

УДК 541.135.21

Базаянц Г.В., д.т.н., Николаева Ю.А.

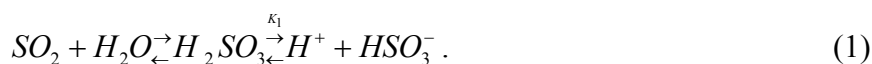
АДИ ДонНТУ, г. Горловка

ПОГЛОТИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЩЕЛОЧНОГО АБСОРБЕНТА В ПРОЦЕССАХ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ГАЗОВ

Предложена методика оценки поглотительной способности щелочного абсорбента в процессах мокрой десульфуризации газов, основанная на учете активности растворов.

Постановка проблемы

Промышленные методы извлечения диоксида серы из газовых смесей впервые в отечественной литературе систематизированы и теоретически обоснованы в работе [1]. В случае, если для газоочистки используются вода либо водный раствор, процесс сводится к следующему. Вначале диоксид серы растворяется в жидкости. Его содержание в ней ограничено растворяющей способностью воды при данной температуре и парциальным давлением SO_2 в газовой смеси. Часть растворенного в воде диоксида серы существует в виде молекул $SO_{2(p)}$, а другая часть химически взаимодействует с водой по реакции



Незначительная часть образовавшихся ионов HSO_3^- в свою очередь диссоциирует по уравнению



Значения констант диссоциации процессов (1) и (2) в разных литературных источниках существенно отличаются друг от друга. После всестороннего анализа этих данных, выполненных в работе [2], в качестве наиболее достоверных рекомендованы следующие величины (при температуре 298 K): $K_1 = 1,32 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6,42 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Поскольку $K_1 \gg K_2$, то в практических расчетах процессов газоочистки вторичной диссоциацией сернистой кислоты по уравнению (2) обычно пренебрегают.

С повышением температуры воды растворимость любого газа в ней понижается. Для диоксида серы эту зависимость отражает [3] табл. 1, откуда видно, что в практически реализуемом диапазоне температур абсорбента растворимость SO_2 меняется достаточно существенно. Сравнительно высокая растворяющая способность воды по отношению к диоксиду серы объясняется химическим взаимодействием (1), а также гидратацией молекул $SO_{2(p)}$, существенно снижающей летучесть растворенного вещества.

Растворимость газов в жидкости ухудшается с понижением давления.

Для разбавленных растворов при невысоком давлении газа и постоянной температуре жидкости растворимость химически не взаимодействующих с водой газов подчиняется закону Генри

$$S_g = K P_g ,$$

где S_g — растворимость газа;

P_g — парциальное давление газа в смеси;

K — константа Генри при данной температуре.

Растворимость SO_2 в воде, % мас

Температура воды, °С	10	20	30	40	50	60	80
Растворимость	13,34	9,42	7,23	5,48	4,30	3,15	2,08

Если парциальное давление SO_2 выражено в атмосферах, то для температуры 25°C, согласно [2], $K = 1,242 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{атм})$.

Важно подчеркнуть, что закон Генри строго соблюдается только для разбавленных растворов и только для тех газов, которые химически не взаимодействуют с компонентами раствора. При этом разбавленными считаются растворы с ионной силой не более 10^{-3} моль/л. Поэтому применительно к достаточно концентрированным поглотительным системам, используемым, например, в промышленных технологиях "мокрой" десульфуризации отходящих газов и содержащим химически активные сорбенты диоксида серы, закон Генри неприменим. Это существенно усложняет практические расчеты технологических режимов десульфуризационных установок. В качестве поглотительных растворов в таких системах используют щелочные среды, эффективность которых объясняется их высокой реакционной активностью по отношению к кислотному оксиду SO_2 .

Целью работы является разработка методики оценки поглотительной способности щелочного раствора, используемого в процессах десульфуризации газов.

