

66
А.74

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Белорусский технологический институт
имени С. М. Кирова

На правах рукописи

Анцупович
Игорь Сергеевич

УДК 66.097.38

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Об. 17.08 - Процессы и аппараты
химической технологии (Об. 347)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1974

66
А-74

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР
Белорусский технологический институт имени С.М.Кирова

На правах рукописи



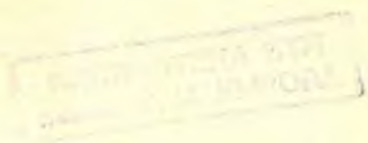
Анципович
Игорь Сергеевич

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

05.17.08 - Процессы и аппараты химической
технологии (05.347)

3600ар

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Минск 1974

Работа выполнена в Государственном научно-исследовательском институте по промышленной и санитарной очистке газов "НИИОГАЗ".

Научные руководители:

кандидат технических наук, доцент В.А. АСТАХОВ,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
В.И. ЛАЗАРЕВ

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор В.Н. ЛЕПШИЛИН
кандидат технических наук, доцент И.М. ПЛЕХОВ

Ведущее предприятие: Государственный институт по проектированию газоочистных сооружений
"ГИПРОГАЗООЧИСТКА".

Автореферат разослан "20" ноября 1974г.


Защита состоится "25" декабря 1974г.

в 10 часов на заседании Совета Белорусского технологического института имени С.М. Кирова (220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13А, корп. 4, ауд. 220).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета,

кандидат технических наук

 (Е.А. Грушевская)

В связи с ростом объема промышленного производства, сопровождающегося выбросами сернистых соединений, проблема защиты воздушного и водного бассейна страны в настоящее время особенно актуальна. Широкое распространение для очистки газов и воздуха от ряда сернистых соединений получили углеадсорбционные методы, в которых используются адсорбционные и каталитические способности активных углей. Активные угли применяются для очистки вентиляционных выбросов вискозных производств предприятий химических волокон от сероуглерода, очистки газов производства элементарной серы от сероводорода в нефтеперерабатывающей и газовой промышленности, удаления сернистых соединений из синтез-газа, очистки природного газа от меркаптанов и сероокиси углерода и т.п.

При окислительных методах очистки на активном угле, играющем роль катализатора, происходит накопление элементарной серы, которая периодически удаляется для возобновления реакции. При адсорбционных методах очистки, например, при рекуперации сероуглерода, независимо от вида процесса и конструктивных и технологических решений процесса газоочистки на активном угле происходит накопление примесей, ведущих к частичной или полной потере адсорбционной и каталитической способности угля. Указанное обстоятельство требует периодически или непрерывно проводить восстановление свойств активного угля.

Необходимость увеличения срока службы активных углей, применяемых в качестве адсорбентов и катализаторов, и снижения тем самым капитальных и эксплуатационных затрат на газоочистку требует изыскания эффективных способов восстановления активности углей. Многие перспективные методы очистки газов до сих пор не получили широкого распространения ввиду трудностей реактивации дорогостоящих активных углей.

Целью диссертационной работы являлось исследование и оптимизация процесса реактивации /термического и экстракционного/ твердого пористого поглотителя - активного угля, определение рентабельности процессов реактивации. При этом были сформулированы основные задачи данных исследований, выполнение которых будет способствовать решению проблемы оптимизации:

- определение степени влияния сернистых соединений на адсорбционные свойства активных углей;
- исследование равновесных и кинетических особенностей процесса ре-

активации /термического и экотракционного/ промышленных активных углей;

- поиск оптимальных условий протекания процессов реактивации;
- рекомендации по проектированию процессов восстановления адсорбционной и каталитической способности активных углей.

Решение этой задачи осуществлялось с использованием методов математического моделирования, основанных на воспроизведении и анализе на ЭВМ уравнений, описывающих явления в исследуемом процессе. Выбор данного метода связан с рядом преимуществ, которыми он обладает по сравнению с чисто экспериментальными методами исследования на промышленных установках. В связи с тем, что построение математической модели требует знания физико-химических и технологических особенностей процесса, одним из этапов исследования явилось составление математического описания. Независимо от характера изменения структуры активных углей при очистке различного типа серо-содержащих газов, большинство процессов восстановления свойств активных углей характеризуется одними и теми же закономерностями, что позволяет распространить результаты и выводы, полученные в данной работе, и на другие процессы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы и приложений.

В первой главе по литературным данным выполнен обзор современного состояния вопроса, охватывающий процессы восстановления свойств активных углей. Систематизирована и проанализирована литература, посвященная исследованиям по модификации структуры активных углей серо-содержащими компонентами перерабатываемых газовых потоков и восстановлению адсорбционных и каталитических свойств активных углей, по изучению закономерностей процесса реактивации и работ по изысканию путей интенсификации процесса и его оптимизации.

