

В.Т. Яворський, В.В. Калмиков, З.О. Знак, А.Б. Гелеш
 Національний університет "Львівська політехніка"
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ СІРКИ (IV) ОКСИДУ ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ ЗАЛІЗА СУЛЬФАТІВ

© Яворський В.Т., Калмиков В.В., Знак З.О., Гелеш А.Б. 2006

Встановлено склад відхідного заліза (II) сульфату (FeSO_4) як каталізатора окиснення SO_2 киснем у водних розчинах заліза сульфату. Досліджено вплив концентрації іонів заліза в поглинальному розчині та температури процесу на ефективність очищення у скрубєрній камері з ковшоподібними диспергаторами.

The composition of removing sulphate iron as oxidation catalyst SO_2 by oxygen in aqueous solutions of sulphate iron is established. Influencing an ion concentration iron in absorption solution and temperature of process on efficiency of clearing in the scrubber chamber with scoop-shaped disperser.

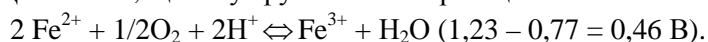
Постановка проблеми. Велику гостроту і злободенність має проблема запобігання забрудненню атмосфери сірки (IV) оксидом (SO_2) через масовість його джерел і потужність викидів, негативність дії на довкілля та складність вловлювання. Річні світові викиди SO_2 перевищують 350 млн. тонн. Особливо це стосується промислових викидів з низьким вмістом SO_2 (до 0,5%), на які припадає понад 80 % загальних обсягів викидів цього компонента. Утилізувати сірку з таких газів технічно складно, економічно недоцільно. Вирішення цієї проблеми може бути досягнуто лише на засадах пошуку шляхів знешкодження SO_2 іншими шкідливими промисловими викидами.

Аналіз досліджень і публікацій. Аналіз описаних в літературі числових методів очищення газів від SO_2 [1, 2] з погляду особливостей промислових викидів з низьким вмістом цього компонента (великі обсяги, наявність в них кисню, доцільність знешкодження, а не утилізації сірки тощо), врахування економічного стану нашої країни, високої затратності процесів очищення таких газів, гострої необхідності захисту довкілля дають підстави стверджувати, що найперспективнішим підходом є окиснення сульфідної сірки до сульфатної у рідкій фазі. Це пояснюється таким.

Стандартні електродні потенціали окиснення сірки +4 до +6 дорівнюють +0,17 В, відновлення до елементної +0,18 В, тобто практично однакові. Разом з тим, для відновлення потрібно вдвічі більше електронів порівняно з окисненням. Відтак окиснення сірки до +6 у рідкій фазі енергетично доцільніше порівняти з її відновленням. Крім того, у такому разі окисником може бути кисень самих викидних газів, тобто немає необхідності в реагенті (окиснику, відновнику або сорбенті), вартість якого значною мірою визначає собівартість очищення. Отже, використовується рідинно-окисний метод без введення ззовні окисника. Але тут необхідно вказати на таке.

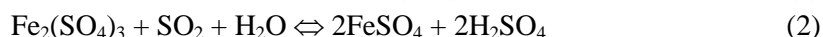
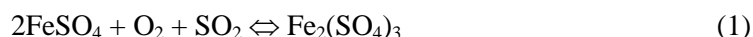
Хоча окисно-відновний потенціал окиснення SO_2 киснем у рідкій фазі невеликий, цей процес проходить дуже повільно, тому необхідний каталізатор (передавач кисню). В пошуках каталізатора для цієї системи зупинились на іонах Заліза (Fe^{2+} , Fe^{3+}), джерелом яких може бути залізний купорос ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), який є відходом багатьох виробництв, використовується лише частково. Отже, у такому разі окисник міститься в самому газі, каталізатор – дешевий і доступний, що зумовить низькі затрати на очищення газу, а процес буде рідинно-окисним (каталітичним).

Стандартний потенціал (E^0) системи $\text{Fe}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ дорівнює 0,77 В, а системи $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = 1,23$ В. Це означає, що існує рушійна сила реакції



Відтак, абсорбований кисень буде окиснювати іони Fe^{2+} до Fe^{3+} , а останній сірку +4 до +6, оскільки у такому разі електродний потенціал окисника (+0,77 В) більший від цього значення для відновника (+0,17 В) : $0,77 - 0,17 = 0,60$ В.

