

УДК 628.512

*Р.В. Смотраев, Е.А. Манидина*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМ ПОГЛОТИТЕЛЬНЫМ РАСТВОРОМ**

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск  
Запорожская государственная инженерная академия**

Исследована термодинамика процесса поглощения диоксида серы электрохимически обработанным водным раствором солей железа. Рассчитаны константы равновесия основных реакций в растворе и сделан вывод об их термодинамической вероятности для исследуемых условий. Экспериментально определены константы равновесия и тепловой эффект системы диоксид серы (воздух) – диоксид серы (поглотительный раствор).

### ***Вступление***

Диоксид серы относится к приоритетным загрязняющим веществам, которые дают наибольший взнос в загрязнение атмосферного воздуха Украины. Основными источниками поступления диоксида серы в атмосферу являются предприятия химической, нефтеперерабатывающей, энергетической, металлургической отраслей промышленности. Диоксид серы раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Длительное вдыхание диоксида серы может вызвать такие заболевания: хронический бронхит, ларингит, вос-

паление легких, ухудшение показателей физического развития детей [1]. Наличие диоксида серы в воздухе приводит к возникновению кислотных дождей и уменьшению озонового слоя. Главную угрозу составляют газы, содержащие незначительное количество диоксида серы, которое нельзя использовать для производства серной кислоты. Это газы, образующиеся при производстве серной кислоты, агломерационные и металлургические газы. Их без очистки выбрасывают в окружающую среду.

В настоящее время известны больше 200 ме-

тодов очистки газов от диоксида серы (десульфурация). Однако все известные методы имеют ряд недостатков, наличие которых не позволяет широко использовать их для десульфурации газов: необходимость в предварительном обеспылевании газов; чувствительность к сопутствующим газовым компонентам в очищаемых газах; громоздкость оборудования; высокая энергоёмкость; низкая сорбционная ёмкость поглощающих растворов; дороговизна реагентов; высокие капитальные расходы [2]. Следовательно, разработка современного метода очистки отходящих промышленных газов от диоксида серы не потеряла своей актуальности, а для Украины, повышающей тонажность металлургической и химической продукции при использовании старого очистительного оборудования, даже приобрела первостепенное значение.

Из применяющихся в промышленных масштабах методов очистки газов от диоксида серы наиболее перспективными считаются абсорбционные методы. Широкое промышленное применение этих методов ограничивается дороговизной реагентов и необходимостью утилизации образующихся продуктов улавливания, либо недостаточно высокой абсорбционной ёмкостью поглотителя.

Один из способов повышения абсорбционной ёмкости известных поглощающих растворов – это их электрообработка [3], в процессе которой образуются различные ионы, повышающие реакционную способность поглотительной среды с диоксидом серы либо действующие как катализатор окисления диоксида серы в триоксид серы.

Целью представленной работы было исследование процесса очистки газовой смеси от диоксида серы с помощью раствора хлорида натрия, обработанного в бездиафрагменном электролизере с железными электродами.

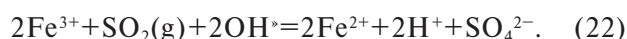
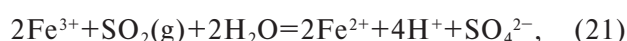
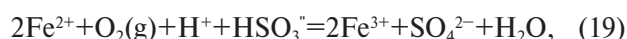
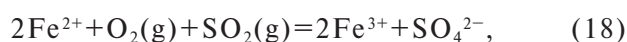
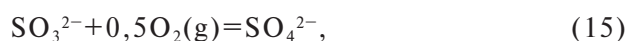
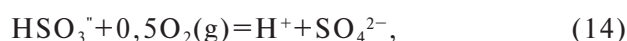
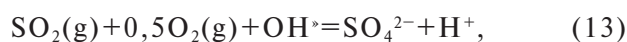
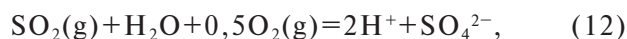
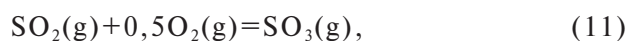
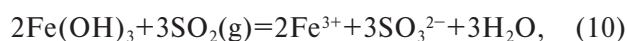
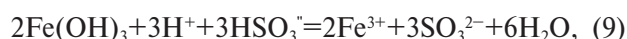
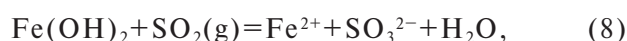
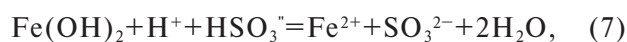
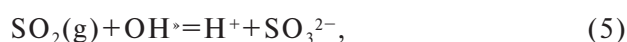
#### Методики исследования

