

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПОГЛИНАННЯ ДІОКСИДУ СІРКИ АМОНІАКОМ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ У ПРИСУТНОСТІ ВОДЯНОЇ ПАРИ

Вольчин І.А., Мезін С.В., Ясинецький А.О.

Інститут вугільних енерготехнологій  
Національної академії наук України  
вул. Андріївська, 19, 04070, м. Київ  
ceti@i.kiev.ua

Представлено можливість використання амоніаку у технологіях напівсухої десульфуризації димових газів з отриманням результатів процесу сіркоочищення комерційного продукту – сульфату амонію, що є мінеральним добривом. Детальна увага приділяється головній особливості використання амонійних сорбентів, а саме десорбції амоніаку з розчину сорбенту у газову фазу. Наведено результати експериментальних досліджень взаємодії газоподібного амоніаку з діоксидом сірки при наявності у газовій фазі водяної пари. Бібл. 18., рис. 5., табл. 2. *Ключові слова:* діоксид сірки, амоніак, напівсухе амонійне сіркоочищення, десульфуризація димових газів.

**Исследование поглощения диоксида серы аммиаком в газовой фазе при наличии водяного пара.** Вольчин И.А., Мезин С.В., Ясинецкий А.А. Приведена возможность использования аммиака в технологиях полусухой десульфуризации дымовых газов с получением в результате процесса сероочистки коммерческого продукта сульфата аммония, который является минеральным удобрением. Детально рассмотрена главная особенность использования аммиачных сорбентов, а именно десорбция аммиака из раствора в газовую фазу. Приведены результаты экспериментальных исследований взаимодействия газообразного аммиака с диоксидом серы при наличии в газовой фазе водяного пара. Библ. 18., рис. 5., табл. 2. *Ключевые слова:* диоксид серы, аммиак, полусухая аммиачная сероочистка, десульфуризация дымовых газов.

**Investigation of the absorption of sulfur dioxide by ammonia in the gas phase in the presence of water vapor.** Volchyn Y., Mezin S., Yasynetskyi A. The possibility is shown, of using ammonia in the semi-dry flue gas desulfurization process, with ammonium sulfate being a commercial by-product of the process, which could be further used as a mineral fertilizer. The specific issue of using ammonium sorbents, namely the ammonia desorption from the solution into the gas phase, is considered in detail. Results of experimental studies of the interaction of gaseous ammonia with sulfur dioxide in the presence of water vapor in the gas phase are presented. Bibl. 18., Fig. 5., tab. 2. *Key words:* sulfur dioxide, ammonia, ammonia semi-dry desulfurization, flue gas desulfurization.

**Постановка проблеми.** При згорянні вихідного палива в атмосферне повітря потрапляють відхідні гази, що містять забруднюючі речовини. Серед них можна виділити діоксид сірки  $SO_2$  як основний продукт високотемпературного окислення сірчистих сполук палива. Про токсичність діоксиду сірки свідчать такі факти: при концентрації діоксиду сірки у повітрі  $20 \text{ мг/м}^3$  з'являється подразнення слизових оболонок, а концентрація  $SO_2$   $400\text{-}500 \text{ мг/м}^3$  вже становить небезпеку для життя при годинному впливі [1]. Формування внаслідок викиду діоксиду сірки в атмосферу аномальних кислотних дощів та туманів призводить до умов, що завдають шкоди флорі, пам'ятникам і спорудам, та до підкислення ґрунтів і водойм [1; 2].

**Актуальність дослідження.** У світовій енергетиці впроваджено багато методів зниження викиду діоксиду сірки в атмосферу [3-7]. Серед них можна виділити технології десульфуризації димових газів (далі – ДДГ), які найбільш часто використовуються для зменшення викидів  $SO_2$ .

**Виклад основного матеріалу.** Серед застосованих технологій ДДГ можна виділити технології, які використовують напівсухі методи сіркоочищення. Така технологічна схема передбачає погли-

нання діоксиду у краплях чи плівці рідини, що введена у потік гарячих димових газів на першому етапі та подальше реагування з сорбентом [5-7]. Витрата технологічної рідини (води, суспензії чи розчину) визначається температурою димових газів на виході з реакційної зони – вона має бути на  $10\text{-}25^\circ\text{C}$  вище водяної точки роси. У результаті процесу технологічна рідина повинна повністю випаруватися і утворюється сухий продукт десульфуризації [8].

