

УДК 697.941:544.723.5

Л.Н. Григорьев, И.Н. Анушин, О.А. Шанова, Д.А. Костина

С.-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров

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 государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет более 140 научных трудов в области химической очистки выбросов в атмосферу и утилизации промышленных отходов.
E-mail: grig.lev@mail.ru



Анушин Илья Николаевич – инженер-эколог, аспирант кафедры ООС и РИПР СПбГТУ РП.
E-mail: mail@gturp.spb.ru



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.
Тел.: (812) 771-06-36



Костина Дарья Аркадьевна – бакалавр, магистрант кафедры ООС и РИПР СПбГТУРП.
E-mail: mail@gturp.spb.ru



АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ ПРИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

Рассмотрены условия адсорбции диоксида серы при низких концентрациях его в воздухе на лигнинном активном угле.

Ключевые слова: диоксид серы, динамика адсорбции, гидроксид натрия, импрегнирование, массопередача.

В связи с применением компьютерных технологий для управления технологическими процессами целлюлозно-бумажного производства важным в настоящее время становится обеспечение надежности функционирования электронных систем в экстремальных для них условиях применения. Одним из факторов, способствующих созданию условий, обуславливающих опасность выхода системы из строя, является загрязненность атмосферного воздуха в местах его забора. Как правило, атмосферный воздух, забираемый из межкорпусного объема, направляется в кондиционер и далее в помещение пульта управления соответствующей технологией. Опыт показывает, что установленные на предприятиях кондиционеры не всегда

обеспечивают требуемую остаточную запыленность воздуха и его очистку от паров органических веществ и газов; при этом именно присутствие паров и газов является одной из основных причин нарушений в работе электронных блоков кондиционеров и компьютеров. Поэтому стоит вопрос о дополнительной очистке воздуха.

Для надежного и объективного выбора метода и способа очистки отбираемого воздуха необходимы сведения о его объеме, качественном и количественном составе в месте отбора, температуре и относительной влажности; важной является также информация о температуре в помещении пульта управления и воздуха рабочей зоны (в цехе), объеме помещения пульта.

Анализ годовых данных заводских лабораторий целлюлозно-бумажных комбинатов позволяет выделить максимальные (max) и минимальные (min) значения концентраций загрязняющих веществ (ЗВ) в атмосферном воздухе (табл. 1).

Таблица 1

Состав атмосферного воздуха на территории промплощадки

Загрязняющее вещество	Концентрация ЗВ, мг/м ³		
	min	max	средняя (min–max)
Сероводород	0,005	0,300	0,0292 – 0,094
Диоксид серы	0,018	0,490	0,0734 – 0,191
Метилмеркаптан	0,010	0,042	–
Хлор	Следы	0,006	0,0032
Диоксид хлора	Следы	0,045	0,0034 – 0,0254

Температура воздуха в районе расположения пультов управления (варочный цех) летом составляет 26 ... 34 °С и зимой – 25 ... 28 °С; относительная влажность – 31 и 30 %; максимальная относительная влажность воздуха – 50 %.

Следует отметить, что воздух в районе пультов, расположенных в технологических цехах, содержит, как правило, ЗВ в концентрациях, меньших предельно-допустимых концентраций в рабочей зоне (ПДК_{р.з.}). Однако эти значения, как и значения концентраций ЗВ в атмосферном воздухе, являются более высокими, чем это регламентировано требованиями ANSI/ISA-S71/04–1985 для помещения пульта управления (табл. 2).