Изучение эффективности применения активного угля в различного типа процессах сероочистки /рекуперация сероуглерода; очистка газовоздушной смеси от сероводорода и сероуглерода одним сорбентом; каталитическая очистка газов производства элементарной серы и т.п./ показало, что экономичность процесса зависит от срока сохранения адсорбционных свойств активным углем. В процессе адсорбции и десорбции сероуглерода на поверхности активного угля образуются и постепенно накапливаются сера, серная кислота, сульфаты и углерод в виде коллоидной пыли/, которые снижают его сорбционную способность. Происходит так называемое "отравление" угля.

Причина образования сернистых соединений следующие. Сероводород, содержащийся в поступающей на очистку газовоздушной смеси, на поверхности угля окисляется кислородом воздуха частично до серы и частично до серной кислоты. Степень разложения сероуглерода на активном угле при температуре выше 110°C зависит в основном от химического состава адсорбента. Даже при полном предварительном удалении сероводорода помешать образованию на угле сернистых соединений невозможно, причина этого неустойчивость сероуглерода.

Сероуглерод также реагирует с водяным паром, переходя в сероводород и углекислый газ. Активный уголь способствует протеканию этой реакции /каталитически/.

Таким образом, уменьшение поглощательной способности активного угля к сероуглероду связано с накоплением балластных веществ, от которых сорбент должен время от времени очищаться. Увеличение содержания сернистых соединений не пропорционально количеству образовавшихся сернистых соединений, поскольку часть их постоянно удаляется из угля во время десорбции. Количество образовавшихся примесей постоянно превышает количество примесей, удаляемое на разных стадиях процесса. В связи с этим становится необходимым заменять адсорбент, когда общая концентрация примесей в нем превышает определенный предел.

Таким образом, во всех рассмотренных разновидностях процессов газоочистки от сернистых соединений с применением активных углей имеем дело с особым случаем гетерогенного процесса, отличающегося тем, что продукт реакции не уходит с газом, а остается на контактной поверхности.

Механизм модифицирования структуры активных углей состоит в том, что происходит покрытие поверхности угля во всем диапазоне радиусов пор с постепенной /по мере осернения/ закупоркой части мелких пор и формированием вторичной пористости, образованной элементарной серой.

Используемые в настоящее время методы удаления сернистых соединений из угля можно разделить на три группы - экстракционные, термические и химические.

Анализ литературных данных по физико-химическим особенностям процессов, связанных с накоплением сернистых соединений на активном угле, и методов его реактивации выявил большой круг нерешенных вопросов. Процессы реактивации недостаточно изучены; нет единого мнения о механизме восстановления пористой структуры углей; отсутствуют надежные кинетические данные и не всегда известна лимитирующая стадия

процесса.

Анализ показал, что до сих пор не изучены в должной степени закономерности процессов реактивации при одновременном влиянии различных факторов, определяющих оптимальные условия реализации процессов реактивации, не исследованы свойства стационарных режимов процесса, знание которых необходимо при расчете оптимального режима процессов реактивации. Учитывая, что такое всестороннее исследование процесса не представляется возможным осуществить с помощью экспериментов на объекте, делается вывод о целесообразности использования для этой цели методов математического моделирования.

Все выявленные нерешенные вопросы были включены в уточненную задачу работы и явились предметом исследований, результаты которых изложены в последующих главах.

Вторая глава посвящена исследованию влияния сернистых соединений на адсорбционную способность активных углей, определению механизма процесса термической регенерации, составлению математического описания процесса и исследованию промышленного процесса. Исследования проведены на образцах промышленных активных углей АР-3, АРТ; СКТД-1, СКТ-2, СКТ-3, АГ-3, АГ-5.

Для определения влияния сернистых соединений на активность угля проведена серия опытов с углями при различном содержании сернистых соединений.

Адсорбционная способность активных углей с различным содержанием сернистых соединений изучалась на образцах промышленных углей, осерненных на установке очистки вентиляционных выбросов производственных помещений от сероуглерода. Исследована адсорбционная способность промышленных активных углей при изменении содержания сернистых соединений в следующих пределах /в пересчете на серу/: осерненной кислоты 0-1,18%вес, серы элементарной 0-1,84%вес, серы сульфатной 0,51-3,26%вес.

Для изучения изотерм адсорбции сероуглерода на угле применялся весовой метод. Измерения производились на вакуумной адсорбционной установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена по стандартной методике. Подготовка образцов к опыту заключалась в дегазации их путем вакуумирования при 80°C до постоянного веса при остаточном давлении 10^{-6} мм.рт.ст. Исследованные активные угли принадлежат к адсорбентам первого структурного типа.

