

**ЕКОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА ТА ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ**

УДК 66.081.4:542.74

**Я. М. Гумницький<sup>1</sup>**  
**Х. О. Дерейко<sup>1</sup>**  
**Д. М. Симак<sup>1</sup>**

## **ОЧИЩЕННЯ ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА ВІД ОКСИДУ СУЛЬФУРУ(IV) ХЕМОСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ**

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка»

*Подано теоретичний аналіз процесу поглинання оксиду сульфуру(IV) водною суспензією кальцію карбонату. Визначено ступінь поглинання SO<sub>2</sub> та проаналізовано вплив кінетичних параметрів процесу на величину ступеня поглинання. Ступінь поглинання представлено теоретичною графічною залежністю.*

**Ключові слова:** оксид сульфуру(IV), хемосорбція, ефективність поглинання.

### **Вступ**

Одним з найнебезпечніших забруднювачів атмосферного повітря є оксид сульфуру(IV), значні кількості якого потрапляють в атмосферу внаслідок спалювання вугілля у енергетиці (у вугіллі міститься 1,5...4 % сірки), побутових відходів, одержанні сульфітної кислоти, інших технологічних процесах [1—4]. Оксид сульфуру(IV) належить до глобальних забруднювачів атмосфери, спричиняє виникнення кислотних дощів, зимового (лондонського) смогу, руйнування озонового шару. Гранично-допустимі концентрації (ГДК) цього забруднювача лімітовані як на Україні, так і у всьому світі. Наприклад, у Європейському Союзі значення середньодобової ГДК за SO<sub>2</sub> складає 125 мкг/м<sup>3</sup> (не повинно перевищуватися протягом календарного року більше 3 разів) [5]. Світова організація здоров'я встановила для оксиду сульфуру(IV) зв'язок між концентрацією SO<sub>2</sub> в атмосфері, часом перебування живих організмів у такій атмосфері та їх впливом на ці організми. Наприклад, за концентрації SO<sub>2</sub> 1 ppm та часом перебування 1 год. настає смерть людини [11].

### **Аналіз літературних джерел та постановка проблеми**

Неперевищення середньодобової концентрації SO<sub>2</sub> в атмосфері досягається застосуванням технологічних процесів очищення. У світовій практиці розроблено низку методів очищення викидних технологічних газів антропогенного характеру. До цих методів висувається низка вимог, основні з яких:

- забезпечення високої ефективності очищення;
- простота конструкції обладнання;
- можливість використання продуктів очищення;
- низька вартість технології очищення.

Остання вимога забезпечується хемосорбційним методом з використанням кальцію карбонату [11]. Технологічно ці методи поділяються на сухі, напівмокрі та мокрі [12]. Найбільшою увагою користуються хемосорбційні методи, основані на взаємодії SO<sub>2</sub> з реагентом, що знаходиться як у рідинному, так і у твердому стані [6]. 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. До особливостей застосування суспензії кальцію карбонату для очищення викидних газів є те, що первинною стадією очищення є обов'язкова абсорбція SO<sub>2</sub> водою. Тверда фаза реагує з фізично абсорбованим оксидом сульфуру(IV), який утворює у рідині сульфітну та частково сульфатну кислоту. Основним критерієм очищення газового середовища від SO<sub>2</sub> перед викидом газу в атмосферу є ступінь очищення  $\eta$ , який визначається співвідношенням [1]:

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

де  $y_n$ ,  $y_k$  — відповідно, початкова та кінцева концентрація  $\text{SO}_2$  у газовій суміші,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Кінцева концентрація  $y_k$  не повинна перевищувати величину концентрації граничнодопустимого викиду.

