

УДК 66.074.378.1

## ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

Ксандров Н. В., Котова Н. Н., Ожогина О. Р., Казанкова Т. Н.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия (606026, Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru*

На лабораторной установке при парциальном давлении диоксида серы менее 1 кПа и температуре 293 — 313 К изучена адсорбционная ёмкость по SO<sub>2</sub> активного угля марки AP-B при поглощении сорбтива из сухого газа, содержащего кислород. Представлено расчётное уравнение, адекватно описывающее зависимость адсорбционной ёмкости угля от условий адсорбции. Установлено, что при концентрации кислорода в газовой фазе порядка 5% объёмн. сорбированный SO<sub>2</sub> количественно окисляется на угле до SO<sub>3</sub>. Показана возможность применения адсорбционно-каталитического процесса с использованием активных углей для очистки отходящих газов цехов серной кислоты. Отработанные угли регенерируют промывкой водой с введением полученной разбавленной серной кислоты в цикл орошения моногидратного абсорбера.

Ключевые слова: диоксид серы, активный уголь, адсорбция, регенерация, очистка отходящих газов

## THE USE OF ACTIVATED CARBONS FOR THE PURIFICATION OF UNCONCENTRATED EXHAUST GASES FROM SULFUR DIOXIDE

Ksandrov N. V., Kotova N. N., Ojogina O. R., Kazankova T. N.

*Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. E. Alexeyev, Dzerzhinsk, Russia (606026, Dzerzhinsk, st. Gaidara, 49), e-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru*

Studied the adsorption capacity of SO<sub>2</sub> of the active carbon of the brand AP-B by absorption of sorbtiva from dry gas, which contains oxygen, done using a laboratory setting and in partial pressure of sulfur dioxide of less than 1kPa, and temperature 293-313 K. Submitted the calculated equation, which adequately describes the dependence of the adsorption capacity of coal from the adsorption conditions. It is established that the volume sorbed SO<sub>2</sub> is oxidized on carbon to SO<sub>3</sub> in an oxygen concentration in the gas phase of 5%. Showed the possibility of applying of adsorption-catalytic process, using active carbons for purification of waste gases of plants of sulfuric acid. Operating coal recovered by washing with water with the introduction of the resulting dilute sulfuric acid to the irrigation cycle of monohydrate absorber.

Keywords: active carbons, sulfur dioxide, adsorption, regeneration, purification of waste gases.

### Введение

Несмотря на то, что в современных производствах серной кислоты степень конверсии SO<sub>2</sub> близка к 100%, масса диоксида серы в газах после моногидратного абсорбера достигает 2 кг/т H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [5]. В Российской Федерации производится около 11 млн т/год серной кислоты в пересчёте на моногидрат [3]. Масса SO<sub>2</sub> в отходящих газах сернокислотных цехов России равна примерно 22000 т/год в предположении, что на всех заводах степень конверсии SO<sub>2</sub> близка к 0,998. Для цехов, ранее введённых в эксплуатацию, по схеме ДК-ДА [1], степень конверсии SO<sub>2</sub> равна 0,996, что отвечает массе SO<sub>2</sub> в отходящих газах около 27000 т/год.

После очистки газа растворами, имеющими щелочную реакцию, отходящий газ содержит 0,01% объёмн. SO<sub>2</sub> [5], что соответствует степени очистки 70%, выбросу SO<sub>2</sub> в атмосферу около 6000 т/год и доказывает сохраняющуюся актуальность оптимизации очистки от SO<sub>2</sub> отходящих газов, в том числе, путём перехода к безреагентным процессам.

Вариантом безреагентного процесса служит сорбция  $\text{SO}_2$  активным углем с окислением  $\text{SO}_2$  на угле до  $\text{SO}_3$  [2, 4]. Уголь регенерируют, промывая водой с получением раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Имеющихся данных недостаточно для оценки ёмкости угля при парциальном давлении  $\text{SO}_2$  ( $P_{\text{SO}_2}$ ) менее 0,1 кПа, что имеет место в отходящих газах до санитарной очистки. Линейная экстраполяция от данных [4], полученных при давлении более 0,5 кПа, к  $P_{\text{SO}_2}$  менее 0,1 кПа невозможна вследствие непропорционально быстрого увеличения сорбционной ёмкости угля с ростом  $P_{\text{SO}_2}$  на начальном участке изотерм адсорбции  $\text{SO}_2$  на угле. Отсутствуют данные по равновесию в системе «Активный уголь,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ » возникающей при регенерации угля, поглотившего  $\text{SO}_2$ , при содержании кислоты на угле менее 1 ммоль/г.

