

УДК 66.011:628.512

Манідіна Євгенія Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук

ЗНИЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ОКСИДУ СІРКИ(IV) У ВИКИДАХ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВ

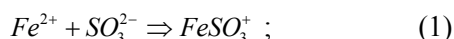
Запорізька державна інженерна академія

З'ясовано початкові стадії раніше запропонованого радикально-ланцюгового механізму процесу окиснення оксиду сірки(IV) киснем у залізовмісних розчинах, а також каталітичні властивості гідроксосульфату заліза(II) в системі $H_2O-O_2-SO_2-SO_3-Fe(II)-Fe(III)$. Обґрунтовано способи інтенсифікації процесу окиснення оксиду сірки(IV) у вищезгаданій системі.

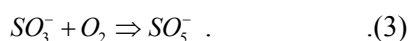
Ключові слова: металургійна галузь, технологічні гази, оксид сірки(IV), йони заліза(II) і (III), радикально-ланцюговий механізм

Вступ. Найбільш масовим і шкідливим компонентом газових промислових викидів підприємств металургійної галузі промисловості, що прямують до довкілля, є оксид сірки(IV). Аналіз методів очищення промислових газів від зазначеного газу показав, що найбільш ефективними методами є хемосорбційні, де для прискорення процесу рідкофазного окиснення діоксиду сірки в абсорбент додають сполуки металів, які мають змінну валентність [1-6]. Такі методи знешкодження оксиду сірки (IV) є перспективними, але недостатньо вивченими.

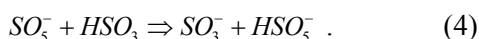
Стан титання. У ряді робіт [3-6] було встановлено, що процес окиснення оксиду сірки(IV) у водних розчинах відбувається ефективно за наявності йонів перехідних металів, які є свого роду каталізаторами. Механізм каталітичної дії йонів перехідних металів на процес окиснення діоксиду сірки у водних розчинах нині досліджують, переважно, у процесах поглинання й окиснення оксиду сірки(IV) водними об'єктами за природних умов. Найбільшого поширення набув радикально-ланцюговий механізм каталітичної дії йонів заліза на процес окиснення розчиненого оксиду сірки(IV) киснем [3-6]. Спочатку відбувається повільне формування сульфату заліза та розкладання його на сульфатний радикал.



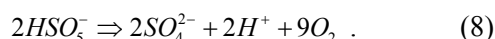
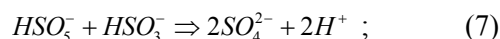
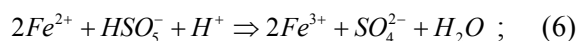
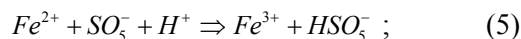
Радикал швидко реагує з киснем зі створенням пероксомоносульфату радикала:



Також швидко здійснюється розмноження реакції



Радикали SO_5^- і HSO_5^- відповідають за окиснення заліза(II) й оксиду сірки:



Запропонований механізм не достатньо пояснює прискорення процесу абсорбції оксиду сірки(IV) розчинами сполук заліза, оскільки для створення сульфатного радикала потрібна додаткова стадія утворення сульфат-іонів, яка є лімітуючою стадією процесу абсорбції оксиду сірки(IV) водою.

Також запропоновано нерадикальний механізм каталітичного окиснення оксиду сірки(IV), за участі заліза(III) як каталізатора, що включає створення пероксиду водню й окиснення ним сульфат-йонів у сульфати. Одночасно створення пероксиду водню прискорює окиснення йонів заліза(II) [6]. Схожий механізм запропоновано для реакції окиснення йонів заліза(II) за наявності гідроксидів заліза (II,III). В обох випадках процес утворення активних окисників (радикала кисню, пероксиду водню) відбувається на поверхні гідроксидів заліза(II,III). Запропоновані механізми пояснюють зростання швидкості окиснення йонів заліза(II) та оксиду сірки(IV), але не збільшення абсорбційної місткості розчину.

