

**Автори:** В.В. Шаповалов, О.В. Куликовська

**Описание:** Наведено дані по викидах таких кислих газів як діоксид вуглецю та сірки. Проведено порівняльний аналіз способів очищення викидів від газоподібних домішок. Запропоновано спосіб очищення газів за допомогою модифікованого оксиду кальцію.

**Источник:** Матеріали V всеукраїнської науково-практичної конференції 9 грудня 2009 року «Сучасні тенденції наукової парадигми географічної освіти України». – Донецьк, ДІСО, 2009. – 256 с.16-18 мая 2011.

### СЕКЦІЯ III

#### СУЧАСНІ ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ТА ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

УДК 66.074.3

**В.В. Шаповалов,**

доктор хімічних наук, професор,

**О.В. Куликовська,** аспірант,

Донецький національний технічний університет

#### ОКСИД КАЛЬЦІЮ В ЯКОСТІ ПОГЛИНАЧА ДІОКСИДА ВУГЛЕЦЮ

*Наведено дані по викидах таких кислих газів як діоксид вуглецю та сірки. Проведено порівняльний аналіз способів очищення викидів від газоподібних домішок. Запропоновано спосіб очищення газів за допомогою модифікованого оксиду кальцію.*

***Ключові слова:** кислі гази, очищення викидів, поглинач, адсорбція, модифікатор, оксид кальцію, нітрат літію.*

Джерелами прямого впливу на атмосферу антропогенних домішок є теплоенергетика, промисловість, нафтогазопереробка, транспорт та ін. До

найпоширеніших викидів промисловості відносяться діоксид сірки та діоксид вуглецю (кислі гази).

Щорічно в результаті спалювання палива в атмосферу надходить (з урахуванням очищення) більше 20 млрд т діоксида вуглецю та більше 700 млн т інших паро- і газоподібних сполук. Незважаючи на те, що забруднення атмосфери, наприклад вуглекислим газом, становить 0,032% діоксидом сірки – 0,000003% ГДК (при надходженні 150 млн т у рік), у промислово розвинених районах ці показники можуть бути значно вище. Так у Рурськом і Донецьком басейнах концентрація діоксида сірки перевищує середнє значення приблизно в 1400 разів.

Сполуки сірки надходять у повітря в основному при спалюванні багатих сіркою видів пального, таких як вугілля та мазут. Наприклад, середній вміст сірки у вугіллях, що використовуються при одержанні електроенергії, становить 2,5%, тому при згорянні в топках електростанцій 1 млн. т вугілля виділяється до 25 тис. т сірки, головним чином у вигляді сірчистого газу.

Способи очищення викидів від газо- і пароподібних домішок ділять на три основні групи: абсорбційний метод (поглинання газоподібних домішок рідким поглиначем); адсорбційний метод (поглинання домішок твердими тілами з ультрамікропористою структурою); каталітичний метод (поглинання домішок шляхом каталітичного перетворення).

Абсорбція буває фізична, що базується на розчиненні газу в рідині, і хемосорбція, при якій відбувається хімічна реакція між газом і розчином. У промисловості застосовують різні абсорбенти: для поглинання діоксида вуглецю – водяні розчини гідроксидів натрію, калію, кальцію, амонію, карбонатів натрію, калію, етаноламіни  $RNH_2$ ,  $R_2NH_4$ ; для поглинання діоксида сірки – вода, водяні розчини гідроксидів амонію, кальцію, натрію, калію, сульфату натрію, карбонатів натрію та калію, сульфату амонію, сульфату цинку, суспензії оксидів кальцію, магнію та цинку, карбонату кальцію, золи.

Розрізняють також фізичну адсорбцію та адсорбцію, ускладнену хімічною реакцією. В адсорбційних процесах використовуються різні сорбенти. Спектр

застосовуваних сорбентів дуже широкий: від вуглецьвмістких (дрібнодисперсне буре вугілля, пертококс, активований вугілля) і таких типових, як гідроксид кальцію або гідрокарбонат натрію, до таких екзотичних сорбентів, як глинозем або цеоліти.

Поряд з підбором сорбентів, більшу роль грає вибір правильного способу газоочистки для того, щоб запропонувати економічно більше вигідне та надійне рішення. Абсорбційні методи мають ряд недоліків: корозійну активність багатьох рідких середовищ; громіздкість устаткування; попереднє охолодження газів, що відходять, більше енергетичних витрат; утворення твердих осадків, що ускладнює роботу устаткування. Тому більше доцільними є методи очищення, засновані на взаємодії між газом і твердою фазою.

