

УДК 66.071.6:546.224-31

М. И. Гавриленко, С. В. Курандо

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова,
кафедра неорганической химии и химической экологии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина; e-mail: kurando@onu.edu.ua

ПОЛУЧЕНИЕ В АППАРАТЕ КОЛОННОГО ТИПА ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ SO_2

Рассмотрены способы получения стабильных во времени газо-воздушных смесей, содержащих оксид серы (IV) различной концентрации. Предложено для получения таких смесей использовать метод десорбции SO_2 из падающих капель в аппарате колонного типа.

Ключевые слова: оксид серы (IV), десорбция, газо-воздушные смеси.

Значительное место в реализации защитных мероприятий по охране окружающей среды принадлежит современной технологии очистки и утилизации выбросов отходящих газов промышленных предприятий. Именно оксид серы (IV) является одним из основных источников загрязнения атмосферы [1], выпадение которого на поверхность Земли, оказывает вредное воздействие на человека, растительный, животный мир и вызывает коррозию металлов и бетона. В этой связи актуальным является комплексный подход к решению проблемы загрязнения атмосферы SO_2 в развитых странах. Так, например, в США проходят аукционы по решению этой проблемы. По данным работ [2, 3] во время аукциона было рассмотрено более 275 тыс. предложений по снижению выбросов SO_2 . Предполагается довести уменьшение выбросов SO_2 на 8,5 млн. тонн в год к 2007 году. Актуальна эта проблема и в Европе, Украине и России, где, например, средний уровень загрязнения атмосферы городов оксидом серы (IV) на стационарных постах металлургических производств [4] в промышленных городах составляет 2,6–4,4 ПДК (10 мг/м^3). Превышение допустимых нормативов регистрируется в среднем в 10% случаях от общего числа наблюдений за год, что диктует настоятельную необходимость в разработке новых методов по снижению выбросов оксида серы (IV), путем десульфуризации отходящих газов промышленных предприятий. Разработка этих методов требует предварительных лабораторных исследований, которые невозможны без надежных приемов получения исходных газо-воздушных смесей (ГВС), содержащих SO_2 , стабильных по концентрации оксида серы (IV) во времени. В этой связи, целью настоящей работы является разработка методики получения ГВС с содержанием SO_2 5–50 ПДК.

При анализе методов приготовления ГВС, содержащих оксид серы (IV), сделана попытка обобщить имеющиеся разработки, которые применяются в лабораторных исследованиях и одновременно

позволяют на практике осуществлять метрологическое обеспечение измерений, как в области экологического контроля за состоянием природной среды, так и чистоты воздуха рабочей зоны цехов промышленных предприятий.

Одним из универсальных методов приготовления ГВС, содержащих SO_2 является динамический метод дозированного смешения потоков воздуха и оксида серы (IV) из баллонов под давлением с применением капиллярных реометров [5]. Метод позволяет получать ГВС в интервале от 100 до 200 мг/м^3 оксида серы (10–20 ПДК) в азоте или воздухе, стабильность которых во времени зависит от давления газов в баллонах. Особое внимание исследователей занимает конструирование различного типа дозаторов, в которых непосредственно происходит смешение газов.

Для получения газоздушных смесей с содержанием SO_2 в микроколичествах порядка 0,2–2 мг/м^3 (0,02–0,2 ПДК), т. е. значительно ниже ПДК, многие исследователи используют эффект диффузии SO_2 через полимерные материалы, которые конструктивно оформлены в виде мембран, капсул или трубок. Газ, который диффундирует через полимерный материал разбавляется воздухом или, иногда, азотом. Так, например, в работе [6] предложена динамическая установка с диффузионным микродозатором, представляющая собой устройство, которое позволяет получать от 0,6 до 1,9 мг/м^3 оксида серы (IV) (0,06–0,19 ПДК) в воздухе и обеспечивает расход ГВС 5–20 мл/мин. Динамические характеристики этого микродозатора могут быть описаны передаточной функцией первого порядка. Её постоянная времени достигает 10 часов, то есть процесс получения стабильной ГВС возможен спустя не менее 20 часов после начала продувки. Это, естественно, является основным недостатком этого микродозатора. Кроме того, концентрация получаемой ГВС существенно зависит от температуры, особенно выше 15°C [5].

