



ДИОКСИД СЕРЫ

Основные свойства

- Диоксид серы, SO_2 , (Оксид серы (IV), сернистый газ, сернистый ангидрид),
Бесцветный газ с характерным резким запахом (запах загорающейся спички). Под давлением сжижается при комнатной температуре. Растворяется в воде с образованием нестойкой сернистой кислоты; растворимость 11,5 г/100 г воды при 20 °С, снижается с ростом температуры.

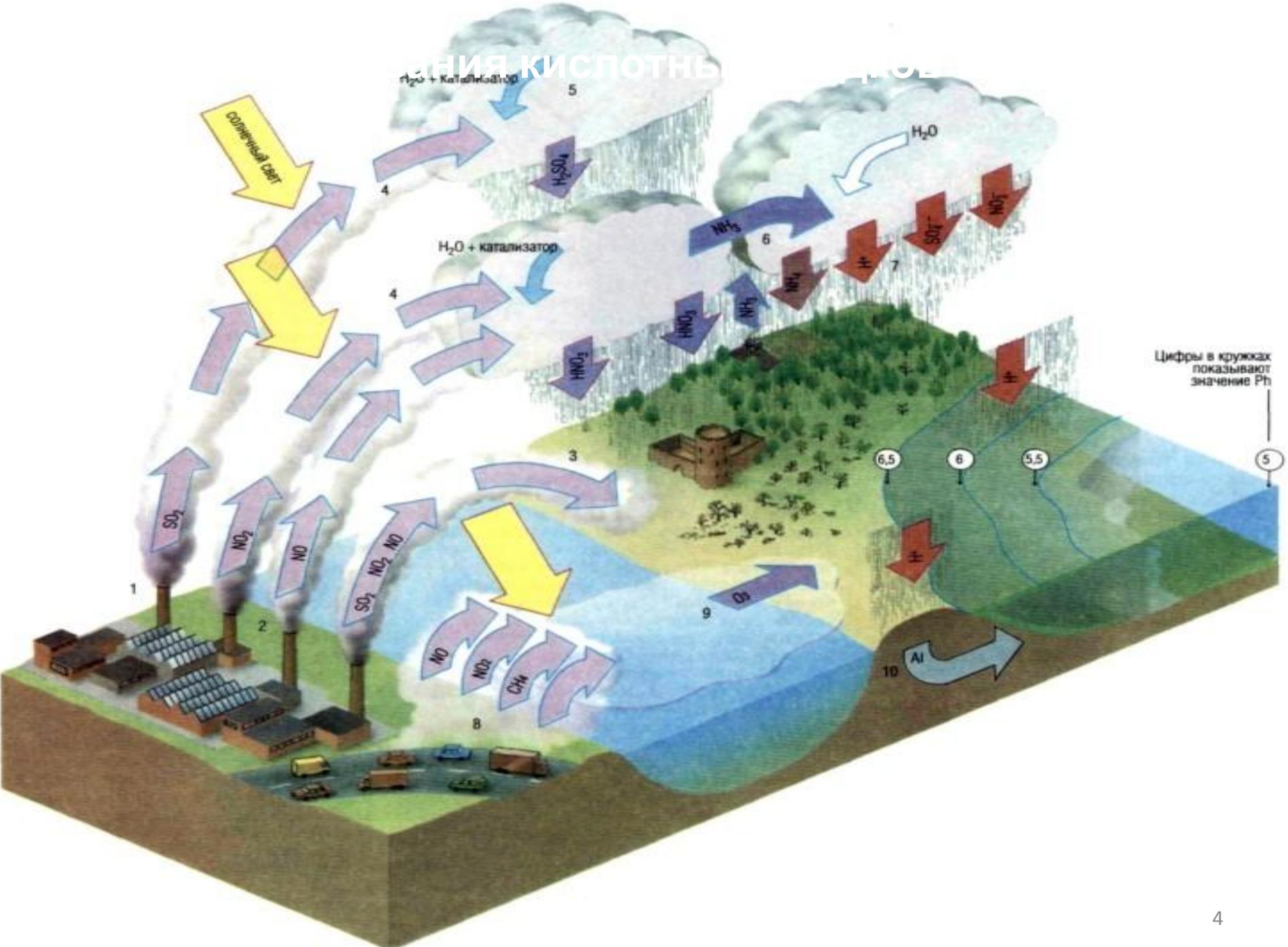


Воздействие на окружающую среду

- ❑ Участвует в образовании кислотных осадков, что в свою очередь приводит к повышению кислотности почв и водоемов.
- ❑ Негативно влияет на растительный покров



ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ КИСЛОТЫ



- Продолжительность жизни» самого сернистого газа в атмосфере сравнительно невелика (от двух-трех недель, если воздух сравнительно сухой и чистый, до нескольких часов, если воздух влажен и в нем присутствует аммиак или некоторые другие примеси). Он, растворяясь в каплях атмосферной влаги, в результате каталитических, фотохимических и других реакций окисляется и образует раствор серной кислоты. Агрессивность выбросов еще более возрастает. В конечном счете переносимые воздушными массами сернистые соединения переходят в форму сульфатов. Их перенос в основном происходит на высоте от 750 до 1500 м, где средние скорости близки к 10 м/с, и дальность переноса сернистого газа простирается до 300—400 км. На этом же удалении от источника выбросов в струе переноса отмечается максимум концентрации раствора серной кислоты. Ее обнаруживают и на расстоянии до 1000—1500 км, где в основном завершается ее переход в форму сульфатов.

Токсическое действие

- Люди по-разному реагируют на двуокись серы. Некоторые безболезненно переносят до 4 г сульфита в день (т.е. примерно 50 мг на 1 кг массы тела), а другие уже после приема очень малых количеств жалуются на головные боли, тошноту, понос или ощущение тяжести в желудке. Связанная сернистая кислота действует на организм, в принципе, так же, как и свободная. Различие заключается лишь в силе и скорости реакции, что объясняется разной кинетикой.
- Симптомы при отравлении сернистым газом — насморк, кашель, охриплость, першение в горле. При вдыхании сернистого газа более высокой концентрации —удушье, расстройство речи, затруднение глотания, рвота, возможен острый отёк лёгких.

Токсическое действие

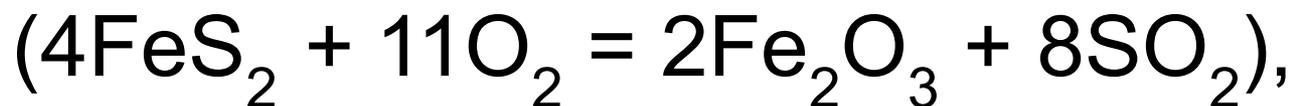
Вывод:

Токсическое действие двуокиси серы на человека весьма многообразно. В первую очередь оно связано с раздражением верхних дыхательных путей, что при длительном воздействии даже малых концентраций приводит к возникновению бронхитов и других заболеваний органов дыхания, к снижению иммунобиологической реактивности организма. Неблагоприятное действие сернистого ангидрида может усиливаться при воздействии многих других вредных веществ, например окиси углерода и окислов азота. ПДК м.р. 0,5 мг/м³, ПДК р.з. 10,0 мг/м³

Диоксид серы в атмосфере

Попадает в атмосферу при сжигании серосодержащих видов топлива (в первую очередь угля и тяжелых фракций нефти), природного газа, а также при выплавке цветных металлов и производстве серной кислоты.

- SO_2 получают сжиганием серы, а также как побочный продукт обжига медных и цинковых сульфидных руд. Основной промышленный способ получения SO_2 - из *железного колчедана* FeS_2 . Горячий обжиговой газ, полученный при сжигании FeS_2



после отделения пыли обрабатывают слабой холодной H_2SO_4 ; при этом примеси (As_2O_3 , SeO_2 и др.) образуют туман, их отделяют в электрофильтрах; затем SO_2 сушат.

Пиromеталлургические предприятия цветной и чёрной металлургии, а также ТЭС ежегодно выбрасывают в атмосферу десятки миллионов тонн серного ангидрида. Наибольших концентраций сернистый газ достигает в северном полушарии, особенно над территорией США, зарубежной Европы, европейской части России, Украины. В южном полушарии оно ниже.



Основные методы очистки газов от диоксида серы:

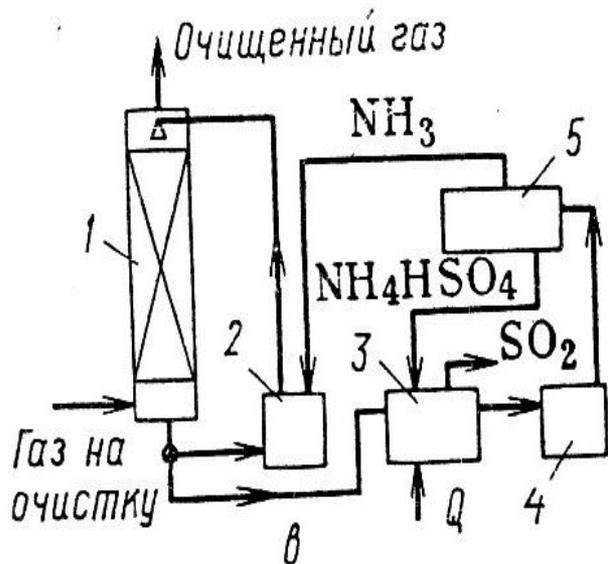
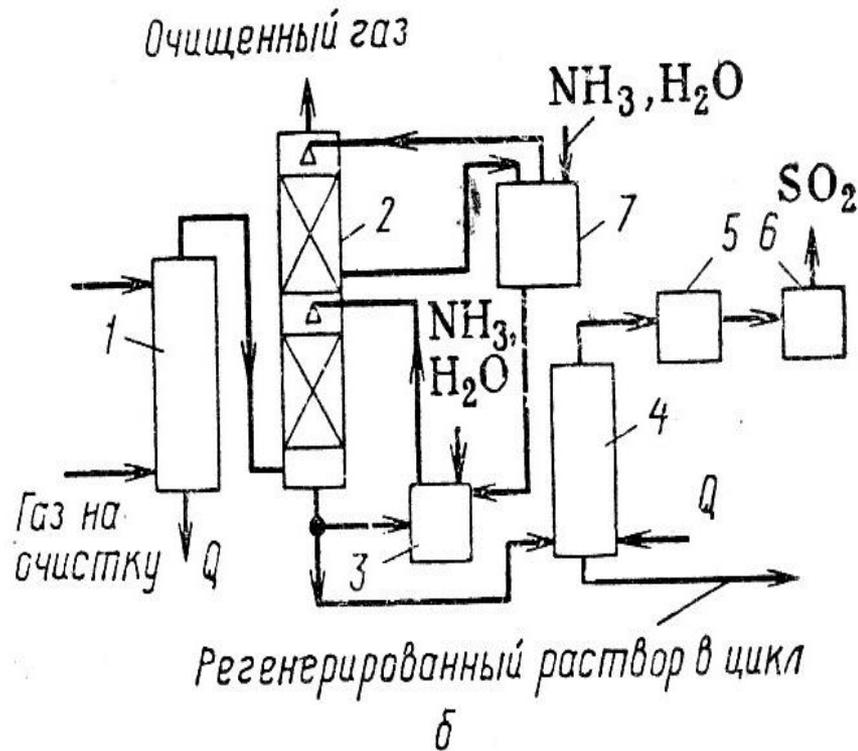
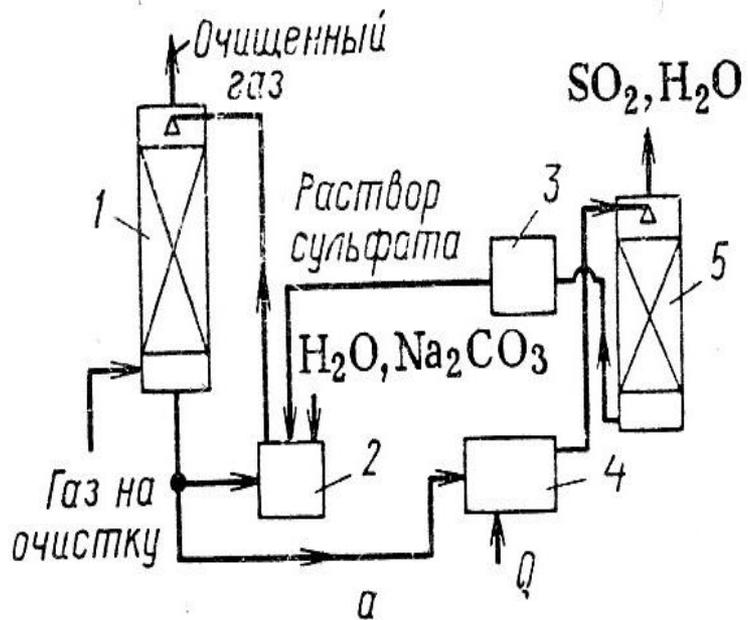
- Аммиачный
- Аммиачно-сернокислотный
- Аммиачно-циклический
- Известковый
- Магнезитовый
- Марганцевый
- Сорбционный

Аммиачный метод

Процесс очистки газов от SO₂ аммиачным методом заключается в промывке газа аммиачной водой. При этом протекает реакция



В газовую смесь впрыскивают *аммиак*, который, взаимодействуя с кислыми веществами, образует соединения *аммония*. Собранная на электрофилтре твердая фаза направляется на регенерацию *аммиака*, благодаря чему расход *аммиака* в процессе невелик.