Наведене однозначно свідчить, що окиснення SO_2 киснем у розчині за наявності іонів Заліза (Fe^{2+} , Fe^{3+}) теоретично можливе і характеризується значною рушійною силою (0,60 В). Будуть відбуватись такі реакції



Утворення H_2SO_4 зміщує реакції (1), (2) ліворуч, тому рН поглинального розчину буде обмежене.

Як відомо, розчинність кисню у воді незначна, більш ніж на три порядки менша від розчинності SO_2 . Внаслідок цього важливішим питанням організації цього процесу є забезпечення достатньої концентрації кисню в розчині. Це може бути досягнуто лише за рахунок застосування відповідного масообмінного апарату, яким є скруберна камера з ковшоподібними диспергаторами, яка запропонована, розроблена і удосконалена нами раніше.

Метою роботи було вивчення впливу температури, концентрацій іонів Заліза та значення рН поглинального розчину на ступінь очищення газу від SO_2 , ступінь окиснення його до сульфат-іона та ефективність процесу.

Експериментальна частина. Дослідження виконували на лабораторній установці, схема та описання роботи якої, а також методики виконання експериментів та аналізів наведено в [3, 4].

Вплив температури на перебіг процесу вивчали в діапазоні 35–50 °С. Концентрацію FeSO_4 змінювали в межах 0...0,2 моль/л, а вміст SO_2 в газовій суміші – в межах 3,5...19,5 г/м³. Значення рН поглинального розчину змінювалось у межах від 2,4 до 4,2 відповідно до концентрації FeSO_4 , який внаслідок гідролізу створює кислотне середовище.

Оскільки як джерело іонів заліза використовували залізний купорос ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), який утворюється на ЗАТ “Кримський Титан”, то нами було досліджено якісний і кількісний склад цього викиду згідно з ДСТУ 2463-94. Результати наведено в таблиці.

Середній склад викидного заліза (II) сульфату

Назва показника	Вміст, %	Назва показника	Вміст, %
FeSO_4	53,5	Ni	0,003
H_2SO_4 (вільна)	0,14	Si	0,042
Al	0,001	Zn	0,011
Co	0,004	Ti	0,092
Mg	0,085	Нерозчинний осад	0,1
Mn	0,087		

Як видно з наведених даних, вміст домішок у залізному купоросі є незначним. Вміст іонів металів, які теоретично можуть бути каталізаторами рідинно-фазового окиснення SO_2 , наприклад, мангану, є на два порядки меншим, ніж концентрація іонів Заліза (II).

Залежності ступенів абсорбції та окиснення абсорбованого SO_2 в рідкій фазі від концентрації заліза (II) сульфату подано на рис. 1.

Як видно з наведених результатів, залежності ступенів абсорбції та окиснення абсорбованого SO_2 в рідкій фазі від концентрації заліза (II) сульфату мають екстремальний характер з максимумом, що дорівнює концентрації FeSO_4 0,025 моль/л. Оптимальний діапазон концентрацій FeSO_4 розташований в області 0,015...0,03 моль/л.

Для аналізу одержаних даних зобразимо систему процесів, які відбуваються в рідкій фазі під час очищення газів від SO_2 розчинами заліза (II) сульфату.

