УДК 628.512

Р.В. Смотраев, канд. техн. наук, доц., Укр. гос.
хим.-технол. ун-т, г. Днепропетровск,
Е.А. Манидина, магистр, Запорож. гос. инж. акад.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА АБСОРБЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМ ПОГЛОТИТЕЛЬНЫМ РАСТВОРОМ

Р.В. Смотраев, Е.А. Манидина. Визначення кінетичних характеристик процесу абсорбції діоксиду сірки електрохімічно обробленим поглинальним розчином. Досліджено кінетичні характеристики процесу абсорбції діоксиду сірки електрохімічно обробленим водним розчином хлориду натрію. Визначено окремі порядки, енергії активації і предекспоненціальні множники процесів для двох ділянок поглинання SO_2 . Встановлено, що на кількість поглиненого діоксиду сірки і швидкість процесу її абсорбції електрохімічно обробленим водним розчином хлориду натрію впливає початковий вміст діоксиду сірки в газовій фазі і температура. Максимально можлива кількість поглинутого діоксиду сірки спостерігається при початковій концентрації SO_2 в газі $4,012 \text{ г/м}^3$ і температурі $79,9^\circ\text{C}$. Визначено, що процес окислення SO_2 і Fe^{2+} відбувається не в реакційному об'ємі, а на поверхні пластівців аморфних гідроксидів $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Fe}(\text{OH})_2$, відповідно. Їх кристалізація з утворенням гетиту чи лепідокрокиту приводить до зменшення каталітичних властивостей і зміни кінетичних параметрів реакції. Установлено, що підвищити абсорбційну місткість поглиначи можна, збільшуючи кількість аморфних гідроксидів заліза за рахунок збільшення вихідної концентрації іонів заліза чи додаючи в насичення розчин сповільнювачів (інгібіторів) кристалізації.

Ключові слова: діоксид сірки, триоксид сірки, окислення, електрохімічно оброблений розчин.

Р.В. Смотраев, Е.А. Манидина. Определение кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором. Исследованы кинетические характеристики процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным водным раствором хлорида натрия. Определены частные порядки, энергии активации и предэкспоненциальные множители процессов для двух областей поглощения SO_2 . Установлено, что на количество поглощенного диоксида серы и скорость процесса ее абсорбции электрохимически обработанным водным раствором хлорида натрия влияет начальное содержание диоксида серы в газовой фазе и температура. Максимально возможное количество поглощенного диоксида серы наблюдается при начальной концентрации SO_2 в газе $4,012 \text{ г/м}^3$ и температуре $79,9^\circ\text{C}$. Определено, что процесс окисления SO_2 и Fe^{2+} происходит не в реакционном объеме, а на поверхности хлопьев аморфных гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, соответственно. Их кристаллизация с образованием гетита или лепидокрокита приводит к уменьшению каталитических свойств и изменению кинетических параметров реакции. Установлено, что повысить абсорбционную емкость поглотителя можно, увеличивая количество аморфных гидроксидов железа за счет увеличения исходной концентрации ионов железа либо добавляя в поглотительный раствор замедлителей (ингибиторов) кристаллизации.

Ключевые слова: диоксид серы, триоксид серы, окисление, электрохимически обработанный раствор.

R.V. Smotravey, E.A. Manydina. Determination of the kinetic characteristics of the process of absorption of sulfur dioxide by electrochemically treated absorbent solution. Kinetic characteristics of the process of absorption of sulfur dioxide by electrochemically treated aqueous sodium chloride solution are studied. The particular orders, activation energy and pre-exponential factors for two SO_2 absorption regions are determined. It is established that the amount of sulfur dioxide absorbed and the rate of its removal by electrochemically treated aqueous sodium chloride is affected upon by the initial content of sulfur dioxide in the gas phase and tempera-

ture. The maximum possible amount of the absorbed sulfur dioxide is observed at the initial concentration of SO_2 in the gas of $4,012 \text{ g/m}^3$, and at the temperature of $79,9^\circ\text{C}$. It is determined that the oxidation of SO_2 , and Fe^{2+} occurs not in the reaction volume, but on the surface of the flakes of amorphous hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Fe}(\text{OH})_2$, respectively. Their crystallization with the formation of goethite or lepidocrocite results in a decrease of catalytic properties and in the change of the kinetic parameters of the reaction. It is established that the absorption capacity of the absorber can be enhanced by increasing the number of amorphous iron hydroxides at the expense of either raising the initial concentration of iron ions, or adding crystallization retarders (inhibitors) to the absorbent solution.

Keywords: sulfur dioxide, sulfur trioxide, oxidation, electrochemically treated solution.