- А) Сорбционный метод**
Б) Аммиачно-циклический метод
В) Аммиачно-сернокислотный метод

Вывод:

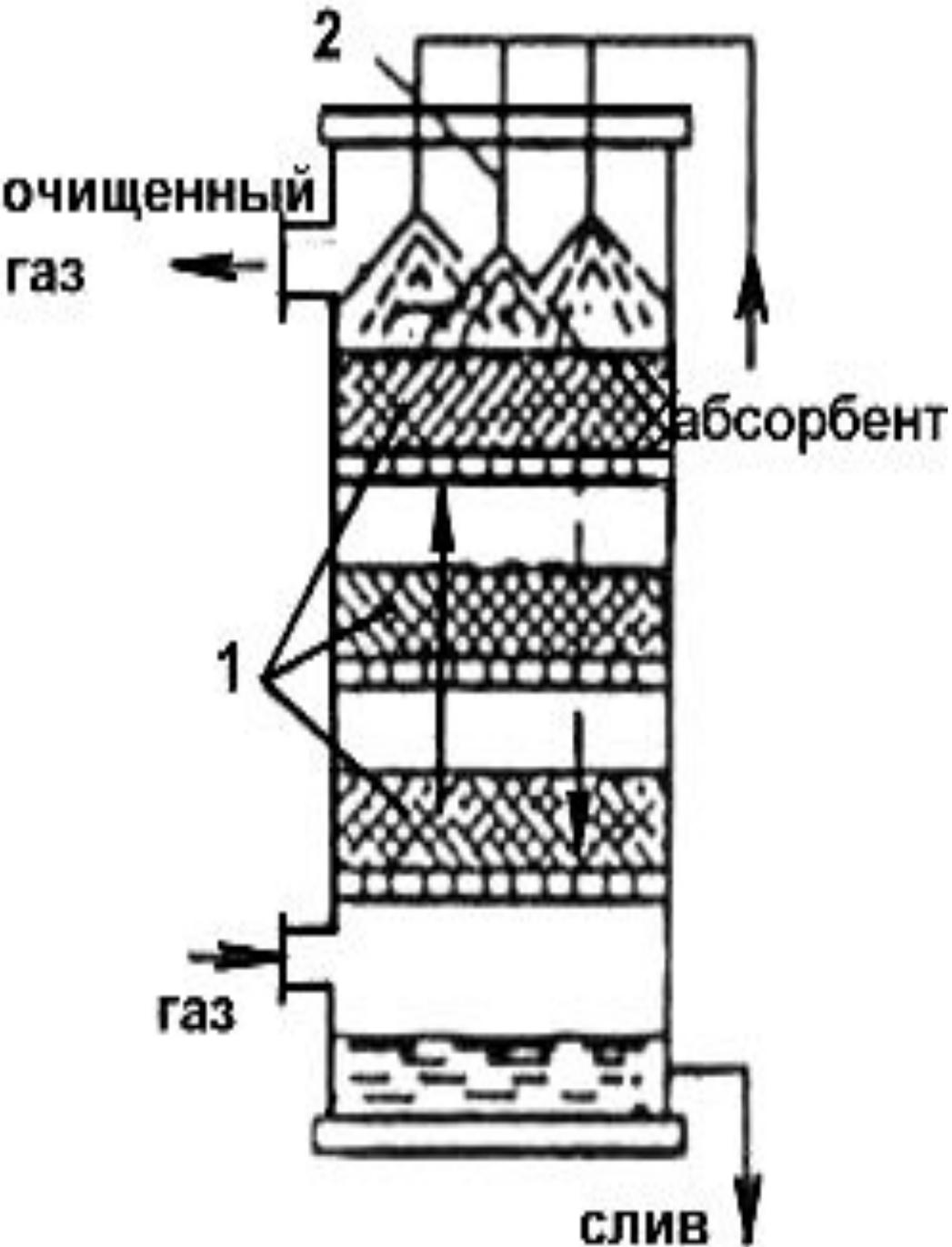
Преимущества: Так как при взаимодействии **сернистого газа** с **аммиачной водой** получаются **аммиачные соли**, используемые как удобрение в сельском хозяйстве, аммиачный метод очистки газов от SO_2 перспективен. Позволяет одновременно с очисткой газов от SO_2 получать сульфит и бисульфит аммония, которые используются, как товарные продукты либо разлагаются кислотой с образованием высококонцентрированной SO_2 и соответствующей соли.

Недостатки: Аммиачные методы относительно экономичны и эффективны, но недостаток их - безвозвратные потери дефицитного продукта - аммиака.

Абсорбционный метод

Очистка газовых выбросов проходит путем разделения газовой смеси на составные части за счет поглощения одной или нескольких вредных примесей (абсорбатов), содержащихся в этой смеси, **жидким** поглотителем (абсорбентом) с образованием раствора.

Контакт очищаемых газов с абсорбентом осуществляется пропуском газа через насадочную колонну, либо распылением поглощающей жидкости, либо барботажем через ее слой.