Таблица 2

Требования к составу воздуха для систем контроля

Загрязняющее вещество	Концентрация ЗВ, мг/м ³ , при уровне загрязненности воздуха			
	незначительном	среднем	тяжелом	суровом
Сероводород	≤ 0,003	≤ 0,010	≤ 0,050	≥ 0,050
Диоксид серы	≤ 0,010	≤ 0,100	≤ 0,300	≥ 0,300
Хлор	≤ 0,001	≤ 0,002	≤ 0,010	≥ 0,010

С учетом вышеприведенного состава для очистки воздуха наиболее целесообразно применение адсорбционного метода, который широко используется в промышленности, в частности, для санитарной очистки вентиляционных выбросов. Однако надежные данные для расчета адсорберов и условий проведения процесса адсорбции рассмотренных выше ЗВ при низких концентрациях их в воздухе отсутствуют. Механический перенос результатов исследований адсорбции ЗВ из более концентрированных потоков далеко не всегда оправдан.

Цель данной работы – изучить особенности адсорбции диоксида серы (как ЗВ, присутствующего в воздухе в наибольшей концентрации) углеродными сорбентами в равновесных и динамических условиях.

Исследования динамики адсорбции проводили на лабораторной проточной установке. Адсорбер представлял собой колонку из молибденового стекла внутренним диаметром $1,4 \cdot 10^{-2}$ м, впаянную в колонку диаметром $2,6 \cdot 10^{-2}$ м, в которой циркулировала вода из термостата. Диоксид серы получали в среде азота (сорт 1, ГОСТ 9293 – 74) при пропускании его через раствор сульфита (бисульфита) натрия концентрацией 1 ... 5 г/л с учетом требований, изложенных в [2]. Смесь азота и диоксида серы дозировали в поток воздуха, подаваемый в адсорбер с помощью вакуумного насоса.

Концентрацию диоксида серы определяли фотоколориметрическим способом на спектрофотометре СФ-46, в качестве абсорбента использовали раствор тетрахлормеркурата натрия [7]. При проведении эксперимента воздух отбирали из смесителей до и после адсорбера с помощью шприца (объем шприца 10 мл) через каждые 5 ... 10 мин; отобранную пробу медленно пропускали через 10 мл поглотительного раствора.

Общий объем воздуха, выходящего из адсорбера, измеряли с помощью реометра; количество SO_2 определяли по калибровочному графику в зависимости от концентрации сульфита натрия и расхода азота. Поток воздуха (с SO_2) пропускали через адсорбер с фиктивной линейной скоростью 0,15 м/с. Концентрация SO_2 в воздухе перед адсорбером изменялась в интервалах 100 ... 500 и 100 ... 3500 мг/м³. При проведении опытов в бескислородной среде в качестве носителя вместо воздуха использовали балонный азот (при этом вакуумный насос из схемы исключался). В качестве адсорбента применяли лигнинный активный уголь (условное название ОЛУ), синтезированный при условиях [6]. Характеристики адсорбента: насыпная плотность 400 кг/м³; предельный объем сорбционного пространства 0,38 см³/г; структурная константа $0,67 \cdot 10^{-6}$ град⁻²; концентрация функциональных групп (мг-экв/м²) $\cdot 10^4$: фенольных – 3,95, перекисных – 1,92, хинонных – 6,08.

При выборе концентрации SO_2 в потоке воздуха исходили из того, чтобы величины равновесных адсорбций (a_0) SO_2 , соответствующие его концентрациям в газовой фазе (C_0), относились к прямолинейному участку изотермы. Это условие обусловлено невозможностью реализовать опыты с низкими, соответствующими производственным условиям, концентрациями SO_2 вследствие чрезмерной длительности опыта, которая имеет место уже при высоте слоя адсорбента 1 см. Соблюдение принятого условия ($a_0/C_0 = \text{const}$) дает возможность экстраполировать экспериментальные данные в пределах линейного участка изотермы.

