Абсорбція - поглинання парів і газоподібних компонентів рідкими поглиначами (абсорбентами) внаслідок дифузії цих компонентів в рідкий поглинач. Підбираючи потрібний абсорбент, можна очистити газ тільки від необхідного цінного або шкідливого газового компонента. У промисловості абсорбцією користуються для поглинання водяної пари, що містяться в газі, використовуючи в якості поглинача концентровану сірчану кислоту; поглинанням з газу сірчаного ангідриду олеумом; поглинанням аміаку і хлористого водню водою і т.п.

Для абсорбції можуть бути використані вода, водяні розчини й суспензії солей лужних і лужноземельних металів.

*Абсорбція водою.* Абсорбція водою диоксида сірки супроводжується реакцією: SO2 + H2O ↔ H++HSO-3 . (1.1)

Розчинність SO2 у воді мала. При абсорбції SO2 водою процес лімітується дифузійним опором з боку газу й рідини. Він може бути проведений в абсорберах різних конструкцій. У зв'язку з низькою розчинністю SO2 у воді для очищення потрібно велика її витрата й абсорбери з більшими об'ємами. Видалення SO2  з розчину ведуть при нагріванні його до 100°С. Таким чином, проведення процесу пов'язане з великими енерговитратами . На практиці водне очищення газів від SO2 до сих пір не знайшло широкого застосування через велику витрату води й забруднення стічних вод.

 *Вапнякові й вапняні методи.* Полягають у взаємодії диоксида сірки з вапняком або вапном:

 CaCO3 + SO2 → CaSO3+ CO2 ; (1.2)

 CaO + SO2 → CaSO3 . (1.3)

На практиці застосовують вапняки, крейду, доломіти, мергелі.

Переваги методу: невеликі капітальні витрати, можливість використання встаткування з некислототривких матеріалів, простота й надійність його роботи.

 Недоліки: утвір шламу, що містить сульфіт і сульфат кальцію, непрореагувавше вапно або вапняк і пил, уловлений з газів, цей шлам не використовують і скидають у відвал. Ступінь очищення газу цим методом досягає 98%. У такий спосіб вапняний метод забезпечує практично повне очищення газів від SO2, але вимагає значної витрати вапна.



Технологічна схема очищення димових газів від оксиду сірки (ГУ) вапняковим методом

1 - установка для приготування суспензії вапняку; 2 - золоуловітель; 3 - димосос; 4 - підігрівач; 5 - бризгоуловігель; 6 - скрубер; 7 - циркуляційний насос; 8 - ємність; 9 - згущувач; 10 - ємність для шламу.

*Магнезитовий метод.* Заснований на взаємодії диоксида сірки із суспензією оксиду магнію:

MgO + SO2 + 6H2O → MgSO3∙6H2O. (1.4)

Кристали магнію, що утворилися, відокремлюють від води центрифугуванням і обпалюють в обертових печах з одержанням диоксида сірки й оксиду магнію. Оксид магнію повертають у цикл поглинання, а диоксид сірки направляють на переробку в триоксид сірки й сірчану кислоту.

Переваги – можливість очищення запилених газів, що мають високу температуру, відсутність відходів і стічних вод, високий ступінь витягу SO2 (до 95-96%). Недоліки - часті забивання насадок в абсорбційних вежах і вихід з ладу абсорберів, велика витрата енергії на регенерацію поглинача, складність технологічної схеми, громіздкість устаткування, значні капітальні й експлуатаційні витрати. Через великі енергетичні витрати й громіздкості технологічного встаткування магнезитовий метод не одержав широкого застосування.



Рис. 1. схема установки очистки газа от диоксида серы суспензией оксида магния

1 – абсорбер; 2 – нейтрализатор; 3 – центрифуга; 4 – сушка; 5 – печь

*Цинковий метод.* Заснований на поглинанні SO2 суспензією оксиду цинку:

ZnO + SO2 + 2.5H2O → ZnSO3∙2.5H2O; (1.5)

ZnO + 2 SO2 + H2O → Zn(HSO3)2 . (1.6)

Кристали сульфіту цинку, що утворилися, відокремлюють фільтрацією й розкладають при 300-350 °С на воду, диоксид сірки або оксид цинку, який повертають у виробництво.

Перваги – можливість проводити процес очищення при високій температурі (200-250°С). Недолік – утвір сульфату цинку, який економічно недоцільно піддавати регенерації, а необхідно безупинно виводити із системи й додавати в неї еквівалентну кількість диоксида цинку.

Загальними недоліками абсорбційних методів є утвір рідких стоків, громіздкість апаратурного оформлення, великі капітальні витрати, що обмежує їхнє застосування на практиці. Вартість очищення газів з малою концентрацією SO2 може бути значно знижена, якщо застосувати ефективне встаткування й одержувати продукт, що користується більшим попитом у народнім господарстві.

**2.1.2 Адсорбційні методи очищення газів від оксидів сірки, що відходять**

Адсорбційні методи використовують для очищення газів з невисоким змістом газоподібних і пароподібних домішок. На відміну від абсорбційних методів вони дозволяють проводити очищення газів при підвищених температурах. До основних типів промислових адсорбентів належать активні вугілля, силікагелі, алюмогелі, цеоліти й іоніти.

*Активні вугілля*. Характеризуються гідрофобністю – поганою сорбіруємістю полярних речовин, до яких належить і вода. Ця властивість визначає широке їхнє використання в практиці рекупераційного і санітарного очищення збросових газів різноманітної вологості. Для адсорбції газів і парів використовують мікропористі гранульовані активні вугілля об'ємом мікропор 0,24-0,48 см3/г при сумарному об'ємі пор 0,52-1,00 см3/г.

*Силікагелі*. По своїй хімічній природі являють собою гідратировані аморфні кремнеземи (SiO2∙nH2O), що є реакційноспроможними сполуками змінного складу, перетворення яких відбувається по механізму поліконденсації:

nSi(OH)4 → SinO2n-m + (2n-m)H2O. (1.15)

*Алюмогель*. Активний оксид алюмінію Al2O3∙nH2O, де 0<n<0,6, одержують прожарюванням різних гидроксидів алюмінію. Питома поверхня алюмогелей становить 170-220 м2/г, сумарний об'єм пор перебуває в межах 0,6-1,0 см3/г.

*Цеоліти* являють собою алюмосилікати, що містять у своїй сполуці оксиди лужних і лужно-земельних металів, що й характеризуються регулярною структурою пор, розміри яких порівнянні з розмірами молекул.

*Іоніти* – високомолекулярні сполуки – поки ще не знайшли широкого застосування для очищення збросових газів промисловості.

Адсорбційний процес складається зі послідовно протікаючих стадій дифузії молекул речовини, що поглинаються, з потоку газу до зовнішньої поверхні зерен адсорбенту (зовнішня дифузія), проникнення молекул, що досягли зовнішньої поверхні зерен, усередину пористого зерна поглинача до місць сорбції (внутрішня дифузія) і властиво сорбції (конденсації) молекул на внутрішній поверхні зерен.