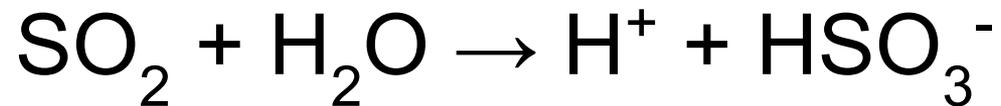
Основные абсорбенты:

Вода, водные растворы: Na_2SO_3 (18-25%-ные), NH_4OH (5-15%-ные), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 (15-20%-ные), NaOH (15-25%-ные), KOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (20-25%-ные), ZnSO_3 , K_2CO_3 ; суспензии CaO , MgO , CaCO_3 , ZnO , золы; ксилидин-вода в соотношении 1 : 1, диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$

- **Преимущества:** Достоинство метода абсорбции заключается в непрерывности ведения технологического процесса и экономичности очистки больших количеств газовых выбросов.
- **Недостатки:** Недостаток — громоздкость оборудования и необходимость создания систем жидкостного орошения. В процессе очистки газы подвергаются охлаждению, что снижает эффективность их рассеяния при отводе в атмосферу. В процессе работы абсорбционных аппаратов образуется большое количество отходов, состоящих из смеси пыли, поглощающей жидкости и вредных примесей, которые подлежат транспортировке и утилизации, что усложняет и удорожает процесс очистки.

Абсорбция водой

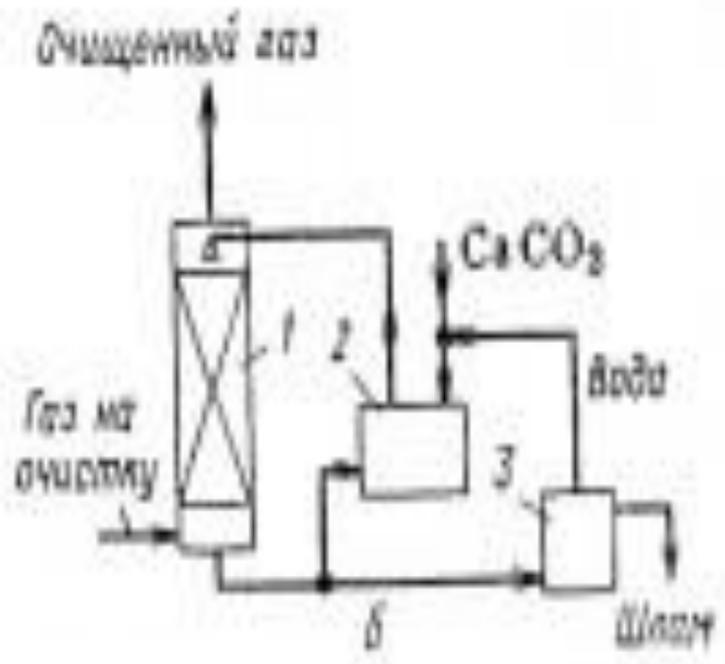
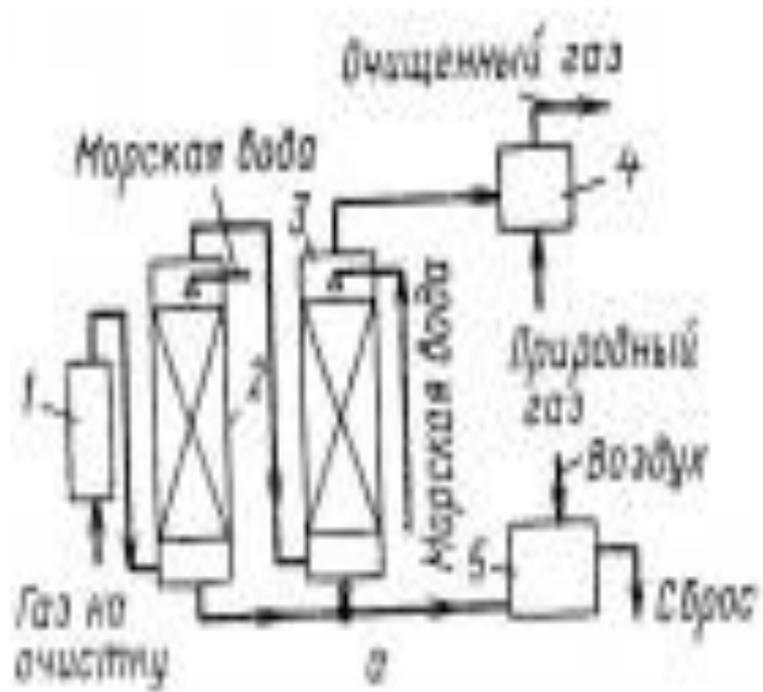
Абсорбция водой диоксида серы сопровождается реакцией



