

*Показано, що низькоконцентровані за SO<sub>2</sub> газу доцільно утилізувати рідинно-окисним способом з використанням NaOH у якості проміжного абсорбента та кисню повітря, як окисника. Встановлено технологічно доцільні режими проведення хемосорбції та окиснення SO<sub>2</sub>. На основі критичного аналізу сучасної масообмінної апаратури обґрунтовано ефективність горизонтального апарату з ковшоподібними диспергаторами для сумісного проведення процесів пиловловлення, хемосорбції та окиснення SO<sub>2</sub>*

*Ключові слова: сульфур(IV) оксид, очищення газових викидів, масообмінний апарат, хемосорбція, пиловловлення, абсорбент*

*Показано, что низкоконцентрированные по SO<sub>2</sub> газы целесообразно утилизировать жидкостно-окислительным способом с использованием NaOH в качестве промежуточного абсорбента и кислорода воздуха, как окислителя. Установлены технологически целесообразные режимы проведения хемосорбции и окисления SO<sub>2</sub>. На основе критического анализа современной массообменной аппаратуры обоснована эффективность горизонтального аппарата с ковшеобразными диспергаторами для совместного проведения процессов пылеулавливания, хемосорбции и окисления SO<sub>2</sub>*

*Ключевые слова: серы(IV) оксид, очистки газовых выбросов, массообменный аппарат, хемосорбция, пылеулавливание, абсорбент*

УДК 66.074.378.1

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.60312

# ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ ХЕМОСОРБЦІЇ СУЛЬФУРУ(IV) ОКСИДУ. ОБґРУНТУВАННЯ ВИБОРУ ЕФЕКТИВНОГО МАСООБМІННОГО АПАРАТА

В. Т. Яворський

Доктор технічних наук, професор\*

E-mail: javorskyi@ukr.net

А. Б. Гелеш

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: gelesh75@gmail.com

І. Є. Яворський

Аспірант\*

E-mail: ivanko1987@ukr.net

Я. А. Калимон

Доктор технічних наук, професор\*

E-mail: kalymon@polynet.lviv.ua

\*Кафедра хімії і технології неорганічних речовин  
Національний університет «Львівська політехніка»  
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

## 1. Вступ

Викиди сульфур(IV) оксиду (SO<sub>2</sub>) за обсягами і за токсичним впливом займають чільне місце серед газоподібних забруднювачів довкілля. Всі джерела надходження SO<sub>2</sub> в атмосферу Землі можна об'єднати в дві великі групи: біогенні та антропогенні. У процесі індустріалізації економіки, розвитку промислових виробництв частка антропогенних викидів SO<sub>2</sub> прогресивно зростає і становить ~50 % сумарних надходжень SO<sub>2</sub>. Це порушило колообіг Сульфур у природі та баланс SO<sub>2</sub> в атмосфері, зумовило глобальні екологічні проблеми [1, 2]. На сьогодні приріст кількості викидів вдалось сповільнити, проте спостерігається загальносвітова тенденція до їх збільшення, що зумовлено зростанням чисельності населення та питомого енергоспоживання. Незважаючи на швидкі темпи розвитку чистої енергетики, у найближчій перспективі головними джерелами енергії залишаться карбонугідрогени, які є головним джерелом SO<sub>2</sub> – вмісних викидів.

Угода про асоціацію між Європейським Союзом (ЄС) та Україною передбачає виконання законодавства ЄС про охорону довкілля, зокрема Директивою №2010/75/ЄС Європейського Парламенту та Ради від

24 листопада 2010 р. про промислові викиди (інтегроване запобігання та контроль забруднення) встановлено, що граничнодопустимий викид (ГДВ) для енергетичних установок не повинен перевищувати 200 мг/нм<sup>3</sup> [3]. Незважаючи на те, що українські екологічні нормативи наблизилися до вимог ЄС, викиди підприємств практично не зменшуються і в десятки разів перевищують зазначені норми. Тому дослідження, спрямовані на розроблення ефективних технологій очищення викидних SO<sub>2</sub>-вмісних газів, є актуальними та мають практичне значення.

## 2. Аналіз джерел інформації та постановка проблеми

На сьогодні запропоновано близько 200 способів вилучення SO<sub>2</sub> із викидних газів, впроваджено у виробництво лише близько 25 [4]. Загалом у світі нараховується ~700 установок для очищення димових газів, з них ~79 % – це установки «мокрого очищення», які є перспективними, дають змогу досягнути достатньо глибокого ступеня вилучення SO<sub>2</sub> (95...98 %) [5].

Переважає більшість (~80 %) промислових викидних газів є низькоконцентрованими, вміст SO<sub>2</sub> у них

не перевищує 0,5 % об. ( $\leq 14,6 \text{ г/нм}^3$ ). Утилізувати  $\text{SO}_2$  з таких газів технологічно складно, економічно високозатратно. Тому, вибираючи технологію очищення керувались такими вимогами: мінімізація капітальних, експлуатаційних витрат та втручання в технологічний режим діючого виробництва; залишковий вміст  $\text{SO}_2$  в очищених викидах не повинен перевищувати норм ГДВ ЄС та мати перспективи поглиблення; установки для очищення газів повинні бути гнучкими до можливих коливань технологічних режимів; сульфурвмісні продукти процесу очищення повинні мати можливість їх застосування.

Фізико-хімічні закономірності та методи уловлення  $\text{SO}_2$  ґрунтовно описані в багатьох роботах, зокрема: у роботі [6] досліджено термодинаміку процесу абсорбції  $\text{SO}_2$ , одержано залежності для розрахунку константи рівноваги цього процесу; у роботі [7] дослідники вивчили кінетичні характеристики процесу, встановили порядок реакції та енергії активації. Кінетичні та гідродинамічні закономірності абсорбційного очищення газів від  $\text{SO}_2$  в пустотілих форсункових апаратах досліджено в роботі [8], встановлено вплив головних факторів на ефективність процесу. У роботі [9] вивчали хемосорбцію  $\text{SO}_2$  відхідними розчинами содових виробництв у барботажних апаратах. Встановлено залежність коефіцієнта абсорбції від швидкості газу та парціального тиску  $\text{SO}_2$ . Одержані результати скороговано у процесі промислових випробувань та запропоновано до впровадження.

У зазначених роботах, як головний масообмінний апарат застосовували колонні апарати розпилюючого чи барботажного типу, які є достатньо надійні та добре вивчені, проте мають низьку питому потужність та значні габарити. Крім того, зазначені технологічні процеси багатостадійні та дорогі. Тому головним завданням є пошук шляхів і методів інтенсифікації зазначених процесів, тобто заміна дорогих, матеріаломістких процесів і апаратів, на дешевші, ефективніші, в яких можна суміщати декілька операцій в одному апараті, одержувати продукти кращої якості, із вищим виходом, не завдавати шкоди довкіллю [10].