Загальні переваги адсорбційних методів очищення газів:
 1) глибоке очищення газів від токсичних домішок;
 2) порівняна легкість регенерації цих домішок з перетворенням їх у товарний продукт або поверненням у виробництво; у такий спосіб здійснюється принцип безвідхідної технології.

**2.1.3 Каталітичне очищення газів, що відходять**

Розроблена технологія каталітичного очищення збросових газів від диоксида сірки заснована на принципі окиснення SO2 в SO3, використовуваному у виробництві сірчаної кислоти нітрозним (баштовим) або контактним методом. У першому випадку в утримуючі диоксид сірки й оксиди азоту димові гази спалювання палива додатково вводять NО2, що забезпечує (при температурах близько 140°С и співвідношенні NО2:SО2 ≥ 2:1) протікання реакції:

SО2 + H2О + NО2 *=* NO + H2SО4. (1.25)

Концентрація утворюваної сірчаної кислоти така, що в цих умовах вона перебуває в пароподібному стані. Утримуючі пари сірчаної кислоти димові гази надходять на стадію окиснення NO в N2О3 уведеним у них киснем повітря, а потім з них відмивають пари H2SО4 і N2О3 міцною (80%-ною) сірчаною кислотою, що завершує очищення газів і приводить до утвору нітрозілсірчаної кислоти. Продувкою останньої повітрям з неї виділяють NО2 з утвором H2SО4, основну частину якої повертають на відмивання димових газів, а її надлишок, еквівалентний кислоті, що утворилася з SО2, відводять у якості товарного продукту. Певну частину утримуючого NО2 продувного повітря вводять у димові гази, які поступають на очистку, а іншу його частину контактують із водою з метою одержання НNОз. Утримуючі NО гази азотнокислотного виробництва змішують із димовими газами, що підлягають очистці. Описана технологія при обробці димових газів, що містять близько 0,3% SО2, 0,01% SO3 і приблизно 0,06% NОx, забезпечує 95%-е очищення від оксидів сірки й 75%-е видалення NОx з одержанням 80%-ї сірчаної кислоти й 50%-ї азотної кислоти.

У відповідності із другим методом димові гази на 99% звільнені від летучої золи при 450°С подають у реактор, у якім на ванадієвому каталізаторі SO2 окиснюють в SO3 присутнім у газах киснем. Конвертовані гази прохолоджують до 230°С, промивають в абсорбері сірчаною кислотою й після вловлювання у волокнистому фільтрі сірчанокислотного туману викидають в атмосферу через димар. Продуктом процесу газоочищення є сірчана кислота середньої концентрації 80%.

Для скорочення викидів оксидів сірки в атмосферу вугільними ТЕС застосовуються такі заходи: використання малосернистого вугілля, знесірчення вугілля перед його спалюванням або очищення газів від оксидів сірки.

Останнє з них визнано основним в даний час і на найближчу перспективу [11]. Починаючи з 70-х років минулого століття найбільш активно в цьому напрямку діяли Німеччина, США і Японія [2-4]. У цих країнах накопичено великий досвід проектування, виготовлення, спорудження, експлуатації, ремонту і модернізації десульфурізаціонних установок. В останні десятиліття до масового використання газоочисного сероулавливающих обладнання на підприємствах теплоенергетики приступили багато країн Західної Європи [2].

В даний час відомо більше двадцяти основних методів десульфуризації газів і не менше двох сотень різних їх варіантів і модифікацій. Переважна більшість засноване на використанні водних розчинів різних сорбентів діоксиду сірки: вапна, соди, поташу, аміаку та ін., Або водних суспензій вапняку, доломіту або магнезиту. Вода без таких добавок визнана неефективною через малу сорбційної ємності по відношенню до діоксиду сірки. Практичний досвід водної десульфуризації димових газів ТЕС показав [8], що при використанні вугілля, що містить всього лише 1% сірки, витрата води становить 20 м3. на 1 т спаленого вугілля, а тривалість контакту газу, що очищається з водою повинна бути не менше 30 секунд. З цієї причини газоочисна установка виявляється надзвичайно громіздкою і матеріаломємною, а питомі витрати води занадто великі.

Концентрація діоксиду сірки в реальних димових газах пиловугільних котлоагрегатів українських і російських ТЕС, що працюють на донецьких вугіллі марки АШ, знаходиться в межах 3-6 г/м3. Це відповідає парціальному тиску S02 в газі від 133 до 266 Па (1-2 мм рт. Ст.). Розчинність діоксиду сірки у воді при її температурі 25-50 °С дорівнює відповідно 0,4 - 0,2 г/л [8], що становить (6-3)\*моль/л. Настільки низька растворяющая здатність природної води є головною причиною, яка перешкоджає її використанню в чистому вигляді (без добавок активних сорбентів діоксиду сірки) для десульфуризації димових газів ТЕС. Застосування ж таких сорбентів ускладнює технологію газоочистки, збільшує капітальні витрати і експлуатаційні витрати на цей процес, призводить до виснаження природних ресурсів мінеральної сировини - вапняку, магнезиту або доломіту. У цьому полягає суть технічного протиріччя даної проблеми. Саме тому пошук можливих способів різкого збільшення сорбційної ємності води без добавок активних компонентів є основним напрямком досліджень в цьому розділі дисертаційної роботи.

Слід особливо відзначити, що ні в одному з вивчених літературних джерел не виявлено відомостей, що стосуються енергії активації процесу десульфуризації газів водними розчинами. Тому одним з напрямків теоретичних та експериментальних досліджень дисертації є оцінка енергії активації реакцій взаємодії сірковмісних часток з молекулами і іонами розчинника - електрохімічних активованої води. Ця оцінка може бути виконана на основі теорії бінарних зіткнень і теорії активованого комплексу [13].

Сучасні десульфурізаціонні установки (ДСУ), що застосовуються на теплових електростанціях за кордоном, є складними спорудами, що включають будівельні конструкції, механічне та електротехнічне обладнання, хімічну апаратуру, трубопроводи та арматуру, газоходи, системи автоматичного контролю і регулювання технологічних параметрів, електронно-обчислювальну техніку. Проблемі надійності роботи всіх цих систем приділяється велика увага [27]. До 1974 р ДСУ, що працюють на ТЕС США, наприклад, працювали вкрай ненадійно через відсутність досвіду їх проектування, спорудження та експлуатації [28,29]. Основною причиною зниження надійності роботи ДСУ була корозія [30,31]. При цьому в найбільш складному становищі виявлялися ДСУ, що працюють по мокрих технологій з використанням замкнутих циклів циркуляції робочих розчинів. У міру накопичення досвіду експлуатації в подальші роки надійність роботи ДСУ була помітно підвищена [32].

Оскільки технологія десульфуризації димових газів ТЕС, заснована на використанні електрохімічних обробленої води, ніде раніше не застосовувалася, відомостей про корозійних пошкодженнях обладнання ДСУ в таких середовищах в літературі немає. В цьому плані найбільший інтерес представляє монографія А.П. Акользіна і А.П. Жукова [33], що містить велику інформацію про корозійної агресивності природних вод, хімічно очищеної і знесоленої води, а також конденсату і насиченої пари по відношенню до маловуглецевих і легованих сталей, сплавів міді, нікелю, титану і алюмінію. Доповнення та уточнення цієї інформації стосовно корозійної активності електрохімічних обробленої води (аноліта і католіта) представляє великий теоретичний інтерес і має важливе практичне значення для вибору оптимального варіанту технології десульфуризації димових газів ТЕС електроактивованої водою.

