

Определение концентраций газообразных диоксида хлора и хлора при сбросе раствора ClO_2 на моменты пуска-останова его производства

В. М. Василёв, к. х. н.,
СПб ГТУ РП

На примере установки одного из отечественных предприятий, вырабатывающих раствор двуокиси хлора для отбелики целлюлозы. В соответствии с «Инструкцией по эксплуатации установки по получению раствора ClO_2 » при плановом «останове-пуске» установки перелив из сборника абсорбера слабого раствора ClO_2 происходит в течение 20-30 минут.

Этот низкоконцентрированный раствор ClO_2 из сборника абсорбера отводится по герметичному коллектору в производственные сточные воды.

Средний расход этого слабого раствора ClO_2 составляет 25 м³/час.

При останове – начальная концентрация этого слабого раствора ClO_2 соответствует примерно 3,0 г/л и по Cl_2 – примерно 0,6 г/л. Постепенно по мере затухания процесса генерации ClO_2 в течение около 25 минут происходит снижение концентрации ClO_2 и Cl_2 до 0,0 г/л.

При пуске установки – обратная картина. Пуск начинается с подачи захоленной воды и постепенно после пуска генератора ClO_2 концен-

трация раствора доводится от нуля до примерно 3 г/л по ClO_2 (содержание Cl_2 – в этом случае также составляет примерно 0,6 г/л.).

В это время слабый раствор из сборника абсорбера также как и при останове отводится в герметичный коллектор.

Продолжительность процесса в этом случае также составляет около 25 минут.

В данном расчете рассматривается вариант направления этого низкоконцентрированного раствора в систему производственной канализации по герметичному коллектору в приемный колодец.

Проводится расчетная оценка среднего уровня концентраций выделяющихся ClO_2 и Cl_2 в газовом пространстве канализационного колодца.

Показана невозможность достижения ПДК газообразных ClO_2 (0,1 мг/м³) и Cl_2 (1,0 мг/м³) в газовом пространстве колодца за счет дополнительного разбавления этого слабого раствора.

Дополнительные исходные данные для расчета:

Температура слабого раствора ClO_2 – $t = 10-12^\circ\text{C}$.

Захоженная вода:

– температура $t \sim 10^\circ\text{C}$;

– расход – до 63 м³/час.

Приемный колодец:

– диаметр – 1,5 м;

– глубина – 2,7- 2,8 м;

– газовое пространство – 2,5 м.

Соответственно, поверхность испарения в колодце – $F_{\text{исп}} = 1,766 \text{ м}^2$;
объем газового пространства в колодце – $V_{\text{газ,кол}} = 4,415 \text{ м}^3$.

Процесс испарения при свободной конвекции может быть выражен для переноса вещества уравнением в критериальной форме:

$$Nu' = C(Gr \times Pr')^n,$$

где

Nu' – критерий Нуссельта для процессов испарения;

Gr – критерий Грасгофа;

Pr' – критерий Прандтля для процессов испарения;

C – коэффициент, зависящий от граничных условий, формы и режима свободной конвекции;

n – показатель степени, зависящий от режима конвекции.

В данном случае площадь испарения в колодце весьма незначительна, а развитый турбулентный режим при испарении компонентов, пары которых тяжелее воздуха, может быть только в случае больших размеров поверхности испарения в несколько десятков кв.метров (например, с поверхности массы в отбельных башнях).

В нашем случае будет наблюдаться **ламинарный и локонообразный режим** движения воздуха около поверхности испарения – где $n = 1/4$.

