

ЛЕКЦІЯ 5

Очищення газів від сульфур (IV) оксиду

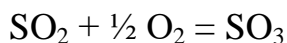
Загальні відомості. Фізико-хімічні властивості. Вплив SO₂ на навколишнє середовище.

Властивості: Двоокис сірки – газ при звичайній температурі.

Кольору немає. Різкий запах, відчувається в малих кількостях. Викликає подразнення слизуватих оболонок, кашель, ядуху. При вдиханні малих кількостей протягом тривалого часу викликає запалення слизуватих оболонок і хвороби дихальних шляхів. При вдиханні значних кількостей – набряк легенів і можлива смерть.

Розчинність у воді – середня (9,5%) при 20°C.

При розчиненні утворює нестійку сірчисту кислоту. Може окислюватися киснем повітря до триоксиду сірки:



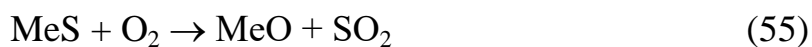
Максимально-разова гранично-допустима концентрація (ГДК) для населених пунктів – 0,5 мг/м³.

Двоокис сірки відноситься до найбільш розповсюджених забруднювачів промислових газів і, отже, атмосфери.

Ріст обсягів виробництва, пуск в експлуатацію нових підприємств, прискорений розвиток енергетики на основі спалювання палива, що містить сірку, з кожним роком збільшують кількість викидних газів, забруднених діоксидом сірки .

Основними джерелами забруднення газів двоокисом сірки є кольорова металургія, чорна металургія, хімічна промисловість і, особливо, димові гази електростанцій.

У **кольоровій** металургії двоокис сірки утвориться при випалі сульфідних руд у процесі витопу різних металів, що у значній частині знаходяться у виді *сульфідів*:



Особливістю випальних газів кольорової металургії є високий вміст діоксиду сірки (до 10% об'єм.).

У чорній металургії основними забруднювачами атмосфери є гази аглофабрик, однак вміст у них SO_2 незначний: не перевищує 0,5% об'єм.

Однак найбільш великими забруднювачами атмосфери є димові гази електростанцій, що спалюють паливо, яке містить сірку. На їхню частку приходить більш 70% усього діоксиду сірки, що надходить в атмосферу з викидними газами.

У світі зараз за рік споживається понад 3,8 млрд. т різних видів кам'яного вугілля і до 5 млрд. т нафти і продуктів її переробки, у тому числі мазуту. (Дані на 2000 рік). При середньому вмісті сірки у вугіллі та нафті до 1% (у ряді випадків значно вище) в атмосферу викидається до 165 млн. т SO_2 без врахування хімічних, металургійних і інших джерел забруднення.

У США на границі з Канадою розташований промисловий район Садберрі, де розміщена значна кількість підприємств кольорової металургії. Кількість діоксиду сірки, що викидається ними в атмосферу така, що сірка, яка міститься в ньому, по тоннажу дорівнює половині всієї самородної сірки, що добувається в розвинених країнах.

Надалі кількість двоокису сірки, що викидається в атмосферу, буде тільки збільшуватися. Наприклад, у США, при існуючих методах очищення, щорічна кількість викидів SO_2 на 2000 рік перевищила 76 млн. т.

Забруднення атмосфери газами, що містять діоксид сірки, переросло масштаби однієї країни і стало зараз для багатьох країн національною бідою.

Не дуже давно повідомлялося в пресі про «кислотні дощі», що випали в Норвегії і Данії, значення рН яких доходило до 4, тобто являли собою по суті кислоту (гази з Руру).

Аналогічні випадки відбуваються з районами Канади, пов'язаними з регіоном Садберрі, про яке говорилося раніше. У пресі також була інформація про «кислотні дощі», що випадають у цій місцевості.

Це результат розсіювання газів високими трубами. Концентрація SO₂ знижується, але поширюється на значні території. SO₂ окислюється, розбавляється в дощових краплях, утворюється «кислотний» дощ. Високі труби – не метод боротьби з забрудненням атмосфери.

Двоокис сірки, крім шкідливого впливу на організм людини, впливає на рослинний і тваринний світ, зменшуючи його продуктивність, а також викликає інтенсивну корозію металоконструкцій. За останні роки стали частішими згадування в пресі про прогресуюче руйнування античних пам'яток. Справа в тім, що вони зроблені з мармуру, тобто мають склад вапняку (CaCO₃). Взаємодіючи з розведеною сірчаною кислотою, що міститься в атмосфері, мармур перетворюється в сульфат і вуглекислий газ. Це веде до його загибелі.

По оцінці американських фахівців, щорічний збиток від забруднення атмосфери SO₂, обчислюється сумою понад 20 млрд. доларів США.

Методи очищення газів від двоокису сірки

Всі існуючі методи очищення можна розділити на мокрі і сухі.

У **мокрих** методах, заснованих на абсорбції, гарячі гази, що відходять, промиваються розчинами поглиначів, у зв'язку з чим, поряд з вилученням SO₂, відбувається охолодження газу до точки роси.

Перевагою мокрих методів є те, що реакції між компонентом, що уловлюється, і розчином абсорбенту відбуваються в плинній фазі, у

розчиненому виді, що прискорює хід реакції, найчастіше до миттєвої. Це дозволяє забезпечити високу швидкість процесу і високий ступінь очищення. Їм відповідає простота газоочисних апаратів і їхня надійна робота.

Істотним недоліком є те, що нагріті (як правило) гази промиваються холодною рідиною. При цьому частина рідини випаровується і гази насичуються водяною парою, що знижує температуру до 40-60°C. Зниження температури веде до значного зменшення піднімальної сили газу, що погіршує його евакуацію через димарі і викликає швидке опускання поблизу труби, що різко знижує розсіювання.

У сухих методах, заснованих на адсорбції, очищення газів відбувається твердими сорбентами без істотного зниження температури.

В останні роки з'явився новий напрямок зниження вмісту діоксиду сірки в димових газах ТЕС шляхом спалювання палива з добавками, що зв'язують сірку в псевдозрідженому шарові.

Мокрі методи очищення газів

У мокрих методах очищення для абсорбції SO₂ використовують водні розчини або суспензії різних окисів або солей. У більшості цих процесів використовуються реакції, що вимагають мінімального часу контакту для досягнення високого ступеня очищення. В якості реагентів застосовуються в основному такі розповсюджені речовини, як **вапняк, вапно, аміак, сода, окис магнію й ін.**

Мокрі методи можна розділити на **нециклічні і циклічні**. У нециклічних методах абсорбент не регенерується. У циклічних процесах здійснюється регенерація абсорбенту з одержанням надалі продуктів, що містять сірку: концентрованої SO₂, сірчаної кислоти, сульфату амонію, елементарної сірки та інше.

Найбільш розповсюдженим принципом класифікації мокрих методів є принцип по реагенту, що застосовується.

Відомі у світовій практиці методи можна розділити на наступні групи.

1. Методи на основі поглинання водою.

2. Методи на основі вапняку.

Вапняковий метод

Інжекційний метод з мокрим золовловлюванням.

3. Методи на основі вапна:

Метод Бішофф

Метод Бако

Вапняно-гіпсовий метод фірми «Міцубісі».

4. Методи на основі аміаку

4.1. Аміачно-циклічний TVA – Tennessee Valley Authority

4.2. Аміачно-кислотний TVA

4.3. Аміачно-окисний бісульфітний TVA

4.4. Аміачно-окисний TVA

4.5. Аміачно-окисний Вейд

4.6. Аміачно-окисний Шова Денко

4.7. Аміачно-автоклавний

4.8. Аміачно-вапняний «Южин Кульман»

5. Методи на основі окису магнію

Магnezитовий метод

Метод Грилло АГС

Поташно- і содо-магnezитові методи

6. Методи на основі окису цинку

Окисно-цинковий метод

Со́до-цинковий метод

7. Методи на основі соди (Na_2CO_3)

Со́дово-електролітичний метод (Стоун-Вебстер-Іонікс)

Метод Веллман Лорд (Wellmann Lord)

Со́дово-сульфітний метод Шова Денко

8. Каталітичний процеси

Окислювання SO_2 у розчинах

Озоно-каталітичний метод

Окислювання SO_2 на ванадієвому каталізаторі

9. Методи на основі органічних речовин

Процес сульфидування

Процес «Асарко»

Така велика кількість методів викликана з одного боку тим, що досі не знайдено одного – універсального, який би задовольнив всі вимоги до очистки газів від двоокису сірки, а з другого – вирішальна кількість методів виникла та запатентована в розвинених країнах, де ринкова економіка, стрижнем якої є конкуренція. З цього приводу кожна фірма, що займалася очисткою газів, намагалася запропонувати свій метод, який часто-густо відрізняється від іншого не вельми відмінним процесом, а то й несуттєвою дрібницею, зате має іншу назву.

В лекціях будуть розглянуті не всі методи, а лише ті, що мають найбільше розповсюдження.

Сухі методи очищення газів

Ці методи засновані на приведенні в контакт гарячих (чи холодних) про-

мислових газів з поглиначем у виді твердої речовини. Очищення досягається або в результаті адсорбції на поверхні адсорбенту, або за рахунок зв'язування SO_2 у нову хімічну сполуку при протіканні твердофазного процесу.

Сухі методи очищення газів від SO_2 розділяють на три основні групи:

1. Методи з застосуванням вуглецевих сорбентів

Метод «Райнлюфт»

Метод «Лурги»

Метод «Бергбау-Форшунг»

Метод «Штратмана»

Метод «Хитачи»

2. Методи з використанням неуглецевих сорбентів

Содово-алюмінатний метод

Марганцевий метод

Процес «Дар-марганець»

Метод розплавлених карбонатів

Інжекційний метод

Інжекційний з мокрим вловленням попелу

Процес «Грилло»

3. Окисні методи

Метод Кет-Окс

Метод Кийура-Тит.

Не зважаючи на різноманітність, сухі методи не знайшли широкого розповсюдження через загальний їх недолік: це – твердофазні процеси,

переважно статичного характеру, за якого газ проходить через шар зернистого матеріалу, гідравлічний опір якого потенційно зростає зі збільшенням швидкості газу. Це призводить до необхідності вести процес при дуже малих швидкостях, а відтак, – при очистці більшості промислових газових викидів потрібна велика кількість апаратів, які мусили б мати великий перетин, що робить їх надто громіздкими та незручними в експлуатації.

З цього приводу сухі методи застосовують для відносно невеликих об'ємів газу та й то – при необхідності їх ретельної очистки.

Крім того, особливо у випадку очистки на принципі хемосорбції, виникають чималі труднощі при регенерації адсорбента, тобто – десорбції.

Певною мірою більш перспективними є методи, в яких адсорбент рухомий, тим більше, якщо він знаходиться в псевдозрідженому стані. Але при цьому сорбент зазнає інтенсивного зносу за рахунок стирання, що призводить до збільшення вартості очистки.

3.1.1. Поглинання SO₂ водою

Найбільш простим способом очищення газів від SO₂ є промивання водою в зрошуваних поглиначем вежах – абсорберах.

Газ подається до абсорберу знизу і в міру проходження апарата промивається водою, яка подається зверху.

У залежності від необхідного ступеня очищення можуть установлюватися послідовно кілька абсорберів. У цьому випадку зрошення колон може здійснюватися по протитечній чи протитечно-циркулярній схемі.

При *протитечії* газ, що іде, стикається зі свіжою водою, парціальний тиск SO₂ над якою дорівнює нулю, що дозволяє досягти максимально високого ступеня витягу SO₂ з газу.

Процес десорбції досягається нагріванням водного розчину SO_2 до температури 100°C . При цьому вдається відігнати майже весь поглинений двоокис сірки. Разом з SO_2 виділяється деяка кількість водяної пари. Після конденсації останньої можна одержати сірчистий ангідрид з концентрацією близько 100%.

Істотними *недоліками* цього методу є наступні:

1. Необхідність нагрівання великої кількості води при десорбції, отже, велика витрата пари, навіть у схемах з рециркуляцією тепла води, що відходить від десорбера.
2. Повернення води в цикл поглинання після десорбції з неї SO_2 проблематичний, тому що її потрібно остудити від 100°C до температури абсорбції, тобто $\sim 10^\circ\text{C}$.
3. Необхідне очищення кислих вод (залишкова кислотність після десорбції), якщо застосувати часткове підживлення свіжою водою.

Зі сказаного випливає, що цей метод уловлювання і концентрації SO_2 має дуже обмежену перспективу і те лише для газів з порівняно високою початковою концентрацією SO_2 , при наявності холодної води, дешевої пари і можливості скидання кислих вод.

Описаний метод може за певних умов знайти застосування при очищенні конвертерних газів мідеплавильного виробництва. Ці гази на виході з конвертера досить концентровані ($\sim 20\%$), але склад їх коливається, а надходження періодично припиняється. Це стає на перешкоді безпосереднього використання їх у виробництві сірчаної кислоти.

Іонні рівноваги у водних розчинах SO_2

Розгляд питань, зв'язаних з розчиненням SO_2 у воді, має важливе значення не стільки з огляду водної очистки, скільки з огляду на факт наступної хімічної взаємодії розчиненого SO_2 з поглинаючими реагентами.

Загальний процес розчинення SO_2 у воді і водних розчинах умовно складається з наступних стадій:

1. Фізичне розчинення

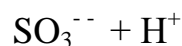


де A – коеф. пропорційності

2. Гідратація з утворенням сірчистої кислоти



3. Дисоціація сірчистої кислоти на іони



Таким чином, поглинена SO_2 міститься в розчині у виді недисоційованої кислоти (H_2SO_3) і дисоційованої (іони HSO_3^- і SO_3^{--}).

Кількість фізично розчиненої SO_2 зв'язана з рівноважним парціальним тиском її в газі над розчином законом Генрі:

$$\rho_{\text{SO}_2} = E \cdot c_{\text{SO}_2 \text{ роз}} \quad (59)$$

З іншого боку, кількість фізично розчиненої SO_2 зв'язана з кількістю недисоційованої H_2SO_3 рівнянням рівноваги:

$$\frac{c_{\text{SO}_2 \text{ роз}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}} = K \quad (60)$$

де $c_{\text{H}_2\text{SO}_3}$ – концентрація недисоційованої кислоти;

K – константа рівноваги.

Якщо прийняти для розведених розчинів вміст води сталим, можна записати:

$$\frac{c_{\text{SO}_2\text{роз}}}{c_{\text{H}_2\text{SO}_3}} = K' \quad \text{або} \quad c_{\text{SO}_2\text{роз}} = K' \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_3} \quad (61)$$

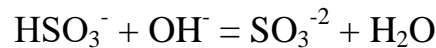
Підставляючи цей вираз у формулу (5) одержимо:

$$p_{\text{SO}_2} = E \cdot K' \cdot c_{\text{H}_2\text{SO}_3} \quad (62)$$

Отже, парціальний тиск SO₂ над розведеними водними розчинами пропорційний не тільки кількості фізично розчиненого двоокису сірки, але і кількості недисоційованої сірчистої кислоти.

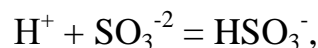
Взаємодія іонів, що утворилися, з поглинальним розчином:

1. Якщо поглиначем є засада, йде реакція



При цьому з розчину зникають іони H⁺ і HSO₃⁻, що відповідно до принципу Ле-Шательє зміщує рівновагу реакції дисоціації різко вправо, прискорюючи реакцію гідратації і тим самим сприяючи розчиненню нових порцій SO₂.

2. Якщо поглиначем є розчин сульфіту:



що також зміщує рівновагу реакції дисоціації вправо внаслідок зникнення іонів H⁺.

Найбільш повільною стадією є гідратація SO₂, що з деякого моменту починає лімітувати швидкість усього процесу.

При концентрації SO_2 у газовій фазі не вище 3-4% швидкість реакції гідратації достатня для утворення такої кількості недисоційованої сірчистої кислоти в розчині, що відповідає закону Генрі:

$$P_{SO_2 \text{ газ}} = E [C_{SO_2 \text{ роз}} + H_2SO_3] \quad (63)$$

Окислення SO_2 у водяних розчинах

Процес окислення SO_2 у розчинах з переходом іона SO_3^{-2} в іон SO_4^{-2} має велике значення у всіх способах витягу SO_2 з газів, що відходять.

У регенеративних циклічних схемах з поглинанням SO_2 , особливо сульфит-бісульфитними розчинами і суспензіями, утворення сульфату знижує сіркоємність розчину, тому що утворення бісульфату практично не відбувається. Зниження сіркоємності є дуже небажаним.

Інгібіруючий (гальмуючий) вплив на процес окислювання SO_2 у розчинах роблять добавки різних органічних речовин, наприклад **фенолів**, **спиртів**, **альдегідів**, **амінів** (наприклад, **парафенілендіамін**).

3.1.2. Поглинання SO_2 сульфит-бісульфитними розчинами

Першими реагентними способами очищення викидних газів від діоксиду сірки, застосованими в промисловості, були методи, засновані на промиванні газу лужними розчинами чи суспензіями, що переводять окиси сірки в сульфіти і сульфати.

Великий внесок у розвиток способів очищення відкидних газів сульфит-бісульфитними розчинами внесли свого часу радянські дослідники, зокрема співробітники інституту НДІОГАЗ (Москва) – Пінаєв В.А., Пітеліна Н.П., Чертов Б.А., Пейсахов І.Л. – Диредмет (Москва).

Сульфит-бісульфитні методи очистки засновані на використанні найбільш дешевих і доступних реагентних матеріалів, таких, як **вапняк**,

вапно, магнезит, аміак, а також **сода, окис цинку** (для комбінованих методів).

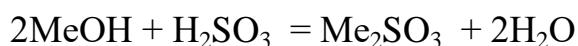
Доступність сировини, постійна робота над удосконалюванням сульфід-бісульфідних методів, інтенсифікація роботи газоочистного устаткування з одночасною **утилізацією** уловлених продуктів, що дозволяє значно знизити експлуатаційні витрати на очищення, робить ці методи дуже перспективними для існуючих і проєктованих об'єктів.

В усіх методах з використанням сульфід-бісульфідних розчинів, механізм поглинання SO_2 однаковий.

Як сказано раніше, спочатку SO_2 взаємодіє з водою, утворюючи малостійку сірчисту кислоту.

Щоб запобігти утворенню рівноваги, необхідно вилучати з розчину іон H^+ (раніше) і HSO_3^- , що досягається нейтралізацією.

Розчинений луг, взаємодіючи з кислотою, утворить **сульфід**:

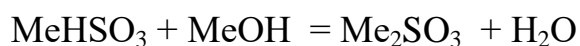


Цей процес йде лише на початку очищення, на перших стадіях поглинання SO_2 , коли запускається сам процес очистки. Надалі газ стикається з розчином, що містить не тільки (не стільки) луг, а і сульфід, що також взаємодіє з кислотою, утворюючи **бісульфід**:



Процес необхідно вести так, щоб знизу скрубера випливала зрошувальна рідина з максимальним вмістом бісульфіту і мінімальним лугом.

Розчин, що виводять зі скрубера, направляють у циркуляційний чи інший збірник, куди додається луг, що взаємодіє з кислотою сіллю, утворюючи знову середню сіль:



Розчин, що містить сульфїт і якусь (невелику) кількість лугу, направляєтьсґ на поглинання SO_2 .

Таким чином, у самому скрубєрі уловлювання SO_2 відбуваєтьсґ по суті не лугом, а сульфїтом і в цілому зводиться до двох реакцій:



таким чином вміст сульфїту подвоївсґ (тобто відбуваєтьсґ його нагромадження).

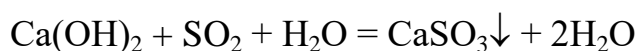
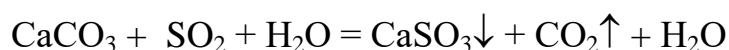
Сульфїт може взаємодіяти з розчиненим киснем, утворити сульфат:



У регенеративних циклічних схемах утворення сульфату дуже небажано і веде до ускладнення технологічного процесу очищення.

3.1.3 Методи на основі карбонатів кальцію

Вапняк, як і вапно є одним з найбільш доступних і дешевих матеріалів. Тому методи з застосуванням цих реагентів широко розробляли як за кордоном (США, ФРН, Японія, Швеція, Канада), так і в нас. Ці способи були першим вдалим процесом, застосованим у промисловому масштабі. Поглинання двоокису сірки у водних суспензіях вапняку і вапна протікає за наступними реакціями:



Сульфїт кальцію дуже мало розчинний у воді (0,136 г/л), тому швидко настає перенасичення розчину і випадають його кристали.

Нейтралізація сірчистої кислоти переводить її в нерозчинне з'єднання, зрушує реакцію вправо, що дозволяє максимально повно вилучати SO_2 з газу.

Метод нециклічний, тому що бісульфіт Ca майже не утворюється і CaSO_3 виводиться з циклу.

Першим варіантом очищення газів по **вапняковому** методу було вилучення SO_2 у вежах, заповнених битим вапняковим каменем. Газ, що містив SO_2 , надходив у вежі знизу. Зверху вежа зрошувалася водою, що поглинала SO_2 , утворюючи розведену сірчисту кислоту. Вапняк, реагуючи з кислотою, утворював CaSO_3 і $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, з нижньої частини впливав розчин бісульфіту кальцію.

У цьому процесі відхідні гази містили 0,2-0,3% SO_2 . Ступінь поглинання складав всього 80-90%. У процесі утворювалася велика кількість стічних вод, що містили бісульфіт і сульфат кальцію, що було, поряд з низьким очищенням, недоліком методу.

Крім того, великі шматки вапняку мали малу поверхню зіткнення фаз, що обумовлювало низьку інтенсивність процесу, а також дуже малий ступінь використання вапняку.

Надалі цей процес був удосконалений, головним чином в області взаємодії SO_2 з вапняком. У новому варіанті процесу газ промивався суспензією з меленого вапняку. Ця схема була реалізована на дослідній промисловій установці на Каширській ДРЕС.

Процес очищення складався з наступних стадій:

1. Очищення газів від попелу і пилу.
2. Промивання газу вапняковим молоком.
3. Відділення кристалів сульфату і сульфату з рідини.

Попереднє очищення газу може здійснюватися в циклонах, особливо в тім випадку, коли кристали сульфату і сульфату передбачається утилізувати.

Використовувалася наступна схема очищення:

Гази, що відходять, надходили в скруббер (1), де промивалися суспензією вапняку. Зрошення – по замкнутому циклу: рідина, що випливала, подавалася в кристалізатор (2), а відтіля насосом знову на зрошення.

На всас насоса (4) подавалася суспензія (для кращого перемішування) вапняку насосом (5) з бака готування (6).

Для запобігання випадання кристалогідратів $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в скруббері і його

забивання був встановлений кристалізатор (2) – порожнистий апарат, у якому розчин знаходився протягом часу, необхідного для повної нейтралізації, утворення і росту кристалів.

Частина розчину, що надходила із кристалізатора на зрошення, відбиралася і подавалася на вакуум-фільтр (3), де кристали відокремлювали від розчину. Фільтрат надходив у бак готування свіжої суспензії, а шлам направлявся на звалище.

Вапняк для суспензії дробився спочатку на шоківій дробарці (8), розмелювався в млині (7) й у виді сипучого матеріалу фракцією 0-3 мм направлявся в бак (6) для готування суспензії.

Поглиняльний скруббер був прямокутного перетину, заповнений дерев'яною хордовою насадкою в 3 яруси загальною поверхнею 450 м^2 .

Витрата газів коливалася від 500 до 20000 $\text{м}^3/\text{год}$, що відповідало швидкості в скруббері від 0,3 до 1,2 м/с. Щільність зрошення – $50 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$. Відношення Т : Р в пульпі – від 1:4 до 1:6. Ступінь очищення газу досягав 98% при значенні рН близько 8. Зі зменшенням рН очищення істотно знижувалося: $7,2 \div 6,4$ – 95%, $5,5$ – 70%.

В шістдесяті роки за розробками Інституту НДІОГАЗ (Москва) була побудована газоочисна устава для очищення газів агломераційної фабрики Магнітогорського металургійного комбінату, що працює за вапняковим способом практично за тією ж схемою. Насадкові скрубери вже не застосовуються. Замість них – порожнисті форсункові.

Перевагами вапнякового процесу є широка доступність сировини, простота процесу, можливість виконання устаткування зі звичайного металу.

Серйозним недоліком є неповне використання вапняку (<50%) через утворення “скоринки” сульфату і сульфіту на зернах, що перешкоджає проникненню розчину всередину зерна, і призводить до різкого збільшення шламу та складнощів з його утилізацією через наявність в ньому залишкового CaCO_3 .

Вапняний спосіб очищення газів з використанням вапна (CaO) можна здійснювати по тій же схемі, що і вапняковий. У цьому випадку замість суспензії вапняку застосовується **вапняне молоко** $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що представляє собою на практиці теж суспензію, але вже із $\text{Ca}(\text{OH})_2$ тв. у водному її розчині. Гідроокис кальцію значно більш розчинний, ніж CaCO_3 (що практично нерозчинний). Тому реакція з SO_2 йде не у твердій фазі, а в плинній, що набагато прискорює процес і веде до практично повного використання вапна. Однак у цьому методі вузьким місцем є небезпека забиття (заростання) апаратури і комунікацій кристалами сульфіту, що випадають, головне, через те, що реакція йде в розчині (з якого викристалізується сульфіт), а не на поверхні твердої фази- зернах вапняку, як у вапняковому. До того ж у вапняковому процесі тверда фаза - CaCO_3 - частково «здирає» осідаючі кристали.

До позитивних сторін, крім схожих з вапняковим, можна віднести можливість одержання товарного гіпсу високої чистоти.

Циклічний вапняний спосіб був застосований на трьох промислових установках в Англії за назвою **метод «Бішофф»** (Bischoff). Цей метод полягає в одночасному уловлюванні попелу і двоокису сірки шляхом промивання в двоступінчастому скрубєрі Бішофф.

Його особливості полягають у наступному:

1. Рух газу в скрубєрі – зверху вниз.
2. Скрубєр складної конструкції: верхня секція представляє безнасадковий форсунковий апарат, а нижня – трубу Вентурі з регульованим перетином горловини.
3. Введення порошкоподібного вапна здійснювали шляхом вдмухування в газохід перед введенням газу в скрубєр.
4. Для бризкоуловлення застосовувався окремий сепаратор роторного типу.
5. Метод не вимагає попереднього вловлювання попелу з газу.

У Японії фірмою «**Мицубісі**» (Mitsubishi) розроблений вапняно-гіпсовий метод, схема якого показана на рисунку.

Газ попередньо очищається від пилу сухим методом. Потім надходить у безнасадковий скрубєр (1), де охолоджується водою від температури 135-145° до 55-60 °С. Одночасно в скрубєрі відбувається доуловлювання з газу твердих часток. Потім газ проходить послідовно через два абсорбери 1-ої і 2-ої ступені, де проходить абсорція SO₂ суспензією гідроокису кальцію і сульфїту кальцію. Після нагрівання газу в підігрівнику (3) очищений газ викидається через димар (9).

В абсорбєрі 1-го ступеня (2) значення рН розчину підтримується на рівні 4,0÷4,5 при протитечїї, що дозволяє використовувати СаО на 98%.

Абсорбєр 2^{го} ступеня (2') працює в режимі прямотечїї. Величина рН розчину в циклі абсорбєра 2^{го} ступеня більш висока, тому що абсорбєр зрошується свіжим вапняним розчином; розчин з 2' абсорбєра передається в цикл 2-го абсорбєра. Таким чином, газ послідовно проходить абсорбєри 1^{го} і

2^{го} ступенів, а поглинальний розчин навпаки, абсорбери 2^{го}, а потім 1^{го} ступенів. Такий принцип взаємодії рідини і газу дозволяє максимально вилучити компонент із газу і найбільше повно використовувати реагент, тому що газ з більш високим вмістом SO₂ зустрічає розчин, що містить мало реагенту (тобто швидкість вилучення H₂SO₃ знижується і може виникнути рівноважний тиск SO₂ над розчином). Однак, через високу концентрацію SO₂ рушійна сила залишається високою. Наприкінці процесу газ з низьким вмістом SO₂ зустрічає розчин з високим рН, тобто тиск SO₂ над ним дорівнює нулю і рушійна сила зберігається на достатньо високому рівні.

Частина відпрацьованої суспензії сульфїту кальцію з абсорбера 1^{го} ступеня надходить у реактор (5), де сульфїт кальцію окисляється повітрям під тиском 0,4–0,5 МПа у сульфат. З реактора шлам сульфату надходить у вакуум-фільтр (6) для зневоднювання. Фільтрат з вакуум-фільтра подається в скруббер (1).

З метою одержання товарного гіпсу кристали сульфату кальцію піддають сушінню:

120°



у результаті чого кристалогідрат втрачає 1,5 молекули води і перетворюється в будівельний гіпс високої чистоти.

Частина розчину з циклу 1^{го} скрубера направляється в центрифугу (7), де відокремлюється уловлений пил і в залежності від його властивостей направляється на утилізацію. Фільтрат з центрифуги (7) надходить у реактор (8) для приготування вапняного молока, куди подається також СаО.

Слід зазначити, що одержання товарного гіпсу не можна розглядати як кінцеву мету очищення газу від SO₂, тому що в цьому випадку вартість гіпсу буде суттєво вище, ніж отриманого з природної сировини, однак утилізація

отриманого в результаті очищення продукту, у даному випадку – гіпсу, має велике значення, тому що з однієї сторони робить очищення значно дешевшим, а з іншої - запобігає забрудненню навколишнього середовища відвалами.

Незважаючи на те, що вапняний спосіб був розроблений ще в 30-і роки і принципова технологічна схема проста і, власне кажучи, не змінилася, роботи з удосконалення цього методу не припиняються.

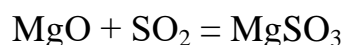
Удосконалюється апаратурно-технологічний ланцюжок, особливо апарати масообміну. З огляду на зростання масштабів викиду газів, що очищаються, стає перспективним комбінування цього методу з іншими, щоб об'єднати переваги обох способів.

За умови утилізації отриманого гіпсу, вапняний метод цілком прийнятний для очищення викидів від SO₂, особливо невеликих і середніх обсягів.

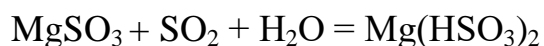
3.1.4. Методи на основі оксиду магнію

Ведуча роль у вивченні магнезитових методів очищення газів від SO₂ належить радянським дослідникам, що почали їм займатися ще в 30-і роки. Однак практично цей процес був вивчений в останні роки, у СРСР – зусиллями НДІОГАЗА (Москва – Пинаєв В.А.).

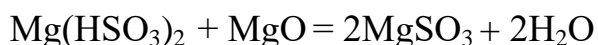
Ці методи засновані на зв'язуванні SO₂ окисом магнію з утворенням сульфіту магнію:



Сульфіт магнію, взаємодіючи із діоксидом сірки у водному розчині (H₂SO₃), може утворювати *бісульфіт*:



Бісульфіт магнію, що утворився, нейтралізується свіжим магнезитовим молоком:

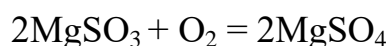


Розчинність сульфіту магнію обмежена, тому надлишок сульфіту, що утворюється при нейтралізації, випадає в осад у виді кристалів, склад яких залежить від температури процесу. При температурі розчину нижче 40°C утворюються лише кристали *гексагідрата* магнію $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однак при температурі 42°C тверда фаза починає змінювати свій склад: *гексагідрат* переходить у *тригідрат*:



Цей перехід має дуже істотне значення: кристали гексагідрата – великі, розмірами до 200 мкм, добре згущаються в гідроциклоні і виділяються з розчину на вакуум-фільтрі, у той час як кристали тригідрата – дрібні, розміром ~10-20 мкм, не відокремлюються в гідроциклоні і погано відокремлюються на вакуум-фільтрі.

Частина сульфіту магнію під дією кисню, який міститься в газі, що очищується, окисляється до сульфату:



Сульфат магнію не активний стосовно SO_2 , тому ця реакція небажана. Швидкість окислювання сульфіту може бути зведена до мінімуму додаванням до розчину інгібітору – **парафенилендіамина** в кількості всього 0,005÷0,01% від розчину.

Однак і без додавання інгібітору магнезитові методи не вимагають виведення із системи сульфату магнію, тому що після нагромадження в розчині MgSO_4 у кількості 120÷160 г/л окислювання сульфіту практично припиняється.

Циклічний магнезитовий «кристальний» метод

Апаратурно-технологічна схема цього метода зображена на рисунку.

Газ, попередньо очищений від пилу в циклоні та електрофільтрі (залишкова запиленість $<500 \text{ мг/м}^3$), надходить у скруббер (1) знизу і викидається в димар, пройшовши каплевловлювач (2). Скруббер зрошується суспензією $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у водяному розчині сульфит-бісульфит-сульфата магнію, що подається насосом (5) з циркуляційного збірника (4), оснащеного перемішувачем (мішалкою).

Відпрацьований кислий розчин через гідрозатвор (3) повертається в циркуляційний збірник, у який через дозуючий пристрій (6) додається свіжий магнезит (MgO) з бункера (7) для нейтралізації розчину бісульфіту магнію, у результаті чого утворюються нові порції кристалів $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Дозуючий пристрій через систему автоматики з задавальним пристроєм зв'язаний з рН-метром (18), що виконує роль датчика, за сигналами якого включається дозатор, підтримуючи значення рН у заданих межах.

Частина кислого розчину з гідрозатвора (чи іншої точки відбору) беззупинно відводиться насосом (8) і перекачується в проміжний збірник (9), звідки подається на гідроциклон (11), у якому відбувається поділ суспензії на згущену частину і освітлену. Згущена частина надходить на вакуум-фільтр (12), з якого зневоднені кристали сульфиту магнію з залишковою вологістю до 50% ($40 \div 50\%$), направляють так званий кек на подальшу переробку. Фільтрат з вакуум-фільтра повертається в циркуляційний збірник.

Освітлена частина розчину з гідроциклона (11) направляється в гідроциклон меншого діаметра (13) для виділення кристалів невеликого розміру, що також надходять на вакуум-фільтр (12).

Технічний магнезит містить не більш $80 \div 85\%$ активної речовини (MgO). Інше – неактивна частина, що накопичується в розчині, утворюючи

разом з уловленим пилом (залишками) інертний шлам, який необхідно виводити з технологічного циклу.

З цією метою освітлену частину розчину з малого гідроциклона (13) направляють у проміжний збірник (14), звідки насосом подають на фільтр-прес (17), де відокремлюється тверда фаза. Для зменшення втрат кристалів сульфату магнію освітлений розчин спочатку скеровують у закислювальну колонку (15), яку продувають невеликою кількістю випального газу з печі розкладу сульфату магнію (16), що містить відносно концентрований SO₂. Під дією двоокису сірки сульфат переходить у бісульфіт, який є значно більш розчинним, тому кристалів сульфату магнію в шлам майже не залишається.

Додатково шлам на прес-фільтрі промивають теплою водою, яка повертається в циркуляційний збірник разом з фільтратом.

Кристали сульфату магнію з вакуум-фільтра поступають у піч, що опалюється природним газом, де вони розкладаються на MgO і SO₂:

900°C



Оскільки температура розкладу висока, на межі 900-950⁰С, то нагріти кристали до такої температури, до того ж витрачаючи якомога менше палива, можна лише при безпосереднім зіткненні їх з димовими газами. При такому способі передачі тепла, діоксид сірки, який утворюється в результаті розкладу сульфату, неминуче змішується з димовими газами, що призводить до його розведення. З цієї причини концентрація двооксиду сірки у випальних газах печі, що працюють за таким принципом, не перевищує 15-17%.

Після печі газ направляється у холодильник, де пари адсорбованої та кристалізаційної води конденсуються, відділяючись від газу в сепараторі.

Конденсат повертається в циркуляційний збірник, а гази йдуть на утилізацію SO_2 . Вторинний оксид магнію повертається в цикл нейтралізації.

В останні десятиріччя набули значного поширення апарати, в яких процес ведеться з матеріалом, що знаходиться в псевдозрідженому стані. Ця тенденція знайшла застосування і для розкладу сульфіту магнію. В цьому випадку зріджуючим агентом є продукти горіння, а „зрідженню” піддає власне сульфід.

Для такої техніки розкладу, кек сульфіту магнію, що сходить з вакуум-фільтра, через значний вміст води (~40%) є недостатньо сипким, щоб прийти у стан псевдозрідження. Тому його з вакуум-фільтра направляють спочатку в репульпатор – збірник, оснащений перемішувачем, в який додають таку кількість води, щоб кек перетворився на течку гущу, яку направляють у дезінтегратор, розташований під верхом печі. Дезінтегратор у даному випадку являє собою диск, який швидко обертається і краплини пульпи, проходячи через гарячі димові гази, висушуються, що дозволяє кристалам сульфіту магнію „зріджуватися”.

У процесі очищення газу губиться частина води: випар, волога шламу. Для поповнення цих трат додається еквівалентна кількість води в циркуляційний збірник.

Хоча в суспензії, що подається на зрошення, кристалів сульфіту суттєво більше, ніж у витічній зі скрубера через те, що в циркуляційному збірнику утворилися нові в результаті нейтралізації бісульфіту, а в скрубері частина кристалів витрачається на його утворення, відбір суспензії на вивід кристалів з циклу ведуть знизу скрубера, тобто з закисленого розчину через те, що в ньому практично відсутній магнезит $(\text{MgO})_{\text{мг.з}}$ у той час як у зрошувальному розчині його може бути до 5% від твердої фази.

У цьому випадку непродуктивно губився б магнезит разом з виведеними кристалами або шламом.

Кількість кристалів у суспензії, що виводиться, підтримують на рівні, який забезпечує відношення Т:Р = 1:10, тобто 100 г у 1 л води.

Співвідношення між бісульфітом і сульфідом магнію в розчині, що зрошує скруббер, вибирається з урахуванням молярного співвідношення $SO_2:Mg$, що характеризує ступінь насичення розчинів бісульфітом: з його зменшенням росте хімічна активність.

У загальному випадку, на вході в абсорбер значення рН розчину повинно знаходитися в межах $6.7 \div 7.2$, а на виході – $5.5 \div 5.8$.

*Швидкість нейтралізації бісульфіту магнію залежить від багатьох факторів: концентрації реагуючих речовин, температури, інтенсивності перемішування розчину. При сталому технологічному режимі концентрація речовин і температура приблизно постійні, тому найбільш істотним фактором, що прискорює реакцію нейтралізації бісульфіту, є **інтенсивність перемішування.** Так, при перемішуванні зі швидкістю $20 \div 22$ об/хв реакція нейтралізації при температурі $40 \div 45^\circ C$ проходить за $12 \div 18$ хв. При збільшенні швидкості перемішування до $80 \div 100$ об/хв нейтралізація протікає за $2 \div 4$ хв.*

Вузол нейтралізації служить не тільки для нейтралізації бісульфіту, але і для формування і росту кристалів. Кристали розміром $100 \div 300$ мкм утворюються в маточному розчині за $30 \div 35$ хв. Тому об'єм циркуляційного збірника повинний забезпечити такий час перебування в ньому розчину.

Випадіння кристалів сульфідів в комунікаційних трубах можна запобігти, якщо швидкість руху рідини буде не нижче 2 м/с.

Практично повна відсутність бісульфіту на вході в скруббер і наявність сульфідів у твердій фазі запобігає погіршенню ступеня очищення газів за рахунок збільшення парціального тиску SO_2 при підвищенні температури (фіз. абсорбція знижується, але збільшується розчинність кристалів

сульфіту). Тому над розчинами сульфїту Mg $p_{SO_2} \approx 0$. Це дозволяє використовувати магнезитовий метод для очищення газів, що мають порівняно високу температуру, і обумовлює постійну мінімальну концентрацію SO_2 в відхідному газі ($\approx 0,03\%$) при будь-якій вхідній концентрації.

Перевагою магнезитового процесу є можливість очищення газів, що мають порівняно високу температуру. Температура розчину не впливає на вихідні концентрації SO_2 . Через невисоку корозійну активність середовища все устаткування можна виконати зі звичайних сталей з кислотостійким покриттям.

Магнезитовий спосіб відноситься до циркуляційних, тобто способів з поверненням абсорбенту (реактиву) і одержанням товарного продукту, що поліпшує його економіку. Він відноситься до **найбільш розроблених способів, не тільки теоретично, але і практично.**

Сульфїт магнію відноситься до продуктів очищення від SO_2 , які не можна вивозити на звалище не тільки з економічних міркувань (губиться як сірка, так і досить дорогий магнезит), але і з екологічних: сульфїт магнію на повітрі окислюється в сульфат, що має значно більш високу розчинність, чим сульфїт, що призведе до отруєння водоймищ дощовими водами.

Суттєво від'ємними сторонами метода є його енергоємність через високу температуру розкладу кристалів та недуже високу концентрацію SO_2 у випальному газі, що знижує рентабельність утилізації діоксиду.

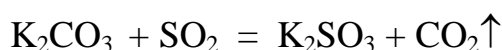
Поташно-магнезитовий процес

Можливість забивання комунікацій і апаратури при порушеннях технологічного режиму в магнезитовому методі привели до пошуків способів, що дозволяють при збереженні позитивних характеристик

циклічного магнезитового методу поліпшити роботу вузла абсорбції сіркоочистної устави.

Цього можна досягти *поташно-магнезитовим* методом. При цьому методі в циклі сорбції циркулює не суспензія кристалів магнієвих солей, а добре розчинні у воді карбонат і сульфід калію.

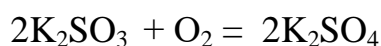
Принцип методу заснований на реакціях:



Розчин бісульфіту калію направляється на нейтралізацію *окисом Mg* (каустичним магнезитом) при температурі 40÷45°C. При нейтралізації утворюються кристали *гексагідрата сульфїта магнію*, які випадають в осад, і розчин сульфїту калію, що повертається в цикл поглинання:



Паралельно з цими реакціями може протікати реакція окислювання сульфїту калію киснем у сульфат, якщо останній є присутнім в очищуваному газі:



Сульфат калію інертний стосовно SO_2 , тому ця реакція є небажаною.

Зменшити окислювання сульфїту калію в сульфат можна так само, як і в магнезитовому методі; додаванням інгібуючих домішок (0,01÷0,005%) *парафенїлендіаміна*. Цим вміст сульфату калію може бути зменшене до 15÷20г/л.

Подальший процес ведеться так само, як і в магнезитовому методі: кристали гексагідрата зневоднюються і піддаються термічному розкладу з

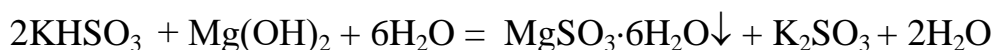
одержанням вторинного (оборотного) магнезиту і двоокису сірки концентрацією 15–17% об'єм.

Система K_2SO_3 - $KHSO_3$ - K_2SO_4 - H_2O навіть при значних концентраціях бісульфіту (150÷300 г/л) має відносно невеликий рівноважний парціальний тиск SO_2 . Тому при температурі сорбції 40÷50°C та початковій концентрації SO_2 на вході в скруббер 0,15÷0,60 об.% ступінь очищення досягає 95-96%, а при додаванні невеликої кількості K_2CO_3 , що вводиться в систему для поповнення звичайних технологічних утрат, вона може бути доведена до 98-99%.

Газ, що містить 0,15-0,60% SO_2 , надходить у скруббер (1) знизу. Очищений газ через краплеуловлювач (2) викидається в димар. Скруббер зрошується розчином сульфит-бісульфіту калію (у початковій стадії роботи – 15-18%^{н.м} розчином поташу) щільністю 8-10 м³/м²·година, яка подається насосом з циркуляційного збірника (3). Відпрацьований кислий розчин, що містить 150-300 г/л бісульфіту калію повертається в циркуляційний збірник через гідрозатвор (4), у якому часто встановлюють рН-метр (11) для контролю кислотності розчину. За кислотністю розчину роблять висновки про кількість бісульфіту.

Частина кислого розчину, еквівалентна кількості поглиненого SO_2 , виводиться з циклу і направляється в фільтр (5) (вакуум- чи прес-фільтр) для відділення твердих часток – пилу й інертної частини поташу і магнезиту, – а фільтрат надходить у реактор (6), куди додається магнезит для нейтралізації бісульфіту.

У реакторі, при інтенсивному перемішуванні і температурі не більше 40-50°C, утворюються кристали *гексагідрату сульфиту магнію і сульфит калію*



Надалі схема практично не відрізняється від схеми магнезитового «кристального» методу. Суспензія виводиться з реактора і насосом подається в гідроциклон (7), де згущається. Згущена частина надходить на вакуум-фільтр (8) для відділення кристалів, що йдуть на переробку (як і в «звичайному» магнезитовому методі). Фільтрат з вакуум-фільтра разом із освітленою частиною розчину з гідроциклона направляється в *циркуляційний збірник* (3).

Метод є циклічним, як у відношенні сорбенту K_2SO_3 , так і MgO . Нечуттєвий до забруднень типу сірководню, селену, сірки, фенолу (які можуть розкласти розчин) і дозволяє очищати гарячі, запилені гази без їхнього попереднього охолодження й очищення від пилу. Відсутній абразивний знос обладнання в циклі сорбції.

Аналогічний метод, тільки з карбонатом і сульфідом натрію в якості сорбента (содо-магнезитовий) був запропонований у Болгарії.

Недоліками цих процесів є менша сіркоємність поглинальних розчинів у порівнянні з магнезитовими методами (немає резерву кристалів сульфїту) і можливість нагромадження в розчині сульфатів, а також висока температура розкладу кристалів.

Процес Грілло АГС

Процес розроблений західно-німецькою фірмою «Грілло Акцієнгезельштафт» (Grillo AGS) для очищення димових газів. Метод заснований на застосуванні для абсорбції SO_2 плинної суспензії, що містить суміш гідроокисів **магнію і марганцю**, оксиди яких мають загальну формулу $XMgO \cdot MnO_2$, де $3 < X < 6$. Кисень марганцю прискорює реакцію абсорбції SO_2 з димових газів. При значенні $pH=6,5$ ступінь поглинання SO_2 складає 90%.

Поглинання SO_2 з газів ведеться суспензією в безнасадковому скрубєрі. Суспензія містить до 50% сірки у виді сульфїтів і бісульфїтів і 50% - у

вигляді сульфатів магнію і марганцю (в цілому вміст твердої фази складає 30%). Швидкість газу в абсорбері 10-15 м/с, температура газу, що очищається - 70°C.

Частина суспензії постійно виводиться з циркуляції до кристалізатора, де відбувається ріст кристалів, які з нього надходять у розпилювальну сушарку. Висушені кристали направляються на термічний розклад з утворенням випального газу, що містить 5-6,5% SO₂ і окис магнію і марганцю, які повертаються на абсорбцію SO₂ з газів. Уловлений діоксид сірки піддається переробці.

Процес Грілло пройшов промислово перевірку на установці продуктивністю 20 тис. нм³/год при вмісті SO₂ у газі від 0,03 до 0,3%. Працює на промисловій установці, змонтованій фірмою Юніон Файнише Браунколенштоф АГ, Весселінг ("Union Rheinische BraunKohlenstoff AG", Wesseling), продуктивністю 27 000 нм³/год газів, що відходять від котла, що працює на мазуті.

3.1.5. Цинкові методи

Як указувалося раніше, одним з недоліків магнезитового методу є висока температура розкладу кристалів сульфату магнію, що вимагає підвищеної витрати палива.

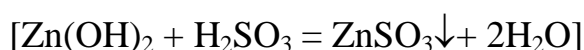
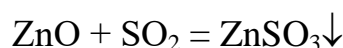
Пошук способу з меншими енерговитратами привів до створення методів, в основу яких покладене одержання **сіркокислого цинку** з наступною термічною дисоціацією останнього на SO₂ і ZnO.

Якщо початку розкладу MgSO₃ відповідає температура 650 °C, то для розкладу ZnSO₃ необхідна температура тільки 260 °C. Це дає можливість вести розклад ZnSO₃ у муфельній печі, в якій кристали нагріваються через стінку, тому не розводяться димовими газами, що дає можливість одержання

100% SO₂, у той час як розклад кристалів MgSO₃ ведуть в струмені гарячих газів, тому концентрація SO₂ не перевищує 15-20%.

Цинкові методи поділяються на окисно-цинкові і содо-цинкові.

Окисно-цинковий метод розроблений радянськими дослідниками. За цим методом газ очищаються від попелу і промиваються пульпою, яка містить ZnO, без попереднього охолодження. При цьому окис цинку взаємодіє з SO₂:



Сульфід цинку, що утворився, погано розчиняється в воді і випадає в осад у вигляді кристалів ZnSO₃·2,5H₂O.

Ріст останніх здійснюється в циркуляційному збірнику, обладнаному перемішувачем.

Схема методу аналогічна циклічному магнезитовому.

Частина розчину відводиться для виділення кристалів сульфід цинку на вакуум-фільтрі або в центрифугі.

Фільтрат повертається для готування пульпи окису цинку, а кристали висушуються і розкладаються в печі на окис цинку і концентрований SO₂.

Конструкція печі (муфельна) та процес розкладу відрізняють окисно-цинковий метод від магнезитового.

Перевагами окисно-цинкового методу є:

1. Високий ступінь очищення.
2. Можливість очищення газу без попереднього охолодження.
3. Одержання 100% діоксиду сірки.

4. Апаратура може бути виконана зі звичайних сталей з антикорозійним покриттям.

Недоліки методу:

1. Необхідність тонкого попереднього очищення газу від пилу.
2. Нагромадження в системі твердих нерозчинних речовин (домішки в ZnO+ попіл).
3. Підвищена витрата ZnO через окислювання сульфїту Zn у сульфат (добре розчинний), а відтак – необхідність застосування інгібіторів.

Содо-цинковий метод

Метод заснований на наступних реакціях:

скрубєр / $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (запуск процесу)

скрубєр / $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_3$ (робочий процес)

реактор / $2\text{NaHSO}_3 + \text{ZnO} = \text{ZnSO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Паралельно протікає побічна реакція окислювання сульфїту Na у сульфат при наявності кисню в очищуваних газах:



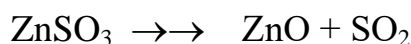
Ця реакція небажана, оскільки Na_2SO_4 не бере участі у зв'язуванні SO_2 .

Схема і процес. Димові гази після очищення від пилу надходять у скрубєр (1), зрошуваний розчином сульфїту Na. Двоокис сірки поглинається розчином з перетворенням *сульфїту* в *бісульфїт*. Ступінь уловлювання SO_2 при цьому досягає 96-98%.

Розчин, що впливає зі скрубєра, надходить у відстійник (3), де виділяються залишки попелу. Освітлена частина розчину з верхньої половини відстійника подається насосом у реактор (8), куди при інтенсивному перемішуванні додається ZnO. У результаті нейтралізації *бісульфїту Na* утворюється *сульфїт Zn* і регенерується сульфїт Na. У цьому

ж реакторі відбувається ріст кристалів сульфїту Zn, який, будучи мало розчинною речовиною, випадає в осад. Пульпа, що містить кристали ZnSO₃, поступає у вакуум-фільтр (9) для їхнього відділення. Потім кристали висушують, дегідратують і розкладають у муфельній печі.

300°C



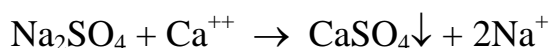
Окис Zn повертається в процес для нейтралізації бісульфїту Na, а 100% SO₂ переробляється на інші продукти, головним чином – сірчану кислоту.

Фільтрат з вакуум-фільтра (9), що містить розчинену Na₂SO₃, повертається в цикл зрошення скрубера.

Як уже говорилося, частина сульфїту Na може окислитися до *сульфату* Na. З метою запобігання його нагромадженню в розчині, *сульфат* Na перетворюють в сульфат Ca.

З цією метою в реактор (4), обладнаний перемішувачем, додається *ванно* (CaO). Пульпа, що утворилася, з *нерозчинним сульфатом Ca*, додається у відстійник (3). Згущена пульпа, що містить кристали сульфату Ca і частки попелу, з відстійника (3) перекачується в реактор (5), де підкисляється невеликою кількістю SO₂, що відбирається з муфельної печі. При цьому сульфїт Ca переходить у більш розчинний бісульфїт.

Розчин з реактора передається у відстійник (6). Розчинені Ca⁺⁺ взаємодіють із сульфатом Na, який може знаходитись в розчині, утворюючи менш розчинний CaSO₄:



Згущені сульфат Ca і попїл відокремлюють на невеликому вакуум-фільтрі (7). Десульфатований розчин з відстійника (6) і фільтрат з фільтра (7),

які містять деяку кількість бісульфіту Са, направляють у реактор (4) для утворення нових порцій шламу.

Переваги:

1. У циклі абсорбції знаходиться добре розчинний Na_2SO_3 , що виключає забивання апаратури та абразивний знос обладнання.
2. Одержання 100% SO_2 .
3. Не вимагає значного охолодження газу.
4. Низька (відносно) температура розкладу кристалів.

Недоліки:

1. Необхідність попереднього очищення від попелу чи пилу.
2. Складність процесу.
3. Підвищена витрата соди.

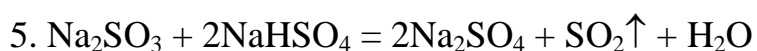
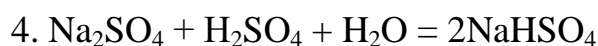
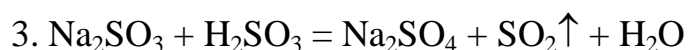
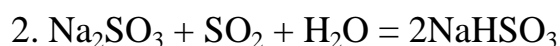
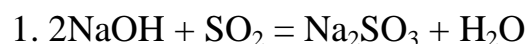
3.1.6. Методи на основі соди

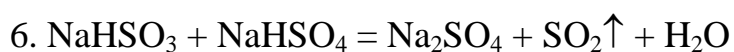
Содово-електролітичний метод

Метод розроблений у США фірмою «Стоун Вебстер» (Stone and Webster) разом з фірмою «Іонікс» (Ionics).

За цим методом SO_2 уловлюють розчином NaOH . Як реагент, у процесі бере участь бісульфат Na (NaHSO_4). Обидва реагенти регенеруються за допомогою *електролізу*.

При цьому відбуваються реакції:





В *електролізері* відбувається розклад розчину сульфату Na_2SO_4 з утворенням їдкою натру, сірчаної кислоти, водню і кисню:



Електроліз розчину Na_2SO_4 проводиться в діафрагмових електролізерах двох типів: трьохкамерному і чотирьохкамерному. Трьохкамерні служать для одержання в анодному просторі розчинів *бісульфата Na* , а чотирьохкамерні – для одержання в анодному просторі *сірчаної кислоти*, яка виводиться з циклу у виді товарної продукції. SO_2 , який виділяється, піддають осушці і направляють на переробку.

Водень, що утворився в електролізері, може бути використаний як пальне для підігріву газу після скрубера. Крім того, як H_2 , так і O_2 можуть бути використані при переробці SO_2 . H_2 – для відновлення SO_2 (елементарна S), а другий (O_2) – для окислення SO_2 у SO_3 при переробці концентрованого SO_2 у сірчану кислоту.

Економіка содо-електролітичного методу, розрахована для очищення газів ТЕС, залежить від кількості одержуваної сірчаної кислоти і потужності котлового агрегату. Розмір капзатрат на систему абсорбції зменшується зі збільшенням потужності котлового агрегату, а величина експлуатаційних витрат на 1т одержуваної кислоти істотно знижується зі збільшенням продуктивності установки по сірчаній кислоті.

Метод Веллман-Лорд

Розроблений у США фірмою «Веллман Пауер Газ» (Wellman-Power Gas).

У СРСР цей метод не розроблявся через значну витрату пари і втрати соди (у припущенні). Були спроби його перевірки на дослідній установці в Северодонецьку.

За цим методом експлуатуються 3 установки: перша – для очищення газів сірчаноокислотного виробництва на заводі «Олін Корпорейшн» («Olin Corporation») у Паулсборо (США) продуктивністю 76 тис. м³/год. Друга – для очищення димових газів від спалювання мазуту на заводі «Джапан Синтетик Раббер» (Japan Synthetic Rubber Co.) у Ічихарі (Японія) продуктивністю 200-400 тис. м³/год. Третя слугує для очищення газів від сірки по методу Клауса на заводі «Тоэ Ненрио Фифайнери» (Toa Nenryo) у Кавасакі (Японія) продуктивністю 70 тис.м³/год.

Сутність методу полягає в поглинанні SO₂ водним розчином сульфїту натрію з утворенням бісульфїту:



При підігріві розчину бісульфїту Na до 100°C відбувається частковий випар води і розклад бісульфїту Na на SO₂ і сульфїт Na, який, маючи меншу розчинність з огляду на певну упарку розчину, частково випадає в осад:

100°C



Перед очищенням, з газу додатково відділяються тверді частки за допомогою промивання у нижній частині скрубера. Перед відділенням уловленого пилу пульпа нейтралізується вапном, а потім тверді частки відфільтровують.

Стікаючий зі скрубера розчин бісульфїту Na надходить у збірник, а потім, пройшовши підігрівник, який обігривається глухим паром, надходить у

випарник, де виділяється SO₂. Діоксид сірки, що містить водяні пари, охолоджується в конденсаторі і подається на переробку.

Упарений розчин з випарника розводять конденсатом і направляють на поглинання SO₂. Для заповнення трат до нього додається NaOH.

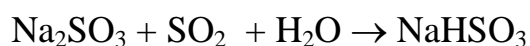
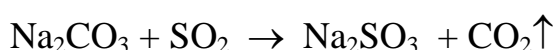
Частина SO₂ може окислятися до SO₃, утворюючи *сульфат* Na, що негативно позначається на економіці процесу. Для поповнення втрат до нього додають NaOH.

Содово-сульфитний метод Шова Денко (Showa Denko)

Процес розроблений у Японії і має 2 варіанти: перший – з переробкою уловленого SO₂ до 100%^{ного} SO₂ і сульфату Na і другий – до гіпсу.

У першому варіанті для поглинання SO₂ використовується розчин NaOH, що реагує до бісульфіту Na. Розчин бісульфіту піддається кип'ятінню з виділенням 100%^{ного} SO₂ і *сульфіту Na*, що відокремлюється у вигляді *кристалів* (схоже на Веллман-Лорд, тільки кристали не розчиняються).

За другим варіантом поглинання SO₂ ведуть розчином сульфиту Na (соди) (скруббер 1) з утворенням бісульфіту (як Веллман-Лорд).



Розчин бісульфіту Na обробляється вапняним молоком у (4) з утворенням сульфиту Na і сульфиту Ca:

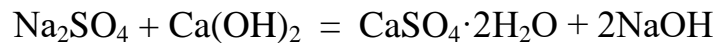


Сульфит Ca, будучи дуже мало розчинним, виділяється з розчину у виді кристалів CaSO₃·0,8H₂O. Пульпа направляється на центрифугу (чи вакуум-фільтр (5)), де відокремлюються кристали. Фільтрат, що містить *сульфіт* Na, знову подається на поглинання SO₂.

Кристали сульфїту Са репульуються водою в (9) і піддаються окислюванню повітрям до сульфата Са в (6). Кристалогїдрати $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відокремлюються від розчину на центрифuzі (чи вакуум-фїльтрі) і висушуються при температурі 120°C (8), в результаті чого втрачають 1,5 молекули H_2O , перетворюючись на *товарний гїнс* ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$).

Фїльтрат направляють на репульпацію кристалів сульфїту Са.

Сульфат Na, якщо утворився в результаті окислювання SO_2 , також реагує із $\text{Ca}(\text{OH})_2$, утворюючи сульфат Са↓:



У цілому схема схожа на схему содово-магнезитового методу, з тією різницею, що замість MgO бісульфїт Na нейтралїзується СаО, а кристали не розкладають.

Ступїнь очищення газу від SO_2 за методом Шова Денко досягає 95% і вище.

Апаратурно-технологїчна схема показана на рисунку.