

УДК 661.248

<https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2020.2.2>

С.І. КУЗНЕЦОВ

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0003-1766-931X

Е.А. ВЕНГЕР

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0002-0065-0375

Е.В. МИЩЕНКО

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0003-0089-5425

І.О. КУЛІКОВА

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0002-3263-3393

## АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

*Вся жизнь человека проходит в воздушной среде, загрязнение воздуха, даже в малых дозах, может причинить серьезный ущерб здоровью людей. Вредные вещества входящие в состав воздуха способны разрушать экологические связи в природе. На сегодняшний день достаточно хорошо изучено действие на человека большинства вредных веществ, которые могут присутствовать в атмосферном воздухе. От его загрязнения, прежде всего, страдают органы дыхания человека и возникают многие другие болезни.*

*Сернистый ангидрид относится к числу самых распространенных на нашей планете загрязнителей воздуха. Основная масса его, образуется при сжигании органического топлива в различных теплоэнергетических установках. Попадая в атмосферу и соединяясь с парами воды, он образует кислотные дожди, которые, в свою очередь, снижают плодородие сельскохозяйственных земель, способствуют коррозии металлов, разрушают строения состоящие из известняка и т.д.*

*В работе рассмотрен адсорбционный метод нейтрализации сернистого ангидрида, находящегося в отходящих газах теплоэнергетических предприятий. Предложена конструкция промышленного абсорбера для осуществления взаимной нейтрализации, как сернистого ангидрида, так и щелочных сточных вод. Изучено влияние различных физико-химических факторов на процесс абсорбции. Определены оптимальные параметры и получена математическая модель процесса. Исследованы основные параметры нейтрализации сточных вод. Исследования по нейтрализации  $SO_2$  проводились на лабораторной абсорбционной установке на основе воздушной смеси, содержащей сернистый ангидрид и натуральные промышленные щелочные сточные воды. Результаты, полученные в лабораторных условиях, подтверждены экспериментальными испытаниями опытно-промышленной установки. В работе применен метод полного факторного эксперимента, который дает возможность получить математическое описание исследуемого процесса в некоторой локальной области изучаемых параметров.*

*Ключевые слова: абсорбция, очистка отходящих газов, нейтрализация сернистого ангидрида.*

С.І. КУЗНЕЦОВ

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0003-1766-931X

О.О. ВЕНГЕР

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0002-0065-0375

О.В. МИЩЕНКО

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0003-0089-5425

І.О. КУЛІКОВА

Херсонський національний технічний університет  
ORCID: 0000-0002-3263-3393

## АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ СІРЧИСТОГО АНГІДРИДУ

*Вся життя людини проходить в повітряному середовищі, забруднення повітря, навіть в малих дозах, може причинити серйозної шкоди здоров'ю людей. Шкідливі речовини які входять до складу повітря здатні руйнувати екологічні зв'язки у природі. На сьогоднішній день досить добре вивчено дію на людину більшості шкідливих речовин, які можуть бути присутніми в атмосферному повітрі. Від його забруднення, перш за все, страждають органи дихання людини і виникають багато інших хвороб.*

Сірчистий ангідрид відноситься до числа найбільш поширених на нашій планеті забруднювачів повітря. Основна маса його, утворюється при спалюванні органічного палива в різних теплоенергетичних установках. Потрапляючи в атмосферу і з'єднуючись з парами води, він утворює кислотні дощі, які, в свою чергу, знижують родючість сільськогосподарських земель, сприяють корозії металів, руйнують будівлі, які складаються з вапняку і т.д.

В роботі розглянуто адсорбційний метод нейтралізації сірчистого ангідриду, що знаходиться в відведених газах теплоенергетичних підприємств. Запропоновано конструкцію промислового абсорбера для здійснення взаємної нейтралізації, як сірчистого ангідриду, так і лужних стічних вод. Вивчено вплив різних фізико-хімічних факторів на процес абсорбції. Визначено оптимальні параметри і отримано математичну модель процесу. Досліджено основні параметри нейтралізації стічних вод. Дослідження по нейтралізації  $SO_2$  проводилися на лабораторному обладнанні на основі повітряної суміші, що містить сірчистий ангідрид і натуральної промислової лужної стічної води. Результати, отримані в лабораторних умовах підтверджені експериментальними випробуваннями дослідно-промислової установки. У роботі застосовано метод повного факторного експерименту, який дає можливість отримати математичний опис досліджуваного процесу в деякій локальній області параметрів.

Ключові слова: абсорбція, очищення газів, що відходять, нейтралізація сірчистого ангідриду.

S.I. KUZNYETSOV

Kherson National Technical University  
ORCID: 0000-0003-1766-931X

E.A. VENGER

Kherson National Technical University  
ORCID: 0000-0002-0065-0375

E.V. MISHCHENKO

Kherson National Technical University  
ORCID: 0000-0003-0089-5425

I.O. KULIKOVA

Kherson National Technical University  
ORCID: 0000-0002-3263-3393

## ABSORPTION METHOD OF NEUTRALIZING SULFUR ANHYDRIDE

All human life takes place in the air, air pollution, even in small doses, can cause serious damage to human health. Harmful substances that make up the air can destroy environmental bonds in nature. To date, the effect on humans of most harmful substances that may be present in atmospheric air has been fairly well studied. From its pollution, first of all, human respiratory organs suffer and many other diseases arise.

Sulfur anhydride is one of the most common air pollutants on our planet. The bulk of it is formed during the burning of fossil fuels in various thermal power plants. Entering the atmosphere and combining with water vapor, it forms acid rains, which, in turn, reduce the fertility of agricultural land, contribute to metal corrosion, destroy structures consisting of limestone, etc.