Результаты исследований

В щелочном водном растворе, по сравнению с чистой водой, процесс абсорбции диоксида серы усиливается реакцией



Результатом такого взаимодействия является понижение концентрации молекул SO_2 в растворе, что, согласно принципу Ле Шателье, приводит к смещению вправо равновесия в системе $SO_{2(g)} \rightleftharpoons SO_{2(p)}$. В итоге все новые порции диоксида серы переходят из очищаемого газа в поглотительный раствор. Этим и обеспечивается более высокая сорбционная емкость щелочных растворов по сравнению с нейтральными.

Теоретически процесс (3) протекает до полного истощения ионов OH^- в жидкости. Таким образом, поглотительная способность рабочего раствора десульфуризационной установки – это максимальная растворимость SO_2 в щелочном растворе при данной температуре. Так как в процессе (3) количества веществ SO_2 и OH^- эквимольны, то в первом приближении с достаточной для практических расчетов точностью поглотительную способность щелочного раствора можно оценить величиной

$$S = S_{H_2O} + C_{OH^-} \quad (4)$$

где S_{H_2O} — растворимость SO_2 в нейтральной воде, моль/л; C_{OH^-} - концентрация ионов OH^- в растворе, моль/л.

В нейтральной воде величина C_{OH^-} по сравнению с S_{H_2O} пренебрежимо мала при любой температуре. Поэтому для такой воды расчетная формула (4) упрощается и принимает вид

$$S = S_{H_2O}.$$

Оценка поглотительной способности воды при 25 °С показала [4], что при минимальном содержании SO_2 в дымовых газах украинских угольных ТЭС на уровне 0,20% об. величина S_{H_2O} равна $4,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а при максимальном (0,45% об.) – $9,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Расчетами поглотительной способности по формуле (4) обнаружено, что с ростом pH от 9 до 14 величина S увеличивается до 1 моль/л. Таким образом, поглотительная способность щелочного водного раствора в реальном диапазоне содержания SO_2 в очищаемых дымовых газах украинских ТЭС, работающих на угле марки АШ донецкого месторождения, по сравнению с нейтральной водой возрастает более чем на два порядка.

Исходя из общих соображений, можно считать, что поглотительная способность щелочного раствора не зависит от способа насыщения воды ионами OH^- . Другими словами, на эффективность десульфуризации газов не влияет то, каким образом достигнута щелочность рабочего раствора – вводом щелочи ($NaOH$ или др.) либо специальной обработкой воды. Примером такой обработки может быть электролиз воды в катодном объеме диафрагменного электролизера. В ряде публикаций [5, 6] нами теоретически обоснована и экспериментально подтверждена высокая эффективность десульфуризации газа католитом при $pH > 11$.

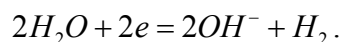
Во всех случаях, однако, следует иметь в виду, что поглотительная способность OH^- - содержащего абсорбента при равной концентрации ионов OH^- в сравниваемых жидкостях будет неодинаковой. Причиной этого расхождения является то обстоятельство, что оценка поглотительной способности абсорбента по формуле (4) на практике достаточно корректна только при низких концентрациях ионов OH^- , не превышающих 10^{-3} моль/л. Для более концентрированных растворов, как известно, следует учитывать активность этих ионов. Таким образом, расчетную зависимость (4) необходимо представить в виде

$$S = S_{H_2O} + a_{OH^-}, \quad (5)$$

где a_{OH^-} — активность ионов OH^- , моль/л, равная произведению коэффициента активности f на молярную концентрацию иона OH^- в растворе:

$$a_{OH^-} = f C_{OH^-}.$$

Существенное отличие щелочесодержащего раствора от католита состоит в том, что первый содержит ионы OH^- и катионы щелочного металла либо аммония, в то время как второй – только ионы OH^- . Последние образуются на катоде в результате восстановления молекул воды при ее электролизе в диафрагменном электролизере по известной реакции



При равной концентрации ионов OH^- ионная сила щелочесодержащего раствора всегда выше ионной силы католита, так как щелочесодержащий раствор дополнительно содержит катионы металла или аммония. С повышением же ионной силы раствора коэффициенты активности ионов, а, следовательно, и их активности имеют общую тенденцию к понижению их величины, и только при очень высоких значениях ионной силы эта закономерность нарушается.