Висновок

Абсорбційні методи дозволяють досягти високого ступеня очищення (95-96%), однак, через утвір рідких стоків, необхідності охолодження газової суміші до температури нижче 100°С, громіздкості апаратурного оформлення, енергоємності неможливо застосувати даний метод для очищення настільки великої кількості газів, що відходять із казана.

Адсорбційні методи скасовують вище перераховані недоліки, однак, характеризуються циклічністю (адсорбція - десорбція) і виділені при десорбції гази вимагають подальшого знешкодження.

У каталітичних методах у якості каталізаторів використовуються метали платинової групи, необхідні значні витрати газів-відновлювачів, що теж обмежує застосування даного методу.

Після аналізу існуючих методів очищення димових газів від оксидів сірки й азоту як найбільш перспективний, ресурсозберігаючим є абсорбційний метод, який водночас є суперечним. Пропонується реалізувати очистку електрохімічною активованою водою в абсорбері з попередньо включеним золоуловлювачем з регенерацією відпрацьованого розчину в активаторі і отриманням сірки в якості товарного продукту процесу газоочистки.

Таким чином, виходячи з досягнутого рівня техніки і технології десульфуризації димових газів ТЕС випливає висновок про необхідність проведення подальших досліджень і розробок, спрямованих на спрощення і здешевлення процесу газоочистки за рахунок відмови від застосування дорогих хімічних реагентів або мінеральної сировини, а також на більш глибоке розуміння теоретичних основ процесів, що відбуваються при електролізі води, наступних релаксаційних явищах і взаємодії продуктів електролізу з сіромісткими сполуками і конструкційними матеріалами.

Даний метод здатний забезпечити досить високий ступінь очищення димових газів від SO2

Основним критерієм оцінки економічних переваг порівнюваних способів десульфуризації димових газів пиловугільних котлоагрегатів є величина приведених витрат за вирахуванням обсягів реалізації товарних продуктів. Зіставлення розробленого способу з відомими за цим показником вказує на його високу економічну ефективність, в кілька разів перевищує відомі технології.

Десульфуризація газів водою, яка не містить хімічних реагентів або мінеральної сировини не застосовується через недостатню сорбційну ємність по відношенню до діоксиду сірки. Дана робота доказує, що сорбційна ємність попередньо обробленої води зростає в десятки разів у порівнянні з необробленою, це дозволяє відмовитися від використання хімічних реагентів, що спрощує технологію газоочистки, знижує капітальні витрати і експлуатаційні витрати на десульфуризацію газів та зберігає природні ресурси мінеральної сировини.

Патент з очистки діоксиду сірки з димових газів на використанні водного розчину аміаку[37].

 (заявка Німеччини №19731062, B ​​01 D 53/77, 1999 - прототип) видалення діоксиду сірки з димових газів, заснований на використанні водного розчину аміаку (абсорбційний розчин). Димові гази, що містять діоксид сірки, пропускають через протиточний скруббер з водним розчином аміаку з отриманням сульфіту амонію. Проводять окислювання сульфіту амонію в сульфат амонію в апараті для оксидування, подаючи в нього стиснене повітря. Частина відходить після окислення абсорбційного розчину змішують зі свіжим водним розчином аміаку і направляють на очищення димових газів, а іншу частину відходить після окислення абсорбційного розчину - на утилізацію. Такий режим забезпечує оптимальні значення рН 5-6,5, що сприяє підвищенню ступеня очищення діоксиду сірки. Недоліком цього способу є необхідність застосування апарату для оксидування, а також додаткового обладнання (насоси, трубопроводи) для подачі в цей апарат стисненого повітря. Досягається результатом винаходу є спрощення способу.

Це забезпечується тим, в способі очищення димових газів від діоксиду сірки, що полягає в тому, що димові гази пропускають через протиточний скруббер з абсорбційної рідиною на основі водного розчину аміаку для отримання сульфіту амонію, проводять окислювання сульфіту амонію в сульфат амонію, потім одну частину відходить після окислення абсорбційного розчину змішують зі свіжим водним розчином аміаку і направляють на очищення димових газів, а іншу частину - на утилізацію, окислення відповідно до винаходу проводять киснем димо их газів в зазначеному скруббере при добавці в абсорбційну рідина ініціатора окислення у вигляді азосполук.

У патенті [39] представлений сорбент для витягу неорганічних і органічних забруднень із середовища, їх утримуючого, і спосіб витягу неорганічних і органічних забруднень із середовища, їх утримуючого, з використанням цього сорбенту.

Використання: очищення рідких середовищ і газів від органічних і неорганічних забруднень із використанням сорбентів.

Сутність винаходу: сорбент для витягу сполук сірки, металів, лаків, фарб, жирових речовин і нафтопродуктів з рідких середовищ і газів складається з димових відходів, що утворюються при спалюванні сланців теплоелектростанцій і має наступний склад, мас. % : Sio2 26,0 - 27,0; ТiO; 0,4 - 0,5; Al2O3 7,0 - 7,5; Fe2O3 5,0 - 5,5; Mno 0,05 - 0,1; Mgo 2,9 - 3,2; Cao 43,0 - 44,0; Na2O 0,05 - 0,1; K2O 2,5 - 3,5; P2O5 0,12 - 0,13; S 2,2 - 2,5; інші речовини, у тому числі мікроелементи - решта. Спосіб витягу сполук сірки, металів, лаків, фарб, жирових речовин і нафтопродуктів з жирових середовищ і газів полягає в тому, що рідке середовище або газ, що містять зазначені речовини, змішують із пропонованим сорбентом у масовім співвідношенні сорбент/середовище 1:10-200 і проводять витяг в умовах, що забезпечують зважений стан твердих часток сорбенту в середовищі, у діапазоні pН 3 - 13. Сорбент має високу сорбційну ємність, ступінь очищення до 100% і має широку область застосування.