Изотермы адсорбции SO_2 на угле ОЛУ снимали динамическим методом при температуре $T = 291 \dots 293$ К (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что повышение концентрации кислорода (в различных формах) как в газовой, так и в твердой фазе способствует увеличению адсорбции SO_2 . В связи с тем, что известные изотермы адсорбции SO_2 [1, 3], снятые для различных активных углей в широком интервале концентраций, относятся к первому типу, а активные угли – к микропористым; для интерпретации изотермы 3 было применено уравнение Дубинина – Радужкевича:

$$a = \frac{W_1}{v} \exp \left[-B_1 \left(\frac{T}{\beta} \lg \frac{P_{\text{н}}}{P} \right)^2 \right] + \frac{W_2}{v} \exp \left[-B_2 \left(\frac{T}{\beta} \lg \frac{P_{\text{н}}}{P} \right)^2 \right],$$

где a – адсорбция;
 W – предельный объем адсорбционного пространства (W_1 – в микропорах, W_2 – в супермикропорах);
 v – мольный объем;
 B – структурная константа (B_1 – для микропор, B_2 – для супермикропор);
 T – температура адсорбции;
 β – коэффициент подобия;
 P_n и P – давление насыщенного пара и парциальное давление адсорбтива.

Из рис. 1 (кривые 2, 3) видно, что уравнение достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные в области высоких концентраций SO_2 ($\geq 2,0 \text{ г/м}^3$): относительная погрешность не превышает 25 % и снижается с увеличением концентрации SO_2 . Расхождение расчетных и экспериментальных данных увеличивается от 102,6 до 198,0 % при уменьшении концентрации SO_2 от 0,875 до 0,500 г/м^3 . В связи с тем, что в таком аспекте изотермы адсорбции ЗВ на активных углях не рассматривались, нами были проведены аналогичные расчеты для различных ЗВ и активных углей (АУ). Сравнение экспериментальных (числитель) и расчетных (знаменатель) данных приведено в табл. 3 – 5.

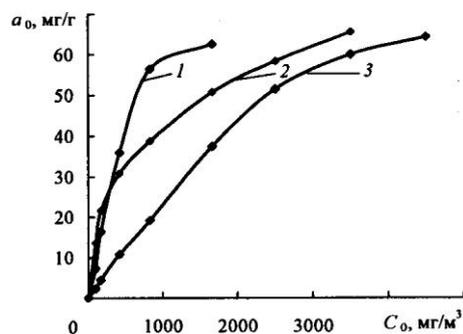


Рис. 1. Изотермы адсорбции диоксида серы на ОЛУ: 1 – из потока воздуха; 2 – из бескислородной смеси – потока азота (расчетная); 3 – из бескислородной смеси

Как видно из данных табл. 3 – 5, в области малых концентраций адсорбтива, независимо от его типа, расчетные значения адсорбции значительно отличаются от экспериментальных. Поскольку изучение этой проблемы не входило в задачу данной работы, отметим, что отклонение экспериментальных данных от расчетных в области низких концентраций (и, возможно, более крутой подъем начальных участков изотерм некоторых веществ) обусловлено, видимо, не только наличием микропор;

Таблица 3
 Результаты сравнения адсорбции CO_2 на АУ СКТ [5]*

$C_0, \text{г/м}^3$	$a_0, \text{мг/г}$
0,1	1,0 / 0,16
0,6	3,0 / 1,75
1,0	6,0 / 3,22
4,0	16,0 / 14,33
6,6	23,0 / 26,18
10,0	31,0 / 33,48

* Параметры уравнения Дубинина: $T = 293 \text{ К}$; $v = 34 \text{ см}^3/\text{моль}$; $W_1 = 0,45 \text{ см}^3/\text{г}$; $B_1 = 0,70 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$; $\beta = 0,416$

Таблица 4
 Результаты сравнения адсорбции дихлорэтана на АУ АР-3 [4]*

$C_0, \text{г/м}^3$	$a_0, \text{мг/г}$
0,08	50,0 / 82,1
0,34	90,3 / 107,8
1,00	120,1 / 128,1
2,00	174,2 / 168,5
6,00	225,1 / 219,9

