

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

На правах рукопису

СЛЮЗАР Андрій Володимирович

УДК 661.41:66.074.37

**ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ І ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ
ХЛОРУ ВІД СПЛУК СІРКИ**

05.17.01. Технологія неорганічних речовин

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

ЛЬВІВ -1997

AB 38. 743

Дисертація є рукопис.
Робота виконана

в Державному університеті
"Львівська політехніка"

Наукові керівники

Заслужений діяч науки і техніки
України, доктор технічних наук,
професор Яворський В.Т.

кандидат технічних наук,
доцент Калимон Я.А.

Офіційні опоненти

доктор технічних наук,
професор Гумницький Я.М.

кандидат технічних наук
Костів І.Ю.

Провідна організація

"Гірхімпром", м. Львів

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00751234 (M)

Захист дисертації відбудеться "15" 09 1997 року о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.06.12 при Державному університеті "Львівська політехніка" за адресою: 290646, м. Львів, вул. С.Бандери, 12, учбовий корпус 9.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Державного університету "Львівська політехніка"

Автореферат розіслано "3" 07 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради
к.т.н., доцент

Я.І.Вахула

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертації. Хлор відноситься до продуктів основної хімічної промисловості, сфера його застосування постійно розширюється. Основними споживачами хлору є органічний синтез, виробництво багаточислених солей хлору, металургія дорогоцінних і рідкісних металів. Світове виробництво цього продукту складає понад 25 млн. тон на рік.

Разом з ростом об'ємів виробництва і застосування хлору підвищуються вимоги до його якості. Державним стандартом України в товарних продуктах обмежується вміст вологи, сполук сірки, інших домішок. Особливо шкідливими є сірковмісні сполуки, які можуть утворюватись на різних стадіях виробничого процесу, і зумовлюють протікання побічних реакцій, отруєння каталізаторів в процесі використання хлору, корозію апаратури, комунікацій тощо.

На Західній Україні основним виробником хлору є концерн "Оріана" (м.Калуш), на якому хлор одержується при електролізі водних розчинів натрію хлориду (електролітичний хлор) і розтопу магнію хлориду (анодний хлор). Сировинною базою цих виробників є полімінеральні калійні руди Прикарпаття, які відносяться до калійних руд сульфатного типу. Тому електроліти в тій чи іншій мірі містять сульфати, які, реагуючи з відновниками, хлором, матеріалами обладнання тощо, утворюють різні сірковмісні сполуки. Наявність цих сполук різко обмежує сферу застосування такого хлору. Так, соляна кислота, яку одержують з цього хлору, є низькосортною, має обмежений попит, низьку ціну, не може використовуватись для виробництва хлорвінілу. Вказане свідчить, що очищення хлору від сполук сірки є досить актуальним, має велике народногосподарське значення.

Очищення хлор-газу від сірковмісних сполук представляє собою надзвичайно складну технологічну задачу внаслідок високої реакційної здатності хлору і сірковмісних домішок. Крім того, технологічний режим одержання товарних продуктів хлору виключає можливість введення в систему ззовні знешкоджувачів (реагентів, адсорбентів тощо) сполук сірки, так як вони будуть реагувати з основною речовиною - хлором.

Вирішення питання очищення хлору від сполук сірки може бути досягнуто шляхом виявлення тих засад, основ тощо, які б могли скласти сутність технології. Визначення теоретично-технологічних основ технології лежить на шляху глибокого і всестороннього аналізу фізико-хімічних властивостей хлору і сірковмісних домішок,

виявлення тих моментів, особливостей, спільних властивостей тощо, які б могли бути покладені в основу технології очищення. Саме такий шлях вибраний нами для вирішення даної технологічної задачі.

Мета роботи. Виявлення теоретично-технологічних засад, основ організації технології очищення хлор-газу від сірковмісних сполук, розробка технологічного процесу очищення.

Для досягнення заданої мети потрібно було вирішити такі основні питання.

1. Провести глибокий і всесторонній аналіз фізико-хімічних властивостей компонентів хлор-газу, технологічного режиму виробництва товарних продуктів хлору з метою виявлення і розробки технологічних засад, основ, підвалин для розробки технології очищення хлору від сполук сірки.

2. Провести аналіз існуючої методики визначення вмісту сірковмісних сполук в хлор-газі, виявити недоліки. Удосконалити існуючу або розробити нову методику.

3. Визначити кількісний і якісний склад сірковмісних сполук хлор-газу, який одержується на концерні "Оріана".

4. Провести дослідження абсорбційних (знешкоджуючих) властивостей водних розчинів сульфатної кислоти по відношенню до сірковмісних сполук хлор-газу в залежності від її характеристик, зовнішніх умов.

5. Вивчити вплив різних технологічних факторів на ефективність процесу очищення хлор-газу від сірковмісних сполук водними розчинами сульфатної кислоти.

6. Визначити оптимальний технологічний режим процесу очищення хлор-газу від сірковмісних сполук, розробити технологічну схему процесу. Виконати техніко-економічний аналіз розробленої технології.

Наукова новизна роботи. В результаті виконання комплексу теоретичних і експериментальних досліджень в лабораторних і виробничих умовах одержано ряд нових даних, закономірностей, залежностей, які представляють значний науковий інтерес, а саме.

1. Розроблені теоретичні основи, технологічні засади процесу очищення хлор-газу від сірковмісних домішок - використання концентрованої сульфатної кислоти одночасно для осушення і очищення хлору.

2. Виявлені недоліки існуючої методики визначення вмісту сполук сірки в хлор-газі, розроблені удосконалення до методики, застосування яких дозволяє одержувати достовірні дані.

3. Вивчений кількісний і якісний склад сполук сірки хлор-газу

концерну "Оріана".