The work discusses the adsorption method of neutralizing sulfur dioxide located in the outgoing gases of thermal power enterprises. A design of an industrial absorber is proposed for the mutual neutralization of both sulfur dioxide and alkaline wastewater. The effect of various physicochemical factors on the absorption process was studied. The optimal parameters are determined and a mathematical model of the process is obtained. The main parameters of wastewater neutralization are investigated. Studies on the neutralization of  $SO_2$  were carried out in a laboratory absorption system based on an air mixture containing sulfur dioxide and natural industrial alkaline wastewater. The results obtained in laboratory conditions are confirmed by experimental tests of a pilot plant. In the work, the method of the full factorial experiment is applied, which makes it possible to obtain a mathematical description of the process under study in a certain local area of the studied parameters.

Keywords: absorption, purification of exhaust gases, neutralization of sulfur anhydride.

### Постановка проблемы

Локальные загрязнения воздуха техногенными газообразными веществами стали одной из наиболее тревожных современных проблем. Основная масса загрязнителей, в частности сернистый ангидрид, образуется при сжигании органического топлива. Так как вся жизнь человека проходит в воздушной среде, он должен непрерывно потреблять около 15-20 м<sup>3</sup> воздуха в сутки [1]. Загрязненный, даже в малых дозах, воздух может причинить серьезный ущерб здоровью людей. Вредные вещества способны разрушать экологические связи в природе, что приводит к тяжелым и непредвиденным последствиям. В настоящее время достаточно хорошо изучено действие на человека большинства вредных

веществ, присутствующих в атмосферном воздухе. На основании этого установлены предельно-допустимые концентрации ПДК для ряда наиболее распространенных загрязнителей.

От загрязнения атмосферного воздуха, прежде всего, страдают органы дыхания человека. Такие болезни, как катар верхних дыхательных путей, ангина, форенгит, расстройства центральной нервной системы, дефекты у новорожденных аллергические и респираторные заболевания пневмония, бронхит, тонзиллит, туберкулез и рак легких являются неизбежными спутниками загрязненной атмосферы.

Мировые выбросы в атмосферу сернистого ангидрида составляют 190 млн. тонн в год [2]. Это – бесцветный газ с резким запахом, который образуется в процессе сгорания серосодержащих ископаемых видов топлива. Длительное воздействие диоксида серы на человека приводит к потере вкусовых ощущений, стесненному дыханию, воспалению или отеку лёгких. Он способствует перебоям в сердечной деятельности, нарушению кровообращения и остановке дыхания [3].

Соединяясь в атмосфере с парами воды, оксиды серы образуют сернистую и серную кислоты [4]. Затем кислотные дожди попадают в почву, делают ее кислой, снижая урожайность сельхоз культур. Кислотные дожди поражают листья растений и наблюдаются «ожоги» в виде коричневых пятен. Деревья теряют часть листьев и становятся беззащитными перед морозами и болезнями. В результате химических реакций почва теряет некоторые микроэлементы и становится менее питательной. Восстановление плодородия кислых почв требует больших материальных затрат.

Кислотные дожди оказывают отрицательное воздействие на водоемы - озера, реки, заливы, пруды - повышая их кислотность. Водоросли лучше всего растут в воде со значениями рН между 7 и 9.2. С увеличением кислотности они погибают, лишая других животных водоема пищи. При кислотности рН 6 погибают пресноводные креветки. Когда кислотность повышается до рН 5.5, погибают донные бактерии, которые разлагают органические вещества и листья, при этом органический мусор начинает скапливаться на дне. Затем гибнет планктон, который составляет основу пищевой цепи водоемов и питается веществами, образующимися при разложении бактериями органических веществ. Когда кислотность достигает рН 4.5, погибает вся рыба, большинство лягушек и насекомых.

По мере накопления органических веществ на дне водоемов из них начинают выщелачиваться токсичные металлы. Повышенная кислотность воды способствует более высокой растворимости таких опасных металлов, как алюминий, кадмий, ртуть и свинец из донных отложений и почв. Эти тяжелые металлы представляют опасность для здоровья человека.

Большой ущерб экономике наносит коррозия металлов, которая ускоряется под действием воздуха содержащего сернистый ангидрид. Из-за коррозии ежегодно теряются миллионы тонн черных металлов, из которых сложны сложные и дорогие инженерные сооружения: мосты, башни для передачи энергии, трубопроводы. И под влиянием загрязнения атмосферы происходит разрушение зданий, памятников архитектуры и искусства. Кислотные дожди могут растворять скрепляющий раствор в кладках зданий, повреждать конструкции из природного камня, особенно известняка, что в свою очередь, может привести к потере прочности конструкций.

#### Анализ последних исследований и публикаций

Для промышленной очистки отходящих газов от сернистого ангидрида, целесообразно применять абсорбционные методы. Большое значение при этом имеет правильный выбор поглотительного раствора.

Абсорбция представляет собой процесс избирательного поглощения газа жидкостью. В абсорбционных процессах участвуют две фазы – жидкая и газовая. При этом происходит переход вещества из газовой фазы в жидкую. Абсорбционные процессы являются одним из видов массопередачи.

Различают физическую абсорбцию и хемосорбцию. При физической абсорбции газ удерживается в жидкости за счет механических (физических) связей и она не сопровождается химической реакцией. При хемосорбции между компонентами протекает химическая реакция [5].

В основе абсорбции лежат диффузионные процессы перехода вещества из газообразной фазы в жидкую через поверхность раздела фаз. Движущей силой абсорбции является разность исходного и равновесного давлений взаимодействующих компонентов:

$$\Delta P_{\text{ср}} = \frac{(P'_r - P'_p) - (P''_r - P''_p)}{2,31g \frac{P'_r - P'_p}{P''_r - P''_p}}, \quad (1)$$

где  $P'_r, P'_p$  - парциальные давления поглощаемого компонента в газовой фазе на входе в аппарат и выходе из аппарата;

$P''_r, P''_p$  - равновесные парциальные давления поглощаемого компонента над жидкостью.

Чем больше разница между давлениями, тем больше движущая сила процесса и тем с большей скоростью протекает абсорбция. В качестве поглотительных растворов используют воду, а также

органические и неорганические растворители. Для более полного извлечения вредного компонента из газовой смеси необходимо использовать принцип противотока с непрерывной подачей в абсорбер свежего раствора.

Сточные воды предприятий, которые будут нами рассматриваться в качестве абсорбентов, представляют собой сложные физико-химические многокомпонентные системы, содержащие нерастворимые примеси, суспензии, молекулярно-растворенные вещества минерального и органического происхождения. Они имеют специфическую окраску. Химическое потребление кислорода (ХПК) значительно превышает биологическое потребление кислорода (БПК<sub>полн</sub>), что указывает на наличие в сточных водах трудно окисляемых соединений. Концентрация синтетических поверхностно-активных веществ и отдельных препаратов находится в пределах 10 – 140 мг/дм<sup>3</sup>.

Значительное преобладание щелочных реактивов над кислотными и нейтральными (75-80%), приводит к увеличению щелочности сточных вод с повышением активности реакции pH до 11 – 12,5.

Высокая щелочность сточных вод создает определенные трудности при их очистке в системе общегородских очистных сооружений, где основным методом является биологическая очистка. Величина pH сточных вод значительно влияет на жизнедеятельность микроорганизмов активного ила аэротенков. Исследования показали, что с помощью неадаптированного (активного) ила аэротенков можно успешно очищать сточные воды в пределах активной реакции pH 6,5 – 9,2 при температуре 20°C. Увеличение щелочности сточных вод свыше pH 9,2 вызывает отмирание микроорганизмов.

В промышленности для очистки дымовых газов применяются поглотители щелочного типа (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, MgO). Для наиболее рентабельной работы очистных сооружений они проектируются с учетом местных условий и наличия тех компонентов, которые можно было бы применять в качестве поглотительных растворов SO<sub>2</sub>. В настоящее время на промышленных предприятиях в канализацию сбрасывается огромное количество щелочных сточных вод [6].

В очистных сооружениях, щелочность сточных вод, нейтрализуется минеральными кислотами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т.д.), что очень дорого.

В последнее время во многих странах исследуется возможность использования в качестве нейтрализующего агента щелочные сточные воды [7].

Сернистый ангидрид, содержащийся в отходящих газах, создает кислую среду и может быть нейтрализован щелочными сточными водами. В результате абсорбции двуокиси серы образуется кислота, необходимая для нейтрализации щелочи. Сточные воды обесцвечиваются золой, которая образуется при сгорании угля в паровом котле. Летучая зола, благодаря развитой внутренней поверхности и высокому содержанию углерода (свыше 40%), является хорошим адсорбентом [8].

#### **Формулирование цели исследования**

Целью исследований была разработка методики взаимной нейтрализации кислых дымовых газов котельных промышленными сточными водами, которые, как правило, являются щелочными. В задачу исследований входило изучение влияния различных физико-химических факторов на процесс очистки газов и нейтрализацию сточных вод, получение математической модели и выявление оптимальных параметров процесса нейтрализации.

#### **Изложение основного материала исследования**

Исследования поглощения SO<sub>2</sub> проводились на лабораторной абсорбционной установке на основе воздушной смеси, содержащей сернистый ангидрид и натуральных промышленных сточных вод. В применен метод полного факторного эксперимента, который дает возможность получить математическое описание исследуемого процесса в некоторой локальной области изучаемых параметров.

Для изучения процесса нейтрализации отходящих газов содержащих сернистый ангидрид сточными водами, была создана лабораторная установка. Схема лабораторной установки для изучения процессов нейтрализации отходящих газов от сернистого ангидрида сточными водами текстильных предприятий показана на рис. 1.

Основной процесс нейтрализации сернистого ангидрида производственными стоками происходит в реакторе (1), который представляет собой полый вертикальный цилиндр, изготовленный из кварцевого стекла, внизу которого закреплена мелкопористая диафрагма (фильтр Шота). Под диафрагмой в боковой стенке реактора имеется патрубок (2), через который газовая смесь (воздух-сернистый ангидрид) поступает в реактор. Часть отработанной газо-воздушной смеси через тройник (3) отбирается на анализ на содержание SO<sub>2</sub>, остальная смесь выбрасывается в атмосферу. Сточные воды подаются в реактор через делительную воронку (4) и после процесса нейтрализации сливаются через кран (15) в сосуд (16) для последующего анализа. Газовая смесь готовится в смесителе (5), который представляет собой трехгорлую колбу. Сернистый ангидрид из баллона (6) через реометр (9) подается в сосуд (7), откуда напорной склянкой (8) через реометр (17) подается в смеситель. Воздух подается в смеситель через реометр (11) воздуходувкой (10). Для отбора газо-воздушной смеси до и после процесса нейтрализации на анализ на установке собраны системы отбора проб газа, состоящие из двух

последовательно подсоединенных поглотителей (склянки Дрекселя) (12), аспиратора (13) и мерного цилиндра (14).