Вступление

Диоксид серы — один из основных загрязнителей атмосферы как по фактической, так и по токсичной массе выбросов. Как правило, на химических, металлургических предприятиях, ТЭС диоксид серы не улавливают, а немногие работающие газоочистные установки реализуют известняковый метод очистки. Отметим, что для реализации данного метода очистки отходящего газа от сернистого ангидрида на предприятия поставляют эшелоны известняка, использующегося в скрубберах (коэффициент использования известняка $0,5...0,6$). В результате очистки получается неиспользуемый шлам, содержащий смесь кальциевых солей, который затем вывозится на захоронение в отвалы. Следовательно, разработка эффективного способа очистки отходящих промышленных газов от диоксида серы является актуальным вопросом.

Абсорбционные методы очистки газов от серы являются перспективными методами десульфуризации. Однако невысокая эффективность и сложность утилизации полученного продукта обусловила невостребованность данных методов в промышленных масштабах.

Цель работы — исследование кинетических характеристик процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным раствором хлорида натрия.

Методики исследования

Исследование процесса абсорбции диоксида серы с помощью раствора хлорида натрия, обработанного в бездиафрагменном электролизере с железными электродами, проходило при следующих условиях: концентрация диоксида серы в воздухе $0,2...4,0 \text{ г/м}^3$, температура газовой смеси $22...80^\circ\text{C}$, начальная кислотность среды $2...7,8 \text{ pH}$. Раствор хлорида натрия обработан при напряжении, подаваемом на электроды, $12...24 \text{ В}$, силе тока $0,5...2,5 \text{ А}$, концентрация хлорида натрия $0,01...0,1 \text{ г/л}$. Начальная концентрация ионов железа $+2$ и $+3$ в растворе 18 мг/л . Поглощение диоксида серы проводилось в аспираторе при расходе газа 1 л/мин .

Концентрацию диоксида серы в газе определяли фотоколориметрическим методом, концентрацию железа в растворе — перманганатометрическим титрованием.

Результаты исследования

Ранее исследована термодинамическая вероятность протекания различных реакций при пропускании SO_2 через электрохимически обработанный раствор хлорида натрия [1]. Установлено, что наличие ионов железа (II) и гидроксид-ионов, образующихся в процессе электрохимической обработки поглотительного раствора, смещает равновесие процесса абсорбции диоксида серы в сторону образования химически связанной серы как в виде сульфитов, так и в виде сульфатов. Процесс поглощения протекает самопроизвольно, и повышение температуры приводит к смещению реакции в сторону продуктов реакции. Установлено, что абсорбционная емкость поглотительного раствора в $10...15$ раз превышает теоретическую абсорбционную емкость воды, что связано с каталитическим окислением SO_2 соединениями железа, находящимися в поглотительном растворе.

Для определения кинетических характеристик процесса получены зависимости количества абсорбируемого диоксида серы от времени для разных начальных концентраций SO_2 и при разных температурах (рис. 1). Повышение концентрации диоксида серы в газе и температуры процесс в исследуемом диапазоне приводит к увеличению количества поглощенного SO_2 . Максимально возможное количество поглощенного диоксида серы наблюдается при начальной концентрации SO_2 в газе $4,012 \text{ г/м}^3$ и температуре $79,9^\circ\text{C}$.

Рис. 1. Кинетические кривые процесса абсорбции диоксида серы раствором солей железа: при $t = 41,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и различных начальных концентрациях $C(\text{SO}_2)_0$ в воздухе (а): 0,202 (1); 1,089 (2); 1,872 (3); 4,012 г/м³ (4); при $C(\text{SO}_2)_0 = 4,012\text{ г/м}^3$ и температурах (б): 22 (1); 41,5 (2); 52,4 (3); 65 (4); 74,8 (5); 79,9 °C (6)

Увеличение поглотительной емкости раствора при повышении температуры свидетельствует о протекании химических реакций в реакционном объеме.

Составление материального баланса физической абсорбции и кислотно-основного взаимодействия SO_2 с гидроксид-ионами и ионами железа не дает такого повышения сорбционной емкости поглотителя, следовательно, подтверждается каталитическое действие соединений железа с протеканием окислительно-восстановительных реакций в системе $\text{SO}_2\text{--O}_2\text{--SO}_3\text{--Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$.

Для определения частного порядка процесса полученные зависимости обработаны в координатах $\lg \omega\text{--}\lg(C_y)$.

Эти зависимости делятся на две области, описываемые одинаковым порядком реакции $n=1$, но различными константами скорости. Для всего исследуемого диапазона концентраций скачкообразное изменение констант скорости происходит через 32...40 мин после начала реакции.

Зависимости скорости поглощения от концентрации SO_2 в газовой фазе для различных температур и промежутка времени 0...32 мин представлены на рис. 2, а; на рис. 2, б — после 32 мин поглощения.