4. Вперше виявлено, що хлористий сульфурил і сульфатна кислота представляють собою дві рідини з обмеженою взаємною розчинністю. Знайдена залежність розчинності SO_2Cl_2 в концентрованій сульфатній кислоті в залежності від її концентрації і температури.

5. Визначено тиск насиченої пари хлористого сульфурилу над системою: $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

6. Одержані залежності коефіцієнтів масопередачі в системах $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_2\text{Cl}_2$ - хлор-газ і $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_2\text{Cl}_2$ - повітря.

7. Запропонована і розроблена технологія очищення хлор-газу концерну "Оріана" від сполук сірки.

Практична цінність дисертаційної роботи заключається в розробці технології очищення хлор-газу від сірковмісних сполук. Запропонована технологічна схема і розроблений технологічний режим процесу очищення. Технологія передбачає суміщення процесу очищення хлору від сполук сірки з його осушенням, не вимагає реагентів, доповнення технологічної схеми новими апаратами, а лише зміну параметрів концентрованої кислоти і режиму ведення процесу. Промислове застосування запропонованої технології дозволить одержувати хлор високої чистоти.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися на науково-технічній раді концерну "Оріана", науково-технічних конференціях Державного університету "Львівська політехніка" (1994...1997 р.р.), науковій конференції "Львівські хімічні читання-97".

Публікації. По темі дисертаційної роботи опубліковано п'ять статей, подана заявка на патент.

Автор захищає:

1. Теоретичні основи і технологічні засади процесу очищення хлор-газу від сірковмісних сполук.

2. Методику визначення вмісту сполук сірки в хлор-газі.

3. Результати визначення кількісного і якісного складу сірковмісних сполук хлор-газу концерну "Оріана".

4. Дані про взаємну розчинність хлористого сульфурилу і сульфатної кислоти в залежності від концентрації останньої.

5. Результати визначення тиску насиченої пари хлористого сульфурилу над системою $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

6. Технологічну схему і технологічний режим очищення і осушення хлор-газу концерну "Оріана".

Об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, шести глав, загальних висновків, списку літератури, який включає

63 джерела. Робота викладена на 122 сторінках машинописного тексту, містить 24 рисунки, 15 таблиць.

Особистий внесок дисертанта полягає в проведенні теоретичних і експериментальних досліджень, обробці та інтерпретації одержаних даних, формуванні основних положень, висновків.

Методологія і основні методи наукових досліджень.

При виконанні роботи автором проведені глибокі дослідження фізико-хімічних властивостей системи хлор-сірковмісні сполуки, а також технологічного режиму одержання товарних продуктів хлору. При проведенні експериментальних досліджень застосовано хімічні, фізико-хімічні (фотокалориметричний, хроматографічний) методи аналізу. Експериментальні дослідження виконані на сконструйованих автором лабораторних установках. Теоретичні розрахунки, обробка експериментальних даних виконувалось з використанням ЕОМ.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована основна її мета, перераховані найбільш важливі положення, закономірності, що одержані автором і мають наукову і практичну цінність.

В першому розділі “Огляд літератури” приведений аналіз основних споживачів хлору, методів його виробництва, систематизовані фізико-хімічні і термодинамічні властивості хлору, хлористого сульфурилу і двооксиду сірки, проаналізований технологічний процес одержання товарних продуктів хлору на концерні “Оріана”. В заключній частині висвітлені складності технологічного, аналітичного, препаративного характеру, які стоять на шляху розробки технології очищення хлор-газу від сполук сірки і обґрунтований найбільш доцільний шлях вирішення цього питання.

Другий розділ дисертації “Теоретичні дослідження системи хлор-газ - сірковмісні сполуки” містить результати детального аналізу фізико-хімічних та інших властивостей системи хлор - сірковмісні сполуки, технології одержання товарних продуктів хлору із електролітичного і анодного хлор-газу концерну “Оріана”. На основі вище вказаного і теоретичних положень дисертантом розроблені теоретичні основи і технологічні засади, які можуть скласти підвалини для організації технології очищення хлору. Показано, що найбільш імовірними сполуками сірки, які містяться в хлор-газі, є дво- і триоксид сірки, туман сульфатної кислоти, хлористий сульфурил.

Виявлені відмінності, спільні властивості хлору і сполук сірки. Обгрунтовано, що найбільш доцільно очищення хлор-газу від сполук сірки проводити водними розчинами сульфатної кислоти, суміщаючи цей процес з осушенням хлору. Передбачено, що водні розчини сульфатної кислоти можуть мати гідролізуючі і абсорбційні властивості по відношенню до хлористого сульфурилу. В кінці розділу визначені основні завдання, які необхідно вирішити для досягнення поставленої мети - розробки технології очищення хлор-газу від сполук сірки.

В третьому розділі приведені результати досліджень, присвячених синтезу хлористого сульфурилу, критичному аналізу існуючої методики визначення вмісту сполук сірки в хлорі, яка застосовується на виробництві; розробці удосконалень до цієї методики; визначенню кількісного і якісного складу сполук сірки в хлор-газі концерну "Оріана".

Існуюча методика визначення вмісту сполук сірки в хлор-газі за N 12-30-89, яка застосовувалась на виробництві, не забезпечувала одержання достовірних даних, так як не враховувала фізико-хімічні властивості окремих компонентів сірковмісних сполук, не регламентувала режим абсорбції їх дистильованою водою, час контакту, ступінь диспергації газової фази тощо.