* Параметры уравнения Дубинина: $T = 303 \text{ К}$; $v = 85,26 \text{ см}^3/\text{моль}$; $W_1 = 0,33 \text{ см}^3/\text{г}$; $B_1 = 0,74 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$; $W_2 = 0,18 \text{ см}^3/\text{г}$; $B_2 = 3,42 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-2}$; $\beta = 0,880$

существенную роль при этом могут играть ориентационные и индукционные силы, а также взаимодействия адсорбата и активных центров поверхности с образованием промежуточных соединений с химическими связями различной степени устойчивости. Из сравнения данных табл. 3 – 5 и рис. 1 следует, что расхождение экспериментальных и расчетных данных в большей степени отмечено при адсорбции SO_2 и CO_2 , которая носит специфический характер. При неспецифической адсорбции паров бензола на угле AP-3 (табл. 6) расхождения в области малых концентраций являются минимальными, хотя тенденция их снижения с увеличением концентрации адсорбтива имеет место и в этом случае.

Таблица 5
Результаты сравнения адсорбции этантиола на АУ СКТ [5]*

C_0 , г/м ³	a_0 , мг/г
2,33	67,0 / 127,5
3,50	100,0 / 148,5
25,65	300,0 / 273,1
51,30	323,4 / 319,8

*Параметры уравнения Дубинина: $T = 293$ К; $\nu = 74$ см³/моль;
 $W_1 = 0,55$ см³/г; $B_1 = 0,80 \cdot 10^{-6}$ град⁻²;
 $\beta = 0,880$

Таблица 6
Результаты сравнения адсорбции бензола на угле AP-3 [8]

C_0 , г/м ³	a_0 , мг/г
0,04	97,0 / 56,4
0,43	149,5 / 96,0
1,00	165,1 / 116,6
2,00	180,2 / 136,6
3,00	190,1 / 149,5
4,30	200,3 / 161,7

Отмеченное выше может быть использовано для решения практических задач, например при выборе марки адсорбента: в качестве адсорбента для очистки воздуха с низкими концентрациями SO_2 необязательно применять активные угли с большим объемом микропор.

Из рис. 1 можно видеть, что адсорбция SO_2 увеличивается в присутствии кислорода в газовой фазе. В интервале концентраций 100 ... 500 мг/м³ изотерма адсорбции SO_2 из потока азота может быть представлена в виде следующего выражения: a_0 (мг/г) = 0,023 C_0 (мг/м³); аналогично для адсорбции SO_2 из потока воздуха: a_0 (мг/г) = 0,074 C_0 (мг/м³).

Результаты адсорбции SO_2 в различных динамических условиях приведены на рис. 2. За проскоковую концентрацию принимали $C_{\text{пр}} = 0,05C_0$. Из рис. 2 следует, что наибольшую продолжительность работы слоя имеет образец ОЛУ, пропитанный раствором гидроксида натрия концентрацией 5,0 % мас.; наименьшая продолжительность характерна при адсорбции SO_2 из потока азота (в отсутствие кислорода). Повышение концентрации SO_2 также способствует снижению продолжительности адсорбции.

Из рис. 2 можно определить параметры уравнения Шилова (табл. 7):

$$\tau_{\text{пр}} = K_{3,д}(H - h),$$

где $\tau_{\text{пр}}$ – время появления проскоковой концентрации;

$K_{3,д}$ – коэффициент защитного действия;

H – высота слоя угля;

h – неиспользованная высота слоя угля.

Сравнение линий 2, 3 и 6 (рис. 2) показало, что для заданной высоты слоя справедливо $C_0\tau_{\text{пр}} = \text{const}$, а из табл. 7 следует, что коэффициент защитного действия слоя изменяется обратно пропорционально начальной концентрации SO_2 .

