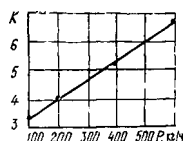


во многом обусловлены применением в качестве абсорбента раствора каустика. Технически не трудно обеспечить высокую эффективность очистки газов СРКА от сероводорода щелочным способом в присутствии избытка CO_2 . Однако при этом необходимо использовать достаточно большое количество каустика [1], что, как это видно из рисунка (P — расход каустика), приводит к существенному превышению фактических затрат относительно минимально необходимых и делает данный способ технологически несовершенным.



Влияние расхода каустика P на уровень совершенства способа очистки дымовых газов сододегидрогенирующего котлоагрегата.

Результаты расчетов, приведенные в таблице, не противоречат известной информации, представляя ее в более объективной и количественно значимой форме.

Предлагаемый критерий позволяет выявить не только наиболее технологически удобный для конкретных условий способ очистки, но и определить основные направления его совершенствования. Он может быть использован также для сравнительной оценки газоочистного оборудования, при выборе способов и аппаратов в системах очистки сточных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Анискин С. В., Яковлев В. А., Телюкин Г. В. Реконструкция установки для очистки дымовых газов // Бум. пром-сть.—1989.—№ 6.—С. 12—13. [2]. Братчиков Г. Г. Очистка газовых выбросов в целлюлозно-бумажной промышленности.—М.: Лесн. пром-сть, 1989.—256 с. [3]. Бродянский В. М., Фратшер В., Михалец К. Эксергетический метод и его приложения.—М.: Энергоатомиздат, 1988.—288 с. [4]. Григорьев Л. Н., Молочников М. Л. Выбор способа очистки и обезвреживания выбросов в атмосферу // Технология судостроения.—1991.—№ 6.—С. 56—58. [5]. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / Под ред. Ю. И. Дытнерского.—М.: Химия, 1983.—272 с. [6]. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений / А. И. Гриценко, И. А. Галанин, Л. М. Зиновьева и др.—М.: Недра, 1985.—270 с.

Поступила 13 декабря 1993 г.

УДК 676.013.8:628.5

Н. К. ДЕРМАНОВ, Г. И. ИОНСЕН



Дерманов Николай Константинович родился в 1940 г., окончил в 1965 г. Ленинградский технологический институт, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник отраслевой лаборатории по очистке газопылевых выбросов ЦБП С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 45 научных трудов, в том числе 11 изобретений, в области разработки и освоения новых технологий очистки газопылевых выбросов на основе применения гомогенных и гетерогенных катализаторов.

Ионсен Галина Ивановна родилась в 1966 г., окончила в 1989 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, младший научный сотрудник С.-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров. Имеет 6 печатных трудов в области кинетики процессов массопередачи при абсорбции серосодержащих газов.



АБСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ОТ СЕРОВОДОРОДА ДЫМОВЫХ ГАЗОВ СОДОРЕГЕНЕРАЦИОННЫХ КОТЛОАГРЕГАТОВ СУЛЬФАТНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Разработан и испытан в производственных условиях способ очистки дымовых газов содорегенерационных котлоагрегатов сульфатно-целлюлозного производства, основанный на обработке дымовых газов щелочными растворами фталоцианиновых катализаторов, обеспечивающий поглощение сероводорода с эффективностью 98...99%. Изучено влияние на эффективность процесса кинетических и технологических параметров.

There has been developed and tested in the conditions of manufacture a method of purifying flue gases from sulphate pulping soda recovery boiler-furnaces, based on flue gases treatment by alkali solutions of phthalocyanines catalysts, providing hydrogen sulphide absorbing at the efficiency of 98...99%. The of influence kinetic and technological parameters on the efficiency of the process has been studied.

Дымовые газы содорегенерационных котлоагрегатов (СРК) сульфатно-целлюлозного производства содержат в своем составе 75...80 % сероводорода от общего его количества, выделяющегося в атмосферу при сульфатном способе получения целлюлозы [10].

Имеющиеся на предприятиях установки по очистке дымовых газов СРК позволяют уменьшить выброс сероводорода лишь на 40 % [4].

Отрицательное воздействие диоксида углерода проявляется в накоплении его поглотительным раствором, что приводит к разложению основного продукта щелочной абсорбции — бисульфида натрия NaHS , сопровождающемуся образованием и выделением вторичного сероводорода.

Абсорбционно-каталитическая очистка дымовых газов от сероводорода — одно из перспективных направлений решения данной проблемы. Благодаря каталитическому окислению абсорбированного сероводорода до устойчивых соединений не происходит его выделение из раствора и обеспечиваются условия для существенного увеличения степени его поглощения из дымовых газов [9].

К достоинствам метода, в котором используют высокоактивные катализаторы, относится возможность увеличения степени поглощения сероводорода без повышения расхода содопродуктов [1, 2]. Для условий целлюлозного производства разработаны также технологии, основанные на применении в качестве окислительных катализаторов некоторых отходов основного производства [3].

Цель настоящей работы — изучить кинетику процесса абсорбционно-каталитического окисления (АКО) сероводорода и провести испытания разработанной на ее основе новой технологии очистки дымовых газов СРК в промышленных условиях.

Методическая часть

Изучение кинетики процесса АКО сероводорода из дымовых газов СРК проводили на лабораторном стенде с использованием абсорбера типа «термостатированный сосуд с мешалкой» [5], имеющего систему дозирования газовых компонентов дымовых газов СРК, и аналитического определения концентраций в газовом потоке сероводорода, кислорода и диоксида серы, а также состава поглотительного раствора на входе и выходе из абсорбера.

Изучение гидродинамики процесса АКО сероводорода и его эффективности проводили на сконструированной для этой цели полупроизводственной установке производительностью 1000 м³/ч дымовых газов, смонтированной на Сегежском ЦБК.

Предварительная ступень очистки дымовых газов была предназначена, главным образом, для охлаждения газов и улавливания пылевых частиц (сульфат натрия) и диоксида серы. Она включала эжекторный скруббер Вентури (диаметр горловины 0,1 м), циркуляционный бак, насос и кожухотрубный теплообменник. Основная ступень установки, предназначенная для поглощения из дымовых газов сероводорода, состояла из полого форсуночного абсорбера (диаметр 0,2 м; высота контактной зоны 4,0 м), выносного аэратора поглотительного раствора (размеры 2,0 × 1,5 × 1,8 м), насоса, резервного (соединенного через байпас) скруббера Вентури и кожухотрубного теплообменника. Транспортировку дымовых газов через установку производили при помощи высоконапорного вентилятора ВВД № 5.

Для получения сравнимых результатов физические и химические параметры газовой и жидкой фаз на лабораторной установке поддерживали идентичными с данными параметрами полупроизводственной установки на Сегежском ЦБК.

Частоту вращения турбинной мешалки в лабораторном абсорбере устанавливали так, чтобы обеспечивалось равенство коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе при физической абсорбции $\beta_{ж}$ в полупромышленном и лабораторном абсорберах. В соответствии с принципом Данквертса [5], результаты, полученные в лабораторном абсорбере, могут быть использованы для описания процессов, происходящих в полупромышленном абсорбере.

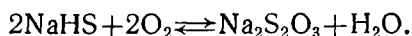
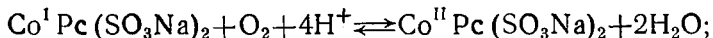
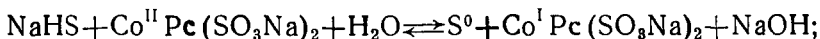
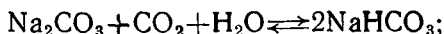
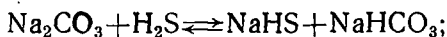
При проведении исследований в качестве окислительных катализаторов применяли дисульфопталоцианин кобальта (ДСФК) и тетрасульфопталоцианин кобальта (ТСФК) с удельной активностью, равной соответственно 70,4 и 130,0 моль O₂/(моль катализатора · мин) [8].

Дымовые газы имели следующие концентрации компонентов: сероводород 0,1...1,0 г/м³ с. г.; кислород 0...10% об.; диоксид углерода 4,0...14,0% об.; диоксид серы 0,0...0,6 г/м³ с. г. В состав поглотительного раствора входили катализатор ДСФК (ТСФК) — 0,0...50,0 г/м³ и сульфид натрия — 0,0...0,4 кг/м³. Температура в абсорбере 285...350 К; частота вращения турбинной мешалки в лабораторном абсорбере 400 об/мин.

Механизм жидкофазного окисления сероводорода в присутствии фталоцианиновых катализаторов

Как известно [6], каталитическая активность комплексных фталоцианиновых катализаторов с введенными в них для увеличения растворимости сульфогруппами —SO₃Na при окислении соединений двухвалентной серы (сероводорода, метилмеркаптана и др.) на 1,5—2 порядка превышает активность известных неорганических и органических катализаторов.

Согласно сформировавшейся концепции [8], в щелочных растворах каталитическое действие фталоцианиновых катализаторов реализуется посредством взаимодействия его двухвалентной каталитически активной формы $\text{Co}^{\text{II}} \text{Pc} (\text{SO}_3\text{Na})_2$ и NaHS с образованием элементарной серы и тиосульфата натрия. При этом двухвалентная форма восстанавливается до каталитически пассивной одновалентной. Взаимодействие с кислородом осуществляется по следующей схеме:



Эффективность воздействия каталитического окисления на процесс хемосорбции сероводорода

Как показали результаты обследований, проведенных на ряде предприятий отрасли, концентрации компонентов в дымовых газах СРК изменяются в широких пределах (часто на порядок) даже в течение одних суток. Поэтому воздействие каталитического окисления на хемосорбцию сероводорода изучали в лабораторных условиях, закрепляя на одном уровне концентрационные, технологические и температурные параметры процесса.

В табл. 1 приведены результаты исследования влияния на коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при окислительной каталитической хемосорбции сероводорода из дымовых газов $\beta'_{\text{ж}}$ таких кинетических параметров, как температура, концентрация гомогенного катализатора ДСФК, концентрация активной части хемосорбента, концентрация в дымовых газах СРК сероводорода и кислорода.

Как видно из табл. 1, значения $\beta'_{\text{ж}}$ с увеличением значений параметров, за исключением температуры, пропорционально возрастают. Повышение температуры, с одной стороны, приводит к увеличению скорости жидкофазного каталитического окисления NaHS (основного продукта абсорбции), с другой стороны, в результате увеличения равновесных концентраций сероводорода над поглотительным раствором снижает эффективность его абсорбции. Поэтому существует оптимальная область температур, при которой $\beta'_{\text{ж}}$ достигает максимума (325... 340 К). Соответствующие ей значения $\beta'_{\text{ж}}$ находятся в диапазоне $(20 \dots 25) \cdot 10^{-3}$ м/с. Максимальное значение $\beta'_{\text{ж}} = 38 \cdot 10^{-3}$ м/с при температуре 333 К.

Как показали результаты исследования влияния на изучаемый процесс дополнительных параметров, увеличение в дымовых газах концентраций диоксидов углерода и серы в диапазонах 5,0... 15,0 % об. и 0,1... 1,0 г/м³ с. г. приводит к снижению $\beta'_{\text{ж}}$ соответственно от $35,0 \cdot 10^{-3}$ до $2,2 \cdot 10^{-3}$ м/с и от $35,0 \cdot 10^{-3}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ м/с.

С помощью математической обработки экспериментальных данных выведено уравнение, связывающее коэффициент $\beta'_{\text{ж}}$ с кинетическими параметрами процесса абсорбционно-каталитической очистки:

$$\begin{aligned} \beta'_{\text{ж}} = & 6,07 \cdot 10^{-2} a C_{\text{кат}}^{0,314} B_0^{0,58} C_{\text{H}_2\text{S}}^{0,24} \cdot 10^{-2,44} [\text{Na}_2\text{S}] \times \\ & \times \exp(-1,7 [\text{SO}_2]) \exp(-0,09 [\text{CO}_2]) \exp(0,016 [\text{O}_2]) \times \\ & \times (-1,08 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,072T - 11,965), \end{aligned}$$

Таблица 1

Средне-логарифмическая температура в абсорбере, К	Концентрация в поглотительном растворе		Концентрация в дымовых газах		Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при абсорбции H_2S $\beta_{\text{ж}} \cdot 10^3$, м/с	Коэффициент ускорения абсорбции H_2S
	активной части хемосорбента, г/м^3	катализатора, кг/м^3	O_2 , % об.	H_2S , г/нм^3 с. г.		
311,4	2,64	0,000	9,50	0,127	1,07	11,6
311,6	2,76	0,005	9,58	0,154	1,16	12,6
311,2	2,73	0,015	9,66	0,230	1,74	18,6
310,3	2,50	0,025	9,84	0,225	2,03	22,1
310,6	2,77	0,040	9,56	0,153	2,50	26,2
311,2	2,71	0,050	9,47	0,342	3,30	35,8
311,0	0,64	0,050	9,36	0,174	3,20	34,7
310,5	2,95	0,050	9,52	0,335	3,32	36,3
310,7	4,37	0,050	9,43	0,217	4,40	48,3
310,8	6,78	0,050	9,69	0,193	5,90	64,1
282,2	2,75	0,050	9,70	0,276	0,80	11,7
294,5	2,64	0,050	9,65	0,178	1,90	24,6
290,6	2,71	0,050	9,82	0,151	2,61	34,6
311,3	2,66	0,050	9,63	0,342	3,30	35,8
323,6	2,83	0,050	9,60	0,191	15,8	159,2
325,1	2,70	0,050	9,61	0,130	27,5	277,7
333,0	2,66	0,050	9,59	0,109	38,0	362,7
343,8	2,74	0,050	9,74	0,129	23,3	214,5
348,7	2,70	0,050	9,64	0,246	8,02	71,0
311,9	2,84	0,050	9,73	0,342	3,30	35,8
311,0	2,74	0,050	9,75	0,035	2,00	20,6
310,5	2,66	0,050	9,64	0,105	3,21	34,7
311,2	2,68	0,050	9,80	0,240	3,79	41,1
310,7	2,68	0,050	9,74	0,311	4,12	42,0
310,3	2,74	0,050	9,71	0,420	4,15	42,5
311,0	2,71	0,050	9,52	0,880	4,15	42,8
311,2	2,73	0,050	0,05	0,178	2,80	29,4
311,5	2,77	0,050	1,05	0,223	2,87	30,1
311,5	2,65	0,050	1,70	0,246	2,92	30,7
311,1	2,61	0,050	3,10	0,213	3,08	32,3
310,7	2,72	0,050	4,95	0,194	3,18	33,4
310,4	2,69	0,050	7,05	0,108	3,22	33,8
310,7	2,70	0,050	9,80	0,128	3,35	35,2

Примечание. Условия хемосорбции: соотношение жидкой и газовой фаз в абсорбере с мешалкой $0,0153 \text{ м}^3/\text{м}^3$; поверхность контакта фаз $7,85 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$; частота вращения турбинной мешалки 400 об/мин; объемная доля диоксида углерода в дымовых газах на входе в абсорбер 7,7 %.

- где a — удельная активность гомогенного окислительного катализатора, моль $\text{O}_2/(\text{моль катализатора} \cdot \text{мин})$;
 $C_{\text{кат}}$ — концентрация гомогенного катализатора в поглотительном растворе, кг/м^3 ;
 B_0 — концентрация активной части хемосорбента в поглотительном растворе, г/м^3 ;
 $C_{\text{H}_2\text{S}}$ и $[\text{SO}_2]$ — концентрация в дымовых газах СПК сероводорода и диоксида серы, г/нм^3 с. г. ;
 $[\text{Na}_2\text{S}]$ — концентрация сульфида натрия в поглотительном растворе, кг/м^3 ;

$[CO_2]$ и $[O_2]$ — концентрация в дымовых газах СРК диоксида углерода и кислорода, % об.;

T — среднегарифмическая температура в абсорбере, К.

Уравнение справедливо для расчета процессов массопередачи при каталитической хемосорбции сероводорода из дымовых газов СРК в полых скрубберах распыливающего типа с использованием как фталоцианиновых, так и органических и неорганических катализаторов, информация об удельной активности которых представлена в работе [8].

Таблица 2

Расход дымовых газов в абсорбере, м ³ /ч	Удельное орошение абсорбера, л/м ³	Концентрация сероводорода в дымовых газах, г/м ³ с. г.		Эффективность поглощения сероводорода в абсорбере, %	Поверхность контакта фаз в абсорбере, м ²	Коэффициент массоотдачи в жидкой фазе при хемосорбции сероводорода $\beta_{ж} \cdot 10^3$, м/с	Коэффициент ускорения абсорбции сероводорода
		до очистки в абсорбере	после очистки в абсорбере				
256	4,0	0,245	0,006	97,5	6,74	22,7	299
513	2,0	0,275	0,058	79,0	6,56	19,2	253
513	4,0	0,344	0,032	91,0	10,73	17,9	175
513	4,0	0,344	0,019	95,5	10,68	22,0	216
513	6,0	1,207	0,066	94,5	6,57	24,2	172
769	4,0	0,256	0,022	91,1	13,47	22,2	212
513	8,0	0,156	0,002	98,5	16,00	25,0	234
890	4,5	0,179	0,021	88,3	15,96	18,8	176

Примечание. Испытания проведены при концентрации катализатора в поглотительном растворе 50 г/м³ и температуре в абсорбере 320...330 К.

В табл. 2 приведены результаты промышленных испытаний процесса абсорбционно-каталитической очистки дымовых газов от сероводорода на полупроизводственной установке СРК № 5 Сегежского ЦБК. При проведении испытаний необходимую для расчета коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе при хемосорбции сероводорода поверхность контакта фаз определяли химическим методом на основе измерения параметров абсорбции диоксида углерода щелочными растворами и водой (гидродинамические параметры идентичны) [7].

Как видно из табл. 2, при проведении испытаний в производственных условиях значения $\beta_{ж}$ составляют $(18...25) \cdot 10^{-3}$ м/с и удовлетворительно согласуются с результатами, которые получены на лабораторном абсорбере, и при оптимальной температуре 320...330 К равны $(16...27) \cdot 10^{-3}$ м/с.

Выводы

Разработана и испытана в производственных условиях новая технология очистки дымовых газов СРК сульфатно-целлюлозного производства, основанная на обработке дымовых газов щелочными растворами фталоцианиновых катализаторов и обеспечивающая при концентрации катализатора в растворе 40...50 г/м³ и температуре в абсорбере 320...330 К поглощение сероводорода с эффективностью 98...99 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. А. с. 927876 СССР, МКИ Д 21 С 11/06. Способ регенерации химикатов из дымовых газов сульфатно-целлюлозного производства / Н. К. Дерманов, А. И. Торф,