Соответственно, для ламинарного и локонообразного режимов уравнение в критериальной форме будет иметь вид:

$$Nu' = C(Gr \times Pr')^{1/4}.$$

Раскрывая значения критериев в вышеприведенной формуле и введя рекомендуемые значения коэффициентов, получаем после подстановки и преобразования формулу для расчета количества испаряющегося вещества (в г/сек) с горизонтальной поверхности жидкости: – для вещества, пары которого тяжелее воздуха:

$$G_i = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot F_{исп.} \cdot l_{опред.}^{-1/4} \cdot D_{i,12}^{1/2} \cdot P_i^{5/4} \cdot M_i^{5/4} \cdot \left(1 - \frac{M_{нар.ср.}}{M_i}\right)^{1/4}, \text{ г/сек.}$$

где G_i – масса i – компонента, испарившаяся за 1 сек, г;

$D_{i,12}$ – коэффициент диффузии паров i -компонента (при соответствующей температуре), $m^2/сек$;

$F_{исп.}$ – площадь поверхности испарения, m^2 ;

$l_{опред.}$ – определяющий размер для расчета, м;

P_i – парциальное давление i -компонента над жидкостью при соответствующей температуре, Па;

M_i – молекулярная масса испаряющегося i -компонента;

$M_{нар.ср.}$ – молекулярная масса наружной среды ($M_{нар.ср.} = M_{возд.} = 28,96$).

Соответственно, для ClO_2 формула примет вид:

$$G_{ClO_2,1} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot F_{исп.} \cdot l_{опред.}^{-1/4} \cdot D_{ClO_2,1}^{1/2} \cdot P_{ClO_2,1}^{5/4} \cdot (67,45)^{5/4} \cdot \left(1 - \frac{28,96}{67,45}\right)^{1/4}, \text{ г/сек.}$$

а для Cl_2 :

$$G_{Cl_2,1} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot F_{исп.} \cdot l_{опред.}^{-1/4} \cdot D_{Cl_2,1}^{1/2} \cdot P_{Cl_2,1}^{5/4} \cdot (70,91)^{5/4} \cdot \left(1 - \frac{28,96}{70,91}\right)^{1/4}, \text{ г/сек.}$$

Коэффициенты диффузии могут быть вычислены по формуле:

$$D_{i,t} = \frac{0,288}{(M_i)^{1/2}} \times \left(\frac{273+t_{ж.}}{273}\right)^2 : 3600, \text{ м}^2/\text{сек};$$

где $D_{i,t}$ – коэффициент диффузии i -компонента;

M_i – молекулярная масса i – компонента;

$t_{ж.}$ – температура жидкости, $^{\circ}C$.

Во всех определениях и расчетах равновесных давлений газообразных ClO_2 и Cl_2 над водными растворами в качестве базовой использовалась температура $t_{ж.} = 12^{\circ}C$.

Тогда коэффициенты молекулярной диффузии для ClO_2 и Cl_2 при этой температуре:

$$D_{ClO_2,12^{\circ}} = \frac{0,288}{(67,45)^{1/2}} \cdot \left(\frac{273+12}{273}\right)^2 : 3600 = 0,000010616 = 1,0616 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сек.}$$

$$D_{Cl_2,12^{\circ}} = \frac{0,288}{(70,91)^{1/2}} \cdot \left(\frac{273+12}{273}\right)^2 : 3600 = 0,000010354 = 1,0354 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{сек};$$

В качестве базовых концентраций ClO_2 и Cl_2 в отводимом низкоконцентрированном растворе приняты средние величины:

– в процессе останова между Max и Min концентрациями, т. е.

по ClO_2 от 3,0 г/л до 0,0 г/л – среднее 1,5 г/л;

по Cl_2 от 0,6 г/л до 0,0 г/л – среднее 0,3 г/л;

– в процессе пуска – между Min и Max концентрациями т. е.

по ClO_2 от 0,0 г/л до 3,0 г/л – среднее 1,5 г/л;

по Cl_2 от 0,0 г/л до 0,6 г/л – среднее 0,3 г/л.

Здесь можно также отметить, что при пуске в канализационном колодце на конечной стадии создаются условия для Max концентрации газообразных ClO_2 и Cl_2 в замкнутом пространстве колодца.

Этот момент необходимо учитывать с точки зрения техники безопасности.

Необходимые исходные данные для расчета по парциальным давлени-

ям ClO_2 и Cl_2 при соответствующей концентрации в растворе и температуре определены по графикам и расчетам, выполненным на основе справочных и литературных данных [1, 2]. Все они включены в таблицу.

Таблица 1 составлена с учетом возможных вариантов разбавления исходного переливного низкоконцентрированного раствора при подаче его в канализационный колодец. Соответственно, для этих вариантов также были рассчитаны характеристики газовой среды по содержанию ClO_2 и Cl_2 в канализационном колодце.

Вариант (1.) – с непосредственной подачей в канализационный колодец по герметичному коллектору переливного раствора (25 м³/час)

Выделение ClO_2 и Cl_2 из раствора в газовую среду колодца составят:

$$G_{ClO_2,12^{\circ}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,766 \cdot 1,5^{-1/4} \cdot (1,0616 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (1253)^{5/4} \cdot (67,45)^{5/4} \cdot \left(1 - \frac{28,96}{67,45}\right)^{1/4} = 0,062008 \text{ г/сек.}$$

$$G_{Cl_2,12^{\circ}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,766 \cdot 1,5^{-1/4} \cdot (1,0354 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (1667)^{5/4} \cdot (70,91)^{5/4} \cdot \left(1 - \frac{28,96}{70,91}\right)^{1/4} = 0,094006 \text{ г/сек.}$$

Вариант (2.) – с разбавлением переливного раствора, отходящего от абсорбера (до 63 м³/час)

Выделение ClO_2 и Cl_2 из этого разбавленного раствора в газовую среду колодца составят:

$$G_{ClO_2,12^{\circ}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,766 \cdot 1,5^{-1/4} \cdot (1,0616 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (493)^{5/4} \cdot (67,45)^{5/4} \cdot \left(1 - \frac{28,96}{67,45}\right)^{1/4} = 0,019323 \text{ г/сек.}$$

$$G_{Cl_2,12^{\circ}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,766 \cdot 1,5^{-1/4} \cdot (1,0354 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (707)^{5/4} \cdot (70,91)^{5/4} \cdot \left(1 - \frac{28,96}{70,91}\right)^{1/4} = 0,032174 \text{ г/сек.}$$

Вариант (3.) – с добавлением 63 м³/час к переливному раствору (общий расход разбавленного раствора – 88 м³/час).

Характеристики газовой среды по содержанию ClO_2 и Cl_2 при подаче в канализационный колодец низкоконцентрированного раствора, отходящего от переливного бака абсорбера, в различных вариантах условий разбавления исходного раствора

Подаваемый раствор, (вариант)	Расход, $\text{м}^3/\text{час}$	Средняя концентрация компонентов в растворе		Давление паров над раствором (при $t_{\text{ж}} = 12^\circ\text{C}$)		Выделяется в газовую среду колодца за 25 мин		Расчетная концентрация в газовом пространстве колодца		Расчетная величина необходимого разбавления для обеспечения ПДК
		компонент	г/л	мм Нг	Па	г/сек	г/1500 сек	(г/м ³)*	(г/м ³)**	
(1.) Переливной от бака абсорбера	25,0	ClO_2	1,5	9,4	1253	0,062008	93,012	21,067	34,562	до 28264 раз
		Cl_2	0,3	12,5	1667	0,094006	141,009	31,939	48,340	до 50000 раз
(2.) С разбавлением до 63 $\text{м}^3/\text{час}$	63,0	ClO_2	0,60	3,7	493	0,019323	28,985	6,565	13,599	
		Cl_2	0,12	5,3	707	0,032174	48,262	10,931	20,502	
(3.) С добавлением 63 $\text{м}^3/\text{час}$ к переливному раствору	88,0	ClO_2	0,43	2,65	353	0,012727	19,091	4,324	9,737	
		Cl_2	0,09	3,8	507	0,021232	31,848	7,214	14,702	

Примечания: * – в расчете на объем газовой среды в колодце $V_{\text{газ.ср.}} = 4,415 \text{ м}^3$;

** – по парциальному давлению выделяющегося компонента (ClO_2 и Cl_2) – предельная концентрация.

Выделение ClO_2 и Cl_2 из этого разбавленного раствора в газовую среду колодца составят:

$$G_{\text{ClO}_2, 12^\circ} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,766 \cdot 1,5^{-1/4} \cdot (1,0616 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (353)^{5/4} \cdot (67,45)^{5/4} \cdot 1 - \left(\frac{28,96}{67,45} \right)^{1/4} = 0,012727 \text{ г/сек.}$$

$$G_{\text{Cl}_2, 12^\circ} = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 1,766 \cdot 1,5^{-1/4} \cdot (1,0354 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (507)^{5/4} \cdot (70,91)^{5/4} \cdot 1 - \left(\frac{28,96}{70,91} \right)^{1/4} = 0,021232 \text{ г/сек.}$$

Предельная концентрация паров, насыщающих воздух, может быть определена по их парциальным давлениям:

$$C_{i, \text{пред.}} = \frac{M_i}{M_{\text{возд.}}} \times \frac{P_i}{P_{\text{бар.}}} \rho_{\text{возд.}},$$

где

M_i и $M_{\text{возд.}}$ – молекулярные массы воздуха и испаряющегося i -компонента;

P_i – парциальное давление паров i -компонента, Па;

$P_{\text{бар.}}$ – барометрическое давление воздуха, 101325 Па;

$\rho_{\text{возд.}}$ – плотность воздуха, г/м³.

Для Варианта (1.)

$$C_{\text{ClO}_2} = \frac{67,45}{28,96} \times \frac{1253}{101325} \times 1200 = 34,562 \text{ г/м}^3$$

$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{70,91}{28,96} \times \frac{1667}{101325} \cdot 1200 = 48,340 \text{ г/м}^3$$

Для Варианта (2.)

$$C_{\text{ClO}_2} = \frac{67,45}{28,96} \times \frac{493}{101325} \times 1200 = 13,599 \text{ г/м}^3$$

$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{70,91}{28,96} \times \frac{707}{101325} \cdot 1200 = 20,502 \text{ г/м}^3$$

Для Варианта (3.)

$$C_{\text{ClO}_2} = \frac{67,45}{28,96} \times \frac{353}{101325} \times 1200 = 9,737 \text{ г/м}^3$$

$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{70,91}{28,96} \times \frac{507}{101325} \cdot 1200 = 14,702 \text{ г/м}^3$$

Можно сказать, что концентрация ClO_2 и Cl_2 в газовой фазе закрытого пространства колодца будет расти только до достижения равновесной концентрации с парциальным давлением соответствующего компонента.

В данном случае они будут зависеть в первую очередь в основном от температуры жидкости и в очень незначительной величине от температуры в самом колодце.

Хотя можно предположить, что в зимних условиях при наружной

температуре $t_{\text{возд.}} = -30^\circ\text{C}$, в самом колодце могут сложиться условия для образования криогидратов – смеси льда и $\text{ClO}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$. Но в тоже время, при такой низкой температуре газового пространства колодца, содержание водяных паров будет минимальным, что будет препятствовать образованию криогидратов.

Полученные результаты по концентрациям ClO_2 и Cl_2 в газовом пространстве колодца показывают, что путем разбавления отводимой низкоконцентрированной по ClO_2 жидкости не может быть достигнуто снижение содержания в газовой фазе до уровня ПДК ни по ClO_2 (0,1 мг/м³) ни по Cl_2 (1,0 мг/м³) – для обеспечения этого необходимы колоссальнейшие разбавления подаваемой переливной жидкости.

По-видимому, будет желательно рассмотреть вариант со сбором отводимой в моменты пуска и останова переливной жидкости из абсорбера производства двуокиси хлора в титановой емкости объемом, рассчитанным на суммарный объем жидкости отводимой при останове и пуске абсорбера, то есть примерно на 75 м³. с теплоизо-

ляцией, защищающей бак и раствор от разогрева.

При этом уже можно не стремиться разбавлять отводимый переливной раствор, а наоборот – отводить его при минимальном разбавлении.

Этот собранный низкоконцентрированный раствор может быть постепенно подан в орошающую за-холенную воду, которая поступает на орошение абсорбера (непосредственно перед самим абсорбером – после всех датчиков КИП, чтобы предотвратить возможность коррози-

онного воздействия на них ClO_2), или на соответствующую полку абсорбера.

Производительность насоса, подающего возвратный раствор на абсорбер должна быть не выше $5 \text{ м}^3/\text{час}$, чтобы не создавалась ситуация избыточной подачи воды в абсорбер на поглощение генерируемого ClO_2 .

Количество возвращаемого раствора при его температуре не выше 12°C может составлять около $3 \text{ м}^3/\text{час}$ (т. е. $\sim 10\%$ от общего количества орошающей воды, подаваемой на абсорбер).

Это решение помимо экологической направленности может позволить утилизировать до 75 кг ClO_2 на каждой паре операций «пуска-останова» процесса получения раствора двуокиси хлора.

Список литературы

1. Добрышин К.Д., Флис И.Е., Фиш С.И. Исследование процессов растворения двуокиси хлора и хлора с образованием отбельных растворов., ЖПХ, т. 37, в.11, 1964 г., с.2382-2387.
2. Справочник химика, том III. – изд-во «Химия», М.-Л., 1964 г., с. 316-317.

Для модернизации завода

Компания Honeywell (NYSE:HON) объявила о том, что крупнейший в Европе производитель целлюлозы, картона и бумаги будет использовать разработанные HPS технологии автоматизации, обеспечения безопасности и оптимизации производства для модернизации одного из своих основных заводов и удовлетворения растущего спроса на упаковочный картон из возобновляемого сырья.

Stora Enso Oyj внедряет технологии Honeywell в рамках модернизации и оптимизации производства на целлюлозно-бумажном комбинате в Варкаусе, Финляндия. Компания Stora Enso, головной офис которой расположен в Хельсинки, – крупнейший производитель целлюлозы, картона и бумаги в Европе и один из крупнейших в мире. HPS – ведущий поставщик технологий автоматизации и управления для бумажной промышленности. Продукция компании эксплуатируется более чем на 2000 объектах по всему миру.

«Цель деятельности Stora Enso – производство и поставка самых качественных в мире картона и бумаги. Технологии Honeywell помогут добиться этого наиболее безопасным, надежным и эффективным способом, – говорит Али Раза (Ali Raza), вице-президент HPS. – Мы сотрудничаем со Stora Enso около 40 лет, и я рад, что Honeywell будет участвовать в модернизации этого объекта».

Проект Stora Enso совпал по времени с реконструкцией завода для организации производства крафтлайнера – тарного картона из первичных волокон. В мировом масштабе компания производит широкий ассортимент продукции, в том числе около 5,6 млн тонн целлюлозы, 10,9 млн тонн бумаги и картона, а также 1,3 млрд кв. м гофрокартона.

Модернизация завода в Варкаусе включает следующие элементы:

- Перевод оборудования с прежней системы управления на АСУ ТП Honeywell Experion® PKS (Process Knowledge System), объединяющую персонал, технологические процессы, активы и производственные потребности на основе единой унифицированной архитектуры для управления технологическими процессами, системами безопасности и средствами автоматизации.

- Внедрение контроллеров Experion для комплексного управления технологическими процессами, оборудованием и приводами (PMD): в них использован единый унифицированный набор технических средств для снижения капитальных затрат и экономичного управления в масштабах отдельных производственных линий и предприятия в целом.

- Внедрение системы хранения данных о технологических процессах Uniformance® (PHD), позволяющей пользователям принимать более быстрые и точные решения, осуществлять эффективное управление данными, а также повысить уровень защиты и надежности данных и снизить общую стоимость владения.

- Внедрение системы Safety Manager, объединяющей данные о безопасности процессов, приложения, средства диагностики и ключевые стратегии управления, а также обеспечивающей выполнение заданных приложений безопасности в рамках архитектуры с полным резервированием.

- Внедрение системы оперативного управления производством OptiVision® — передового решения для сопровождения цикла выполнения заказов, позволяющего целлюлозно-бумажным предприятиям и изготовителям листовых материалов контролировать важнейшие факторы, определяющие их прибыльность.

Для получения дополнительной информации о системах автоматизации Honeywell посетите веб-сайт www.honeywellprocess.com