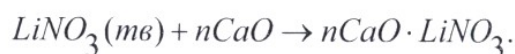
Поширеним поглиначем для кислих газів являється оксид кальцію, бо він має ряд переваг, головними з яких є широке розповсюдження та дешевизна реагенту. Але основним недоліком такого сорбенту є низька швидкість поглинання газоподібних викидів, через це потрібна значна його кількість. Такий поглинач займає великі виробничі об'єми та потребує габаритного обладнання, що не є привабливим для технології процесу в цілому.

Дана робота присвячена розробці таких систем на основі оксиду кальцію, які б не мали зазначених недоліків. Використання в якості поглинача модифікованого оксиду кальцію становить інтерес по наступних причинах:

- висока реакційна здатність стосовно діоксиду сірки та вуглецю;
- високий ступінь очищення газів, що відходять;
- застосування в широкому температурному інтервалі;
- конденсовані продукти взаємодії;
- великий температурний ефект реакції.

Вивчення цих систем має не тільки теоретичне, а й практичне значення. Активаторами є катіони першої групи періодичної системи Менделєєва. Більш докладно вивчається механізм взаємодії на прикладі системи  $\text{CaO-LiNO}_3\text{-CO}_2$ . При дослідженні оксидно-сольової системи  $\text{CaO-LiNO}_3$ , за допомогою диференційно-термічного аналізу був виявлений ендотермічний ефект, що

починається до температури плавлення чистого нітрату літію. Оксид кальцію є тугоплавкою кристалічною речовиною з температурою плавлення 2627 °С. У свою чергу сіль нітрату літію має температуру плавлення 253 °С. Висловлено припущення про можливу взаємодію двох твердих фаз і змодельована відповідна модель:



(2)

Внаслідок неізотермічності процесів аналіз відповідної системи кінетичних рівнянь проведений за участю рівняння теплового балансу ДТА. Розрахунок результатів виконано відповідно до методики. Теоретична модель практично збігається з експериментально отриманими кривими ДТА (рис. 1). Це може бути підтвердженням твердо фазного характеру процесу.

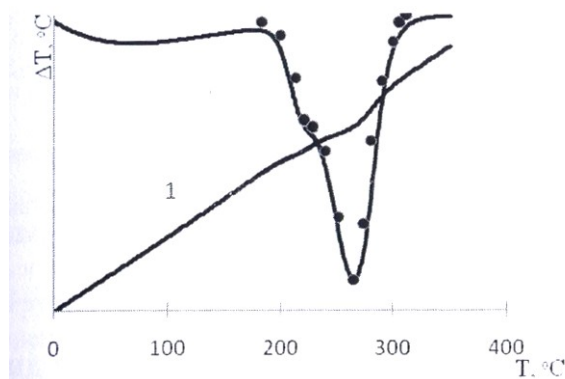
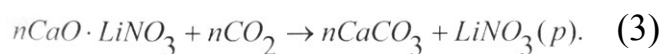


Рис. 1 – Розрахункова ДТА-крива для системи CaO : LiNO<sub>3</sub> = 0,1:1. 1 – температура; точки – експеримент

Інтенсивна взаємодія чистого оксиду кальцію з оксидом вуглецю відбувається після 370 °С. У присутності солі нітрату літію CaO з CO<sub>2</sub> починає взаємодіяти при більшій низькій температурі – приблизно 190 °С. Цей процес відбувається з великою швидкістю та виділенням величезної кількості теплоти. Цікавий той факт, що при подачі газу CO<sub>2</sub> у систему після 190 °С поглинання

відбувається практично миттєво. Це позитивна властивість для поглинача, тобто він може працювати без перешкод в цій області температур.

Для опису процесу було припущено наступне перетворення:



Розрахунок виконувався відповідно до методики і дав збіг з експериментальними даними. Подібні результати є в інших системах цієї групи. Механізм реакції в описаних вище системах подібний до механізму взаємодії, що само поширюється. Це пов'язане з тим, що катіони першої групи, маючи малі іонні радіуси, здатні викривляти та впроваджуватися в кристалічні решітки сполук. Таким чином, можна значно змінити реакційну здатність навіть тугоплавких речовин. Такий поглинач, безсумнівно, становить інтерес для очищення газоподібних викидів у промислових масштабах.