Динамическая установка фирмы "Бендикс" (США), описанная авторами [6], используется для получения калибровочных газовых смесей, содержащих SO_2 , диффузионную проницаемость полимерной трубки. За счёт регулирования скорости потока газа-разбавителя в интервале 8,3–66,6 мл/с можно получить концентрации оксида серы (IV) от 0,147 до 2,62 мг/м^3 , что составляет ~0,01–0,26 ПДК.

Следует отметить, что при разработке различных микродозаторов SO_2 [5–6] особое внимание уделялось выбору конструкционных материалов, из которых выполнены микродозаторы. Отмечено, что инертными материалами к оксиду серы (IV) являются стекло, фторопласт и полиэтилен. Полиэтиленовый трубопровод не снижает концентрации SO_2 в интервале 2–10 мг/м^3 даже на длине 25 м при скорости до 50 $\text{см}^3/\text{с}$. Полированные трубки из нержавеющей стали марки X18H9T понижают содержание оксида серы (IV) при этой же концентрации за счёт сорбционных процессов на 10% уже на длине от 2 до 20 м. Одновременно вдвое увеличивается время продувки системы нулевым газом. Влажные трубопроводы особенно сильно сорбируют оксид серы (IV). Указанные данные, без со-

мнения, должны учитываться при практической реализации микродозаторов.

Из анализа литературных данных следует, что применяемые в экспериментальной лабораторной технике микродозаторы и установки для получения ГВС, которые основаны на диффузионных процессах SO_2 через полимерные материалы обладают следующими основными недостатками:

- низкая концентрация получаемых ГВС;
- большая продолжительность выхода на стационарный режим работы устройства;
- малые расходы ГВС.

Цель настоящей работы — получить стабильные во времени ГВС различной концентрации SO_2 в термостатированном аппарате колонного типа. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

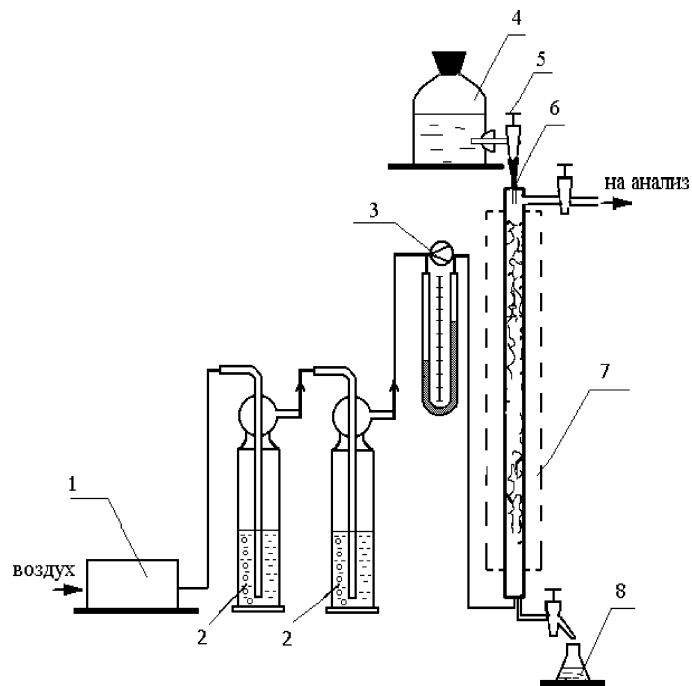


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки для получения стабильной по концентрации SO_2 во времени ГВС:

- 1 — компрессор; 2 — склянки Дрекслея с концентрированной серной кислотой; 3 — реометр; 4 — напорная ёмкость; 5 — кран подачи раствора, насыщенного SO_2 ; 6 — калиброванный капилляр; 7 — аппарат колонного типа; 8 — сборник отработанного раствора

Основным элементом установки является аппарат колонного типа 7 с двойными стенками, в кольцевом зазоре между которыми циркулирует термостатирующая жидкость. Водный раствор с заданной концентрацией SO_2 находится в напорной ёмкости 4, откуда через калиброванный капилляр 6 фиксированного диаметра в виде капель подается в колонный аппарат. При падении капель происходит десорбция SO_2 с их поверхности в газовый поток, который движется снизу вверх с постоянной объемной скоростью. Для предотвращения десорбции SO_2 из жидкости, которая скапливается в нижней части колонны, эта жидкость периодически удаляется из аппарата и отделена от ГВС в колонне масляной пленкой. Концентрация получаемой в аппарате ГВС может меняться за счет изменения:

- концентрации водного раствора SO_2 в напорной склянке;
- диаметра калиброванного капилляра (что позволяет менять размеры капель, падающих в колонном аппарате);
- расхода водного раствора SO_2 , подаваемого в колонный аппарат;
- температуры в самом аппарате.

Варьируя расходом водного раствора SO_2 и диаметром капилляра можно изменять количество капель раствора, одновременно находящихся в падении внутри аппарата, что означает возможность изменять поверхность фазового контакта между газовой и жидкой фазами.

Анализ получаемой ГВС осуществлялся ацидиметрическим методом, чувствительность которого 8 мг/м^3 [7].

Основные исследования проводились при объемном расходе ГВС 1 л/мин . Концентрация водного раствора SO_2 варьировалась $0,5\text{--}2 \text{ моль/л}$, а его расход составлял $10\text{--}20 \text{ мл/мин}$. В ходе эксперимента использовались капилляры диаметром $0,5\text{--}2 \text{ мм}$.

Эксперименты проводили следующим образом: предварительно очищенный от примесей воздух пропускали через аппарат колонного типа, в который непрерывно подавался водный раствор оксида серы (IV) при фиксированной его концентрации в виде падающих капель. При этом в аппарате происходила десорбция SO_2 в газовую фазу с образованием ГВС, анализ которой осуществлялся на выходе из аппарата указанным выше методом. Время контакта отдельных капель жидкости с воздухом в аппарате составляло приблизительно $0,35 \text{ секунд}$. Был определен коэффициент массопередачи процесса десорбции SO_2 с поверхности падающих капель по формуле:

$$K = \frac{U}{F \cdot \Delta y_{\text{ср}}}, \quad (1)$$

где K — коэффициент массопередачи, $\text{мг/м}^2\text{с}$; U — скорость процесса массопередачи, $\text{мг SO}_2/\text{с}$; F — поверхность массопередачи, м^2 ; Δy — движущая сила процесса массопередачи, $\text{кг SO}_2/\text{кг}_{\text{ГВС}}$.

Движущую силу процесса массопередачи находили по формуле [8]:

$$\Delta y_{\text{ср.}} = \frac{y_{\text{ж.н.}}^* - y_{\text{г.}} - y_{\text{ж.к.}}^*}{\ln \frac{y_{\text{ж.н.}}^* - y_{\text{г.}}}{y_{\text{ж.к.}}^*}}, \quad (2)$$

где $y_{\text{ж.н.}}^*$ — содержание SO_2 в газовой фазе равновесной с жидкой на входе в десорбционную колонну (кг/кг_{поглот.}); $y_{\text{ж.к.}}^*$ — содержание SO_2 в газовой фазе равновесной с жидкой на выходе из десорбционной колонны (кг/кг_{поглот.}); $y_{\text{г.}}$ — содержание SO_2 в газовой смеси на выходе из десорбционной колонны (кг/кг_{поглот.}).