### Цель работы

Изучение адсорбционной способности угля AP-B по  $\text{SO}_2$  при условиях, близких к состоянию газа после моногидратного абсорбера:  $P_{\text{SO}_2}$  до 0,1 кПа, температуры 293–333 К. Определение массы угля, минимально необходимой для очистки отходящих газов агрегата мощностью 62,5 т/час серной кислоты, и уточнение данных по равновесию в системе «Активный уголь,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ » при содержании кислоты на угле менее 1 ммоль/г.

### Методика исследования

Сорбционную ёмкость угля по  $\text{SO}_2$  измеряли динамическим методом, пропуская смесь газов (кислород: 5-6%,  $\text{SO}_2$ : 0.02-0,2% объёмн., остальное азот) через термостатированный адсорбер с активным углем. Схема установки представлена на рисунке 1. В опытах измеряли объём газа, поступившего в аспиратор, по объёму воды, слитой из аспиратора, температуре и давлению в аспираторе и содержание  $\text{SO}_2$  в газе ( $C_{\text{SO}_2}$ ) до и после реактора на хроматографе ГХ-1000 (газ-носитель—гелий). Измерения  $C_{\text{SO}_2}$  после реактора дублировали, пропуская газа через дрексель с 0,01 N раствором  $\text{J}_2$ . Концентрацию  $\text{J}_2$  до и после барботажа известного объёма газа проверяли, титруя иод 0,01 N раствором тиосульфата. По убыли концентрации  $\text{J}_2$  вычисляли массу  $\text{SO}_2$  в пробе газа.

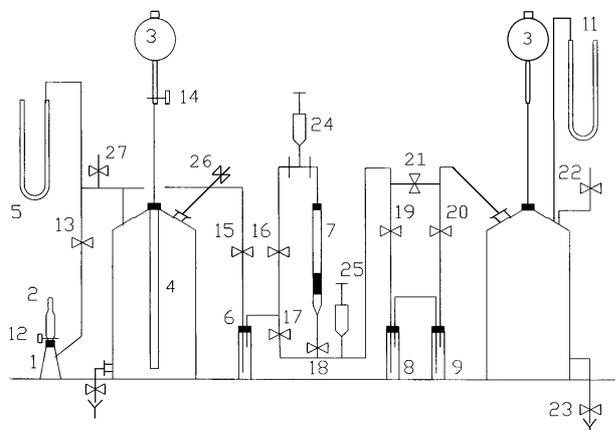


Рисунок 1. Схема лабораторной установки для насыщения активного угля диоксидом серы.

1 – реактор разложения сульфита натрия; 2 – дозатор серной кислоты; 3 – напорный сосуд; 4 – газометр; 5, 11 – дифманометр; 6 – барботер с серной кислотой для осушки газа; 7 – адсорбер с углем; 8, 9 – дрекеля с раствором йода; 10 – аспиратор; 12 – 23 – вентили; 24, 25 – отбор проб для анализа на хроматограф; 26 – ввод азота; 27 – продувочный вентиль.

По результатам измерений концентрации  $\text{SO}_2$  и данных о времени от начала опыта строили выходные кривые, их графическим интегрированием находили  $A_{\text{SO}_2}$ , моль/г –массу поглощённого  $\text{SO}_2$  на момент достижения равновесия, отмечавшегося по равенству значений  $C_{\text{SO}_2}$  до и после реактора. Для уточнения значений  $A_{\text{SO}_2}$  пробу угля после опыта промывали 10 кратной массой воды. Выделившуюся серную кислоту титровали 0,1N раствором NaOH.  $A_{\text{SO}_2}$ , найденные обеими методами, совпадают с разницей не более 5,5% определяемой величины. Соответствующее вычисленному значению  $A_{\text{SO}_2}$ , равновесное парциальное давление  $\text{SO}_2$  считали равным произведению общего давления в аспираторе на определённую анализом объёмную долю  $\text{SO}_2$  в газе после реактора с активным углем.