Серед сорбентів, що використовуються у процесах напівсухої ДДГ, можна виділити кальцієві (вапно  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$  і вапняк  $CaCO_3$ ); натрієві (сода кальцинована  $Na_2CO_3$  та харчова  $NaHCO_3$ ) і амонійні сорбенти (водний розчин амоніаку  $NH_3 \times H_2O$  або карбаміду  $(NH_2)_2CO \times H_2O$ ).

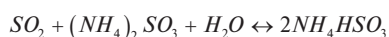
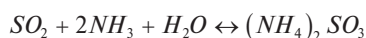
Головним недоліком напівсухих технологій, які використовують сорбенти на основі кальцію або натрію, є те, що у процесі ДДГ отримують некомерційний продукт, що переважно йде на відвали чи заповнення шахт (кар'єрів). У таблиці 1 показано галузі, в яких використовується продукт мокрих технологій ДДГ з отриманням гіпсу та напівсухої технології SDA у Європейському Союзі за 2010 рік [9].

Таблиця 1  
Використання продукту різних кальцієвих технологій ДДГ [9]

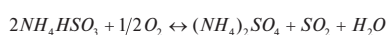
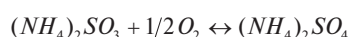
Галузь застосування	Кількість продукту технології ДДГ, що використовується у даній галузі, тис. т	
	Мокра ДДГ (гіпс)	SDA (суміш)
Вироблено (2010 р.)	10227	413
Уповільнювач твердіння цементу	612	0
Штукатурка	694	0
Гіпсові плити	5171	0
Гіпсові блоки	256	0
Самовирівнювальні суміші	1300	0
Структурна засипка	0	142
Зворотне заповнення (шахти і т.д.)	0	76
Рекультивация	1023	41
Тимчасове зберігання	765	0
Складування у відвал	447	106

Тому постало питання розробки напівсухої технології ДДГ з отриманням на виході комерційного продукту. До таких технологій можна віднести технології ДДГ, що використовують розчин амоніаку або карбаміду. [10-12] Продуктом сіркоочищення у цих технологіях буде сульфат амонію  $(NH_4)_2SO_4$ , що є мінеральним добривом.

Тому пропонується введення розчину амоніаку у потік відхідних газів, що містять діоксид сірки. Хімічні процеси взаємодії  $SO_2$  з амоніаком у краплях розчину амоніаку можна описати такими реакціями:



У присутності кисню сульфід та гідросульфід, що утворилися, піддаються окисленню у вологому середовищі, що містить кисень з утворенням сульфату амонію:



До недоліків розчину амоніаку як сорбенту можна віднести його токсичність, що ускладнює транспортування, зберігання та вико-

ристання. Альтернативою може бути використання карбаміду  $(NH_2)_2CO$ . Карбамід має меншу реакційну здатність, але у сухому виді він не виділяє амоніак і має високу розчинність [12; 13].

Для дослідження процесу поглинання діоксиду сірки розчинами амоніаку було проведено серію експериментів на установці мокрого очищення (рис. 1). Детальний опис установки та принцип її роботи описані у роботах [13; 14].

Результатом даної серії експериментів було отримання кривих поглинання діоксиду сірки розчином амоніаку без домішок та з домішками до модельного газу кисню та вуглекислого газу. Ці експерименти були проведені при двох значеннях температури у реакційній зоні – 20 та 55°C для експериментів з розчином амоніаку та 20 та 85°C для експериментів з розчином карбаміду. Детальні результати експериментів описані у роботах [13; 15]. Було виявлено, що відбувається десорбція амоніаку з розчину у газову фазу. Це видно з рис. 2, де відображено зміну концентрації діоксиду сірки на виході реактора-барботера для експериментів без домішок до модельного газу при температурі 20 та 55°C.