На основании полученных данных построены зависимости констант скорости процесса от температуры в Аррениусовских координатах (рис. 3), что позволило определить энергии активации и предэкспоненциальные множители процесса двух областей поглощения SO_2 электрохимически обработанным раствором, которые соответственно равны: $E_1=28,06\text{ кДж/моль}$, $K_{01}=6,69\cdot 10^3\text{ с}^{-1}$; $E_2=40,22\text{ кДж/моль}$, $K_{01}=8,21\cdot 10^5\text{ с}^{-1}$. Уравнения Аррениуса для первой и второй области поглощения соответственно имеют вид

$$k_1 = 6,69 \cdot 10^3 \cdot e^{\frac{-3374,4}{T}}, \quad (1)$$

$$k_2 = 8,21 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-4837,3}{T}}. \quad (2)$$

Рис. 2. Зависимость логарифма скорости абсорбции SO_2 от логарифма концентрации SO_2 в газовой фазе при: 22 (1); 41,5 (2); 52,4 (3); 65 (4); 74,8 (5); 79,9 °C (6)

Такое протекание процесса с двумя кинетическими областями поглощения может быть связано с наличием кислотно-основного катализа или превращением каталитически активного соединения железа в менее активное. Следовательно, на процесс поглощения может иметь влияние pH среды или концентрация ионов железа (2+) и (3+) в растворе.

Рис. 3. Зависимость константы скорости процесса от температуры в аррениусовских координатах: 0...32 (1); более 32 мин (2)

Зависимости pH среды, концентрации ионов железа (2+), ионов железа (3+) и SO_2 от времени абсорбции приведены рис.4. Как видно, pH среды резко падает до ≈ 2 в начальный момент времени (1...1,5 мин) и дальше меняется незначительно. Следовательно, влиять на кинетические характеристики процесса абсорбции через 30...40 мин кислотность среды не будет, что исключает кислотно-основной катализ в данной системе.

Аналогично изменяется концентрация ионов железа — резкое падение концентрации Fe^{2+} и увеличение Fe^{3+} в промежутке времени 0...10 мин с дальнейшим незначительным изменением. В тоже время концентрация SO_2 в растворе продолжает практически линейно увеличиваться вплоть до 40 мин ведения процесса абсорбции.

Рис. 4. Зависимость pH (1), концентрации Fe^{2+} (2), Fe^{3+} (3) и SO_2 (4) от времени абсорбции

Визуальное наблюдение за поведением реакционной среды в процессе абсорбции (освещение поглотительного раствора и образование кристаллического осадка в промежутке времени 30...40 мин) и приведенные результаты свидетельствуют о том, что процесс окисления SO_2 и Fe^{2+} происходит не в реакционном объеме, а на поверхности хлопьев аморфных гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, соответственно. Их кристаллизация с образованием гетита или лепидокрокита приводит к уменьшению каталитических свойств и изменению кинетических параметров реакции.

Следовательно, повысить абсорбционную емкость поглотителя можно, увеличивая количество аморфных гидроксидов железа за счет роста исходной концентрации ионов железа либо добавлением в поглотительный раствор замедлителей (ингибиторов) кристаллизации.

Выводы

Таким образом, установлено, что на количество поглощенного диоксида серы и скорость процесса ее электрохимически обработанным водным раствором хлорида натрия влияет начальное содержание диоксида серы в газовой фазе и температура.

Процесс абсорбции SO_2 поглотительным раствором протекает в двух областях, описываемых кинетическими уравнениями первого порядка, но имеющих разные энергии активации и предэкспоненциальные множители: $E_1=28,06$ кДж/моль, $K_{01}=6,69 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ и $E_2=40,22$ кДж/моль, $K_{01}=8,21 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Дальнейшее улучшение процесса абсорбции может быть связано с поиском замедлителей кристаллизации аморфных гидроксидов железа.

Литература

1. Смотраев, Р.В. Исследование термодинамического равновесия процесса абсорбции диоксида серы электрохимически обработанным поглотительным раствором / Р.В. Смотраев, Е.А. Манидина // Вопр. химии и хим. технологии. — 2013. — № 2. — с. 17 — 20.

References

1. Smotraev, R.V. Issledovanie termodinamicheskogo ravnovesiya protsesssa absorbtzii dioksida sery elektrokhimicheski obrabotannym poglotitel'nyim rastvorom [Investigation of thermodynamic equilibrium of sulfur dioxide absorption process by electorchemically treated absorbing solution]. / R.V. Smotraev, E.A. Manidina // Vopr. khimii i khim. tekhnologii [Questions of Chemistry and Chemical Engineering]. — 2013. — # 2. — pp.17 — 20.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кожухарь В.Я.

Поступила в редакцию 21 октября 2013 г.