку електролізу і становить 10,2; 11 та 11,2 для розчинів з концентрацією хлориду натрію 0,1; 0,2 та 0,5 г/дм^3 , відповідно.

Залежно концентрації заліза, що міститься в поглинальному розчині від часу обробки поглинача представлені на рис.2.5. Підвищення концентрації натрію хлориду в розчині при електролізі від 0,05 г/дм³ до 0,1 г/дм³ призводить до зростання концентрації заліза в кінцевому поглинальному розчині більш ніж у 4 рази. Подальше підвищення концентрації натрію хлориду у вихідному розчині до 0,5 г/дм³ призводить до незначного збільшення концентрації заліза в поглинальному розчині (3,0-4,0%) в порівнянні з розчином хлориду натрію з концентрацією 0,1 г/дм³.

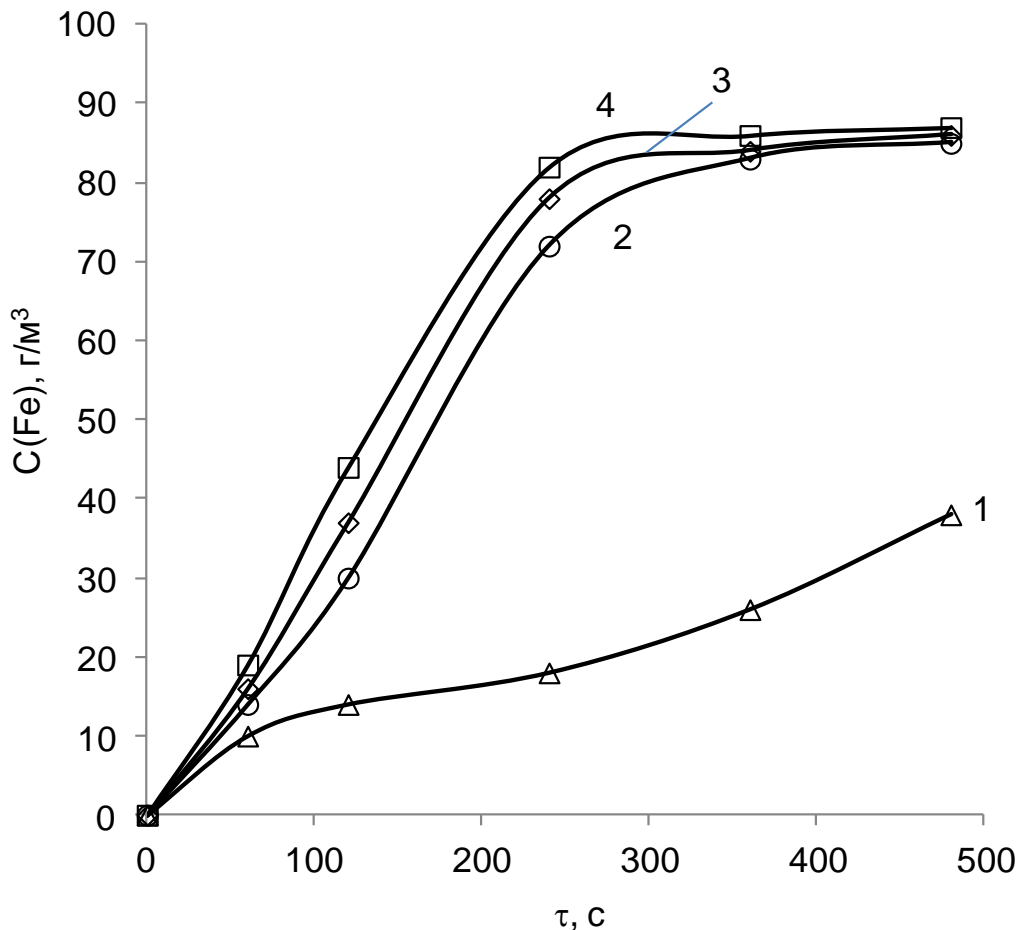


С(NaCl), г/дм³: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5

Рисунок 2.3 – Залежність рН розчину від часу його обробки: $t=20^{\circ}\text{C}$; $I=0,5\text{ A}$; $U=40\text{ B}$

Криві залежності концентрації заліза в поглинальному розчині від часу для розчинів натрію хлориду з концентрацією 0,2 і 0,5 г/дм³ через 240 с після початку електролізу мають різкий перегин (рис. 2.4, криві 2-4), що

пов'язано з пасивацією залізних електродів після досягнення кислотності розчинів більш як $\text{pH}=9,6$ [17,18]. У розчині натрію хлориду низької концентрації ($C(\text{NaCl})=0,05 \text{ г/дм}^3$) значення pH не перевищує 7,9, тому пасивація залізних електродів не відбувається і протягом усього проміжку часу спостерігається збільшення концентрації заліза в поглинальному розчині.



$C(\text{NaCl}), \text{ г/дм}^3$: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5

Рисунок 2.4 – Вплив часу обробки на вміст феруму в поглинальному розчині: $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $I = 0,5 \text{ A}$; $U = 40 \text{ B}$

Таким чином, для отримання поглинального розчину доцільно використовувати розчини натрію хлориду з концентрацією $0,05\text{-}0,1 \text{ г/дм}^3$, при цьому час електролізу не повинен перевищувати 360 с.

2.4 Математична обробка експериментальних даних

Достовірність вимірювань перевіряли за методикою, описаною в [61].

При вирішенні даної задачі використовується обчислювальний метод χ^2 - критерій Пірсона (найменші квадрати).

Відповідно до закону нормального розподілу різниця між емпіричним і теоретичним розподілами характеризується величиною.

$$k^2 = \sum_{i=1} \frac{(h_i - nP_i)^2}{nP_i}, \quad (2.4)$$

де i – кількість інтервалів групування;

h_i – абсолютна емпірична частота;

n – загальна кількість значень, що спостерігаються;

P_i – ймовірність влучення значень у i -й інтервал;

nP_i – кількість вимірювань, що потрапили в i -й інтервал.

Для розрахунку кількості значень, що потрапляють в i -й інтервал, визначають середнє арифметичне і середньоквадратичне відхилення S_x вибірок.

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j \quad (2.5)$$

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (x_j - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.6)$$

Величини a_i і a_{i+1} необхідно обраховувати для кожного i -го інтервалу групування:

$$a_i = \frac{X_i - \bar{X}}{S_x}, \quad (2.7)$$

$$a_{i+1} = \frac{X_{i+1} - \bar{X}}{S_x}, \quad (2.8)$$

де X_i – нижня межа i -го інтервалу;

X_{i+1} – верхня межа i -го інтервалу.

За таблицею [61] обираємо величину коефіцієнта $\Phi(a_i)$, $\Phi(a_{i+1})$. Отже імовірності P_i для кожного інтервалу групування [61] можна знайти за наступним виразом:

$$P_i = \frac{1}{2}(\Phi(a_{i+1}) - \Phi(a_i)) \quad (2.9)$$

Для кожного інтервалу визначається теоретична частота P_i . Знайдіть значення k_2 за допомогою рівняння (2.4).

Математична обробка показала, що з упевненістю 0,95 можна говорити про достовірність визначення концентрації сульфур(IV) оксиду, рН, концентрація іонів феруму та мангану.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОГЛИНАННЯ СУЛЬФУР(ІV) ОКСИДУ

Підвищення температури газоповітряної суміші в досліджуваному діапазоні супроводжується збільшенням кількості оксидів сірки (IV), поглинутих у всіх розчинах. Збільшення поглинальної здатності розчину з підвищенням температури свідчить про протікання хімічної реакції в реакційному об'ємі [9,10]. Поглинальна здатність розчинів, що містять іони феруму (II)/(III), значно зростає при температурі суміші понад 65 °C ($Fe_{заг} = 18$ мг/л) (рис. 3.1, а).