Адсорбция SO_2 на образце ОЛУ в пределах длины работающего слоя протекает в соответствии с общепринятыми представлениями: при малых концентрациях SO_2 в воздухе выходные кривые адсорбции (рис. 3) во всем изученном интервале относительных проскоковых концентраций представляют собой прямые линии, которые при различной длине слоя образца ОЛУ (линии 2, 3) можно считать параллельными, т.е. перемещение SO_2 по длине слоя образца происходит с одинаковой скоростью. При этом линии 1, 3 и 4 не параллельны, что обусловлено, видимо, протеканием адсорбции по различным механизмам: с образованием слабосвязанного SO_2 (3), с преобладанием физической адсорбции (1) и хемосорбции (4) с образованием химически более прочной формы SO_2 . Изменение соотношения между физической составляющей процесса и химической существенно не отражается на величине коэффициента массопередачи.

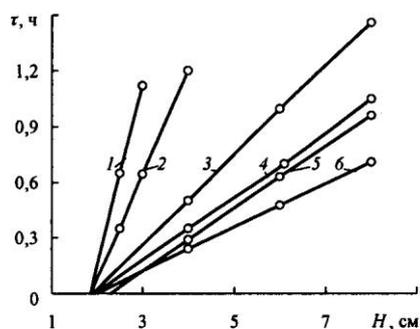


Рис. 2. Зависимость продолжительности τ работы слоя до появления проскоковой концентрации от высоты слоя H ОЛУ и начальной концентрации SO_2 , мг/м^3 : 1, 2, 4 – 100; 3 – 240; 5, 6 – 500; 1–3, 6 – адсорбция из потока воздуха; 4, 5 – из потока азота (1 – ОЛУ, импрегнированный NaOH)

Таблица 7

Параметры уравнения динамики адсорбции ($T = 292 \text{ К}$, $\omega = 0,15 \text{ м/с}$)

Параметр	ОЛУ		ОЛУ, импрегнированный NaOH	
	Значение параметра при концентрации ЗВ, мг/м^3			
	500	240	100	
$K_{з,д}, \text{ч} \cdot \text{м}^{-1}$	11,8	24,3	53,4	93,3
$h, \text{м}$	0,020	0,019	0,018	0,018

Таблица 8

**Изменение коэффициента массопередачи при адсорбции SO_2
($T = 290 \text{ К}$, $\omega = 0,15 \text{ м/с}$, $C_0 = 98,6 \text{ мг/м}^3$)**

Высота слоя, м	Поток газа	Концентрация NaOH, мг/г	Коэффициент массопередачи, с^{-1}
0,04	Азот	–	60,0
0,04	Воздух	–	61,7
0,04	«	33,3	62,7
0,02	«	–	63,1

Из табл. 8 видно, что наибольшее значение коэффициента массопередачи (при сравнимых условиях) достигается при преобладании адсорбции, сопровождающейся образованием слабосвязанного SO_2 ; с повышением химической активности адсорбента величина коэффициента массопередачи снижается.

Коэффициент массопередачи практически не изменяется при адсорбции SO_2 из потоков воздуха и азота, немного увеличиваясь с уменьшением высоты слоя. Пропитка образца щелочным раствором (концентрация NaOH – $5,0 \text{ г/дм}^3$) также не приводит к снижению коэффициента массопередачи.

В связи с повышением продолжительности работы слоя адсорбента при обработке его щелочным раствором возникает вопрос – какова должна быть концентрация щелочи в адсорбенте, обеспечивающая необходимое время его работы и достаточное значение коэффициента массопередачи. Из данных табл. 9 следует, что соответствующая концентрация гидроксида натрия в пропиточном растворе составляет не более 7,0 % мас.

Приведенные выше экспериментальные данные свидетельствуют о возможности применения лигнинных активных углей для очистки атмосферного воздуха от SO_2 в целях подачи его в помещения пультов управления. С использованием этих данных можно приблизительно вычислить продолжительность работы слоя угля заданной длины при концентрациях SO_2 , меньших 100 мг/м^3 .