У публікації [11] обґрунтовано економічно доцільну концепцію вилучення  $\text{SO}_2$  з низькоконцентрованих викидних газів, яка передбачає хемосорбцію  $\text{SO}_2$  водними поглинальними розчинами та конверсію утворених сульфат-іонів ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) у стійкішу та безпечну сульфатну форму ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) рідинно-фазним окисненням киснем повітря. Для створення ефективної технології необхідно було проаналізувати процеси, які відбуваються в системі «забруднений газ – поглинальний розчин».

Як відомо, швидкість процесу масопередачі описується таким рівнянням:

$$W = K \cdot F_{1-2} \cdot \Delta P, \quad (1)$$

де  $W$  – швидкість масоперенесення, кг/с;  $K$  – коефіцієнт масопередачі,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$ ;  $F_{1-2}$  – поверхня контакту фаз,  $\text{м}^2$ ;  $\Delta P$  – середня рушійна сила процесу, Па.

Значення  $\Delta P$ , яке є функцією парціальних тисків компонентів у газовій та рідкій фазах, практично збільшити неможливо, відтак інтенсифікувати процес можна, впливаючи на два інші чинники: коефіцієнт масопередачі та поверхню контакту фаз (міжфазну

поверхню). Ці показники, здебільшого, залежать від аерогідродинамічних умов перебігу процесу. Із збільшенням значення числа Рейнольдса ( $Re$ ) коефіцієнт  $K$  зростає, відтак процес масообміну інтенсифікується. Збільшення міжфазної поверхні досягають тонким диспергуванням рідини або газу, у результаті чого питома поверхня контакту зростає. Водночас збільшення міжфазної поверхні може мати і негативний вплив на процес масоперенесення: зменшення лінійних розмірів дисперсії знижує значення числа  $Re$ , і, відповідно, –  $K$ ; у дрібних частинках послаблюється внутрішня циркуляція компонента, що призводить до зниження значення  $K$  у випадку, коли лімітуючим є масоперенесення зі сторони частинки; значно ускладнюється розділення фаз [12, 13]. Отже, інтенсифікувати масообмін у системі Г–Р можна такими основними шляхами: збільшенням питомої поверхні контакту фаз та швидкості перенесення речовини між ядром та поверхнею розділу фаз.

На межі розділу фаз газ-рідина (Г–Р) відбуваються два взаємопов'язаних процеси масоперенесення: абсорбція  $\text{SO}_2$  поглинальним розчином і рідинно-фазне окиснення отриманих сульфат-іонів сорбованим киснем. Відтак сумарний процес доцільно розглядати як хемосорбційний. Враховуючи, що розчинність  $\text{SO}_2$  у воді є значно вищою, у порівнянні з  $\text{O}_2$  (коефіцієнти Генрі за стандартних умов дорівнюють  $1,23 \times 10^{-2}$  та  $1,28 \times 10^{-5}$  моль/ $(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$  відповідно [14]), то, ймовірно, що опір абсорбції  $\text{SO}_2$  зосереджений в газовій фазі, а для процесу окиснення – у рідкій [6, 9]. Інтенсифікувати перший процес можна збільшенням відносної швидкості газового потоку та його турбулізацією, що легко зреалізувати в режимі розпилення рідини в газовому потоці, а для прискорення другого – необхідно інтенсифікувати гідродинамічний режим у рідкій фазі, забезпечити швидке оновлення поверхні з боку рідинної плівки, що відповідає барботажному режиму, тобто інтенсифікація процесів має різні фізичні механізми реалізації. Крім того, реальні викидні  $\text{SO}_2$ -вмісні гази, як правило, містять значну кількість пилу (золи) та потребують попереднього очищення. Враховуючи вищезазначене, типова технологічна схема очищення викидних газів від  $\text{SO}_2$  складається з таких головних стадій: пилоочищення (електрофільтри), охолодження до температури мокрого термометра і доочищення від золи (скрубери Вентурі); хемосорбція  $\text{SO}_2$  у розпилюючих абсорберах, підкислення поглинальних розчинів та доокиснення сульфат-іонів до сульфат-іонів киснем повітря; відділення сульфатів і повернення води на стадію приготування поглинального розчину [15]. Типові абсорбери є великогабаритними (так, для очищення від  $\text{SO}_2$  викидних газів енергоблоку ТЕЦ потужністю 660 МВт використовують абсорбер діаметром 22 м і висотою 35 м). Така багатостадійна схема і громіздке обладнання потребують значних капітальних та експлуатаційних витрат. Так, вартість установки очищення викидних газів ТЕЦ становить ~15 % від вартості енергоблоку, а експлуатаційні витрати електроенергії досягають 2 % його потужності. Відтак для здешевлення очищення стадії абсорбції, окиснення та, за можливості, пиловловлення доцільно суміщати в одному високоефективному апараті, який повністю мірою відповідатиме фізико-хімічним характеристикам зазначених процесів.

### 3. Мета і завдання досліджень

Мета роботи полягала у теоретичному аналізі впливу головних технологічних параметрів процесу на ефективність очищення викидних промислових газів від SO<sub>2</sub>.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- підібрати дешевий та ефективний абсорбент;
- виокремити головні чинники інтенсифікації процесів хемосорбції SO<sub>2</sub> та його окиснення розчинним у поглинальному розчині киснем, дослідити їхній вплив на перебіг процесу;
- на основі критичного аналізу існуючої масообмінної апаратури та фізико-хімічних характеристик процесів очищення викидних газів підібрати ефективний масообмінний апарат.

### 4. Результати теоретичних досліджень процесу абсорбції SO<sub>2</sub>

#### 4. 1. Вибір абсорбента

За природою абсорбентів промислові методи можна поділити на: абсорбцію водою; суспензією вапняка; розчинами оксидів лужних металів (MgO, CaO, ZnO); водними розчинами солей амонію; розчинами солей металів змінного ступеня окиснення. Вибір методу визначається вимогами природоохоронного законодавства, техніко-економічними показниками, можливістю промислового використання продуктів очищення.

SO<sub>2</sub> є полярною сполукою, тому достатньо добре розчиняється у полярних розчинниках, зокрема у воді, яка є найдешевшим з існуючих поглиначів. В області низьких концентрацій SO<sub>2</sub> його розчинність описується законом Генрі. Тому, для наближених розрахунків розчинності SO<sub>2</sub> у воді, за робочих температур і парціальних тисків абсорбції, скористались емпіричною формулою [16]

$$C_{SO_2}^p = 2,25 \cdot 10^{-3} \cdot p_{SO_2} \cdot 1,0363^{273-T}, \quad (2)$$

де  $C_{SO_2}^p$  – концентрація SO<sub>2</sub> у розчині, г/дм<sup>3</sup>;  $p_{SO_2}$  – парціальний тиск SO<sub>2</sub>, Па; T – температура, К.

