

УДК 66.011+628.512

Манідіна Є.А., Смотраєв Р.В., Троїцька О.О., Беренда Н.В., Рижков В.Г., Суліменко С.Є.

ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ВІД СУЛЬФУРУ (IV) ОКСИДУ (SO_2) РОЗЧИНАМИ СПОЛУК ЗАЛІЗА (II, III)

Представлені результати досліджень технологічного процесу очищення промислових газових викидів від сульфур (IV) оксиду (SO_2). Наведено принципову апаратурно-технологічну схему знешкодження оксиду сірки (IV) промислових газових викидів розчинами сполук заліза (II, III) з отриманням залізоокисного пігменту. Встановлена оптимальна тривалість процесу та визначені фізико-хімічні показники гетиту (відходу технологічного процесу очищення промислових газових викидів від сульфур (IV) оксиду (SO_2)).

The study presents the results of technological process of industrial gas emissions refinement of sulfur (IV) oxide (SO_2). The principled instrumental-technological flow chart of sulfur oxide neutralization using iron compounds (II, III) solutions with the production of iron oxide pigment is also presented. The optimal duration of the process is set and physicochemical indicators of goethite (the waste from industrial gases emissions refinement of sulfur (IV) oxide (SO_2)) are determined.

Аналіз актуальності питання. Оксид сірки (IV) SO_2 утворюється як побічний продукт при металургійному виробництві та спалюванні кам'яного вугілля або нафти, що вміщують домішки сірки. Обсяги викидів оксиду сірки (IV) (SO_2) залишаються великими в промислово розвинених країнах, незважаючи на введення жорсткого державного контролю та економічних санкцій на наднормативні викиди окислів сірки [1].

Навколо металургійних заводів формуються своєрідні техногенні області, в усіх поверхневих утвореннях яких (ґрунті, снігу, воді, рослинності) міститься широкий набір шкідливих речовин. Виробництво сталі супроводжується виділенням в атмосферу значної кількості газів та пилу. Виплавка однієї тонни сталі пов'язана з викидами в атмосферу 0,04 т твердих часток, 0,03 т оксиду сірки (IV), близько 0,05 т оксиду карбону [1, 5].

В Україні (без урахування тимчасово окупованих територій) на початок 2017 р викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря від стаціонарних джерел забруднення збільшилися на 7,7% і склали 3 млн. 78,5 тис. тонн. Серед викидів в атмосферу найбільші обсяги складають такі речовини: оксид сірки (IV), оксид вуглецю і метан. Обсяги викидів оксиду сірки (IV) та оксиду вуглецю зросли на 29,6% і 5,1% відповідно [1]. Графічне відображення динаміки викидів забруднюючих речовин від стаціонарних джерел в цілому по Україні надано на рис. 1.

Вдихання забрудненого SO_2 повітря призводить до подразнення та захворювання слизових оболонок очей та дихальних шляхів, змін складу крові, погіршення імунітету, порушення вуглецевого та білкового обмінів речовин в організмі, пригнічення окислювальних процесів у головному мозку, печінці, селезінці, м'язах, руйнації вітаміну B_1 у крові. Саме цей вітамін відіграє важливу роль у білковому й вуглеводневому обміні в організмі, підтримує

нормальне функціонування центральної нервової системи. Тому, згідно рекомендації ВООЗ [2] необхідний більш високий ступінь захисту. Рекомендовані значення SO_2 : 0,020 мг/м^3 середньодобове значення; 0,500 мг/м^3 значення усереднене на 10 хв. ДСП-201-97 [3] встановлюють для населених місць України середньодобову гранично допустиму концентрацію (ГДК) SO_2 – 0,05 мг/м^3 ; максимально разову ГДК 0,5 мг/м^3 .



Рисунок 1 – Динаміка викидів забруднюючих речовин по Україні

Враховуючі те, що однією зі стратегічних цілей національної екологічної політики України є покращення екологічного стану довкілля та підвищення рівня екологічної безпеки шляхом зменшення обсягу викидів загальнопоширених забруднюючих речовин стаціонарними джерелами до 2020 року на 25% [4], необхідне значне зниження викидів сульфур (IV) оксиду (SO_2) щоб досягнути встановлених рекомендацій. Це дозволить поліпшити стан навколишнього природного середовища до рівня, безпечного для життєдіяльності населення, з урахуванням європейських стандартів якості навколишнього природного середовища.