Опис винаходу: Винахід належить до сорбентів для очищення рідких середовищ і газів, зокрема до сорбенту для витягу сполук сірки, металів, лаків, фарб і нафтопродуктів з рідких середовищ і газів і способу витягу із застосуванням цього сорбенту, і може використовуватися для очищення збросових газів від сполук сірки, у тому числі диоксида сірки в металургійній промисловості й теплоенергетиці; для витягу й концентрування металів; очищення стічних вод від жирів і масел, очищення рідких середовищ від нафтопродуктів, у тому числі від тонкоемульсійних нафтопродуктів, і інших. Відомі сорбенти на основі різних відходів виробництв, наприклад, на основі шлаків доводочного періоду плавки електроплавильного виробництва або рафинированого шламу, використовуваного для очищення газів від диоксида сірки. Склад шлаків, мас. Feo 2,95; СаО 40,93; MgО 20,4; SiО2 21,0; MnО 1,47; Al2O3 8,25; інші сполуки 5,0. Сорбційна ємність шлаків при рН 3 дорівнює 0,6 т SO2 на 1 т шлаків. Ступінь очищення 96-99%. Однак, зазначений сорбент характеризується обмеженою областю застосування (тільки для очищення від SO2), недостатньо високої сорбційною ємністю й ступенем очищення. Відомий також сорбент, що складається із суміші золи, шлаків і тирси в співвідношенні 1-3:3-1:1, використовуваний для очищення стічних вод від іонів кольорових металів і органічних домішок, і спосіб очищення стічних вод, що містять ці домішки. Спосіб включають обробку стічних вод зазначеним сорбентом. Зазначений сорбент дозволяє досягти ступеня очищення від цинку, міді, нафтопродуктів у межах 99,3-100%. Він характеризується багатокомпонентністю, вимагає здрібнювання компонентів до певних розмірів і певних умов їх змішання.

Відомий патент [1]. на спосіб сіркоочистки за допомогою мокрих

Недоліком відомого способу є інтенсивне обростання самих мокрих золоуловителей при уловлюванні лужних зол, що дають при транспорті їх в системах гидрозолоудаления високу величину рН (> 11). З іншого боку, тільки такі золи і високолужних оборотна вода в системах гидрозолоудаления можуть дати високий ефект серопоглощенія (> 90%).

Відомий спосіб підвищення ступеня очищення димових газів від діоксиду сірки та запобігання обростання за рахунок додаткової обробки гідрозольной пульпи димовими газами [2].

Недоліком вказаного способу є незначне підвищення ефективності сероулавліванія при різкому ускладненні системи гидрозолоудаления. При цьому способі залишається обмеження щодо застосування найбільш ефективних для сіркоочистки високолужних зол таких палив, як сланці, буре вугілля Кансько-Ачинського і Ангренского басейнів.

Найбільш близьким за технічною сутністю і досягається ефекту є спосіб очищення від діоксиду сірки димових газів, попередньо очищених від золи, лужної зворотному водою системи гидрозолоудаления з величиною рН> 10, освітленої і зібраної в отстойном ставку [3].

Недоліком відомого способу є відкладення солей на обладнанні з-за високої жорсткості лужної оборотної води.

Сутність запропонованого способу полягає в зниженні концентрації кальцію у воді гидрозолоудаления до подачі її на сіркоочистки.

Це досягається шляхом змішування стоку сіркоочистки з водою, освітленої від транспортується золи.

Як видно з формули, при необхідності підвищення ефективності сероулавліванія, що досягається збільшенням зрошення димових газів, можна збільшити витрату води на гидрозолоудаления (знизити консистенцію пульпи), так як вилуговування високолужних зол обмежена межами розчинності гідроксиду кальцію. З цієї ж формули випливає, що при впровадженні запропонованого способу на нових ТЕС, де жорсткість освітленої води вище лужності, обмеження витрат на зрошення сіркоочистки практично не буде.

Нам невідомо використання оборотної системи гидрозолоудаления спільно з мокрою сіркоочистки, забезпечує змішання стоку сіркоочистки з освітленої водою гидрозолоудаления. При цьому кількість змішуються вод повинно бути цілком визначеним і відповідати вищенаведеній формулі. Пропоновані ознаки є новими і відповідають критерію "Істотні відмінності".

Також патент на очищення технологічного газу від двоокису сірки проводять шляхом абсорбції вапняної суспензією, кристалізації і видалення шламу. Газ перед абсорбцією охолоджують в випарному режимі до точки роси водою. Воду подають з розрахунку 0,08-0,12 л / м3 газу. Температура води на 10 ° С перевищує температуру точки роси охолоджуваного газу. Абсорбцію газу здійснюють суспензією у вигляді крапель, що подаються перпендикулярно потоку газу. Винахід дозволяє знизити сольові відкладення сульфатів і сульфітів кальцію на стінках абсорбера, підвищити ступінь очищення технологічного газу від діоксиду сірки. 1 з.п. ф-ли, 1 мул., 1 табл.

Винахід відноситься до галузі хімічної технології і може бути використано для очищення відхідних технологічних газів на підприємствах енергетичної, металургійної та хімічної промисловості.

Відомий спосіб очищення газу від діоксиду сірки суспензією вапняку або вапна з добавками карбонової кислоти і сульфату марганцю шляхом абсорбції, окислення, нейтралізації і фільтрації з виділенням гіпсу. Абсорбція діоксиду сірки з газу проводиться в протівоточном режимі (Родіонов А.І., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. - Техніка захисту навколишнього середовища, - М., Хімія, 1989, с.77, ріс.1-25 ).

Недоліком даного способу є застосування додаткових поглиначів, що ускладнює технологію очищення відведених (технологічних) газів від діоксиду сірки і значно збільшує капітальні та поточні витрати на проведення процесу очищення.

Найбільш близьким технічним рішенням до заявляється є схема вапнякового (вапняного) методу. Даний спосіб включає абсорбцію газу в протівоточном режимі вапняної суспензією, кристалізацію обложеного шламу і його подальший висновок (Гладкий А.В. абсорбції методи очищення газів від двоокису сірки. Оглядова інформація - Промислова і санітарне очищення газів. - М., ЦІНТІХІМНЕФТЕМАШ, 1978, серія ХМ-14, с.3-7) - прототип.

Спосіб очищення газів від двоокису (діоксиду) сірки за даною схемою є простим і доступним, проте він не забезпечує високої ефективності процесу очищення відхідних технологічних газів від діоксиду сірки. Крім того, при такому способі надійність експлуатації установки невисока через забруднення абсорбера сольовими відкладеннями: сульфатами і сульфітами кальцію.

Завданням даного винаходу є удосконалення вапняного способу очищення газів від діоксиду сірки.

Технічний результат, який буде досягнутий від використання даного винаходу, полягає в підвищенні ступеня очищення газу від діоксиду сірки та підвищенні надійності експлуатації установки з очищення газу.

Технічний результат досягається тим, що в способі очищення технологічного газу від діоксиду сірки шляхом абсорбції вапняної суспензією, кристалізації і видалення шламу, газ перед абсорбцією охолоджують в випарному режимі до точки роси водою. Воду подають з розрахунку 0,08-0,12 л / м3 газу. Температура води на 10 ° С перевищує температуру точки роси охолоджуваного газу.

Абсорбцію газу здійснюють суспензією у вигляді крапель, що подаються перпендикулярно потоку газу.

Суть винаходу полягає в підвищенні ефективності абсорбції діоксиду сірки з попередньо охолодженого і насиченого парами води технологічного газу. Експериментально встановлено, що охолодження газу перед абсорбцією в випарному режимі до точки роси водою, яка подається в кількості 0,08-0,12 л / м3 газу з температурою (води), на 10 ° С перевищує температуру точки роси охолоджуваного газу, дозволяє досягти ефективність абсорбції діоксиду сірки до 95%. При цьому на внутрішній поверхні абсорбера не відбувається відкладення солей, тому що при 100% -ної відносної вологості газу вода не випаровується з поглинювального сольового розчину вологих ділянок абсорбера. В результаті цього не відбувається пересичення поглинаючої розчину цих ділянок і, як наслідок, виключається відкладення солей на стінках абсорбера.

