УДК 658.562

А.В. Громико, Г.С. Столяренко, Р.Ю. Бараков, С.О. Шмиголь

ВИКОРИСТАННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗУ В ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ВИРОБНИЦТВ ПІГМЕНТНОГО ОКСИДУ ТИТАНУ

Черкаський державний технологічний університет

Розглянуто теоретичні основи та технологія зниження вмісту оксиду сірки(IV) у відхідних газах реакторів розкладання ільменіту виробництв пігментного оксиду титану(IV) сірчаною кислотою, шляхом електрокаталітичного окислення оксиду сірки(IV) до оксиду сірки(VI) в реакторах-озонаторах.

Вступ

Технологічний процес виробництва пігментного TiO_2 включає стадії розкладання сировини, відновлення, кристалізації, випарювання, гідролізу, відбілювання, прокалювання, розмелювання та за сутністю його можна розділити на дві стадії: виробництво кристалів TiO_2; перероблення продукту в пігментний TiO_2 з заданими фізико-технічними властивостями.

Процеси, що відбуваються на першій стадії передбачають різнопланові екзо- і ендотермічні реакції (основні та побічні) між твердими, рідкими і газоподібними речовинами, фазові перетворення, тощо. Принципово процес одержання TiO_2 із ільменіту сульфатним способом можна виразити наступними реакціями:

$$FeTi_3(т)+2H_2SO_4(р)= =FeSO_4(т)+TiOSO_4(т)+2H_2O(г)+Q_1; \quad (1)$$

$$TiOSO_4(т)+2H_2O(р)= =H_2TiO_3(т)+H_2SO_4(р)+Q_2; \quad (2)$$

$$FeSO_4(т)+7H_2O(р)=FeSO_4\cdot 7H_2O(т)+Q_3; \quad (3)$$

$$H_2TiO_3(т)=H_2O(г)+TiO_2(т)-Q_4. \quad (4)$$

Реакцію (1) виконують періодично шляхом оброблення подрібненого ільменіту в реакторах концентрованою сульфатною кислотою, гострою водяною парою, частково повітрям. Вона починається за температури 90–95^{0}С, є дуже екзотермічною, протікає досить інтенсивно (7–10 хв).

Температуру для початку реакції створюють подачею у реактор гострої водяної пари і розбавлянням концентрованої сульфатної кислоти. За рахунок теплоти водяної пари і теплового ефекту гідратації сульфатної кислоти реакційна суміш нагрівається до 170^{0}С, внаслідок чого практично вся вода випаровується і утворюється суха, зелено-коричнева маса сульфатів тітанілу, заліза та інших металів.

З метою відновлення заліза, що має ступінь окиснення +3, в реакційну суміш добавляють залізну стружку для відновлення цього заліза до Fe^{2+}. Газова фаза, яка виділяється із реактора, є парогазовою сумішшю (82 мас.% H_2O, 18% – повітря) з домішками оксиду сірки(IV) (3,5 г/м^3), пари сульфатної кислоти (до 10 г/м^3), сірководню (0,05 г/м^3), частинок ільменіту, має температуру 90–170^{0}С. Така газова фаза має залповий характер утворення з об'ємом одного залпового викиду 10–12 тис. м^3. Її величезні об'єми, що змінюються в часі (4–21 м^3/с), наявність шкідливих компонентів дуже ускладнюють організацію процесу очищення газу. Вміст оксиду сірки(IV) в таких залпових викидах подекуди сягає 4–5 г/м^3.

Стандартні методи уловлювання SO_2 із газових потоків сульфіт-бісульфітними розчинами мають низку недоліків (залежність ступеня поглинання SO_2 від концентрації солей в поглинальних розчинах та концентрації SO_2 в газовому потоці, від швидкості газового потоку в апараті, можливість відкладень солей в середині очисного обладнання), що значно ускладнює їх застосування для очищення газів реакторів розкладання. Значною мірою могло б полегшити процес очищення таких газових потоків перетворення оксиду сірки(IV) в оксид сірки(VI), але процес каталітичного перетворення киснем за умови низьких концентрацій реагенту є нераціональним.

Експериментальна частина

Нами було досліджено процес інтенсифікації окислення SO_2 до SO_3 безпосередньо у відхідному газі елекрокаталітичними озоно-радикальними

© А.В. Громико, Г.С. Столяренко, Р.Ю. Бараков, С.О. Шмиголь, 2012

методами в зоні дії бар'єрного (тихого розряду) [1,2].

В газовому потоці, що містить водяну пару та оксиди сірки, в зоні дії бар'єрного (тихого) розряду протікають наступні радикальні реакції [3–5]:

$$O_3+H_2O \rightarrow 2HO^{\cdot}+O_2; \quad (5)$$

$$SO_2+HO^{\cdot} \rightarrow HSO_3^{-}; \quad (6)$$

$$HSO_3^{-}+O_2 \rightarrow SO_3+HO_2^{\cdot}; \quad (7)$$

$$SO_3+H_2O \rightarrow H_2SO_4, \quad (8)$$

а також іон-іонний процес рекомбінації SO_2 в SO_3:

$$SO_2 \xrightarrow{O_2} SO_2^{-} \xrightarrow{O_2} SO_4^{-} \xrightarrow{O_2} SO_3 \cdot \quad (9)$$

Енергії активації іонних і радикальних реакцій (5–8) на декілька порядків нижче енергій активації окиснення оксиду сірки(IV) киснем, а також озоном.

Електрокаталітичне окиснення оксиду сірки(IV) здійснювалось для змодельованих газових сумішей за наступних умов: температура 20–100^{0}C; напруга на високовольтному електроді від 8 до 11 кВ; часу перебування газової суміші в розрядному проміжку від 1 до 3,5 с; коефіцієнт надлишку повітря – 1,2 і 1,29; концентрація SO_2 в модельному газовому потоці 0,15 об.% (4423 мг/м^3).

Модельна газова суміш готувалася шляхом змішування оксиду сірки(IV), який подавався із балона в змішувач та повітря, в потік якого із термостата подавалася водяна пара. Контроль за концентрацією оксиду сірки(IV) проводився йодометрично. Отримана модельна суміш проходила термостат та подавалась в реактор-озонатор, де в розрядному проміжку під дією бар'єрного розряду відбувався процес електрокаталітичного озоно-радикального окислення SO_2. Утворений на виході із реактора-озонатора туман сірчаної кислоти уловлювався в абсорбері розчином 60% H_2SO_4 та на фільтрі.

Результати, отримані при виконанні експериментів надані на рис. 1–3 у вигляді графічних залежностей.

На рис. 1 надано графічну залежність зміни ступеня окиснення від температури модельної газової суміші в реакторі-озонаторі.

Характер графіка говорить про непрямолінійну залежність ступеня окиснення SO_2 від температури в розрядному проміжку. Так в температурному проміжку від 20 до 100^{0}C різко зростає ступінь окиснення, що пояснюється інтенсифікацією процесу термічного розпаду озону та інтенсифікацією процесу електрокаталітичного окиснення оксиду сірки(IV) за реакціями (1–4).

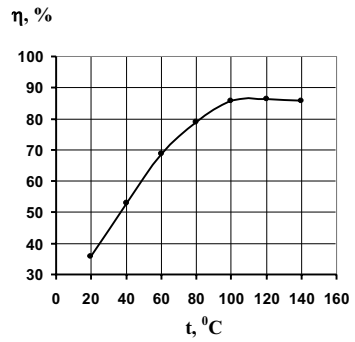

Рис. 1. Залежність ступеня окиснення SO_2 від температури газової суміші: η – ступінь окиснення SO_2; t – температура газової суміші

Стабілізація ступеня окиснення для температур вище 100^{0}C пояснюється різким зменшенням утворення озону в бар'єрному розряді за таких температур.

На рис. 2 надано експериментальну графічну залежність ступеня окиснення SO_2 від часу перебування газової суміші в розрядному проміжку.

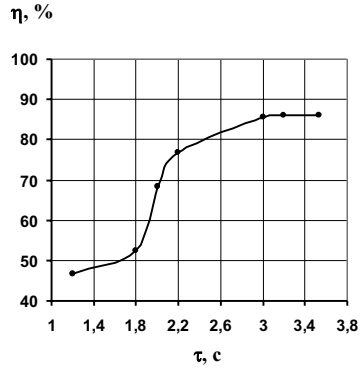

Рис. 2. Залежність ступеня окиснення SO_2 від часу перебування газової суміші в розрядному проміжку: h – ступінь окиснення SO_2; τ – час контакту

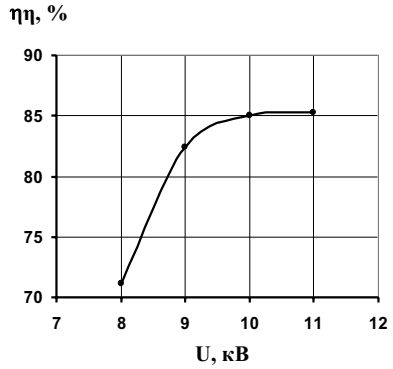

Рис. 3. Залежність ступеня окиснення SO_2 від напруги на клемах реактора-озонатора: η – ступінь окиснення SO_2; U – напруга на клемах реактора-озонатора

З огляду експериментальних даних можна

зробити висновок, що час перебування газової суміші в розрядному проміжку реактора-озонатора від 3 до 4 с є оптимальним для протікання реакцій електрокаталітичного озоно-радикального окиснення SO_2, що відповідає витратам газової суміші рівним 0,2–0,4 м^3/с.