Найбільш складною сполукою сірки з точки зору її хемосорбції є хлористий сульфурил, який слабо розчиняється в воді, але водою гідролізується. На лабораторній установці з використанням синтезованого автором хлористого сульфурилу вивчали процес хемосорбції цієї сполуки водою, розчином NaOH із суміші її з повітрям, хлором, з хлор-газом, осушеним повітрям, в залежності від часу барботажу, гідродинамічних параметрів хемосорбції. Показано, що в вологому повітрі хлористий сульфурил інтенсивно гідролізує з утворенням тонкого туману H_2SO_4 і HCl, який не вловлюється ні водою, ні розчином лугу.

На основі аналізу результатів проведених досліджень запропоновані удосконалень до існуючої методики, які включають регламентацію режиму хемосорбції - загальна висота барботажу 350-370 мм, розбиття її на п'ять однакових ступеней; внутрішній діаметр розпилювача газової фази - 1,5 мм; швидкість подачі газу - 2...3 бульбашки в секунду. При цих умовах забезпечується 93-94%-на абсорбція сполук сірки, тому одержані результати необхідно помножити на коефіцієнт 1,07. Інші аналітичні операції проводити згідно методики N 12-30-89. Розроблена методика передана на концерн "Оріана", розглянута на засіданні технічної ради і зараз

використовується на виробництві.

Користуючись розробленою методикою визначення вмісту сполук сірки в хлор-газі, вивчали кількісний і якісний склад сірковмісних сполук в хлор-газі концерну "Оріана". Встановлено, що загальний вміст сполук сірки не залишається постійним, коливається в досить значних границях і в середньому складає 5,6...9,5 мг/л (в перерахунку іон SO_4^{2-}).

Визначення вмісту окремих сполук сірки в хлор-газі представляє значну аналітичну трудність. З метою спрощення задачі умовно розділили сполуки сірки на дві групи: SO_2, SO_3 , туман H_2SO_4 (перша група) і SO_2Cl_2 (друга група). Визначали лише вміст першої і другої груп.

Показано, що ступінь хемосорбції сірковмісних сполук водою не залежить від початкового їх вмісту в хлор-газі, що вказує на перший порядок процесу абсорбції. Встановлено, що методика за N12-30-89 дозволяє вловити лише 45% SO_2Cl_2 і 90-92% інших сполук сірки. Із загальної кількості сполук сірки на хлористий сульфурил приходиться 40-45%.

Четвертий розділ містить результати досліджень абсорбційних (знешкоджуючих) властивостей водних розчинів сульфатної кислоти відносно хлористого сульфурилу; розчинності SO_2Cl_2 в сульфатній кислоті в залежності від її концентрації; тиску насиченої пари хлористого сульфурилу над системою $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-SO}_2\text{Cl}_2$. Дослідження хемосорбційних властивостей водних розчинів сульфатної кислоти відносно SO_2Cl_2 проводили на лабораторній установці в абсорбері з насадкою ($d_{\text{вн}} = 30$ мм, $h_{\text{нас}} = 500$ мм), обладнаному водяним кожухом. Досліди проводились при температурі 20-67 °С, концентрації H_2SO_4 - 0...100%. Густина зрошення складала 4...6 м³/(м²*год.), концентрація SO_2Cl_2 в газі 80-90 мг/л. Витрата газової суміші відповідала лінійній швидкості газу в колоні 0,012 м/с.

Як і очікували, сульфатна кислота має певні сорбційні властивості відносно SO_2Cl_2 . Крива залежності сорбційної здатності кислоти від її концентрації (рис. 1) має явно виражений мінімум в інтервалі концентрацій кислоти 80-85%. Така концентрація відповідає гідрату $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Отже, хлористий сульфурил розчиняється не лише в воді, але й в гідратах сульфатної кислоти. Збільшення розчинності SO_2Cl_2 з ростом концентрації сульфатної кислоти вище 85% вказує на те, що безводна H_2SO_4 здатна розчиняти в собі SO_2Cl_2 , а значить, висококонцентрована сульфатна кислота може бути використана в ролі фізичного сорбента SO_2Cl_2 із хлор-

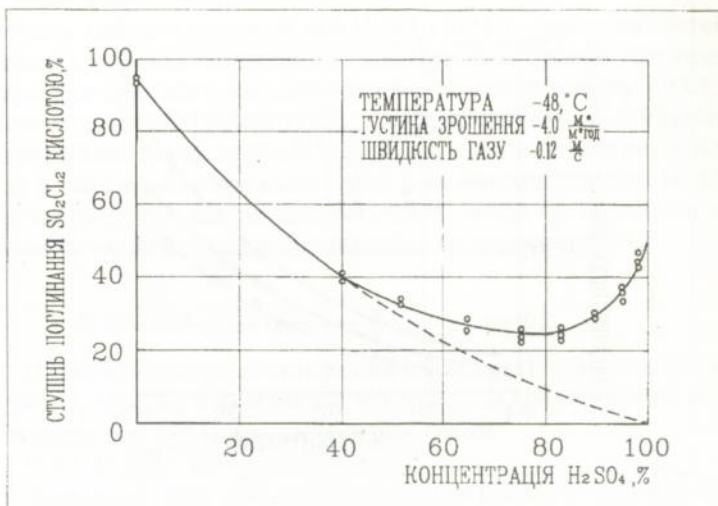


рис. 1. Залежність ступеня поглинання SO_2Cl_2 від концентрації H_2SO_4

газу (а не знешкоджувача), що може стати технологічною сутністю організації процесу очищення хлор-газу від сполук сірки за сорбційно-десорбційним принципом. Такий процес нам видався доцільним, технологічно простим і не виключає його поєднання з процесом осушення газу. В зв'язку з цим виникла необхідність у визначенні розчинності SO_2Cl_2 в концентрованій сульфатній кислоті. В літературі такі дані відсутні.