Наведені у літературі дані стосуються визначення коефіцієнтів масопередачі  $K$  та ступеня поглинання  $\eta$  у випадку взаємодії оксиду сульфуру(IV) розчинами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [12], тобто у системі газ—рідина. Цей коефіцієнт стосується процесу абсорбції з хімічною взаємодією. Авторами розглянуто теоретично і практично складний процес масообміну у трифазній системі газ—рідина—тверда фаза [7] та визначено коефіцієнт прискорення хемосорбційного процесу  $E$  для трифазної системи, який є відношенням швидкості хімічного процесу до швидкості фізичної абсорбції. Визначення швидкості останньої не є складним. Визначення  $E$  для трифазних систем наведено у [8].

### Мета і задачі дослідження

*Мета роботи* полягає в експериментальному дослідженні хемосорбції оксиду сульфуру(IV) вапняковою суспензією в умовах трифазної системи, математичному описі цього процесу та на його основі теоретичному визначенні ступеня поглинання оксиду сульфуру(IV) як основного параметра для оцінки ефективності очищення технологічних газових систем антропогенного походження.

Завданням дослідження є ідентифікація продуктів під час хемосорбційного процесу та на основі експериментальних досліджень встановлення кінетичних параметрів процесу поглинання  $\text{SO}_2$ . На основі математичної моделі необхідно дати теоретичне визначення ступеня поглинання під час фізичної абсорбції та хемосорбції. Дати графічну інтерпретацію ступеня хемосорбції від безрозмірного комплексу, що є відношенням інтенсивності хімічної реакції на твердому сорбенті до інтенсивності фізичної абсорбції.

### Експериментальні дослідження

Експериментальні дослідження дозволяють встановити кінетичні коефіцієнти процесу, які не можуть бути визначені теоретично. У першу чергу до них належать коефіцієнти масовіддачі  $\beta_L$  процесу фізичної абсорбції  $\text{SO}_2$  водою та коефіцієнт масовіддачі  $\beta_S$  під час хімічного розчинення карбонату кальцію утвореною кислотою [8]. Досліди проводилися у реакторі 1 (рис. 1), який заповнювався водою у кількості  $W = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ , також туди засипався подрібнений кальцій карбонат масою  $G = 0,17 \text{ кг}$ .

Через імпульсну мішалку 2 подавалась модельна газова суміш, що складалась з атмосферного повітря та оксиду сульфуру(IV), приготовлених у певних співвідношеннях, що визначались за допомогою ротаметрів. Ця суміш подавалась з витратою  $V_c = (1,3 \dots 1,45) 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$  та початковою концентрацією  $y_n = 2,09\text{--}4,0 \%$  об. Ступінь поглинання  $\text{SO}_2$  та отримані продукти взаємодії визначались аналітично. Кінцева концентрація  $\text{SO}_2$  у повітряній суміші на основі кількості поглинутого  $\text{SO}_2$  водною суспензією, витрати газу та часу хемосорбції. Цей дослід проводився за температури  $+42 \text{ }^\circ\text{C}$ . Імпульсна 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  $\text{SO}_2$  з водою та утворення у першу чергу сульфитної кислоти. Такий складний процес є багатостадійним. Він складається з масовіддачі оксиду сульфуру(IV) з газової фази до поверхні рідини, масовіддачі з поверхні рідини до її об'єму та хімічної взаємодії  $\text{SO}_2$  з водою. Хімічна взаємодія відбувається значно швидше за масопередачу і не є лімітуючою, тому цей процес ідентифікується з фізичною абсорбцією, що підтверджується наявністю рівноважних концентрацій  $\text{SO}_2$  у системі газ—рідина. На рис. 2 та 3 показано отримані експериментальні залежності концентрацій продуктів реакцій від часу під час дослідження хемосорбційного поглинання  $\text{SO}_2$  вапняковою суспензією в реакторі з імпульсною мішалкою. Для цієї витрати повітря з початковою концентрацією  $y_n = 4,0 \%$  об кінцева концентрація становила  $1,28 \%$  об., що відповідає ступеневі поглинання  $\eta = 68 \%$ .

