

Н. А. Бортникова, И. А. Махоткин, К. А. Павлова,
Ю. Н. Сахаров, Д. Р. Шамсин

МЕХАНИЗМ, КИНЕТИКА И СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ SO₂ СОДОВЫМ РАСТВОРОМ

Ключевые слова: сульфит натрия, хемосорбция, диоксид серы, вихревой абсорбер.

Предложен способ интенсификации процесса хемосорбции SO₂ содовым раствором за счет применения эффективных вихревых аппаратов с нисходящим потоком взаимодействия фаз.

Keywords: sodium sulfite, chemisorption, sulfur dioxide, the vortex absorber.

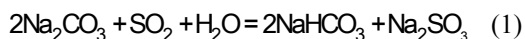
Provides a method of intensifying the process of chemisorption of SO₂ soda solution through the use of effective vortex devices downdraft interaction phases.

При создании новых аппаратов для интенсификации производства солей сульфитного ряда большое значение имеет правильное описание механизма и кинетики протекающих реакций. Создание непрерывной технологии производства солей сульфитного ряда сдерживается отсутствием эффективных аппаратов для интенсификации процессов хемосорбции SO₂.

Для интенсификации процессов хемосорбции SO₂ в производстве сульфита натрия необходимо заменить действующие тарельчатые абсорберы на более эффективные аппараты. Абсорбер при этом должен обеспечивать высокую надежность технологии в широком диапазоне изменения расхода газа.

В основу производства сульфита натрия положена химическая реакция взаимодействия раствора Na₂CO₃ с сернистым газом [1].

Характерной особенностью данной реакции является последовательность ряда промежуточных реакций. На первой стадии реакции при взаимодействии раствора Na₂CO₃ с сернистым газом образуется раствор, содержащий одновременно смесь бикарбоната натрия NaHCO₃ и сульфита натрия Na₂SO₃:

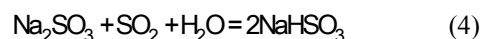
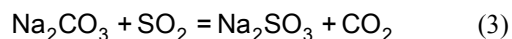


Экспериментальное исследование кинетики процесса хемосорбции SO₂ в этих условиях показало, что на скорость хемосорбции SO₂ существенно влияет концентрация SO₂ в газе и величина площади поверхности контакта фаз. Величина концентрации Na₂CO₃, NaHCO₃ и Na₂SO₃ практически не влияет на скорость хемосорбции SO₂.

Следует отметить, что в производстве сульфитных солей особое специфичное требование заключается в предотвращении образования осадка солей на стенках аппарата. В предложенных вихревых аппаратах осадка не образуется благодаря активному гидродинамическому режиму взаимодействия фаз. В процессе хемосорбции SO₂ остаток NaHCO₃ исчезает лишь на второй стадии химической реакции:



По материальному балансу реакций (1, 2), суммарной реакцией образования сульфита натрия является реакция :



Экспериментальное исследование кинетики хемосорбции SO₂ водными растворами Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂SO₃, NaHSO₃ показало, что скорость процесса хемосорбции SO₂ для различных моделей аппаратов описывается одним обобщающим уравнением:

$$Q_{\text{SO}_2} = K \times F \times P_{\text{SO}_2} \quad (5)$$

где K – константа скорости процесса;
F – площадь поверхности контакта фаз;
P_{SO₂} – концентрация SO₂ в газе.

Зависимость константы скорости процесса от скорости газа (отнесенный к сечению аппарата) имеет вид:

$$K = a \times W^{0.8} \quad (6)$$

Зависимость константы скорости от концентрации реагирующих компонентов в жидкости имеет вид:

$$K = a \times [\text{Na}_2\text{CO}_3]^0, \quad (7)$$

$$K = a \times [\text{NaHCO}_3]^0, \quad (8)$$

$$K = a \times [\text{Na}_2\text{SO}_3]^0. \quad (9)$$

Кажущаяся величина энергии активации близка к нулю. Изменение температуры процесса в диапазоне 30-60°C практически не влияет на величину константы скорости процесса хемосорбции SO₂. Последнее объясняется тем, что увеличение скорости реакции компенсируется

уменьшением растворимости SO_2 в жидкости. Сама химическая реакция является быстрой и протекает на поверхности раздела фаз. Следовательно, для интенсификации непрерывного процесса хемосорбции SO_2 большого объема жидкости в аппарате не требуется. В абсорбере SO_2 требуется высокая степень циркуляции жидкости с быстрым обновлением активной поверхности контакта фаз. Однако для предотвращения быстрого пересыщения раствора сульфитом натрия и предотвращения процесса образования мелких кристаллов требуется увеличение объема жидкости на ступени, естественно с интенсивной абсорбцией SO_2 и циркуляцией жидкости.

По модели Данквертса величина коэффициента массоотдачи представляет собой отношение:

$$K = \frac{D}{\delta}, \quad (10)$$

где D – коэффициент диффузии;
 δ – толщина пленки жидкости около границы раздела фаз.

По модели Хигби величина коэффициента массоотдачи представляет собой отношение:

$$K = a \sqrt{\frac{D}{\tau}}, \quad (11)$$

где a – константа;
 D – коэффициент диффузии;
 τ – время контакта фаз.