Поверхность массопередачи рассчитывали по формуле:

$$F = 2\pi r^2 n, \quad (3)$$

где n — число капель одновременно находящихся в полёте в десорбционной колонне; r — радиус капли (мм).

Получено, например, что при использовании капилляра диаметром 2 мм и изменении концентрации водного раствора SO_2 от 0,5 до 2 моль/л $K = 3,52 - 6,12$ мг/м²·с. Зависимость коэффициента массопередачи от концентрации водного раствора SO_2 связано с изменением его физико-химических свойств (в первую очередь коэффициента поверхностного натяжения водного раствора SO_2), которые влияют на диаметр падающих капель, а, следовательно, на силу сопротивления газовой среды при падении капли.

В результате проведенной серии опытов установлено, что время получения ГВС стабильной во времени концентрации наступает уже через 2–5 мин. После чего концентрация полученной ГВС остается практически постоянной в течение всего времени подачи водного раствора SO_2 . В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость концентрации полученной ГВС как функции времени. Из него видно, что выходная концентрация ГВС практически постоянная во времени. Этот факт позволяет использовать предлагаемый способ получения ГВС при длительных экспериментах, связанных с изучением динамики сорбции (как адсорбции так и абсорбции) SO_2 различными поглотительными системами.

Отметим, что варьируя расходом, концентрацией водного раствора SO_2 , диаметром капилляра можно получать ГВС с содержанием SO_2 , изменяющемся в широком диапазоне. В частности нами, получены ГВС, содержащие SO_2 в диапазоне 20–500 мг/м³ (2–50 ПДК). Однако, отметим, что наиболее устойчивыми во времени являются ГВС с концентрацией SO_2 от 50 мг/м³. Полученные результаты представлены на рис. 3 аппроксимированы с помощью программы "Table Curve 3D v2" в виде следующей зависимости:

$$z = a + bx + cy + dx^2 + ey^2 + fxy + gx^3 + hy^3 + ixy^2 + jx^2y, \quad (4)$$

где x — диаметр капилляра, (d), мм; y — концентрация водного раствора SO_2 , ($C_{\text{исх}}$), моль/л; z — концентрация SO_2 в ГВС на выходе ($C_{\text{вых}}$), мг/м³. Величина достоверности аппроксимации $r^2 = 0,97$.

Коэффициенты уравнения приведены ниже.

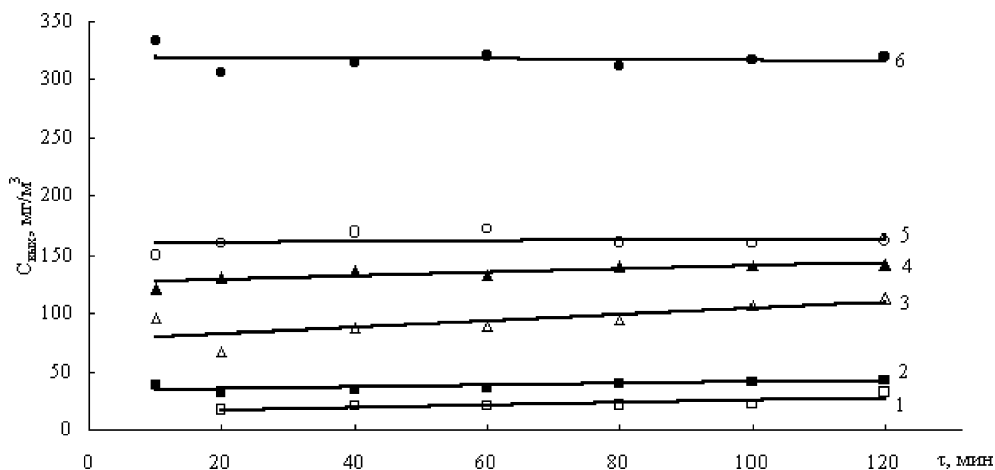


Рис. 2. Зависимость концентрации SO_2 в ГВС на выходе ($C_{\text{вых}}$) от времени насыщения ГВС водным раствором SO_2 при $C_{\text{ж.н.}}$, моль/л: 1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 0,75; 4 — 1; 5 — 1,5; 6 — 2. ($v_{\text{возд.}} = 1$ л/м; $Q = 10$ мл/мин; $d = 2$ мм)