Например, для очистки воздуха, содержащего SO_2 в количестве $0,49 \text{ мг/м}^3$, при линейной скорости потока в свободном сечении адсорбера $0,15 \text{ м/с}$ и высоте слоя адсорбента (ОЛУ) $0,04 \text{ м}$ продолжительность работы адсорбера составит около 4357 ч. Импрегнирование угля 5 %-м раствором NaOH позволяет увеличить продолжительность работы слоя до 7617 ч. Необходимо отметить, что снижение скорости потока воздуха в адсорбере до $0,10 \text{ м/с}$ способствует повышению продолжительности работы слоя.

Таблица 9

Влияние концентрации NaOH в растворе на адсорбционную активность углей

$C_{\text{NaOH}}, \text{ г/дм}^3$	$a_0, \text{ мг/г}$	
	БАУ-А	СКТ
1,02	–	0,51
4,64	–	1,82
9,54	–	2,54
29,46	1,41	4,48
47,32	1,18	5,12
68,96	3,33	5,58
96,58	3,10	6,00

В реальных условиях очистки атмосферного воздуха следует ожидать изменения полученных данных в зависимости от характера химических взаимодействий ЗВ (сероводород, метилмеркаптан, диоксид хлора, хлор) на поверхности, что обуславливает целесообразность проведения дальнейших исследований в этом направлении.

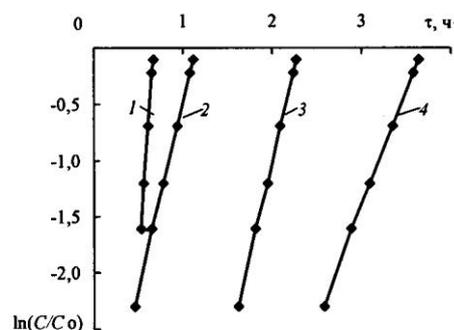


Рис. 3. Выходные линии адсорбции SO_2 на ОЛУ: 1 – из потока азота; 2 – 4 – из потока воздуха (4 – ОЛУ, импрегнированный NaOH); 1, 3, 4 – $H = 0,04 \text{ м}$; 2 – $0,02 \text{ м}$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ануров, С.А.* Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами [Текст] / С.А. Ануров // Успехи химии. – 1996. – 65 (8). – С. 718–731.
2. *Горелик, Д.О.* Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения [Текст] / Д.О. Горелик, Л.О. Конопелько. – М.: Изд-во стандартов, 1992. – 432 с.
3. *Кельцев, Н.В.* Основы адсорбционной техники [Текст] / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
4. *Кисаров, В.М.* Рекуперации дихлорэтана, используемого в качестве растворителя в производстве левомецитина [Текст] / В.М. Кисаров, Н.М. Мартынова // Методы очистки газовых выбросов и промстоков от вредных веществ: тез. докл. всесоюз. конф. – Дзержинск: НИИОГаз. – С. 222–227.
5. Очистка технологических газов [Текст] / Т.А. Семенова и [др.]. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
6. Получение и применение окисленных активных углей на основе технических лигнинов [Текст] / Е.В. Петрова и [др.] // Лесн. журн. – 1996. – №1-2. – С. 86–93. – (Изв. высш. учеб. заведений).
7. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах [Текст]. – Л.: Гидрометеиздат, 1987. – 270 с.
8. *Серпионова, Е.Н.* Промышленная адсорбция газов и паров: учеб. пособие [Текст] / Е.Н. Серпионова. – М.: Высш. шк., 1969. – 416 с.

Поступила 08.05.07

L.N. Grigorjev, I.N. Anushin, O.A. Shanova, D.A. Kostina
Saint-Petersburg State University of Technology

Adsorption Refining of Air Sulfur Dioxide at Low Concentrations

Conditions for sulfur dioxide adsorption on lignin active coal are considered at its low concentrations in the air.

Keywords: sulfur dioxide, adsorption dynamics, sodium hydroxide, impregnation, mass transfer.
