

## ЕНЕРГЕТИКА

УДК 628.512

Д.С.Баранович, к.т.н.  
Й.С.Мисак, д.т.н.

### АБСОРБЦІЯ SO<sub>2</sub> ВОДНИМ РОЗЧИНОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ, ЯК МЕТОД ОЧИЩЕННЯ ДИМОВИХ ГАЗІВ

Національний університет «Львівська політехніка», dmytro\_lviv@mail.ru

*Запропоновано нову технологію очищення димових газів теплоенергетичних підприємств від SO<sub>2</sub>, абсорбцією водним розчином натрію тіосульфату, і проведеними дослідженнями встановлено ефективність даного методу.*

#### Постановка проблеми

Серед газоподібних речовин, що забруднюють атмосферне повітря, одне з головних місць займає SO<sub>2</sub>. Тривала дія навіть малих концентрацій сірки (IV) оксиду призводить до виникнення у людини бронхіту, гастриту та інших хворіб, у тому числі, можливо, й раку легенів. Потрапляючи у повітря, SO<sub>2</sub> викликає утворення «кислотних дощів», шкідливих для усього живого. Кислотні опади (дощ, град, сніг тощо) негативно впливають на водні екосистеми, на ріст дерев та сільськогосподарських культур.

Одним з основних джерел забруднення атмосферного повітря SO<sub>2</sub> є викиди металургійних підприємств, відхідні гази переробки сульфуровмісної сировини та димові гази теплоенергетичних установок, які спалюють високосірчане паливо. До цих установок, зокрема, відносяться теплові електричні станції (ТЕС) та теплоелектроцентралі (ТЕЦ), які працюють на твердому і рідкому паливі.

На теплоенергетичну галузь припадає більше 75% загальнонаціональних викидів SO<sub>2</sub>. На частку ТЕС припадає близько 85% з цих викидів [1].

Гранична концентрація SO<sub>2</sub> в димових газах ТЕС при спалюванні вугілля згідно з наказом Мінприроди від 22.10.2008 №541 для нових теплосилових установок становить 200 мг/м<sup>3</sup> (за температури 0 °С, тиску 101,32кПа, та вмісту кисню 6% в сухих димових газах).

Сірки (IV) оксид утворюється в результаті окислення органічної та піритної сірки палива у паливні. При пиловугільному спалюванні приблизно 10% SO<sub>2</sub> зв'язується золою безпосередньо у паливні [2], решта 90% виходить через димову трубу. Зростання вмісту сірки у вугіллі на 1% призводить до збільшення концентрації сірки (IV) оксиду у димових газах на 2300-2500 мг/м<sup>3</sup> [1], що більше ніж в 11 разів перевищує значення граничного вмісту SO<sub>2</sub> у димових газах для нових котлів.

Згідно [3] сумарна кількість SO<sub>2</sub>, яка потрапляє в атмосферу при роботі ТЕС в Україні становить 1,7 млн. т сірки (IV) оксиду в рік.

Тому, очищення димових газів ТЕС і ТЕЦ України від SO<sub>2</sub> є актуальним питанням, яке має екологічне і народногосподарське значення.

#### Аналіз останніх досліджень

В даний час у світі розроблено і випробувано багато методів очищення димових газів від SO<sub>2</sub> [1,2,4,5]. Умовно ці методи можна розділити на три групи:

1. мокрі методи, які базуються на тому, що реакція десульфуризації відбувається у рідкій фазі на краплях суспензії чи розчину сорбенту, а субпродукт виходить з процесу у рідкій фазі для подальшої переробки або спрямування у відвал;
2. напівсухі методи, коли реакція десульфуризації відбувається у рідкій фазі на краплях суспензії чи розчину сорбенту. На виході установки сіркоочищення відбувається повне випарювання крапель, а утворений субпродукт у вигляді твердих частинок сульфиту та сульфату уловлюється пиловловником, розташованим за установкою сіркоочищення;
3. сухі методи, які базуються на тому, що SO<sub>2</sub> адсорбується на поверхні частинок сорбенту (внутрішній чи зовнішній), де відбуваються реакції десульфуризації і утворюється твердий субпродукт, який уловлюється пиловловником.