Для достижения высокоэффективной десульфуризации газов в промышленных технологиях используются растворы с повышенной концентрацией ионов OH^- (0,1 – 1,0 моль/л и выше). Результаты расчетов, выполненных по формуле (5) для таких растворов, представлены в табл. 2. Для определения коэффициентов активности f ионов OH^- использовали известную [6] формулу Дэвис:

$$\lg f = -0,509z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,2I \right),$$

где z - заряд иона; I - ионная сила раствора, моль/л.

Таблица 2

Поглотительная способность щелочесодержащего раствора и католита при содержании SO_2 в очищаемом газе 0,20% об. (числитель) и 0,45% об. (знаменатель)

Концентрация OH^- , моль/л	Ионная сила, моль/л		Поглотительная способность, моль/л	
	раствора	католита	раствора	католита
0,01	0,010	0,005	<u>0,0130</u>	<u>0,0133</u>
			0,0181	0,0184
0,05	0,050	0,025	<u>0,0448</u>	<u>0,0469</u>
			0,0499	0,0520
0,10	0,100	0,050	<u>0,0813</u>	<u>0,0857</u>
			0,0864	0,0908
0,50	0,500	0,250	<u>0,3500</u>	<u>0,3627</u>
			0,3551	0,3678
1,00	1,000	0,500	<u>0,4396</u>	<u>0,6958</u>
			0,4447	0,7009
1,50	1,500	0,750	<u>1,1224</u>	<u>1,0659</u>
			1,1275	1,0710

В теоретическом плане полученные результаты обосновывают более высокую эффективность процесса десульфуризации газов при использовании католита по сравнению с щелочесодержащим раствором. С практической точки зрения эти данные следует учитывать при дозировке щелочного сорбента и оценке его затрат на десульфуризацию газов. При этом нельзя забывать, что приведенные значения поглотительной способности обоих абсорбентов являются предельно достижимыми только в указанном диапазоне парциальных давлений SO_2 в очищаемом газе и только при стандартной температуре.

Кроме того, результаты выполненных расчетов вносят определенную ясность в дискуссию о том, какой из абсорбентов – щелочесодержащий раствор или католит более эффективен в процессе десульфуризации газов. Как видно из данных табл. 2, при равной концентрации ионов OH^- в реально достижимом интервале pH католита его преимущество над щелочесодержащим раствором наиболее ощутимо (примерно в 1,6 раза) при $C_{OH^-} = 1$ моль/л. Получение более "крепкого" католита на современном оборудовании для электрохимической активации водных растворов технически труднодостижимо.

В связи с этим следует особо отметить, что наиболее серьезной проблемой практической реализации технологии десульфуризации отходящих промышленных газов католитом является недостаточно надежная работа активаторов воды, их низкая экономичность и эффективность.

Выводы

Поглотительная способность щелочных рабочих растворов десульфуризационных установок равна сумме растворяющей способности воды по отношению к диоксиду серы и активности ионов OH^- .

Список литературы

1. Розенкноп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов. — М.-Л.: Госнаучтехиздат, 1952. — 213 с.
2. Маас Г.Дж. Равновесные состояния двуокиси серы и воды в диапазоне температур 0 — 50°C: исследование низких концентраций // Гетерогенная химия атмосферы: Пер. с англ. — Л.: Гидрометеоиздат, 1988. — С. 340 — 354.
3. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова — Клименко, І.М. Астрелін та інші. — К.: Лібра, 2000. — 552 с.
4. Базаянц Г.В. Регулирование кислотно-основных свойств воды в целях десульфуризации дымовых газов ТЭС // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. — 2003. — Приложение 3. — С. 167 — 171.
5. Базаянц Г.В. Десульфуризация газов электрохимически обработанной водой (катодитом) // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. — 2003. — № 3. — С. 103 — 107.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч.1. — М.: Высш. шк., 1989. — 320 с.

Стаття надійшла до редакції 03.11.06
© Базаянц Г.В., Ніколаєва Ю.А., 2006