Опыты выполнены при следующих условиях: время опыта 4-6 часов, расход газа 16-22 см<sup>3</sup>/мин., объём пропущенного газа 4-8 л, скорость газа в реакторе с углем менее 5<sup>-3</sup> м/с, масса угля в реакторе 10 – 20 г, частота отбора проб из газовых потоков – через 10 минут, давление в аспираторе 90 – 97 кПа, объём пробы газа для анализа на хроматографе равен 10 мл, для анализа иодометрическим методом – 0,5 л.

Для определения равновесного содержания кислоты в регенерате навеску угля, сорбировавшего точно известную массу диоксида серы, суспендировали в определённом объёме воды. Концентрацию образующейся кислоты периодически измеряли титрованием проб раствора 0,1N раствором NaOH. Достижение равновесия отмечали по постоянству концентрации кислоты в 3-х последовательных пробах. Массы кислоты, перешедшей в раствор и удерживаемой в порах угля, находили из материального баланса опыта.

### **Результаты эксперимента**

Значения равновесной адсорбционной ёмкости ( $A_{\text{SO}_2}$ ) угля AP–B при малых  $P_{\text{SO}_2}$ , экстраполированные к постоянным значениям  $P_{\text{SO}_2}$  на основании произведённых в настоящей работе измерений, приведены в таблице 1. Область изученных значений  $P_{\text{SO}_2}$  соответствует содержанию  $\text{SO}_2$  в отходящих неочищенных газах сернокислотных цехов при общем давлении 110 кПа. Из таблицы виден закономерный рост сорбционной ёмкости угля по  $\text{SO}_2$  с ростом  $P_{\text{SO}_2}$  и понижением температуры. В изученном интервале параметров адсорбции влияние  $P_{\text{SO}_2}$  на ёмкость угля более существенно. Относительно медленное уменьшение  $A_{\text{SO}_2}$  с ростом температуры газа вызвано совместным протеканием противоположно направленных процессов: ослаблением сорбционных связей  $\text{SO}_2$  с поверхностными активными центрами и

ускорением при нагревании каталитического окисления SO<sub>2</sub>; хемсорбированные молекулы SO<sub>3</sub> прочнее связаны в нанопорах угля, чем сорбированные физически молекулы SO<sub>2</sub> [2].

Таблица 1. Равновесная ёмкость угля AP-B по SO<sub>2</sub> при P<sub>SO<sub>2</sub></sub>, менее 1кПа.

P <sub>SO<sub>2</sub></sub> , кПа	Равновесная ёмкость угля по SO <sub>2</sub> , моль/кг при указанных ниже температурах, К				
	298	303	313	323	333
0,01	0,143	0,132	0,112	0,095	0,083
0,02	0,272	0,251	0,212	0,183	0,159
0,03	0,386	0,358	0,305	0,264	0,228
0,04	0,493	0,465	0,389	0,337	0,292
0,05	0,588	0,545	0,466	0,408	0,351
0,06	0,676	0,626	0,537	0,475	0,405
0,01	0,961	0,894	0,771	0,695	0,588

Барическая и температурная зависимости равновесной адсорбционной ёмкости от парциального давления SO<sub>2</sub> и температуры процесса аппроксимированы уравнениями:

$$A_{SO_2}^{-1} = A_{SO_2 \text{ lim}} + K P_{SO_2}^{-1} \quad (1)$$

$$\lg K = A_1 + B_1 T^1 \quad (2)$$

$$\lg A_{SO_2 \text{ lim}} = A_2 + B_2 T^1 \quad (3)$$

Статистической обработкой результатов эксперимента по методу наименьших квадратов найдены коэффициенты регрессии в уравнениях (1)–(3), приведённые в таблице 2. Расчёт A<sub>SO<sub>2</sub></sub> по коэффициентам, указанным в таблице 2, воспроизводит опытные данные с ошибкой менее 3% определяемой величины, что доказывает адекватность аппроксимации и пригодность уравнений (1)–(3) для расчета равновесной ёмкости угля по SO<sub>2</sub> по температуре и значениям P<sub>SO<sub>2</sub></sub> в интервале изученных параметров адсорбции. По уравнениям (1)–(3) нами вычислены равновесные значения P<sub>SO<sub>2</sub></sub> для содержания диоксида серы на угле 0,05 ммоль/г, использованные для вычисления теплоты адсорбции SO<sub>2</sub> по уравнению Клапейрона-Клаузиуса. Численная величина теплоты адсорбции равна 16 000 ± 500 кДж/моль.