Мінімальну питому витрату абсорбенту (води) визначали за співвідношенням

$$I_{min} = \frac{C_{SO_2}^0 - C_{SO_2}^1}{C_{SO_2}^{p1} - C_{SO_2}^{p0}}, \quad (3)$$

де  $I_{min}$  – мінімальна питома витрата абсорбента, дм<sup>3</sup>/нм<sup>3</sup>;  $C_{SO_2}^0$ ,  $C_{SO_2}^1$  – концентрації SO<sub>2</sub> у газовій фазі на вході і виході з абсорбера, г/нм<sup>3</sup>;  $C_{SO_2}^{p0}$ ,  $C_{SO_2}^{p1}$  – концентрації SO<sub>2</sub> у розчині на вході і виході з абсорбера, г/дм<sup>3</sup> (для чистої води  $C_{SO_2}^{p0} = 0$  г/дм<sup>3</sup>).

Результати розрахунків мінімальної питомої витрати води для очищення газу з вмістом SO<sub>2</sub> 0,5 % об. (14,6 г/нм<sup>3</sup>) до регламентованих норм 200 мг/нм<sup>3</sup>, в діапазоні робочих температур 283...353 К, наведено в табл. 1.

Температура промислових викидних газів, здебільшого, коливається в межах 373...1023 К, відповідно температура мокрого термометра становить

313...353 К [17]. Відтак мінімальна питома витрата води – 52,59...218,95 дм<sup>3</sup>/нм<sup>3</sup>. Реальна витрата буде перевищувати теоретичну, оскільки розрахунок проводили для ідеального апарата, який працює в протитечійному режимі і в якому досягають рівноважного стану у системі газ-рідина. Крім того, з точки зору захисту довкілля, як цілісної системи, переведення SO<sub>2</sub> в рідку фазу не вирішує екологічні аспекти, оскільки відбувається переміщення забруднення з одного виду середовища в інше, відтак забруднена вода потребуватиме очищення.

Таблиця 1

Результати розрахунків впливу температури на розчинність SO<sub>2</sub> та мінімальну питому витрату води

T	C <sub>SO<sub>2</sub></sub> <sup>p1</sup>	I <sub>min</sub>	T	C <sub>SO<sub>2</sub></sub> <sup>p1</sup>	I <sub>min</sub>
К	г/дм <sup>3</sup>	дм <sup>3</sup> /нм <sup>3</sup>	К	г/дм <sup>3</sup>	дм <sup>3</sup> /нм <sup>3</sup>
283	0,798	18,05	323	0,192	75,13
293	0,559	25,78	333	0,134	107,31
303	0,391	36,82	343	0,094	153,29
313	0,274	52,59	353	0,066	218,95

Враховуючи вищезазначене, прийшли до висновку, що в якості абсорбента вода має дуже обмежене використання і практично процес може бути промислово впроваджено у випадку наявності великих обсягів холодної води з підвищеною лужністю.

Серед промислових абсорбентів найбільший практичний інтерес представляють доступні та дешеві лужні сполуки Кальцію, зокрема карбонат CaCO<sub>3</sub> та гідроксид Ca(OH)<sub>2</sub>. Недоліком цих сполук є низька розчинність вихідних речовин та продуктів реакції (значення добутоків розчинності CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>3</sub> та CaSO<sub>4</sub> становлять 4,8·10<sup>-9</sup>; 5,5·10<sup>-6</sup>; 1,3·10<sup>-8</sup> та 9,1·10<sup>-6</sup> відповідно [6]). Це є причиною того, що в процесі використовують не розчини, а суспензії, відтак інтенсивність хемосорбції незначна і лімітується швидкістю розчинення твердої фази. У результаті хемосорбції SO<sub>2</sub> на поверхні суспендованих частинок абсорбента утворюються твердофазні продукти реакції, які сповільнюють взаємодію і перешкоджають повному використанню лужного компонента. Це призводить до перевитрати реагенту, а утворений продукт має змінний кількісний та якісний склад, що утруднює його використання. Крім того, малорозчинні сполуки Кальцію осідають на стінках апаратів, комунікацій, що ускладнить нормальне функціонування технологічного процесу і є перепоною для його широкого впровадження.

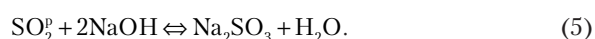
У попередніх дослідженнях [18] було обґрунтовано, що практичний інтерес представляє рідинно-окисна технологія з використанням розчину NaOH у якості проміжного абсорбенту. Технологічний процес очищення буде складатись з таких стадій: хемосорбція SO<sub>2</sub> розчином натрію гідроксиду; конверсія одержаних у рідкій фазі сульфит-гідрогенсульфітів натрію (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaHSO<sub>3</sub>) у відповідні сульфати (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>) за допомогою кисню викидних газів чи повітря; регенерація поглинального розчину сполуками Кальцію (Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>) з одержанням гіпсу (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) та повернення регенованого поглинального розчину NaOH в цикл вловлення SO<sub>2</sub>. Запропонований техно-

логічний процес має такі переваги: висока розчинність сполук Натрію, що унеможливує їхню кристалізацію та дає змогу перевести хімічний процес у кінетичну область; для вловлення  $\text{SO}_2$  можна використовувати концентровані поглинальні розчини, що знижує їхні об'єми та витрати на зберігання та переміщення рідинних потоків; внаслідок режимного проведення процесу регенерації отримують високоякісний побічний продукт – будівельний гіпс.

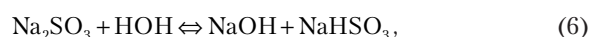
#### 4. 2. Фізико-хімічні основи хемосорбції $\text{SO}_2$ водними розчинами $\text{NaOH}$ та його окиснення розчинним киснем

Глибина вилучення  $\text{SO}_2$  з низькоконцентрованих газових викидів залежить від парціального тиску  $\text{SO}_2$  над поглинальним розчином.

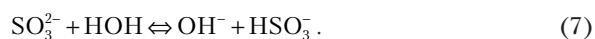
Процеси які відбуваються під час хемосорбції  $\text{SO}_2$  водними розчинами  $\text{NaOH}$ , можна виразити такими рівняннями:



У водному розчині сіль  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  гідролізує



загалом гідроліз зводиться до взаємодії



Оскільки поглинальний розчин є лужний, то є підстави вважати, що в початковий момент гідроліз значно послаблений, а основним продуктом хемосорбції буде  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Утворена сіль є стійкою, відтак парціальний тиск  $\text{SO}_2$  над поглинальним розчином буде незначним, що підтверджується літературними даними [16]:

$$p_{\text{SO}_2} = K_T \cdot \frac{C_{\text{NaHSO}_3}^2}{C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}, \quad (8)$$

де  $p_{\text{SO}_2}$  – парціальний тиск  $\text{SO}_2$ , Па;  $C_{\text{NaHSO}_3}$  та  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$  – концентрації гідрогенсульфіту та сульфиту натрію відповідно, моль/100 моль  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $K_T$  коефіцієнт, який залежить від температури ( $T$ , К) та природи катіона, для розчинів  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$  може бути розрахований за емпіричною залежністю

$$\lg K_T = 6,6439 - \frac{1987}{T}. \quad (9)$$

Межі зміни рН у сульфит-гідрогенсульфітних розчинах можна розрахувати теоретично. Так, як  $\text{NaHSO}_3$  та  $\text{NaSO}_3$  солі, утворені катіоном сильного гідроксиду та аніоном слабкої кислоти, то константи гідролізу можна розрахувати за рівняннями:

$$K_r^{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_d^{\text{HSO}_3^-}} \quad \text{та} \quad K_r^{\text{NaHSO}_3} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{K_d^{\text{H}_2\text{SO}_3}}, \quad (10)$$

де  $K_d^{\text{H}_2\text{SO}_3}$ ,  $K_d^{\text{HSO}_3^-}$  – константи дисоціації, значення яких:  $1,20 \cdot 10^{-2}$ ;  $6,31 \cdot 10^{-8}$ , відповідно [19].

Зв'язок між константою гідролізу і ступенем гідролізу ( $h$ ) виражається співвідношенням

$$K_r = \frac{C_{\text{олі}} \cdot h^2}{1-h}, \quad (11)$$

де  $C$  – концентрація солі, моль/дм<sup>3</sup>.

Скориставшись цими рівняннями розрахували рН розчинів  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ . Так, за концентрації солей 1 моль/дм<sup>3</sup> значення гідрогенних показників становить:  $\text{pH}_{\text{NaHSO}_3} = 7,96$  та  $\text{pH}_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 10,60$ .

Емпірично встановлено [9] залежність між рівноважним значення рН води та концентрацією  $\text{SO}_2$  в газовій фазі

$$\text{pH} = 2,23 - 0,633 \cdot \lg C_{\text{SO}_2}, \quad (12)$$

де  $C_{\text{SO}_2}$  – концентрація сульфур(IV) оксиду в газі, %. Провівши за формулою 12 розрахунки для  $\text{ГДВ}_{\text{SO}_2} = 200 \text{ мг/м}^3$  ( $1,5 \cdot 10^{-2} \%$ ) встановили, що зазначеній граничній концентрації  $\text{SO}_2$  в газі відповідає рН абсорбента 3,4.

З вищезазначеного, можна зробити такі висновки:

- парціальний тиск  $\text{SO}_2$  різко зростає із збільшенням вмісту  $\text{NaHSO}_3$ . За значення  $\text{pH} \geq 10$  рівноважний парціальний тиск  $\text{SO}_2$  над поглинальним розчином практично відсутній, відчутне збільшення концентрації  $\text{SO}_2$  в газовій фазі можливе за  $\text{pH} < 8$ , мінімальне теоретичне значення рН поглинального розчину за якого можна досягнути нормативних показників очищення – 3,4;

- із збільшенням температури зростає значення коефіцієнту  $K_T$  та, відповідно, збільшується парціальний тиск  $\text{SO}_2$  над поглинальними розчинами;

- у випадку розведення поглинальних розчинів, парціальний тиск знижується. Відтак для глибшого очищення доцільно використовувати розведені розчини.

Загалом, парціальний тиск  $\text{SO}_2$  залежать від багатьох факторів, зокрема від складу поглинального розчину, який в процесі в процесі хемосорбції кількісно і якісно змінюється. Теоретично врахувати вплив усіх чинників на склад поглинального розчину практично неможливо. Експериментально визначати зміну концентрацій всіх компонентів розчину в динамічних умовах технологічного процесу – складно та затратно, тому для технологічного контролю процесу хемосорбції сульфур(IV) оксиду доцільно встановити залежності глибини вловлення  $\text{SO}_2$  від інтегрованого показника – рН поглинального розчину.

Як зазначалось вище, лімітуючою стадією досліджуваного процесу є рідинно-фазне окиснення сульфит-гідрогенсульфіт-іонів ( $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ) до сульфат-іонів ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) киснем викидних газів. Ймовірно, що швидкість цього процесу визначатиметься концентрацією кисню у поглинальному розчині, що зумовлено його низькою розчинністю. Відтак, вміст сульфитів буде значно перевищувати стехіометрію, тому можна вважати що реакція буде мати псевдоперший порядок за киснем. Це підтверджено експериментальними дослідженнями [20, 21] і описано кінетичним рівнянням

$$-\frac{dC_{\text{SO}_3^{2-}}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{O}_2}^p, \quad (13)$$

де  $C_{O_2}^p$  – концентрація кисню в розчині, моль/дм<sup>3</sup>;  $k$  – константа швидкості реакції, с<sup>-1</sup>.

Окисненню сульфит-гідрогенсульфітів присвячено велику кількість емпіричних і теоретичних досліджень, які систематизовано і узагальнено у роботі [22]. Встановлено, що залежність швидкості окиснення амонію сульфідів від загальної концентрація поглинального розчину має максимум, що зумовлено зміною характеру взаємодії: нижче певного значення ( $\leq 2...3$  моль/дм<sup>3</sup>) процес окиснення лімітується хімічним перетворенням, а вище – швидкістю розчинення кисню. Відповідно концентрація кисню чинить відчутний вплив за високих концентрацій поглинального розчину. Зростання температури до 323 К призводить до незначного прямолінійного збільшення швидкості окиснення, а в температурному діапазоні 323...353 К інтенсивність окиснення суттєво зростає, що зумовлено саморозкладом з утворенням тіосульфат- ( $S_2O_3^{2-}$ ) та тритіонат-іонів ( $S_3O_6^{2-}$ ), які є каталізаторами процесу окиснення. Подібні результати одержано для розчинів сульфит-гідрогенсульфітів Магнію, Натрію, Кальцію.

Враховуючи те, що окиснення є процесом, який лімітується опором рідкої фази, можна відкинути вплив газових факторів і зосередитись на залежності швидкості окиснення від масопередачі в рідкій фазі. Такими факторами є густина зрошення, температура, склад і фізичні властивості поглинального розчину. Узагальнені результати досліджень процесу окиснення розчинів сульфит – гідрогенсульфітів у насадкових абсорберів узагальнено у вигляді такої залежності:

$$u_{O_2} = \frac{A \cdot Q^{0.7} \cdot a \cdot (S/C)^6}{\rho \cdot \mu}, \tag{14}$$

де  $u_{O_2}$  – швидкість окиснення (маса прореагованого кисню на одиниці поверхні насадки за одиницю часу), г/(м<sup>2</sup>·с);  $Q$  – густина зрошення, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с);  $a$  – безрозмірний температурний коефіцієнт;  $S/C$  – молярне співвідношення розчиненого  $SO_2$  до відповідного гідроксиду, моль/моль;  $\rho$  – густина поглинального розчину, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu$  – в'язкість поглинального розчину, кг·с/м<sup>2</sup>;  $A$  – коефіцієнт пропорційності, для насадкових апаратів  $A=0,8$ .

Проаналізувавши рівняння 14, можна зробити такі висновки:

- визначальний вплив на процес окиснення чинить молярне співвідношення  $S/C$ , оскільки швидкість окиснення пропорційна цьому показнику у шостому степені;
- збільшення співвідношення  $S/C$  означає, що швидкість окиснення  $NaHSO_3$  є значно вищою ніж для  $Na_2SO_3$ , а тому процес окиснення доцільно проводити за низьких значень рН, що добре узгоджується з теоретичними положеннями;
- для інтенсифікації процесу окиснення хемосорбованого  $SO_2$  необхідно підвищувати температуру поглинального розчину (зростає коефіцієнт  $a$ , зменшуються  $\mu$  та  $\rho$ ) та збільшувати густину зрошення.

Загалом, технологічно доцільні умови проведення процесів хемосорбції та окиснення значно відрізняються, а в багатьох випадках взаємозаперечні: для забезпечення високих значень ступеня абсорбції необхідно проводити процес за високих значень рН та низьких температур, а для окиснення хемосорбованого  $SO_2$ , навпаки – знижувати рН та підвищувати темпе-

ратуру. Реалізувати такий процес можна у протитечійному режимі в апараті, робота який наближається до моделі реактора ідеального витіснення.

#### 4. 3. Вибір головного масообмінного апарата

Ефективність апаратів у процесі оптимізації визначають за критерієм Майкова [21]

$$M_a = \frac{K}{\Sigma B}, \tag{15}$$

де  $\Sigma B$  – сума капітальних та експлуатаційних витрат, грн.

Значна частина експлуатаційних витрат пов'язана з взаємним переміщенням контактуючих фаз. Із збільшенням швидкості їх руху зростає гідравлічний опір системи та енерговитрати. Тому, критеріями ефективності системи очищення обрали ступінь абсорбції, число одиниць перенесення та гідравлічний опір. Ступінь абсорбції, який забезпечить досягнення норм ЄС (200 мг/м<sup>3</sup>), становить

$$X_{\text{аbc}} = \frac{C_{SO_2}^0 - C_{SO_2}^1}{C_{SO_2}^0} \cdot 100 = \frac{14,6 - 0,2}{14,6} \cdot 100 = 98,6 \%. \tag{16}$$

За високих значень ступенів очищення ефективність роботи апарата доцільно виражати числом одиниць перенесення

$$N = \ln \frac{1}{(1 - X_{\text{abs}}/100)} = \ln \frac{1}{(1 - 98,6/100)} = 4,3. \tag{17}$$

Зважаючи на те, що апарат повинен мати перспективи поглиблення ступеня очищення та стабільно працювати в режимі пікових навантажень, прийняли  $N \geq 6$ .

Згідно класифікації запропонованої в роботі [13], всі дифузійні апарати системи Г–Р умовно об'єднано у три групи: з фіксованою поверхнею контакту (плівкові, розпилювальні); з поверхнею контакту, яка утворюється у процесі руху потоків (тарілчасті; насадкові); апарати із зовнішнім підведенням енергії (відцентрові, з механічними перемішувальними пристроями).

Серед апаратів з фіксованою поверхнею контакту фаз найпоширеніші розпилювальні, пустотілі апарати, перевагами яких є: можливість створення великої поверхні контакту фаз, простота конструкції та надійність роботи, низький гідравлічний опір, який для цієї групи апаратів наближено можна розрахувати за питомими значеннями  $\Delta P/N=20...50$  Па [12]. Відповідно гідравлічний опір проектного апарата становитиме  $\Delta P=20...50 \cdot 6=120...300$  Па. Головні недоліки: низька питома потужність, що зумовлює значні габарити апаратів та відповідні витрати у процесі експлуатації; важко забезпечити протитечійний рух фаз; число одиниць переносу – 2...3, відтак для забезпечення необхідного ступеня очищення потрібно 2...3 послідовно розмішених апарати [12, 23]. Швидкість масообміну в цих апаратах визначається молекулярною дифузиею, яка є функцією властивостей взаємодіючих фаз, зокрема в'язкості, що обмежує можливості його інтенсифікації.

У апаратах другої групи інтенсивність процесів масоперенесення вища, утворення міжфазної поверхні відбувається в динамічному режимі, за рахунок потен-

ціальної енергії рідини і кінетичної енергії газу. Перенесення маси у цих апаратах відбувається у результаті вихрової та молекулярної дифузії, приблизно 50 % масоперенесення здійснюється у період формування дисперсії (крапель, бульбашок) [24]. Особливо відчутним є зростання показників масоперенесення у режимі інверсії фаз: явища, коли дисперсне середовище стає дисперсною фазою, а дисперсна фаза – дисперсійним середовищем [13], тобто відбувається інтенсивне оновлення міжфазної поверхні. Апарати другої групи є значно ефективнішими у порівнянні з апаратами першої групи (число одиниць переносу – 5...10), проте, для них відношення  $\Delta P/N$  становить 100...400 Па [12], відповідно гідравлічний опір проєктованого апарата –  $\Delta P=100...400 \cdot 6=600...2400$  Па. Крім того, апарати другої групи чутливі до запилення газу, а тому перед абсорбцією газу, як правило, попередньо очищують від пилу.

Загалом інтенсифікація масообміну в вищезгаданих апаратах полягає у турбулізації контактуючих потоків. У режимі розвинутої турбулентності (автомоделний режим) коефіцієнт масопередачі практично не залежить від молекулярної дифузії і в'язкості. Його можна розрахувати за формулою [25]

$$K = A \cdot u \cdot (1 + f), \quad (18)$$

де  $A$  – емпіричний коефіцієнт пропорційності,  $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$ ;  $u$  – відносна швидкість руху фаз,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $f$  – фактор гідродинамічного стану двофазної системи, який визначають за такою формулою:

$$f = \frac{\Delta P_{1-2} - \Delta P_1 + E}{\Delta P_1}, \quad (19)$$

де  $\Delta P_{1-2}$ ,  $\Delta P_1$  – опір двофазного і однофазного потоків, за однакової швидкості однофазного потоку відповідно, Па;  $E$  – питома зовнішня енергія, віднесена до одиниці об'єму, Па.

Проаналізувавши рівняння (18), (19), можна зробити такі висновки: потенційні можливості апаратів першої і другої груп обмежені, а спроби інтенсифікації за рахунок збільшення відносної швидкості фаз приводять до значного збільшення гідравлічного опору та краплинності, що утруднює реалізацію протічального режиму. Ефективним шляхом інтенсифікації масообміну є підведення зовнішньої енергії.

У апаратах третьої групи реалізовано довготривалий стійкий режим інверсії фаз, за рахунок введення енергії і підтримання високих значень числа  $Re$ . Серед апаратів третьої групи найширше представлені відцентрові апарати (ВА), в яких накладання поля відцентрових сил призводить до збільшення міжфазної активної поверхні, розширення діапазону стійкої роботи за значних швидкостей газу та зниженого краплинності. Створено багато конструкцій відцентрових апаратів. Промислове використання знайшли апарати, які умовно можна розділити на три групи: ротаційно-барботажні апарати (РБА), вихрові барботажні апарати (ВБА), апарати типу «HiGee» (high gravity, висока гравітація) [26].

В апаратах РБА газ барботує через шар рідини, яка утримується за рахунок відцентрових сил на стінках ротора, частота обертів ротора – 16...67  $\text{с}^{-1}$ . Масообмін в апаратах типу ВБА відбувається у бар-

ботажному шарі за рахунок енергії газового потоку, який вводять тангенціально, через завихрювачі, у стаціонарну вихрову камеру [27]. Середня швидкість газу досягає 5  $\text{м}/\text{с}$ . Для апаратів «HiGee», як активний об'єм використовують контактори різноманітних конструкцій, які розміщено в середині ротора, що обертається з частотою 5,0...13,3  $\text{с}^{-1}$ . Залежно від конструкції насадки-контактора, взаємодія фаз відбувається в плівковому чи плівково-крапельному режимах. Ці апарати є високопродуктивними [28, 29], що зумовлено високою середньою швидкістю газової фази (до 15  $\text{м}/\text{с}$ ), їх широко застосовують у сучасних промислових виробництвах [30–32].

Всі описані вищеперелічені відцентрові апарати характеризуються малим часом контактування (декілька мілісекунд), а тому область їхнього використання обмежена і визначається швидкістю процесу, зокрема, доцільним є використання відцентрових абсорберів для вловлення добре розчинних газів. У зв'язку з тим, що у ротаційних апаратах виникає значне відцентрове навантаження, до обертових елементів ротора та герметизації апарата ставлять підвищені вимоги.

Згідно досліджень [33], довжина струменя рідини, який витікає із отвору циліндра, що обертається, перебуває в межах 0,14...0,24 м, залежно від режиму роботи. Діаметр роторних апаратів конструктивно обмежений, відстань між ротором і корпусом чи елементами насадки-контактора не перевищує декількох сантиметрів. Тому, можна стверджувати, що самовільний поділ струменів і крапель рідини у вільному об'ємі роторного апарату малоімовірний, а оновлення поверхні міжфазного контакту у роторних апаратах відбувається в результаті удару струменів рідини об стінку чи елементи контактора, що призводить до перевитрати енергії та значного гідравлічного опору, який для відцентрових промислових апаратів становить 2500...4500 Па.

Загальним недоліком всіх розглянутих апаратів є те, що за високої інтенсивності контакту фаз відбувається рівномірний перерозподіл підведеної енергії  $E$  (19) в об'ємі апарата, тоді як опір масоперенесенню зосереджений поблизу поверхні розділу фаз, куди доцільно підводити енергію. Крім того, у багатьох конструкціях абсорберів енергію до системи підводять за допомогою газового потоку, хоча відомо, що коефіцієнт молекулярної дифузії у системі  $G-P$  у  $10^4...10^5$  рази менший, у порівнянні з системою газ-газ. Відтак головний опір, здебільшого, зосереджено зі сторони рідини. Це призводить до того, що приріст коефіцієнта масопередачі менший від природного енерговитрат, а значення критерію Майкова (15) є низьким.

З вищезазначеного випливає, що завдання інтенсифікації масообміну полягає у перерозподілі підведеної енергії і локалізації її дії в області контакту фаз [24]. Для реалізації принципу дискретно-імпульсного введення енергії та її трансформації у межах поверхні розділу фаз у масообмінному апараті необхідно створити нестационарний інерційний режим роботи, тобто реалізувати коливний, пульсаційний рух середовища, який характеризується зміною швидкості і вектора її напрямку, локальним спадом чи підвищенням тиску, гідравлічними ударами тощо. Підводити енергію доцільно безпосередньо до рідкої фази, що дасть змогу швидко оновлювати

поверхню контакту та різко знизити витрату енергії на стиснення газу.

Критичний аналіз існуючих масообмінних апаратів для систем газ-рідина показав, що вищезазначеним вимогам відповідає горизонтальний апарат з ковшоподібними диспергаторами (ГАКД) [34], який складається з горизонтального корпусу, у нижній частині якого розміщено жолоб для рідини, над яким розташований повздовжній вал з попарно розміщеними ковшоподібними диспергаторами. У процесі обертання валу ковші по чергову захоплюють рідину з жолоба, а в момент виходу з рідини диспергують її в об'єм апарата через щілини, які розміщені на зовнішній поверхні ковша під кутом  $45^\circ$ .

Головними перевагами ГАКД є:

– зовнішня енергія підводиться безпосередньо до рідини, краплі якої удержують значну кінетичну енергію та початкову швидкість, що різко зменшує опір зі сторони газової плівки;

– рідина багаторазово диспергується в об'єм газового потоку, що дає змогу зреалізувати пульсаційний рух середовища, завдяки періодичному чергування стадій захоплення рідини і її диспергування та нестационарності руху диспергованої рідини в січenni апарата;

– у результаті зіткнення диспергованих краплин із стінками апарата та між собою формується вторинна крапельна завіса, відбувається багаторазове утворення, дроблення та коалесценція крапель у вільному об'ємі апарата, що відчутно оновлює міжфазну поверхню і різко інтенсифікує масоперенос з боку рідинної плівки;

– змінюючи швидкість обертання валу та кількість диспергаторів, можна в широкому діапазоні регулювати відносну швидкість руху фаз, питому витрату диспергованої рідини, дисперсність крапель, співвідношення між витратами рідкої і газоподібної фаз;

– в апараті легко зреалізувати протитечієний режим процесу, за якого хемосорбція  $\text{SO}_2$  відбувалася б у лужному розчині, а окиснення – в нейтральному чи слабокислому;

– завдяки перехресному руху потоків, спеціальній конструкції диспергатора та імпульсному режиму

диспергування, гідравлічний опір ГАКД не перевищує опору розпилювальних пустотілих апаратів, а питомі енергетичні витрати на диспергування рідини значно менші, у порівнянні з форсунками і не перевищують  $50 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$  за технологічно доцільної лінійної швидкості кінців диспергатора  $10\text{...}12 \text{ м/с}$  (діаметр промислового диспергатора  $1\text{...}1,2 \text{ м}$ ), що відповідає невисоким частотам обертання валу  $2,6\text{...}3,8 \text{ с}^{-1}$ ;

– апарат добре зарекомендував себе у виробничих умовах зокрема, для очищення газових викидів від пилу [35], а тому процес пиловловлення і хемосорбції можна сумістити в одному ГАКД.