З вище викладеного виходить, що процеси, які відбуваються у системі $H_2O-O_2-SO_2-SO_3-Fe(II)-Fe(III)$, є недостатньо вивченими, а також не існує єдиного підходу до їх опису. Запропоновані механізми каталітичної дії сполук заліза на процес окиснення оксиду сірки(IV) відносяться, переважно, до процесів поглинання й окиснення оксиду сірки(IV) водними об'єктами за природних умов і в недостатній мірі пояснюють прискорення процесу сорбції.

Постановка завдання. Метою роботи є вивчення механізму каталітичного окиснення оксиду сірки(IV), що міститься у викидах металургійних підприємств, за участі заліза(III) і (II).

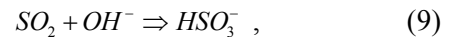
Методика дослідження. Як початкові реагенти використовували електрохімічно оброблені розчини хлориду натрію, розчини хлоридів заліза(II) і (III); газоповітряну суміш з діоксидом сірки. Електрохімічно оброблені розчини хлориду натрію одержували у бездіафрагменому електролізері із залізними електродами за наступних умов: напруга на електродах – 12...24 В, сила струму – 0.5...2,5 А, початкова концентрація хлориду натрію – 0.01...0.10 г/л. Розкладанням сульфіту натрію концентрованою сірчаною кислотою одержували діоксид сірки. Його концентрація у повітрі складає 0,47...4,01 г/м³. Значення рН (3,1...7,85) регулювали додаванням соляної кислоти та гідроксиду натрію. Розчини хлоридів заліза одержували шляхом додавання хлориду заліза(II) до дистильованої води. Сумарна початкова концентрація йонів заліза(II) і (III) у розчині складала 18...80 мг/л.

Концентрацію заліза у розчині та концентрацію діоксиду сірки визначали фотоколориметричним методом [11,12].

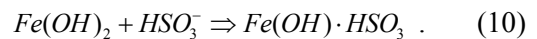
Окиснення діоксиду сірки виконували в поглиначеві з пористою перегородкою під час барботажа газоповітряної суміші через розчини, які містять йони заліза(II) і (III). Витрата газоповітряної суміші – 0,2...1,0 л/хв, її температура – 20...80 °С.

Результати досліджень та їх обговорення. Виконаний раніше комплекс досліджень [7-9] дозволяє зробити висновок, що зниження поглиняльної місткості розчинів, що містять сполуки заліза(II) і (III) за зменшенням початкового значення рН середовища пов'язано з розпадом каталітично активних сполук заліза(II), які утворилися раніше за високим рН середовища. Наймовірніше каталітичні властивості має гідроксосульфід заліза(II), оскільки за рН = 6,5 починається утворення гідроксиду заліза(II), добуток розчинності якого (перший ступінь дисоціації) на чотири порядки більший, ніж добуток розчинності сульфіту заліза(II), отже, утворення сульфіту заліза(II) за таких умов є малоймовірним.

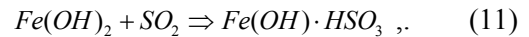
Тоді механізм процесів, що протікають у розчинах сполук заліза за рН близьких до нейтрального, можна описати таким чином [14-15]. Під час розчинення оксиду сірки(IV) у розчині з рН > 7 утворюється гідросульфід-йон:



який взаємодіє з гідроксокатіоном заліза(II):

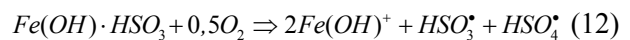


Окрім того, можливим є протікання реакції:

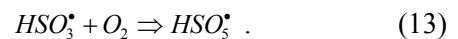


що пояснює прискорення процесу поглинання і за рН < 7.

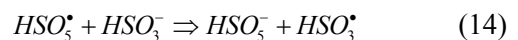
Наступна стадія – окиснення гідроксосульфіту заліза(II) киснем з утворенням сульфід- і сульфат-радикалів – є повільною та пояснює індукційний період у процесі поглинання оксиду сірки(IV) розчинами сполук заліза (рис. 1 і 2):



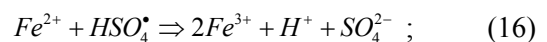
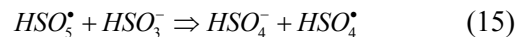
Далі відбувається утворення гідропероксисульфатних аніон-радикалів HSO_5^* за аналогією з утворенням пероксисульфатних аніон-радикалів [4]:



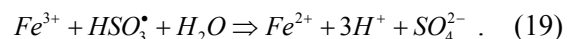
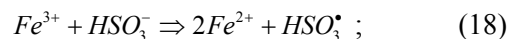
Далі відбувається розмноження ланцюга за рахунок створення гідросульфіту радикала [4]:



і завершується окисненням заліза(II) й оксиду сірки(IV) за реакціями:



Окрім того, можливе протікання реакцій з утворенням інших радикалів [13] і реакції відновлення заліза(III):



Зменшення рН середовища призводить до розчинення гідроксиду та гідроксосульфіту заліза(II) та припинення утворення реакційно активних радикалів, а поступове виродження ланцюга за рахунок цільових і побічних реакцій – до припинення реакції окиснення оксиду сірки(IV) та заліза(II).

Такий механізм підтверджує і характер поглинання оксиду сірки(IV) розчином сполук заліза(III) у слабкислому середовищі (рис. 3, крива 3').

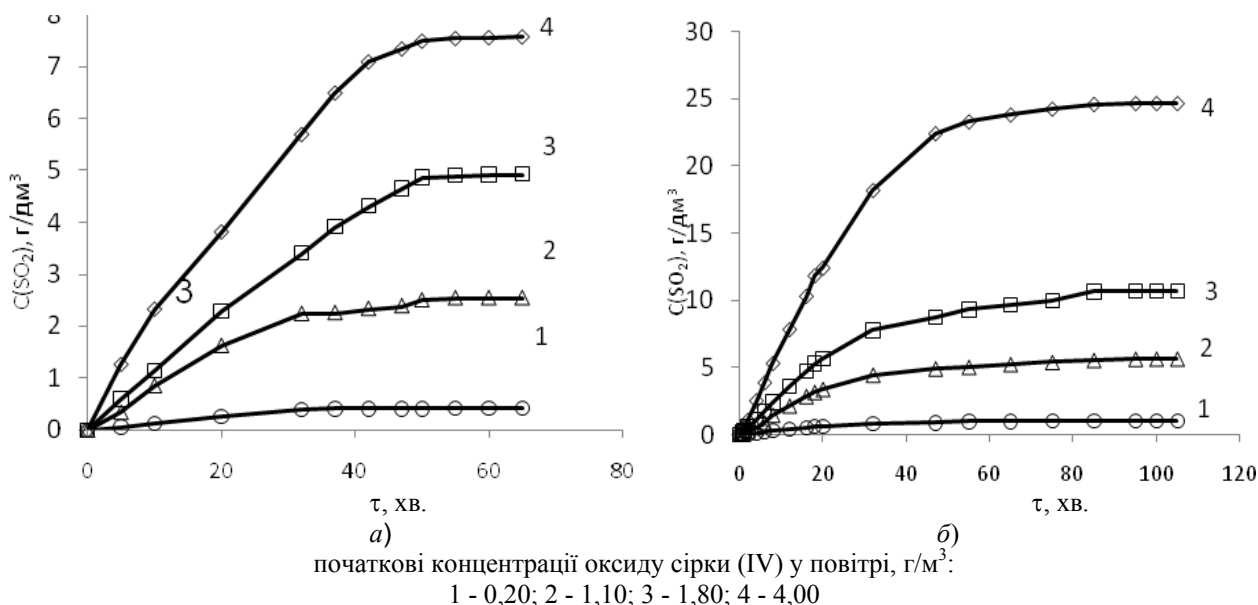


Рисунок 1 – Кінетичні криві процесу абсорбції оксиду сірки(IV) поглинювальним розчином за різної температури, °С: а) 22; б) 80; витрата газової фази - $1,0 \cdot 10^{-3}$ м³/хв.

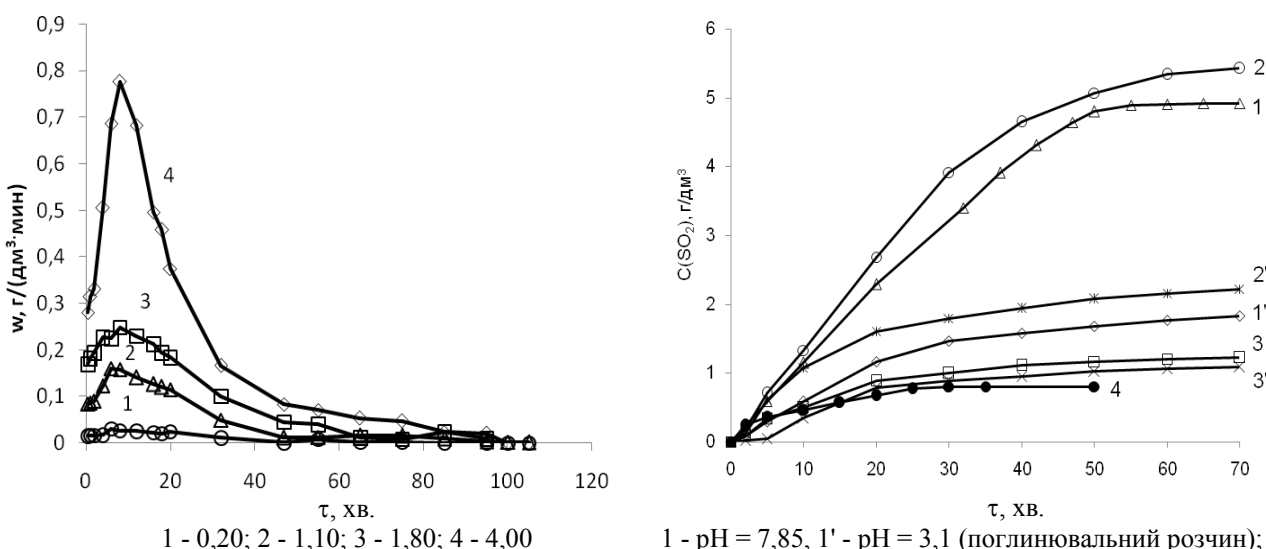


Рисунок 2 – Залежність швидкості поглинання оксиду сірки(IV) поглинювальним розчином від тривалості поглинання за різної початкової концентрації зазначеного оксиду в газі, г/м³: $C(Fe) = 18,0$ г/м³; $T = 41,5$ °С; витрата газової фази - $1,0 \cdot 10^{-3}$ м³/хв.

На початковий момент реакції спостерігають індукційний період, протягом якого практично не відбувається поглинання оксиду сірки(IV), що пов'язано з дифузійним опором кислого розчину до оксиду сірки(IV) та малою швидкістю утворення гідросульфід-йонів у такому розчині. У міру утворення гідросульфід-йонів з подальшим відновленням йонів заліза(III) й утворенням каталітично активного гідроксосульфату заліза(II) відбувається насичення розчину оксидом сірки(IV).

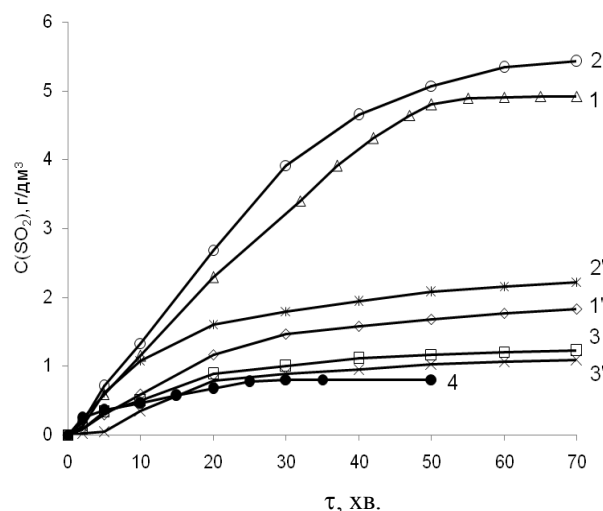


Рисунок 3 – Залежність концентрації оксиду сірки(IV) у розчинах від тривалості поглинання за різних початкових значень pH середовища : $T = 22$ °С; $C_n(SO_2) = 1,80$ г/м³; $Re_y = 78$

Але такий процес відбувається з низькою швидкістю та досить швидко закінчується у зв'язку з суттєвим зменшенням pH середовища, що робить неможливим утворення гідроксосульфату заліза(II).

Висновки. Підтверджено раніше запропонований радикально-ланцюговий механізм процесу окиснення оксиду сірки(IV) киснем у залізо-вмісних розчинах, але також з'ясовано початкові

стадії процесу та встановлено, що у системі $H_2O-O_2-SO_2-SO_3-Fe(II)-Fe(III)$ каталітичні властивості має гідроксосульфід заліза(II). Результати дослідження поглинання оксиду сірки(IV) поглинювальним розчином свідчать про змінювання лімітуючої стадії з кінетичної на дифузійну за рахунок протікання автокатолітичного процесу окиснення оксиду сірки(IV): у перші 5...6 хвилин реакції відбувається утворення ка-

талізатора окиснення оксиду сірки(IV) – гідроксосульфату заліза(II), з подальшим поступовим зменшенням кількості каталізатора за рахунок зменшення рН. Реакція окиснення оксиду сірки (IV) у поглинювальному розчині відбувається за типом безповоротної реакції другого порядку з приватними порядками за реагуючими речовинами.