Експериментальне визначення розчинності хлористого сульфурилу в сульфатній кислоті проводили шляхом інтенсивного перемішування суміші в термостатованих умовах. Час перемішування був вибраний на основі попередніх дослідів і складав 30 хв. Концентрацію кислоти змінювали в границях 85...100%, температуру 20...50°C. Одержані експериментальні дані показують, що безводна сульфатна кислота має досить високу здатність розчиняти хлористий сульфурил (рис. 2). Ці дві речовини можна розглядає як рідини з обмеженою розчинністю. Так, при 293 К розчинність SO_2Cl_2 в H_2SO_4 складає $128,0 \pm 2,0$ г/л. Така порівняно висока здатність H_2SO_4 розчиняти SO_2Cl_2 дає підстави рекомендувати використати цю кислоту в ролі сорбента SO_2Cl_2 . При цьому процес сорбції сполук сірки із хлор-газу може бути суміщений з осушенням газу.

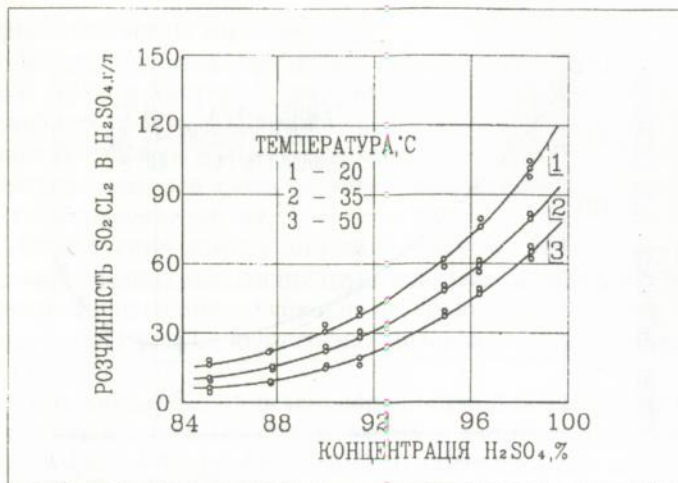


рис.2. Розчинність SO_2Cl_2 в концентрованій H_2SO_4

Отже, знайдена технологічна основа для організації процесу очищення хлор-газу від сполук сірки: використання концентрованої сульфатної кислоти для одночасного осушення і очищення хлор-газу від сполук сірки. З цих позицій найбільш доцільно використовувати 98,3%-ну H_2SO_4 , яка характеризується мінімальним тиском водяної пари і SO_3 . Дещо нижча розчинність SO_2Cl_2 в такій кислоті (в порівнянні з 100%-ною, 98,0 проти 128,0 г/л) не може стати перешкодою для її використання в ролі сорбента сполук сірки.

Для організації очищення хлор-газу від сполук сірки за допомогою концентрованої сульфатної кислоти необхідно володіти даними про тиск насиченої пари SO_2Cl_2 над системою $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Тому наступним етапом наших досліджень було експериментальне визначення цієї характеристики.

Тиск насиченої пари над системою $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ вивчали динамічним методом. Концентрацію кислоти змінювали в інтервалі 91-100%, так як саме така кислота представляє найбільший практичний інтерес. Температурний інтервал складав 25-55°C. Вміст SO_2Cl_2 в кислоті змінювали із розрахунку 20,40,60,80% від повного насичення кислоти хлористим сульфурилом. Як і слід було очікувати, парціальний тиск SO_2Cl_2 над системою $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ знаходиться в лінійній залежності від вмісту його в розчині (коефіцієнти кореляції в межах 0.9458-0.9998), що вказує на

відсутність хімічної взаємодії між H_2SO_4 і SO_2Cl_2 , тобто ця система є фізичною сумішшю. Зниження концентрації кислоти і підвищення температури приводить до підвищення парціального тиску SO_2Cl_2 над розчином. Для 98,3%-ної H_2SO_4 , яка представляє найбільший практичний інтерес як сорбент SO_2Cl_2 , парціальний тиск пари SO_2Cl_2 (Р,Па) в залежності від вмісту цієї речовини в розчині (С,г/л) і температури (t, °С) на проміжку 15-65 °С може бути визначено за допомогою формули (відносна похибка не перевищує 5%):

$$P = \frac{C}{8.715 \cdot 10^{-3} - 1.2 \cdot 10^{-4} \cdot t} \quad 1$$

Вплив концентрації сульфатної кислоти (П,%) на парціальний тиск SO_2Cl_2 (Р,кПа) в залежності від вмісту SO_2Cl_2 в кислоті (С,г/л) при температурі 25°С виражається рівнянням

$$P = (-35.508 \cdot П + 3654.719) \cdot С \quad 2$$

Одержані дані про розчинність хлористого сульфуриту в концентрованій сульфатній кислоті і парціальний тиск цієї сполуки над розчином є новими і складають основу для проведення розрахунків процесів абсорбції-десорбції в системах H_2SO_4 - H_2O - SO_2Cl_2 -хлор-газ і H_2SO_4 - H_2O - SO_2Cl_2 -повітря.

В п'ятому розділі представлені результати досліджень процесів масообміну в системах: хлор-газ-сполуки сірки- H_2SO_4 і повітря-сполуки сірки- H_2SO_4 , розрахунок коефіцієнтів масообміну і на цій основі розробка технологічної схеми і технологічного режиму процесу осушення і очищення хлор-газу.

Дослідження масообміну в системах хлор-газ- SO_2Cl_2 - H_2SO_4 і повітря- SO_2Cl_2 - H_2SO_4 проводили на лабораторній установці, основним апаратом якої, була колона, виготовлена із нержавіючої сталі 12X18Н10Т (внутрішній діаметр 45мм, висота 500 мм). Колонка була обладнана непробальною ситчатою тарілкою з переливом власної конструкції (діаметр тарілки 33мм, висота переливу 70 мм, діаметр отворів тарілки 2мм, вільне січення тарілки 6%). Така конструкція ситчатої тарілки досить зручна для вивчення масообміну, так як при постійній витраті газового потоку її гідродинамічний режим не залежить від витрати рідкої фази (густини зрошення). Дана тарілка використовувалась для вивчення процесів абсорбції і десорбції. Під час вивчення абсорбції використовували спочатку суміші SO_2Cl_2 з повітрям, а потім суміш хлору, повітря і SO_2Cl_2 .

Постійними параметрами досліджень були: концентрація H_2SO_4 - 98.3%, температура - 20 °С, витрата газової суміші - 13.6 л/хв, що відповідало фіктивній швидкості газу в колоні 0.305 м/с.

При вивченні абсорбції хлористого сульфурилу концентрованою сульфатною кислотою концентрація SO_2Cl_2 змінювалась в границях 9.0 - 47.0 г/м³, витрата кислоти на абсорбцію 0.09 - 0.77 л/хв, що відповідало густині зрошення 7.0 - 63.0 м³/(м²* год).

Як і слід було очікувати, ступінь абсорбції SO_2Cl_2 з газової фази незначно зростає з підвищенням густини зрошення і складає на одній тарілці 20-30%. Незначне зростання ступеня абсорбції з підвищенням густини зрошення можна пояснити деяким збільшенням висоти барботажу і зниженням концентрації SO_2Cl_2 в сорбенті.

Початкова концентрація хлористого сульфурилу в газовій фазі не впливає на ступінь абсорбції, що характерно для реакцій першого порядку. Коефіцієнт абсорбції також не залежить від початкової концентрації SO_2Cl_2 в газовій фазі і незначно зростає із збільшенням густини зрошення. Так, наприклад, при густині зрошення 14.0 м³/(м²*год) $K_{\text{абс}} = 5.45 \cdot 10^{-6}$, а при 56 - $K_{\text{абс}} = 6.20 \cdot 10^{-6}$ кг/(м²*с*Па). Незначне зростання коефіцієнта абсорбції, очевидно, відбувається за рахунок деякого збільшення шару кислоти на тарілці.

Результати досліджень, що проводились з використанням хлору, свідчать про практичну рівність коефіцієнтів масообміну в системах хлор-газ- SO_2Cl_2 - H_2SO_4 і повітря- SO_2Cl_2 - H_2SO_4 .

Одержані залежності є новими, повністю узгоджуються з теоретичними положеннями. Абсолютні значення коефіцієнтів абсорбції хлористого сульфурилу 98.3%-ною H_2SO_4 свідчать, що даний процес відноситься до повільних процесів.

Дослідження процесу десорбції SO_2Cl_2 з розчину кислоти проводили таким чином. В сульфатній кислоті, концентрацією 98.3% H_2SO_4 , розчиняли певну задану кількість SO_2Cl_2 . Після повного його розчинення кислоту подавали на десорбцію. Проводили десорбцію осушеним повітрям. Витрата повітря, як і в процесі абсорбції, складала 13.6 л/хв.

Перемінними параметрами були: концентрація SO_2Cl_2 в розчині кислоти 0.39-3.55 г/л, витрата кислоти на десорбцію 0.06 - 0.90 л/хв, що відповідало зміні густини зрошення 5.10 - 72.50 м³/(м²*год).

Збільшення концентрації SO_2Cl_2 в H_2SO_4 приводить до зростання кількості десорбованого SO_2Cl_2 , яка зростає з підвищенням густини зрошення. Коефіцієнт десорбції теж незначно зростає з підвищенням густини зрошення і не залежить від початкової концентрації SO_2Cl_2 в розчині кислоти. Абсолютні значення коефіцієнтів десорбції: при густині зрошення 15.0 м³/(м²*год)

$K_{\text{дес}} = 5.52 \cdot 10^{-6}$, а при 60 - $K_{\text{дес}} = 6.39 \cdot 10^{-6}$ кг/(м²*с*Па). Причини такого підвищення можна пояснити деяким збільшенням висоти шару рідини на тарілці.

Порівнявши абсолютні величини коефіцієнтів масообміну в обох процесах, приходимо до висновку про практичну рівність коефіцієнтів абсорбції і десорбції, що узгоджується з загальною уявою про механізм переносу речовини.

Проведений комплекс теоретичних і експериментальних досліджень, результати яких викладені в попередніх главах даної дисертаційної роботи, дав можливість запропонувати технологічну схему осушення хлор-газу і його очищення від сполук сірки. При розробці технологічної схеми намагались максимально врахувати наявне обладнання існуючого виробництва хлору на концерні "Оріана" і можливість практичного втілення даного методу очищення при мінімальних затратах. Не менш важливим фактором, який був врахований при розробці технологічної схеми, є запобігання забрудненню довкілля шкідливими викидами. Розроблена технологічна схема приведена на рис. 3.

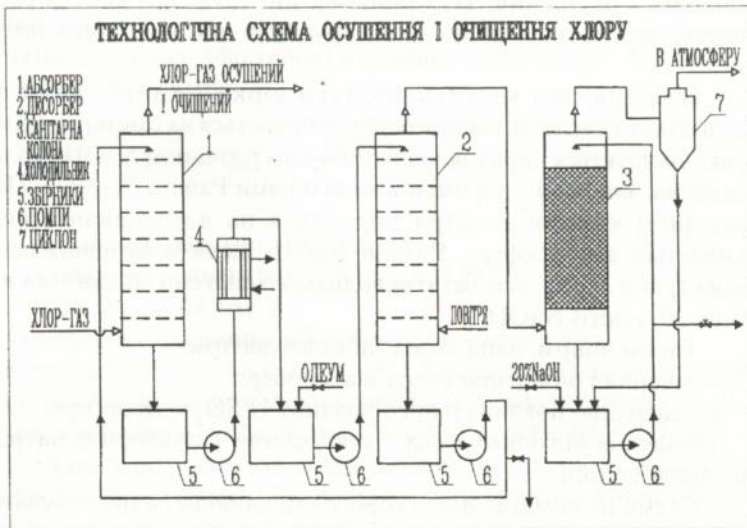


рис.3. Технологічна схема осушення хлор-газу і його очищення від сполук сірки.