Заліза (II) сульфат у водному розчині дисоціює



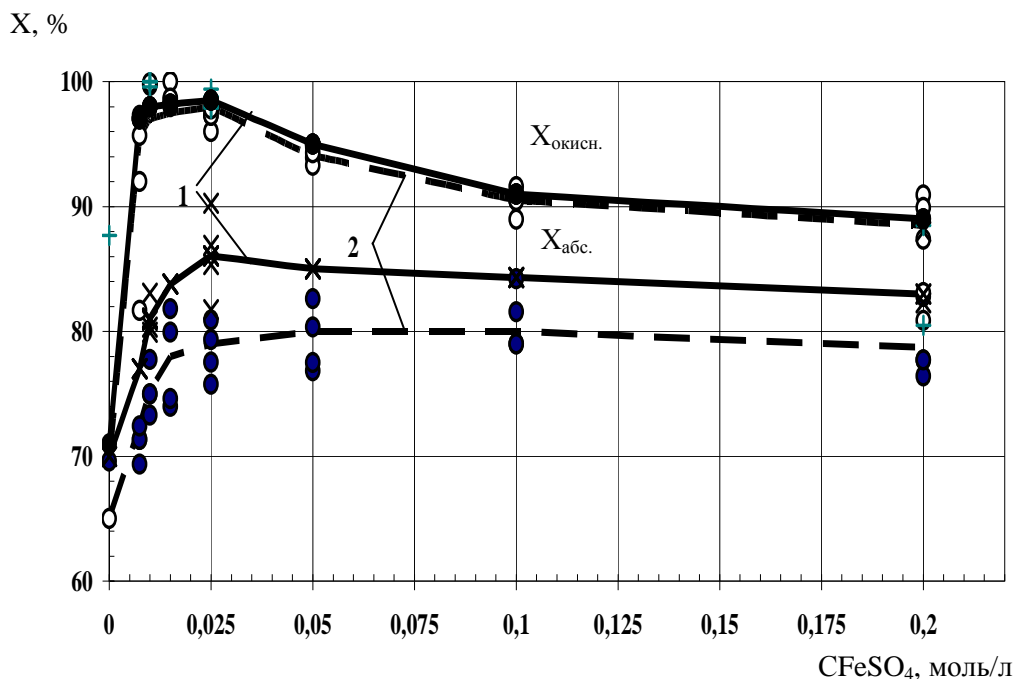


Рис. 1. Вплив концентрації $FeSO_4$ (моль/л) на ступінь абсорбції ($X_{абс.}$) та ступінь окиснення ($X_{окисн.}$) сірки (IV) оксиду, %
Концентрація O_2 в очищуваному газі, % об. : 1 – 20,8; 2 – 10,4

У масообмінному апараті спочатку відбувається абсорбція SO_2 з газової фази, який надалі взаємодіє з водою

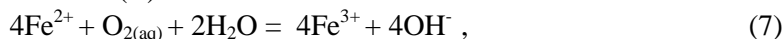


Паралельно з газової фази поглинається кисень, розчинність якого залежить передусім від температури та концентрації розчинених солей



де $O_{2(aq)}$ – абсорбований кисень.

Абсорбований кисень окиснює іон заліза (II)



внаслідок чого утворюється іон заліза (III) – який є окисником хемосорбованого SO_2



Отже, зростання ступеня окиснення абсорбованого SO_2 при збільшенні концентрації іонів Fe^{2+} до 0,025 моль/л пояснюється пришвидшенням реакцій (7) і (8). Концентрація SO_2 у рідкій фазі зменшується, що призводить до зміщення положення рівноваги процесу (5) праворуч, тобто інтенсифікується абсорбція SO_2 . Збільшення кислотності поглинального розчину внаслідок реакцій (5) і (8) сприяє збільшенню окислювальної здатності іонів Fe^{3+} .

Однак після досягнення максимальних ступенів абсорбції та окиснення SO_2 у рідкій фазі значення цих показників надалі монотонно, хоча і незначною мірою, зменшуються. Причиною цього є збільшення як концентрації протонів водню в поглинальному розчині (відповідно зменшення рН), так й іонної сили розчину (концентрації розчинених солей), за яких розчинність газів, зокрема кисню та SO_2 , зменшуються. Так, наприклад, якщо рН менше від 4, різко зростає парціальний тиск SO_2 над розчином унаслідок зміщення рівноваги реакції (5) ліворуч, що призводить до зменшення ступеня абсорбції.

На підставі одержаних результатів було розраховано коефіцієнти масопередачі та швидкості абсорбції як гетерогенного процесу за різних концентрацій $FeSO_4$ у розчині. Характер зміни значень цих коефіцієнтів (рис. 2) є аналогічним до характеру залежностей, наведених на рис. 1. За

результатами, наведеними у цій та попередній [3] роботах, розраховано коефіцієнт пришвидшення абсорбції, який визначається відношенням коефіцієнтів масопередачі при абсорбції SO_2 розчинами заліза (II) сульфату та води. Так, для значення рН поглинального розчину, який виходить з масообмінного апарату, що дорівнює 3,5 і температури 308 К коефіцієнт пришвидшення абсорбції SO_2 дорівнює 3,6...4,0.

