

В.Т. Яворський, В.В. Калмиков, Я.А. Калимон, А.Б. Гелеш
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДО ПИТАННЯ ПРО ВИБІР МАСООБМІННОГО АПАРАТА ДЛЯ КАТАЛІТИЧНОГО РІДКОФАЗОВОГО ОЧИЩЕННЯ КИСНЕВМІСНИХ ГАЗІВ ВІД СІРКИ (IV) ОКСИДУ

© Яворський В.Т., Калмиков В.В., Калимон Я.А., Гелеш А.Б., 2004

На підставі експериментальних даних та аналізу рідкофазового окиснення сірки (IV) оксиду як масообмінний апарат для очищення кисневмісних газів від SO₂ вибрано скрубберну камеру з ковшоподібними розбризкувачами.

On the basis of experimental data and analysis of liquid-phase process of oxidation SO₂ as masschange device for purification of gases, which contain oxygen, from SO₂ is chosen scrubber with dispergators such as «ladle.

Постановка проблеми. Обсяги викидів SO₂ в атмосферу тільки в Україні становлять понад 3,5 млн. тонн на рік. Цей газ в атмосфері трансформується в сульфатну кислоту, яка бере участь у формуванні кислотних опадів. Останні зумовлюють погіршення якості ґрунтів внаслідок зростання їх кислотності, що, в свою чергу, призводить до зменшення врожайності; сприяють інтенсивній корозії металевих та бетонних конструкцій; погіршують якість поверхневих вод; негативно впливають на здоров'я населення тощо. Тому зменшення викидів кислотоутворюючих речовин в атмосферу є одним з пріоритетних завдань охорони довкілля.

Аналіз досліджень і публікацій дає підстави стверджувати, що очищення викидів різних виробництв, у яких концентрація сірки (IV) оксиду зазвичай не перевищує 0,2...0,3 об. %, дотепер залишається складною технологічною проблемою. Тому, незважаючи на значну кількість розробок [1], в яких йдеться про очищення газів від сірки (IV) оксиду, проблема достатньо повного уловлення SO₂ ще не вирішена. Це пояснюється тим, що всі існуючі методи очищення викидних газів від сірки (IV) оксиду не забезпечують достатнього ступеня очищення (зазвичай не більше 85 %) і потребують значних витрат [2].

Серед промислових методів очищення газів, зокрема кисневмісних, від сірки (IV) оксиду найперспективнішими є рідкофазові каталітичні, які дають змогу досягти більшого ступеня очищення за значно менших витрат реагентів. Як каталізатори найчастіше використовують водні розчини солей заліза та мангану. Солі заліза утворюються у багатьох технологічних процесах як відходи виробництва, тому їх застосування як каталізаторів є економічно доцільним. Рідкофазовий каталітичний процес очищення газів від SO₂ розчинами заліза (II) сульфату є процесом хемосорбційним і складається з декількох послідовних фізико-хімічних стадій. Спочатку відбувається абсорбція SO₂ водним розчином



де aq – вода.

Абсорбований SO₂ взаємодіє з молекулами води



унаслідок чого кислотність середовища зростає.

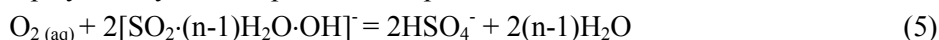
Одночасно відбувається абсорбція кисню



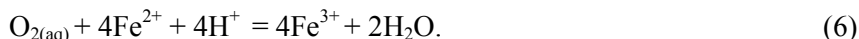
У водному розчині заліза (II) сульфат дисоціює



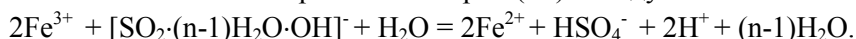
Поглинутий кисень бере участь у двох паралельних процесах



i



Відомо, що реакція (5) є дуже повільною, тому превалюючою є реакція (6), унаслідок перебігу якої утворюється доволі сильний окисник – іони Fe^{3+} ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})=0,771$ В). За їх участю у водному розчині відбувається окиснення хемосорбованого сірки (IV) оксиду



Надалі іони Fe^{2+} регенеруються до окисної форми внаслідок взаємодії з киснем за реакцією (6). Унаслідок окиснення абсорбованого SO_2 у рідкій фазі зменшується його концентрація. Це призводить до збільшення рушійної сили процесу абсорбції, а точніше хемосорбції, і поглинання розчином додаткових кількостей SO_2 , які надалі знову окиснюються, що назагал сприяє збільшенню поглинальної здатності розчину і відповідно ступеня очищення газу.

Аналіз показників роботи різних типів абсорберів, а також дані про розчинності SO_2 і кисню у водних розчинах (розчинність O_2 є на три порядки меншою, ніж SO_2) дають підстави стверджувати, що лімітуючою стадією процесу є абсорбція кисню із газової фази. Тому каталітичне рідкофазове очищення кисневмісних газів від SO_2 у промисловості зазвичай здійснюють у насадкових абсорберах, що працюють у прямотечійному режимі [3]. Однак існують певні види масообмінного обладнання, що характеризується низькими значеннями дифузійних і гідравлічних опорів, і які для очищення газів від SO_2 не використовувались. До них, наприклад, належать апарати з розбризкуванням поглинальної рідини, зокрема, скрубери з ковшоподібними розбризкувачами.

Отже, **мета роботи** полягала у визначенні типу масообмінного апарата для каталітичного рідкофазового очищення кисневмісних газів від SO_2 .

Експериментальні дослідження проводили на лабораторній установці (див. рисунок), яка складалась з трьох основних вузлів: приготування газової суміші, приготування поглинального розчину та абсорбційного.

Абсорбційний вузол був змінної конфігурації. Як абсорбер використовували насадкову колоду (традиційний масообмінний апарат для цієї системи) або скруберну камеру з ковшоподібними розбризкувачами. Абсорбційна колода – скляна труба заввишки 1200 і діаметром 80 мм, заповнена керамічною насадкою. Очищення газу від SO_2 здійснювали у прямотечійному режимі, за якого опір апарата становив (780...1180 Па). Скруберна камера – це горизонтальний циліндричний апарат (діаметр – 500 мм, довжина – 300 мм), в якому диспергування рідини в об'єм газу здійснюється ковшоподібними розбризкувачами спеціальної конструкції [4, 5], які закріплені попарно на горизонтальному валі, розміщеному у нижній частині камери. Гідравлічний опір скруберної камери не перевищував 300 Па. Обидва абсорбери споряджені термометрами для вимірювання температури процесу і штуцерами для введення і виведення газових й рідинних потоків, а також для відбору проб рідкої та газової фаз.

Дослідження проводили за таких умов:

а) при використанні як абсорбера насадкової колони (робочий об'єм – 5 дм^3): витрата газової суміші на очищення – 6 $\text{м}^3/\text{год}$; витрата поглинального розчину – 0,02 $\text{м}^3/\text{год}$; швидкість газу в абсорбері – 0,3 м/с; час перебування газу в колоні – 6 с;

б) при використанні як абсорбера скруберної камери (робочий об'єм – 58 дм^3): витрата газової суміші на очищення – 25 $\text{м}^3/\text{год}$; витрата поглинального розчину – 0,12 $\text{м}^3/\text{год}$; час перебування газу в скрубері – 10 с; лінійна швидкість кінців ковша – 12 м/с.

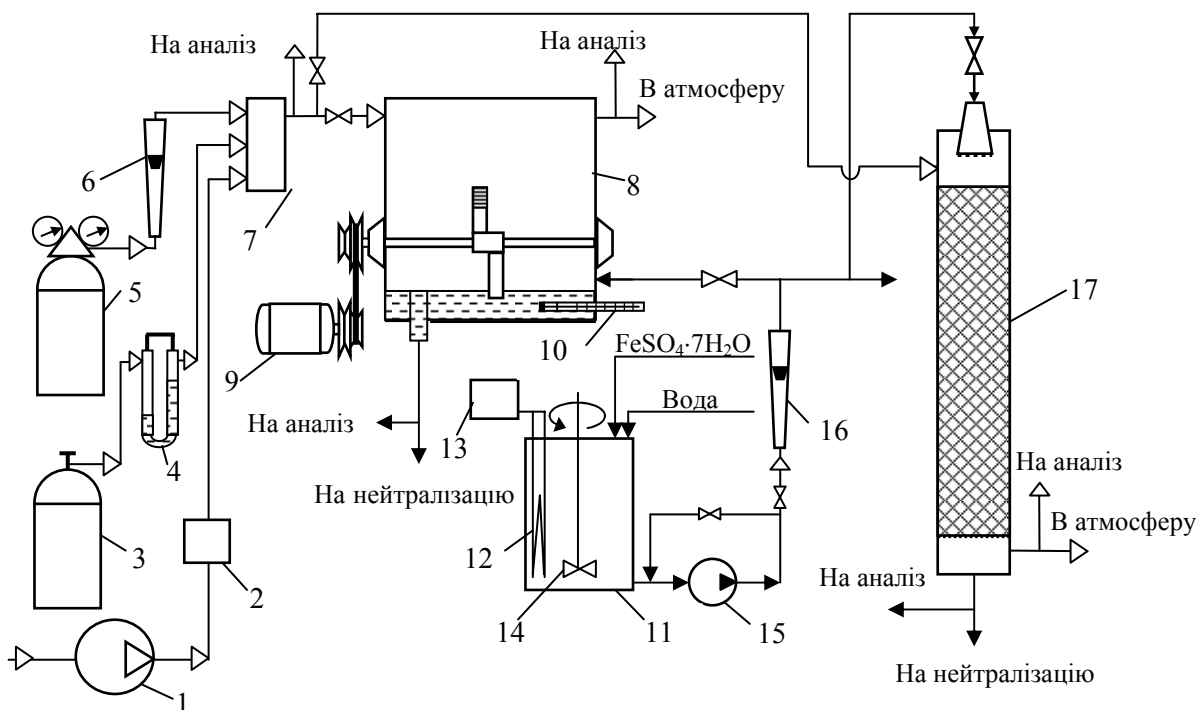


Схема лабораторної установки:

- 1 – компресор; 2 – витратомір ГР-40; 3 – балон з SO_2 ; 4 – реометр; 5 – балон з азотом;
 6 – ротаметр; 7 – змішувач; 8 – скруберна камера; 9 – електродвигун з приводом;
 10 – контрольний термометр; 11 – ємність; 12 – ТЕН-и; 13 – регулятор температури;
 14 – мішалка; 15 – насос; 16 – ротаметр; 17 – насадкова колона

Склад газової суміші імітував відхідні газу сульфатнокислотного виробництва за “короткою” схемою, які містять, об. %: SO_2 – 0,2...0,3; O_2 – $\approx 10,4$. Концентрація заліза (II) сульфату у поглинальному розчині дорівнювала 0,01 моль/дм³.

Технологічні параметри процесу розраховували на підставі аналізів рідкої та газової фаз, які виконували за відомими методиками (вміст SO_2 визначали об’ємним йодометричним, іонів Fe^{2+} – біхроматним, рН – потенціометричним методами).

Основні результати досліджень наведено в таблиці.

Залежність ефективності очищення відхідних газів від типу масообмінного апарата

№ з/п	Тип масообмінного апарата	Температура, °С	Концентрація SO_2 , об. %		Ступінь абсорбції, %	Ступінь окиснення хемосорбованого SO_2 , %	Коефіцієнт масопередачі, Кг/(с·Па·м ³)
			вхід	вихід			
1	Насадковий абсорбер	15,6	0,343	0,211	38,5	37,2	$4,86 \cdot 10^{-7}$
2		15,6	0,286	0,187	34,6	34,6	$4,99 \cdot 10^{-7}$
3		17,0	0,286	0,173	39,5	35,2	$5,54 \cdot 10^{-7}$
4	Скруберна камера з ковшоподібними розбризкувачами	17,0	0,273	0,114	58,2	98,9	$3,12 \cdot 10^{-6}$
5		17,2	0,273	0,118	56,8	99,4	$3,02 \cdot 10^{-6}$
6		18,0	0,286	0,121	57,7	99,0	$3,07 \cdot 10^{-6}$
7		21,5	0,343	0,134	60,9	99,6	$3,36 \cdot 10^{-6}$
8		21,5	0,343	0,129	62,4	99,2	$3,52 \cdot 10^{-6}$

Як видно з наведених результатів, при очищенні газу від SO_2 в абсорбері колонного типу ступінь абсорбції SO_2 розчинами заліза (II) сульфату не перевищує 40 % за ступінь окиснення хемосорбованого SO_2 в межах 30...40 %. Коефіцієнт масопередачі дорівнює $\approx 3 \cdot 10^{-7}$ кг/(с·Па·м³) (під

коефіцієнтом масопередачі розуміємо масу абсорбованого SO_2 в 1 м^3 об'єму апарата протягом 1 с за рушійної сили процесу 1 Па). Такі низькі значення показників процесу пояснюються незначною швидкістю окиснення абсорбованого SO_2 у рідкій фазі внаслідок низької інтенсивності абсорбції кисню з газової фази. Головною причиною цього є дуже великий опір абсорбції кисню з боку газової фази.

При очищенні газу в скруберній камері з ковшоподібними розбризкувачами досягнуто: ступінь очищення газу від SO_2 – $60 \dots 65 \%$; ступінь окиснення сорбованого SO_2 – $98 \dots 99 \%$; коефіцієнт абсорбції $(3,0 \dots 3,5) \cdot 10^{-6} \text{ кг}/(\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^3)$.

Одержані результати свідчать, що в скруберній камері хемосорбція SO_2 , його окиснення у рідкій фазі до сульфат-іона та окиснення іонів заліза Fe^{2+} до Fe^{3+} (тобто регенерація окисника) відбуваються в одному апараті практично одночасно.

Це пояснюється тим, що внаслідок диспергування поглинального розчину ковшоподібними розбризкувачами утворюється величезна кількість дрібнодисперсних крапель, які рухаються з високою швидкістю тангенційно до твірної ковшоподібного розбризкувача. Отже, по-перше, створюється дуже велика площа контакту двох фаз, а, по-друге, дифузійні опори як з боку газової, так і з боку рідкої фаз різко зменшуються і стають співрозмірними. Площа контакту газової і рідкої фаз в скрубері на декілька порядків є більшою, ніж в насадковому абсорбері внаслідок того, що рідина розбризкується у вигляді дрібнодисперсних крапель. Опір з боку газової фази різко зменшується внаслідок великої швидкості руху краплі в потоці газу, що призводить до зменшення товщини приграничної ламінарної плівки газу. Дифузійний опір рідини теж зменшується внаслідок незначного значення діаметра крапельок розчину та інтенсивної циркуляції рідини всередині “первинних” і “вторинних” крапель. “Вторинні” краплі виникають завдяки так званому ударному ефекту, який полягає в тому, що внаслідок удару краплі об стінку скруберної камери вона розпадається на велику кількість нових – відбувається створення нової (вторинної) поверхні абсорбції, яка є абсорбційно активною. Це призводить до збільшення швидкості та інтенсивності сорбції газів, передусім, кисню, і, як наслідок, очищення газу від SO_2 загалом.

На підставі проведених експериментальних досліджень сформульовано **висновок**, що для здійснення процесу каталітичного рідкофазового очищення кисневмісних газів від SO_2 оптимальним масообмінним апаратом є скруберна камера з ковшоподібними розбризкувачами.

Одержані результати можуть бути використані під час проектування дільниці очищення відхідних газів виробництва сульфатної кислоти на Державній акціонерній компанії “Титан”, на якій в паралельному технологічному процесі утворюються значні кількості заліза (II) сульфату як відходи.

1. Вилесов Н.Т., Большунов В.Г. Утилизация промышленных сернистых газов. – К.: Наук. думка, 1990. – 136 с. 2. Кузнецов И.Е., Шмат К.И., Кузнецов С.И. Оборудование для санитарной очистки газов: Справочник. – К.: Техника, 1989. – 304 с. 3. Васильев В.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1985. – 384 с. 4. Лавриненко А.А. Гидродинамика и массообмен в скрубберной камере с S-образными разбрызгивателями: Автореф. дис. ...канд. хім. наук. 1989. – 16 с. 5. Яворский В.Т., Лавриненко А.А. Оптимизация технологии очистки серы от легколетучих органических примесей в скрубберных камерах с S-образными разбрызгивателями // XIV Всесоюз. научн.-техн. конф. по технологии неорг. веществ и мин. удобрений. Ч. I. – Львов: Изд-во ЛПИ, 1988. – С. 87.