Таблица

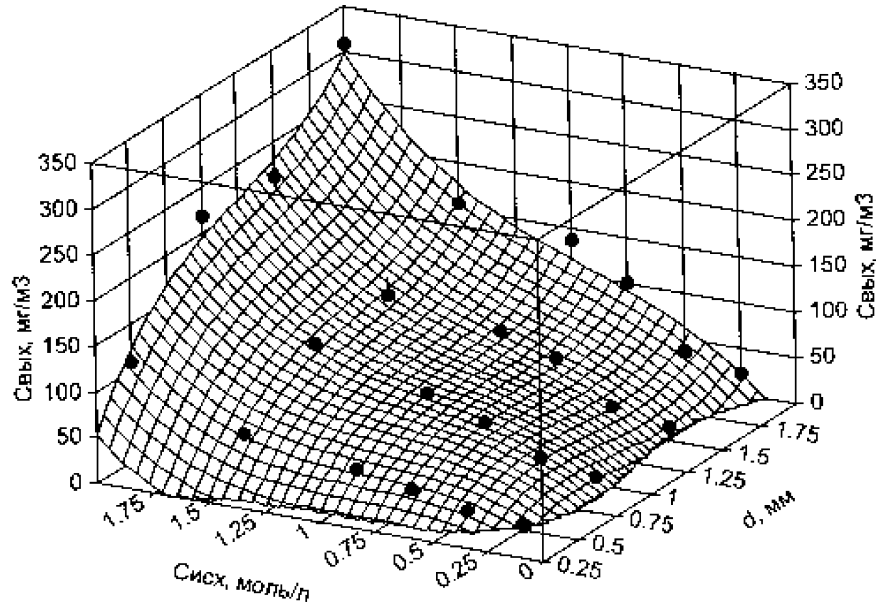
Коэффициенты расчета по корреляционным уравнениям

Q, мл/мин *	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
10	-138,02	323,81	165,43	-306,84	-202,91	75,52	85,18	71,18	1,97	-9,13
20	-258,02	740,72	69,93	683,22	-8,60	124,61	185,56	2,97	-9,15	-8,12

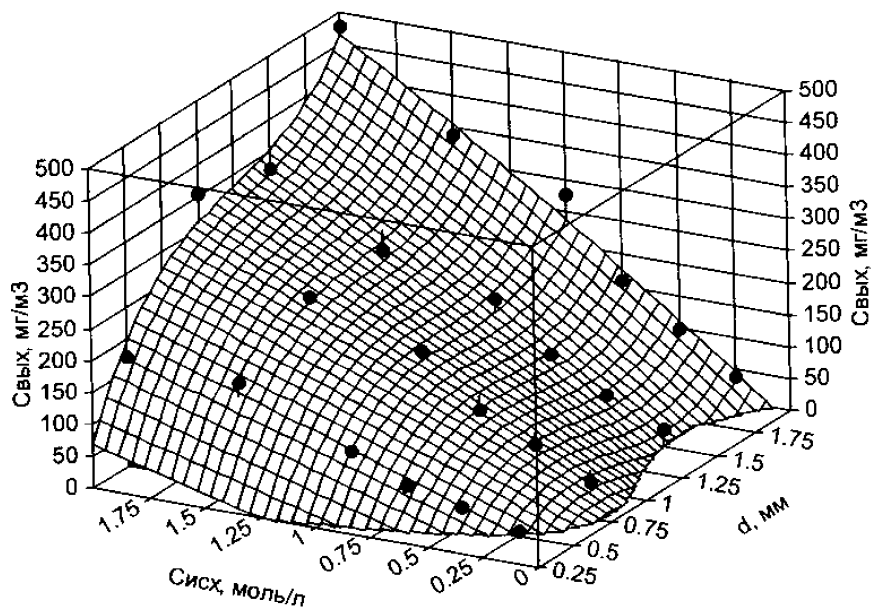
*Q — скорость подачи водного раствора SO_2 в десорбционную колонну.