Манідіна Євгенія Анатоліївна, доцент «Інженерного інституту» ЗНУ, к.т.н.

Смотраєв Роман Васильович, доцент ВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», к.т.н.

Троїцька Олена Олександрівна, доцент «Інженерного інституту» ЗНУ, к.б.н., с.н.с.

Беренда Наталія Володимирівна, доцент «Інженерного інституту» ЗНУ, к.т.н., доцент

Рижков Вадим Генійович, доцент «Інженерного інституту» ЗНУ, к.т.н., доцент

Суліменко Сергій Євгенійович, доцент "Національна металургійна академія України", к.т.н., доцент

Мета роботи полягала в дослідженні розробленої принципової апаратурно-технологічної схеми процесу очищення промислових газових викидів сульфуру (IV) оксиду (SO₂) з отриманням залізоокисного пігменту (гетиту).

Виклад основних результатів досліджень. Дослідження проводилися за розробленою апаратурно-технологічною схемою процесу очищення промислових газових викидів сульфуру (IV) оксиду (SO₂) з отриманням залізоокисного пігменту. Принципова схема (рис. 2) включає такі стадії:

1. Приготування розчину сполук заліза (II, III).
2. Поглинання оксиду сірки (IV) розчинами сполук заліза (II, III).
3. Отримання залізоокисного пігменту (гетиту).
4. Сушку та фасування гетиту.

Умови проведення технологічного процесу знешкодження оксиду сірки (IV) з отриманням гетиту наступні:

- поглинаючий розчин з вмістом загального заліза $C(Fe)_p = 2,384 \text{ г/дм}^3$ і гідроксиду заліза (III) $C(Fe(OH)_3)_p = 0,47 \text{ г/дм}^3$;
- кількість металевого заліза було прийнято на підставі стехометричних розрахунків;

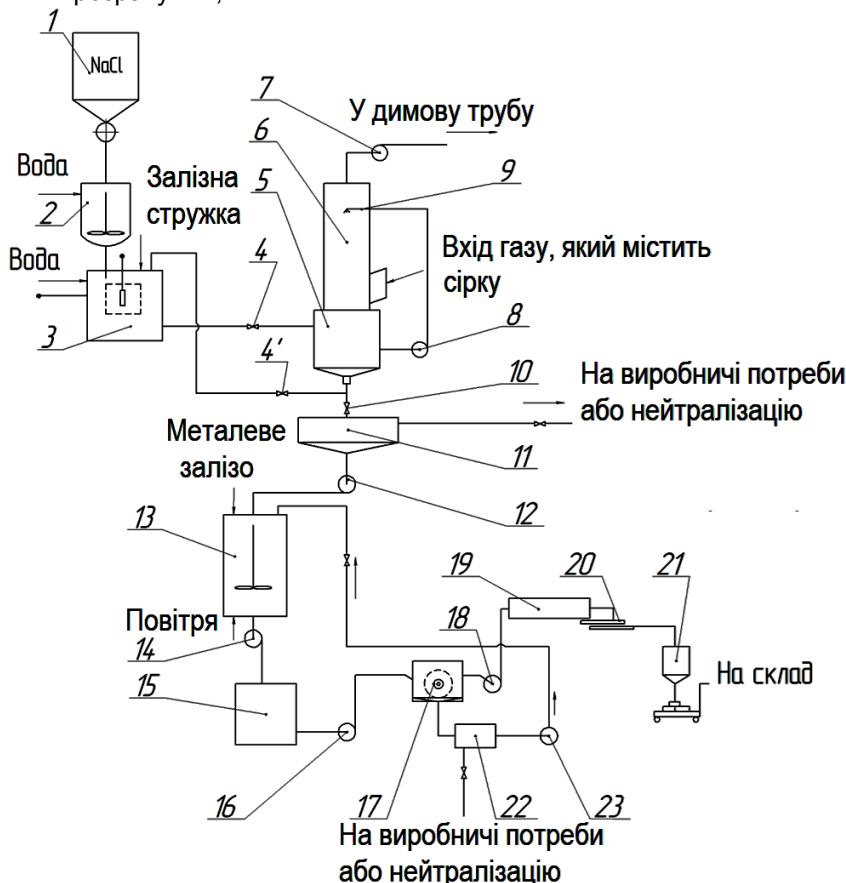
- температура процесу 60 °С.