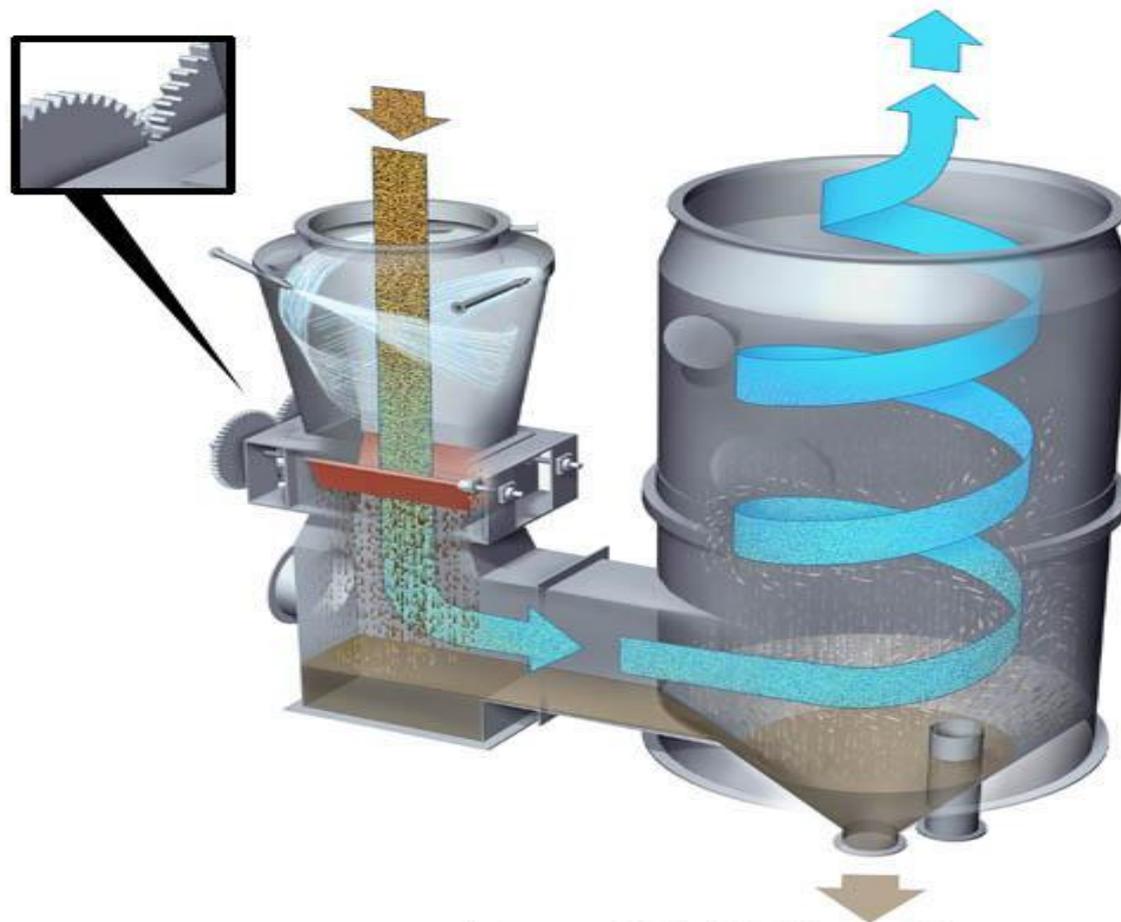
Растворимость SO_2 в воде мала. В связи с низкой растворимостью диоксида серы в воде для очистки требуется большой ее расход и абсорберы с большими объемами. Удаление SO_2 из раствора ведут при нагревании его до $100\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, проведение процесса связано с большими энергозатратами.

- В Норвегии разработан процесс «*Flakt-Hydro*», в котором в качестве поглотителя SO_2 используют морскую воду, которая имеет слабощелочную реакцию. За счет этого растворимость в ней SO_2 возрастает.

- Схемы установки абсорбции диоксида серы:
 - а – морской водой:** 1 – электрофильтр; 2, 3 – абсорберы; 4 – подогреватель; 5 – реактор;
 - б – суспензией известняка:** 1 – абсорбер; 2 – сборник; 3 – вакуум-фильтр



Газы сначала очищают от золы в электрофильтрах или мультициклонах, а затем охлаждают в скруббере Вентури водой. Абсорбцию SO_2 проводят в полном скруббере, после которого газы нагревают теплом горячих топочных газов, частично отобранных после экономайзера. Сточные воды после скруббера и абсорбера обрабатывают воздухом для окисления сульфитных соединений в сульфатные и SO_4



Адсорбционный метод

При адсорбционных методах газы поглощаются твердыми пористыми веществами. Поглощаемые молекулы газа удерживаются на поверхности твердых тел за счет физической адсорбции (силы Ван-дер-Ваальса) либо химическими силами.