Встановлено також, що найбільш раціонально процес абсорбції протікає при контактуванні газового потоку з краплями суспензії і води, що подаються (летять) перпендикулярно потоку газу, тому що відсутність стовпа рідини і велика горизонтальна швидкість забезпечує малий гідравлічний опір, високі допустимі швидкості газу, велику пропускну здатність суспензії і води і незначний час перебування крапель суспензії і води в зоні контакту. В результаті чого підвищується ступінь очищення газу від діоксиду сірки і підвищується надійність експлуатації установки.

У патенті [37] представлений спосіб очищення збросових димових газів від оксидів сірки й азоту.

Використання: очищення збросових газів у теплоенергетиці й інших галузях промисловості з викидами оксидів сірки й азоту. Сутність винаходу: у розпилюючу сушарку подають збросові гази й водну суспензію гідроксиду або карбонату кальцію зі змістом води не менш 88 мас.% . Після використання суспензія містить не менш 29 мас.% води. Затим збросові гази подають на стадію абсорбції в режимі циркуляції водяним розчином карбаміду з концентрацією 5 - 100 г/л при 80 - 95oС. Відпрацьований абсорбційний розчин містить 300 - 350 г/л сульфату амонію. Його обробляють використаною суспензією зі стадії розпилюючого сушіння. Отриману суспензію гіпсу висушують при розпиленні збройовими газами, подаваними на очищення від диоксида сірки. Отриманий продукт містить не менш 86 мас.% сульфату кальцію, не більш 7 - 10 мас.% гідроксиду або карбонату кальцію, вологість не більш 5%.

Винахід належить до способів очищення збросових газів від оксидів сірки й азоту в теплоенергетиці й може бути використане в інших галузях народного господарства з аналогічними викидами. Відомий спосіб очищення збросових газів від диоксида сірки шляхом абсорбції їх суспензією гідроксида кальцію Ca(OH)2. Процес ведуть при температурі газів, що відходять. При цьому суспензія висушується за рахунок тепла газів. Найбільш близьким до винаходу по технічній сутності є відомий двоступінчастий спосіб очищення димових газів від оксидів азоту й сірки. На першому щаблі проводять обробку газів суспензією Ca(OH)2 або CaСО3 у розпилюючій сушарці. Відпрацьовану суспензію виводять і переробляють до утвору гіпсу. На другому щаблі очищення газ обробляють водяним розчином лужного реагенту. Описаний спосіб очищення газів не є безвідхідним. Завдання винаходу створення безвідхідної технології очищення газів, що відходять, одночасно від диоксида сірки й оксидів азоту при підвищенні ступеня використання реагентів спрощення технології переробки абсорбційних розчинів і відпрацьованої пульпи Ca(OH)2, підвищенні виходу кінцевого продукту. Поставлене завдання вирішується шляхом взаємодії газів, що відходять, із суспензією гідроксиду або карбонату кальцію вологовмістом не менш 88%. Після взаємодії із суспензією, непрореагувавші оксиди сірки й азоту взаємодіють із 5-100 г/л водяним розчином карбаміду при температурі 80 - 95oС. Відпрацьований абсорбційний розчин реагує потім з використаною суспензією вологістю не менш 29%. У випадку використання карбонату кальцію CaСО3 ступінь очищення від оксидів азоту пульпою карбонату буде трохи вище, тому що в пульпі карбонату присутня мочевина, що вступає в реакцію з оксидами азоту в розпилюючій сушарці. Однак кінцевий ступінь очищення при цьому не зміниться.

 Таким чином, згідно з розробленою технологією відпрацьовані абсорбційні розчини переробляються на товарний гіпс і зі схеми виводять лише очищені гази. Проведення процесу в даних умовах дозволяє підвищити ступінь використання Ca(OH)2 до 93%, тому що він проходить три ступені взаємодії: а) з диоксидом сірки в газах, що відходять, при їхньому очищенні; б) із сульфатом амонію у використаних абсорбційних розчинах; в) з диоксидом сірки в газах, що відходять, при сушінні ними готового продукту. Пропонований спосіб дозволяє також підвищити ступінь очищення до 99%. Вирішується проблема з відпрацьованими абсорбційними розчинами, крім того, вихід кінцевого продукту підвищується до 86%.

Винахід відноситься до очищення від діоксиду сірки відходять технологічних газів виробництв, які працюють на сіровмістких сировину, і може бути використано на підприємствах металургійної та хімічної промисловості та на енергетичних підприємствах. Спосіб очищення газів, що відходять від діоксиду сірки включає безперервне протитечійне ступеневу контактування газів з водної пульпою вапняку в поглинаючих апаратах-абсорбера, причому контактування проводять в вихрових скрубберах в шарі тонкодіспергірованной пульпи вапняку при тривалості перебування газу в реакційній поглинає зоні 0,001-0,005 с, зміст вапняку в пульпі не більше 60 г / дм3 і молекулярному співвідношенні SO2 і СаСО3 у поданих на очистку потоках газу і пульпи, що дорівнює 1-2. Винахід дозволяє знизити тривалість перебування газу, що очищається в реакційній поглинає зоні і зменшити габарити поглинаючих апаратів. 1 мул.

Винахід відноситься до області очищення від діоксиду сірки відходять технологічних газів виробництв, які працюють на серусодержащих сировину, і може бути використано на підприємствах металургійної та хімічної промисловості та на енергетичних підприємствах.

Відомий спосіб очищення від діоксиду сірки відходять технологічних газів, що є найближчим аналогом винаходу. Він передбачає контактування газів з поглинає водної пульпою вапняку в безперервному протівоточном ступінчастому режимі. В результаті контактування SO2 переходить в пульпу в вигляді СаSO3 і частково СаSO4. Ступінь вилучення SO2 в пульпу становить 85-90%. Для приготування пульпи використовують вапняк, попередньо подрібнений до крупності 0,074 мм, при витраті його 2,5-3 т на 1 т SO2 (стехіометрично необхідна витрата - менше 2 т на 1 т SO2). З метою зниження витрат вапняку здійснюють багаторазове використання пульпи шляхом її рециркуляції. Очищення зазвичай здійснюють в абсорбційних вежах-скрубберах значних розмірів, оскільки необхідна тривалість перебування газу в зоні поглинання перевищує кілька секунд (А.С. Носков і ін. Вплив ТЕС на навколишнє середовище і способи зниження завдається шкоди. - Новосибірськ: Видавництво ДПНТБ СВ АН СРСР , 1990, с.49-51, 58, 77).

Недоліком відомого способу є велика тривалість перебування газу, що очищається в реакційній поглинає зоні, що вимагає великих обсягів поглинаючих апаратів для здійснення очистки.

В основу винаходу поставлена ​​задача зниження тривалості перебування газу, що очищається в реакційній поглинає зоні і зменшення габаритів поглинаючих апаратів.