Зростання швидкості окиснення сорбованого SO_2 і відповідно збільшення ступенів його окиснення та абсорбції загалом можна досягнути підвищенням температури, яка для цього процесу, очевидно, матиме деяке оптимальне значення. Пояснюється це тим, що, з одного боку, з підвищенням температури розчинність газів зменшується, що призводить до зменшення розчинності газів, а, з іншого боку, підвищення температур призводить до збільшення швидкостей реакцій (7) і (8), внаслідок чого збільшується рушійна сила абсорбції.

Залежності ступенів окиснення сорбованого SO_2 та його абсорбції від температури за концентрації заліза (II) сульфату 0,015 моль/л наведено на рис.3. З наведених графічних залежностей видно, що оптимальна температура очищення газів від SO_2 розчинами заліза (II) сульфату лежить в області 312...318 К. Причому область екстремуму на цих залежностях є вираженішою, якщо час контактування в апараті є меншим.

$K \cdot 10^6$, кг/с м³ Па

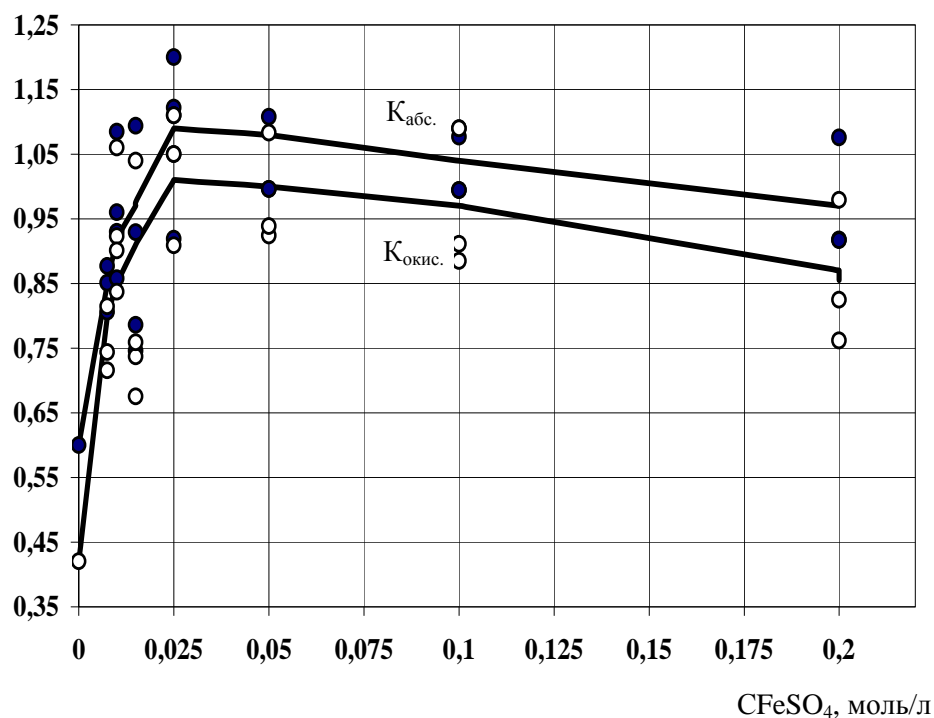


Рис. 2. Вплив концентрації FeSO_4 (моль/л) на коефіцієнт абсорбції ($K_{\text{абс.}}$) та коефіцієнт швидкості окиснення ($K_{\text{окис.}}$) сірки (IV) оксиду

Отже, до температури 313 К приріст швидкості окиснення сорбованого SO_2 є більшим, ніж відносно зменшення розчинності газів. Відповідно в цьому температурному інтервалі зростають показники процесу – ступені абсорбції та окиснення SO_2 . На підставі цього можна дійти висновку, що в цьому температурному діапазоні в області досліджуваних парціальних тисків кисню хемосорбція відбувається в кінетичній області. За температур понад 313 К показники процесу знижуються передусім через зменшення розчинності газів у рідкій фазі і зміщення рівноваги реакції (2) ліворуч. Тобто в системі пришвидшення окиснення сорбованого SO_2 не компенсує зменшення розчинності газів при збільшенні температури.