Хлор-газ, що піддається осушенню і очищенню, поступає в першу по ходу колону - колону абсорбції (1) сполук сірки і пари води. Колона обладнана ситчатими тарілками з переливом. Після очищення і осушення хлор-газ подається на наступну переробку у товарний продукт (фільтрація, охолодження, стиснення) (на схемі не показано). Абсорбція сполук сірки і водяної пари проводиться 98.3%-ною сульфатною кислотою, яка циркулює в системі осушення і очищення. Кислота, що подається на абсорбцію, містить деяку залишкову концентрацію сполук сірки. Після абсорбції розчин поступає у збірник (5) і відцентровою помпою (6) подається на охолодження в трубчатий холодильник сульфатної кислоти (4). Охолодження її проходить за рахунок низької температури оборотної води. Далі потік кислоти подається у збірник (5), в який добавляють олеум для доведення концентрації кислоти до концентрації 98.3% H_2SO_4 і відцентровою помпою подається на десорбцію в колону десорбції (2). Колона обладнана ситчатими тарілками з переливом. Десорбція сполук сірки з кислоти проводиться осушеним повітрям. Кислота після десорбера подається у збірник і відцентровою помпою знову подається на зрошення абсорбційної колони. Передбачена лінія зливу надлишку кислоти з системи очищення і осушення. Надлишкова кислота, що виводиться з процесу, передається на доконцентрування або для інших потреб цеху.

Повітря, що містить сполуки сірки і хлору, який теж віддувається з кислоти, після десорбера подається на санітарну колону (3), яка зрошується циркулюючим 20%-ним розчином $NaOH$. Колона насадкова, заповнена керамічними кільцями Рашіга $50 \times 50 \times 5$. Після санітарної колони повітря подається на вловлювач бризк і викидається в атмосферу. Розчин $NaOH$, після досягнення певної концентрації хлору, повністю виводиться з системи і подається нова порція 20%-ного $NaOH$.

Таким чином, дана схема забезпечуватиме:

- осушення і очищення хлору в абсорбері;
- регенерацію поглинального розчину H_2SO_4 в десорбері;
- очищення відхідних газів з утворенням гіпохлориту натрію в санітарній колоні.

Схема не вимагає додаткового обладнання, а потребуватиме лише іншу обв'язку існуючої на виробництві апаратури і реконструкцію колон.

Важливим параметром даного технологічного процесу є вміст SO_2Cl_2 в циркуляційній сульфатній кислоті. Збільшення цієї величини

приводить до зменшення поверхні масообміну десорбції, але при цьому зростає поверхня абсорбції. Необхідно було про вести технологічні розрахунки для вибору оптимальних параметрів циркуляційного розчину H_2SO_4 в сорбційно-десорбційному циклі, при яких сумарна поверхня масообміну і питомі енергозатрати будуть мінімальними.

Розрахунок процесу проводили, виходячи з таких постійних параметрів:

1. Витрата хлор-газу на очищення (продуктивність)- 2500 м³/год.
2. Склад газової суміші:
 - хлору - 65-75 %;
 - повітря - 25-35 %;
 - сполук сірки в перерах. на SO_4^{2-} - 9 г/м³;
 - в т.ч. SO_2Cl_2 - 45 %.
3. Температура - 20 °С.
4. Загальний тиск парів над 98,3% H_2SO_4 - $2,66 \cdot 10^{-4}$ Па.
5. Ступінь очищення хлору від сполук сірки - 90%.
6. Кількість повітря на десорбцію (від мінімально потрібного)- 200%.
7. Кількість абсорбованого SO_2Cl_2
 $2500 \text{ м}^3/\text{год} \cdot 9 \text{ г/м}^3 \cdot 0,45 \cdot 0,9 = 9112,5 \text{ г/год}$,
 що складе $2,53 \cdot 10^{-3} \text{ кг/с}$.
8. Швидкість газу (фіктивна) в колоні - 0,305 м/с.
9. Площа абсорбера

$$\frac{2500 \text{ м}^3/\text{год}}{3600 \text{ с/год} \cdot 0,305 \text{ м/с}} = 2,275 \text{ м}^2 .$$

Змінними параметрами були:

- залишкова концентрація SO_2Cl_2 в H_2SO_4 - 5, 15, 25, 35, 38 г/м³ ;
- коефіцієнт надлишку абсорбента на абсорбцію - в розрахунок 5-и, 3-ох, 2-ох, 1.5, 1.33 кратного надлишку (або ступінь насичення кислоти хлористим сульфурілом від максимального можливого - 20%; 33,3%; 50%; 66,7%; 75%).

Дані з розрахунків представлені на рис. 4. Для побудови графіків, що зображені на рисунку, використані криві сумарної поверхні масообміну при різних залишкових концентраціях SO_2Cl_2 в H_2SO_4 . Крива (жирна лінія), проведена через мінімум кожної з цих кривих, відповідає зміні сумарної поверхні масообміну при оптимальній залишковій концентрації. Мінімум цієї кривої покаже

мінімальну поверхню масообміну. Як бачимо, оптимальна залишкова концентрація SO_2Cl_2 в кислоті знаходиться в межах 27-30 г/м^3 .