З цих графіків можна побачити, що при температурі 55°C поглинається менше діоксиду сірки ніж за такий же період часу при 20°C. Дана закономірність спостерігалася у всіх проведених експериментах з розчином амоніаку, тому стало питання визначити кількість втрат амоніаку при 20 та 55°C. Для цього були проведені експерименти з підключенням після реактора-барботера додаткового барботера

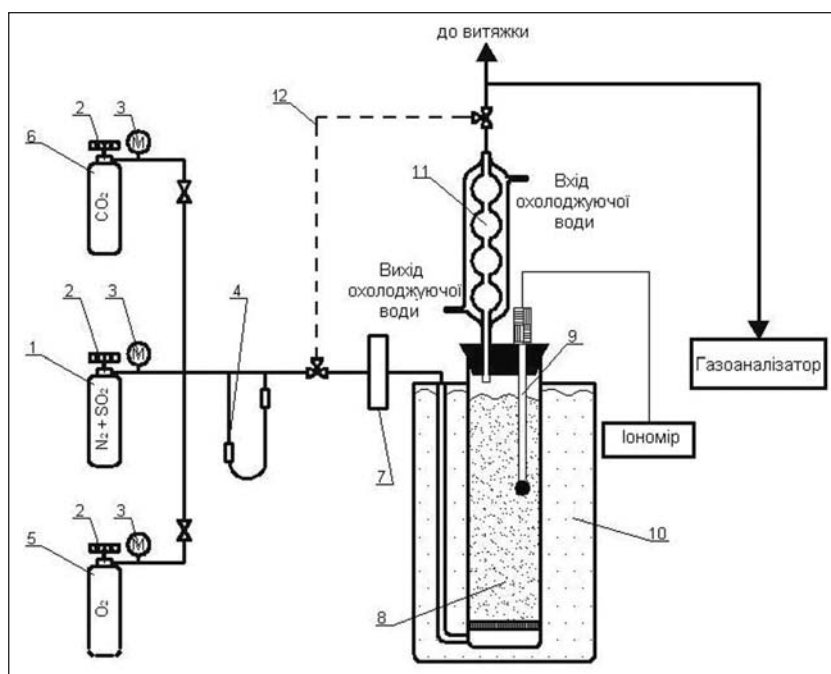


Рис. 1. Схема експериментальної установки мокрого газоочищення:

- 1 – балон із сумішшю азоту і діоксиду сірки, 2 – газовий редуктор, 3 – манометр, 4 – реометр, 5 – балон з киснем, 6 – балон з вуглекислим газом; 7 – підігрівник газу, 8 – реактор-барботер, 9 – електрод іоніміра, 10 – термостат барботера, 11 – холодильник газу; 12 – бай пас

заповненого 120 мл дистильованої води, де відбувалося поглинання амоніаку, що перейшов із розчину у газову фазу у першому реакторі-барботері. Для кількісної оцінки десорбції амоніаку проводились вимірювання у часі показника  $pNH_4^+$  у додатковому барботері, за допомогою іономіра И-160МИ та селективного електроду. Експерименти проводились до початку підвищення концентрації діоксиду сірки на виході з додаткового барботера, тобто повного закислення розчину у реакторі-барботері та дистильованої води у додатковому барботері.

Результати експериментів з підключеним після реактора-барботера додаткового барботера дистильованої води показано на рис. 3, де відображені криві концентрації іону амонію у додатковому барботері від початку експерименту до повного закислення рідкої фази у реакторі-барботері та додатковому барботері при температурі 20°C та 55°C.

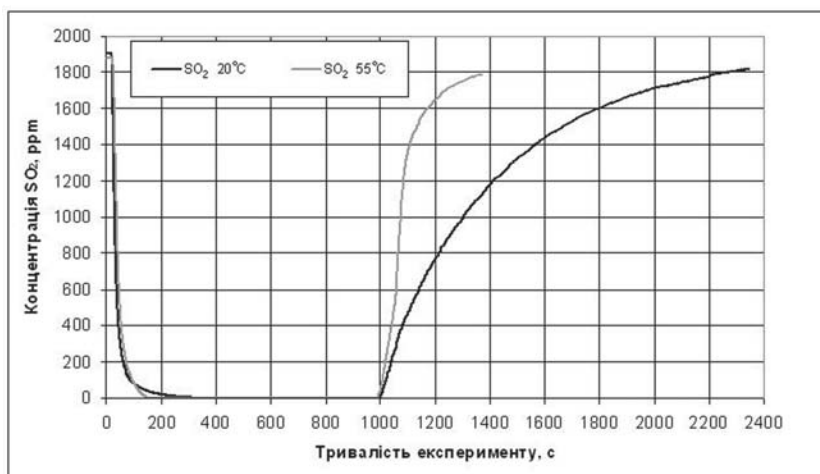
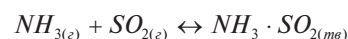


Рис. 2. Зміна у часі концентрації діоксиду сірки на виході реактора-барботера при температурі 20 та 55°C

Дані графіки можна умовно розділити на три частини: поглинання десорбованого амоніаку (тривалість 0–780 с), що супроводжується плавним зростанням концентрації іона  $NH_4^+$ ; реакція між абсорбованим амоніаком та діоксидом сірки, де реєструється різке збільшення концентрації іону  $NH_4^+$  внаслідок утворення сульфїту та гідросульфїту амонію та повне закислення розчину, що супроводжується зниженням показника концентрації іона  $NH_4^+$ . Перша частина цих графіків з 0 до 780 секунди дає можливість побачити, що при збільшенні температури у реакторі-барботері суттєво збільшується концентрація іонів амонію у додатковому барботері. На часовому проміжку 0-780 с середнє відношення концентрацій іона  $NH_4^+$  при 55°C і при 20°C становить 4,89. Розрахункове значення відношення константи розчинення Генрі для амоніаку у воді при 20°C до цієї ж константи при 55°C становить 4,44, що підтверджує отримані експериментальні дані [16].

Десорбція амоніаку з розчину у потік відхідних газів є суттєвою особливістю технологій ДДГ, що використовують розчини амонійних сорбентів. При потрапленні амоніаку у потік відхідних газів, що містять діоксид сірки, мали місце реакції між ними з утворенням адуктів [17].

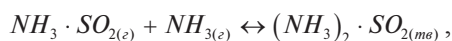
У процесі поглинання діоксиду сірки амоніаком проходять реакції кристалізації з утворенням відповідно адуктів амідо-сірчистої кислоти та амідо-сульфїту амонію [17]:



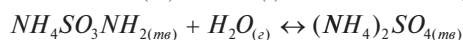
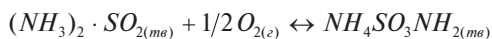
Таблиця 2

**Вхідні параметри та результати експериментального дослідження поглинання діоксиду сірки амоніаком у вологих умовах**

Параметр	Од. вим.	Режим 1			Режим 2		
		1	2	3	1	2	3
Витрата азоту ( $N_2$ )	л/хв.	2					
Витрата суміші $N_2+SO_2$	л/хв.	2,5	1,5	1	2,5	1,5	1
Концентрація $SO_2$ в балоні	ppm	1978			1978		
Витрата суміші $N_2+NH_3$	л/хв.	1			1		
Концентрація $NH_3$ в балоні	ppm	4419			4419		
Вхідна концентрація $SO_2$	ppm	899	659	494	899	659	494
Вхідна концентрація $NH_3$	ppm	803	982	1104	803	982	1104
Відношення $NH_3/SO_2$	моль/моль	0,89	1,49	2,23	0,89	1,49	2,23
Температура у реакційній зоні	°C	120...130					
Вхідна концентрація $H_2O$	ppm	165	202	227	863	1054	1186
Відношення $H_2O/NH_3$	моль/моль	0,21			1,08		
Середнє значення концентрації $SO_2$ після реактора	ppm	831	607	442	347	113	32
Ефективність зв'язування $SO_2$	%	7,5	7,9	10,6	61,4	82,8	93,4



які в присутності кисню та водяної пари утворюють сульфат амонію [17, 18]:



Залежність кількості молей твердого сульфату амонію від концентрації водяної пари ( $H_2O$ ) свідчить про те, що водяна пара має каталітичний ефект на утворення адуктів амідо-сірчистої кислоти та амідо-сульфіту амонію [18].

У зв'язку з отриманням на виході значної концентрації газоподібного амоніаку поставала задача дослідити взаємодію діоксиду сірки та газоподібного амоніаку у газовій фазі у присутності водяної пари. Для цього було проведено серії експериментальних досліджень, під час яких досліджувався процес поглинання діоксиду сірки у газовому середовищі, що містить амоніаку та водяну пару.

Для реалізації даного дослідження була створена експериментальна установка, схема якої відображена на рис 4. Основою установки є реактор 9, що являє собою скляний стакан з обмоткою ніхромовим дротом 10 для його підігріву та теплоізоляцією.

Моделльні газу (азот з діоксидом сірки  $N_2+SO_2$  та азот з амоніаком  $N_2+NH_3$ , а також технічний азот  $N_2$ ) з балонів 1 через редуктори 2 та крани 3 подаються на реометри 4, де вимірюється витрата кожного газу. Після визначення витрат газу подаються до підігрівника газу 5, в якому підігріваються розділені потоки газів. Далі модельні газу  $N_2+SO_2$  та  $N_2+NH_3$  направляються до реактора. Азот проходить через камеру зволоження 6, де до нього додається водяна пара. Камера зволоження оснащена нагрівником 7, що регулюється джерелом живлення постійного струму (ДЖПС) для інтенсифікації процесу та зменшення падіння температури газу. Вологість потоку азоту контролюється вологоміром 8. У реакторі проходить процес поглинання діоксиду сірки амоніаком у вологих умовах. Температура у реакторі контролюється термопарою 11 та регулюється зміною напруги на лабораторному автотрансформаторі (ЛАТР) за показанням вольтметра 12.

Експерименти були проведені у двох режимах:

**Режим 1** – вміст водяної пари у газовій суміші визначається вологою, що міститься у балоні з технічним азотом;

**Режим 2** – вміст водяної пари у газовій суміші витратою води, що подається у камеру зволоження.

Дані режими дали можливість визначити вплив водяної пари на процес поглинання діоксиду сірки газоподібним амоніаком. У кожному режимі були проведені 3 досліди, що відрізняються мольним відношенням  $NH_3/SO_2$ , а саме 0,89, 1,49 і 2,23. Вхідні параметри проведених експериментів та їх результати відображені у таблиці 2.

За результатами експериментів були побудовані залежності ефективності зв'язування діоксиду сірки від мольного відношення  $NH_3/SO_2$  (рис. 5). Дана

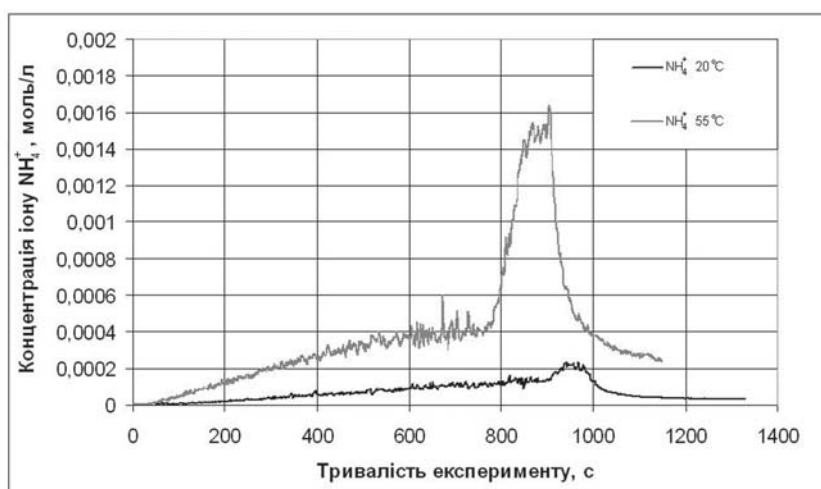


Рис. 3. Зміна концентрації іону амонію  $NH_4^+$  у додатковому барботері

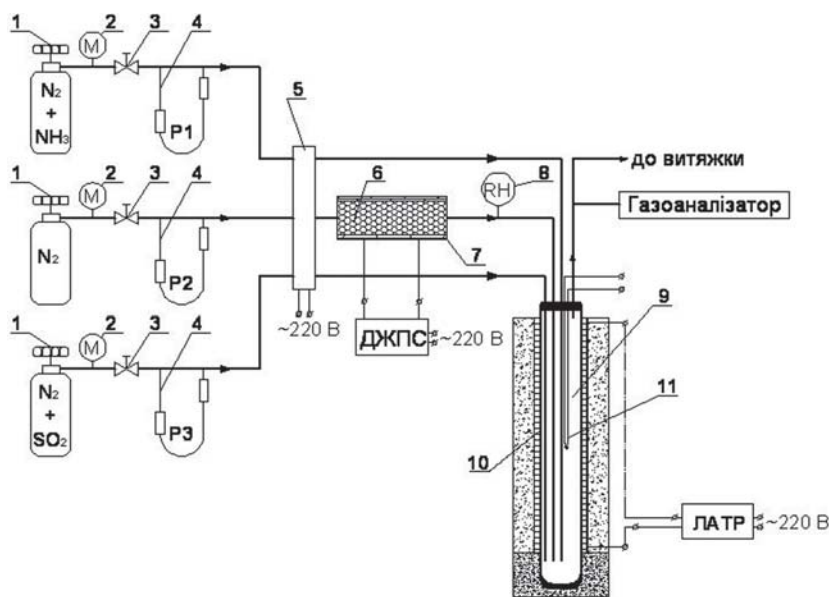


Рис. 4. Схема експериментальної установки очищення в газовому середовищі  
1 – балони з азотом та сумішами; 2 – редуктори; 3 – клапани регулювання;  
4 – реометри; 5 – підігрівник газу; 6 – випарник; 7 – нагрівник випарника;  
8 – вологомір; 9 – реактор; 10 – нагрівник реактора; 11 – термопара



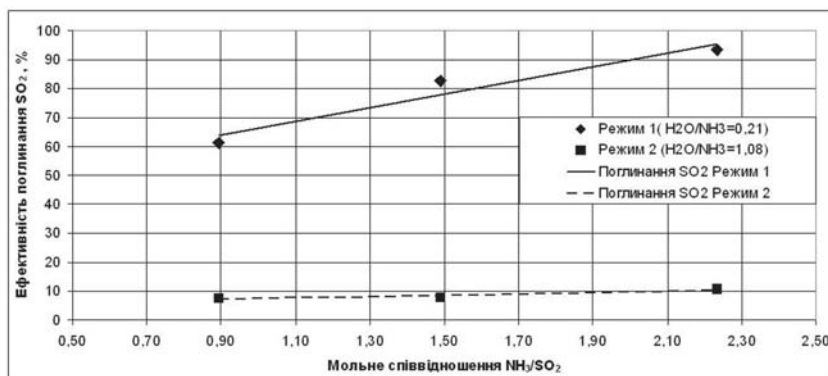


Рис. 5. Залежність ефективності зв'язування діоксиду сірки від мольного відношення  $NH_3/SO_2$

залежність дала можливість побачити, що зміна вмісту водяної пари (збільшення відношення  $H_2O/NH_3$  з 0,21 до 1,08) суттєво впливає на процес зв'язування діоксиду сірки газоподібним амоніаком. Також було виявлено, що збільшення мольного відношення при присутності малої кількості водяної пари майже не впливає на ефективність поглинання діоксиду сірки, що підкреслює визначальну роль наявності водяної пари у газовій суміші для процесу погли-

нання діоксиду сірки газоподібним амоніаком.

