

DOI:10.37482/0536-1036

ISSN 0536-1036

ИЗВЕСТИЯ  
ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

# Лесной журнал

Основан в 1833 г.

5

2024



## ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ И ПРОИЗВОДСТВО ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Научная статья

УДК 66.021.3.001.57:532.529

DOI: 10.37482/0536-1036-2024-5-188-202

### Эффект интенсивного окисления сероводорода дымовых газов содорегенерационного котла при производстве целлюлозы

*С.В. Анискин<sup>✉</sup>, д-р техн. наук, проф.; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8819-381X>*

*В.С. Куров, д-р техн. наук, проф.; ResearcherID: [V-7289-2017](https://orcid.org/0000-0002-7168-9613),*

*ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7168-9613>*

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, 198095; [asv-47@mail.ru](mailto:asv-47@mail.ru)<sup>✉</sup>, [vskurov18@mail.ru](mailto:vskurov18@mail.ru)

*Поступила в редакцию 20.03.23 / Одобрена после рецензирования 16.06.23 / Принята к печати 18.06.23*

**Аннотация.** Несмотря на переход к шведской технологии регенерации черного щелока предприятий по производству целлюлозы, даже в тех регионах России, где достигнуты нормативные среднесуточные показатели по содержанию в воздухе населенных мест сероводорода и метилмеркаптана, остается ряд проблем с выбросами восстановленной серы. Во многих городах разовые концентрации восстановленной серы, особенно в ночное время суток, могут превышать допустимые. Кроме выбросов дымовых газов содорегенерационных котлов, существуют другие, менее интенсивные источники вредных выбросов в варочном, выпарном и лесохимическом цехах, в цехах каустизации и регенерации извести, есть выбросы из неорганизованных источников, с открытой поверхности сооружений очистки сточных вод. Население, живущее рядом с такими предприятиями, ощущает неприятный запах метилмеркаптана. Данное исследование направлено на разработку новой, применимой для разных источников технологии снижения газовых выбросов восстановленной серы в окружающую среду. Представлены результаты испытания промышленной установки очистки газовых выбросов содорегенерационного котла в скруббере с форсуночным орошением. На основании измерений технологических параметров режима работы газоочистной установки и определения состава орошающего раствора выполнен анализ полученных результатов. Во время испытаний был получен эффект высокой степени улавливания сероводорода при низком рН. Установлено, что улавливание сероводорода происходило в результате его окисления до попадания в орошающий раствор в мелких каплях конденсата, образующегося на микронных пылинках сульфата и карбоната натрия. Проведено сравнение результатов настоящей работы с результатами исследований Стенфордского университета и института океанологии им. П.П. Ширшова РАН. Проанализирована возможность образования пероксида водорода в условиях наших испытаний в поверхностном слое мелких капель, которые образуются в процессе конденсации паров воды на частицах пыли. Определена предполагаемая причина полученного эффекта, которая заключается в термомеханической деформации поверхностного слоя капель.

**Ключевые слова:** эжекторный скруббер Вентури, дымовые газы, сульфатная пыль, сероводород, самообразование пероксида водорода, конденсация, мелкие капли, окисление

**Для цитирования:** Анискин С.В., Куров В.С. Эффект интенсивного окисления сероводорода дымовых газов содорегенерационного котла при производстве целлюлозы // Изв. вузов. Лесн. журн. 2024. № 5. С. 188–202. <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2024-5-188-202>

Original article

## The Effect of Intensive Oxidation of Hydrogen Sulfide from Flue Gases of a Soda Recovery Boiler in the Production of Pulp

**Sergey V. Aniskin**<sup>✉</sup>, Doctor of Engineering, Prof.;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8819-381X>

**Victor S. Kurov**, Doctor of Engineering, Prof.; ResearcherID: [V-7289-2017](https://orcid.org/0000-0002-7168-9613).

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7168-9613>

Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Ivana Chernykh, 4, Saint Petersburg, 198095, Russian Federation; [asv-47@mail.ru](mailto:asv-47@mail.ru)<sup>✉</sup>, [vsurov18@mail.ru](mailto:vsurov18@mail.ru)

Received on March 20, 2023 / Approved after reviewing on June 16, 2023 / Accepted on June 18, 2023

**Abstract.** Despite the transition to the Swedish technology for regenerating black liquor from pulp production plants, even in those regions of Russia where the standard daily average levels of hydrogen sulfide and methyl mercaptan in the air of populated areas have been achieved, a number of problems remain with emissions of reduced sulfur. In many cities, one-time concentrations of reduced sulfur, especially at night, may exceed the permissible ones. In addition to flue gas emissions from soda recovery boilers, there are other, less intensive sources of harmful emissions in the cooking, evaporation and wood-chemical workshops, in the causticization and lime regeneration workshops, there are emissions from unorganized sources and from the open surface of wastewater treatment facilities. The population living near such plants feels the unpleasant odor of methyl mercaptan. This study has aimed to develop a new technology for reducing gas emissions of reduced sulfur into the environment, applicable for different sources. The results of testing an industrial installation for purification of gas emissions from a soda recovery boiler in a scrubber with nozzle irrigation have been presented. Based on the measurements of the technological parameters of the operation mode of the gas purification plant and the determination of the composition of the irrigation solution, the analysis of the results obtained has been performed. During the tests, a high degree of hydrogen sulfide capture at a low pH value has been achieved. It has been established that hydrogen sulfide has been captured as a result of its oxidation before entering the irrigation solution in fine droplets of condensate formed on micron-sized particles of sulfate and sodium carbonate. The results of this study have been compared with the results of the studies conducted by Stanford University and the P.P. Shirshov Institute of Oceanology of the Russian Academy of Sciences. The possibility of hydrogen peroxide formation under our test conditions in the surface layer of fine droplets formed during the condensation of water vapour on dust particles has been analyzed. The supposed cause of the obtained effect has been determined to be the thermomechanical deformation of the surface layer of the droplets.

**Keywords:** ejector Venturi scrubber, flue gases, sulfate dust, hydrogen sulfide, self-formation of hydrogen peroxide, condensation, fine droplets, oxidation

**For citation:** Aniskin S.V., Kurov V.S. The Effect of Intensive Oxidation of Hydrogen Sulfide from Flue Gases of a Soda Recovery Boiler in the Production of Pulp. *Lesnoy Zhurnal* = Russian Forestry Journal, 2024, no. 5, pp. 188–202. (In Russ.). <https://doi.org/10.37482/0536-1036-2024-5-188-202>

### Введение

Любые промышленные предприятия строятся с соблюдением всех требований норм безопасности на момент их проектирования, в т. ч. и предприятия по производству целлюлозы. При длительной эксплуатации предприятия, с одной стороны, изнашивается и стареет оборудование, с другой – ужесточаются требования по безопасности. В настоящее время особенно значимыми стали нормы по выбросам вредных веществ в окружающую среду [15]. Предприятия вынуждены тратить миллиарды рублей на создание сооружений и оборудование для снижения выбросов [10]. При этом не всегда можно приобрести технологию и оборудование, в полной мере отвечающие экологическим требованиям. Для решения этой задачи в России принят федеральный закон «Об охране окружающей среды» (от 10.01.2002). В законе нормативные требования ограничиваются наилучшей существующей технологией [11]. Отсутствие такой технологии или слишком высокая стоимость ее внедрения является сдерживающим фактором при снижении выбросов в окружающую среду. Особую актуальность это приобретает при выбросе высокотоксичных веществ вблизи городских и сельских поселений. Известны примеры негативных последствий попадания в воздух большого количества сероводорода и метилмеркаптана в результате работы Сегежского [12] и Братского целлюлозно-бумажных комбинатов [8]. Дело № А78-4663/2020 о выбросах Селенгинского целлюлозно-бумажного комбината было завершено решением от 4 февраля 2021 г. арбитражным судом Забайкальского края [5].

Для абсорбции сероводорода обычно используют щелочные растворы с высоким рН. Известно, что щелочная абсорбция восстановленной серы в дымовых газах содорегенерационных котлов (СРК) затруднена наличием углекислого газа, но возможна. В работе [3] было достигнуто улавливание сероводорода в эжекторных скрубберах Вентури (ЭСВ) на 95 %, а метилмеркаптана – на 93 % при рН = 12–13. Недостаток этого способа заключается в потреблении большого количества каустической соды: расход сухого каустика составил 650 кг/ч (22 кг/т целлюлозы). Эффективная абсорбция при капельном орошении происходит только в случае наличия в растворе реагентов, обеспечивающих высокую скорость химических реакций с сорбируемым газом, которые преодолевают сопротивление переноса вещества в газовую фазу (например, каустическая сода). Альтернативным способом являются разнообразные методы окисления восстановленной серы в сорбирующем растворе. В работе [7] представлен обзор экономически выгодных и экологически безопасных вариантов очистки сероводородсодержащих природных вод. В статье [9] описано исследование известного способа окисления сероводорода пероксидом водорода, а в [14] – новое исследование электрохимического окисления содержащегося в воде се-

сероводорода кислородом на катализаторе из дробленого антрацита. Наибольший интерес в настоящее время представляет изучение химических процессов в мелкодисперсных каплях воды. В работах [20, 21] описано, что в каплях воды микрометрового размера (микрокаплях) происходит спонтанное восстановление органических молекул. Также было обнаружено [23] повышение скорости химических реакций в каплях малого размера, через 2 года после этого установлено [32], что скорость реакций может увеличиваться на порядки с уменьшением размера капель или толщины пленки. В работе [33] при поиске причины необычных свойств микрокапель на границе раздела их межфазной поверхности установлено сильное электрическое поле.

Реализация подобных технологических процессов возможна в ЭСВ [2]. Промышленные испытания такого устройства, разработанного в нашем университете, дали неожиданный результат, который может быть использован для новых поисков в этой области. При испытаниях получен эффект интенсивного окисления сероводорода дымовых газов СРК без щелочной абсорбции.

Цель этой работы заключается в исследовании результатов наших испытаний с учетом современных знаний о самообразовании пероксида водорода и разработке новой технологии очистки газовых выбросов восстановленной серы на предприятиях по производству целлюлозы на основе скрубберов с капельным орошением.

#### *Объекты и методы исследования*

В отраслевой лаборатории нашего университета была разработана дезодорационная установка, предназначенная для очистки выбросов дымовых газов СРК-350 (рис. 1).

Технология очистки сероводорода и метилмеркаптана в среде углекислого газа была основана на щелочной абсорбции каустической содой при высоких значениях рН в ЭСВ. Добиться хорошей селективности абсорбции сероводорода и метилмеркаптана в газовой среде с большим содержанием диоксида углерода предполагали, уменьшив продолжительность контакта капельной струи с газовым потоком. Для этого были спроектированы 2-ступенчатые ЭСВ с укороченными трубами Вентури 11 и 14. Установка содержала 8 параллельно работающих 2-ступенчатых аппаратов ЭСВ. Дымовые газы после электрофилтра разделялись на 2 потока через соответствующие газоходы, каждый из которых соединен с четырьмя 2-ступенчатыми ЭСВ.

Предварительные испытания оборудования проводили на оборотной воде при рН орошающего раствора 8,5, что устанавливалось в результате улавливания пыли, которая кроме сульфата натрия содержала 28,2 % карбоната натрия. Это позволяло рассчитывать на высокую эффективность улавливания диоксида серы и проверить работоспособность механических элементов большой дезодорационной установки. После электрофилтра дымовые газы СРК-350 дымососом 17 подавались последовательно в 1-й скруббер 11 с орошением форсункой 7, затем во 2-й 14 с орошением форсункой 10. Далее газы направлялись в каплеуловитель 3 и дымовую трубу 1. Орошающий раствор циркулировал через бак 19 в скруббер 1-й ступени очистки 11, через переливную трубу попадал в бак 20, охлаждался в теплообменнике 21 и далее направлялся в скруббер 2-й ступени очистки 14.

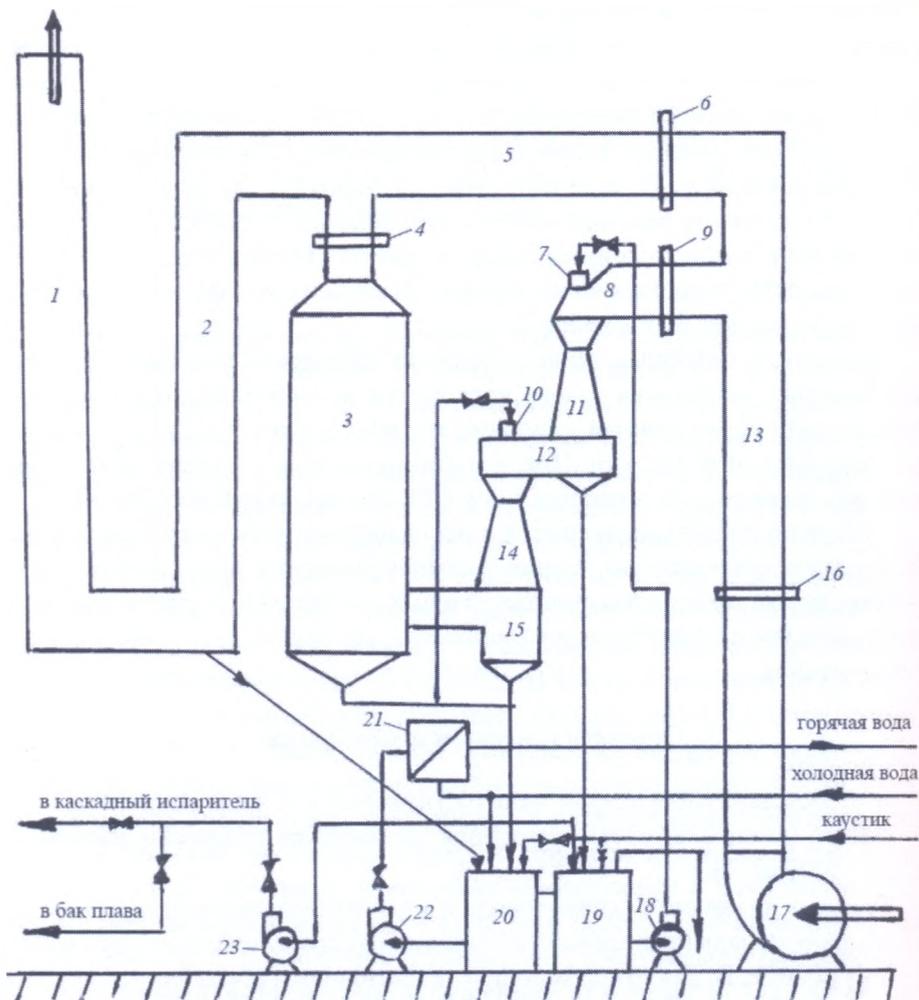


Рис. 1. Технологическая схема промышленной установки для очистки дымовых газов СРК: 1 – дымовая труба; 2 – отводящий газоход; 3 – каплеуловитель; 4, 6, 9, 16 – шиберы; 5 – обводной газоход; 7, 10 – форсунки 1-й и 2-й ступеней соответственно; 8, 13 – подводящие газоходы; 11, 14 – скрубберы 1-й и 2-й ступеней очистки соответственно; 12 – соединительный газоход; 15 – бункер; 17 – дымосос; 18, 22 – насосы циркулирующего раствора 1-й и 2-й ступеней соответственно; 19, 20 – баки циркулирующего раствора 1-й и 2-й ступеней соответственно; 21 – теплообменник; 23 – сливной насос

Fig. 1. The technological scheme of an industrial plant for purification of flue gases of a soda recovery boiler: 1 – chimney; 2 – exhaust gas flue; 3 – drip pan; 4, 6, 9, 16 – gates; 5 – bypass flue; 7, 10 – 1st and 2nd stage nozzles; 8, 13 – inlet flues; 11, 14 – scrubbers of the 1st and 2nd stages of purification, respectively; 12 – connecting flue; 15 – hopper; 17 – exhauster; 18, 22 – 1st and 2nd stage circulating solution pumps; 19, 20 – 1st and 2nd stage circulating solution tanks, respectively; 21 – heat exchanger; 23 – letdown pump

Первый скруббер 11 работал в режиме испарительного охлаждения до достижения газами состояния предельно насыщенных парами воды. Температура орошающего раствора на входе была равной температуре газа на выходе

из этого скруббера. Второй скруббер 14 орошался охлажденным раствором, что позволяло дополнительно снизить температуру насыщенного пара, обеспечивая интенсивный режим конденсации паров воды.

Параметры режима работы дезодорационной установки и состав орошающего раствора определяли по следующим методикам: расход газа – методом снятия скоростного поля с помощью пневмометрических трубок Прандтля; расход жидкости, ее давление, статическое давление в газоходе, температуру газа и жидкости – стандартными контрольно-измерительными приборами, установленными в точках измерения и выведенными на щит управления; концентрацию ионов натрия – на пламенном фотометре; сероводорода и сульфида натрия – потенциометрическим титрованием; сернистого ангидрида – фуксин-формальдегидным способом; тиосульфата и сульфита – йодометрическим титрованием; сульфата натрия – титрованием трилоном Б; гидроксида натрия, карбоната и бикарбоната натрия – титрованием соляной кислотой.

### *Результаты исследования и их обсуждение*

Установлены основные характеристики режима работы дезодорационной установки:

Расход нормальных влажных газов.....	144 000 нм <sup>3</sup> /ч
Расход сухих нормальных газов.....	110 000 нм <sup>3</sup> /ч
Расход жидкости 1-й ступени очистки.....	196 нм <sup>3</sup> /ч
Расход жидкости 2-й ступени очистки.....	41 нм <sup>3</sup> /ч
Расход выводимой части раствора.....	9,4 нм <sup>3</sup> /ч
Расход воды на теплообменник.....	100 нм <sup>3</sup> /ч
Давление жидкости 1-й ступени.....	0,57 МПа
Давление жидкости 2-й ступени.....	0,63 МПа
Температура раствора на входе 1-й ступени.....	65 °С
Температура раствора на входе 2-й ступени.....	35 °С
Температура газов на входе.....	125 °С
Температура газов на выходе.....	62 °С
рН орошающего раствора.....	8,5

Состав орошающего раствора представлен в таблице.

**Состав орошающего раствора**  
**The composition of the irrigation solution**

Размерность	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Σ(Na)	Na <sub>нф</sub>
Гмоль/л	0	0,0034	0,0162	0,0562	0,0836	0,1714	0,5780	0,5840
Г/л	0	0,43	2,56	6,07	7,19	24,34	–	–

Примечание: Na<sub>нф</sub> – натрий, определенный на пламенном фотометре.

Эффективность улавливания диоксида серы достигла 84,9 % (концентрация на входе – 0,0505 г/нм<sup>3</sup> сухих газов); пыли – 79,4 % (концентрация на входе – 5,95 г/нм<sup>3</sup> сухих газов), а сероводорода – 73,0 % (концентрация на входе – 0,11 г/нм<sup>3</sup> сухих газов).

Анализ результатов испытаний показал близкое соответствие эффективности улавливания диоксида серы с теоретическими расчетами при используемых габаритах ЭСВ и удельном орошении. Относительно низкая эффективность улавливания пыли объясняется низким средним размером пылевых частиц – ~1 мкм. Учитывая, что основным аппаратом улавливания пыли является электрофильтр, достигнутой эффективности было достаточно.

В испытаниях на оборотной воде при pH = 8,5 мы не предполагали значительного улавливания сероводорода. Результат испытаний оказался неожиданным. Сероводород улавливался почти как диоксид серы – на 73 %. Это чрезвычайно высокий показатель при столь низком pH.

Снижение концентрации сероводорода в газовой фазе в сочетании с отсутствием в циркулирующем растворе скрубберов сульфида натрия свидетельствовало об окислении сероводорода. Стало очевидным, что описанный результат не имеет прямого отношения к щелочной абсорбции, поэтому был проведен анализ полученного эффекта с целью определения места и механизма окисления сероводорода в скруббере.

Реакция окисления кислородом в водном растворе считается медленной, но продолжительность циркуляции раствора с учетом размеров бака относительно велика. Можно предположить, что сероводород поглощается каплями орошающего раствора карбоната натрия, образуя сульфид-ионы без окисления, а уже адсорбированный сероводород и сульфид-ионы окисляются в баке циркулирующего раствора.

Такая возможность была проверена следующим образом. В основе щелочной абсорбции лежит равновесие между концентрацией сероводорода на границе раздела в газовой и жидкой фазе, а также химическое равновесие между сероводородом и его продуктами реакций с гидроксил-ионом.

Абсорбция возможна только в случае превышения концентрации  $A_0$  сероводорода в ядре газового потока над его концентрацией  $A$  у поверхности раствора в газовой фазе. Отношение концентрации (моль/л) уловленной серы в каплях к максимальной концентрации (моль/л сухих нормальных газов) сероводорода на входе в скруббер определено по следующей формуле:

$$\frac{S_{ул}}{A_0} = \frac{1}{100} \eta \frac{Q_г}{Q_{ж1} + Q_{ж2}} = 339, \quad (1)$$

где  $\eta$  – эффективность улавливания сероводорода, %;  $Q_г$  – объемный расход газа, м<sup>3</sup>/ч сухих нормальных газов;  $Q_{ж1}, Q_{ж2}$  – объемный расход орошающего раствора 1-й и 2-й ступеней соответственно.

В расчете использованы приведенные выше данные о параметрах установки.

Равновесное отношение концентрации растворенного сероводорода к концентрации сероводорода над поверхностью капли при низких pH определяется следующей формулой:

$$\frac{S}{c_1} = 1 + k_1 c_2, \quad (2)$$

где  $c_1, c_2$  – концентрации сероводорода и гидроксил-ионов в жидкой фазе соответственно, моль/л;  $k_1$  – константа равновесия, л·моль<sup>-1</sup>.

Константа определялась по эмпирической формуле [16]:

$$\lg\left(\frac{k_1}{\text{He}}\right) = 7,855 - 0,0222T - 0,08(1 - 0,01T)I, \quad (3)$$

где  $\text{He}$  – константа Генри;  $T$  – температура раствора, °C;  $I$  – ионная сила, моль·л<sup>-1</sup>.

Цифровые коэффициенты имеют размерности, приводящие формулы к безразмерному виду:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 c_i, \quad (4)$$

где  $z_i$  – электрический заряд  $i$ -го иона;  $c_i$  – концентрация  $i$ -го иона в растворе, моль·л<sup>-1</sup>.

Равновесие между концентрациями сероводорода в газовой и жидкой фазах в уравнении (2) определяется константой Генри:

$$\frac{A}{c_1} = \text{He}. \quad (5)$$

Константа Генри зависит от состава водного раствора:

$$\lg\left(\frac{\text{He}}{\text{He}_w}\right) = -IL, \quad (6)$$

где  $\text{He}_w$  – константа Генри при растворении газа в воде;  $L$  – коэффициент,  $L = 0,079$  л/моль в случае абсорбции раствором карбоната натрия.

Концентрацию гидроксил-ионов определяли по величине pH:

$$\text{pH} = \lg(c_2) + 14,62 - 0,0256T. \quad (7)$$

Общий вид искомой функции можно получить из уравнений (2) и (5):

$$\frac{S}{A} = \frac{1 + k_1 c_2}{\text{He}}. \quad (8)$$

Решение полученной системы уравнений (2)–(8) представлено на рис. 2.

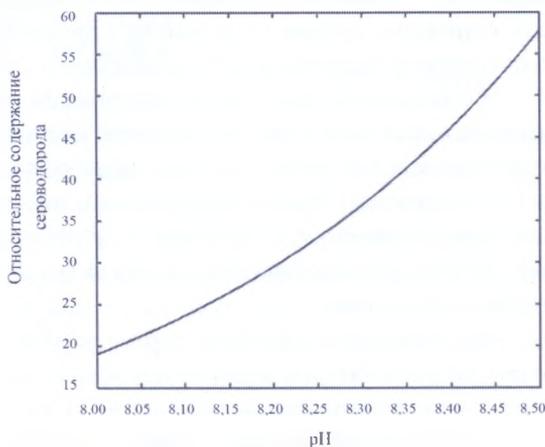


Рис. 2. Зависимость относительного содержания растворенного сероводорода от pH при равновесии в диапазоне pH – 8–8,5

Fig. 2. The dependence of the relative content of dissolved hydrogen sulfide on the pH at equilibrium in the pH range of 8–8.5

Уравнения (2)–(8) позволяют определить искомую зависимость и оценить возможность улавливания сероводорода при разных значениях pH.

Расчет по уравнению (8) проведен при низких значениях рН, характерных для работы скруббера при очистке дымовых газов СРК. Температура газа принята равной температуре раствора – 62 °С. Константа Генри для водного раствора сероводорода взята при 60 °С равной 1,037. При расчете влияния ионной силы на константу Генри использовали результаты определения состава раствора, представленные в таблице.

Качество измерения состава раствора определяли сравнением суммарного количества натрия с определенным на пламенном фотометре  $\text{Na}_{\text{пф}}$ . Расхождение составило 1 %. Результаты расчетов представлены на рис. 2 в области рН от 8 до 8,5. При рН = 8,5 получено равновесное отношение  $S/A = 58$ . Эта величина меньше определенной по количеству уловленного сероводорода (1) в 5,84 раза. Учитывая уменьшение концентрации по длине ЭСВ, а также короткую продолжительность диффузии в каплях, определяемую продолжительностью их движения (меньше 0,1 с), при котором сорбируемые вещества проникают только в тонкий поверхностный слой капли (капля не может заполниться), теоретическое относительное содержание серы будет значительно меньше 58, а расхождение с реальным соотношением значительно вырастет.

Из проведенных расчетов следует, что уловленный сероводород не мог проникнуть в раствор вследствие щелочной абсорбции. Сероводород окислялся до попадания в орошающий раствор. В этом случае окисление должно происходить или на поверхности капель, или в объеме газового потока в мелких каплях конденсата. Образованию таких капель способствует форсуночное орошение дымовых газов в ЭСВ. Как при режиме испарения орошающего раствора, так и при режиме конденсации в газовом потоке дымовые газы охлаждаются до состояния насыщения. Как показано в работе [1], частички сульфатной пыли в потоке дымовых газов СРК, насыщенных парами воды, являются очень эффективными ядрами конденсации мелких капель. В случае окисления сероводорода в мелких каплях конденсата вероятно попадание продуктов окисления в орошающий раствор в результате инерционного осаждения этих капель на крупных каплях системы форсуночного орошения. На 2-й ступени очистки газов ЭСВ, работавшей в режиме охлаждения орошающего раствора, капли конденсата могут продолжать расти в результате пересыщения парогазовой смеси и коалесценции, но для объяснения и дальнейшего использования полученного эффекта факта наличия капель конденсата недостаточно.

В сравнении с щелочной абсорбцией использование эффекта быстрого и дешевого окисления восстановленной серы не только в дымовых газах СРК, но и в других источниках различных производств очень привлекательно.

В настоящее время известно много исследований, в ходе которых наблюдалось интенсивное окисление восстановленной серы и других веществ в скрубберах или при орошении газов форсунками. Рассмотрим основные результаты этих работ.

Интенсивное окисление сероводорода в смеси с сернистым ангидридом при конденсации паров воды в скрубберах наблюдал Н.Г. Вилесов [4]. Он предполагал, что катализатором окисления является водяной пар.

Многие исследователи наблюдали окисление имеющих неприятный запах газов при распыливании мелкодисперсных капель менее 100 мкм. Такие работы проводились в США фирмой Quad Environmental Technologies Corporation. Эта компания занимается разработкой технологии систем промывки аэрозолем

вентиляционных выбросов в системах очистки сточных вод. Ее сотрудниками было установлено, что технология мокрой очистки газов с помощью мелко-дисперсных капель может быть эффективной как для очистки имеющих запахи газов, так и при удалении летучих органических веществ. В рамках изучения темы фирмой зарегистрировано много патентов [24, 25, 28–31]. Авторы патентов утверждают, что интенсивность очистки связана с размером капель: чем они меньше, тем эффективнее очистка газов. В устройствах для очистки городских и промышленных сточных вод проведены испытания поставленного фирмой оборудования. Показано, что удаляется более 90 % примесей и токсичность снижается на 89–98 %. Галогенсодержащие углеродные вещества оказались самыми трудными для удаления. Работа была проверена независимым исследовательским центром CH2M of Hills Bellevue, Вашингтон [26]. По мнению исследовательского центра, в работе не определен механизм нейтрализации запахов.

Кроме США по этому направлению есть патенты других стран, например [18].

В последние годы сотрудниками Стэнфордского университета под руководством Р. Заре получены новые результаты исследований свойств мелко-дисперсных капель воды. Экспериментально показано образование пероксида водорода в каплях чистой воды размером 1–250 мкм, вытекающих под давлением из соплового отверстия [22]. Пероксид водорода является сильным окислителем, который может значительно ускорить окисление сероводорода. Авторы предполагают, что образование пероксида происходит в тонком поверхностном двойном электрическом слое капли на границе «вода–воздух» по схеме, представленной на рис. 3. Расположение источника пероксида водорода на поверхности подтверждается измерениями зависимости его концентрации  $C_n$  от диаметра капель  $d_k$ , которая имеет вид гиперболической функции:

$$c_n = \frac{\text{const}}{d_k} \sim \frac{F}{V},$$

где  $F$ ,  $V$  – площадь поверхности,  $m^2$ , и объем,  $m^3$ , капли соответственно.

Рис. 3. Схема химических реакций образования пероксида водорода из молекул воды в поверхностном слое капли [22]

Fig. 3. The scheme of chemical reactions of hydrogen peroxide formation from water molecules in the surface layer of a drop [22]



Для образования  $H_2O_2$  не требуется кислород воздуха или кислород, растворенный в воде. Другой важный вывод заключается в увеличении количества пероксида с возрастанием влажности воздуха. Такой же результат был получен в работе [17], где установлено образование  $H_2O_2$  в микрокаплях тумана диаметром около 7 мкм с переменной относительной влажностью. Туман образовывался путем ультразвуковой кавитации воды при мало изменяющейся комнатной температуре (20–25 °C). Обнаружено, что концентрация пероксида водорода изменяется почти линейно от 2 до 6 частей на миллион при изменении относительной влажности в пределах 24–52 %.

Самообразование пероксида водорода в воде известно для многих других механических процессов. Изучено самообразование  $H_2O_2$  в воде под действием звука. Такой процесс называют сонолиз.  $H_2O_2$  появляется в водопадах, прибрежных волнах, при движении воды в трубах и мешалках, при обратном осмосе [27].

Сотрудниками института океанологии им. П.П. Ширшова РАН определена общая причина этих процессов, заключающаяся в механическом воздействии на-пряжения сдвига внутри воды – следствие ее 2-структурности, т. е. наличия в ней сравнительно крупных ассоциатов, в которых может происходить разрыв валентной связи Н-ОН с образованием радикалов Н и ОН [6]. Сравнение, проведенное П.А. Стунжасом [13], показывает много общего между механо-химической нестабильностью воды и результатами исследований в Стенфорде, но есть и разница.

В следующей работе, проведенной под руководством Заре [19], пероксид водорода был обнаружен в каплях, конденсируемых на поверхности твердой подложки без внешнего механического воздействия. Авторы этой работы считают причиной образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  контактную электризацию, при которой происходит обмен электронами, создающий гидроксильные радикалы. Кроме того, отмечен важный факт отсутствия образования пероксида, если нет конденсации на уже сформировавшейся капле.

Рассмотрим возможность самообразования  $\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхности мелких капель с учетом энергетики этого процесса.

На образование пероксида водорода из воды, в соответствии с законом Гессе, требуется значительная энергия. Это эндотермическая реакция:

$$285,8 - 120,4 = 165,4 \text{ кДж/моль.}$$

В отсутствие катализатора также требуется компенсировать энергию активации.

Образование пероксида водорода на поверхности капель может проходить следующим образом. Молекулы с высокой энергией образуются случайно в соответствии с распределением Максвелла. В группе молекул есть меньшая часть с высокой температурой, достаточной для химической реакции, и большая часть с низкой температурой. После химической реакции в этой части поверхности температура становится меньше средней, что приводит к неравномерности парциального давления паров воды над поверхностью и к неравномерности интенсивности конденсации по площади поверхности капли. От температуры зависит поверхностное натяжение, оно увеличивается с уменьшением температуры. Неравномерность распределения температуры по поверхности капли может создавать касательное напряжение сдвига, сжатие охлажденного участка. В результате вероятно возникновение локальной термомеханической деформации ассоциатов водной структуры двойного электрического слоя поверхности капли в месте протекания химической реакции, которая позволяет ускорить образование  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Возможно, открытый Заре эффект образования пероксида водорода в чистой воде является частным случаем теории Г.А. Домрачева и Д.А. Селивановского [6] с той разницей, что деформация термомеханическая.

Для продолжения эндотермической реакции должна быть компенсирована затрачиваемая энергия. Поскольку энергия, забираемая реакцией, поглощается на поверхности, то ее компенсация может быть достигнута переносом тепла извне посредством конденсации паров воды. Энергия конденсации пара – 42,5 кДж/моль при температуре 60 °С. Для образования 1 молекулы пероксида водорода необходимо сконденсировать минимум 4–5 молекул пара воды. В отсутствие конденсации температура поверхности падает и образование пероксида прекращается, что соответствует результатам экспериментов Заре.

Повышение интенсивности образования  $H_2O_2$  при постоянной температуре воздуха с ростом влажности можно объяснить увеличением температуры поверхности капли, которая определяется тепловым равновесием. Дальнейший рост температуры поверхности в парогазовой среде, необходимый для повышения скорости образования пероксида водорода, может быть достигнут при более высоком давлении насыщенных паров воды.

Учитывая проведенный анализ, можно рассматривать образование пероксида водорода как основную причину высокой интенсивности окисления сероводорода в наших испытаниях газоочистной установки. Эксперименты Стенфордского университета показали, что  $H_2O_2$  образуется на поверхности каплей любого размера, но после диффузии в объем его концентрация возрастает больше в мелких каплях (3). Скорость окисления сероводорода пропорциональна концентрации реактива, поэтому скорость окисления в каплях 5 мкм в 100 раз больше, чем в каплях 500 мкм, которыми орошались наши скрубберы. Окисление сероводорода в мелких каплях при орошении дымовых газов СРК в скрубберах ЭСВ косвенно подтверждалось тем, что не было обнаружено сульфидной серы в орошающем растворе – ни на входе в скруббер, ни на выходе из него.

Температура дымовых газов, насыщенных парами воды, после 1-й ступени была 65 °С, а после 2-й – 62 °С, что на 40 °С больше, чем в опытах Заре. В соответствии с правилом Ван-Гоффа увеличение скорости химической реакции на каждые 10 °С повышает скорость реакции не менее чем в 2 раза. Концентрация пероксида в мелких каплях могла быть более высокой, чем в опытах Заре.

Проведенный анализ позволил нам прийти к заключению, что эффект интенсивного окисления и высокая степень улавливания сероводорода дымовых газов связаны с тем, что сероводород улавливался в мелких каплях конденсата, там же окислялся пероксидом водорода и только после этого попадал в орошающий раствор в результате инерционного улавливания мелких капель крупными при форсуночном орошении.

Рассмотренный механизм эффекта высокой степени очистки дымовых газов от сероводорода раствором с низким значением рН, полученного на установке очистки дымовых газов СРК, подтверждают испытания этой же установки в других условиях. При снижении концентрации пыли на входе в скруббер эффективность улавливания сероводорода снизилась до 56 %, а при дополнительном отключении охлаждения орошающего раствора – до 36 %. Полученные результаты подтверждают значимость для улавливания сероводорода количества сульфатной пыли и конденсации паров воды, а следовательно, высокую вероятность образования пероксида водорода в мелкодисперсных каплях конденсата.

### *Выводы*

1. Дано научное обоснование эффекта интенсивного окисления сероводорода в промышленной установке очистки дымовых газов содорегенерационного котла от сероводорода на основе результатов современных исследований.
2. Теоретически установлена возможность образования пероксида водорода в результате термомеханической деформации поверхностного слоя мелких капель при их конденсации.
3. Обоснована возможность использования оборотной воды для улавливания сероводорода вместо раствора каустической соды с рН 12–13, что не-

сравнимо дешевле и может решить важные социальные задачи предприятий, их персонала и местного населения.

4. Данные проведенных испытаний реальной промышленной установки существенно отличаются от результатов лабораторных исследований. Поэтому представленный анализ требует экспериментального подтверждения и выполнения лабораторных исследований технологических условий достижения эффекта высокой степени окисления сероводорода как в дымовых газах содорегенерационного котла, так и в условиях других источников выбросов производства целлюлозы для разработки новой эффективной технологии и нового оборудования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Анискин С.В. Конденсация сульфатной пыли дымовых газов содорегенерационных котлов в струйном газопромывателе // Вестн. СПГУТД. Сер. 1: Естеств. и техн. науки. 2018. № 3. С. 81–83.

Aniskin S.V. Condensation of Sulphate Dust of Flue Gases of Sodoregeneration Boilers in a Jet Gas Washer. *Vestnik of St. Petersburg State University of Technology and Design. Series 1: Natural and Technical Science*, 2018, no. 3, pp. 81–83. (In Russ.).

2. Анискин С.В., Куров В.С. Полидисперсная модель эжекции газа в прямоточных распылительных аппаратах вытеснения целлюлозного производства // Вестн. СПГУТД. Сер. 4: Пром. технологии. 2021. № 4. С. 91–102.

Aniskin S.V., Kurov V.S. Polydisperse Model of Gas Ejection in Direct-Flow Atomizing Devices of Pulp Production Displacement. *Vestnik of St. Petersburg State University of Technology and Design. Series 4: Industrial Technologies*, 2021, no. 4, pp. 91–102. (In Russ.). [https://doi.org/10.46418/2619-0729\\_2021\\_4\\_11](https://doi.org/10.46418/2619-0729_2021_4_11)

3. Анискин С.В., Яковлев В.А., Телюкин Г.В. Реконструкция установки для очистки дымовых газов // Бум. пром-сть. 1989. № 6. С. 12–13.

Aniskin S.V., Yakovlev V.A., Telyukin G.V. Reconstruction of the Flue Gas Purification Plant. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1989, no. 6, pp. 12–13. (In Russ.).

4. Вилесов Н.Г. О некоторых особенностях взаимодействия сернистого ангидрида с сероводородом во влажных газах // Журн. приклад. химии. 1980. Т. 53, № 1. С. 2401–2403.

Vilesov N.G. On Some Features of the Interaction of Sulfur Dioxide with Hydrogen Sulfide in Wet Gases. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1980, vol. 53, no. 1, pp. 2401–2403. (In Russ.).

5. Дело № А78-4663/2020 о выбросах Селенгинского целлюлозно-бумажного комбината. Режим доступа: <http://www.chita.arbitr.ru> (дата обращения: 25.09.24).

Case no. A78-4663/2020 on the Emissions from the Selegninsk Pulp and Paper Mill. Available at: <http://www.chita.arbitr.ru> (accessed 25.09.24). (In Russ.).

6. Домрачев Г.А., Селивановский Д.А. Роль звука и жидкой воды как динамически нестабильной полимерной системы в небиогенном происхождении кислорода и возникновении жизни на Земле. Препринт № 1. Горький: ИМХ АН СССР. 1990. 17 с.

Domrachev G.A., Selivanovsky D.A. *The Role of Sound and Liquid Water as a Dynamically Unstable Polymer System in the Non-Biogenic Origin of Oxygen and the Emergence of Life on Earth*. Preprint no. 1. Gorky, Institute of Organometallic Chemistry of the USSR Academy of Sciences, 1990. 17 p. (In Russ.).

7. Косиченко Ю.М., Сильченко В.Ф. Технологии удаления сероводорода в процессе обработки подземных вод // Экология и вод. хоз-во. 2020. № 1(04). С. 43–59.

Kosichenko Yu.M., Silchenko V.F. Hydrogen Sulfide Removal Technologies in Groundwater Treatment. *Ekologiya i vodnoe khozyajstvo = Ecology and Water Management*, 2020, no. 1(04), pp. 43–59. (In Russ.). <https://doi.org/10.31774/2658-7890-2020-1-43-59>

8. Латынина С. Группа «Илим» приговорила Братск к вечному запаху метилмеркаптана // МК-Байкал. 16.12.2014. Режим доступа: <https://baikal.mk.ru/articles/2014/12/16/gruppa-ilim-prigovorila-bratsk-k-vechnomu-zapakhu-metilmerkaptana.html> (дата обращения: 19.09.24).
- Latynina S. The "Ilim" Group Has Condemned Bratsk to the Eternal Smell of Methylmercaptan. *MK-Baikal*, 16.12.2014. (In Russ.).
9. Марьяш С.А., Дровозова Т.И. Очистка подземных вод, содержащих сероводород, пероксидом водорода // Инженер. вестн. Дона. 2017. № 4(47). Ст. № 176. Режим доступа: [vdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4444](http://vdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4444) (дата обращения: 19.09.24).
- Mariach S.A., Drovovozova T.I. Purification of Hydrogen Sulfide-Containing Groundwater by Hydrogen Peroxide. *Inzhenernyj vestnik Dona = Engineering Journal of Don*, 2017, no. 4(47), art. no. 176. (In Russ.).
10. Мошкова Н. Больше не «горячая точка»! Производство, которое заботится об экологии // АиФ Архангельск. 04.03.2020. Режим доступа: <https://arh.aif.ru/money/bolshe-ne-goryachaya-tochka-proizvodstvo-kotoroe-zabotitsya-ob-ekologii> (дата обращения: 19.09.24).
- Moshkova N. No Longer a "Hot Spot"! Production that Cares about the Environment. *AiF Arkhangelsk*, 04.03.2020. (In Russ.).
11. Наилучшие существующие технологии в целлюлозно-бумажной промышленности: сб. Ч. 1, 2. СПб.: Экология и бизнес, 2004.
- The Best Available Technologies in the Pulp and Paper Industry*: Collection. Part 1, 2. St. Petersburg, *Ekologiya i biznes Publ.*, 2004. 509 p. (In Russ.).
12. Обнародованы результаты эко-экспертизы, проведенной по требованиям жителей Сегежи // КарелИнформ. 10.09.2020.
- The Results of the Eco-Expertise Conducted at the Request of Segezha Residents Have Been Made Public. *Karelinform*. 10.09.2020. (In Russ.).
13. Стунжас П.А. Механохимическая нестабильность воды // Физика водных растворов: сб. тр. Второй всерос. конф. М., 2019. С. 28–30.
- Stunzhas P.A. Mechanochemical Instability of Water. *Fizika vodnykh rastvorov = Physics of Aqueous Solutions: Book of Abstracts of the 2nd Russian Conference*. Moscow, 2019, pp. 28–30. (In Russ.).
14. Фесенко Л.Н., Бабаев А.А., Игнатенко С.И., Черкесов А.Ю. Каталитическая очистка воды от сероводорода кислородом методом сухой фильтрации на антрацитовый загрузке // Водоснабжение и водоотведение: качество и эффективность: сб. тр. XI Междунар. науч.-практ. конф. Кемерово: ЭКСПО-Сибирь, 2008. С. 55–60.
- Fesenko L.N., Babaev A.A., Ignatenko S.I., Cherkesov A.Yu. Catalytic Purification of Water from Hydrogen Sulfide with Oxygen by Dry Filtration on Anthracite Medium. *Water Supply and Sanitation: Quality and Efficiency: Proceedings of the XI International Scientific and Practical Conference*. Kemerovo, EKSPo Sibir' Publ., 2008, pp. 55–60. (In Russ.).
15. Широков Ю.А. Экологическая безопасность на предприятии. 3-е изд., стер. СПб.: Лань, 2022. 360 с.
- Shirokov Yu.A. *Environmental Safety at the Enterprise*. 3rd ed., reprint. St. Petersburg, Lan' Publ., 2022. 360 p. (In Russ.).
16. Яковлев В.А., Григорьева Н.В., Макаренко В.А., Верх Е.А., Полторацкий Г.М. Изучение равновесий, имеющих место при абсорбции серосодержащих соединений из газовых выбросов ЦБП // Изв. вузов. Лесн. журн. 1991. № 2. С. 91–93.
- Yakovlev V.A., Grigorieva N.V., Makarenko V.A., Verkh E.A., Poltoratsky G.M. The study of Equilibria Occurring during the Absorption of Sulfur-Containing Compounds from Gas Emissions of the Pulp and Paper Industry. *Lesnoy Zhurnal = Russian Forestry Journal*, 1991, no. 2, pp. 91–93. (In Russ.).

17. Dulay M.T., Huerta-Aguilar C.A., Chamberlayne C.F., Zare R.N., Davidse A., Vukovic S. Effect of Relative Humidity on Hydrogen Peroxide Production in Water Droplets. *QRB Discovery*, 2021, vol. 2, art. no. e8. <https://doi.org/10.1017/qrd.2021.6>
18. Katsuhiko K., Takayuki F. *Gas Purification Method*. Patent Japan no. 3-109, 1991.
19. Lee J.K., Han H.S., Chaikasetin S., Marron D.P., Waymouth R.M., Prinz F.B., Zare R.N. Condensing Water Vapor to Droplets Generates Hydrogen Peroxide. *PNAS*, 2020, vol. 117(49), pp. 30934–30941. <https://doi.org/10.1073/pnas.2020158117>
20. Lee J.K., Samanta D., Nam H.G., Zare R.N. Micrometer-Sized Water Droplets Induce Spontaneous Reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, vol. 141, iss. 27, pp. 10585–10589. <https://doi.org/10.1021/iacs.9b03227>
21. Lee J.K., Samanta D., Nam H.G., Zare R.N. Spontaneous Formation of Gold Nano-Structures in Aqueous Microdroplets. *Nature Communications*, 2018, vol. 9, art. no. 1562. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04023-z>
22. Lee J.K., Walker K.L., Han H.S., Kang J., Prinz F.B., Waymouth R.B., Nam H.G., Zare R.N. Spontaneous Generation of Hydrogen Peroxide from Aqueous Micro-droplets. *PNAS*, 2019, vol. 116(39), pp. 19294–19298. <https://doi.org/10.1073/pnas.1911883116>
23. Mondal S., Acharya S., Biswas R., Bagchi B., Zare R.N. Enhancement of Reaction Rate in Small-Sized Droplets: A Combined Analytical and Simulation Study. *The Journal of Chemical Physics*, 2018, vol. 148, iss. 24, art. no. 244704. <https://doi.org/10.1063/1.5030114>
24. Rafson H.J. *Method for Removing Volatile Organic Compounds from Air Streams*. Patent US no. 4844874, 1990.
25. Rafson H.J., Vries de E. *Apparatus for Neutralizing Odors*. Patent US no. 4308040, 1981.
26. Study Reveals Benefits of Atomized Mist Scrubbing at Waste Water Plants. *Water and Sewage International*, 1991, no. 13, art. no. 12.
27. Veselov Yu.S. Effect of Hydrogen Peroxide Accumulation at Reverse-Osmosis Freshening of Seawater Desalination. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 1991, vol. 13, no. 8, pp. 741–745.
28. Vries de E. *Condensation*. Patent US no. 4308241, 1981.
29. Vries de E. *Method and Means of Operating Mist Scrubber*. Patent US no. 4844874, 1989.
30. Vries de E. *Removal of Odors from Gas Streams*. Patent US no. 4238461, 1980.
31. Vries de E. *Two-Stage Odor Control System*. Patent US no. 4416861, 1983.
32. Wei Z., Li Y., Cooks G., Yan X. Accelerated Reaction Kinetics in Microdroplets: Overview and Recent Developments. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2020, vol. 71, pp. 31–51. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-121319-110654>
33. Xiong H., Lee J.K., Zare R.N., Min W. Strong Electric Field Observed at the Interface of Aqueous Microdroplets. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, vol. 11, iss. 17, pp. 7423–7428. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c02061>

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

**Conflict of interest:** The authors declare that there is no conflict of interest