рис.4. Зміна поверхні масообміну в залежності від витрати кислоти

Отже, при оптимальній концентрації SO_2Cl_2 в H_2SO_4 , що циркулюватиме в системі очищення:

- мінімальна поверхня масообміну сягає 88 м^2 ;
- мінімум кривої припадає на витрату кислоти 42 $\text{м}^3/\text{ГОД}$. Густина зрошення при цій витраті - 18,9 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ГОД})$;
- концентрація SO_2Cl_2 у кислоті на виході з абсорбера

$$42 = \frac{9112,5}{X - 28},$$

де 28 - залишкова концентрація SO_2Cl_2 в H_2SO_4

$$X = 241,92 \text{ г/м}^3 = 0,242 \text{ г/л};$$

- парціальний тиск SO_2Cl_2 над кислотою на виході складе 36,29 Па, це відповідатиме ступені насичення H_2SO_4 хлористим сульфуром

$$\frac{36,29 \cdot 100 \%}{X \%} = 68,07,$$

$$X = 53,31\%.$$

Отже, потрібен надлишок кислоти на абсорбцію в 1,88 раза від мінімально потрібного;

- парціальний тиск SO_2Cl_2 в десорбенті

$$\frac{36,29}{100\%} * 50\% = 18,145 \text{ Па,}$$

що відповідає концентрації SO_2Cl_2 в десорбенті $1,08 \text{ г/м}^3$;

- витрата повітря на десорбцію

$$\frac{9112,5}{1,08} = 8441,2 \text{ м}^3/\text{Год.}$$

Одержані дані складають основу для розрахунку масообмінного і допоміжного обладнання процесу очищення хлор-газу від сполук сірки і використані для видання вихідних даних на реконструкцію відділення осушення і очищення хлору.

В шостому розділі описані основні шляхи одержання економічної вигоди від запропонованої технології.

Виразити економічну ефективність від застосування на концерні "Оріана" розробленої технології конкретними числами не має можливостей, так як це можна буде зробити лише шляхом порівняння техніко-економічних показників промислових виробництв хлорування на очищеному і неочищеному хлорі. Однак, лише економічний ефект від зменшення перевитрати хлору ($3 \text{ кгCl}_2/\text{тВХ}$), яка має місце на виробництві вінілхлориду, за рахунок очищення складе $165000 \text{ \$/рік}$. Переваги застосування очищеного хлору настільки очевидні і вагомі, що є всі підстави стверджувати, що економічний ефект очищення набагато перевершить затрати на організацію очищення хлору.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Основним виробником товарних видів хлору в Західній Україні є концерн "Оріана", на якому цей продукт одержують при електролізі водних розчинів натрію хлориду і розтопу магнію хлориду. Вказані електроліти завжди містять домішки сульфатів, внаслідок чого хлор містить сполуки сірки.

2. Наявність в товарних сортах хлору сполук сірки знижує їх якість, обмежує сферу застосування на концерні "Оріана" і за його межами внаслідок протікання при застосуванні хлору ряду побічних реакцій, отруєння каталізаторів, корозії апаратури, комунікацій тощо.

3. Обстеження роботи виробництва хлору на концерні "Оріана", аналіз літератури, широкі пошукові дослідження тощо показали, що методика аналізу хлор-газу на вміст сполук сірки (методика за N12-30-89) є недосконалою, не враховує фізико-хімічні властивості окремих компонентів цих сполук, дає занижені результати. Не відомий якісний і кількісний склад сполук сірки в хлор-газі.

4. Очищення хлору від сполук сірки - надзвичайно складна задача в технологічному, аналітичному, технічному аспектах, що зумовлено високою реакційною активністю і агресивністю хлору і його сірковмісних домішок. Основним, найбільш важливим питанням розробки технології очищення хлору від сполук сірки є виявлення тих засад, основ, підвалин тощо, які можуть бути покладені в технологічну сутність процесу очищення.

5. Розробка теоретично-технологічних засад очищення хлору від сірковмісних сполук може бути досягнута лише шляхом глибокого і всестороннього аналізу фізико-хімічних властивостей компонентів системи технологічного процесу виробництва хлору, широких пошукових досліджень. Введення знешкоджувача (абсорбента) цих сполук ззовні є неприйнятним, так як буде відбуватись реагування його з хлором.

6. Вдосконалення, запропоновані нами на основі експериментального і теоретичного аналізу існуючої методики, дозволяють одержувати достовірні результати, визначати не тільки кількісний, але і якісний склад сполук сірки. Розроблена методика прийнята для промислового використання.

7. Вміст сполук сірки в хлор-газі концерну "Оріана" коливається в границях 5-9 г/м³. 40-45% загального вмісту сполук сірки приходить на хлористий сульфурил, решта на SO₂, SO₃, туман H₂SO₄.

8. Вперше встановлено, що безводна сульфатна кислота і хлористий сульфурил являються рідинами з обмеженою розчинністю. При нормальних умовах розчинність SO₂Cl₂ в 100%-ній H₂SO₄ складає 128 г/л. Зниження концентрації H₂SO₄ приводить до зменшення розчинності SO₂Cl₂ в H₂SO₄.

9. Залежність парціального тиску SO₂Cl₂ над системою H₂SO₄-SO₂Cl₂-H₂O носить прямолінійний характер, що вказує на те, що дана система представляє собою фізичну суміш окремих рідин.

10. Здатність хлористого сульфурилу фізично розчинятись в концентрованій сульфатній кислоті, виявлена нами, є основою для розробки технології очищення хлору від сполук сірки шляхом абсорбційно-десорбційного процесу: абсорбції цих домішок

сульфатною кислотою з одночасним його осушенням та наступної десорбції сполук сірки з кислоти повітрям.