Експериментально встановлено також оптимальну інтенсивність розрядного проміжку реактора-озонатора, що відповідає рівню напруги на високовольтному електроді 11 кВ та питомим витратам електроенергії 26–28 кВт/кг SO_2.

За результатами виконаних експериментів нами запропоновано схему очищення відхідного газу печей розкладання виробництв пігментного оксиду титану (рис. 4).

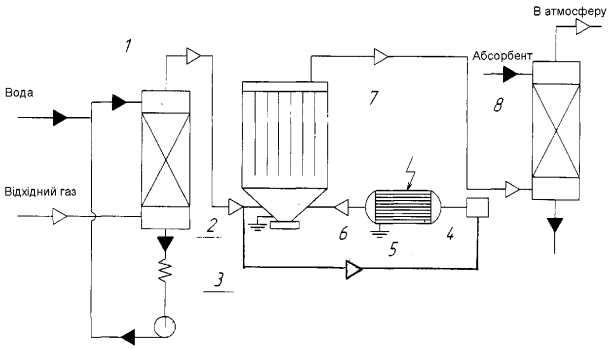

Рис. 4. Схема очищення відхідного газу печей розкладання: 1 – насадковий абсорбер; 2 – холодильник; 3 – насос; 4 – блок підготовки та стабілізації швидкості газу; 5 – електророзрядний апарат; 6 – змішувач; 7 – елетрокаталітичний реактор; 8 – насадковий абсорбер

Відхідний газ печей розкладання очищується в насадковому абсорбері 1 від пилу TiO_2, HCl, CO_2, частково від SO_3 і SO_2 та охолоджується до температури 80–100^{0}С. В змішувачі 6 газ змішується з газом – джерелом радикалів і направляється в елетрокаталітичний реактор 7, де протікають іонні і радикальні реакції окислення, в результаті яких SO_2 перетворюються до SO_3. Після цього, в насадковому абсорбері 8 із газу видаляється SO_3 і очищений газ викидається в атмосферу. Абсорбент може бути підібрано у відповідності до вимог замовника.

Висновки

В результаті виконаних експериментів були отримані наступні технічні характеристики роботи модельної установки очищення відхідних газів печей розкладання ільменіту на виробництвах пігментного оксиду титану: температура газової суміші 80–100^{0}С; витрати газової суміші 0,2–0,4 м^3/с; напруга на високовольтному електроді реактора-озонатора 11 кВ. Було встановлено, що за оптимальних умов окиснення SO_2 в реакторі озонаторі відхідний газ печей розкладання може бути очищено до нормованого значення вмісту оксиду сірки(IV), тобто менше 500 мг/м^3.

Питомі витрати електроенергії на очищення газу можна знизити шляхом введення каталізатора в зону електрокаталізу, тобто шляхом суміщення процесів електронної та електрохімічної активації молекул, що стане наступним етапом здійснення експериментальних досліджень. У якості каталізаторів можуть бути використані оксиди ванадію (V_2O_5), марганцю (MnO_2), титану (TiO_2).

На кафедрі здійснюються розробки зі створенню нових типів електокаталітичних реакторів для високошвидкісного низькотемпературного окиснення оксиду сірки(IV) у відхідних газах виробництв.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *А.с. 822873 СССР*, МКИ B01-J 8/02. Способ очистки отходящих газов от сернистого ангидрида/ Столяренко Г.С. (СССР). – Опубл. 23.04.81. – Бюл. № 15.

2. *А.с. 1036347 СССР*, МКИ B 01 D 36/06; B 01 D 51/00. Электрофильтр / Столяренко Г.С., Г.С. Кагакин Е.И., Кретов Б.К. (СССР) – Опубл. 23.04.83. – Бюл. № 31.

3. *Person J.S., Ham D.O.* Removal of SO_2 and NO_x from stack gases by electron beam trradiation // Radiat.Phys. Chem. – 1998. – Vol.31. – P.1-8.

4. *Потапкин Б.В., Русанов В.Д.*, Фридман А.А. Эффект каталитической активности неравновесной плазмы в химических реакциях // ДАН СССР. – 1989. – Т.308. – С.897-900.

5. *Окисление* SO_2 в воздухе под действием сильноточного пучка релятивистских электронов / Баранчиков Е.И., Беленький Г.С., Денисенко В.П. и др. // ДАН СССР. – 1990. – Т.2396. – С.1081-1087.

Надійшла до редакції 20.10.2011