Сернистый ангидрид поглощали из воздуха с примесью диоксида серы: 0,2–0,4 г/м<sup>3</sup>. Поглотительный раствор получали обработкой раствора хлорида натрия концентрацией 0,01–0,1 г/л в бездиафрагменном электролизёре с железными электродами. Напряжение, подаваемое на электроды 12–24 В, сила тока 0,5–2,5 А. Поглощение диоксида серы проводили в аспираторе при следующих условиях: температура (22–80)<sup>0</sup>С; кислотность среды рН=7,7.

Концентрацию диоксида серы в газе определяли фотоколориметрическим методом ГОСТ 1642-77 [4]. Концентрацию Fe<sup>2+</sup> определяли перманганатометрическим титрованием.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Возможные основные реакции, протекающие в растворе при поглощении диоксида серы электролитически обработанным раствором, представлены ниже:



Возможность протекания этих реакций можно оценить, определив термодинамические характеристики реакций (энергии Гиббса или константы равновесия). Для их расчета использовали компьютерную программу HSC Chemistry (версия 5.0). Результаты расчета констант равновесия реакций (1–22) в интервале температур 0–100<sup>0</sup>С и давлении 0,1 МПа представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 представлены константы равновесия реакций поглощения диоксида серы компонентами поглотительного раствора (2,3,5–10) и реакций диссоциации реагентов (1 и 4). На рис. 2 представлены константы равновесия окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворе.

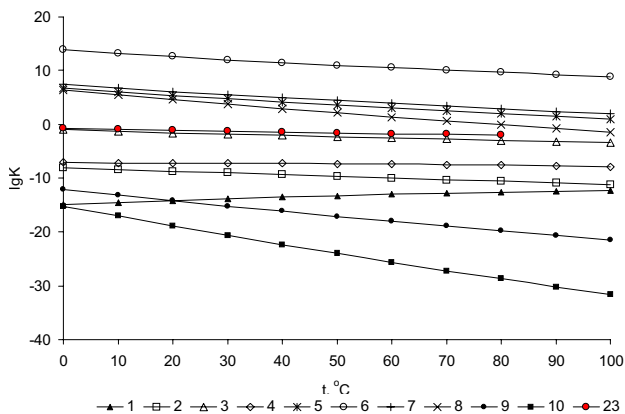


Рис. 1. Зависимость константы равновесия реакций 1–10 от температуры среды

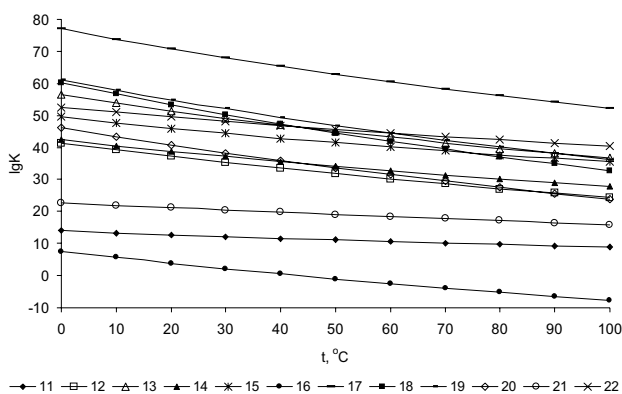


Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакций 11–22 от температуры среды

Для описания физического процесса абсорбции диоксида серы водой можно воспользоваться уравнением Генри (при небольших концентрациях диоксида серы в воде) (23):

$$p^* = E \cdot x, \quad (23)$$

где  $E$  – коэффициент Генри для диоксида серы в воде, Па;  $p^*$  – парциальное давление диоксида серы в воздухе, Па;  $x$  – мольная доля диоксида серы в воде.

При небольших значениях  $p^*$ , по сравнению с общим давлением системы, уравнение (23) записывают в удобном для практических расчетов виде:

$$y^* = \frac{E}{P} \cdot x = k \cdot x, \quad (24)$$

откуда

$$k = \frac{y^*}{x}, \quad (25)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;  $P$  – общее давление газовой смеси, Па;  $y^*$  – концент-

рация диоксида серы в газе, равновесная с концентрацией диоксида серы в воде  $x$ , кг/кг.

Таким образом, коэффициент пропорциональности для физического процесса абсорбции можно считать величиной обратной коэффициенту равновесия ( $K=1/k$ ) в системе  $SO_2(\text{газ})-SO_2(\text{жидкость})$ . При температуре среды  $t_{\text{ср}}=0^\circ\text{C}$  коэффициент Генри  $E=0,326$  МПа [4], тогда для атмосферного давления  $P=0,1$  МПа, получим:  $k=3,26$ ;  $K=0,306$ . Аналогично рассчитанные данные представлены в виде зависимости константы равновесия процесса абсорбции диоксида серы водой от температуры на рис. 1 (кривая 23). Как видно из графика равновесие при давлении 0,1 МПа смещено больше в сторону десорбции. Для смещения равновесия физической абсорбции в сторону поглощения необходимо повышать парциальное давление диоксида серы в газовой фазе за счет увеличения концентрации диоксида серы или общего давления смеси, либо химически связывать поглощенный диоксид серы, например, ионами металлов, либо переводить в триоксид серы, имеющий большую растворимость.

Равновесие реакций диссоциации воды и гидросульфит-ионов (реакции 1 и 4), а также реакций между диоксидом серы и молекулами воды или молекулами гидроксида железа(III) (реакции 2, 3, 9, 10), смещено в сторону исходных продуктов. Введение в реакционную среду гидроксид-ионов и гидроксида железа(II) (реакции 5–8) приводит к смещению равновесия процесса поглощения диоксида серы за счет химического взаимодействия в сторону образования сульфит-ионов, при чем эти реакции можно считать необратимыми в исследуемом диапазоне температур.

Практически все окислительно-восстановительные реакции протекают с достаточно высокими константами равновесия, следовательно, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов реакции. При этом окисление диоксида серы может протекать, как в присутствии кислорода, так и в его отсутствии за счет образующегося Fe(III). Исключением является реакция окисления ионов железа(II) в ионы железа(III) (16), которая при невысокой температуре (0–40°C) термодинамически возможна, но при более высоких температурах равновесие сдвигается в сторону исходных продуктов. Введение ионов железа в реакционную среду приводит к увеличению константы равновесия реакций окисления диоксида серы, по сравнению с реакциями без ионов железа. При этом реакция окисления диоксида серы кислородом в газовой фазе менее вероятна, чем любая реакция окисления диоксида серы в присутствии ионов железа.

Для всех рассмотренных реакций увеличение температуры реакций приводит к смещению равновесия в сторону исходных продуктов (кроме реакции диссоциации воды).

Таким образом, наличие ионов железа(II) и гидроксид-ионов, образующихся в процессе электрообработки поглотительного раствора, смещает равновесие процесса абсорбции в сторону образования химически связанной серы, а ионы железа могут выступать в качестве катализатора окисления диоксида серы в триоксид и еще больше смещать равновесие в нужную сторону.

Для экспериментального подтверждения полученных расчетных данных был исследован процесс поглощения диоксида серы из воздуха электрохимически обработанным раствором хлорида натрия. Поглощение диоксида серы проводили в аспираторе при разных температурах, концентрациях диоксида серы в воздухе и разных расходах воздуха.

Результаты определения равновесных концентраций диоксида серы в газовой (воздухе) и в жидкой (воде и в электрохимически обработанном растворе) фазах при температуре 22°C представлены на рис. 3.

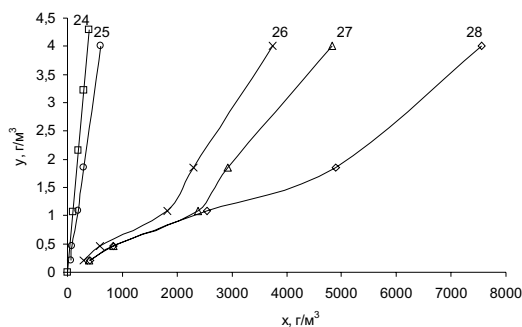


Рис. 3. Равновесные линии поглощения диоксида серы водой и электрохимически обработанным раствором при температуре 22°C и давлении 0,1 МПа: 24 – поглощение водой (литературные данные, уравнение 24); 25 – поглощение водой при расходе воздуха (л/мин) 0,2; 26,27,28 – поглощение электрохимически обработанным раствором при расходе воздуха (л/мин), соответственно, 0,2; 0,5; 1,0

Из представленных данных следует, что увеличение расхода воздуха (изменение режима барботирования) приводит к уменьшению равновесной концентрации диоксида серы над раствором. При этом абсорбционная емкость электрохимически обработанного раствора в 10–15 раз превышает теоретическую абсорбционную емкость воды.

Для более точного сравнения констант равновесия физической абсорбции диоксида серы водой (литературные данные) и констант равновесия абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным раствором были определены равновесные концентрации диоксида серы над раствором при давлении 0,1 МПа; расходе воздуха 1,0 л/мин; концентрации диоксида серы 0,2, 1,08, 1,85, 4,01 г/м³; и температуре 22, 41,5, 52,5, 65, 75, 80°C. Результаты в виде зависимости мольной доли диоксида серы в растворе от мольной

доли диоксида серы в воздухе представлены на рис. 4.

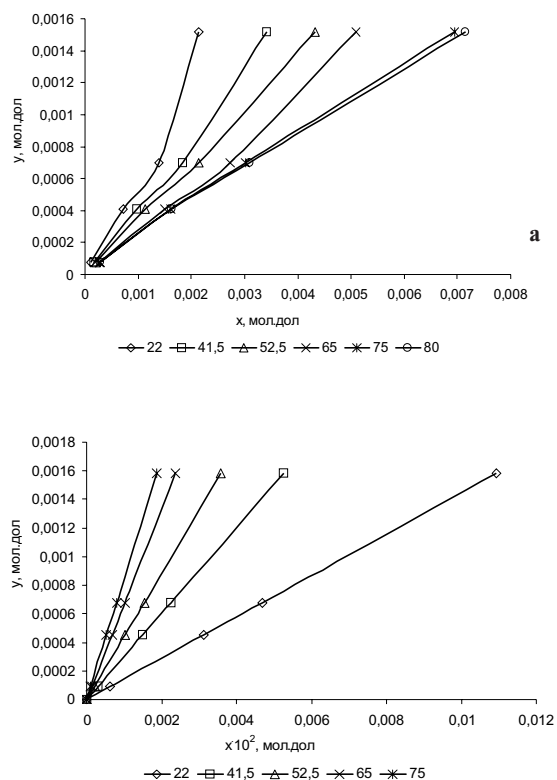


Рис. 4. Равновесные линии поглощения диоксида серы электрохимически обработанным раствором (а) и водой (б) при давлении 0,1 МПа и разных температурах

Полученные зависимости были обработаны и получены следующие константы равновесия (таблица).

**Константы равновесия процесса поглощения диоксида серы электрохимически обработанным раствором**

Температура, °C	Константа равновесия (K)	Коэффициент корреляции
22	1,382	0,999
41,5	2,237	0,999
52,5	2,871	0,996
65	3,321	0,999
75	4,663	0,996
80	4,812	0,977

На рис. 5 приведены расчетные и экспериментальные зависимости константы равновесия процесса абсорбции диоксида серы водой и электрохимически обработанным раствором от температуры.

После математической обработки этих данных получены уравнения зависимости константы равновесия от температуры:

для воды  $\lg K = -0,0159 \cdot t - 0,5703$ ; (26)

$$\text{для раствора } \lg K = 0,0091 \cdot t - 0,0313. \quad (27)$$

Константа равновесия процесса поглощения диоксида серы электрохимически обработанным раствором растет при повышении температуры, что, по всей видимости, объясняется замещением стадий (реакций) в процессе поглощения при росте температуры.

Для полученной зависимости определено уравнение изобары:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta H^0}{R \cdot T^2} = 2175,9 \cdot T^{-2}. \quad (28)$$

Откуда тепловой эффект процесса равен  $\Delta H^0 = 18090$  Дж/моль, т.е. процесс протекает самопроизвольно (т.к.  $K^0 > 0$ ) и повышение температуры приводит к смещению реакции в сторону продуктов реакции. Для сравнения, аналогичный расчет дифференциальной теплоты растворения диоксида серы в воде, дал значение  $\Delta H^0 = -29519$  Дж/моль – повышение температуры смещает равновесие в сторону исходных реагентов.

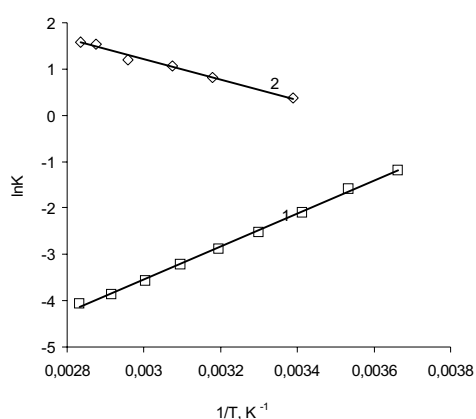


Рис. 5. Зависимость константы равновесия процесса поглощения диоксида серы электрохимически обработанным раствором и водой при давлении 0,1 МПа от температуры

### Выводы

Установлено, что наличие ионов железа(II) и гидроксид-ионов, образующихся в процессе электрохимической обработки поглотительного раствора, смещает равновесие процесса абсорбции диоксида серы в сторону образования химически связанной серы как в виде сульфитов, так и в виде сульфатов.

Абсорбционная емкость электрохимически обработанного раствора в 10–15 раз превышает теоретическую абсорбционную емкость воды. Экспериментально определены константы равновесия и тепловой эффект процесса поглощения диоксида серы из воздуха электрохимически обработанным раствором. Процесс поглощения протекает самопроизвольно и повышение температуры приводит к смещению реакции в сторону продуктов реакции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солуха Б.В. Миська екологія: навч. посібник для університетів / Ред. Г.Б. Фукс. – К.: КНУБА, 2003. – 337 с.
2. Мадоян А.А., Базаянц Г.В. Сероулавливание на ТЭС. – К.: Техніка, 1992. – 160 с.
3. Пат. на корисну модель №53140 України, МПК В01D В01D 53/32. Спосіб очищення газів від діоксиду сірки // Г.Б. Кожемякін, Р.В. Смотраев, Є.А. Манідіна, В.Р. Румянцев. – Заявл. 29.03.2010; Опубл. 27.09.2010. Бюл. № 18. – 5 с.
4. Методические указания на определение вредных веществ в воздухе. Вып. 1-5. – М.: ЦРИА, Морфлот, 1981. – 24 с.

Поступила в редакцию 24.01.2013