11. Найбільш доцільно для очищення хлор-газу від сполук сірки застосовувати 98.3%-ну H_2SO_4 , сумішаючи процес очищення з процесом осушення. Це забезпечить високу повноту осушення внаслідок мінімального парціального тиску над такою кислотою парів SO_3 , H_2O , мінімальне утворення туману H_2SO_4 , а також зменшення втрат хлору за рахунок падіння розчинності хлору при збільшенні концентрації сульфатної кислоти.

12. Коефіцієнт масообміну в системі хлор-газ- SO_2Cl_2 - H_2SO_4 при температурі 20 °C складає в середньому $5.9 \cdot 10^{-6}$ кг/($m^2 \cdot c \cdot Pa$), величина його не залежить від вмісту SO_2Cl_2 в газовій фазі, густини зрощення. Процес абсорбції в даній системі протікає за рівнянням першого порядку.

13. Коефіцієнт десорбції в системі повітря- SO_2Cl_2 - H_2SO_4 при 20 °C складає в середньому $5.8 \cdot 10^{-6}$ кг/($m^2 \cdot c \cdot Pa$). Встановлено, що закономірності десорбції в даній системі практично аналогічні процесу абсорбції в попередній системі.

14. Запропонована і розроблена нами технологічна схема осушення хлор-газу і його очищення від сполук сірки є простою, її практичне втілення не потребує значних капіталовкладень, може бути досягнена шляхом реконструкції існуючої системи осушення хлор-газу.

15. Встановлено, що мінімальна поверхня масообміну процесу осушення хлор-газу і його очищення від сполук сірки досягається при концентрації SO_2Cl_2 в циркуляційній кислоті після десорбції 28 г/м^3 .

16. Практичне втілення запропонованого і розробленого методу осушення хлор-газу і його очищення від сполук сірки дозволить на концерні "Оріана": усунути отруєння каталізаторів; зменшити утворення побічних продуктів в процесах каталітичного хлорування; знизити інтенсивність корозії апаратури, комунікацій; підвищити вихід товарних видів хлору тощо.

17. Економічний ефект від практичного втілення запропонованої технології може бути визначений лише після застосування очищеного хлору в існуючих на концерні "Оріана" процесах хлорування і порівняння одержаних виробничих показників з теперішніми, які досягнуті при застосуванні неочищеного хлору.

Основний зміст дисертації опублікований в наступних роботах:

1. Яворський В.Т., Калимон Я.А., Слюзар А.В., Чайко Н.Й. Очистка "анодного" хлору від двоокису сірки.// Вісн. ДУ"Львівська політехніка".- N285.- 1995.- С.104-106.
2. Слюзар А.В., Калимон Я.А. Дослідження очищення хлору магнійового виробництва // Вісн. ДУ"Львівська політехніка". N298.- 1996.- С.128-130.
3. Слюзар А.В., Калимон Я.А. Вдосконалення методики визначення сірковмісних сполук в газоподібному хлорі.//Вісн.ДУ"Львівська політехніка".- N316.- 1997.- С.145-146.
4. Яворський В.Т., Слюзар А.В.Дослідження сорбції хлористого сульфурилу водними розчинами сульфатної кислоти.// Вісн.ДУ"Львівська політехніка".- N316.- 1997.- С.187-188.
5. Спосіб осушення хлору і його очищення від сполук сірки. Слюзар В.В., Яворський В.Т., Калимон Я.А., Слюзар А.В. Заявка N 97031113. Заявл.12.03.97.
6. В.Яворський, Я.Калимон, А.Слюзар. Розчинність SO_2Cl_2 в концентрованій H_2SO_4 .//Тези доп.шостої наукової конференції "Львівські хімічні читання-97".-Львів.-1997.-С.209.

Слюзар А.В. Теоретичні основи і технологія очищення хлору від сполук сірки. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01.- технологія неорганічних речовин.- Державний університет "Львівська політехніка", Львів, 1997.

Захищаються результати теоретичних і експериментальних досліджень, проведених для розробки технології очищення хлор-газу від сполук сірки. Встановлено, що ефективним абсорбентом сполук сірки може бути концентрована сульфатна кислота, що дозволяє поєднати процеси осушення хлор-газу з процесом очищення його від сполук сірки.

Матеріали дисертації викладені в 5 друкованих працях і патенті.

Ключові слова: хлор-газ, сполуки сірки, аналіз, очищення, сульфатна кислота, абсорбція, десорбція.

Слюзар А.В. Теоретические основы и технология очистки хлора от соединений серы. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01.- технология неорганических веществ.- Государственный университет "Львівська політехніка", Львов, 1997.

Защищаются результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных с целью разработки технологии очистки хлор-газа от соединений серы. Установлено, что эффективным абсорбентом соединений серы является концентрированная серная кислота, что позволяет совместить процесс сушки хлор-газа с процессом очистки его от соединений серы.

Материалы диссертации изложены в 5 печатных работах и патенте. Ключевые слова: хлор-газ, соединения серы, анализ, очистка, серная кислота, абсорбция, десорбция.

Sluzar A. V. The theoretical bases and technology of chlorine purification from sulphur compounds. - Manuscript.

Thesis for candidate degree of engineering science in speciality 05.17.01. - technology of inorganic substances, State University «Lvivska polytechnica», Lviv, 1997.

It defends the results of theoretical and experimental investigations, which was carried out for working out the technology of chlorine-gas purification from sulphur compounds. It have been determined, that concentrating sulphuric acid can use as effective absorbent for sulphur compounds. This fact allows to unite the process of chlorine-gas drying and his purification from sulphur compounds.

The materials which had been presented in the dissertation were published in five scientific works and one certificate.

Key words: chlorine-gas, sulphur compounds, sulphuric acid, analysis, purification, absorption, desorption.

Дисертант



А.В.Слюзар

AB 38.443

AB 38.443