Адсорбция рекомендуется для очистки газов с невысокой концентрацией вредных компонентов. Адсорбированные вещества удаляются из адсорбентов десорбцией инертным газом или паром. В некоторых случаях проводят термическую регенерацию.

Адсорбционную очистку газов проводят в аппаратах адсорберах периодического и непрерывного действия.

Основные адсорбенты:

При адсорбции газов, содержащих SO₂, применяют

- *активированные угли,*
- *полукоксы,*
- *активированный силикагель,*
- *карбонат кальция,*
- *активированный MnO₂.*

Вывод:

- **Преимущества:** Достоинствами этого процесса являются высокая степень очистки, газы не охлаждаются, и отсутствуют жидкости.
- **Недостатки:** Основной недостаток адсорбционного метода заключается в большой энергоемкости стадий десорбции и последующего разделения, что значительно осложняет его применение для многокомпонентных смесей.

Хемосорбция

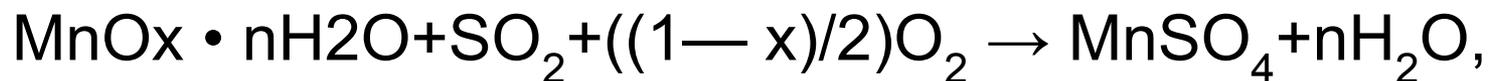
- Метод хемосорбции основан на поглощении газов и паров твёрдыми или жидкими поглотителями с образованием малолетучих или малорастворимых химических соединений.
- Большинство реакций хемосорбции являются экзотермическими и обратимыми.

Основными хемосорбентами являются:

- Оксиды металлов (Al, Bi, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Ni, Sn, Th, Ti, V, U, Zr).
- Ионообменные смолы
- Кислотостойкие цеолиты (как природные так и искусственные)