Изотермы адсорбции в изученном диапазоне парциальных давлений сероуглерода /0-1,0 мм.рт.ст./ описываются уравнением Ленгмюра. По

изотермам определены константы, характеризующие поверхности сорбента, и получено уравнение связи констант с концентрацией примесей в угле. Кроме того, проведена статистическая обработка экспериментального материала, в результате чего получена зависимость, связывающая активность угля по сероуглероду /г/100г/ с содержанием в угле серной кислоты и элементарной серы для парциального давления сероуглерода 0,25 мм.рт.ст. в виде уравнения регрессии. Оба указанных метода обработки дали близкие результаты. Анализ полученных зависимостей показал наиболее сильное влияние на активность угля серной кислоты и элементарной серы. Полученные уравнения позволяют рассчитать падение активности сорбента по мере накопления в нем сернистых соединений, что позволяет определить периодичность стадии регенерации /для установок с неподвижным слоем угля/, либо количество угля, отводимого на регенерацию /для установок с кипящим слоем угля/.

С целью определения механизма удаления примесей из угля, выявления лимитирующей стадии процесса и получения математической модели реакционной стадии процесса /системы кинетических уравнений/ проведено исследование кинетических особенностей процесса термической реактивации.

Лабораторные исследования проведены в диапазоне температур от 100°C до 500°C с временем выдержки активного угля в реакторе от 10 до 200 мин. Для определения влияния внутренней диффузии на скорость процесса регенерации проведена серия опытов с углями разного зернения с одинаковым исходным содержанием в сорбенте сернистых соединений. Внешнедиффузионная область протекания процесса изучена на образцах активных углей одного гранулометрического состава при различных скоростях прохождения теплоносителя через слой сорбента.

При этом была проведена проверка воспроизводимости лабораторных анализов по определению сернистых соединений в угле, проверка проведена с использованием гипотезы об однородности оценок дисперсий.

По результатам экспериментальных исследований выявлено, что процесс термической регенерации активных углей протекает в кинетической области.

Математическое описание процесса термической реактивации промышленных активных углей, применяемых при рекуперации сероуглерода из вентиляционного воздуха предприятий химических волокон, разработано с учетом лимитирующей стадии процесса; основу математического описания составляет гидродинамический режим процесса.

При составлении математического описания были приняты следующие допущения:

- сернистые соединения в грануле адсорбента в основном находятся в переходных порах и макропорах;
- градиент температуры по радиусу гранулы отсутствует;
- температура гранул угля и концентрация примесей в угле не зависят от пространственной координаты реактора.

Для математического описания процесса получены зависимости содержания примесей в угле от температуры псевдооживленного слоя θ и времени пребывания τ твердой фазы в регенераторе, а также зависимость θ и τ от внешних факторов.

Указанные зависимости описываются следующими соотношениями:

$$\begin{cases} \alpha = \varphi(\theta, \tau) \\ \theta = \varphi_1(Q_T, Q_n, Q_{об}, Q_p, W) \\ \tau = \varphi_2(G_T, W), \end{cases} \quad / I /$$

где α - адсорбционная способность регенерированного угля /по сероуглероду/; $Q_T, Q_n, Q_{об}$ - количество тепла, вносимое в реактор соответственно углем, паром и от обогреваемой рубанки регенератора; Q_p - теплота реакции /учитывается теплота десорбции H_2SO_4 и возгонки серы/; W - скорость охлаждающего агента; G_T - расход угля.

Для раскрытия соотношений /I/ рассмотрены уравнения теплового и материального балансов, а также кинетика регенерации сернистых соединений.

К моменту прогрева сорбента в реакторе серная кислота удаляется почти полностью, а для возгонки элементарной серы в зависимости от исходного её содержания и температуры процесса требуется определенное время пребывания сорбента в реакторе, поэтому процесс регенерации углеродных адсорбентов от сернистых соединений достаточно контролировать по одному компоненту - элементарной сере.