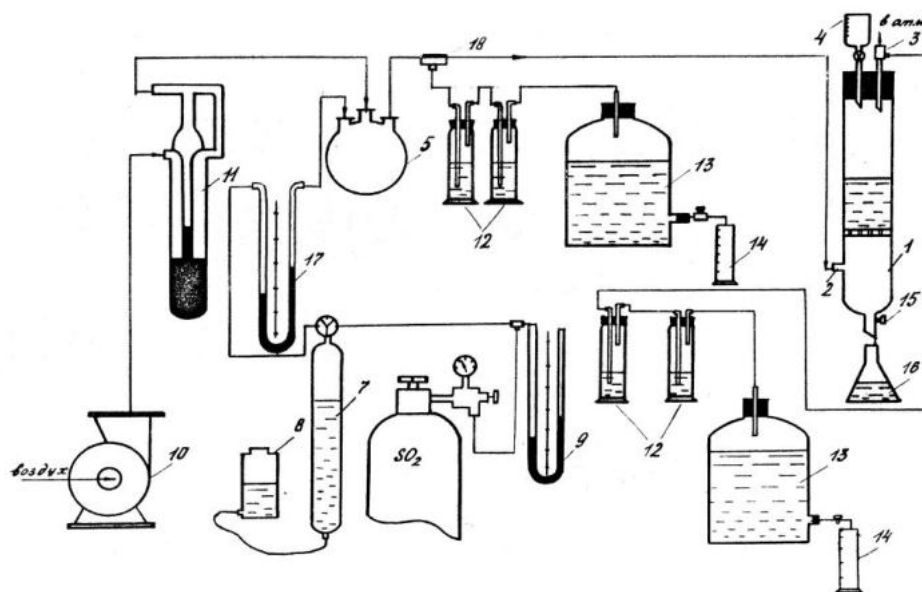


Рис. 1. Схема лабораторной установки

- 1 – реактор, 2 – патрубок для подачи газа, 3 – тройник, 4 – делительная воронка, 5 – смеситель, 6 – баллон с SO<sub>2</sub>, 7 – сосуд, 8 – напорная склянка, 9,11 –реометры, 10 – воздуходувка, 12 – склянки Дрекселя, 13 – аспиратор, 14 –мерный цилиндр.

Лабораторная установка работает следующим образом: С помощью ЛАТРа регулируется работа воздуходувки и устанавливается определенный расход воздуха, идущего в смеситель. Из баллона в сосуд 7 набирается определенное количество сернистого ангидрида, который при помощи напорной склянки подается в смеситель. Таким образом, в смесителе получается газо-воздушная смесь определенного состава. Смесь поступает в реактор через нижний патрубок и проходит через слой сточных вод, которые подаются в реактор сверху из делительной воронки. Часть газо-воздушной смеси отбирается на анализ. Газо-воздушная смесь, проходя через абсорбент (слой сточных вод), очищается от сернистого ангидрида, который одновременно нейтрализует щелочную среду воды. Процесс нейтрализации может быть выражен следующими уравнениями:



Степень очистки газов от сернистого ангидрида определялась из уравнения:

$$\beta = \frac{C_{\text{SO}_2}^{\text{н}} - C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}}{C_{\text{SO}_2}^{\text{н}}} 100\%, \quad (4)$$

где  $C_{\text{SO}_2}^{\text{н}}$  - концентрация SO<sub>2</sub> в газах до процесса нейтрализации, мг/м<sup>3</sup>,

$C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$  - концентрация SO<sub>2</sub> в газах после процесса нейтрализации, мг/м<sup>3</sup>.

Определение концентрации сернистого ангидрида в газовой смеси до и после процесса нейтрализации проводилось йодометрическим методом согласно реакции



Для этого определенное количество титрованного раствора йода заливалось в поглотитель (1 см<sup>3</sup> 0.1Н раствора I<sub>2</sub>, 75 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 1 см<sup>3</sup> 0,5% раствора крахмала) и анализируемая газовая смесь пропусклась через поглотитель до обесцвечивания поглотительного раствора (бледно-голубое окрашивание). Количество пропущенной газовой смеси определялось по количеству воды, вытекшей из всасывающей склянки.

Концентрация диоксида серы в газовой смеси рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{a \cdot 100\%}{y + a}, \quad (6)$$

где  $a$  – количество сернистого ангидрита, соответствующее по количеству йода, в поглотителе,  $\text{см}^3$ ;  
 $y$  – объем газовой смеси, соответствующий количеству вытекшей из аспиратора воды и приведенный к н.у.,  $\text{см}^3$ .

Степень нейтрализации сточных вод определялась из уравнения:

$$\alpha = \frac{C_{\text{щ}}^{\text{н}} - C_{\text{щ}}^{\text{к}}}{C_{\text{щ}}^{\text{н}}} 100\%, \quad (7)$$

где  $C_{\text{щ}}^{\text{н}}$  – щелочность стоков до нейтрализации, мг-экв/дм<sup>3</sup>,  
 $C_{\text{щ}}^{\text{к}}$  – щелочность стоков после нейтрализации, мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Если в процессе эксперимента произошел переход стоков из щелочной среды в кислую, степень нейтрализации принимается равной 100% ( $C_{\text{щ}}^{\text{н}} = 0$ ).

Полная щелочность (либо кислотность после процесса нейтрализации) определялась прямым тестированием пробы стоков (100  $\text{см}^3$ ) со смешанным индикатором. К пробе добавлялось 7-8 капель индикатора, и если стоки окрашивались в зеленый цвет (щелочная среда), то пробу титровали 0,1N раствором HCl до перехода окраски в розовый цвет. Если после прибавления индикатора проба окрашивалась в розовый цвет (кислая среда), ее титровали 0,1N раствором NaOH. Щелочность (кислотность) проб вычислялась по формуле:

$$X = \frac{a \cdot N \cdot 1000}{y}, \quad (8)$$

где  $X$  – щелочность (кислотность) стоков, мг-экв/дм<sup>3</sup>,  
 $a$  – количество HCl или NaOH, которое пошло на титрование,  $\text{см}^3$ ,  
 $y$  – количество сточной воды, взятой на пробу,  $\text{см}^3$ .

Помимо определения общей щелочности и кислотности в ходе эксперимента определялось количество NaOH в стоках и активная реакция pH. Количество NaOH определялось прямым титрованием пробы 0,1N раствором HCl с добавлением 5-6 капель фенолфталеина. Титрование производилось до исчезновения малиновой окраски. Расчет количества NaOH в стоках производится по формуле, аналогичной определению щелочности. Активная реакция pH определялась электрометрическим методом с помощью pH-метра ЛПУ-01 согласно инструкциям. Применение этого метода дает возможность определять активную реакцию pH в широком диапазоне с достаточно высокой точностью в окрашенных и мутных водах.

Изучалось влияние на процесс нейтрализации следующих параметров:

- зависимость степени очистки газа от  $\text{SO}_2$  ( $\beta$ ) и степени нейтрализации абсорбента ( $\alpha$ ) от объема прошедшего через абсорбент газа;
- влияние объемной скорости на степень очистки газа и степень нейтрализации сточных вод;
- влияние плотности орошения на степень очистки газа и степень нейтрализации сточных вод;
- влияние времени циркуляции раствора на степень очистки газа и степень нейтрализации сточных вод
- влияние начальной концентрации  $\text{SO}_2$  на степень очистки газа.

Степень очистки отходящих газов от сернистого ангидрида зависит от многих различных параметров. Данные отражены в табл. 1.

Таблиця 1

Зависимость степени очистки газа от  $\text{SO}_2$  ( $\beta$ ) и степени нейтрализации абсорбента ( $\alpha$ )  
от объема прошедшего через абсорбент газа

№	Время абсорбции, мин	Расход газа, $\text{дм}^3/\text{мин}$	Объем пропущенного газа, $\text{дм}^3$	Концентрация $\text{SO}_2$ , %		Щелочность погл. р-ра мг-экв/ $\text{дм}^3$	РН р-ра	Степень очистки	
				Свх	Свых			$\alpha$ (%)	$\beta$ (%)
1	0			0,04		8	11,01		
2	1	25	25	0,04	0,0080	7	10,00	83	80
3	2	25	50	0,04	0,0081	7	9,50	84	80
4	3	25	75	0,04	0,0083	7	9,02	85	79
5	4	25	100	0,04	0,0086	6	8,5	86	78
6	5	25	125	0,04	0,0091	6	8,05	87	77
7	6	25	150	0,04	0,0096	6	7,95	88	76
8	7	25	175	0,04	0,0099	5	7,55	89	75
9	8	25	200	0,04	0,0100	5	7,10	90	75
10	9	25	225	0,04	0,0105	5	6,05	90	74
11	10	25	250	0,04	0,0109	4	6,01	91	73
12	11	25	275	0,04	0,0110	4	5,55	91	72
13	12	25	300	0,04	0,0115	4	5,51	92	71
14	13	25	325	0,04	0,0117	4	5,47	92	71
15	14	25	350	0,04	0,0124	4	5,41	93	68
16	15	25	375	0,04	0,0131	4	5,35	93	67
17	16	25	400	0,04	0,0135	3	5,29	94	66
18	17	25	425	0,04	0,0137	3	5,15	94	66
19	18	25	450	0,04	0,0141	3	5,03	95	64
20	19	25	475	0,04	0,0151	3	5,01	95	62
21	20	25	500	0,04	0,0157	3	4,94	95	60
22	21	25	525	0,04	0,0161	2	4,93	96	59
23	22	25	550	0,04	0,0167	2	4,93	96	58
24	23	25	575	0,04	0,0171	2	4,92	97	57
25	24	25	600	0,04	0,0174	2	4,92	98	56
26	25	25	625	0,04	0,0175	2	4,91	99	56
27	26	25	650	0,04	0,0184	2	4,91	99	55
28	27	25	675	0,04	0,0185	2	4,90	99	54
29	28	25	700	0,04	0,0186	2	4,90	100	53
30	29	25	725	0,04	0,0187	2	4,90	100	53
31	30	25	750	0,04	0,0189	2	4,90	100	53

С целью проверки данных, полученных в лабораторных условиях, и дальнейшего моделирования процесса нейтрализации отходящих газов сточными водами были проведены исследования на опытно-промышленной установке с использованием натуральных газов и сточных вод.

Основным аппаратом установки является торовый абсорбер-нейтрализатор, конструкция которого подобна конструкции, применяемой на пилотной установке (рис. 2).

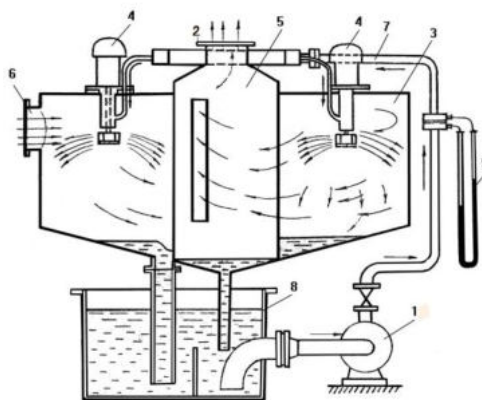


Рис. 2. Торový абсорбер

1 – насос; 2 – выходной штуцер; 3 – абсорбер; 4 – распылитель; 5 – центральная труба;  
6 – входной тангенциальный штуцер; 7 – коллектор; 8 – сборник; 9 – манометр

Установка состоит из абсорбера 3, выполненного в виде торового аппарата диаметром 3 м и высотой 1,5 м который имеет плоскую крышу и конусное днище. По центру абсорбера установлена центральная труба 5 с отверстием для выхода газа 2. Вход газа в абсорбер осуществляется по штуцеру 6, который тангенциально приварен к наружной боковой поверхности аппарата. На плоской крыше аппарата размещены центробежные распылители 4 соединенные между собой общим коллектором 7. Подача абсорбента (сточных вод) в коллектор осуществляется с помощью центробежного насоса 10 производительностью 6 м<sup>3</sup>/час (N=3,2 кВт).

В схеме принят замкнутый цикл орошения с непрерывно подачей в систему свежего раствора и выходом из системы такого же количества нейтрализованных сточных вод. Сбор жидкости циркулирующей в системе, осуществляется в сборнике 8, откуда часть ее идет на орошение абсорбера, а часть выводилась из системы и в виде нейтральных сточных вод сбрасывается в канализацию. Расход орошающей жидкости, контролируется с помощью диафрагмы и дифференциального манометра 9.

Контакт между жидкостью и газом в абсорбере осуществлялся за счет разбрызгивания жидкости центробежными распылителями. Распылитель состоит из вертикального вращающегося вала, на нижней части которого установлен центробежный распылитель с лопастями. Вал приводится во вращение с помощью электродвигателя N = 0,12 кВт, n = 2800 мин<sup>-1</sup>. Жидкость, попадая на лопасти, под действием центробежной силы разбрызгивается на мелкие капли, создавая развитую поверхность контакта. Преимуществом такого способа распыления является высокая надежность работы центробежных распылителей форсунка без засорения их твердыми частицами (золы). Для равномерного орошения всего объема абсорбера, в нем установлены пять центробежных распылителей производительностью 165 м<sup>3</sup>/ч каждый. Очищенные газы через центральную трубу 5 выбрасываются в атмосферу. В трубе установлены каплеотбойники 6 в виде слоя колец Рашига.

Сточные воды помещались в емкость 8 и анализировался их состав. После включения центробежных распылителей и центробежного насоса 10, в абсорбер подавался газ. Сточные воды после нейтрализации и отстаивания сбрасывались в канализацию, а очищенный газ выбрасывался в атмосферу.

В процессе работы установки пробы на анализ отходящих газов и сточных вод брались через 10, 20, 50 мин после начала эксперимента.

Анализировались также дымовые газы и стоки, поступающие в установку. Отходящие дымовые газы анализировались на содержание сернистого ангидрида. Сточные воды анализировались на содержание щелочей, количества NaOH и активную реакцию pH. Методики анализа стоков такие же, как и в лабораторных исследованиях. Количество сернистого ангидрида в отходящих дымовых газах определялось нефелометрическим методом. С помощью аспиратора исследуемый газ протягивается через два последовательно подсоединенных поглотителя, заполненных 0,5% раствором аммиака (по 10 мл раствора в каждом), со скоростью 0,5 л/мин. Для анализа достаточно пропустить через поглотитель 2–5 л газа. Сернистый ангидрид, взаимодействуя с аммиаком и кислородом воздуха, образует сульфат аммония, который затем определяется с помощью хлорида бария. Такому определению сернистого ангидрида не мешает присутствие в отходящих газах окислов азота.

При проведении исследований на установке осуществлялся следующий аналитический контроль:

в газах – содержание сернистого ангидрида на входе и выходе йодометрическим методом один раз в час, содержание золы – эпизодически;



в сточных водах – содержание NaOH, общей щелочности, рН (каждые 15 минут), общий анализ сточных вод (эпизодически), содержание золы (1 раз в смену). Постоянно контролировалась температура газа и сточных вод на входе и выходе. Допустимое значение рН = 6,5 – 8,5. Поэтому 100% степень нейтрализации можно считать в том случае, если рН среды снижена до рН = 8,5 и ниже, однако, не ниже рН = 6,5. В исследованиях степень нейтрализации принималась равной 100% в том случае, если в растворе общая щелочность равнялась нулю.

Таблица 2

**Рабочая матрица процесса нейтрализации сернистого ангидрида**

№ опыта	Факторы				Степень очистки газов		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	y <sub>1</sub> %	y <sub>2</sub> %	y <sub>3</sub> %
	τ, мин	H, см	t, °C	W, ч <sup>-1</sup>			
1	1	3	25	1000	71	67	69
2	7	3	25	1000	75	72	73,5
3	1	17	25	1000	81	79	80
4	7	17	25	1000	90	84	87
5	1	3	60	1000	83	85	84
6	7	3	60	1000	96	92	94
7	1	17	60	1000	85	84	84,5
8	7	17	60	1000	81	87	84
9	1	3	25	1800	93	95	94
10	7	3	25	1800	67	73	70
11	1	17	25	1800	93	95	94
12	7	17	25	1800	99	97	98
13	1	3	60	1800	90	84	87
14	7	3	60	1800	66	63	64,5
15	1	17	60	1800	92	90	91
16	7	17	60	1800	98	96	97

Таблица 3

**Расчетная матрица определения коэффициентов уравнения процесса очистки газов от сернистого ангидрида**

Номер опыта	Расчетные коэффициенты										
	B <sub>0</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>14</sub>	B <sub>23</sub>	B <sub>24</sub>	B <sub>34</sub>
1	69	-69	-69	-69	-69	69	69	69	69	69	69
2	73,5	73,5	-73,5	-73,5	-73,5	-73,5	-73,5	-73,5	73,5	73,5	73,5
3	80	-80	80	-80	-80	-80	80	80	-80	-80	80
4	87	87	87	-87	-87	87	-87	-87	-87	-87	87
5	84	-84	-84	84	-84	84	-84	84	-84	84	-84
6	94	94	-94	94	-94	-94	94	-94	-94	94	-94
7	84,5	-84,5	-84,5	84,5	-84,5	-84,5	-84,5	84,5	84,5	-84,5	-84,5
8	84	84	84	84	-84	84	84	-84	84	-84	-84
9	94	-94	-94	-94	94	94	94	-94	94	-94	-94
10	70	70	-70	-70	70	-70	-70	70	70	-70	-70
11	94	-94	94	-94	94	-94	94	-94	-94	94	-94
12	98	98	98	-98	98	98	-98	-98	-98	98	-98
13	87	-87	-87	87	87	87	-87	-87	-87	-87	87
14	64,5	64,5	-64,5	64,5	64,5	-64,5	64,5	64,5	-64,5	-64,5	64,5
15	91	-91	91	91	91	-91	-91	-91	91	91	91
16	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
B <sub>i</sub>	84,47	-0,97	4,97	1,28	2,47	3,03	0,094	-3,59	-1,59	3,09	3,34

В результате расчетов было получено уравнение, описывающее процесс очистки газов от сернистого ангидрида (неявная форма).

$$y = 84,47 - 0,97X_1 + 4,97X_2 + 1,28X_3 + 2,47X_4 + 3,03X_1X_2 + 0,094X_1X_3 - 3,59X_1X_4 - 1,59X_2X_3 + 3,09X_2X_4 - 3,34X_3X_4 \quad (9)$$

Пользуясь формулами перехода, получаем уравнение в натуральном виде:

$$\beta\% = 37,84 + 2,39\tau - 0,86H + 0,86t^\circ + 29,1 \cdot 10^{-3}W + 0,14\tau H + 1,1 \cdot 10^{-3}HW + 1,79 \cdot 10^{-3}\tau t^\circ - 2,99 \cdot 10^{-3}\tau W - 12,9 \cdot 10^{-3}Ht^\circ - 0,477 \cdot 10^{-3}t^\circ W \quad (10)$$

Отбросив малозначимые члены уравнения, приходим к искомой математической модели процесса очистки газов от сернистого ангидрида на лабораторной установке:

$$\beta\% = 37,84 + 2,39\tau - 0,86H + 0,86t^\circ + 29,1 \cdot 10^{-3}W + 0,14\tau H - 2,99 \cdot 10^{-3}\tau W + 1,1 \cdot 10^{-3}HW - 0,477 \cdot 10^{-3}t^\circ W \quad (11)$$

На основании опытных данных установлено влияние различных факторов на степень очистки отходящих газов и степень нейтрализации сточных вод.

Влияние объемной скорости на степень очистки газа и степень нейтрализации сточных вод.

Под объемной скоростью принимаем объем газа, проходящий через 1 м<sup>3</sup> объема аппарата. С увеличением объемной скорости степень очистки газа снижается. Это объясняется уменьшением времени пребывания газа в аппарате, т.е. уменьшением времени контакта газа с жидкостью. Для достижения высокой степени очистки газа (в пределах 90%) объемная скорость газа не должна превышать 500 – 750 ч<sup>-1</sup>.

Влияние плотности орошения на степень очистки газа и степень нейтрализации сточных вод.

Плотность орошения показывает объем орошающей жидкости, проходящий через 1 м<sup>2</sup> сечения аппарата в единицу времени (P, м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч).

Так же производилось изменение количества жидкости, подаваемой на орошение в аппарат. Расход сточных вод на установке изменялся в диапазоне от 2,4 м<sup>3</sup>/ч до 7,7 м<sup>3</sup>/ч, что соответствует плотности орошения, 0,6 – 1,91 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч.

С ростом плотности орошения степень очистки газа увеличивается, и эта зависимость наиболее ярко выражена при малом времени циркуляции (15 мин). При увеличении плотности орошения в два раза, от 1 до 2 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч степень очистки газа возрастает от 72 до 90%, т.е. на 18%. По этому в производственных процессах для более полной очистки газов следует увеличивать плотность орошения. Высокая степень очистки газов не может быть достигнута при одновременной высокой степени нейтрализации сточных вод.

Влияние времени циркуляции раствора на степень очистки газа и степень нейтрализации сточных вод.

Время циркуляции – это время работы раствора, без добавления к нему свежего раствора и отвода использованного.

В начале исследований сточные воды имеют наибольшую щелочность и максимальную pH. По мере циркуляции раствора щелочные компоненты сточных вод вступают в реакцию с SO<sub>2</sub> и их содержание постепенно снижается вплоть до полного превращения в сульфит-сульфатные соли. Одновременно снижается и pH этих растворов.