Для вирішення поставленого завдання в відомому способі очищення газів, що відходять від діоксиду сірки, що включає безперервне протитечійне ступеневу контактування газів з водної пульпою вапняку в поглинаючих апаратах-абсорбера, відповідно до винаходу контактування проводять в вихрових скрубберах в шарі тонкодіспергірованной пульпи вапняку при тривалості перебування газу в реакційній поглинає зоні 0,001-0,005 секунди, зміст вапняку в пульпі не більше 60 г / дм3 і молекулярному співвідношенні SO2 і СаСO3 у поданих на очистк потоках газу і пульпи, що дорівнює 1-2.

Досягнення високого вилучення SO2 з відведених технологічних газів в процесі їх очищення при низькій тривалості перебування газів в реакційній поглинає зоні (0,001-0,005 секунди) відповідно до винаходу стає можливим завдяки оптимізації складу пульпи вапняку і молекулярного відносини змістів SO2 і СаСО3 в потоках газу і пульпи, що подаються на очистку.

Патент на винахід відноситься до способів хімічної очистки відпрацьованих газів від оксидів сірки

Поставлена ​​задача вирішується способом очищення димових газів від оксидів сірки, що включає змішування з повітрям, нейтралізацію в абсорбційної камері шляхом контактування з рідким абсорбентом, видалення очищених димових газів і кислого розчину. Кислі гази нейтралізують лужним поглинювальним розчином, а що утворився після нейтралізації водний розчин сульфат-сульфітної солі піддають регенерації шляхом уніполярної електрохімічної обробки в диафрагменном електролізері з отриманням в анодної зоні сірчаної кислоти, а в катодного зоні - лужного поглинаючої розчину, який направляють знову в абсорбційну камеру для нейтралізації кислих газів. Поставлена ​​задача вирішується також тим, що електрохімічний обробку ведуть при питомій кількості електрики в межах 3000-4500 Кл / л. Даний спосіб очищення димових газів має більш високим ступенем нейтралізації шкідливих газових викидів і забезпечує безреагентна утилізацію окислів сірки і регенерацію абсорбенту.

Винахід відноситься до способів хімічної очистки відпрацьованих газів від оксидів сірки та може бути використано в теплоенергетиці для очищення і утилізації димових газів теплоенергетичних установок, а також в нафтогазопереробної промисловості при спалюванні сірководню в печах Клауса, чорної і кольорової металургії, вугільної та хімічної промисловості.

Найбільш близьким за технічною сутністю і досягається результату є спосіб очищення димових газів від оксидів сірки, що включає змішування з повітрям, нейтралізацію кислих газів в абсорбційної камері шляхом контактування з рідким абсорбентом, видалення очищених димових газів і кислого розчину (патент РФ №2161528, В 01 D 53/34, 1999 - прототип).

Цей спосіб має наступні недоліки: недостатня технологічна ефективність очищення, використання в якості абсорбенту кислого конденсату з утворенням азотної та сірчаної кислоти призводить до швидкого руйнування технологічного обладнання з-за високої корозійної агресивності цих розчинів.

Технічною задачею винаходу є підвищення економічної та технологічної ефективності очищення, забезпечення циклічності процесу і безреагентной утилізації кислотних компонентів продуктів згорання з отриманням продукту, що має високу народно-господарську цінність, при одночасному підвищенні надійності і довговічності технологічного обладнання.

Поставлена ​​задача вирішується тим, що в способі очищення димових газів від оксидів сірки, що включає їх змішування з повітрям, нейтралізацію в абсорбційної камері шляхом контактування з рідким абсорбентом, видалення очищених димових газів і кислого розчину, відповідно до винаходу кислі гази нейтралізують лужним поглинювальним розчином, а що утворився після нейтралізації водний розчин сульфат-сульфітної солі піддають регенерації шляхом уніполярної електрохімічної обробки в диафрагменном електролізері з отриманням в анодних й зоні сірчаної кислоти, а в катодного зоні - лужного поглинаючої розчину, який направляють в абсорбційну камеру для нейтралізації кислих газів.

З підписанням у вересні 2014 року політичної частини Угоди про асоціацію з ЄС і зі вступом у 2011 році до Енергетичного співтовариства (ЕС) Україна взяла курс на системне реформування і впровадження європейських стандартів, в тому числі і екологічних.

В рамках Угоди Україна також повинна виконати вимоги Директиви Європарламенту та Ради ЄС 2001/80 / ЄС «Про обмеження викидів деяких забруднюючих речовин в атмосферу від великих установок спалювання» і директиви 2010/75 / ЄС «Про промислових викидів».

Близько 80% всіх шкідливих викидів в біосферу викликає саме енергетична промисловість: видобуток, переробка, використання палива, зокрема, спалювання органічного палива в енергетичних установках супроводжується величезними викидами в навколишнє середовище шкідливих речовин і побічного тепла. У країнах ЄС для нових спалювання установок вимоги вступають в силу з 1 січня 2016 року. Перед Україною ж стоїть завдання зменшити викиди шкідливих речовин від теплоенергетичних установок і досягти європейських рівнів гранично допустимих викидів. Це вимагає їх переоснащення та модернізації з використанням високоефективних систем очищення димових газів (вартість такої системи становить близько 25% від вартості основного теплоенергетичного устаткування). Виконання всіх цих вимог до січня 2018 р було однією з умов вступу України в ЄС, але 16 грудня 2015 року на тринадцятому засіданні Ради міністрів Енергетичного Співтовариства в м Тирана (Албанія), де українську делегацію представляв особисто міністр Володимир Демчишин було прийнято рішення щодо імплементації Директиви 2001/80 / ЄС, якою передбачається необхідність підготовки країнами-учасниками Енергоспівтовариства національного плану зменшення викидів великими установками спалювання до 31 грудня 2027 року. «Це рішення безпосередньо стосується України, оскільки нам вдалося відстояти необхідність більш гнучких термінів виконання цих зобов'язань. Єврокомісія зробила виняток для України і встановила окремі дедлайни за зобов'язаннями », - повідомив керівник управління євроінтеграції Міненерговугілля Михайло бно-Айріян.

Відзначається, що зміст цього рішення полягає в пролонгації для України строків досягнення установками спалювання (ТЕС і ТЕЦ) мінімальних концентрацій забруднюючих речовин в димових газах до 2029-2033 рр. (Замість 2018 року і 2024 роки) і збільшення граничного терміну експлуатації до 40 тис. Годин (замість 20 тис. Годин для інших країн-членів) для енергоблоків ТЕС, які не можуть бути модернізовані за високу зношеність.

Крім того, в ході засідання українська сторона закликала Єврокомісію до пошуку додаткових інструментів стимулювання (фінансової підтримки і технічної допомоги) країн-учасниць у здійсненні цих директив, оскільки обсяги коштів, необхідних для реалізації зазначених заходів, дуже істотні і є для багатьох країн-учасниць Енергоспівтовариства недоступними в повній мірі.