Согласно многочисленным исследованиям, процессы в псевдооживленном слое представляют одномерной системой идеального вытеснения по газовой /паровой/ фазе и однородной системой смешения по твердой фазе. Температура паровой фазы определяется не только временем t , но и расстоянием h от входа в реактор. При допущении, что эта температура $T(t, h)$ на выходе из реактора равна температуре твердой фазы θ /разница составляет 3-5°C/, уравнение теплового баланса по твердой фазе реактора объемом V_p имеет вид:

$$C_s(1-\varepsilon) \frac{d\theta}{dt} = -G_T C_T (\theta - \theta_s) + \alpha F (T_{ст} - \theta) + \Phi_n C_n (T_0 - \theta) - Q_p V (1-\varepsilon) V_p, \quad / 2 /$$

где V - скорость реакции; C_r и C_n - теплоемкости активного угля и перегретого пара; $T_{от}$, θ_0 и T_0 - температура соответственно поверхности реактора и входящего в реактор угля и пара; F - площадь наружной поверхности реактора; α - коэффициент теплоотдачи между поверхностью реактора и углем; Φ_n - расход пара; ε - порозность олоя.

Скорость реакции определяются уравнением.

$$V = K_0 q \exp\left(-\frac{E}{R\theta}\right), \quad /3/$$

где K_0 - предэкспоненциальный множитель;

q - концентрация серы в угле.

Изменение концентрации элементарной серы в единице объема реакционного пространства /по твердой фазе/ равно:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{G_r}{(1-\varepsilon)V_p} (q_0 - q) - K_0 q \exp\left(-\frac{E}{R\theta}\right), \quad /4/$$

где q_0 - концентрация примесей, поступающих в реактор с активным углем.

Удельная теплота реакции зависит от температуры твердой фазы

$$Q_p = m + n(\theta - \gamma)^2, \quad /5/$$

где m , n , γ - постоянные коэффициенты.

Структура математической модели уточнена при исследовании процесса на опытной установке Калининского комбината химических волокон. Моделирование промышленного процесса термической регенерации, описываемого системой нелинейных дифференциальных уравнений /2-5/, проведено на аналоговой вычислительной машине ЭМУ-10, в результате которого получены статические и динамические характеристики процесса.

Сравнение экспериментальной и теоретической зависимостей времени пребывания угля в реакторе, достаточном для извлечения примесей из угля до заданной остаточной концентрации, от температуры показало адекватность системы /2-5/ промышленному процессу непрерывной термической регенерации активных углей. Количественная оценка адекватности математической модели была проведена путем сравнения выборочных дисперсий /дисперсия адекватности и дисперсия воспроизводимости/ по статистическому критерию Фишера. Воспроизводимость экспериментальных данных составляет 95%.

Третья глава посвящена исследованию процесса экстракционной регенерации активных углей в неподвижном слое. В результате исследования процесса в опытно-промышленных условиях выявлен механизм процесса и получено уравнение, описывающее основную реакционную стадию. Математическое описание процесса разработано с учетом кинетических закономерностей и гидродинамических особенностей проведения гетерогенного процесса в неподвижном слое зернистого материала.

Развитие производства элементарной серы по двухступенчатому каталитическому методу на нефтехимических и газоперерабатывающих заводах потребовало разрешения проблемы очистки хвостовых выбросов этих производств, содержащих сероводород и сернистый ангидрид, являющихся токсичными соединениями. Углеадсорбционный метод очистки газов производства элементарной серы основан на каталитическом окислении сероводорода сернистым ангидридом на активном угле с получением элементарной серы. В слое угля происходит реакция окисления сероводорода, в результате которой образуется элементарная сера, откладывающаяся на угле. Накапливающаяся на угле сера препятствует контакту очищаемого газа с поверхностью активного угля и процесс очистки прекращается. Для получения товарной серы и восстановления адсорбционных и каталитических свойств активного угля необходимо элементарную серу извлечь из угля. Процесс извлечения состоит в экстрагировании серы различного типа растворителями.

Процесс экстракции серы из активного угля можно проводить по двум вариантам - путем периодической заливки экстрагента в аппарат и выдержки в течение определенного времени или путем непрерывной циркуляции свежего экстрагента или маточного раствора.

Математическое описание процесса экстракционной регенерации активных углей жидким растворителем имеет вид:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_T \left(\frac{\partial^2 q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \right) \quad /6-Ia/$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + W \frac{\partial c}{\partial x} + D_{ж} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D_T \left(\frac{\partial^2 q}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \right) \quad /6-Iб/$$

$$N_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} + N_2 \frac{\partial \theta}{\partial x} = \gamma (T_{сг} - \theta) - Q_p \psi \quad /6-Iв/$$

$$\psi = \varphi(q, c, \theta, W) \quad , 5-Iг/$$

$$N_1 = \varepsilon C_{ж} \beta_{ж} + (1 - \varepsilon) C_T \beta_T ; \quad N_2 = W C_{ж} \beta_{ж} ,$$

где x, y, z - пространственные координаты; W_i - скорость по соответствующей координате; C - концентрация серы в жидкой фазе; $D_T, D_{ж}$ - коэффициенты диффузии; $C_T, C_{ж}, \rho_T, \rho_{ж}$ - теплоемкость и удельный вес твердой и жидкой фаз соответственно.

Зависимость скорости реакции /6-П/ от условий проведения процесса экстракции получена при экспериментальном исследовании кинетических характеристик процесса.

Для определения области протекания процесса экстракции серы из активных углей и выявления связи коэффициента массопередачи с определяющими параметрами процесса /тип растворителя, его расход, структура активных углей и т.п./ проведена серия опытов в лабораторных условиях и на опытно-промышленной установке с промышленными углями марок АРТ, АГ, СКТ.

Процесс экстракционной регенерации является массообменным процессом извлечения твердой фазы из пористого материала с нерегулярной структурой, кинетическое уравнение процесса имеет вид

$$\frac{dq}{dt} = \varphi q (C_n - C), \quad /7/$$

где φ - коэффициент массопередачи; C_n - концентрация насыщения.

Сравнительное исследование процесса экстракционной регенерации осереженных активных углей различными растворителями /водный раствор сульфида аммония, сероуглерод, перхлорэтилен и трихлорэтилен/ показало возможность использования для этих целей любого растворителя. Однако для использования в промышленных условиях рекомендован перхлорэтилен, являющийся взрывобезопасным, не горючим, не токсичным, обладающий высокой растворимостью по элементарной сере, имеющий невысокую стоимость и не имеющий побочных реакций на активном угле.

Для изучения характера процесса регенерации и связи между параметрами процесса и константой скорости процесса экстракции проведена серия опытов в статических и динамических условиях - путем фильтрации растворителя через неподвижный слой угля /динамический режим/, либо путем периодической заливки угля на определенное время /статический режим/.

Проведенные исследования свидетельствуют о значительном влиянии внутренней диффузии /диффузия растворителя в порах угля и диффузия серы в растворителях/ на скорость процесса экстракции. Константа скорости экстракции зависит от среднего фракционного состава d гранул

$$K = \alpha d^n, \quad /8/$$

где α, n - постоянные коэффициенты.

На опытно-промышленной установке Калининского комбината химических волокон проведено испытание процесса периодической экстракции из активного угля марки СКТ-2 трихлорэтиленом. Расчет теоретической кривой $q = \psi(t)$ проведен по уравнению /7/ с коррекцией на размер гранул сорбента. Отклонение расчетных данных от экспериментальных имеет дисперсию $S^2 = 1,205 \cdot 10^{-2}$.

Входящая в уравнение /7/ концентрация насыщенного раствора серы C_n является функцией температуры. На основе экспериментальных и литературных данных по исследованию растворимости элементарной серы в трихлорэтилене и перхлорэтилене построены линии равновесной растворимости $C_n = \psi(\theta)$. Аппроксимация линии равновесия произведена посредством приближения вида

$$C_n = a\theta + b\theta^2, \quad /9/$$

аппроксимация выполнена на цифровой вычислительной машине "Электрон-303" посредством поискового метода Гаусса - Зейделя. В результате получены следующие зависимости

$$\begin{aligned} C_n &= 16,4 - 0,28\theta + 0,007\theta^2, & b &= 1,24 \text{ г/л} \text{ для ТХЭ на интервале } 20-86^\circ\text{C} / \text{с. 110/} \\ C_n &= 0,43\theta + 0,00133\theta^2, & b &= 11,5 \text{ г/л} \text{ для ПХЭ на интервале } 20-100^\circ\text{C} \\ C_n &= 329\theta - 72\theta^2 + 0,4\theta^3, & b &= 26,3 \text{ г/л} \text{ для ПХЭ на интервале } 100-121^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Расчет остаточного содержания серы в любом сечении аппарата необходимо проводить с учетом распределения температуры активного угля на высоте аппарата. При расчете $\theta(h)$ по уравнению /6-1в/ значение коэффициента теплопередачи α определяется исходя из конструктивных особенностей аппарата /конвертора-экстрактора/ гидродинамического режима и теплофизических свойств твердой и жидкой фаз.

Для уточнения структуры математической модели и определения её коэффициентов на опытно-промышленной установке проведена экспериментальная проверка процесса проточного экстрагирования.

В результате экспериментального исследования процесса выявлено:

1. Расход тепла на растворение и экстракцию серы в общем энергетическом балансе не превышает 10% от общего расхода тепла;
2. Времени установления стационарного распределения температуры по высоте слоя угля в реакторе по сравнению с длительностью процесса экстракции можно пренебречь.

На основании указанных особенностей процесса проведено упрощение математической модели:

$$\frac{dq}{dt} = - \frac{K}{(1-\varepsilon)\rho_T} \eta \gamma$$

$$\alpha_{\text{мгг}} \frac{S^*}{S(1-\varepsilon)c_T \rho_T} (\theta_{\text{мг}} - \theta) - \alpha \frac{2RR}{S(1-\varepsilon)c_T \rho_T} (\theta - T_{\text{гг}}) = 0$$

111

$$\frac{\partial \theta_{\text{мг}}}{\partial h} = - \alpha_{\text{мгг}} \frac{S^* W}{S c_{\text{мг}} \rho_{\text{мг}}} (\theta_{\text{мг}} - \theta)$$

$$K = \psi(\theta, d),$$

где α и $\alpha_{\text{мгг}}$ - коэффициент теплопередачи от поверхности реактора к углю и от жидкой фазы к твердой соответственно; S^* - поверхность теплообмена между жидкостью и гранулой угля; W - скорость фильтрации экстрагента; S, R - сечение и радиус реактора.

По упрощенной математической модели проведен расчет процесса экстракции для проектируемого процесса обезвреживания газов производства элементарной серы для комплекса газоочистных установок Оренбургского газоперерабатывающего завода на производительность установки по газу 3600 м³ в час с содержанием в очищенном газе H₂S - 1,04% объемных и SO₂ - 0,55% объемных при применении в качестве катализатора - сорбента активного угля марки АГ-5.

В результате расчета получено распределение серы по высоте конвертора-экстрактора и зависимость времени экстракции от варьируемых переменных процесса. По результатам расчета видно, что при экстрагировании серы происходит послойная отработка зерен активного угля, причем, в зависимости от выбранного технологического режима в последнюю очередь сера может быть извлечена как из нижнего, так и из верхнего слоя угля и одинаковое время экстрагирования можно получить при различных режимах процесса. Однако, при этом получается различное количество раствора серы в перхлорэтилене с разной концентрацией серы, что при разделении серы от перхлорэтилена существенно сказывается на энергозатратах. Окончательный вывод о выборе варианта процесса возможен при экономической оценке различных вариантов процесса очистки газовых выбросов производства элементарной серы.

В четвертой главе приведены результаты работ по оптимизации промышленных процессов газоочистки /действующего и проектируемого/, в которых в качестве адсорбента применяется активный уголь. В качестве критерия оптимальности рассматриваемых химико-технологических систем использованы экономические критерии — себестоимость для процесса термической реактивации и приведенный доход для процесса каталитической очистки газов производства элементарной серы.

Химико-технологический процесс является оптимальным при обеспечении наилучшего значения некоторого критерия оптимизации

$$R = R(\hat{u}, \hat{f}), \quad /12/$$

где R — критерий оптимальности,
 \hat{u}, \hat{f} — векторы соответственно управляющих и возмущающих воздействий.

Определение критерия оптимизации при разработке технологической схемы процесса газоочистки связано с рядом методических трудностей. Попытка сформулировать критерий, оптимальный относительно всех показателей, является в большинстве случаев математически некорректной.

Для промышленных объектов наибольшее применение в качестве критерия оптимальности получили экономические оценки. В качестве обобщенного показателя эффективности, позволяющего измерять в экономически эквивалентных соотношениях изменения количества и качества продукции, а также регулярных и единовременных затрат на ее производство, используется приведенный доход

$$D_{пр} = (C \cdot B - Z_э - E_n K_t), \quad /13/$$

где C — цена выпускаемой продукции, B — объем выработки, $Z_э$ — затраты эксплуатационные, E_n — нормативный срок окупаемости, K_t — производственные фонды.

Выбор критерия оптимальности для процесса восстановления адсорбционных и каталитических свойств активных углей является задачей, состоящей в основном из двух этапов: упрощение общей формулы функции цели в соответствии с конкретными особенностями процесса /термическая или экстракционная регенерация/ и представление экономического критерия через варьируемые технологические параметры. При заданных конструктивных параметрах аппарата задача нахождения наилучших режимов параметров процесса состоит в нахождении компромисса между эксплуатационными затратами и производительностью при неизменных капитальных вложениях.

Расчет оптимальных режимов ведения процесса термической регенерации состоит в следующем: определить технологические параметры процесса, обеспечивающие минимум себестоимости

$$C = C(V, \Phi, \theta, \theta_r, q) = \min \quad /14/$$

при выполнении следующих ограничений

$$\begin{cases} \Phi_{\text{ост}} \leq \Phi_{\text{заг}} \\ \theta_r \geq \theta_{r \text{ min}} \\ V_{\text{min}} \leq V \leq V_{\text{max}} \end{cases} \quad /15/$$

Производительность узла регенерации определяется конструктивными особенностями реактора и переточных устройств и изменяется в диапазоне от 660 кг/час до 2668 кг/час.

Для решения задачи оптимизации применен метод расчета по сетке переменных /метод сканирования/, основным преимуществом которого является независимость поиска от вида оптимизируемой функции и гарантия нахождения глобального оптимума. В результате получена зависимость критерия оптимизации /себестоимость/ от изменяемых параметров технологического процесса.

Для окончательного выбора оптимального режима процесса регенерации рассмотрены две задачи:

1) определить технологические режимы процесса, обеспечивающие минимальное значение критерия $C = \min$ при $V = \text{const}$ т.е. найти условия проведения процесса при неизменном количестве угля, поступающем из сушильной части отпарной колонны /задача характерна для Светлогорского ЗИВ/;

2) определить технологические режимы процесса, обеспечивающие минимум себестоимости при $V \leq V_{\text{max}}$ -ограничение наложено конструктивными особенностями узлов десорбции и термической регенерации /задача характерна для Балаковского КХВ/.

Для обоих случаев определены оптимальные значения параметров режима реактивации.

В процессе обезвреживания газов производства элементарной серы в одном аппарате поочередно проводятся конверсия, экстракция и десорбция - процесс очистки является периодическим. Длительность каждой стадии определяет продолжительность полного технологического цикла, что в свою очередь, влияет на число одновременно работающих аппаратов. Длительность полного цикла и отдельных стадий лимитирует объем очищаемого газа, количество получаемой серы и, следовательно, технико-экономические показатели исследуемого процесса.

Анализ экономических критериев оптимизации для исследуемого процесса показал, что критерий "приведенный доход" является наиболее общим.

Отличие в расчете оптимальных режимов при экстракционной реактивации активных углей от термической состоит в том, что критерий оптимизации должен учитывать технико-экономические показатели работы установки газоочистки за цикл работы, а не в каждый момент времени. Исходя из того, что все аппараты работают в периодическом режиме, задача оптимизации сформулирована следующим образом: найти оптимальную стратегию переключения контактных аппаратов, при которой достигается экстремум критерия управления, определяемого через количественные показатели работы установки.

В данном случае критерием оптимизации является зависимость

$$R(\tau) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (4B - 3_1 - 3_2 - E_n K_t) d\tau, \quad /16/$$

где τ - время работы установки газоочистки.

Расчет оптимального технологического режима экстракции проведен с учетом ограничений по температуре

$$\theta_{\min} \leq \theta(t, h) \leq \theta_{\max}, \quad /17/$$

определяемых теплофизическими свойствами применяемых веществ.

Расчет критерия /16/ при экстракционной реактивации проведен для двух вариантов: периодическая экстракция и экстракция в потоке. Анализируя окончательные итоги расчетов, можно отметить, что зависимость критерия /16/ при заданных исходных данных в пределах варьируемых параметров процесса не имеет экстремальных значений. Однако, характер изменения кривых достаточно наглядно показывает на сильное влияние параметров ведения процесса экстракции на общую эффективность процесса.

Наилучшее значение критерия оптимизации обеспечивается при проточном варианте экстракции.

В приложении I дано описание технологической схемы термической реактивации активного угля при очистке вентиляционного воздуха предприятий химических волокон от сероуглерода, приведены характеристики промышленного реактора термической реактивации и теплофизические свойства применяемых веществ.

В приложении 2 приведено описание процесса очистки газов производства элементарной серы от сероводорода и сводные таблицы резуль-

татов расчета основных технико-экономических показателей процесса.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен комплекс исследований применительно к разработке нового процесса очистки газов производства элементарной серы от сероводорода и сернистого ангидрида в неподвижном слое активного угля и применительно к промышленному процессу термической регенерации активного угля в кипящем слое.
2. При изучении физико-химических особенностей термической и экстракционной реактивации активных углей определена лимитирующая стадия: кинетическая область при термической реактивации и внутридиффузионная при экстракционной.
3. Механизм модифицирования структуры активных углей серой, выделяющейся в результате гидролиза сероуглерода и окисления сероводорода, состоит в том, что происходит покрытие поверхности угля во всем диапазоне радиусов пор с постепенной /по мере осернения/ закупоркой части мелких пор и формированием вторичной пористости, образованной элементарной серой.
4. Установлено, что основным компонентом для расчета процесса термической регенерации от балластных веществ /серная кислота, элементарная сера, сульфаты и др./ является элементарная сера. Процесс регенерации углеродных адсорбентов, применяемых при очистке воздуха предприятий химволокна от сероуглерода и сероводорода, достаточно контролировать по содержанию элементарной серы в угле.
5. Для целей исследования процессов восстановления адсорбционной и каталитической способности активных углей разработана математическое описание для двух методов реактивации твердого пористого поглотителя-активного угля на основе описания процессов в элементарном объеме реакционного пространства.
6. Проведено исследование процессов на вычислительных машинах, в результате которого получены статические и динамические характеристики процессов реактивации.
7. На основании анализа технико-экономических критериев оптимизации и особенностей исследуемых процессов показано, что для процесса термической реактивации активных углей целесообразно применять критерий "себестоимость регенерации активного угля" и для экстракционной - критерий "приведенный доход".
8. На электронных вычислительных машинах исследованы области

оптимальных технико-экономических режимов и найдены оптимальные решения. Полученные результаты проверены на опытной установке совместной очистки воздуха от сероводорода и сероуглерода Калининского комбината химических волокон производительностью 200м³ воздуха в час.

9. Технико-экономическое сравнение методов регенерации активных углей позволило установить, что проточный вариант экстракции является наиболее рентабельным.

10. По разработанной методике расчета регенерации осереженного угля проведен расчет процесса очистки газов производства элементарной серы от сероводорода и сернистого ангидрида, в результате исследований и расчета выданы исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки производительностью 8600м³ газов в час. Принято решение о строительстве этой установки на Оренбургском газоперерабатывающем заводе.

11. Выданы рекомендации ряду проектных организаций и промышленных предприятий по методике расчета процессов восстановления адсорбционной и каталитической способности активных углей в оптимальном режиме.

Основное содержание диссертации опубликовано
в следующих работах

1. И.С. Анцыпович, Е.Ф. Шкатов. Очистка вентиляционного воздуха и газов от сероводорода. М., ГОСИНТИ, 1970.
2. И.С. Анцыпович, Л.Б. Амирханьян, Ю.М. Афанасьев. Регенерация углеродных адсорбентов методом экстракции. Научн. техн. сб. Сер. "Промышленная и санитарная очистка газов", М., ЦНИИТЭнефтехим, №1, 1972.
3. И.С. Анцыпович, Ю.М. Афанасьев, В.И. Костриков. К вопросу контроля процесса регенерации углеродных адсорбентов от сернистых соединений. Научн. техн. сб. Сер. "Промышленная и санитарная очистка газов", М., ЦНИИТЭнефтехим, №4, 1972.
4. И.С. Анцыпович, В.А. Смольянов. Технико-экономическая оценка работы газоочистных установок. М., ГОСИНТИ, вып. 7, 1972.
5. И.С. Анцыпович, В.И. Лазарев, В.И. Костриков, А.В. Егоров. Исследование экстракции элементарной серы из активных углей различными растворителями. Научн. техн. сб. Сер. "Промышленная и санитарная очистка газов", М., ЦНИИТЭнефтехим, №2, 1973.
6. И.С. Анцыпович, Ю.М. Афанасьев, В.И. Лазарев, Л.Б. Амирханьян, В.И. Костриков. Исследование процесса экстракции серы из углеродных адсорбентов, применяемых для очистки вентвоздуха вязкозных производств.

Научн. техн. об. Сер. "Промышленная и санитарная очистка газов". М., ЦНИИТЭнефтехим, № 3, 1973.

7. И. С. Анцыпович, Л. Н. Липатов, Е. Ф. Шкотов. Алгоритмы идентификации массообменных объектов с распределенными параметрами. Известия АН СССР, сер. "Техническая кибернетика", № 2, 1973.

8. И. С. Анцыпович, Е. Ф. Шкотов. Моделирование процесса непрерывной термической регенерации рекуперационных углей от сернистых соединений. Химическая промышленность, № 3, 1973.

9. В. А. Астахов, И. С. Анцыпович, В. И. Лазарев, Е. Ф. Шкотов, В. Д. Лукин. Моделирование процесса экстракции элементарной серы из активного угля. Журнал прикладной химии, Л., "Наука", XIУП, 1974, /деп. I543-74/.

10. В. А. Астахов, И. С. Анцыпович, В. И. Лазарев, Е. Ф. Шкотов, В. Д. Лукин. Оптимизация процесса очистки газов производства элементарной серы. Журнал прикладной химии, Л., "Наука", XIУП, 1974, /деп. I544-74/.

Результаты отдельных этапов обсуждались на заседаниях Ученого Совета НИИОГАЗа, а также были доложены на II научно-технической конференции молодых специалистов НИИОГАЗа /г. Москва, 1970/, на IУ юбилейной научно-технической конференции НИИДИЧЕРМЕТэнергоочистка /г. Харьков, 1972/, на III Всесоюзной научно-технической конференции по вопросам промышленной и санитарной очистки газов /г. Москва, 1972/.