

ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА ВІД ДІОКСИДУ СІРКИ ХЕМОСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ

Гумницький Я.М., Дерейко Х.О., Симак Д.М.
Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Степана Бандери, 12, 79000, м. Львів
jgumnitsky@ukr.net

Наведено результати теоретичного аналізу процесу поглинання діоксиду сірки водною суспензією кальцію карбонату. Визначено ступінь поглинання SO_2 та досліджено вплив кінетичних параметрів процесу на величину цього ступеня. Ступінь поглинання представлений теоретичною графічною залежністю. *Ключові слова:* діоксид сірки, хемосорбція, ефективність поглинання.

Очистка газовой среды от диоксида серы хемосорбционным методом. Гумницкий Я.М., Дерейко Х.О., Сымак Д.М. Изложены результаты теоретического анализа процесса поглощения диоксида серы водной суспензией кальция карбоната. Определено степень поглощения SO_2 и проанализировано влияние кинетических параметров процесса на величину этой степени. Степень поглощения представлена теоретической графической зависимостью. *Ключевые слова:* диоксид серы, хемосорбция, эффективность поглощения.

Determination of the quantitative content of the components of liquefied petroleum gas. Gumnitsky J., Dereyko K., Symak D. It was presented the theoretical analysis of the absorption of sulfur dioxide by aqueous suspension of calcium carbonate. It was determined the absorption efficiency of SO_2 and it was analyzed the influence of kinetic process parameters on the value of this efficiency. The absorption efficiency was presented by the theoretical graphic plot. *Keywords:* sulfur dioxide, chemical adsorption, absorption efficiency.

Одним із найбільш небезпечних забрудників атмосферного повітря є сірки (IV) діоксид SO_2 , значні кількості якого потрапляють до атмосфери внаслідок спалювання вугілля в енергетиці (вугілля містить 1,5 – 4% сірки), побутових відходів, одержання сульфітної кислоти, здійснення нших технологічних процесів [1-4]. SO_2 належить до глобальних забрудників атмосфери, спричиняє виникнення кислотних дощів, зимового (лондонського) смогу, руйнування озонового шару. Гранично-допустимі концент-

рації (ГДК) цього забрудника лімітовані як на Україні, так і в усьому світі. Наприклад, у країнах Європейського Союзу значення середньодобового ГДК по SO_2 становить 125 мкг/м^3 (не повинно перевищуватися в перебігу календарного року 3-х разів) [5].

Забезпечення необхідної концентрації SO_2 в атмосфері досягають застосуванням технологічних процесів очищення. Найбільшою увагою користуються хемосорбційні методи, основані на взаємодії SO_2 з реаген-

том, що міститься у рідинному середовищі [6]. Реагент може бути у рідкому чи у твердому стані. В останньому випадку одержується трифазна система: газ – рідина – тверде тіло [7]. Доступним та дешевим твердим сорбентом є карбонат кальцію, який у воді утворює суспензію твердих частинок. Тверда фаза взаємодіє з фізично абсорбованим діоксидом сірки, який утворює у рідині сульфітну (H_2SO_3) та частково сульфатну кислоту (H_2SO_4). Основним критерієм очищення газового середовища від SO_2 перед викидом газу до атмосфери є ступінь очищення η , що визначається співвідношенням:

$$\eta = \frac{y_n - y_k}{y_n} = 1 - \frac{y_k}{y_n}, \quad (1)$$

де y_n , y_k – початкова та кінцева концентрації SO_2 у газовій суміші, кг/м^3 .

Кінцева концентрація y_k не повинна перевищувати величину концентрації гранично-допустимого викиду.

Мета роботи – теоретичний аналіз хемосорбційного процесу очищення газової суміші від SO_2 за допомогою вапнякової суспензії, визначення оптимальних параметрів процесу та встановлення теоретичної залежності для визначення ступеня очищення η .

Результати дослідження

Експериментальні дослідження дозволяють встановити кінетичні коефіцієнти процесу, які не можуть бути визначені теоретично. У першу чергу до них належать коефіцієнти масовіддачі β_L процесу фізичної абсорбції SO_2 водою та коефіцієнт ма-

совіддачі β_S під час хімічного розчинення карбонату кальцію утвореною кислотою [8]. Досліди проводили у реакторі 1 (рис.1), який заповнювали водою у кількості W [м^3], куди засипався подрібнений кальцію карбонат G [кг].

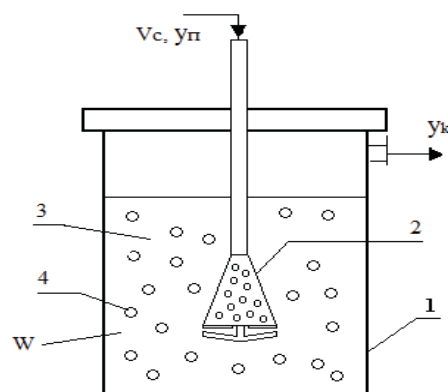


Рис. 1. Схема дослідної установки:
1 – реактор, 2 – імпеллерна мішалка,
3 – рідина, 4 – тверда фаза

Через імпеллерну мішалку 2 подавали газ з кількістю V_c [$\text{м}^3/\text{с}$] та початковою концентрацією y_n . Імпеллерна мішалка та газ перемішували рідину і переводили тверді частинки у псевдозріджений стан, що забезпечувало максимальну поверхню масообміну з твердою фазою. Газова фаза дробилась на окремі бульбашки, з яких відбувався процес фізичної абсорбції SO_2 з водою та утворювались у першу чергу сульфітної кислоти.

На рисунках 2 та 3 зображено одержані експериментальні залежності концентрацій продуктів реакцій від часу при дослідженні хемосорбційного поглинання SO_2 вапняковою суспензією в реакторі з імпеллерною мішалкою.

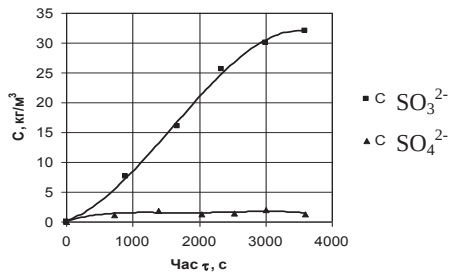


Рис. 2 Концентрації розчинених сульфитів та сульфатів при хемосорбційному поглинанні SO_2 вапнякової суспензії

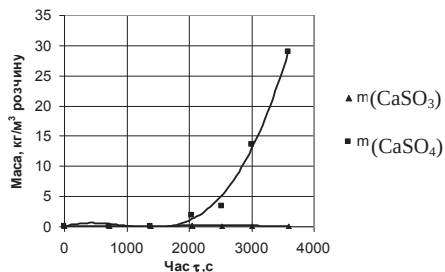


Рис. 3 Швидкість накопичення осаду сульфиту та сульфату кальцію з часом

Використання імпеллерної мішалки забезпечує високодисперсійне розділення газової фази та переведення процесу у пінний режим.

Процес фізичної абсорбції описується рівнянням матеріального балансу та кінетичним рівнянням:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_c(-dy) = W \frac{dC}{dt} \end{array} \right. \quad (2)$$

де M – маса абсорбованого SO_2 у рідинній фазі, відповідно, на межі розділу фаз газ – рідина та в об'ємі рідини, кг/м^3 ; F_L – поверхня газової фази у рідині, м^2 ; β_L – коефіцієнт масовіддачі у рідинній фазі, м/с .

Розділивши кінетичне рівняння на W , одержуємо $\frac{dM}{W} = dC \frac{F_L}{W} = \sigma_L$ питома поверхня контакту газової та рідинної фаз, $\text{м}^2/\text{м}^3$. Рішення системи (2) дозволяє встановити зміну концентрації SO_2 у рідинній фазі:

$$C = C_{\text{тр}} (1 - e^{-\beta_L \sigma_L t}). \quad (3)$$

Визначаємо з рівняння матеріального балансу y_k

$$y_k = y_n - \frac{\beta_L \sigma_L}{V_c} (C_{\text{сп}} - C) W \quad (4)$$

одержуємо залежність для визначення ступеня очищення газової суміші від SO_2 фізичною абсорбцією:

$$\eta_\phi = \frac{\beta_L \sigma_L}{y_n} \frac{W}{V_c} C_{\text{сп}} e^{-\beta_L \sigma_L t} \quad (5)$$

Відношення $\frac{W}{V_c} = t_n$ значає час перебування газової суміші у рідині, значення $\beta_L \sigma_L t = \tau_L$ безрозмірний час фізичної абсорбції. Отже,

$$\eta_\phi = \frac{\beta_L \sigma_L C_{\text{тр}}}{y_n} t_n e^{-\tau_L} \quad (6)$$

Залежність (6) свідчить, що з часом τ_L тупінь поглинання буде зменшуватися і не забезпечуватиме необхідну якість очищення. З теорії процесів масообміну відомо, що на межі розділу фаз встановлюється рівновага [6], яку для абсорбції описують законом Генрі:

$$y_n = H C_{\text{сп}} \quad (7)$$

де H – константа Генрі.

Ступінь очищення дорівнюватиме:

$$\eta_{\phi} = \frac{\beta_L \sigma_L}{H} t_n \diamond e^{-\tau_L} \quad (8)$$

Введення в систему твердого реагента дозволяє зменшувати концентрацію утворюваної фізичною абсорбцією сульфитної кислоти за рахунок дифузійно-контрольованої хімічної взаємодії між кислотою та кальцієм карбонатом.

Загальна швидкість зміни концентрації SO_2 з урахуванням хімічної взаємодії з твердим сорбентом буде визначатись як різниця між швидкістю фізичної абсорбції та швидкістю реакції з твердою речовиною:

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \sigma_L (C_{sp} - C) - \beta_s \sigma_s C \quad (9)$$

де β_s коефіцієнт масовіддачі від рідини до поверхні твердої фази, м/с;

$\sigma_s = \frac{F_s}{W}$ питома поверхня твердої фази, мг/м^3 ; F_s – загальна поверхня твердих частинок, м^2 .

Оптимальному режимові поглинання SO_2 буде відповідати умова $\frac{dC}{dt} = 0$

$$\beta_L \sigma_L (C_{sp} - C) = \beta_s \sigma_s C \quad (10)$$

Виведення співвідношення $\mathcal{K} = \frac{\beta_s \sigma_s}{\beta_L \sigma_L}$ одержуємо:

$$C = \frac{C_{sp}}{1 + \mathcal{K}} = \frac{y_n}{H(1 + \mathcal{K})} \quad (11)$$

За класифікацією хімічних реакторів цей апарат по газовій фазі можна віднести до реакторів ідеального перемішування за газовою фазою [9], що дає підставу вважати кінцеву концентрацію SO_2 у газі y_k рівноважною до концентрації C у рідинній фазі:

$$y_k = H \diamond C \quad (12)$$

За оптимальних умов хемосорбції

$$\eta = 1 - \frac{H \diamond C}{y_n} = 1 - \frac{1}{1 + \mathcal{K}} = \frac{\mathcal{K}}{1 + \mathcal{K}} \quad (13)$$

На рис. 4 показано теоретичну залежність $\eta = f(\mathcal{K})$ напівлогарифмічних координатах.

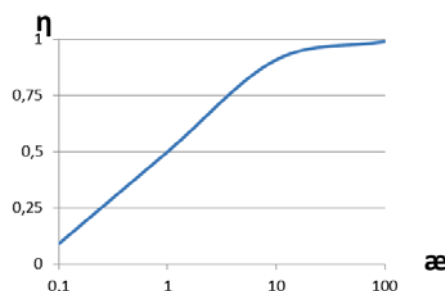


Рис. 4. Залежність ступеня очищення η від параметра $\mathcal{K}$. З наведених даних видно, що найкращі результати досягають за умови високих значень $\mathcal{K}$ що при активній гідродинаміці можна одержати за значних величин σ_s що пов'язано з високим ступенем подрібнення твердого сорбента.

Одержану залежність можна використовувати для визначення розмірів реактора. Наприклад, для $\eta = 0,909$ $\mathcal{K} = 10$. Із залежності (13)

$$\frac{C}{C_{sp}} = \frac{1}{1 + \mathcal{K}} = 0,091.$$

Відповідно до залежності (3) ця величина дорівнює:

$$\frac{C}{C_{sp}} = 0,091 = 1 - e^{-\beta_L \sigma_L t}.$$

$$-\beta_L \sigma_L t = 0,0954$$

Експериментальними дослідженнями встановлено, що $\beta_L \sigma_L = 2,7 \cdot 10^{-3} \frac{1}{c} \text{ 10}$. Час перебування газу має ста-

новити $\frac{0,0954}{2,7 \cdot 10^{-3}} = 33,3$ і бути рівним часу перебування газу, який визначається співвідношенням $\frac{W}{V_c}$. Наприклад, для V_c 1 м³/с об'єм води у реакторі повинен становити $W/33,3 = 33,3$ м³.

Висновки

1. Проведено теоретичний аналіз хемосорбційного процесу поглинан-

ня SO₂ водною суспензією кальцію карбонату.

2. Представлено дослідні дані щодо фізичної абсорбції SO₂ та визначено кінетичні параметри.

3. Обґрунтовано визначення ступеня поглинання SO₂ залежно від співвідношення коефіцієнтів масовіддачі у твердій та рідинній фазах.

4. Запропоновано алгоритм розрахунку реактора – поглинача на основі ступеня поглинання η .

Література

1. Дерейко Х.О., Мальований М.С., Гумницький Я.М.. Утилізація рідких відходів лужного методу очищення димових газів від забруднень // Вісник Українського Будинку економічних та науково-технічних знань. – 1999. – №4. – С. 87-89.
2. Дерейко Х.О., Гумницький Я.М., Мальований М.С.. Дослідження механізму та способів інтенсифікації хемосорбційного поглинання діоксиду сірки розчином гідроксиду натрію // Экотехнологии и ресурсосбережение. – Київ, 2002р. – № 2 – С.33-37.
3. Iwan Zozula, Mirosław Malowany, Ch.Derejko, Oleg Bilski. Optymalizacja technologii oczyszczania gazów ze związków siarki // VI Ogólnopolskie sympozjum “Chemia siarki – od surowca do odpadów”. – Baranów Sandomierski. – 1998. – № 12
4. Бертокс П. Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений / П.Бертокс, Д. Радд: пер. с англ. В.П.Кучеренко. – М.: Мир, 1980. – 606 с.
5. Official Journal of the European Communities. COUNCIL DIRECTIVE 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air.
6. Данквертс П.В. Газо-жидкостные реакции / П.В. Данквертс: пер. с англ. И.А. Гильденблата. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
7. Гумницький Я.М., Дерейко К.О. Теоретический анализ процесса хемосорбционного поглощения газов в трехфазной системе // Журнал РАН «Теоретические основы химической технологии». – 2007. – Том 41, № 4. – С. 365-370.
8. Дерейко Х.О. Хемосорбція діоксиду сірки суспензією твердого поглинача / Х.О. Дерейко, Я.М. Гумницький, М.С. Мальований // Хімічна промисловість України. – Київ, 2001. – № 6. – С. 15-19.
9. Petrus R.Reaktory chemiczne / R.Petrus, M. Szukiewicz. – Wyd. Politechniki Rzeszowskiej. – 2014. – 224 s.
10. Дерейко Х. О., Гумницький Я. М., Мальований М. С. Очищення димових газів від SO₂ шляхом фізичної абсорбції та хемосорбції вапняковою суспензією // Державний міжвідомчий науково-технічний збірник “Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ”. – Івано-Франківськ. – 2000. – Випуск 37 (том 9). – С. 168–173.