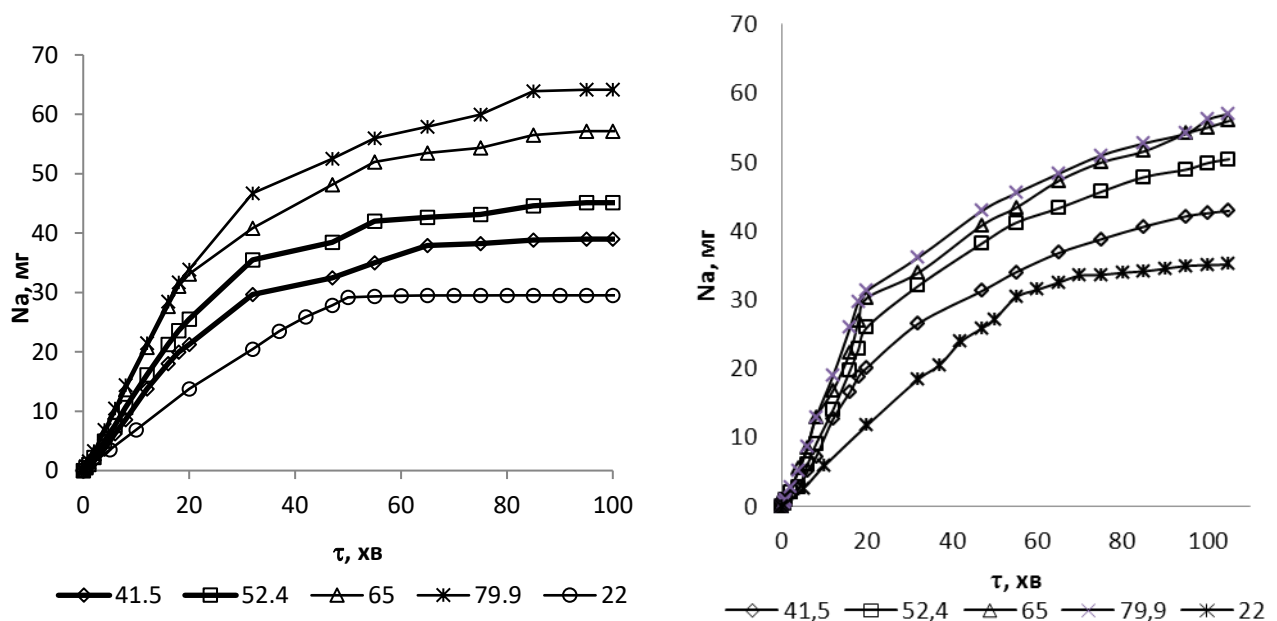


Рисунок 3.1 – Кінетичні криві процесу поглинання оксиду сірки (IV) різними поглиначами за різної температури, $C_{SO_2} = 1,80$ г/м³ : а) у розчині солей заліза (III), $C_{Fe-заг} = 18$ г/м³; б) у розчині солей Mn (II), $C_{Mn(II)} = 18$ г/м³

Підвищення температури газоповітряної суміші в досліджуваному діапазоні супроводжується збільшенням кількості оксидів сульфур (IV), поглинених у всіх розчинах. Збільшення поглинальної здатності розчину з підвищенням температури свідчить про протікання хімічної реакції в реакційному об'ємі [9,10]. Поглинальна здатність розчинів, що містять іони заліза (II)/(III), значно зростає при температурі суміші понад 65 °С ($C_{\text{Fe-заг}} = 18$ мг/л) (рис. 3.1, а). Для розчинів, що містять іони Mn (II) ($C_{\text{Mn(II)}} = 18$ мг/л), суттєвого збільшення поглинальної здатності розчину не спостерігається при температурах змішування вище 52 °С (рис. 3.1, б).

Додавання до розчину іонів заліза(III) та іонів Mn ($C_{\text{Fe-заг}} = 12,0$ г/м³ і $C_{\text{Mn(II)}} = 6,0$ г/м³) значно підвищує поглинальну здатність розчину. зареєстровано і температура перевищувала 52°С (рис. 3.2).

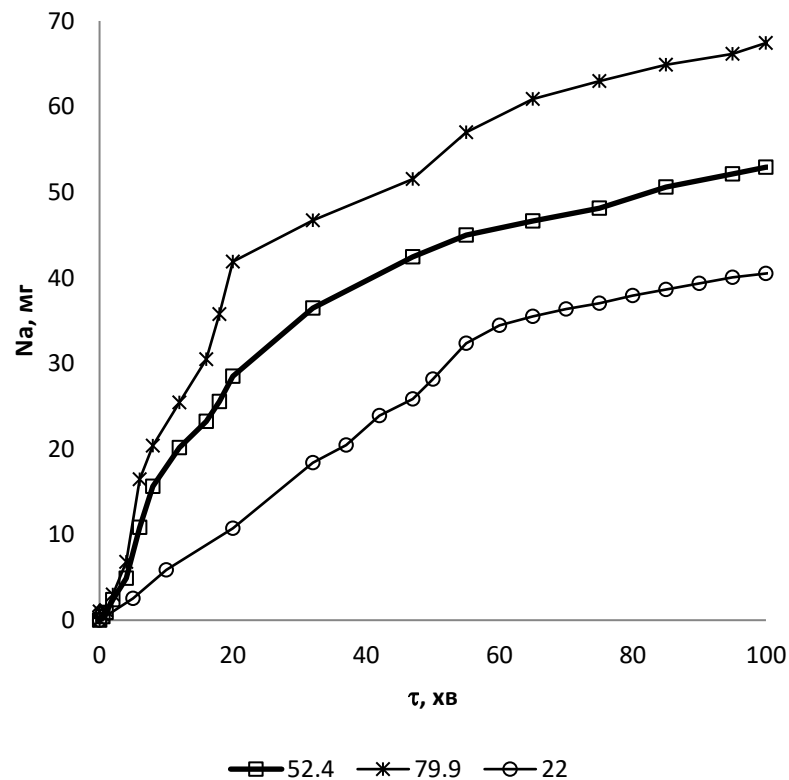
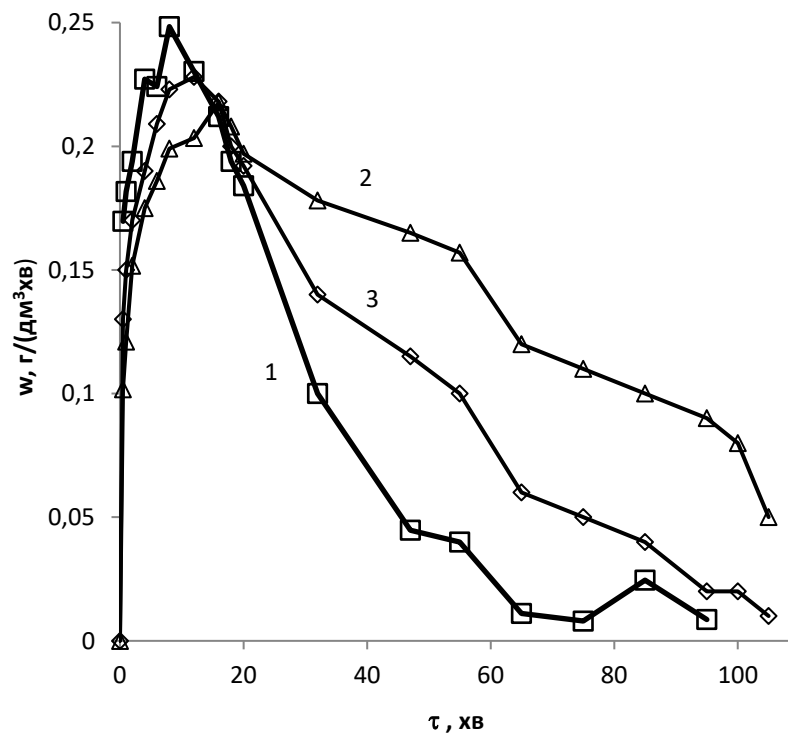


Рисунок 3.2 – Кінетичні криві процесу поглинання оксиду сірки (IV) за різної температури у діапазоні 22...80 °С : розчин солей заліза (III) і солей

$$Mn(II) \quad C_{\text{Fe-заг}} = 12,0 \text{ г/м}^3 \text{ і } C_{\text{Mn(II)}} = 6,0 \text{ г/м}^3; \quad C_{\text{SO}_2} = 1,80 \text{ г/м}^3$$

Цей факт свідчить про те, що швидкість каталітичного окиснення оксидів сульфуру перевищує швидкість зменшення швидкості фізичного розчинення оксидів сульфуру та кисню в поглиначі.

Крива залежності швидкості реакції від часу поглинання (рис. 3.3) показує більш рівномірне зниження швидкості окиснення сульфур (IV) оксиду порівняно з одночасною присутністю іонів заліза (III) і марганцю (II), що свідчить про те, що це розчин солей заліза (рис. 3.3).



1 – $C_{Fe-заг} = 18,0 \text{ г/м}^3$; 2 – $C_{Mn(II)} = 18,0 \text{ г/м}^3$; 3 – $C_{Fe-заг} = 12,0 \text{ г/м}^3$ і $C_{Mn(II)} = 6,0 \text{ г/м}^3$

Рисунок 3.3 – Залежність швидкості поглинання оксиду сірки (IV) EXP від тривалості поглинання за різної початкової концентрації оксиду сірки (IV) у повітрі, г/м^3 : $C_{(Fe)} = 18,0 \text{ г/м}^3$; $t = 52,4 \text{ }^\circ\text{C}$

Таке поступове зниження швидкості окиснення оксидів сірки (IV) збільшує поглинальну здатність розчинів Fe-Mn порівняно з розчинами, що містять лише іони заліза (III) і (II) або марганцю (рис. 3.2). Швидше за все, такий процес окислення оксидів сірки (IV) розчинами Fe-Mn підвищує частоту використання поглиначів. У той же час збільшення кількості

сульфур(IV)оксиду, що поглинається в розчин, утворює більш концентрований розчин сульфатної кислоти, полегшуючи його подальше використання.

Досліджено сумісний вплив іонів феруму(II, III) і мангану(II) у розчині на процес рідиннофазного окиснення сульфур(IV)оксиду.

Встановлено, що розчини Fe-Mn мають вищу сорбційну здатність порівняно з розчинами іонів заліза (III), (II) і меншу чутливість до температури порівняно з розчинами, що містять іони марганцю (II). Використання таких розчинів є перспективним і необхідні подальші дослідження для визначення основних термодинамічних і кінетичних властивостей процесу.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Характеристика потенційно небезпечних та шкідливих виробничих факторів

Дослідження, які проводяться в кваліфікаційній роботі, проводилися в хімічній лабораторії (л 109). Приміщення, яке займає лабораторія, має площу 32,5 квадратних метра і висоту 3,40 метра. У приміщенні працюють три лаборанти, тому фактичні значення площі та обсяг у приміщенні на одного працівника засновані на стандарті. Лабораторія обладнана витяжною шафою, аспіратором для відбору проб повітря, електричним рН-метром, електричними вагами та трансформатором. Реагенти зберігаються у витяжних шафах та на складах і використовуються в лабораторії за необхідності. При проведенні досліджень у хімічній лабораторії можлива дія наступних потенційно-небезпечних та шкідливих виробничих факторів: аерозольний та розчинний вплив кислот та лугів (HCl, H₂SO₄, NaOH), вплив електричного струму; можливі механічні ушкодження (падіння, удари тощо).

Опіки внаслідок випадкового контакту з гарячими печами при сушінні проб, взятих для аналізу (температура 105-110°C). Можлива пожежа (сухий контакт із нагрітими поверхнями шафи та горючими речовинами-спиртом). Можлива алергія на хімічні реагенти (N-диметил-n-фенілендіамін дигідрохлорид, гідроксид натрію та ін); ацетон, гідроксид натрію, сірчана безводна кислота. Отруєння при не навмисному вдиханні парів хромової кислоти.

Оцінку факторів виробничо-трудового процесу хіміка-лаборанта представлено в таблиці 4.1.

При постійній роботі з лугами на пальцях можуть з'явитися виразки, потім рубці, пітливість, вузликосий дерматит. При дії гарячих лужних розчинів роговий шар шкіри на руках набухає, розм'якшується, а потім поступово лущиться. Виникає стан шкіри, що називається «рука прачки». На

цьому бруді легко розвивається екзема, особливо в складках суглобів пальців. Нігті стають тьмяними, ламкими, відокремлюються від нігтьового ложа.

Соляна кислота в концентраціях, які використовуються під час проведення експериментальних досліджень дуже токсична, тому необхідно обмежувати оборот таких насичених кислот. Особливу небезпеку при роботі з концентрованими розчинами HCl є туман (аерозоль), що утворюється при контакті з повітрям, оскільки він може пошкодити очі та органи дихання. Хронічний вплив парів соляної кислоти призводить до розвитку неінфекційних запальних захворювань дихальних шляхів, руйнування зубів, виразки слизової оболонки носоглотки, шлунково-кишкових розладів. Концентрована кислота спричиняє хімічні опіки при попаданні на шкіру. Смертельна доза прийому внутрішньо становить 15-20 мл концентрованої кислоти. Сірчана кислота підвищує небезпечну дію соляної кислоти на організм хіміка-лаборанта. Її токсична дія проявляється не тільки при безпосередньому контакті зі шкірою, але і при вдиханні парів сірчистого газу при їх виділенні. В результаті дії сірчаної кислоти у робітника страждають: дихальна система; шкіряний покрив; слизові оболонки. Під впливом парів сірчаної кислоти може розвинути алергія, астма.

Отруєння організму може посилюватися миш'яком, який часто міститься у сірчаній кислоті у вигляді домішок. Якщо сірчана кислота потрапить на слизові оболонки або шкіру, вона викликає сильні опіки, які важко заживити. При великих масштабах опіків постраждалі можуть захворіти на бактеріальні опіки та навіть загинути, якщо вчасно не буде надано кваліфіковану медичну допомогу. До симптомів хронічного отруєння відносяться: головний біль; виразкові ураження слизової оболонки носа та рота; подряпини та порізи перетворюються на тривалі виразки, які не гояться; виразкові захворювання; втрата ваги; токсична жовтяниця.

Ацетон отруйна рідина. Інакше кажучи, вплив певної кількості на організм людини призведе до її смерті. У більшості випадків робітники не можуть зробити ковток-другий через різкий запах речовини, тому вони

отруюються не самим ацетоном, а отруюються його парами. Це відбувається тому, що людина відчуває сп'яніння, схоже на наркотик, так що достатньо кількох вдихів пари речовини, тому він намагається припинити роботу з цією речовиною або намагається вжити заходи щоб подати свіже повітря у приміщення лабораторії.

Вплив гідроксиду натрію є надзвичайно небезпечним. Контакт із шкірою викликає опіки. Систематична дія може призвести до утворення виразок та екзем, хімічних опіків. Попадання гідроксиду натрію на слизові оболонки очей спричиняє серйозні ерозії та потребує негайної медичної допомоги. Ця дуже небезпечна речовина потрапляє в організм переважно інгаляційним шляхом і дратує слизові оболонки носа.

Хімічні реагенти, які також застосовуються для експериментальних досліджень (розділ 2), наприклад, такі як йодид калію, нешкідливі для робітників, але можуть призвести до серйозних порушень, визвати нежить і набряк Квінке (тобто алергічну реакцію).

Таблиця 4.1 – Оцінка факторів виробничого та трудового процесу лаборанта хімічної лабораторії

п/п	Фактори виробничого середовища та трудового процесу	Нормативне значення, ГДК, ГДР	Фактичне значення	III клас: шкідливі та небезпечні умови, характер праці			Час дії фактора, %
				I ступінь	II ступінь	III ступінь	
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ : 2-й клас небезпеки Соляна кислота	5	0,4				5
	3-4-й класи небезпеки Сірчистий ангідрид	10		-	-	-	30
	Ацетон	200	80	-	-	-	
	Сірчана кислота	1	0,5	-	-	-	
3	Шум, дБА	65	50	-			75
4	Мікроклімат в приміщенні: - температура повітря, °С	21 – 25	22				100
	- швидкість руху повітря, м/с	<0,2	0,1				100
	- відносна вологість повітря, %	<75	50				100
	- інфрачервоне випромінювання, Вт/м ²	100	80				75
5	Важкість і напруженість праці	категорія важкості праці - легка, категорія 1а; напруженості праці – мало напружена					

Отже при аналізі шкідливих та небезпечних факторів для хіміка-лаборанта встановлено, що умови праці в лабораторії характеризуються наявністю шкідливих виробничих факторів, але з концентрацією або з рівнями, що не перевищують нормативи. Таким чином, умови праці у хіміка-лаборанта під час проведення експериментальних досліджень є допустимими.

4.2 Заходи з поліпшення умов праці. Виробнича санітарія

Використовуючи скляний посуд слід тримати їх обережно. Хімічний посуд виготовлений із тонкого шару скла, тому не слід його стискайти сильно пальцями. При митті посуду скляною паличкою необхідно бути обережними, щоб непроколоти дно або стінки ємності. Щоб цього не сталося, до кінця скляної палички необхідно приєднати гумову трубку. Слід бути обережними при поводженні з кислотами, особливо при розливі їх з великих ємностей. Великий бутель із кислотою зберігається у стояку кошика. Під час розведення кислоти необхідно додати кислоту у воду.

Усі лабораторні реагенти повинні зберігатися в маркованих ємностях із зазначенням їх складу та концентрації. Забороняється зберігання неназваних (немаркованих) реагентів.

При хімічних опіках, викликаних кислотами та лугами, біля робочого місця встановлюється раковина (з доступом до свіжої проточної води), а також фонтан для промивання ураженої ділянки водою та промивання очей. Час очищення: 15 хвилин, потім нейтралізувати місце опіку лужним або кислотним розчином.

Поряд з раковиною слід поставити глиняну ємність об'ємом 10-15 літрів для зливу використаних розчинів, відпрацьованих реагентів та інших непотрібних рідин.

Стіни, стелі та поверхневі конструкції в лабораторних приміщеннях, де працюють з токсичними та агресивними речовинами, повинні бути

облицьовані матеріалами, що перешкоджають сорбції парів та речовин та забезпечують їх легке очищення, дегазацію та очищення.

Покриття для підлоги повинні відповідати санітарним та експлуатаційним вимогам даного виробництва, бути стійкими до дії хімічних речовин і не вбирати їх.

Робоча поверхня столу повинна бути виконана з негорючих матеріалів, водостійких, кислото- та лугостійких, вогнестійких, що не руйнуються при обробці дезінфікуючими засобами, матеріалами. Стандартна ширина робочої поверхні 76 сантиметрів.

Для подачі на робоче місце свіжого, чистого повітря необхідно в лабораторії облаштовувати припливно-витяжну місцеву вентиляцію. Інтенсивність повітрообміну залежить від класу небезпеки шкідливої речовини та коливається в межах від 4-6 1/год до 15 1/год для високотоксичних речовин (4-й клас небезпеки).

У лабораторії встановлено витяжну шафу з верхнім всмоктуванням для роботи з небезпечними та летючими речовинами (рис. 4.1). Для освітлення витяжної шафи використовується вибухозахищена та пиленепроникна лампа, вимикач, якої розташований зовні шафи.

Витяжна шафа обладнана комунікаціями для подачі води. Для зливу влаштовано раковину. Газові та водопровідні крани розташовані таким чином, щоб унеможливити випадкове відкриття крана. Для автоматичного регулювання температури, вологості та швидкості вітру в лабораторії до оптимальних значень в холодну пору року використовують централізоване опалення та засоби індивідуального обігріву. Типові, оптимальні значення параметрів мікроклімату наведено у таблиці.4.2.



Рисунок 4.1 – Витяжна шафа

Природне світло в лабораторії надходить через віконні отвори і є настільки слабе, що на роботі доводиться використовувати і штучне освітлення. Штучне освітлення створюється шляхом включення джерела електричного світла та регулювання інтенсивності та напрямку світлового потоку. Відповідно до ДБН В.2.5-28-2006 норматив освітленості робочої поверхні для систем загального освітлення має бути 300 лк.

Таблиця 4.2 – Оптимальні і припустимі норми температури, відносної вологості і швидкості руху повітря в робочій зоні

Період року	Категорія робіт	Температура, °C			Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
		Оптимальна	Допустима					
			верхня	нижня	оптимальна	допустима	оптимальна	допустима
Холодний	Легка 1а	22-24	25	21	40-60	75	0,1	не більше 0,1
Теплий	Легка 1а	23-25	28	22	40-60	55 (при 28°C)	0,1	0,1-0,2

Для надання первинної домедичної допомоги у лабораторії знаходиться аптечка, з необхідними медичними препаратамию

4.3 Електробезпека

Згідно з ПБЕ, приміщення лабораторії (л109) може бути пов'язане з особливою небезпекою ураження електричним струмом (наявність хімічно-активних речовин). На робочих місцях хіміка-лаборанта все металеве обладнання: сушильні шафи, електронні ваги та витяжні шафи.

Лабораторні електричні мережі мають бути трипровідними із обов'язковим заземленням. Напруга 220 В при частоті 50Гц. Електроустаткування та прилади з напругою вище 42 В, а також все, що може бути під напругою, має бути добре заземлено та мати вільний доступ. Гумовий килимок необхідно застосовувати на підлозі перед кожним приладом. Нагрівач встановлюється на підставку з ізоляційного матеріалу. Поруч із кожним приладом повинна знаходитися інструкція з експлуатації з коротким описом пристрою. Перед роботою з приладом робітник повинен попередньо ознайомитися з його інструкцією для безпечного використання. Перед використанням будь-якого електроприладу його попередньо ретельно перевіряють щодо його цілості та робочої спроможності. У разі виявлення порушень ізоляції електроприводу, несправностей приладів, розеток, заземлення, захисних пристроїв, тощо необхідно сповістити відповідний персонал та не приступати до роботи. У разі відключення електроенергії,

пошкодження заземлення або ізоляції ліній електропередач, виникнення іскор та загорянь між проводами або у приладах вони негайно відключаються від електромережі.

Персонал має бути попереджений про небезпеку наступних явищ: вологі поверхні поблизу електрообладнання, довгі незакріплені електричні шнури, погана ізоляція кабелю або його обрив, перевантаження електричних ланцюгів під час використання трійника, пристрої, що утворюють іскри з легкозаймистими рідинами або парами, наявність несправного обладнання.

Для запобігання виникнення електротравм забороняється робітникам наступні дії:

- порушення правил експлуатації та використання несправного електроустаткування;
- торкатися корпусу або оголених проводів електроустаткування руками або металевими предметами;
- зберігати одяг та горючі предмети поруч із приладами або наближуватися з ними до електроприладів;
- переміщення увімкненого пристрою та кидати його без нагляду.
- гасити спалах електроустаткування водяним або хімічно-пінним вогнегасниками;
- працювати поблизу відкритих струмопровідних частин електроприладів;
- робота у вологих приміщеннях з електроприладами напругою вище 42 Вольти.

4.4 Пожежна безпека. Техногенна безпека

Будинки, в яких розташовані хімічні лабораторії, відносяться до будівель категорії Д, із вибухо-та пожежонебезпечності. Це пов'язано з тим, що в лабораторіях є легкозаймисті матеріали (документи, меблі) та легкозаймисті

предмети (різне лабораторне обладнання), які можуть добре горіти. Будівля, де розміщена лабораторія з несучими та огороджувальними конструкціями з бетону, захищена гіпсовим листами і, отже, вогнестійкість такої будівлі відносять до III.

До причин пожеж у лабораторіях належать:

- несправність електропроводки, розеток та вимикачів. Це може призвести до короткого замикання та пробую ізоляції;
- використання пошкоджених (несправних) електроприладів;
- використання в середині приміщень електронних нагрівальних приладів з відкритими нагрівальними елементами;
- пожежа, спричинена ударом блискавки в будинку;
- будівельні пожежі через зовнішні дії;
- необережне поводження з вогнем та недотримання заходів пожежної безпеки.

Для гасіння пожеж у лабораторії застосовують вуглекислотні вогнегасники ВР-2.

Необхідними заходами щодо запобігання пожежам є своєчасний ремонт електроприладів, якісне усунення несправностей, невикористання несправних електроприладів, забезпечення ознайомлення працівників з правилами пожежної безпеки та застосування первинних протипожежних заходів.

З метою запобігання пожежам забороняється:

- куріння у виробничих приміщеннях;
- зберігати папір, вату, марлю, спирт та інші горючі речовини і матеріали всередині та зовні шаф, над радіаторами центрального опалення, поруч із пальниками, лініями електропередач та обладнанням;
- зберігання легкозаймистих, вибухонебезпечних, горючих речовин без дотримання техніки безпеки;
- нагрівати горючі матеріали відкритим полум'ям, електричними плитами тощо;

-залишати увімкнені електроприлади, електричні лампи та газові пальники у вогні без нагляду;

В приміщенні лабораторії необхідно розмістити схему евакуації х даного приміщення. Евакуація здійснюється заздалегідь спланованими маршрутами.

4.5 Висновки по розділу

У цьому розділі ми опрацювали можливі небезпечні ситуації під час роботи з небезпечними хімічними речовинами під час експериментальних досліджень.

Після аналізу можливого впливу хімічних реагентів на організм людини було розроблено систему заходів щодо поліпшення умов праці для забезпечення безпеки під час проведення лабораторних досліджень.

Створено безпечні та комфортні умови праці. Це обов'язково дотримуватися під час роботи з переліченими речовинами. При необхідності вживалися заходи для забезпечення оптимальної температури, вологості, швидкості руху повітря та достатнього освітлення лабораторії.

Перед проведенням лабораторних дослідів проводилися обов'язкові інструктажі з охорони праці для запобігання та попередження небезпечних ситуацій під час виконання робіт.

5 ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ТЕХНОЛОГІЇ ЗНЕШКОДЖЕННЯ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ

Аналіз вартісних показників промислового процесу очищення газу оксиду сірки(IV) заснований на літературних даних [1-10] та лабораторних дослідженнях та представлений у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Техніко-економічна оцінка основних методів очищення газів від сульфур (IV) оксиду

Назва методу	Реагент	Од вим.	Ціна за од., грн	Витрата реагента на 1 т вловленого сульфур(IV) оксиду, т/т	Ціна на 1 т вловленого сульфур (IV) оксиду, грн/т
1	2	3	4	5	6
Вапневий метод	Вапневе молоко (в перерахунок на суху речовину)	т	1400	0,6	840
Вапняковий метод	Крейда	т	1200	3,5	4200
Аміачний метод	Аміачна вода, 25%	т	5000	0,56	2800
Мокро-сухий метод очистки	Вапно (активність 80%)	т	2700	1,8	4860
Розчин сполук феруму (II, III) та мангану	Розчин сполук феруму (II, III)	м ³	160	2,09	334,4

Тому вартість одержання розчинів сполук заліза(II,III) та марганцю(II) мінімальна, а вартість основних абсорбентів робить цей спосіб нейтралізації сірки(IV) ще актуальнішим. Не потрібно постачати реагенти, що є перспективним.

Отримані значення витрат на очищення викидів оксиду сірки(IV) слід порівняти з оподатковуваними витратами на викиди забруднюючих речовин в атмосферу стаціонарних джерел:

$$P_{вс} = \sum_{i=1}^n (M_i \cdot H_{pi}), \quad (5.1)$$

де M_i – фактична кількість викиду i -тої забруднюючої речовини в тонах (т);

H_{pi} – проіндексована ставка податку в поточному році за тону i -тої забруднюючої речовини, грн.

Наприкладі існуючої та пропонованої системи газоочищення від однієї агломашини та на прикладі аглогазу, ПАТ «Запоріжсталь», нижче наведено результати розрахунку податку на викиди в атмосферу.

Ставки тарифів на викиди в атмосферу відстаціонарних джерел становлять 1968,65грн/т за оксид сірки (IV) та 74,17грн/т на пил.

Масовий викид сульфур(IV) оксиду від 1 агломашини після існуючої системи очищення газів, що відходять:

$$M^i SO_2 = 0,56 \cdot 353000 \cdot 365 \cdot 24 / 100000 = 1731,68 \text{ т/рік}$$

Масовий викид сульфур(IV) оксиду від 1 агломашини після реалізації запропонованої системи очищення газів, що відходять:

$$M^{np} SO_2 = 0,056 \cdot 353000 \cdot 365 \cdot 24 / 1000000 = 173,17 \text{ т/рік.}$$

Маса вловленого пилу для обох варіантів (попереднє знепилення пилогазового потоку в рукавному фільтрі).

$$M^i_{п} = M^{np}_{п} = 0,140 \cdot 358000 \cdot 365 \cdot 24 / 1000000 = 439,05 \text{ т/рік}$$

Сума податку, що стягується за викиди в атмосферне повітря забруднюючих речовин від однієї агломерційної машини, дорівнює:

$$\Pi_{\text{вс}}^i = 1731,68 \cdot 1968,65 + 74,17 \cdot 439,05 = 3441636,17 \text{ грн./рік}$$

$$\Pi_{\text{вс}}^{\text{пр}} = 173,17 \cdot 1968,65 + 74,17 \cdot 439,05 = 373475,46 \text{ грн./рік}$$

Скорочення суми податку за рахунок зміни технології очищення газів:

$$\Delta = \Pi_{\text{вс}}^i - \Pi_{\text{вс}}^{\text{пр}} = 3441636,17 - 373475,46 = 3068160,71 \text{ грн./год}$$

За приблизними розрахунками одноразові капітальні вкладення за пропонованою схемою обладнання та технологій становитимуть 33,825 млн грн (з урахуванням річної вартості реагентів).

З урахуванням лише капітальних вкладень на модернізацію існуючих газоочиснокрічний економічний ефект від застосування запропонованої технології визначається за такою формулою:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\Sigma} - E_n \cdot K_{\text{доп}}, \quad (5.2)$$

де \mathcal{E}_{Σ} – економія за рахунок зменшення розміру податку на викиди до атмосфери забруднюючих речовин стаціонарними джерелами забруднення, грн/рік;

E_n – нормативний коефіцієнт ефективності капітальних вкладень, 0,18 грн/(рік·грн);

$K_{\text{доп}}$ – одноразові витрати на модернізацію існуючої газоочисної системи, 3382500 грн.

Отже річний економічний ефект при реалізації даної системи газоочищення буде становити:

$$\mathcal{E} = 9375000 - 0,18 \cdot 3382500 = 6886500 \text{ грн.}$$

Таким чином, визначаємо термін окупності капітальних вкладень в модернізацію системи газоочищення:

$$T_{\text{ок}} = \Delta K / \mathcal{E} = 3382500 / 6886500 = 2,1 \text{ роки.}$$

Отже, тоді розраховуємо коефіцієнт ефективності капітальних вкладень (розрахунковий):

$$\mathcal{E}_p = 1 / T_{ок} = \frac{1}{2,1} = 0,48 \text{ грн}/(\text{рік} \cdot \text{грн}).$$

За даними еколого-економічної оцінки впровадження технології абсорбції оксидів сірки(IV) із промислових газових викидів розчинами сполук заліза(II, III) та марганцю(II) модернізація існуючих систем. Економічно-доцільна окупність терміну для такого рішення становить 2,1року.

ВИСНОВКИ

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень, що проведені в кваліфікаційній роботі, були зроблені наступні висновки:

1. Теоретично встановлено, що найбільш ефективним є процес абсорбції шляхом одночасного рідиннофазного окислення сульфур(IV) оксиду киснем повітря в присутності сполук перехідних металів.
2. Запропоновано нерадикальний механізм каталітичного окислення оксиду сірки(IV), за участю заліза(III) як каталізатор, що включає утворення пероксиду водню та окислення ним сульфід-іонів у сульфати.
3. Експериментально встановлено, що для отримання поглинального розчину доцільно використовувати розчини натрію хлориду з концентрацією 0,05-0,1г/дм³, при цьому час електролізу не повинен перевищувати 360 с.
4. Досліджено спільне впливання іонів заліза (II), іонів заліза (III) і іонів марганцю (II) у розчині на процес рідкофазного окислення оксиду сірки (IV). Встановлено, що *Fe-Mn* розчини мають вищу сорбційну ємкість порівняно з розчинами іонів заліза (III), (II) та меншою чутливістю до температури порівняно з розчинами, що містять іони марганцю (II).
5. Опрацьовані можливі небезпечні ситуації при роботі з небезпечними хімічними речовинами під час експериментального дослідження.
6. Запропоновано заходи, щодо створення безпечних та комфортних умов праці, що є обов'язковим при роботі з хімічно-агресивними речовинами.
7. Здійснена техніко-економічна оцінка основних методів очищення газів від сульфур (IV) оксиду. Термін окупності запропонованого методу знешкодження сульфур(IV) оксиду становить 2,1 роки.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

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. Савченко К.О., **Сіденко І.В.**, Манідіна Є.А. Вплив воєнних дій на стан довкілля України. Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції за участю молодих науковців «Актуальні питання сталого науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України». Запорізький національний університет. Запоріжжя : ЗНУ, 2022. 414-415 с
4. **Сіденко І.В.**, Манідіна Є.А. Технологія знешкодження сульфур(IV) оксиду розчином, що містить іони феруму. «Екологія. Довкілля. Енергозбереження». 2022» : Збірник матеріалів III Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Довкілля. Енергозбереження» (1-2 грудня 2022 року, Полтава). Полтава : НУПП, 2022. 177-179 с.
5. К вопросу очистки высокотемпературных газов печей термообработки металлических изделий / А.В. Буорокова, Ю.А. Рахманов. *Научный журнал НИУИТМО. Серия «Экономика и экологический менеджмент»*. 2014. № 1. С.16-20.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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).
 10. 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.
 11. 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.
 12. 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.
 13. 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.
 14. 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.
 15. 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.

16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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, І.В. Ілюхин, В.Н. Пармон. - № 2008133467/04; заявл. 14.08.2008; опубл. 20.11.2009, бюл. № 3.
22. 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. "ХИМПРЕАКТОР - II". - Харьков.- 1992. - С. 595-599.
23. 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.

24. Пат. 46249А Україна, МПК⁶ В01D53/34. 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.
25. Пат. 1758931 Россия, МПК⁷ В01D53/34,53/32, С01В17/60. Способ очистки влажного газа, содержащего диоксид серы / 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.
26. Пат. 1823241 Россия, МПК⁶ В03С3/00. Способ очистки газа / 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.
27. Рамм, В.М. Абсорбция газов : монографія. Москва : Химия, 1966. 768 с.
28. Пат. 2389 Україна, МПК⁶ В01D 53/50 (2006.01), В01D 53/14 (2006.01), С01В 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.
29. Пат. 88845 Україна, МПК⁶ В01D 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 - № а200809396; заявл. 17.07.2008; опубл. 10.04.2009, бюл. № 7/2009.
30. Пат. 2212928 Россия, МПК⁶ В01D 53/50, В01D 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.
31. Пат. 2137707 Россия, МПК⁷ С01В17/60, В01D53/14, В01D53/50. 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.

32. Очистка SO_2 – содержащих выбросов меламина-формальдегидными смолами / И.Н. Постикова, И.В. Павлова, О.В. Егорова. *Научное обозрение. Химические науки*. 2014. №1. С. 29-30.
33. 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.
34. Кожевников, И.В. Катализ кислотами и основаниями. Новгород: Изд-во НГУ, 1991. 195 с.
35. 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. Князєв, В.І. Супрунчук - № 2000127311; заявл. 19.12.2000; опубл. 15.08.2001, бюл. №7
36. Пат. 43026А Україна, МПК⁷ B01D 53/34 (2006.01), B01D 53/32 (2006.01), B01D 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.
37. Пат. 4926 Україна, МПК⁷ B01D 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.
38. Базаянц, Г.В. Ресурсосберегающие технологии и установки газоочистки и утилизации отходов угольных ТЭС : автореферат на стиск. Д-ра тех.. наук: 05.14.14. Новочеркасск : 2003. 31 с.
39. Базаянц, Г.В. Десульфуризация газов электрохимически активированной водой (катализом). *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2003. №3. С.103-107.
40. 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.

41. 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.
42. 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.
43. Справочник серноокислотчика / под ред. проф. К.М. Малинина. -2-е изд., перераб. и доп. Москва : Изд. «Химия», 1971. 744 с.
44. Намиот, А.Ю. Растворимость газов в воде : справочное пособие. Москва : Недра, 1991. 169 с.
45. Настанова з контролю забруднення атмосфери : РД 52.04.186-89. – [Чинний від 01.07.91].- М. : Держкомгидромет СРСР, 1991.-1360 с. - Керівний нормативний документ.
46. 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.
47. Рапопорт, Ф.М., Ильинская, А.А. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская. – М. : Госхимиздат, 1963. – 368 с.
48. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии : учебник для вузов / Ю.Я Лукомский, Ю.Д. Гамбург. Долгопрудный : Издательский Дом «Интеллект», 2008. 424 с.
49. 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.
50. Манідіна Є.А., Смотраев 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.
51. Исследование термодинамических и кинетических характеристик процесса поглощения диоксида серы растворами солей железа/ Р.В. Смотраев, 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.
52. Исследование термодинамики процесса поглощения диоксида серы электрохимически обработанным водным раствором солей железа / Е.А. Манідіна, Р.В. Смотраев, 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.
53. Манидина, Е.А. Исследование процесса абсорбции диоксида серы растворами солей железа (II)/ Е.А. Манидина, Р.В. Смотраев. *VII Міжнародна наукова-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених. Хімія та сучасна технологія*, 27-29 квітня 2015 р. Дніпропетровськ, 2015. Т. I. С.86-87.
54. 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.
55. 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.
56. 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.
57. Исследование влияния концентрации ионов железа (II, III) на сорбционную ёмкость поглотительного раствора по отношению к диоксиду серы/ Р.В.

- Смотраев, 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.: Пройдак Ю.С.(голов. ред.), Бобилев В.П. та ін Дніпропетровськ, 2013. С. 13-15.*
58. 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.*
59. 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.*
60. Манидина Е.А. Исследование процесса абсорбции диоксида серы из отходящих промышленных газов растворами солей железа / Е.А. Манидина, Р.В. Смотряев. *40-я Международная научно-техническая конференция молодёжи ОАО «Запорожсталь», 5-6 грудня 2013 р., м. Запоріжжя. Запорожье, 2013. С. 102-103.*
61. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии: Обработка экспериментальных данных. Санкт-Петербург: НОТ, 2015. 614 с.

ДОДАТОК А

УДК 628.512

*Манідіна Є. А., к. т. н., доцент, Сіденко І. В., магістрантка
Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю. М. Потебні Запорізького
національного університету, м. Запоріжжя, Україна*

ТЕХНОЛОГІЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ СУЛЬФУР(IV) ОКСИДУ РОЗЧИНОМ, ЩО МІСТИТЬ ІОНИ ФЕРУМУ

Одною зі стратегічних цілей національної екологічної політики є поліпшення екологічної ситуації та підвищення рівня екологічної безпеки шляхом зменшення обсягу викидів загальнопоширених забруднюючих речовин стаціонарними джерелами. Це дозволить поліпшити стан навколишнього природного середовища до рівня, безпечного для життєдіяльності населення, з урахуванням європейських стандартів якості навколишнього природного середовища.

До забруднюючих речовин, що переважно викидаються в атмосферне повітря, належать оксид азоту, оксид вуглецю, діоксид та інші сполуки сірки, пил [1].

Оксид сірки (IV) може впливати на дихальну систему і функції легень і викликати подразнення очей. Запалення дихальних шляхів призводить до появи кашлю, секреції слизу, загострення астми і розвитку хронічного бронхіту, а також робить людей більш уразливими перед інфекціями дихальних шляхів. У дні з підвищеними рівнями концентрації SO_2 зростає число випадків госпіталізації з хворобами серця і смертність. При з'єднанні SO_2 з водою утворюється сірчана кислота, яка є основним компонентом кислотних дощів, що приводять до зникнення лісів, руйнування металевих і будівельних конструкцій, зниження врожайності сільськогосподарських культур.

Існуючі технології очистки газів від сірки (IV) оксиду не є інвестиційно привабливими [2]. Тому знешкодження сірки (IV) оксиду промислових газових викидів за допомогою каталітичної дії розчинів заліза (II, III) сполук, розробка технологічної схеми процесу отримання пігменту є актуальними як з технологічної точки зору, так і з еколого-економічної.

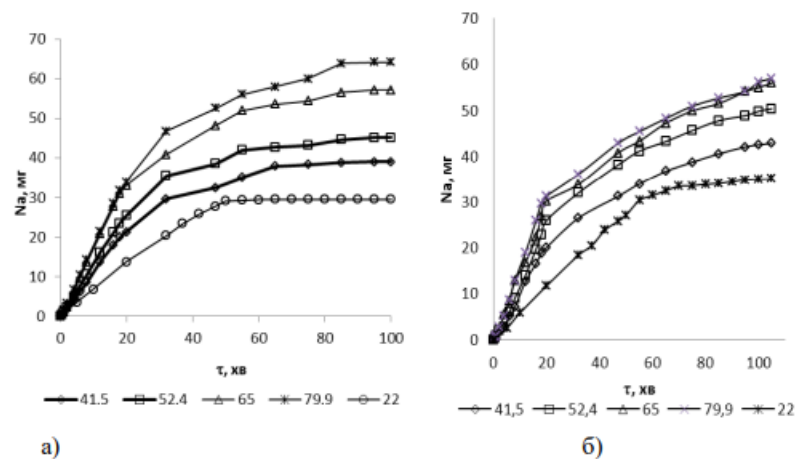
У роботі для досліджень процесу поглинання використовували: газову суміш, що містить $0,2-4 \text{ г/м}^3$ сульфур(IV) оксиду; водні розчини сполук феруму(II,III) з концентрацією по залізу $10-84 \text{ г/м}^3$ ($\text{pH}=3,1-7,85$), що були отримані електролітичною обробкою розчинів хлориду натрію або розчиненням відповідних сполук феруму. Процес поглинання сульфур(IV) оксиду розчинами сполук феруму(II,III) проводили на лабораторному устаткуванні, що містить пінний абсорбер-барботер.

Оксид сірки (IV) одержували розкладанням сульфіту натрію концентрованою сірчаною кислотою. Його початкова концентрація у повітрі складає $1,80-1,88 \text{ г/м}^3$. Поглинання оксиду сірки (IV) виконували в

аспіраторі з пористою перегородкою за барботажу газоповітряної суміші, витрата якої складає 1,0 л/хв., а температура газоповітряної суміші – 22...80 °С.

Концентрацію іонів заліза у розчині визначали фотоколориметричним методом із сульфосаліциловою кислотою, а концентрацію оксиду сірки (IV) у газовій суміші і розчинах визначали турбодиметрическим методом з гліколевим реагентом. Для аналізу використовували електрофотоколориметр КФК-03.

Для визначення спільного впливу іонів заліза і марганцю на процес поглинання одержували залежності концентрації оксиду сірки (IV), що абсорбували, у поглиначі від тривалості поглинання для різних початкових концентрацій іонів металу у розчині за різним рівнем температури (на рис. 1) наведено приклади залежностей для температури 22...80 °С за концентрації оксиду сірки (IV) у газі 1,88 г/м³ [3-5].



а)

б)

Рисунок 1 – Кінетичні криві процесу поглинання оксиду сірки (IV) різними поглиначами за різній температурі, $C_{SO_2} = 1,80 \text{ г/м}^3$: а) у розчині солей заліза (II), $C_{Fe-газ} = 18 \text{ г/м}^3$; б) у розчині солей Mn (II), $C_{Mn(II)} = 18 \text{ г/м}^3$

Підвищення температури газоповітряної суміші в досліджуваному діапазоні супроводжується збільшенням кількості поглиненого оксиду сірки (IV) для всіх розчинів. Збільшення поглинальної місткості розчину з підвищенням температури вказує на протікання хімічних реакцій у реакційному об'ємі. За температури суміші більше ніж 65 °С має місце істотніше зростання поглинальної місткості розчину, що містить іони заліза (II)/(III), [$C_{Fe-газ} = 18 \text{ мг/л}$] (рис 1,а). Для розчинів, що містять іони Mn (II)

Найімовірніше, такий характер протікання процесу окислення оксиду сірки (IV) *Fe-Mn* розчинами дозволить збільшити кратність використання поглинача. В той же час, збільшення кількості поглиненого оксиду сірки (IV) розчином призводить до утворення більш концентрованих розчинів сірчаної кислоти, що полегшує їх подальшу утилізацію.

Досліджено спільне впливання іонів заліза (II), іонів заліза (III) і іонів марганцю (II) у розчині на процес рідкофазного окислення оксиду сірки (IV) [13]. Встановлено, що *Fe-Mn* розчини мають вищу сорбційну ємність порівняно з розчинами іонів заліза (III), (II) та меншою чутливістю до температури порівняно з розчинами, що містять іони марганцю (II). Використання таких розчинів є перспективним і потрібне виконання подальших досліджень щодо визначення основних термодинамічних і кінетичних характеристик процесу.

Використані інформаційні джерела:

1. Манідіна Є. А., Смотраєв Р. В., Тройцька О. О., Беренда Н. В. та ін. *Технологія очищення промислових газових викидів від сульфур (IV) оксиду (SO₂) розчинами сполук заліза (II, III). Теорія і практика металургії. 2018. № 3-5. С. 33–36.*
2. Muzadi P., Kotze M. *New development in the oxidative precipitation of Fe and Mn by SO₂/air. Base Metals Conference 2013. Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg. 2013. Pp. 223–233.*
3. Манідіна Є. А., Рижков В. Г., Манідін В. С. *Очищення технологічних газів агломераційного виробництва. Металургія, 2016. № 1. С. 96–99.*
4. Смотраєв Р. В., Манидіна Е. А. *Определение кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором. Праці Одеського політехнічного університету. 2013. Вип. 3(42). С. 222–226.*
5. Смотраєв Р. В., Манидіна Е. А. *Исследование термодинамического равновесия процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором. Вопросы химии и химической технологии. 2013. № 2. С. 17–20.*

об'єктів та меліорованих земель за просторово розподіленими супутниковими даними. К., 2020. 40 с.

УДК 502(504)

Савченко К.О., студентка 2 курсу, Сіденко І.В., магістрант 2 курсу
Науковий керівник – к.т.н. Манідіна Є.А.

ВПЛИВ ВОЄННИХ ДІЙ НА СТАН ДОВКІЛЛЯ УКРАЇНИ

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні Запорізького національного університету, кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

Рани, завдані війною довкіллю України, залишаться на десятиліття, а воєнний спадок нестиме загрозу й після того, як гармати стихнуть. Якою буде природа України після війни?

Ядерна та радіаційна аварії на ЗАЕС можуть в десять разів перевершити масштаби катастроф на Фукусімі та в Чорнобилі. Площа потенційно забрудненої території може бути близько двох мільйонів квадратних кілометрів [1]. Відомо, що у результаті російського вторгнення у зоні відчуження та на об'єктах ЧАЕС було пошкодження ЛЕП і відбулося знеструмлення станції. Через це насоси, які забезпечували охолодження відпрацьованого ядерного палива, не працювали. Як наслідок, могло відбутися перегрівання відходів, розплавлення захисної оболонки басейну витримки та забруднення радіоактивними речовинами ґрунту і водного басейну. Взагалі влучання в басейн витримки або енергоблок призведе до радіоактивного забруднення довкілля. Ступінь забруднення якого буде залежати від серйозності руйнувань.

Забруднення ґрунту, поверхневих і ґрунтових вод спричинене виливом паливно-мастильних матеріалів із підбитої воєнної техніки і окисненням її згорілих залишків, уламками снарядів [2]. Рух важкої техніки також ущільнює ґрунти. Утворення воронок та вивертання ґрунту внаслідок влучання снаряду і вибухової хвилі призводять до деградації, зміни гуміфікації, вилуговування, вивітрювання, порушення колообігу води, знищення рослинності.

Під час детонації ракет та артилерійських снарядів викидаються такі токсичні гази: сульфур (IV, VI) оксиди, нітроген (II, IV) оксиди, монооксид карбону. В атмосфері оксиди сульфуру та нітрогену спричиняють кислотні дощі, які окислюючись змінюють рН ґрунту та викликають опіки рослин. Також під час вибуху в атмосферу вивільняються карбону(IV) оксид і водяна пара, які є шкідливими в контексті зміни клімату.

Ракетний напад має ізольований та короткостроковий вплив на якість атмосферного повітря, яке більше залежить від вторинних наслідків нападу – займань, підняття пилу. Так, у результаті ракетного обстрілу 22 вересня 2022 р у Запоріжжі локально погіршилась якість повітря: підвищився рівень забруднення до IV–V категорії – до високого та дуже високого забруднення. [3].



Рисунок 1 – Динаміка змін якості повітря

Атака портової інфраструктури і кораблів призводить до забруднення вод нафтопродуктами. Вони формують плівки на поверхні води, які порушують обмін енергією, теплом, вологою та газами між морем і атмосферою, впливають на фізико-хімічні та гідрологічні умови, що викликає загибель морських мешканців [2]. Так, за даними прокуратури України з 24 лютого задокументовано 95 смертей представників сімейства дельфінових в українській частині Чорного моря.

Знищення нафтобаз, нафтопереробних заводів спричиняє викид у повітря сажі, токсичних газів, важких металів. Виникають кислотні дощі. Потрапляння продуктів горіння у ґрунт погіршує якість підземних і поверхневих вод.

Диким тваринам загрожують мінування та розтяжки. Руйнуються або змінюються ареали та міграційні коридори, порушується спокій у місцях розмноження та гніздування [2].

Лісові пожежі, що виникають під час війни, спричиняють забруднення повітря вуглекислим газом і продуктами піролізу, знищення рослинного світу, масову міграцію і скорочення чисельності диких тварин, викликають ерозію ґрунту, зміну режиму річок, підтоплення, утворення пустирів, ріст малоцінних листяних порід дерев, призводять до локальних змін клімату.

Пошкодження комунальних комунікацій: неочищені скиди містять велику кількість органічних речовин, яйця гельмінтів, патогенні бактерії, сульфати, хлориди. Таке забруднення може призвести до великих масштабів цвітіння й отруєння води в Дніпрі та Чорному морі [2], заморів риби.

Таким чином, війна нещадно руйнує всю природу – страждають повітря, вода, земля, рослинний і тваринний світ. Восні дії загрожують екологічною і техногенною катастрофою та є злочинами проти довкілля або екоцидами.

Список використаних джерел

1. Ситуація із Запорізькою АЕС – найскладніша в історії. Енергоатом. URL: <https://www.energoatom.com.ua/o-1908221.html>.
2. Природа та війна : як військове вторгнення Росії впливає на довкілля України. Екодія. URL : <https://ecoaction.org.ua/pryroda-ta-vijna.html>.
3. Вплив ракетного удару 22-23 вересня на забруднення повітря в Запоріжжі. Чисте повітря для України. URL : <https://cleanair.org.ua/7513/zp-air-22-23-09-2022/>.