## 5. Висновки

1. Економічно доцільними абсорбентами для процесу хемосорбції  $\text{SO}_2$  є лужні сполуки Кальцію, зокрема карбонат  $\text{CaCO}_3$  та гідроксид  $\text{Ca(OH)}_2$ . Недоліком цих сполук є низька розчинність вихідних речовин та продуктів реакції, тому доцільно використовувати  $\text{NaOH}$  у якості проміжного абсорбента, який після стадій хемосорбції та окиснення регенерувати сполуками Кальцію і повертати у цикл вловлення  $\text{SO}_2$ .

2. Умови інтенсифікації процесів хемосорбції та окиснення  $\text{SO}_2$  значно відрізняються: швидкість процесу хемосорбції зростає за високих значень рН та низьких температур, а окиснення хемосорбованого  $\text{SO}_2$  навпаки – за низьких рН та високих температур; опір хемосорбції  $\text{SO}_2$  зосереджений в газовій фазі, а для процесу окиснення хемосорбованого  $\text{SO}_2$  – у рідкій. Тому процеси масообмінну необхідно здійснювати у протитечієному режимі в апараті з низькими значеннями дифузійних опорів.

3. Високоєфективним апаратом, використання якого дасть змогу забезпечити інтенсивний перебіг масообмінних процесів та пиловловлення, є горизонтальний апарат з ковшоподібними диспергаторами. Він характеризується: високим коефіцієнтом масопередачі, невеликими енергозатратами, простою експлуатацією, доброю керованістю у широкому діапазоні значень технологічних параметрів та має перспективи поглиблення ступеня очищення.

## Література

1. Яворський, В. Т.: Технологія сірки і сульфатної кислоти [Текст] / В. Т. Яворський. – Львів: Видавництво Національного університету "Львівська політехніка", 2010. – 404 с.
2. Smith, S. J. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005 [Text] / S. J. Smith, J. van Aardenne, Z. Klimont, R. J. Andres, A. Volke, S. Delgado Arias // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2011. – Vol. 11, Issue 3. – P. 1101–1116. doi: 10.5194/acp-11-1101-2011
3. Directive 2010/75/eu of the european parliament and of the council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) [Electronic resource]. – Official Journal of the European Union. L 334/17. – P. 17–119. – Available at: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32010L0075>
4. Бубнов, В. П. Исследование эколого-экономических показателей систем очистки газовых выбросов от диоксида серы [Текст] / В. П. Бубнов, Д. А. Довнар. // Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. – 2013. – № 1. – С. 65–72.
5. Siagi, Z. O. An overview of  $\text{SO}_2$  emissions reduction techniques [Text] / Z. O. Siagi, M. Mbrawa. // R&D Journal of the South African Institution of Mechanical Engineering. – 2008. – Vol. 24, Issue 1. – P. 26–33. – Available at: [http://www.saimche.org.za/?page=RD\\_2008](http://www.saimche.org.za/?page=RD_2008)
6. 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. 92–96.

7. 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. – № 3. – С. 222–226.
8. Михайленко, Г. Г. Защита воздушного бассейна от оксидов серы [Текст] / Г. Г. Михайленко, Д. В. Миронов, И. Я. Сигал. – Одесса: Астропринт, 2001. – 84 с.
9. Цейтлин, М. А. Абсорбционная очистка газов в содовом производстве [Текст] / М. А. Цейтлин, В. Ф. Райко, Л. Л. Товажнянский, В. П. Шапорев. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – 144 с.
10. Tsouris, C. Process Intensification – Has Its Time Finally Come? [Text] / C. Tsouris, J. V. Porcelli. // Chemical Engineering Progress. – 2003. – Vol. 99. – P. 50–55. – Available at: [https://www.researchgate.net/publication/283147973\\_Process\\_Intensification\\_-\\_Has\\_Its\\_Time\\_Finally\\_Come](https://www.researchgate.net/publication/283147973_Process_Intensification_-_Has_Its_Time_Finally_Come)
11. Yavorskiy, V. Principals for the creation of effective and economically sound treating processes of industrial emissions with sulfur oxide low content [Text] / V. Yavorskiy, A. Helesh, I. Yavorskiy // Chemistry & chemical technology. – 2013. – Vol. 7, Issue 2. – P. 205–211.
12. Рамм, В. М. Абсорбция газов; изд. 2-е, переработ. и доп. [Текст] / В. М. Рамм. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
13. Кафаров, В. В. Основы массопередачи: Системы газ-жидкость, пар- жидкость, жидкость-жидкость; 3-е изд, перераб. и доп. [Текст] / В. В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1979. – 439 с.
14. Sander, R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry [Text] / R. Sander // Air Chemistry Department Max-Planck Institute of Chemistry. – 1999. – Available at: <http://www.henrys-law.org/henry-3.0.pdf>
15. Соловьев, А. К. Очистка дымовых газов от оксидов серы [Текст] / А. К. Соловьев, В. О. Михеев, П. С. Пуликов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. – № 3 (9). – С. 33–36.
16. Григорьев, Л. Н. Основы расчета оборудования для химической очистки и обезвреживания выбросов [Текст] / Л. Н. Григорьев, Т. И. Буренина. – Санкт-Петербург: СПб ГТУ РП. СПб., 2013. – 110 с.
17. Швыдкий, В. С. Очистка газов: справочное издание [Текст] / В. С. Швыдкий, М. Г. Ладыгичев. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 640 с.
18. Яворський, В. Т. Очищення газів з низьким вмістом SO<sub>2</sub> водними розчинами гідроксидів [Текст]: зб. тез доповідей міжнар. наук.-техн. конф. / В. Т. Яворський, А. Б. Гелеш, І. Є. Яворський // Актуальні задачі сучасних технологій, 2014. – С. 41–42.
19. Голодов, В. А. Окисление диоксида серы в водных растворах [Текст] / В. А. Голодов, Л. В. Кашникова // Успехи химии. – 1988. – Т. LVII, № 11. – С. 1796–1813.
20. Хасанов, В. В. Исследование антиокислительных свойств соединений с использованием реакции окисления сульфита натрия [Текст] / В. В. Хасанов, Г. Л. Рыжова, Е. В. Мальцева // Химия растительного сырья. – 2004. – № 3. – С. 77–85.
21. Бортникова, Н. А. Механизм, кинетика и способ интенсификации процесса хемосорбции SO<sub>2</sub> содовым раствором [Текст] / Н. А. Бортникова, И. А. Махоткин, К. А. Павлова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 7. – С. 222–224.
22. Чертков, Б. А. Исследования в области окисления сульфит-бисульфитных растворов [Текст] / Б. А. Чертков. – Исследование по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. – М.: Наука, 1966. – С. 99–112.
23. Черчинцев, В. Д. Совершенствование абсорбционных процессов улавливания диоксида серы из газов агломерационного производства [Текст] / В. Д. Черчинцев, Ю. Е. Савина // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2012. – № 1. – С. 21–23.
24. Васильев, М. И. Интенсификация массообмена гетерогенных систем [Текст] / М. И. Васильев, А. С. Сурков, В. П. Шапорев // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2009. – Вип. 57. – С. 164–173.
25. Лавриненко, А. А. Гидродинамика и массообмен в скрубберной камере с S-образными разбрызгивателями [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / А. А. Лавриненко. – Львов, 1989. – 198 с.
26. Борисов, И. И. Центробежные контакторы: основные типы и практическое применение. Обзор [Текст] / И. И. Борисов, А. А. Халатов. // Промышленная теплотехника. – 2007. – № 29. – С. 29–33.
27. Ал Хайят Мохаммед Надим Касим Экспериментальное исследование массообменных характеристик вихревых распыливающих массообменных аппаратов [Текст] / Ал Хайят Мохаммед Надим Касим // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 4, № 7(70). – С. 46–50. doi: 10.15587/1729-4061.2014.26252
28. Rao, D. P. Process intensification in rotating packed bed (HiGEE): An Appraisal [Text] / D. P. Rao, A. Bhowal, P. S. Goswami // Industrial Engineering and Chemistry Research. – 2004. – Vol. 43, Issue 4. – P. 1150–1162. doi: 10.1021/ie030630k
29. Лазненко, Д. О. Гідродинаміка та масообмін в диспергуючому контактному пристрої відцентрового масообмінного апарата [Текст]: дис. канд. техн. наук / Д. О. Лазненко. – Суми, 2011. – 178 с.
30. Chen, J.-F. The Recent Developments in the HiGee Technology [Electronic resource] / J.-F. Chen. – Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering & Technology Beijing University of Chemical Technology, GPE-EPIC, 2009. – Available at: [http://inpact.inp-toulouse.fr/GPE-EPIC2009/images/presentation\\_chen.pdf](http://inpact.inp-toulouse.fr/GPE-EPIC2009/images/presentation_chen.pdf)
31. Wang, G. Q. Progress on Hige distillation – Introduction to a new device and its industrial applications [Text] / G. Q. Wang, Z. C. Xu, J. B. Ji. // Chemical Engineering Research and Design. – 2011. – Vol. 89, Issue 8. – P. 1434–1442. doi: 10.1016/j.cherd.2011.02.013
32. Agarwal, L. Process Intensification in HiGee Absorption and Distillation: Design Procedure and Applications [Text] / L. Agarwal, V. Pavani, D. P. Rao, N. Kaistha. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – Vol. 49, Issue 20. – P. 10046–10058. doi: 10.1021/ie101195k