При згорянні палива в теплових двигунах виділяються шкідливі речовини: оксиди сірки, вуглецю, кисневих сполук азоту, свинцю, значна кількість теплоти. «Вугільні-ТЕС» викидають в атмосферу різні радіоактивні елементи: радій, торій, полоній та ін. А використання парових турбін, в яких охолоджується відпрацьована пара, вимагає великих водних площ. Також під розміщення великотоннажних відходів задіяні значні площі сільгоспугідь, а зола і шлак забруднюють прилеглі до золовідвалах території при аварійному гідророзмиві огороджувальних дамб.

Переважна більшість теплоелектростанцій України введені в експлуатацію з 1960 по 1980. А оскільки більшість ТЕС знаходяться в експлуатації 40 - 50 років - вони вже відпрацювали по два нормативних паркових ресурсу (більше 200 тис. Годин) і є гранично зношеними. До того ж, станції укомплектовані енергоблоками з дуже тісною забудовою, і на території просто не вистачає площі для будівництва сіро- і азотоочісніх установок. Саме ці перешкоди істотно ускладнюють виконання норм директив ЄС.

 Зараз димові гази на ТЕС очищаються за допомогою електрофільтрів, або апаратів мокрого типу, але тільки від золи, в атмосферу продовжують викидатися оксиди сірки і оксиди азоту.

Для того, щоб в повному обсязі виконати вимоги Директиви 2010/75 / ЄС щодо зниження викидів, необхідно - 23,595 млрд євро. У цій сумі враховані: будівництво нових енергоблоків - 27 нових блоків ТЕС і ТЕЦ (16,380 і 4,600 млрд євро відповідно); обмежена кількість годин роботи енергоблоків з подальшим виведенням їх з експлуатації - 68 установок; обладнання вже наявних блоків газоочисними спорудами - 79 установок.

Методи які застосовуються за кордоном мають досить високу вартість, та якщо враховувати застарілість установок не можуть бути введені в Україні. Українські ТЄС потребують введення систем очищення димових газів від оксидів сірки та оксидів азоту. Для вдалого впровадження нових технологій потрібно розробити схему, оптимізувати робочі параметри та характеристики устаткування, а також провести розрахунки економічної частини. Враховуючи ряд потрібних мір, тема данної роботи є актуальною.

У роботі розглядається абсорбційний метод десульфуризації димових газів котла ТП-100 Молдавської ГРЕС із застосуванням очистки електрохімічною активованою водою в абсорбері з попередньо включеним золоуловлювачів та регенерацією відпрацьованого розчину в активаторі, що забеспечить:

-Підтверджена можливість десульфуризації димових газів ТЕС електрохімічною обробленої водою.

-Високу економічну ефективність, котра в кілька разів перевищує відомі технології. Ефективність десульфуризації газів залежить від питомої витрати абсорбенту та підвищується від 26% при витраті 0,45 л / м3 газу до 88% при витраті католіта 0,86 л / м3 газу.

- Зменшення питомих витрат електроенергії на газоочистку (при максимальній витраті католіта склали приблизно 6% від еквівалентної потужності енергоблоку (в перерахунку на весь обсяг димових газів)).

-Зниження витрат на реалізацію розробленого способу сіровловлювання в порівнянні з іншими методами.

-Підвищення ефективності десульфуризації газів до 85%

-Збереження природних ресурсів мінеральної сировини

-Отримання товарного продукту у вигляді сірчаної кислоти і елементарної сірки.

Поглинання газів рідиною називають абсорбцією. Залежно від фізико-хімічної природи взаємодії молекул газу (абсорбатамі) з рідиною (абсорбентом) розрізняють фізичну і хімічну абсорбцію. Витяг газів при фізичній абсорбції базується на різній розчинності газів в рідинах. При хімічної абсорбції газів процес супроводжується хімічною взаємодією молекул газу з рідиною.

При фізичній абсорбції ефективність дії абсорбенту визначається, головним чином, розчинність в ньому газу, яка залежить від температури і тиску.

При невеликих концентраціях витягується газу (невисокі парціальні тиску) залежність розчинності газу в рідині від тиску визначається законом Генрі:  , (2.1)

де *Рг* - парціальний тиск газу в газовій фазі;

*хж* - молярна частка газу в рідині;

*Кг* - константа Генрі.

Залежність розчинності газу від температури описується рівнянням ізобари:

 (2.2)

де *Кр* – константа абсорбції рівноваги, - величина зворотна константі Генрі;

  - теплота абсорбції, Дж/моль,

R - універсальна газова постійна, Дж/(моль К),

Т - температура, К.

Після інтегрування при допущенні, що  не залежить від температури отримаємо:

   (2.3)

де С - постійна інтегрування.

Фізична абсорбція є екзотермічним процесом, тому при підвищенні температури розчинність газу в рідині буде зменшуватися і, відповідно, знижуватися ступінь абсорбції. У промисловій практиці процес абсорбції зазвичай проводять при низьких температурах і високому тиску, при високих температурах здійснюють десорбції абсорбованих домішок.

При хімічної абсорбції розчинність газу залежить не тільки від його фізичної розчинності, а й константи рівноваги хімічної реакції газу з абсорбентом, стехиометрического співвідношення реагентів та ін.

Нехай при хемосорбції протікає реакція

*А+ m В = kС +dД*

де А - поглинається компонент,

В - дозаабсорбента (моль) , тоді парціальний тиск газу визначається по співвідношенню

  (2.4)

де *Кх.р* - константа хімічної рівноваги реакції,

п - загальне число молей продуктів реакції на 1 моль прореагировавшего газу А;

α - коефіцієнт, що залежить від мольної співвідношення абсорбенту та витягується газу в реакції;

В - доза абсорбенту (моль),

x - фізична розчинність газу в рідині (молярна частка).

При виборі абсорбенту необхідно враховувати наступні його експлуатаційні властивості:

1. Абсорбційна ємність, що залежить від розчинності в ньому витягується компонента і (або) повноти протікання реакції.

2. Селективність (S), яка характеризується відношенням розчинність витягується газу (х1) і найбільш близького до нього по розчинності компонента газу, що очищається (х2) при однакових умовах:

 (2.5.)

3. Тиск насичених парів. Тиск насичених парів абсорбенту має бути невеликим, для уникнення втрат при очищенні і, відповідно, температура кипіння розчинника повинна бути досить високою.

4. Можливість десорбції абсорбованого газапрі нагріванні або хімічними методами.

5. В'язкість. В'язкість впливає на швидкість протікання масообмінних процесів.

6. Термохімічна стійкість. В умовах циклічних абсорбційних процесів тривалість перебування абсорбенту в системі велика. Повний обмін розчинника відбувається протягом 6-18 місяців.

7. Вартість.

Рушійною силою процесу абсорбції є різниця концентрацій на поверхні розділу фаз газ - рідина.

Масу абсорбенту визначають з рівняння матеріального балансу процесу абсорбції:

 (2.6.)

де m - маса абсорбенту;

G - маса витягується газу;

*х*, *хК* - розчинність газу в абсорбенту та початкова концентрація витягується компонента при вході в абсорбер;

*у,уК*- початкова і кінцева концентрація витягується компонента в газі.

Розчинність газу в абсорбенту визначають з рівноважних даних.