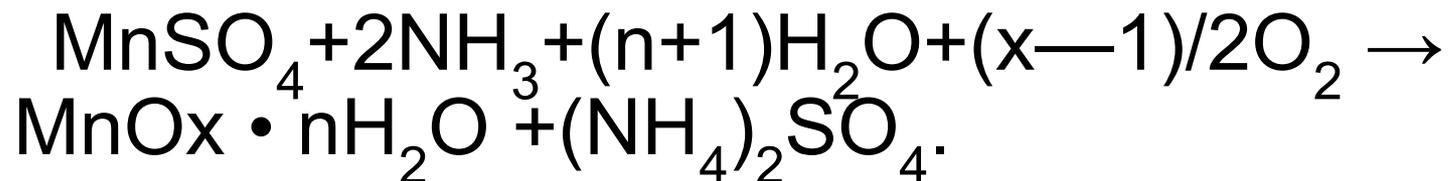
Оксидно-марганцевая очистка

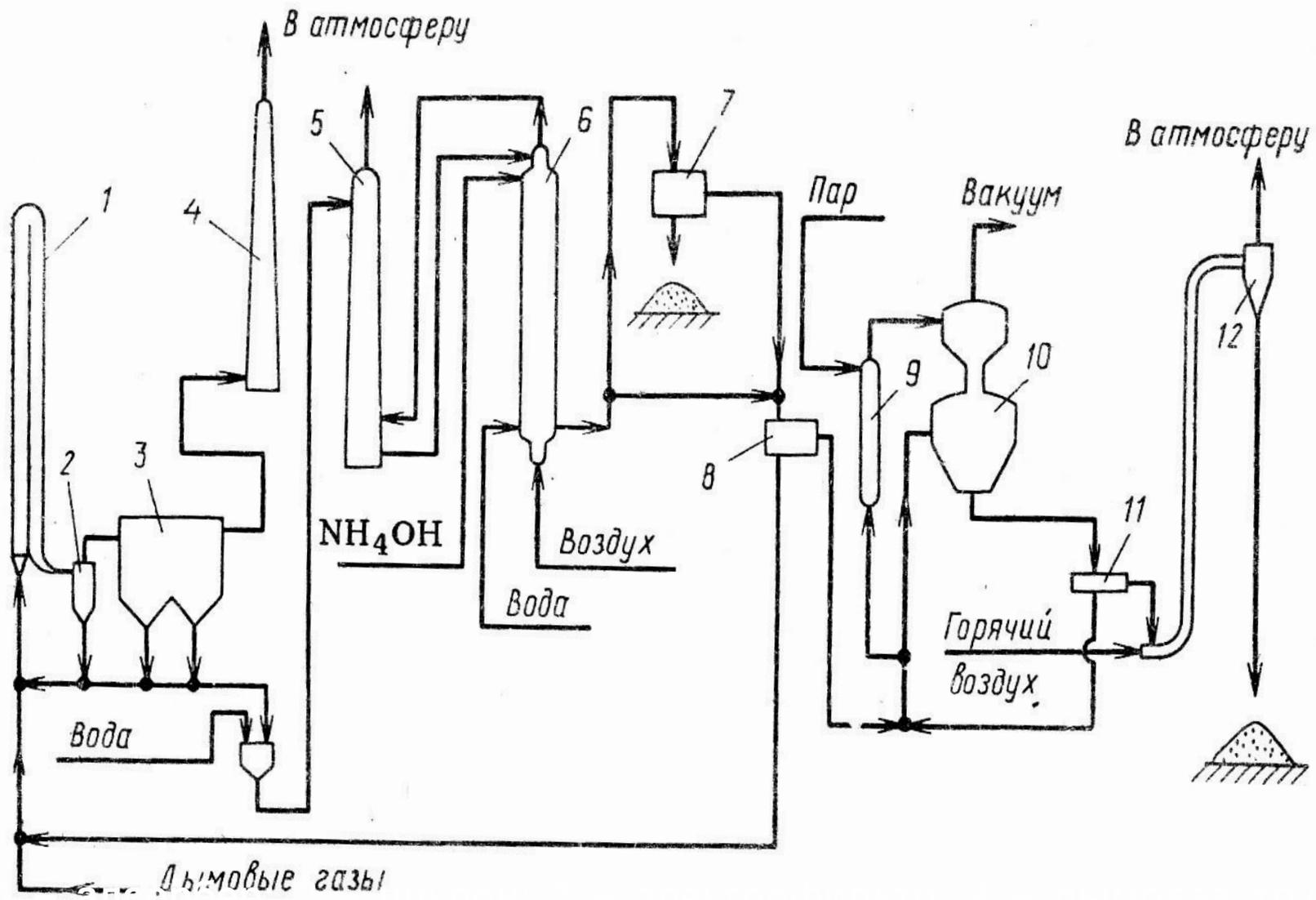
- По этому методу горячие дымовые газы ($\approx 135^\circ\text{C}$) обрабатывают оксидом марганца в виде порошка. В процессе контакта оксида марганца с диоксидом серы и кислородом происходит реакция



где $x=1,6—1,7$.

- Образующийся сульфат марганца после его выделения из газа обрабатывают в виде водной пульпы аммиаком с целью регенерации оксида марганца:





Вывод:

Преимущества сухих методов очистки газов от SO₂: возможность обработки газов при повышенных температурах без увлажнения очищаемых потоков, что позволяет снизить коррозию аппаратуры, упрощает технологию газоочистки и сокращает капитальные затраты на нее. Наряду с этим они обычно предусматривают возможность циклического использования поглотителя и (или) утилизацию продуктов процесса очистки газов.

Недостатки:

- значительные затраты на регенерацию;
- необходимость выполнения реакционной аппаратуры из дорогостоящих материалов, так как процессы идут в условиях коррозионных и повышенных температурах.

Каталитический метод

- Каталитический метод предназначен для превращения вредных примесей, содержащихся в отходящих газах промышленных выбросов, в вещества безвредные или менее вредные для окружающей среды с использованием специальных веществ — катализаторов. Катализаторы изменяют скорость и направление химической реакции, например реакции окисления.

Основные катализаторы:

В качестве катализаторов используют благородные металлы или их соединения. Катализаторная масса располагается в специальных реакторах в виде насадки из колец, шаров, пластин или проволоки, свитой в спираль, из нихрома, никеля, окиси алюминия с нанесенным на поверхность этих элементов слоем благородных металлов микронной толщины.

Вывод:

Преимущества: Основным преимуществом каталитических методов является их высокая чувствительность к веществам с молекулярной массой порядка 100 - Скат, $\text{min} = 10\text{-}17 \text{ г/мл} = 10\text{-}11 \text{ мкг/мл}$. Определить такие количества вещества практически невозможно из-за загрязнения воды, воздуха, реагентов, колебаний фона. Важнейшим преимуществом каталитического метода является не только высокая чувствительность, а сочетание высокой чувствительности с простотой аппаратного оформления и методики эксперимента.

Недостатки: Самым большим недостатком каталитических методов является их относительно невысокая селективность. Часто на каталитическую активность определяемого компонента оказывают влияние вещества, образующие с ним комплексные соединения, меняющие степень его окисления и т.д. Однако в настоящее время химики-аналитики научились повышать селективность каталитических методов, используя различные приемы.