Технологічний процес проводили в реакторі при барботажі повітря через насичення розчину протягом 50 годин.

Дослідження показали, що при використанні розробленої принципової апаратурно-технологічної схеми знешкодження сульфуру (IV) оксиду (SO₂), поглинання оксиду сірки (IV) поглинальним розчином прискорюється при додаванні сполук заліза (II). Осад, що утворюється в поглинальній розчині потребує додаткової обробки – нагрівання до 60°C і додавання металевого заліза для збільшення рН в розчині. При цьому утворюється пігмент – гетит товарної якості. Визначена оптимальна тривалість процесу – 50 годин [5, 6].

Розроблена схема знешкодження оксиду сірки (IV) промислових газових викидів розчинами сполук заліза (II, III) з отриманням гетиту дозволяє вирішити наступні питання:

- провести очистку газів, що утворюється при плавці мінеральних руд і спалюванні викопних видів палива (вугілля і нафти), що містять сірку;
- отримати товарний жовтий залізоокисний пігмент - гетит.



1 - бункер з NaCl; 2 - бак для розчинення NaCl; 3 - електролізер; 4, 4' - засувка; 5 - циркуляційний бак; 6 - порожнистий форсунковий скруббер; 7 - димосос; 8 - відцентровий насос; 10 - засувка; 11 - відстійник; 12 - насос; 13 - реактор; 14 - насос; 15 - збірник суспензії; 16 - насос; 17 - барабанний вакуум-фільтр; 18 - шнек; 19 - сушарка; 20 - шнековий конвеєр; 21 - бункер

Рисунок 2 – Принципова апаратурно-технологічна схема знешкодження оксиду сірки (IV) промислових газових викидів розчинами сполук заліза (II, III) з отриманням залізоокисного пігменту (гетиту)

При цьому в процесі фазових перетворень утворюється додаткова кількість гетиту, а процес в цілому протікає у відповідності зі способом Пеннімана, використовуваним фірмою Байер (ФРН) для отримання жовтого залізоокисного пігменту найбільш високої якості [5, 7].

Важливою характеристикою розробленої технологічної схеми очищення газів від сульфуру (IV) оксиду (SO_2) розчинами сполук заліза (II, III) є збереження кольору отриманого залізоокисного

пігменту в процесі експлуатації пофарбованих матеріалів. Це залежить від фазового складу гідроксиду заліза (III) і наявності домішок в пігменті.

Фазовий склад осадів гетиту визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра фірми RIGAKU модель D-MAXX2200HL-PC. Дифрактограми зразків П3 і П4 представлені на рис. 3 (а і б).

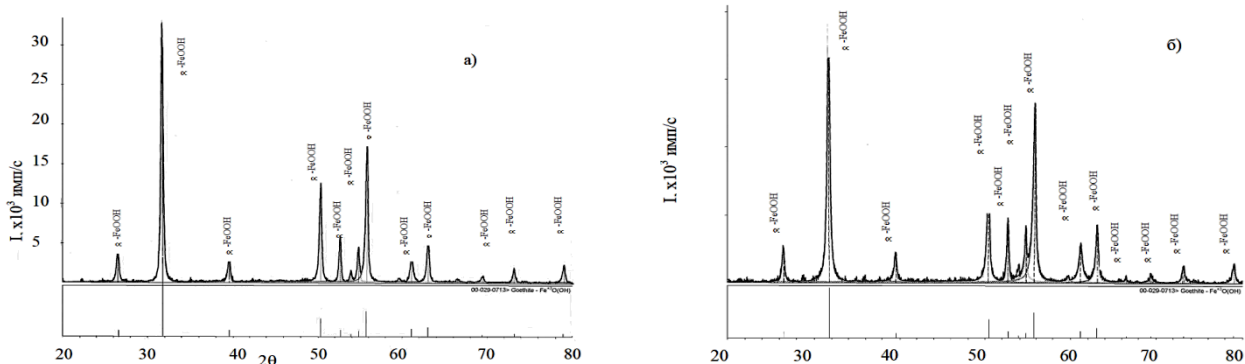


Рисунок 3 - Рентгенофазові дифрактограми зразків порошку гідроксиду заліза (III): а) П4; б) П3

Як видно з дифрактограми зразків П3 і П4 в обох випадках спостерігали чіткі піки тільки α -FeOOH. Відмінність тільки в інтенсивності піків: П4 відрізняється більшою інтенсивністю піків, що говорить про краще сформованості кристалів α -FeOOH і, отже, про більшу стійкість кольору зразка.