При розрахунку кінетики процесу фізичної абсорбції зазвичай використовують рівняння масопередачі:

 (2.7.)

Для розрахунку кількості поглиненого компонента G (кмоль) треба знати коефіцієнт масопередачі *Кг (м/год*), поверхня контакту фаз *F (м2/м3)* і рушійну силу процесу (*у–у\*),*где *у* и *у\**- фактична і рівноважна концентрація витягується компонента в газі (*кмоль/м3*).

Коефіцієнт массопередачи і кількість витягується речовини можуть бути виражені через коефіцієнти массоотдачи:

  (2.8.)

  (2.9.)

де,  ,  - коефіцієнти массоотдачи в газовій і рідкій фазах відповідно,

*ур,xр* - концентрації витягується компонента на кордоні розділу фаз, відповідно в газі і рідини, кмоль/м3,

m - константа фазового рівноваги:  (2.10)

Теоретичний розрахунок коефіцієнтів массотдачі, заснований на вирішенні рівнянь конвективної дифузії, можливий лише для простих випадків руху рідини, тому на практиці використовують емпіричні дані або апарат теорії подібності. В останньому випадку використовують залежність критерію Нуссельта від визначальних критеріїв Рейнольдса і Прандтля. У реальних масообмінних апаратах процес проводять при високій турбулізації фаз з метою забезпечення високої швидкості масопередачі. У загальному випадку перенесення речовини кожної з фаз здійснюється за рахунок молекулярної і турбулентної дифузії, при цьому швидкість дифузії підпорядковується першому закону Фіка:

 (2.11.)

де D - коефіцієнт молекулярної або турбулентної дифузії, м2/с,

x - відстань, м.

Відповідно до сучасної теорією Нернста поблизу кордону розділу фаз існує дифузійний шар, в якому відбувається різка зміна концентрацій, і перенесення речовини здійснюється за механізмом молекулярної дифузії. У рідинах товщина прикордонного дифузійного шару набагато менше товщини вузького прикордонного шару. При фізичній абсорбції швидкість дифузії в прикордонному шарі можна визначити на основі другого закону Фіка:

 (2.12.)

де ω- швидкість потоку.

Швидкість потоку дуже впливає на товщину прикордонного шару. Залежність коефіцієнта массоотдачи від швидкості відповідної фази зазвичай представляють у вигляді статечної функції. Показник ступеня залежить від типу застосовуваного апарату і гідродинамічного режиму і змінюється в інтервалі 0,3 ÷ 1. Коефіцієнт молекулярної дифузії впливає на коефіцієнт массоотдачи: ~ Dn. Для рідкої фази n дорівнює 0,5, для газової фази - 0,67.

Поверхневий натяг не впливає на коефіцієнти массоотдачи в умовах ламінарної течії рідини. При турбулентному течії   обернено пропорційно поверхневому натягу в ступеня дорівнює 1/ 3. При додаванні ПАР - поверхнево-активних речовин можуть спостерігатися.

При зміні температури змінюются фізичні властивості і відповідно  та  . Як правило, коефіцієнти массоотдачи плекалися зі збільшенням температури. Оскільки константа фазового рівноваги також збільшується з підвищенням температури, то температурна залежність коефіцієнта масопередачі визначається головним чином температурної залежністю  .

Тиск впливає на коефіцієнт масопередачі в рідкій фазі. Коефіцієнт молекулярної дифузії в газовій фазі, а, отже, і величина зменшується з підвищенням тиску і відповідно знижується коефіцієнт масопередачі.

При протіканні в рідкій фазі хімічної реакції абсорбіруемий компонент повністю або частково зв'язується в хімічну сполуку. Градієнт концентрації у поверхні розділу фаз збільшується. При цьому підвищується швидкість поглинання компонента в порівнянні з фізичної абсорбцією, сто враховується шляхом введення в рівняння массоотдачи в рідкій фазі коефіцієнт прискорення, що складає скільки раз при хімічної абсорбції, зростає коефіцієнт массоотдачи в порівнянні з його величиною при фізичній абсорбції:

 (2.13)

де - концентрації витягується компонента відповідно на кордоні розділу фаз і в обсязі рідкої фази.

На коефіцієнт массотдачі   робить прямий або непрямий вплив цілий ряд гідродинамічних, фізико-хімічних і геометричних (форма насадка в колоні) факторів.

Істотний вплив на швидкість хімічної абсорбції надає механізм протікання реакції (необоротна або оборотна реакція, порядок реакції). Для незворотною реакції першого порядку

  (2.14)

де R - кінетичний параметр, що залежить від коефіцієнта молекулярної дифузії витягується компонента, , константи швидкості реакції та ін.

* ,*(2.15)

CВ - концентрація хемосорбентом в рідкій фазі, кмоль/м3,

n - стехиометрический коефіцієнт перед хемосорбентом в рівнянні реакції.

При надлишку хемосорбентом  = *1+ R.*

На практиці процес абсорбції здійснюється в апаратах - абсорбера або скрубберах.

*Кінетика процесу десульфуризації газу необробленої водою.* Відповідно до рівняння

  (1.3),

реакція діоксиду сірки з водою з позицій теорії активованого комплексу може бути представлена схемою

 (1.26)

сірчистої кислоти і іона в режимі газоочистки, реалізованому в даній роботі, при рН=7, pS02(r)=2 мм рт.ст.

По даним [8], для нейтральної води (рН=7)

Для реалізації прямої реакції (1.26) молекулам Н20 та S02(P) необхідно подолати енергетичний бар'єр, який дорівнює (оціночно) 48,4 кДж/моль.

Розрахуємо молярні концентрації розчиненого в необробленої воді діоксиду сірки S02(P), сірчистої кислоти H2S03 і іона HSO3 в режимі газоочистки, реалізованому в даній роботі, при рН = 7, pS02 (r) = 2 мм рт.ст.

За даними [8], для нейтральної води (рН = 7)

(1.27)

де Cso концентрація S02 в моль/100 моль H20;

p S02 (r) - парціальний тиск S02 в мм рт.ст.

Після перерахунку одного виду концентрації в інший отримуємо значення молярної концентрації розчиненого у воді діоксиду сірки рівним 

Концентрації S02(р) і H2S03 ( в моль/100 моль Н20) пов'язані між собою емпіричним співвідношенням [8]:

(1.28)

При 25°С Ks= 338 мм рт.ст. 100 моль Н20/моль.

Тоді молярна концентрація недіссоціірованних молекул H2S03 в необробленої воді дорівнює моль / л.

З урахуванням константи дисоціації моль / л [25] молярна концентрація іонів HSO ~ 3 в необробленої воді дорівнює моль / л.

Сорбційна ємність води по діоксиду сірки в умовах експерименту дорівнює (додаток Б) SH моль/л, або (по масі) 0,323г / л.

Оскільки в реакції з рівняння (1.26) вода в надлишку, то порядок цієї реакції дорівнює одиниці. Константа швидкості такої реакції розраховується за формулою (1.13), а час полупревращения S02(р) - за формулою

 (1.29)

Лімітуючою стадією цього процесу є утворення комплексу з вихідних речовин - Н20 І S02 (P).