33. Макаров, Ю. И. О длине нерасправшегося участка струи, вытекающей из отверстия в боковой стенке вращающегося цилиндра [Текст] / Ю. И. Макаров, О. А. Трошкин, А. А. Плановский. // Теоретические основы химической технологии. – 1972. – Т. 6, № 5. – С. 791–792.
34. Яворський, В. Т. Дослідження процесу очищення викидних газів залізоокисних кольорових пігментів на укрупненій експериментальній установці [Текст]: зб. мат. конф. IV наук-техн. конф. / В. Т. Яворський, Я. А. Калимон, З. О. Знак, А. Б. Гелеш. – Д., 2008. – С. 360–361.
35. Yavorskyi, V. Theoretical analysis of efficiency of horizontal apparatus with bucket-like dispersers in the dust trapping system [Text] / V. Yavorskyi, A. Helesh // Chemistry & chemical technology. – 2015. – Vol. 9, Issue 4. – P. 471–478.

*Розглянуто два типи радіоактивних іонообмінних смол із низьким рівнем активності: суміш катіонної та аніонної смол у пропорції 2:1 та аніонообмінну смолу. Наведено результати розробки компаундів відповідно до вимог стандартів КНР GB 7023 та GB 14569. Доведено високу ефективність використання шлаколужних систем для імобілізації радіоактивних відходів*

*Ключові слова: лужно-активовані цементи, геополімери, імобілізація, радіоактивні відходи низького рівня активності*

*Рассмотрены два типа радиоактивных ионообменных смол с низким уровнем радиоактивности: смесь катионной и анионной смол в пропорции 2:1 и анионообменная смола. Представлены результаты разработки компаундов в соответствии с требованиями стандартов КНР GB 7023 и GB 14569. Показана высокая эффективность использования шлакощелочных систем для иммобилизации радиоактивных отходов*

*Ключевые слова: щелоче-активированные цементы, геополимеры, иммобилизация, радиоактивные отходы низкого уровня радиации*

UDC 691.5

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.59489

## APPLICABILITY OF ALKALI-ACTIVATED CEMENT FOR IMMOBILIZATION OF LOW-LEVEL RADIOACTIVE WASTE IN ION-EXCHANGE RESINS

**P. Kryvenko**

Doctor of Technical Science, Professor\*

E-mail: pavlo.kryvenko@gmail.com

**H. Cao**

PhD, Professor\*\*

E-mail: caohl@hit.edu.cn

**O. Petropavlovskiy**

PhD, Senior researcher\*

E-mail: petropavlovskii@mail.ru

**L. Weng**

PhD, Professor\*\*

E-mail: leeweng@126.com

**O. Kovalchuk**

PhD, Senior researcher\*

E-mail: kovalchuk.oyu@gmail.com

\*V. D. Glukhovskii Scientific Research

Institute for Binders and Materials

Kyiv National University of Construction and Architecture

Povitroflotskyi ave., 37, Kyiv, Ukraine, 03037

\*\*Shenzhen Academy of Aerospace Technology

Advanced Materials Research Institute

The Tenth Kejinan Road, High-tech Zone,

Nanshan District, Shenzhen, PR. China, 518057

### 1. Introduction

The basic method used for immobilization of low- and intermediate radioactive wastes is to incorporate them into a cement matrix in order to provide their safety for human health and environment for a long period of time [1].

There exist a great variety of radioactive wastes that are difficult to process by cementation and, therefore, require an individual approach to their processing. That is why a priority

task is to develop new formulations of cements that would enhance immobilization of these wastes. Ion-exchange resins are the most difficult to process among all varieties of wastes such as liquid organic wastes, salt solutions containing large quantities of surfactants, filtrating materials, bottom precipitants or soils, and ash residues. Due to their nature, ion-exchange wastes are incompatible to cement stone hydration products; therefore, radioactive nuclides are retained in a cement matrix only due to physical or adsorption binding. These wastes are