Найбільше застосування в теплоенергетиці світу одержали абсорбційні й хемосорбційні методи (перші дві групи). Їх сутність полягає в поглинанні SO<sub>2</sub> рідкими поглиначами -

абсорбентами й хемосорбентами, у якості яких використовують розчини мінеральних і органічних речовин, суспензії й органічні рідини. Найширше застосування в світі здобув хемосорбент – гашене вапно ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). У процесі хемосорбційного очищення  $\text{SO}_2$  вступає в хімічну реакцію з хемосорбентом, при цьому утворюються нові речовини, які регенеруються і знову повертаються на абсорбцію або використовуються в інших галузях виробництва.

### Мета статі

Новою технологією очищення  $\text{SO}_2$  може стати її абсорбція водним розчином натрію тіосульфату, який є крупнотонажним відходом коксохімічної промисловості, накопичується, є дешевим і доступним.

Метою даної статті є підтвердження принципової можливості очищення відхідних газів від  $\text{SO}_2$  новим абсорбентом – водним розчином тіосульфату натрію ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).

### Виклад основного матеріалу

Процес абсорбції  $\text{SO}_2$  водою в літературі описаний достатньо повно. Водний розчин  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  високої концентрації безумовно буде мати інші абсорбційні властивості по відношенню до  $\text{SO}_2$ . Це зумовлено тим, що в системі  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-SO}_{2(\text{p})}$  залежно від умов, можуть протікати різноманітні хімічні перетворення.

Для підтвердження принципової можливості даного методу проведені дослідження по взаємодії сірки (IV) оксиду з водними розчинами натрію тіосульфату.

Схема установки для дослідження взаємодії сірки (IV) оксиду з водними розчинами натрію тіосульфату наведена на рис. 1.