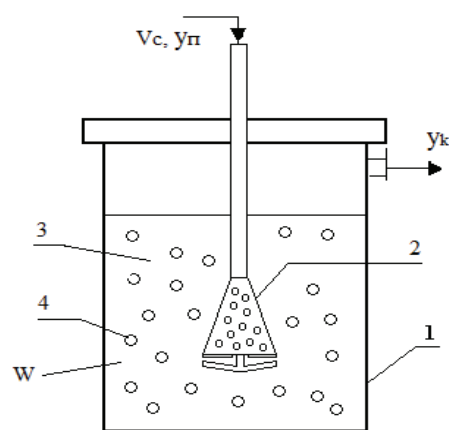


Рис. 1. Схема дослідної установки:  
1 — реактор; 2 — імпульсна мішалка;  
3 — рідина; 4 — тверда фаза

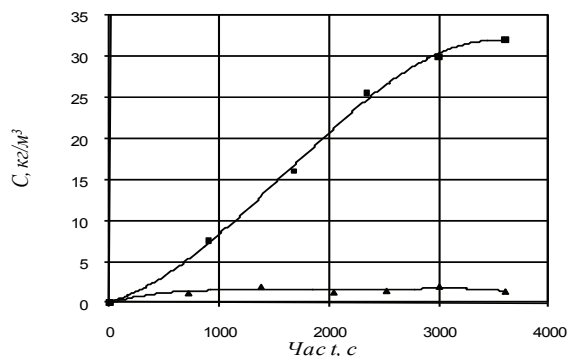


Рис. 2. Залежність концентрації розчинених іонів  $\text{SO}_3^{2-}$  (■) та  $\text{SO}_4^{2-}$  (▲) від часу поглинання  $t$

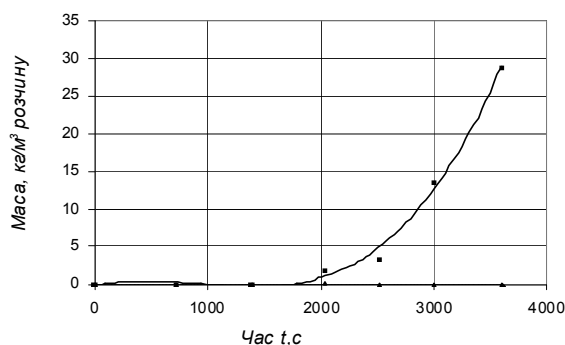


Рис. 3. Залежність накопичення маси  $M$  кальцію сульфїту (▲) та кальцію сульфату (■) з часом  $t$

Використання імпелерної мішалки забезпечує високодисперсійне роздрібнення газової фази та переведення процесу у пінний режим.

### Теоретичний аналіз процесу хемосорбції

Теоретичний аналіз цього процесу полягає у його математичному описі, що дозволяє встановлювати залежності між певними параметрами процесу, які у подальшому можуть використовуватись під час розрахунків технологічного обладнання. У дослідженні авторами поставлено задачу на основі загальних положень теорії масообміну (статики та кінетики) визначити ступінь поглинання  $\text{SO}_2$  η хемосорбційним методом у трифазній системі. У безрозмірних комплексах ця залежність дозволить прогнозувати найоптимальніші параметри процесу очищення газового середовища та забезпечити необхідну ступінь очищення.

Процес фізичної абсорбції описується рівнянням матеріального балансу та кінетичним рівнянням:

$$\begin{cases} V_C (-dy) = W \frac{dC}{dt}; \\ \frac{dM}{dt} = \beta_L F_L (C_{\text{ГР}} - C), \end{cases} \quad (2)$$

де  $M$  — маса абсорбованого  $\text{SO}_2$  у рідинній фазі;  $C_{\text{ГР}}$ ,  $C$  — концентрації, відповідно, на границі розділу фаз газ—рідина та в об'ємі рідини,  $\text{кг/м}^3$ ;  $F_L$  — поверхня газової фази у рідині,  $\text{м}^2$ ;  $\beta_L$  — коефіцієнт масовіддачі у рідинній фазі,  $\text{м/с}$ .