**Висновки:**

1. Розчин амоніаку є ефективним реагентом для поглинання діоксиду сірки у процесах напівсухої десульфуризації димових газів з отриманням на виході порошку сульфату амонію, що є мінеральним добривом.
2. Використання розчину амоніаку у процесах напівсухого очищення характеризується десорбцією частини амоніаку з розчину у газову фазу;
3. Газоподібний амоніак у присутності водяної пари у потоці димових газів ефективно реагує з діоксидом сірки. Експериментальні дослідження взаємодії амоніаку з діоксидом сірки у діапазоні температур 120...130°C показали, що при підвищенні мольного відношення  $H_2O/NH_3$  з 0,21 до 1,08, ступінь газофазного поглинання сірчистого ангідриду зростає з 7,9 до 82,8%, при мольному відношенні  $NH_3/SO_2 = 1,49$ .

### Література

1. Покровский В.А. Гигиена. Москва, 1979. 496 с.
2. Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда. Москва, 1991. 141 с.
3. Zevenhoven R., Kilpinen P. Control of pollutants in flue gases and fuel gases, Espoo/Turku: Helsinki University of Technology, Nordic Energy Research Programme, Solid Fuel Committee, 2004.
4. Integrated pollution prevention and control (IPPC), Reference document on best available techniques for large combustion plants, Institute for Prospective Technological Studies (Seville), 2006.
5. Srivastava R.K., Jozewicz W. Flue gas desulfurization: the state of the art, Journal of the Air & Waste Management Association, 2001. December 1.
6. Абрамов А.И., Елизаров Д.П., Ремезов А.Н. и др. Повышение экологической безопасности ТЭС. Москва, 2001. 378 с.
7. Вольчин И.А., Дунаевська Н.І., Гапонич Л.С., Топал О.І., Чернявський М.В., Засядько Я.І. Перспективи впровадження чистих вугільних технологій в енергетику України. Київ, 2012. 308 с.
8. Вольчин И.А., Ясинецкий А.А. Технологии сухой и полусухой сероочистки дымовых газов угольных ТЭС. Энергетика та електрифікація. 2012. № 5. С. 46–51.
9. Production and utilization of CCPs in 2010 in Europe. URL: <http://www.ecoba.org/ecobaccpprod.html>. (дата звернення 01.02.2018)
10. Майстренко О.Ю., Корчевой Ю.П., Топал О.І., Чернявський М.В., Вольчин И.А., Дунаевська Н.І., Дудник О.М. Сучасні розробки інституту вугільних енерготехнологій Національної академії наук України. Київ, 2014. 224 с.
11. Вольчин И.А. Применение аммиака в технологии полусухой десульфуризации. Инновации и инвестиции. 2014, № 6. С. 119–123.
12. Вольчин И.А. Про використання карбаміду в схемах напівсухого сіркоочищення. Энергетика та електрифікація. 2011. № 9. С. 3–12.
13. Вольчин И.А., Мезин С.В., Руденко Л.Н., Ясинецкий А.А. Исследование поглощения диоксида серы в растворе карбамида. Энергетик. 2015. № 6. С. 22–24
14. Volchyn I., Karatsuba A., Rudenko L. Features of use of limestone and lime in wet desulphurisation technology. Research Journal of Engineering Sciences. 2014. Vol. 3. Iss. 8. P. 1–6.
15. Вольчин И.А., Мезин С.В., Ясинецкий А.А. Экспериментальные исследования связывания диоксида серы раствором аммиака. Збірка наукових праць 12-ї Міжнародної науково-практичної конференції «Вугільна теплоенергетика: шляхи реконструкції та розвитку». 2016. С. 126–128.
16. Rolf Sander. Compilation of Henry's Law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry: URL: <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>. (дата звернення 01.02.2017)
17. Vance J.L., Vance J.L., Peters L.K. Aerosol formation resulting from the reaction of ammonia and sulfur dioxide The Journal of Industrial & Engineering Chemistry. 1976. Vol. 15. Iss. 3. P. 202–214.
18. Hartley E.M., Matteson M.J. Sulfur dioxide reactions with ammonia in humid air. The Journal of Industrial & Engineering Chemistry. 1975. Vol. 14. Iss. 1. P. 67–78.