

УДК 676. 082. 5 + 546. 221. 1

**Л.Н. Григорьев, О.А. Шанова, Т.А. Александрова**

Григорьев Лев Николаевич родился в 1941 г., окончил в 1965 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, доктор технических наук, профессор кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов С.-Петербургского технологического университета растительных полимеров. Имеет более 140 научных трудов в области химической очистки выбросов в атмосферу и утилизации промышленных отходов.



Шанова Ольга Александровна родилась в 1977 г., окончила в 1999 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СПбГТУРП. Имеет 6 научных работ в области экологического мониторинга выбросов в атмосферу.



Александрова Татьяна Александровна родилась в 1983 г., окончила в 2005 г. С.-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, магистрант кафедры охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов СПбГТУРП. Имеет 1 научную работу в области адсорбционной очистки выбросов.



**ОБРАЗОВАНИЕ СЕРОВОДОРОДА  
ПРИ ОБЖИГЕ КАУСТИЗАЦИОННОГО ШЛАМА**

Показано, что образование сероводорода в процессе обжига каустизационного шлама в значительной степени обусловлено присутствием в нем сульфида и гидросульфида кальция.

*Ключевые слова:* обжиг, каустизационный шлам, сероводород, загрязняющие вещества, дымовые газы.

При решении вопросов сокращения выбросов загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферу предпочтение отдается, как правило, методам и способам санитарной очистки. Несмотря на общее признание актуальности технологических способов сокращения выбросов, развитие их происходит медленно. Большинство исследователей [6] утверждают, что затраты на реализацию технологических методов в разы и даже на один-два порядка могут быть меньше, чем на реализацию системы очистки для одного и того же источника выбросов.

Анализ работ в этом направлении позволяет отметить, что эффективный и надежный результат может быть получен только при наличии сведений о механизме образования ЗВ во взаимосвязи с условиями протекания конкретного технологического процесса.

Один из крупных источников загрязнения атмосферного воздуха на сульфатно-целлюлозных заводах – известерегенерационные печи (ИРП). Одним из компонентов дымовых газов, отводимых из ИРП, является сероводород (СВ). На ряде предприятий отрасли по выбросам СВ установлены временно согласованные нормативы (ВСВ), что обуславливает необходимость проведения мероприятий по их сокращению до уровня предельно допустимых выбросов (ПДВ). Для ИРП производительностью 100 т известняка/сут выход СВ изменяется (по данным предприятий, полученным при анализе проб газов, отобранных после скруббера Вентури) в диапазоне 0,093 ... 3,010 г/с. В соответствии с [4] выброс СВ может достигать 2,5 г/с. Предлагаемые в отрасли решения по снижению выбросов СВ с использованием средств газоочистки представляются достаточно сложными в эксплуатации, требуют значительных финансовых затрат и не вызывают в настоящее время интерес у предприятий, хотя позволяют не только достичь нормативов ПДВ по СВ, но и вернуть в производство уловленный СВ в виде сульфида натрия.

Основные усилия предприятий по снижению выбросов СВ направлены на интенсификацию процесса промывки каустизационного шлама путем использования больших объемов воды. При этом считается, что основной причиной выделения СВ при обжиге шлама является присутствие в нем остаточного сульфида натрия. Однако анализ данных предприятий и литературных данных [7] позволяет отметить, что увеличение расхода воды при промывке шлама не способствует заметному снижению выбросов СВ. Определенное снижение выбросов СВ наблюдается при использовании для промывки горячей воды; однако снижение выхода СВ в ИРП в этом случае обусловлено выделением его в большей степени при промывке из под колпака вакуум-фильтра.

Представляется, что имеется другая причина выделения СВ при обжиге шлама в ИРП. Основанием для этого, кроме отмеченного, является сомнение в заметной адсорбционной активности такого материала, как карбонат кальция – основной компонент шлама.

Для выяснения адсорбционной активности каустизационного шлама (отобранного на ОАО «Светогорский ЦБК») методом газоадсорбционной хроматографии была определена величина его удельной поверхности:  $S_{уд} = (4,34 \pm 0,71) \text{ м}^2 / \text{г}$ . Максимальное количество сульфида натрия  $a_m$ , которое может быть адсорбировано по физическому механизму, определяли по формуле [2]:

$$a_m = S_{уд} / (N\omega),$$

где  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ;

$\omega$  – посадочная площадь ( $\text{м}^2$ ), занимаемая молекулой сульфида натрия на поверхности,  $\omega = 1,091 (M/(\rho N))^{2/3}$ ;

$M$  – молекулярная масса сульфида натрия;

$\rho$  – плотность шлама,  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

При подстановке получаем  $a_m = 4,34/6,02 \cdot 1910 \cdot 10^{-18} = 0,00055 \times 10^{-5}$  моль/г =  $0,0431 \cdot 10^{-2}$  мг/г.

При производительности известерегенерационной печи 100 т  $\text{CaCO}_3/\text{сут}$  (2064 г/с) выход сероводорода (в собственных единицах) составит  $0,0431 \cdot 10^{-2} \cdot 2064 \cdot 34/78 = 0,387$  мг/с, что намного меньше фактического выброса.

В целях подтверждения того, что присутствие сульфида натрия не является основной причиной выделения СВ при обжиге шлама, был выполнен дополнительный расчет. В его основу положено допущение, что адсорбируется только тот сульфид, который входит в состав адсорбированной воды. При этом принимали  $\omega = 0,128$   $\text{nm}^2$  [3]. Расчет, аналогичный предыдущему, показал, что объем адсорбированной воды  $a_m = 0,00148$  мкл/г. При концентрации сульфида натрия 20 ... 30 г/л масса адсорбированного ком-

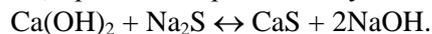
Таблица 1

**Значения потенциалов Гиббса  $\Delta G$  и концентрационных констант равновесия  $K_p$  для реакций I и II**

Температура, К	$\Delta G$ , кДж/моль		$K_p$	
	I	II	I	II
298	-4,63	-8,26	6,50	28,19
313	-6,24	-	11,05	-
333	-8,75	-	23,72	-
353	-11,28	58,04	46,52	$4,01 \cdot 10^8$

понента составит  $(20 \dots 30) \cdot 0,00148 = 0,00029 \dots 0,00043$  мкг/г, выход сероводорода –  $(0,00029 \dots 0,00043) \cdot 2064 \cdot 34/78 = 0,264 \dots 0,395$  мг/с. Следовательно, при этом варианте расчета получается практически такой же, минимальный по отношению к фактическим данным, результат.

Учитывая полученные данные, можно допустить, что образование СВ при обжиге шлама не связано с процессом физической адсорбции и обусловлено протеканием (параллельно реакции каустизации) реакции I:



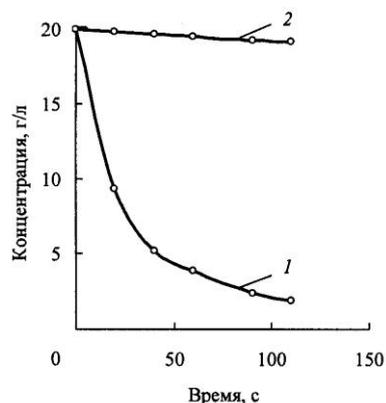
При этом основное количество плохо растворимого сульфида кальция поступает на осветление, затем, совместно с карбонатом кальция, на промывку и далее в ИРП. Термодинамические расчеты (табл.1) показывают возможность протекания данной реакции.

Для подтверждения этого экспериментально были получены данные по кинетике расщепления карбоната натрия при его взаимодействии с гидроксидом кальция (реакция II). Условия проведения опытов: температура –  $(20,0 \pm 1,5)$  °С; концентрация карбоната натрия в исходном растворе –  $(20,00 \pm 0,04)$  г/л; концентрация гидроксида кальция в исходной суспензии –  $(90,00 \pm 0,05)$  г/л; объем реактора – 0,2 л; отношение высоты слоя суспензии к диаметру – 2,5 : 1; перемешивание осуществляли путем подачи в нижнюю часть реактора (диаметр выпускного отверстия 0,5 мм) потока баллонного азота. Азот из реактора поступал в обратный холодильник, затем в поглотитель.

тель с пористой пластинкой, заполненный индикаторным раствором для фиксирования проскока сульфидной серы. Скорость подачи азота и геометрические размеры активной части реактора обеспечивали протекание реакции в кинетической области. Контроль за процессом в различные периоды времени осуществляли за счет анализа на карбонат-ион предварительно отфильтрованных проб раствора.

Характер изменения концентрации карбоната натрия во времени при реакции каустизации приведен на рисунке. Сравнительная оценка уравнений, пригодных для описания кинетической кривой (см. рисунок), показала, что наилучшие результаты получены при применении уравнения второго порядка. В этом случае константа скорости реакции каустизации  $k_1 = 0,417$  л/моль·с; относительная погрешность расчета не превысила 9,6 %.

Изменение концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (кривая 1) и  $\text{Na}_2\text{S}$  (кривая 2) во времени при каустизации шлама



При использовании для расчета константы скорости реакции уравнения первого порядка относительная погрешность составила 42,1 %.

Характер изменения концентрации сульфида натрия при взаимодействии его с гидроксидом кальция экспериментально выявить не удалось вследствие отсутствия надежной методики отдельного определения сульфидов кальция и натрия в растворе. В связи с этим был использован расчетный метод. В основу расчета было положено соотношение [8], связывающее значения констант скорости с константами равновесия для сходных реакций:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \rho \lg \frac{K_2}{K_1},$$

где  $k_1, k_2$  — константы скорости для изучаемого компонента и компонента, выбранного в качестве стандартного (вещество сравнения);

$K_1, K_2$  — концентрационные константы равновесия соответствующих реакций;

$\rho$  — постоянная для данного ряда реакций.

Примем в качестве стандартного компонента сульфит-ион, при взаимодействии которого с ионами кальция образуется сульфит кальция. Для этой реакции расчетное значение  $\Delta G = 18,00$  кДж/моль,  $K_1 = 1447$ . Ис-

пользуем приведенное выше соотношение для определения величины  $\rho$  с учетом полученных для реакции каустизации данных:  $\lg(0,417/3,4 \cdot 10^5) = \rho \lg(28,2/1447)$ . Получим  $\rho = 3,45$ . Далее применим это соотношение для определения константы скорости расходования сульфида натрия  $k_0$ , полагая ее близкой второму порядку:

$$\lg(k_0/0,417) = 3,45 \lg(6,50 / 28,20); k_0 = 0,0026 \text{ л/(моль}\cdot\text{с)}.$$

Имея  $k_0$ , можно рассчитать концентрацию сульфида натрия и эффективность ее снижения в различные моменты времени:

$$k_0 = \frac{1}{\tau} \frac{\eta}{c(1 - \eta)},$$

где  $\tau$  – время, с;

$c$  – начальная концентрация сульфида натрия.

Таблица 2

Данные для построения кинетической кривой расходования сульфида натрия

Время, с	Эффективность превращения Na <sub>2</sub> S, %	Текущая концентрация Na <sub>2</sub> S, г/л
10	0,40	19,92
20	0,80	19,84
40	1,60	19,68
60	2,34	19,53
90	3,50	19,30
110	4,20	19,16

Результаты расчетов (табл. 2) позволили построить кинетическую кривую расходования сульфида натрия (см. рисунок), из которой видно, что скорость образования сульфида кальция чрезвычайно мала по сравнению со скоростью образования карбоната кальция.

За  $\tau = 110$  с концентрация сульфида кальция в собственных единицах составляет  $(20,00 - 19,16) \cdot 72/78 = 0,77$  г/л. С учетом растворимости CaS в условиях опытов (0,20 г/л [5]) в осадок переходит 0,57 г/л.

Учитывая высокую селективность протекания реакции каустизации можно допустить, что характер изменения концентрации карбоната в присутствии сульфида натрия остается прежним. При этом становится возможным определить количество осажденного сульфида кальция относительно карбоната кальция (как это следует из рисунка, в данном случае за 110 с образуется карбоната кальция, с учетом его растворимости,  $20,00 - 1,88 - 0,06 = 18,06$  г/л), т.е.  $0,57/18,06 = 0,03$  г/г. Это значение позволяет рассчитать выход СВ при известной производительности ИРП по каустизационному шламу. Например, при производительности ИРП 100 т/сут имеем:  $0,03 \cdot 100000 \cdot 34/(24 \cdot 3600 \cdot 72) = 0,016$  кг/с = 16,0 г/с. Учитывая растворимость сульфида кальция, а также то, что шлам подвергается осветлению, при котором в осветлитель вводится определенный объем свежей жидкости (например, осветленный зеленый щелок), и затем промывке водой, очевид-

но, что данное значение будет существенно ниже. В частности, если исходить из того, что промывка осуществляется, как правило, при коэффициенте промывки не менее 0,9, выход сульфида кальция может снизиться до 1,8 г/с и менее, что согласуется с литературными и производственными данными.

Авторы представляют, что приведенные выше данные не являются окончательными; для выяснения механизма образования СВ необходимы дополнительные эксперименты. Однако представленная информация может быть учтена при выборе способа сокращения выбросов СВ из ИРП.

Изменение причины образования СВ не влияет на его выход при обжиге шлама в ИРП : загрязненность дымовых газов при этом не изменяется. Однако, если образование сероводорода обусловлено присутствием в шламе сульфида кальция (и частично гидросульфида в составе влаги), то отпадает необходимость применения большого количества воды при промывке вследствие того, что сульфид кальция, в отличие от сульфида натрия, представляет собой достаточно плохо растворимое соединение. Полученная информация может быть использована при разработке технологических мероприятий по сокращению выхода СВ (например таких, как окисление сульфида кальция). Окислительная обработка шлама, как предложение по сокращению выбросов СВ, известна достаточно давно [1, 7], однако инженерная разработка данного предложения до настоящего времени отсутствует. Применение для окислительной обработки шлама бункеров-накопителей, в которые подается воздух, не обеспечивает получения требуемого результата, о чем свидетельствуют данные замеров и тот факт, что все предприятия оснащены такими бункерами. Кроме того, следует иметь в виду, что параметры процесса окисления сульфида кальция и сульфида натрия могут существенно отличаться, особенно в случае, когда скорость растворения сульфида кальция меньше скорости его окисления.

Использование температурного фактора для снижения выбросов СВ не представляется возможным, так как проведение каустизации при температуре ниже 80 °С заметно снижает эффективность процесса (см. табл. 1). В работах [1, 7] отмечается возможность снижения выбросов СВ непосредственно при обжиге шлама в ИРП путем ввода в печь молекулярного кислорода. В этом случае также важно знать, в какой форме присутствует в шламе сульфид. Выбор места ввода кислорода в печь во многом зависит от того, содержатся ли в шламе сульфиды натрия или кальция, отличающиеся своей реакционной способностью по отношению к диоксиду углерода и водяному пару.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Братчиков, Г.Г. Очистка газовых выбросов в целлюлозно-бумажной промышленности [Текст] / Г.Г. Братчиков. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 256 с.
2. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст]: [пер. с англ.] / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
3. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники [Текст] / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

4. *Максимов, В.Ф.* Очистка и рекуперация промышленных выбросов [Текст]: учеб. [для вузов] / В.Ф. Максимов [и др.]. – М.: Лесн. пром-сть, 1989. – 416 с.
5. *Некрасов, Б.В.* Основы общей химии [Текст]. Т.2 / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – 688 с.
6. *Сигал, И.Я.* Защита воздушного бассейна при сжигании топлива [Текст] / И.Я. Сигал. – Л.: Недра, 1988. – 312 с.
7. *Ситтиг, М.* Защита окружающей среды в целлюлозно-бумажной промышленности [Текст]: [пер. с англ.] / М. Ситтиг. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 280 с.
8. *Эммануэль, Н.М.* Курс химической кинетики [Текст] / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высш. шк., 1974. – 400 с.

С.-Петербургский государственный технологический  
университет растительных полимеров

Поступила 20.02.06

*L.N. Grigorjev, O.A. Shanova, T.A. Alexandrova*

### **Hydrogen Sulphide Formation in Process of Lime Sludge Burning**

It is shown that hydrogen sulphide formation in the process of lime sludge burning is caused to a considerable extent by the presence of calcium sulphide and hydrosulphide in the sludge.

---