Аналіз витратних коефіцієнтів вартості основних поглиначів для промислових методів очищення газів від оксиду сірки (IV) зроблений на підставі літературних даних [6], лабораторних досліджень і представлений в табл. 1, показав, що витрати на отримання розчину сполук заліза (II, III) є мінімальними, а відсутність необхідності поставки реагенту роблять розроблену технологію десульфурації ще більш перспективною.

Таблиця 1 - Витрата поглиначів при абсорбції оксиду сірки (IV) різними методами десульфурації

Назва методу	Реагент	Од. вим.	Ціна за од., грн.	Витрата реагенту на 1 т уловленого оксиду сірки (IV), т/т	Затрати на 1 т уловленого оксиду сірки (IV), грн./т
Вапняний метод	Вапняне молоко (перерахунок на суху речовину)	т	1400	0,6	840
Вапняковий метод	Крейда	т	1200	3,5	4200
Аміачний метод	Аміачна вода, 25%	т	5000	0,56	2800
Мокро-сухий метод очищення	Вапно (активність 80%)	т	2700	1,8	4860
Поглинання розчином сполук заліза (II, III)	Розчин сполук заліза (II, III)	м ³	160	2,09	334,4

Таким чином, залізоокисний пігмент утворюється через 50 годин обробки поглинаючого розчину і не поступається гетитам світових виробників, продукція яких представлена на ринку України.

Висновки.

1. Аналіз актуальності проблеми показав, що оксид сірки (IV) – це одна з найпоширеніших шкідливих речовин у викидах в атмосферу від

стаціонарних джерел забруднення промислових підприємств. Виплавка однієї тонни сталі пов'язана з викидами в атмосферу 0,04 т твердих часток, 0,03 т оксиду сірки (IV), близько 0,05 т оксиду карбону.

2. Дослідження показали, що поглинання оксиду сірки (IV) поглинальним розчином прискорюється при додаванні сполук заліза (II). Осад, що утворюється в поглинальному розчині

потребує додаткової обробки – нагріванні до 60 °С і додавання металевого заліза для збільшення рН в розчині. При цьому утворюється пігмент – гетит товарної якості. Визначена оптимальна тривалість процесу – 50 годин.

3. Запропонована принципова апаратно-технологічна схема очищення газів від сульфурю (IV) оксиду (SO₂) розчинами сполук заліза (II, III) є достатньо простою в апаратурному оформленні та

характеризується відповідними експлуатаційними якостями.

4. Аналіз витратних коефіцієнтів вартості основних поглиначів для промислових методів очищення газів від оксиду сірки (IV) показав, що витрати на отримання розчину сполук заліза (II, III) є мінімальними, а відсутність необхідності поставки реагенту роблять розроблену технологію десульфурації ще більш перспективною.

Бібліографічний список

1. Статистичний збірник. Довкілля України за 2016. – К.: ДССУ, 2016. – 242 с.
2. Рекомендации ВОЗ по качеству воздуха, касающиеся твердых частиц, озона, двуокиси азота и двуокиси серы. Глобальные обновленные данные. – Женева: Отдел подготовки документов ВОЗ, 2006. – 28 с.
3. ДСП-201-97. «Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними і біологічними речовинами)» (Редакція станом на 07.08.2014) [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0201282-97>.
4. «Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2020 року»: Закон України № 2818-VI від 21.12.2010 (Редакція прийняття від 21.12.2010) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2818-17>.
5. Смотраев, Р.В., Манидина, Е.А. Исследование кинетики процесса поглощения оксида серы(IV) растворами солей железа(II) и (III) [Текст] / Р.В. Смотраев, Е.А. Манидина // Вопр. химии и хим. технологии. – 2016. – № 2(106). – С. 45-51.
6. Смотраев, Р.В., Манидина, Е.А. Исследование термодинамического равновесия процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором [Текст] / Р.В. Смотраев, Е.А. Манидина // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – №2. – С. 17-20.
7. Теоретичний аналіз хемосорбції сульфурю(IV) оксиду. Обґрунтування вибору ефективного ма-сообмінного апарата [Текст] / В.Т. Яворський, А.Б. Гелеш, І.Є. Яворський, Я.А. Калимон, // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2016. – № 6(79).– С. 32-40.

Стаття постуила: 18.09.18