Таким образом, для получения ГВС необходимой концентрации можно используя данные рис. 3 и уравнения 4, определить параметры работы экспериментальной установки.

Описанный метод получения стабильных во времени ГВС, содержащих SO_2 успешно применен [9], а также используется для исследования защитных свойств сорбентов при очистке воздуха от оксида серы (IV) в диапазоне его концентраций 50–500 мг/м³.



а



б

Рис. 3. Зависимость концентрации SO_2 в ГВС от диаметра капилляра и концентрации оксида серы (IV) в водном растворе: а) $Q = 10$ мл/мин; б) $Q = 20$ мл/мин

Литература

1. Вилесов Н. Г., Большунов В. Г. Утилизация промышленных сернистых газов. — К.: Наукова думка, 1990. — 136 с.
2. Sulfur dioxide emission auction in US nets US\$ 53.2 million. // World Coal. — 1999. — 8, № 4. — С. 55.
3. Allowance auction earns \$ 25 million // Coal Age. — 2000. — 105, N 5. — С. 15.
4. Бойко И. В., Буркова И. И., Калайда Е. В. Комплексный подход к решению проблемы загрязнения атмосферы диоксидом серы // Цв. Мет. — 1999. — № 11. — С. 78–81.
5. Рейман Л. В. Техника микродозирования газов. — Л.: Химия, 1985. — 224 с.
6. Буренин Н. С., Вольберг Н. Ш., Зайцев А. С. Атмосферная диффузия и загрязнение воздуха. Труды ГГО. № 352. — Л.: Гидрометгиздат, 1975. — 224 с.
7. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. — М.: Химия, 1965. — 390 с.
8. Планоковский А. Н., Рамм В. М., Каган С. З. Процессы и аппараты химической технологии. — М.: ГНТИ ХЛ, 1962. — 846 с.
9. Гавриленко М. І., Хома Р. С., Киричук Т. І. Десульфурізація газо-повітряних сумішей водними розчинами карбаміду в ерліфтному апараті // Вісн. Од. нац. ун-ту. Серія "Хімія". — 2005. — Т. 10, вип. 8. — С. 21–30.

М. І. Гавриленко, С. В. Курандо

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра неорганічної хімії та хімічної екології,
ул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна; e-mail: kurando@onu.edu.ua

ДОБУВАННЯ В АПАРАТІ КОЛОННОГО ТИПУ ГАЗО-ПОВІТРЯНИХ СУМІШЕЙ, ЩО МІСТЯТЬ SO₂

Резюме

Розглянуто способи добування стабільних у часі газо-повітряних сумішей, що містять оксид сірки (IV) різної концентрації. Запропоновано використовувати метод десорбції SO₂ з падаючих крапель в апараті колонного типу для добування таких сумішей.

Ключові слова: оксид сірки (IV), десорбція, газо-повітряні суміші.

М. І. Gavrilenko, S. V. Kurando

Odessa National University,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine; e-mail: kurando@onu.edu.ua

THE OBTAINING OF GAS-AIR MIXTURES CONTAINING SO₂ IN A TOWER

Summary

The ways of obtaining of stable in time gas-air mixtures containing sulfur(IV) oxide different concentrations have been considered. The method of SO₂ desorption from drops in free fall in a tower to obtain such mixtures has been offered to use.

Keywords: sulfur(IV) oxide, desorption, gas-air mixtures.