Таблица 2. Коэффициенты регрессии в уравнениях (1) – (3).

Темпера- тура, К	Численные значения коэффициентов регрессии					
	A <sub>SO<sub>2</sub></sub> <sup>-1</sup>	K	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
298	0,38	0,0661	1,1196	459	1,1217	– 686,6
303	0,40	0,0717				
313	0,45	0,0847				
323	0,50	0,0847				
333	0,55	0,1148				

В таблице 3 приведены экспериментально определённые равновесные значения концентраций кислоты в регенерате и остаточного содержания серной кислоты в порах угля при 323 К. Температура опытов выбрана с учётом имеющихся [2] данных, согласно которым скорость и полнота регенерации угля растут с ростом температуры, но выше 323 К влияние температуры практически не сказывается. Массовое отношение воды к углю в опытах по регенерации (4:1) принято в предположении, что разбавленную кислоту, полученную при регенерации угля, подают в цикл абсорбции серного ангидрида. В этом случае масса воды, содержащейся в регенерате в расчёте на тонну моногидрата, не должна превышать массу воды, необходимой для получения из сухого конвертированного газа 93 % серной кислоты.

Таблица 3. Равновесные концентрации серной кислоты в регенерате при 323 К.

Остаточное содержание кислоты на угле, моль/г	0,569	0,432	0,351	0,286	0,172	0,083	0,0306
Равновесное содержание $H_2SO_4$ в регенерате, мол. доли	0,004	0,0029	0,0023	0,0018	0,0010	0,0005	0,00012
Равновесное содержание $H_2SO_4$ в регенерате, % масс	2,09	1,57	1,25	0,99	0,55	0,27	0,08

Данным таблицы 2 соответствует график зависимости остаточного содержания кислоты на угле от концентрации регенерата на рисунке 2. График является плавной кривой и допускает интерполяционные расчёты. По данным таблицы 3 и рисунку 2 определена  $\alpha$  – достижимая степень регенерации активного угля. При вычислении значения  $\alpha$  отношение масс промывной воды и угля принято равным 3:1. При большем Т:Ж, как показали балансовые расчёты, масса воды, используемой для регенерации угля на тонну моногидрата, превышает массу воды, которая необходима для выпуска продукции в виде стандартной контактной серной кислоты. При меньшем Т:Ж на стадии регенерации достижимая на опыте величина  $\alpha$  резко уменьшается.

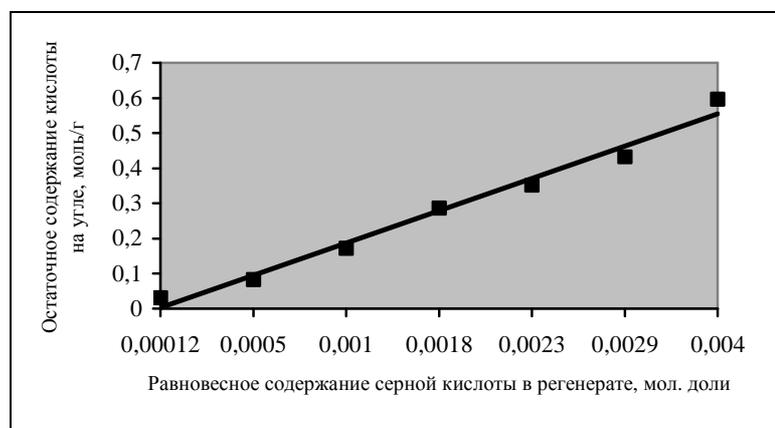


Рисунок 2. Равновесные концентрации серной кислоты в регенерате при 323 К.

Для оценки степени использования ёмкости угля по  $SO_2$ , соответствующей началу проскока, на заключительном этапе исследований проведены эксперименты по насыщению

активного угля диоксидом серы на колонке диаметром 0,03 м, при концентрации  $\text{SO}_2$  в газе  $0,04 \pm 0,005\%$  объёмн., скорости газа 0,03 м/сек, расходе газа 0,7 м<sup>3</sup>/час, вводе газа сверху колонки показали, что проскок газа наступает при использовании 85% сорбционной ёмкости угля равновесной по отношению к значению  $P_{\text{SO}_2}$  на входе в колонку. Регенерация угля при отношении массы поданной на промывку воды к массе угля равному  $(3 \pm 0,1) : 1$  при времени суспендирования угля более 20 минут обеспечивает практически достижение равновесия остаточного содержания кислоты на угле с кислотой, содержащейся в регенерате.