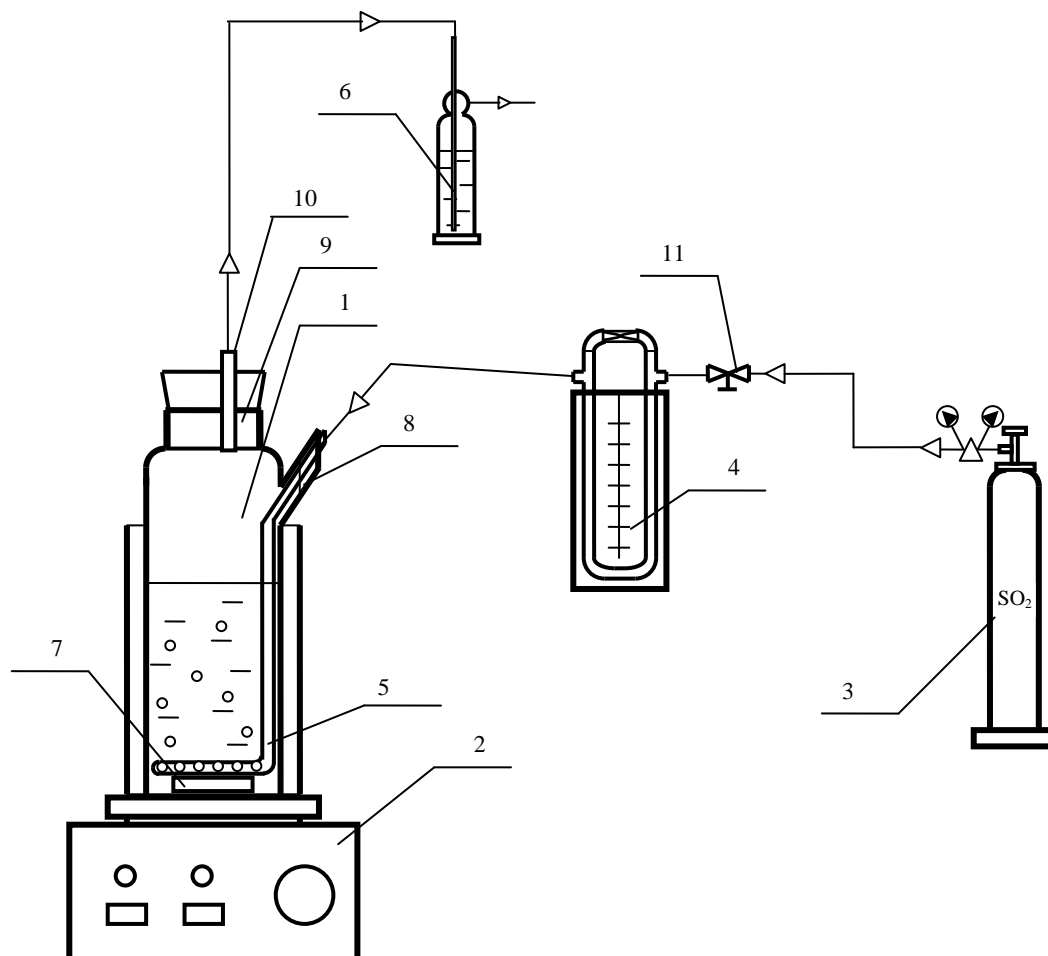


Рис.1. Схема установки для дослідження процесу абсорбції  $\text{SO}_2$  водним розчином натрію тіосульфату  
1 – реактор; 2 – магнітний перемішувач; 3 – балон з  $\text{SO}_2$ ; 4 – реометр; 5 – барботер  $\text{SO}_2$ ;  
6 – дрексельна склянка; 7 – магнітна мішалка; 8, 9 – патрубки; 10 – трубка для відведення газової фази;  
11 – регулюючий кран.

Основним апаратом лабораторної установки є реактор (1), який представляв собою скляний циліндричний апарат внутрішнім діаметром 40 і висотою циліндричної частини 110 мм. Реактор мав патрубки для подачі водного розчину натрію тіосульфату, газоподібного SO<sub>2</sub> і виводу непрореагованого SO<sub>2</sub>. Реактор був встановлений на магнітний перемішувачий пристрій (2).

Газоподібний SO<sub>2</sub> із балону (3) через реометр (4) подавався в нижню частину реактора (1) за допомогою барботера (5). Витрату SO<sub>2</sub> встановлювали на основі пошукових дослідів так, щоб можна було візуально спостерігати за бульбашками газу, які піднімалися у розчині, і лише невелика кількість газу попадала в дрексель (6), в який заливали титрований об'єм розчину NaOH.

Методика досліджень була такою. У реактор заливали необхідний об'єм водного розчину натрію тіосульфату. Після встановлення заданої температури в реакторі, в нього через барботер (5) із балону з SO<sub>2</sub> (3) з певною витратою подавали сірки (IV) оксид. Витрату контролювали за допомогою реометра (4). Надлишкова кількість SO<sub>2</sub>, яка не поглинулася розчином, зв'язувалась в дрекселі (6). Час дослідів фіксували секундоміром. Кількість поглинутого SO<sub>2</sub> визначали як різницю між поданою в реактор і вловленою в дрекселі (6). Додатково, для визначення кількості абсорбованого системою сірки (IV) оксиду, зважували реактор з розчином натрію тіосульфату перед початком досліду і після закінчення експерименту. Різниця відповідала масі абсорбованого SO<sub>2</sub>.

Поглиняльна здатність водного розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по відношенню до SO<sub>2</sub> безумовно залежить від концентрації розчину. Тому кількість поглинутого SO<sub>2</sub> відносили до Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (моль/моль). Дослідження проводились за швидкості подачі SO<sub>2</sub> – 300-350 мл/хв. на 100 мл розчину; концентрація водного розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 390 г/л; об'єм розчину натрію тіосульфату, який завантажувался в реактор – 90 мл. Дослідження проводились за температури 293 К. Результати досліджень та розрахунків наведені в таблиці 1 і на рис.2, 3.

Таблиця 1.  
Результати дослідження абсорбції SO<sub>2</sub> водним розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№ п/п	Тривалість пропускання SO <sub>2</sub> , хв.	Об'єм SO <sub>2</sub> , пропущений через систему (V <sub>1</sub> ), мл	Маса SO <sub>2</sub> , зв'язаного в дрексельній скляниці, г	Об'єм SO <sub>2</sub> , зв'язаного в дрексельній скляниці (V <sub>2</sub> ), мл	Об'єм абсорбованого SO <sub>2</sub> , значений по різниці V <sub>1</sub> -V <sub>2</sub> , мл	Маса установки разом із розчином Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> до початку абсорбції (m <sub>1</sub> ), г	Маса установки разом із розчином Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> після абсорбції (m <sub>2</sub> ), г	Маса абсорбованого SO <sub>2</sub> (m <sub>3</sub> ), визначена по різниці m <sub>1</sub> -m <sub>2</sub> , г	Об'єм абсорбованого SO <sub>2</sub> , який відповідає масі m <sub>3</sub> , мл	Середній об'єм абсорбованого SO <sub>2</sub> , мл	Кількість абсорбованого SO <sub>2</sub> , (моль SO <sub>2</sub> )/(моль Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
1	2	730	0	0	730	623,9	625,95	2,05	698	714	0,147
2	4,5	1275	0	0	1275	623	626,2	3,2	1090	1183	0,244
3	8	2190	0,0385	13	2177	622,8	629,05	6,25	2129	2153	0,445
4	12	3801	0,1655	56	3745	622	632,6	10,6	3611	3678	0,759
5	24	7060	5,1312	1748	5312	623	637,85	14,85	5058	5185	1,071
6	46	13040	20,8864	7114	5926	622,8	639,95	17,15	5842	5884	1,215

Як відомо, вода може фізично розчинити певну кількість SO<sub>2</sub>. Згідно з [6] за температури 293 К розчинність сірки (IV) оксиду 39,374 л/л води. В процесі дослідження процесу абсорбції SO<sub>2</sub> в реактор завантажували 90 мл водного розчину натрію тіосульфату. Якщо прийняти, що в систему заливали чисту воду і відбувається лише фізичне розчинення SO<sub>2</sub>, то максимальна кількість сірки (IV) оксиду, яка може бути абсорбована водою за температури 293 К становить 0,0316 моль SO<sub>2</sub>/моль H<sub>2</sub>O. Згідно з даними таблиці 1 об'єм SO<sub>2</sub>, який абсорбується водним розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,884 л, це відповідно рівно 0,0525 моль SO<sub>2</sub>/моль H<sub>2</sub>O. Порівнявши значення розчинності SO<sub>2</sub> чистою водою і водним розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з концентрацією 390 г/л видно, що розчином абсорбується набагато більша кількість сірки (IV) оксиду. На рисунку 1, ця кількість виражається заштрихованою площею між кривими 1 і 2. Ця площа показує кількість саме хемосорбованого SO<sub>2</sub> водним розчином натрію тіосульфату.

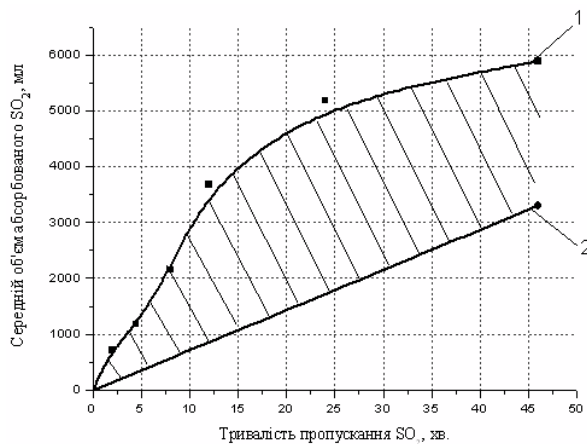


Рис.2. Залежність об'єму абсорбованого SO<sub>2</sub> від тривалості пропускання через водний розчин натрію тіосульфату (1 – об'єм абсорбованого SO<sub>2</sub> водним розчином Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - об'єм абсорбованого SO<sub>2</sub> водою).

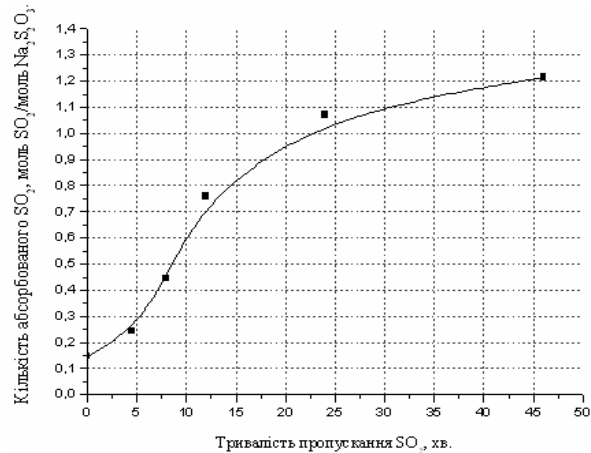


Рис.3. Залежність кількості абсорбованого SO<sub>2</sub> від тривалості пропускання через водний розчин натрію тіосульфату.

Кінцевим продуктом, який може утворюватись внаслідок хемосорбції SO<sub>2</sub> водним розчином натрію тіосульфату може бути сірка, яка є цінним продуктом, має ряд особливостей, не характерних для більшості хімічних елементів, серед яких особливу увагу привертає висока здатність її атомів сполучатись між собою з утворенням кільцевих або ланцюгових структур та сильно виражений поліморфізм. Сфера застосування звичайної і полімерної сірки прогресивно зростає, особливо в промислово розвинутих країнах світу. Її широко використовують в виробництві гумово-технічних та будівельних матеріалів.

### Висновок

Вищенаведені результати вказують на те, що абсорбований сірки (IV) оксид реагує з натрію тіосульфатом і дає переконливі підстави стверджувати про перспективність запропонованого методу очищення газів від SO<sub>2</sub> поглинанням водним розчином натрію тіосульфату. В перспективі, даний метод може бути впроваджений для утилізації SO<sub>2</sub> з димових газів на підприємствах, які виробляють теплову та електричну енергію.

### Список літературних джерел

1. Коваль О.М., Єрошенко В.Г. / Аналіз технологій і методів утилізації твердих продуктів десульфуризації та частинок золи: Теплова енергетика – нові виклики часу / За заг. редакцією П.Омеляновського, Й.Мисака. – Львів: НФВ «Українські технології», 2009. ст. 469-486.
2. ГКД 34.02.205-2002 «Викиди забруднювальних речовин в атмосферу від енергетичних установок. Методика визначення» / Корчевой Ю.П., Вольчин І.А., Коломієць О.М. К.: ОЕП «ГРІФРЕ», 2002. – 47 с.
3. Довгаль Ю.І. / Шляхи утилізації вуглекислого газу з димових газів енергетичних об'єктів: Теплова енергетика – нові виклики часу / За заг. редакцією П.Омеляновського, Й.Мисака. – Львів: НФВ «Українські технології», 2009. Ст. 452-468.
4. Л.А.Рихтер, Э.П.Волков, В.Н.Покровский / Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС / Под ред. П.С.Непорожного. - М.: Энергоиздат, 1981. – 296 ст.
5. В.В.Жабо / Охрана окружающей среды на ТЭС и АЭС: Учеб. для техникумов / М.: Энергоатомиздат, 1992. – 240 ст.
6. Справочник сернокислотчика. Под. ред. д-ра техн. наук, проф. К.М.Малина. Изд. 2-е, доп. и перераб. М.: «Химия», 1971.