Розділивши кінетичне рівняння на  $W$ , отримаємо:  $\frac{dM}{W} = dC$ ;  $\frac{F_L}{W} = \sigma_L$  — питома поверхня контакту газової та рідинної фаз,  $\text{м}^2/\text{м}^3$ . Розв'язок системи (2) дозволяє встановити зміну концентрації  $\text{SO}_2$  у рідинній фазі

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

Визначивши з рівняння матеріального балансу  $y_k$

$$y_k = y_n - \frac{\beta_L \sigma_L}{V_C} (C_{\text{ГР}} - C) W, \quad (4)$$

отримаємо залежність для знаходження ступеня очищення газової суміші від  $\text{SO}_2$  фізичною абсорбцією:

$$\eta_{\Phi} = \frac{\beta_L \sigma_L}{y_n} \frac{W}{V_C} C_{\text{ГР}} e^{-\beta_L \sigma_L t}. \quad (5)$$

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

$$\eta_{\Phi} = \frac{\beta_L \sigma_L}{y_n} t_n C_{\Gamma P} e^{-\tau_L}. \quad (6)$$

Із залежності (6) випливає, що з часом  $\tau_L$  ступінь поглинання буде зменшуватися і не забезпечуватиме необхідну якість очищення. З теорії процесів масообміну відомо, що на границі розділу фаз встановлюється рівновага [6], яка для абсорбції описується законом Генрі

$$y_n = HC_{\Gamma P}, \quad (7)$$

де  $H$  — константа Генрі.

Ступінь очищення дорівнюватиме

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

Введення в систему твердого реагенту дозволяє зменшувати концентрацію утворюваної фізичною абсорбцією сульфитної кислоти за рахунок дифузійно-контрольованої хімічної взаємодії між кислотою та кальцію 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

$$\frac{dC}{dt} = \beta_L \sigma_L (C_{\Gamma P} - C) - \beta_S \sigma_S C, \quad (9)$$

де  $\beta_S$  — коефіцієнт масовіддачі від рідини до поверхні твердої фази, м/с;  $\sigma_S = \frac{F_S}{W}$  — питома поверхня твердої фази,  $mg/m^3$ ;  $F_S$  — загальна поверхня твердих частинок,  $m^2$ .

Оптимальному режимові поглинання  $SO_2$  відповідатиме умова  $\frac{dC}{dt} = 0$ ,

$$\beta_L \sigma_L (C_{\Gamma P} - C) = \beta_S \sigma_S C, \quad (10)$$

Ввівши співвідношення  $\chi = \frac{\beta_S \sigma_S}{\beta_L \sigma_L}$ , отримаємо:

$$C = \frac{C_{\Gamma P}}{1 + \chi} = \frac{y_n}{H(1 + \chi)}. \quad (11)$$

Згідно з класифікацією хімічних реакторів цей апарат може бути віднесений до реакторів ідеального перемішування за газовою фазою [9]. Це дає підстави вважати кінцеву концентрацію  $SO_2$  у газі  $y_k$  рівноважною до концентрації  $C$  у рідинній фазі

$$y_k = HC. \quad (12)$$

За оптимальних умов хемосорбції

$$\eta = 1 - \frac{HC}{y_n} = \frac{\chi}{1 + \chi}. \quad (13)$$

На рис. 4 показана теоретична залежність  $\eta = f(\chi)$  у напівлогарифмічних координатах.

Як видно з наведених даних, найкращі результати досягаються за високих значень  $\chi$ , що за умов активної гідродинаміки може бути отримано за значних величин  $\sigma_S$ , що пов'язано з високим ступенем подрібнення твердого сорбенту.

Використовуючи отриману теоретичну залежність, визначимо ступінь очищення для вищеописаного експерименту. Визначене значення коефіцієнта масовіддачі  $\beta_S$  під час розчинення твердої фази в умовах дослідів становить  $6,51 \cdot 10^{-5}$  м/с, а питома поверхня  $\sigma_S = 80$   $m^2/m^3$ .