Бібліографічний список

1. Рамм, В. М. Абсорбция газов [Текст]: монографія / В. М. Рамм. – М. : Химия, 1966. – 768 с.
2. Пат. 76278 Україна, МПК B01D 53/32 (2006.01). Спосіб каталітичної очистки газів від діоксиду сірки [Текст] / Є. А. Манідина – № 201208060; заявл. 02.07.2012; опубл. 25.12.2012, Бюл. № 24/2012.
3. Muzadi, P. A new development in the oxidative precipitation of Fe and Mn by SO_2 /air [Text] / P. Muzadi, M. Kotze // Base Metals Conference 2013. Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – Johannesburg. – 2013. – Pp. 223-233.
4. Brandt, C. Short communication role of chromium and vanadium in the atmospheric oxidation of sulfur(IV) [Text] / C. Brandt, L. I. Elding // Atmospheric Environment. – 1998. – Vol. 32, No. 4. – Pp. 797-800.
5. Grgic, I. A Simple Kinetic Model for Autoxidation of S(IV) Oxides Catalyzed by Iron and/or Manganese Ions [Text] / I. Grgic, G. Bercic // Journal of Atmospheric Chemistry. – 2001. – Vol. 39. – Pp. 155-170.
6. Zhang, W. Iron (II) oxidation by SO_2/O_2 in acidic media. Part II. [Text] / W. Zhang, D. Muir, P. Singh // Effect of copper «Hydrometallurgy». – 2000. – Vol. 58. – Pp. 117-125.
7. Смотраев, Р. В. Исследование термодинамического равновесия процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором [Текст] / Р. В. Смотраев, Е. А. Манидина // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 2. – С. 17-20.
8. Смотраев, Р. В. Определение кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором [Текст] / Р. В. Смотраев, Е. А. Манидина // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3(42). – С. 222-226.
9. Смотраев, Р. В. Исследование кинетики процесса поглощения оксида серы (IV) растворами солей железа (II) и (III) [Текст] / Р. В. Смотраев, Е. А. Манидина // Вопросы химии и химической технологии. – 2016. – № 2(106). – С. 45-51.
10. Намиот, А. Ю. Растворимость газов в воде : справочное пособие [Текст] / А. Ю. Намиот. – М. : Недра, 1991. – 169 с.
11. Постанова з контролю забруднення атмосфери [Текст] : РД 52.04.186-89. – [Чинний від 01.07.91]. – М. : Держкомгідромет СРСР, 1991. – 1360 с. – Керівний нормативний документ.
12. Методика фотометричного визначення заліза (III) та заліза (II) з сульфосаліциловою кислотою в стічних водах [Текст] : КНД 211. 1.4.040-95. – [Чинний від 01.07.95]. – Київ : Мінекобезпеки України, 1995. – 12 с. – Керівний нормативний документ.
13. Терни, Т. Механизмы реакций окисления-восстановления [Текст] / Т. Терни; под ред. А. И. Бусева. – М. : Мир, 1968. – 239 с.
14. Манидина Е. А. Механизм окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в присутствии диоксида серы [Текст] / Е. А. Манидина, Р. В. Смотраев // Selected publications from the Water Harmony Project: Water Research and Technology. – 2015. – С. 217-226.
15. Смотраев Р. В. Механізм процесу абсорбції оксиду сірки (IV) у присутності заліза (II) [Текст] / Р. В. Смотраев, Є. А. Манідина // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. 9-11 квітня 2014 р. – Київ, 2014. – Т. I. – С. 44.

Манидина Евгения Анатольевна, кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной экологии и охраны труда Запорожской государственной инженерной академии (Запорожье, Украина). E-mail: manidina_zgia@ukr.net

СНИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА СЕРЫ (IV) В ВЫБРОСАХ МЕТАЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Результатами исследований уточнены начальные стадии в ранее предложенном радикально-цепном механизме процесса окисления оксида серы (IV) кислородом в железосодержащих растворах, а также

свидетельствуют, что в системе $H_2O-O_2-SO_2-SO_3-Fe(II)-Fe(III)$ каталитическими свойствами обладает гидрокосульфит железа (II). Обоснованы способы интенсификации процесса окисления оксида серы (IV) в вышеуказанной системе.

Ключевые слова: металлургическая отрасль, технологические газы, оксид серы (IV), ионы железа (II) и (III), радикально-цепной механизм

Manidina Evgenia, candidate of technical sciences, Associate Professor of Department of Labor Protection and Applied Ecology, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Zaporizhzhia, Ukraine). E-mail: manidina_zgia@ukr.net

A DECLINE OF CONCENTRATION OF SULPHUR (IV) OXIDE IN EXTRASS OF METALLURGICAL PLANTS

The results of researches are improved the initial stages in the before offered radically-chain mechanism of process of oxidization of sulphur(IV) oxide by oxygen in ferriferous solutions, and also indicated that in the system $H_2O-O_2-SO_2-SO_3-Fe(II)-Fe(III)$ catalytic properties are possessed by a hydroxosulfite gland(II). The methods of intensification of such process of sulphur(IV) oxide oxidization in the above mentioned system are hade.

Keywords: metallurgical industry, technological gases, sulphur(IV) oxide, ions of iron(II) and (III), radically-chain mechanism

Стаття надійшла до редакції 02.04.2018 р.
Рецензент, проф. В.І. Сокольник

Текст даної статті знаходиться на сайті ЗДІА в розділі Наука
<http://www.zgia.zp.ua>