Щелочные сточные воды лучше поглощают SO<sub>2</sub> из отходящих газов, чем те растворы, которые находились в циркуляции 30 или 40 мин. Общая щелочность снижается до нуля уже примерно через 15 мин циркуляции, после чего абсорбция SO<sub>2</sub> происходит уже в слабощелочной или в слабокислой среде. При поглощении SO<sub>2</sub> сточными водами, имеющими начальную pH = 11,75 при времени циркуляции 15 мин степень очистки газа достигает 90%, но уже через 30 мин она снижается до 85%, а через 60 мин – до 70%. В исследовании видно, что полная 100% нейтрализация наступает при времени циркуляции для сточных вод с pH = 10,1 через 32 мин, а с pH = 11,0 через 48 мин.

Следует отметить, что за 100% степень нейтрализации были приняты условия, когда общая щелочность сточных вод была равна нулю, pH сточных вод при этом находилась в пределах 5 – 6. Это указывает на то, что сточные воды имеют слабокислую среду. Поэтому в практических условиях достаточно проводить нейтрализацию на 70 – 80%, что будет соответствовать нормам ПДК. Таким

образом, время циркуляции раствора должна составлять 15 – 25 минут, после чего сточные воды могут сбрасываться в водоем.

Влияние начальной концентрации  $SO_2$  на степень очистки газа.

Отходящие газы ТЭЦ имеют непостоянную концентрацию  $SO_2$ . Обычно концентрация  $SO_2$  в отходящих газах колеблется в пределах 0,04 – 0,08 %. Данные свидетельствуют о том, что с ростом концентрации степень очистки газа возрастает.

#### Выводы

Для изучения процесса нейтрализации отходящих газов сточными водами, проведены исследования на опытно-промышленной установке с использованием натуральных газов и сточных вод. В отходящих газах определены степень нейтрализации сернистого ангидрида и золы, а в сточных водах – содержание NaOH, общей щелочности, pH.

Составлены расчетные матрицы определения коэффициентов уравнения и получено уравнение, описывающее процесс очистки газов от сернистого ангидрида.

Установлено влияние различных факторов на степень очистки отходящих газов и степень нейтрализации сточных вод.

#### Список использованной литературы

1. Хотунцев Ю.Л. Экология и экологическая безопасность: учеб. пособие. – М.: АCADEМА, 2002. 480с.
2. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учеб. Пособие. М.: Высшая школа, 2002. 334с.
3. Большаков В.Н., Большаков В.Н., Качак В.В., Коберниченко В.Г. и др. Экология /под. ред. Г.В. Тягумова, Ю.Г. Ярошенко. М.: Логос, 2005. 504 с.
4. Бесков В.С. Общая химическая технология / В.С. Бесков. – М.: Академкнига, 2005. – 452 с.
5. Кузнецов С.И. Очистка щелочных сточных вод отходящими газами ТЭЦ и котельных (на примере текстильных предприятий) //Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції – м. Алушта АР Крим Україна 10–14 вересня 2007р. С. 349-353.
6. Ивченко Л.Н. Очистка щелочных сточных вод дымовыми газами текстильных предприятий / Л.Н. Ивченко, Н.И. Жукова, С.И. Кузнецов // Экологія. Людина. Суспільство: Матеріали X Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (16-21 травня 2007 р.). – Національний Технічний Університет України „КПІ”, 2007. – С. 104.
7. Кузнецов С.И. Очистка отходящих газов известково-обжиговых печей // Тез. доп. 1-го екологічного форуму Чисте місто, чиста ріка, чиста планета – м. Херсон, – 2009. – С.38 – 43.
8. Кузнецов С.И. Метод нейтрализации дымовых газов щелочными сточными водами // тезисы докладов международной научно-технической конференции «Легкая и текстильная промышленность: современное состояние и перспективы» Херсон 27 – 29 сентября – 2011. С. 58 – 59.

#### References

1. Hotuncev YU.L. Ekologiya i ekologicheskaya bezopasnost': ucheb. posobie. – М.: АCADEМА, 2002. 480p.
2. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Lozanovskaya I.N. Ekologiya i ohrana biosfery pri himicheskom zagryaznenii: ucheb. Posobie. М.: Vysshaya shkola, 2002. 334p.
3. Bolshakov V. N., Kachak V. N., V. G. Kobernichenko, etc. Ecology / ed. G. V. Tyagunov, Yu. G. Yaroshenko. - Moscow: Logos, 2005. - 504 p.
4. Beskov V.S. Obshchaya himicheskaya tekhnologiya / V.S. Beskov. – М.: Akademkniga, 2005. – 452 p.
5. Kuznyetsov S.I. Purification of alkaline wastewater by the exhaust gases of a thermal power plant and boiler houses (using textile enterprises as an example) // Materials of the 3rd International Science-Practical Conference - metro Alushta AR Krim Ukraine 10-14 spring 2007r. S. 349-353.
6. Ivchenko L.N. Purification of alkaline wastewater by flue gases of textile enterprises / L.N. Ivchenko, N.I. Zhukova, S.I. Kuznetsov // Ecology. Lyudina. Suspension: Materials of the X International Scientific and Practical Conference Students, graduate students and young students (16-21 grass 2007 p.). - National Technical University of Ukraine “KPI”, 2007. - P. 104.
7. Kuznyetsov S.I. Purification of exhaust gases from calcareous calciners // Proc. add. To the 1st Ecological Forum Clean Misto, Clean Rika, Clean Planet - metro Kherson, - 2009. - P.38 - 43.
8. Kuznyetsov S.I. The method of neutralization of flue gases with alkaline wastewater // abstracts of the international scientific and technical conference "Light and textile industry: current status and prospects" Kherson September 27 - 29 - 2011. P. 58 - 59.