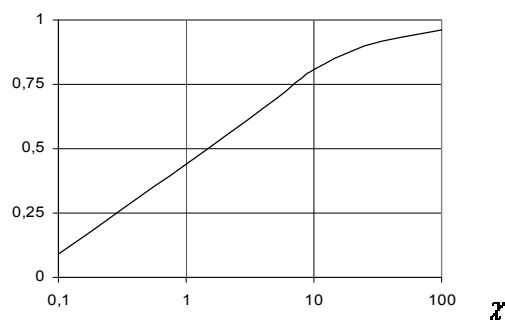


Рис. 4. Залежність ступеня очищення  $\eta$  від параметра  $\chi$

Для системи газ—рідина  $\beta_L \sigma_L = 2,7 \cdot 10^{-3}$ , 1/с [10]. Безрозмірне відношення  $\chi = \frac{\beta_S \sigma_S}{\beta_L \sigma_L} = 1,77$ . Для цього співвідношення значення ступеня очищення  $\eta = 0,64$ . Розходження теоретичних і експериментальних результатів становить 6,25 %.

Отримана залежність може бути використана з метою визначення розмірів реактора. Наприклад, для  $\eta = 0,909$ ,  $\chi = 10$ . Із залежності (13)

$$\frac{C}{C_{ГР}} = \frac{1}{1 + \chi} = 0,091.$$

Згідно із залежністю (3) ця величина дорівнює

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

або  $\beta_L \sigma_L t = 0,0954$ .

Експериментальними дослідженнями встановлено, що  $\beta_L \sigma_L = 2,7 \cdot 10^{-3}$ , 1/с [10]. Час перебування газу має становити  $\frac{0,0954}{2,7 \cdot 10^{-3}} = 33,3$  с. Цей час має бути рівним часу перебування газу, який визначається співвідношенням  $\frac{W}{V_C}$ . Наприклад, для  $V_C = 1$  м<sup>3</sup>/с об'єм води у реакторі повинен становити  $W = 33,3 \cdot 1 = 33,3$  м<sup>3</sup>.

### Висновки

1. Експериментальними дослідженнями підтверджено механізм процесу хемосорбції оксиду сульфуру(IV), який полягає у фізичній абсорбції SO<sub>2</sub> водою з утворенням сульфитної кислоти (рис. 2), взаємодії кислоти з кальцій карбонатом з утворенням кальцію сульфіту, який, окислюючись киснем повітряної суміші, переходить у кальцій сульфат (рис. 3).

2. На основі механізму процесу розроблено математичну модель процесу хемосорбції та визначено теоретичне значення ступеня очищення газового середовища від оксиду сульфуру(IV) для оптимального режиму хемосорбції, за якого швидкість фізичної абсорбції дорівнює швидкості хімічного розчинення твердого реагенту (залежність (13)).

3. Подано графічну залежність для теоретичного визначення ефективності процесу — ступеня очищення.

4. Запропоновано алгоритм технологічного розрахунку реактора-поглинач на основі ступеня поглинання  $\eta$  в умовах механічно-пневматичного перемішування.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Дерейко Х. О. Утилізація рідких відходів лужного методу очищення димових газів від забруднень / Х. О. Дерейко, М. С. Мальований, Я. М. Гумницький // Вісник Українського Будинку економічних та науково-технічних знань. — 1999. — № 4. — С. 87—89.
2. Дерейко Х. О. Дослідження механізму та способів інтенсифікації хемосорбційного поглинання діоксиду сірки розчином гідроксиду натрію / Х. О. Дерейко, Я. М. Гумницький, М. С. Мальований // Экотехнологии и ресурсосбережение / Київ, 2002. — № 2. — С. 33—37.
3. Iwan Zozula. Optymalizacja technologii oczyszczania gazow ze zwiaskow siarki / Iwan Zozula, Mirosław Malowany, Ch.Derejko, Oleg Bilski // 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. Гильденבלата. — М. : Химия, 1973. — 296 с.
7. Гумницький Я. М. Теоретический анализ процесса хемосорбционного поглощения газов в трехфазной системе / Я. М. Гумницький, К. О. Дерейко // Теоретические основы химической технологии : журнал РАН. — 2007. — Т. 41, № 4. — С. 365—370.
8. Дерейко Х. О. Хемосорбція діоксиду сірки суспензією твердого поглинач / Х. О. Дерейко, Я. М. Гумницький, М. С. Мальований // Хімічна промисловість України. — 2001. — № 6. — С. 15—19.

9. Petrus R. Reaktory chemiczne / R. Petrus, M. Szukiewicz. — Wyd. Politechniki Rzeszowskiej. — 2014. — 224 s.
10. Дерейко Х. О. Очищення димових газів від SO<sub>2</sub> шляхом фізичної абсорбції та хемосорбції вапняковою суспензією / Х. О. Дерейко, Я. М. Гумницький, М. С. Мальований // Розвідка і розробка нафтових і газових родовищ : державний міжвідомчий науково-технічний збірник / Івано-Франківськ. — 2000. — Т. 9, вип. 37. — С. 168—173.
11. Kucowski J. Energetyka a ochrona środowiska / Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M. — Warszawa : Wyd. Naukowo-Techn., 1994. — 448 s.
12. Михайленко Г. Г. Защита воздушного бассейна от оксидов серы / Г. Г. Михайленко, Д. В. Миронов, И. Я. Сигал. — Одесса : Астропринт, 2001. — 84 с.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 17.06.2015

**Гумницький Ярослав Михайлович** — д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології та збалансованого природокористування, e-mail: jgumnitsky@ukr.net ;

**Дерейко Христина Олегівна** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології та збалансованого природокористування, e-mail: dereykokhrystyna@gmail.com ;

**Симак Дмитро Михайлович** — канд. техн. наук, асистент кафедри хімічної інженерії.

Національний університет «Львівська політехніка», Львів

**Ya. M. Humnitskyi<sup>1</sup>**  
**Kh. O. Dereiko<sup>1</sup>**  
**D. M. Symak<sup>1</sup>**

## **Cleaning of Gas Environment from Sulphur Oxide(IV) by Chemisorptions Method**

<sup>1</sup>Lviv National Polytechnic University

*There has been presented the theoretical analysis of the absorption of sulphur dioxide by aqueous suspension of calcium carbonate. The absorption efficiency of SO<sub>2</sub> has been determined and the influence of kinetic process parameters on the value of this efficiency has been analyzed. The absorption efficiency was presented by the theoretical graphic plot.*

**Keywords:** sulphur dioxide, chemical adsorption, absorption efficiency.

**Humnitskyi Yaroslav M.** — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology and Sustainable Nature Management, e-mail: jgumnitsky@ukr.net ;

**Dereiko Khrystyna O.** — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Ecology and Sustainable Nature Management, e-mail: dereykokhrystyna@gmail.com ;

**Symak Dmytro M.** — Cand. Sc. (Eng.), Assistant of the Chair of Chemical Engineering

**Я. М. Гумницький<sup>1</sup>**  
**К. О. Дерейко<sup>1</sup>**  
**Д. М. Сымак<sup>1</sup>**

## **Очистка газовой среды от оксида серы(IV) хемосорбционным методом**

<sup>1</sup>Национальный университет «Львовская политехника»

*Представлен теоретический анализ процесса поглощения диоксида серы водной суспензией кальция карбоната. Определена степень поглощения SO<sub>2</sub> и проанализировано влияние кинетических параметров процесса на величину степени поглощения. Степень поглощения представлена теоретической графической зависимостью.*

**Ключевые слова:** диоксид серы, хемосорбция, эффективность поглощения.

**Гумницький Ярослав Михайлович** — д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології та збалансованого природокористування, e-mail: jgumnitsky@ukr.net ;

**Дерейко Христина Олегівна** — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри екології та збалансованого природокористування; e-mail: dereykokhrystyna@gmail.com ;

**Сымак Дмитрий Михайлович** — канд. техн. наук, асистент кафедри хімічної інженерії