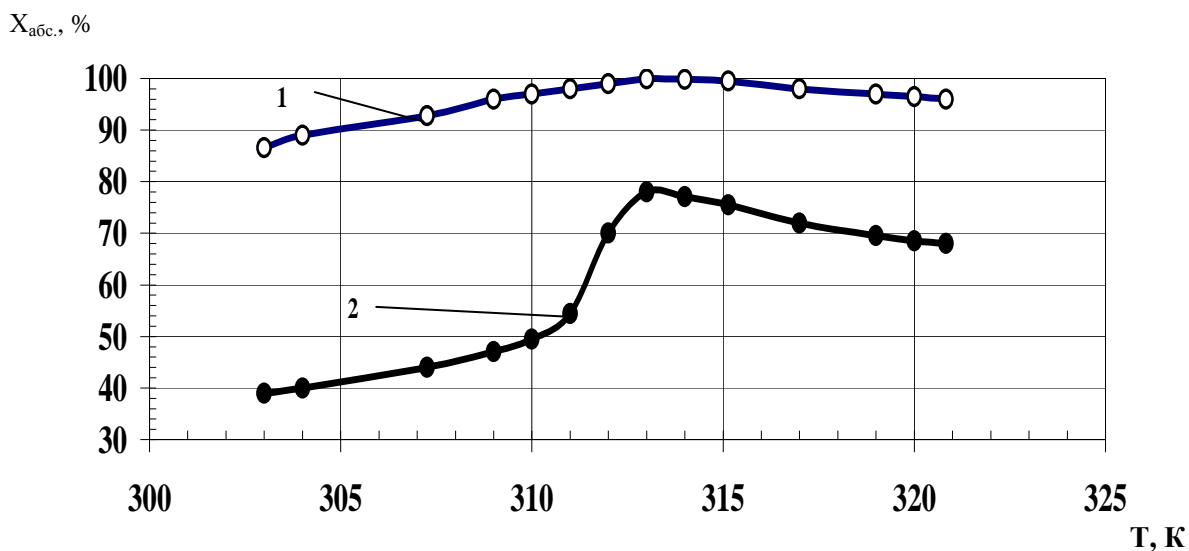


Рис. 3. Вплив температури на ступінь абсорбції (Хабс.)
Час контактування: 1 – 45 с; 2 – 8 с

Висновки. Дослідження дали змогу виявити закономірності перебігу окиснення SO_2 киснем у водних розчинах заліза сульфатів та визначити оптимальні інтервали концентрації FeSO_4 і температури, які відповідно дорівнюють 0,015...0,03 моль/л та 312...318 К. Одержані дані бути використані при розробленні вихідних даних на промислове проектування системи очищення викидних газів сульфатно-кислотного виробництва на ЗАТ “Кримський титан”.

Подальші дослідження будуть спрямовані на оптимізацію масообмінного процесу, зокрема, внаслідок покращання конструкції диспергувальних пристроїв.

1. Вилесов Н.Т., Большунов В.Г. Утилизация промышленных сернистых газов. – К. 1990.
2. Кузнецов И.Е., Шмат К.И., Кузнецов С.И. Оборудование для санитарной очистки газов: Справочник. – К., 1989.
3. Яворський В.Т., Калмиков В.В., Калимон Я.А., Гелеш А.Б. До питання про вибір масообмінного апарата для каталітичного рідкофазного очищення кисеньвмісних газів від сірки (IV) оксиду // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” 2004, № 516, –С. 3-6.
4. Яворський В.Т., Калмиков В.В., Калимон Я.А., Гелеш А.Б. Рідкофазове каталітичне окиснення сірки (IV) оксиду в скрубєрній камері з ковшоподібними диспергаторами // Вісник Національного університету “Львівська політехніка” 2005. № 529. – С.6–8.