Уравнения (10,11) подтверждают, что для интенсификации процесса хемосорбции SO_2 необходимо уменьшать время обновления поверхности контакта фаз, увеличивать степень турбулизации фаз и увеличивать площадь поверхности контакта фаз [2].

Следует отметить, что быстрое обновление поверхности контакта фаз требует определенных энергетических затрат. С ростом скорости газа в любом аппарате увеличивается гидравлическое сопротивление, и возрастают энергозатраты. При оптимизации с учетом капитальных и эксплуатационных затрат применяют критерий Майкова:

$$M_a = \frac{K}{\sum Z}, \quad (12)$$

где K – коэффициент массопередачи в аппарате; $\sum Z$ – сумма капитальных и эксплуатационных затрат [3].

Максимальное значение величины критерия Майкова для процесса хемосорбции SO_2 обеспечивают аппараты вихревого типа. Аппараты вихревого типа с восходящим способом взаимодействия фаз могут работать без насоса для циркуляции жидкости и являются наиболее

компактными [4]. Аппараты с нисходящим способом взаимодействия фаз эффективно работают в более широком диапазоне изменения расхода газа (от нуля до максимального значения). Поэтому мы рекомендуем для интенсификации процесса хемосорбции SO_2 применять вихревые аппараты с нисходящим способом взаимодействия фаз. Вихревой абсорбер с нисходящим способом взаимодействия фаз обеспечивает величину коэффициента полезного действия до 99%. [5,6] Два вихревых одноступенчатых абсорбера с нисходящим способом взаимодействия фаз, установленных последовательно, обеспечивают высокую степень хемосорбции SO_2 .

Выводы

1) Процесс хемосорбции SO_2 содовым раствором представляет собой гетерогенный физико-химический процесс с быстрыми последовательно протекающими реакциями на границе раздела фаз.

2) Скорость процесса хемосорбции SO_2 практически не зависит от концентрации в растворе: Na_2CO_3 , NaHCO_3 и Na_2SO_3 . При этом уравнение скорости процесса от концентрации перечисленных компонентов является уравнением нулевого порядка.

3) Скорость процесса прямо пропорциональна произведению величины площади поверхности контакта фаз и концентрации SO_2 в газе. Скорость процесса хемосорбции SO_2 практически не зависит от температуры.

4) Для интенсификации процесса хемосорбции SO_2 важнейшим является кратность обновления площади поверхности контакта фаз. Этим требованиям удовлетворяют аппараты вихревого типа. При относительно небольшом расходе по газовой фазе наиболее перспективными являются вихревые аппараты с восходящим способом взаимодействия фаз. Для создания аппаратов с большой производительностью и обладающих повышенной надежностью в широком диапазоне изменения расхода газа наиболее перспективными являются вихревые аппараты с нисходящим способом взаимодействия фаз.

5) При проектировании промышленной установки хемосорбции SO_2 на основе компактных одноступенчатых аппаратов установка должна состоять из двух последовательно соединенных вихревых аппаратов.

Литература

- 1) Т.Д. Авербух. Технология сульфитов / Т.Д. Авербух, А.Е. Тепленина, И.Г. Бляхер, М.С. Гофман. М.: Химия, 1984. - 175 с
- 2) И.А. Махоткин, Автореф. дисс. канд. хим. наук, Казан. национ. тех. ун-т, Казань, 2011. 17с.
- 3) В.М. Рамм. Абсорбционные процессы в химической промышленности. М.: Ленинград, 1951. - 351 с
- 4) Пат. 2287359 Российская Федерация, МПК B01D 53/18, B01D 47/06, B01D 3/30. Вихревой аппарат для проведения физико-химических процессов с

нисходящим потоком фаз/Махоткин А.Ф., Халитов Р.А., Седов Б.С., Ерлыков В.Л., Махоткин И.А.; заявитель и патентообладатель Еврохим. - № 2004134710/15; заявл. 30.11.2004; опубл. 20.11.2006, Бюл. № 32. – 4с.

- 5) Старкова А.В. Закономерности кинетики химических реакций, протекающих при хемосорбции углекислого газа щелочными растворами, и разработка высокоэффективного аппарата для интенсификации процесса / Старкова А.В., Махоткин А.Ф., Балыбердин

А.С., Махоткин И.А. // Вестник Казанского национального технологического университета. -2011. - № 15.-С.62-71

- 6) Петров В.И. Исследование массоотдачи в жидкой фазе вихревых контактных устройств с нисходящим потоком фаз для многоступенчатых аппаратов // Вестник Казанского национального технологического университета. -2011. - № 21.-С.180-185

© **Н.А. Бортникова** – магистрант каф. оборудования химических заводов КНИТУ, brtnikva.natasha@rambler.ru; **И. А. Махоткин** - к.т.н., ст. препод. той же кафедры; **К. А. Павлова** – аспирант той же кафедры; **Ю. Н. Сахаров** – н.с. той же кафедры; **Д. Р. Шамсин** – ген. директор ОАО «Химический завод им. Л.Я. Карпова».