По полученным данным проведена оценка минимально необходимой массы угля для поглощения 90%  $\text{SO}_2$  из отходящих газов агрегата мощностью 1500 т моногидрата в сутки (62,5 т/час). Минимально необходимой массе сорбента отвечает максимально возможное значение  $\alpha$  ( $\alpha_{\text{макс}}$ ). В расчётах  $\alpha_{\text{макс}}$ : температура абсорбции 303 К, регенерации –323 К,  $P_{\text{SO}_2}$ , соответствующее массе диоксида серы в газе после моногидратного абсорбера 2 кг на 1 т моногидрата, равно 42 Па, ёмкость сорбента по  $\text{SO}_2$  при указанном давлении и степени использования равновесной ёмкости 0,85 равна 31,6 г/кг угля, что эквивалентно 48,4 г кислоты. Путём итерационных расчётов с использованием графика рисунок 2 найдена остаточная масса кислоты на угле при равновесии с раствором, содержание кислоты в котором соответствует смыву кислоты с угля водой при Т:Ж 1:3 и исходном насыщении угля 31,6 г  $\text{SO}_2$  на кг угля, равная 20,4 г/кг угля. Смыв кислоты при регенерации эквивалентен 18,3 г  $\text{SO}_2$ . Для поглощения 2 кг  $\text{SO}_2$ , приходящихся в отходящих газах на 1 т моногидрата при степени очистки 90%, нужно 98,4 кг угля. Минимальная масса загрузка угля в адсорберы при выпуске кислоты 62,5 т/час должна составить 3,1 т в каждом из двух реакторов, в которых попеременно протекают стадии адсорбции и регенерации. Результаты расчёта показывают целесообразность изучения динамики адсорбционно-каталитического процесса и разработку аппаратного оформления очистки от  $\text{SO}_2$  разбавленных газов активным углем АР –В.

### **Выводы**

1. Изучена и описана уравнениями регрессии, обеспечивающими достаточную точность расчёта, зависимость равновесной ёмкости активного угля по диоксиду серы от условий адсорбции при парциальных давлениях  $\text{SO}_2$  менее 0,1кПа в интервале температур 293– 333 К.
2. Определены равновесные значения концентраций кислоты в регенерате и остаточного содержания серной кислоты на поверхности угля при 323 К.
3. Результаты исследования показывают целесообразность разработки технологии очистки отходящих газов сернокислотного производства от  $\text{SO}_2$  активным углем с подачей регенерата в цикл орошения моногидратного абсорбера при условии выпуска продукции в виде технической контактной серной кислоты.
4. Остаточный выброс диоксида серы после очистки может быть сокращён

на 50% по сравнению с производственными данными.

### Список литературы

1. Амелин А. Г. Производство серной кислоты: учебник для проф.-техн. уч. завед. / А. Г. Амелин, Е. В. Яшко. – М.: Высш. шк., 1980. – 245 с.
2. Ануров С. А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами / С. А. Ануров // Успехи химии, 1996. - №65 (8). – с. 718.
3. Игин В. В., Филатов Ю. В. Состояние и перспектива развития производства серной кислоты в РФ. Сера и серная кислота – 2013. Сборник материалов 4-й международной научно-практической конференции. – М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2013. – 130 с.
4. Ксандров Н. В., Котова Н. Н. Зависимость концентрации раствора серной кислоты, полученного при регенерации активного угля от содержания серной кислоты на угле. Журнал «Известия ВУЗов» // Сер. «Химия и химическая технология», 2013 - № 4 – с. 51.
5. Левин Н.В., Игин В.В. Разработка современной, экологически чистой и энергоэффективной технологии производства серной кислоты из сероводородного газа и отработанной кислоты. Сера и серная кислота – 2013. Сборник материалов 4-й международной научно-практической конференции. – М.: ФГУП «Институт «ГИНЦВЕТМЕТ», 2013. – 130 с.

#### Рецензенты:

Ульянов В.М., д.т.н., профессор, кафедра МАХП, ДПИ НГТУ им. Р. Е. Алексеева, г.Дзержинск.

Ильин А.П., д.т.н., профессор, зав. кафедрой ТНВ Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново.