

Kontinuitná fluidná oxidácia sírnika sodného v granulovanej tavenine

J. HOJNOŠ, J. SCHMIED, J. KOSTKA

*Výskumný ústav papieru a celulózy,
Bratislava*

Uskutočnila sa diskontinuitná selektívna oxidácia granulovaného sírnika sodného v zmesi s uhličitanom sodným pri 150 °C vzduchom a parou po dobu 8 hodín na siričitan sodný v jednoetážovom fluidnom reaktore. Pomocou získaných experimentálnych údajov sa jednoduchou metódou vypočítal priebeh kontinuitnej oxidácie v jednoetážovom, trojetážovom a päťetážovom fluidnom reaktore za použitia distribučných rovníc retenčných dôb jednotlivých častíc. Pre prax vyhovuje trojetážový, resp. päťetážový fluidný reaktor.

V priemysle výroby buničiny z dreva vystupujú do popredia nové Na-sulfitové varné postupy, pri ktorých sa používajú tri základné varné roztoky, a to: $\text{NaHSO}_3 + \text{SO}_2$, NaHSO_3 a $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$. Odpadové výluhy sa od vyrobenej buničiny oddelia praním, zahustia sa a spália v špeciálnom regeneračnom parnom kotle. Teplo organických látok rozpustených z dreva sa pri spálení využije na výrobu pary a chemikálie vytekajúce z regeneračného kotla vo forme taveniny s obsahom asi 50 % sírnika sodného a 50 % uhličitanu sodného treba premeniť späť na Na-sulfitový varný roztok. Jednou z možností tejto premeny je regeneračný postup vypracovaný na VÚPC [1] na princípe selektívnej fluidnej oxidácie sírnika sodného v tuhej granulovanej tavenine na siričitan sodný a na nasledujúcom dosulfitovaní ostávajúceho uhličitanu sodného účinkom kyslíčnika siričitého.

Selektívna oxidácia tuhého sírnika sodného na siričitan sodný vo fluidnom stave je podľa našich experimentálnych výsledkov dlhodobý heterogénny proces, ktorý možno uskutočniť vzduchom za prítomnosti pary v priebehu niekoľkých hodín pri teplotách do 250 °C. Fluidná oxidácia sírnika sodného v tuhej fáze predstavuje komplex fyzikálnochemických procesov, ako je chemisorpcia, difúzia zložiek plynnej fázy do tuhej, kryštalochemická premena tuhej fázy a i.

Experimentálna časť

Zo série fluidných oxidácií uskutočnených za rôznych podmienok na fluidných reaktoroch o rôznom priemere uvádzame v tab. 1 výsledky dlhodobej diskontinuitnej oxidácie pri 150 °C zmesou vzduchu a pary po dobu 8 hodín. Oxidáciu sme uskutočnili na štvrtprevádzkovom fluidnom reaktore o priemere 300 mm. Rošt reaktora bol zhotovený z platne z nehrdzavejúcej ocele o hrúbke 3 mm, do ktorej boli navŕtané otvory \varnothing 1,5 mm. Počet otvorov sa volil tak, aby ich celkový voľný prierez bol 4 % z celkovej plochy roštu.

Výška statickej vrstvy granulátu po nasypaní do fluidného reaktora bola 200 mm. Sitová analýza granulátu bola:

zrornosť mm	% váh.
do 0,1	2,24
0,1–0,2	29,85
0,2–0,3	37,31
0,3–0,4	18,65
0,4–0,5	9,70
0,5–0,61	2,25

Granulát mal pred oxidáciou takéto zloženie vyjadrené ako % Na na celkový obsah Na:

Na ₂ S	24,73 % váh. Na/celkové Na
Na ₂ S ₂ O ₃	0
Na ₂ SO ₃	4,40
Na ₂ SO ₄	7,30
Na ₂ CO ₃	63,57

Vzhľadom na to, že v granuláte prítomný Na₂CO₃ je inertnou zložkou, ktorá sa nezúčastňuje oxidácie, uviedli sme v tab. 1 iba sírne zložky vyjadrené ako % Na na celkový obsah Na v sírnych zložkách, čo je zároveň výhodné aj pri ďalších výpočtoch.

Tabuľka 1
Diskontinuútna fluidná oxidácia

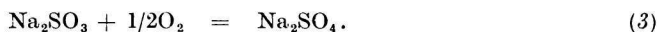
Doba hod.	% Na/celkové Na v sírnych zlúčeninách				Poznámka
	Na ₂ S	Na ₂ SO ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ SO ₄	
0	67,87	12,07	0	20,06	pôvodná tavenina
1	44,80	29,10	0	26,10	
2	22,61	48,83	0	28,56	
3	7,33	61,85	0	30,82	
4	3,92	64,27	0	31,81	
5	3,25	63,95	0	32,80	
6	2,60	63,60	0	33,80	
7	1,95	63,25	0	34,80	
8	1,30	62,90	0	35,80	

Diskusia

Za prítomnosti vody prebieha oxidácia Na₂S na Na₂SO₃ cez dve medzi-reakcie [1]:



Súbežne môže prebiehať najmä pri vyšších teplotách nežiadúca následná oxidácia Na_2SO_3 na Na_2SO_4 :



Podľa výsledkov v tab. 1 je táto nežiadúca následná oxidácia Na_2SO_3 za daných reakčných podmienok potlačená na minimálnu možnú mieru najmä katalytickým účinkom pary.

V priebehu prvých troch hodín oxidácie dochádza k lineárnemu poklesu obsahu Na_2S za prevažnej tvorby Na_2SO_3 . V ďalších hodinách sa oxidácia zvyškového Na_2S spomaľuje — pravdepodobne v dôsledku sťaženej difúzie kyslíka do vnútra častíc granulátu.

Distribučné krivky

V tejto práci sme sa zamerali na určenie optimálnych parametrov kontinuálneho fluidného reaktora na základe experimentálnych výsledkov z diskontinuálnych fluidných oxidácií. Ako základné veličiny treba predovšetkým určiť distribúciu zdržnej doby častíc a z nej vyplývajúce zloženie produktu pri kontinuálnom procese.

Otázka distribúcie retenčných dôb častíc pri prietoku látky kontinuálnym systémom nie je dosiaľ uspokojivo vyriešená. Vo fluidnej technike je potrebné zaoberať sa distribúciou retenčných dôb častíc najmä vtedy, ak reakcia prebieha v tuhej fáze. V našom prípade dochádza účinkom vzdušného kyslíka k oxidácii tuhého Na_2S na Na_2SO_3 , t. j. reakčná rýchlosť je funkciou koncentrácie Na_2S v granuláte. Vzhľadom na to, že v obvyklom type fluidného reaktora sa nedosahuje ani ideálne premiešanie častíc ani piestový tok, skutočná distribúcia retenčných dôb častíc je medzi týmito dvoma extrémnymi prípadmi. Znalosť distribúcie zdržnej doby častíc je preto základom pre návrh dimenzií fluidného reaktora v prevádzke.

J. Skřivánek [2, 3] pri riešení distribúcie retenčných dôb častíc vychádza z predpokladu, že fluidná vrstva sa svojimi vlastnosťami podobá tekutine, a preto možno na ňu aplikovať zákony difúzie, t. j. môže byť charakterizovaná fiktívnym difúznym koeficientom. Stanovenie tohto fiktívneho difúzneho koeficienta vo fluidnej vrstve je však veľmi obťažné a môže poskytnúť iba veľmi približné hodnoty. Preto sme na určenie distribučných kriviek použili vzťah, ktorý odvodili G. Winterstein a K. Rose [4] pre ideálne miešaný homogénny fluidný reaktor:

$$x(t) = - \frac{1}{t_0} \int_0^t \frac{1}{(n-1)!} \left(\frac{t}{t_0} \right)^{n-1} \cdot e^{-t/t_0} dt, \quad (4)$$

kde $x(t)$ = podiel častíc, ktorých retenčná doba sa rovná alebo je väčšia než t ,

n = počet stupňov fluidného reaktora,

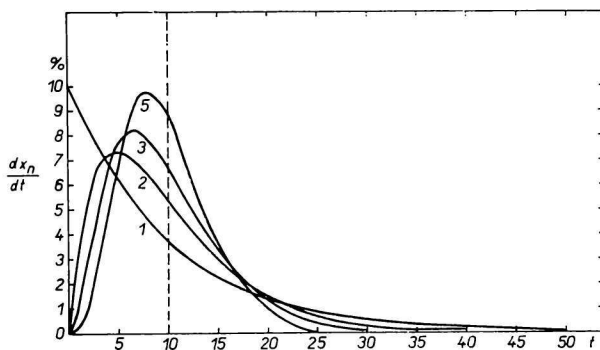
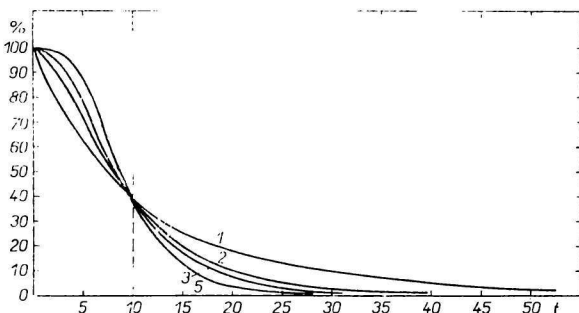
t_0 = priemerná zdržná doba zodpovedajúca retenčnej dobe piestového toku definovaná ako podiel váhy náplne a prietočného množstva,

t = celková doba.

Priebeh distribučných funkcií retenčných dôb častíc v jednoetážovom až päťetážovom fluidnom reaktore, vypočítaný podľa vzťahu 4, je vyneseny na obr. 1. Krivky sa vypočítali pre „priemernú zdržnú dobu t_0 “ 10 relatívnych časových jednotiek, preto aj čas t na osi x

Obr. 1. Distribučné funkcie pre jednostupňový až päťstupňový fluidný reaktor.

t — retenčná doba v relatívnych časových jednotkách; 1 až 5. počet stupňov fluidného reaktora.



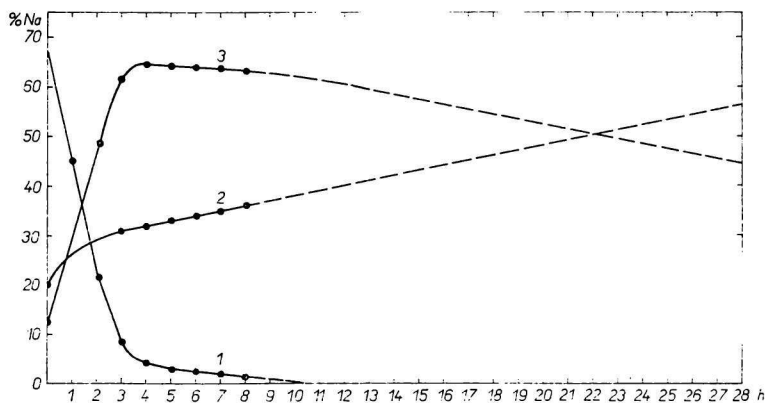
Obr. Frekvenčné funkcie pre jednostupňový až päťstupňový fluidný reaktor.

je vyjadrený v relatívnych jednotkách, čo je veľmi výhodné, lebo umožňuje ľubovoľne meniť priemerné zdržné doby zotrávania látky v reaktore bez nevyhnutnosti novej zostrojenia kriviek. Ak napríklad za priemernú zdržnú dobu t_0 zvolíme 5 hodín, modul na osi x bude zodpovedať $5 : 10 = 0,5$. Ak týmto modulom vynásobíme všetky relatívne časové jednotky t na osi x , dostaneme čas v hodinách. Na osi y je podiel častíc s retenčnou dobou rovnou alebo väčšou než t vyneseny v percentách. Na obr. 2 sú príslušné frekvenčné krivky, pričom čas je opäť vyjadrený v relatívnych jednotkách. Diferenciálny tvar názorne vyjadruje rozdelenie zdržných dôb častíc v reaktore.

Z distribučných kriviek pre prípad selektívnej fluidnej oxidácie Na_2S vyplýva, že ak veľký podiel častíc opustí reaktor okamžite, nedosiahne sa čas potrebný na oxidáciu Na_2S na Na_2SO_3 . Naproti tomu ak častice zotrývajú v reaktore príliš dlho, prebehne nežiadúca následná oxidácia vzniknutého Na_2SO_3 na Na_2SO_4 . Je zrejmé, že z hľadiska optimálneho zloženia produktu bude rozhodujúci počet stupňov reaktora.

Na zloženie produktu bude mať okrem toho vplyv veľkosť priemernej retenčnej doby t_0 . Optimálny počet stupňov fluidného reaktora, ako aj optimálnu priemernú retenčnú dobu sme sa pokúsili určiť jednoduchou numerickou metódou z výsledkov dlhodobej diskontinuitnej fluidnej oxidácie Na_2S v granulovanej tavenine.

Pretože pre výpočty treba poznať zloženie zoxidovaného produktu v dlhšom časovom intervale priebehu procesu, urobili sme na obr. 3 lineárnu extrapoláciu ďalšieho prírastku Na_2SO_4 a úbytku Na_2S . Obsah Na_2SO_3 predstavuje zvyšok do 100 % sodíka. Je pochopiteľné, že z hľadiska kinetiky reakcie bude vzostup obsahu Na_2SO_4 menší než extrapoláčnej závislosti v dôsledku stáleho poklesu obsahu Na_2SO_3 . Lineárna extrapolácia Na_2SO_4 je teda tým najnepriaznivejším prípadom priebehu oxidácií, čo dáva istotu, že v praxi môže byť priebeh oxidácie len lepší.



Obr. 3. Časový priebeh diskontinuitnej fluidnej oxidácie.
1. Na_2S ; 2. Na_2SO_4 ; 3. Na_2SO_3 .

Za predpokladu, že v reaktore je dokonalé miešanie fluidizovaných častíc a že z hľadiska jednotlivých častíc je oxidácia vlastne diskontinuitná aj v kontinuítom reaktore, môžeme pomocou kriviek na obr. 1 a 3 vypočítať priemerné zloženie zoxidovaného produktu aj v kontinuítom viacetážovom reaktore.

Postup výpočtu si objasníme na príklade pre päťstupňový kontinuítý fluidný reaktor pri priemernej zdržnej dobe $t_0 = 2$ hodiny, vzťahujúcej sa na celý objem reaktora.

Z obr. 1 na krivke 5 časovej závislosti úbytku častíc v päťstupňovom reaktore odčítame v určitom zvolenom časovom intervale podiel unesených častíc, a to tak, že za priemernú zdržnú dobu 10 relatívnych časových jednotiek dosadíme 2 hodiny. Tým je daný modul 0,2, t. j. jedna relatívna časová jednotka zodpovedá dobe 0,2 hodín. V našom prípade sme zvolili vzhľadom na veľkú reakčnú dobu oxidácie veľký časový interval $\Delta t = 1$ hodina. Pri odčítaní z krivky 5 na obr. 1 nám vyšlo, že v časovom intervale 0—1 hodín bolo unesených 3 % častíc, medzi 1. až 2. hodinou 58 % častíc atď., pričom celých 100 % častíc bolo unesených v retenčnej dobe $t = 6$ hodín.

Z hľadiska častíc, ktoré opúšťajú reaktor vo zvolených časových intervaloch, môžeme oxidáciu považovať za diskontinuútnú so zdržnou dobou rovnou strednej hodnote príslušného časového intervalu. Napríklad v našom prípade pre častice unesené v intervale 0—1 hodín uvažujeme strednú zdržnú dobu 0,5 hodín, v intervale 1—2 hodín 1,5 hodín atď. Z priebehu diskontinuútnej oxidácie na obr. 3 sme odčítali priemerné zloženie zoxidovaného produktu pre takto zvolené zdržné stredné doby a zhrnuli sme ich v tab. 2 v druhom stĺpci. V treťom stĺpci je uvedený podiel unesených častíc odčítaný z krivky 5 na obr. 2. Vynásobením druhého a tretieho stĺpca dostávame váhové diely jednotlivých sírnych zložiek uneseného produktu v jednotlivých časových intervaloch a ich sčítaním priemerné zloženie zoxidovaného produktu v kontinuítom päťstupňovom reaktore pri priemernej zdržnej dobe $t_0 = 2$ hodiny, ktorá zodpovedá 25,05 % Na_2S , 46 % Na_2SO_3 a 28,3 % Na_2SO_4 ako % Na/celk. Na v sírnych zlúčeninách.

Tabuľka 2

Výpočet priemerného zloženia zoxidovaného produktu v kontinuítom päťstupňovom reaktore pri $t_0 = 2$ hodiny

$\Delta t = 1$ h	Zloženie produktu v diskontinuútnom reaktore (obr. 3) % Na			Množstvo unesených častíc %	Váhové diely kontinuítom reaktore g Na		
	Na_2S	Na_2SO_3	Na_2SO_4		Na_2S	Na_2SO_3	Na_2SO_4
0—1	0,56	0,21	0,24	3	1,68	0,63	0,72
1—2	0,33	0,39	0,27	58	19,14	22,62	15,66
2—3	0,14	0,555	0,303	26	3,64	14,43	7,80
3—4	0,05	0,64	0,313	9	0,45	5,76	2,82
4—5	0,036	0,641	0,323	3	0,11	1,92	0,97
5—6	0,029	0,638	0,333	1	0,03	0,64	0,33
	spolu			100 %	25,05	46,00	28,30
					zloženie zoxidovaného produktu		

Podobným „krokovým“ spôsobom sme vypočítali priemerné zloženie zoxidovaného produktu v jednostupňovom, trojstupňovom a päťstupňovom kontinuítom reaktore pri priemerných zdržných dobách $t_0 = 2, 4, 5$ a 8 hodín vzťahovaných na celý objem reaktora. Výsledky sú uvedené v tab. 3.

Názornejšiu predstavu o vplyve počtu stupňov reaktora a priemernej zdržnej doby na výsledné zloženie zoxidovaného produktu možno získať z trojuholníkového diagramu na obr. 4, na ktorom sú vynesené výsledky z tab. 3.

Z diagramu jednoznačne vyplýva, že v jednostupňovom fluidnom reaktore sa nedosiahne ani pri osemhodinovej zdržnej dobe dostatočná oxidácia Na_2S .

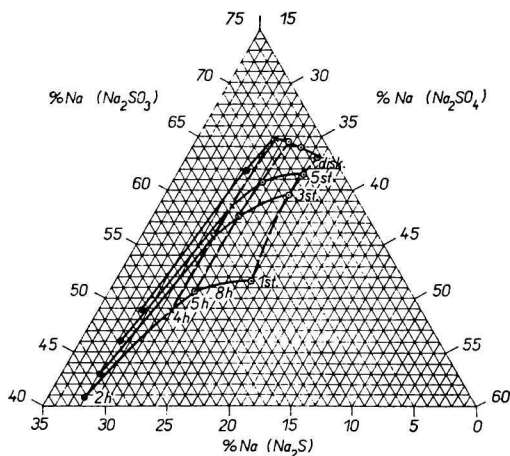
Tabuľka 3

Zloženie zoxidovaného produktu v jednostupňovom, trojstupňovom a päťstupňovom kontinuálnom reaktore

Počet stupňov	t_0 hod.	% Na/celkové Na v sírnych zlúčeninách		
		Na_2S	Na_2SO_3	Na_2SO_4
1	2	31,30	40,60	28,10
	4	20,20	48,50	31,30
	5	17,20	50,30	32,50
3	8	12,10	51,60	36,30
	2	28,90	42,90	28,20
	4	13,56	55,29	31,15
	5	10,05	57,66	32,29
	8	5,17	59,48	35,11
	2	25,04	46,00	28,30
	4	10,30	58,30	31,40
	5	7,06	60,50	32,44
	8	3,12	61,27	35,53

Naproti tomu stupeň oxidácie v trojstupňovom a päťstupňovom reaktore sa podstatne priblížil k výsledkom diskontinuitnej oxidácie, ktoré sú vlastne totožné s oxidáciou v n -stupňovom reaktore.

Hlavným kritériom vhodnosti zoxidovanej taveniny je obsah zvyškového sírnika sodného, ktorý sa po rozpustení zoxidovaného produktu a jeho nasulfitovaní na Na-sulfitový varný roztok premení na nežiadúci $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Podľa nášho experimentálneho zistenia pre dostačujúcu kvalitu varných sulfitových roztokov, používaných pri výrobe buničiny, plne vyhovuje zoxidovaná tavenina obsahujúca asi 3 % zvyškového Na_2S , počítané na typickú Na-sulfitovú taveninu s obsahom 50 % Na_2CO_3 . Pri vyjadrení podielu tohto zvyškového



Obr. 4. Priemerné zloženie zoxidovaného produktu v diskontinuitnom a v jednostupňovom, trojstupňovom a päťstupňovom kontinuálnom fluidnom reaktore pri priemernej zdržnej dobe $t_0 = 2$ až 8 hodín.

sírnika len na sírne zlúčeniny (obr. 4) zodpovedá to obsahu asi 10 % Na v podobe sírnika sodného vzťahovanému na celkový obsah Na v sírnych zlúčeninách. Z obr. 4 je zrejmé, že zoxidovaný produkt s týmto obsahom zvyškového Na_2S možno dosiahnuť pri kontinuitnej oxidácii v trojetážovom fluidnom reaktore pri priemernej zdržnej dobe 5 hodín a v päťetážovom reaktore pri priemernej zdržnej dobe 4 hodiny.

НЕПРЕРЫВНОЕ ФЛЮИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДА НАТРИЯ В ГРАНУЛИРОВАННОМ РАСПЛАВЕ

Я. Гойнош, Й. Шмид, Я. Костка

Исследовательский институт бумаги и целлюлозы,
Братислава

В представленной работе приводятся экспериментальные результаты непрерывного флюидного окисления гранулированного сульфида натрия в смеси с углекислым натрием воздухом и паром в одноэтажном реакторе. При применении этих результатов было простым арифметическим методом осуществлено вычисление данных, отвечающих непрерывному процессу в 1-, 3- и 5-этажном флюидном реакторе. Основой являются уравнения распределения периодов задержки по Винтерштайну и Росу. С помощью величин полученных из этих уравнений были определены доли частиц в определенных степенях прореагирования, причем ход окислительной реакции был получен из экспериментов непрерывно работающей системы. Из результатов очевидно, что одноэтажный флюидный реактор совсем непригоден, потому что число частиц лишаящихся реактор почти немедленно после входа является слишком большой, так что полученный продукт был бы очень неоднородным и кроме значительного содержания остаточного сульфида натрия содержал бы также большое количество сернокислого натрия. Приемлемым является реактор 3—5 этажный, в котором окисленный продукт будет содержать приблизительно 3 % остаточного сульфида натрия при применении типичного Na-сульфитового расплава с первоначальным содержанием 50 % сульфида натрия.

Preložil M. Fedoroňko

KONTINUIERLICHE FLUID-OXYDATION VON NATRIUMSULFID IN GRANULIRTER SCHMELZE

J. Hojnoš, J. Schmied, J. Kostka

Forschungsinstitut für Papier und Cellulose,
Bratislava

In der vorliegenden Arbeit werden Experimentalergebnisse der diskontinuierlichen Fluid-Oxydation von granuliertem Natriumsulfid im Gemisch mit Natriumkarbonat, Luft und Wasserdampf in einem Einetagenfluidationsreaktor angegeben. Bei Verwendung dieser Ergebnisse wurden mittels einer einfachen numerischen Methode die Werte für ein

kontinuierliches Verfahren im 1-, 3- und 5-Etagenfluidationsreaktor berechnet, u. zw. auf Grund der Distributionsgleichungen für die Retentionszeit nach Winterstein und Rose. Mit Hilfe der durch diese Gleichungen angegebenen Werte wurden die Teilchenanteile für bestimmte Reaktionsstufen ermittelt; dabei ist der Verlauf der Oxydationsreaktion auf Grund von Experimenten mit diskontinuierlich arbeitendem System bekannt. Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß der Einetagenreaktor völlig ungeeignet ist, da die Anzahl von Teilchen, die den Reaktor fast direkt nach dem Eintritt verlassen, zu groß ist; infolgedessen wäre das Produkt sehr ungleichartig, mit beträchtlichem Gehalt von übriggebliebenem Natriumsulfid und einem schon bedeutendem Gehalt an Natriumsulfit. Annehmbar ist ein 3–5-Etagenreaktor in dem das oxidierte Produkt etwa 3 % vom restlichen Natriumsulfid enthalten wird, und zwar bei Verwendung einer typischen Natriumsulfitschmelze mit einem 50 % -Ausgangsgehalt von Natriumsulfid.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Hojnoš J., *Bulletin VÚPC* 5, č. 4 (1962).
2. Skřivánek J., *Chem. průmysl* 9, 407 (1959).
3. Skřivánek J., Vaněček V., Moudrý J., Neuvěřené výsledky.
4. Winterstein G., Rose K., *Chem. Technik* 13, 10 (1961).

Do redakcie došlo 2. 7. 1965

V revidovanej podobe 3. 3. 1966

Adresa autorov:

Inž. Ján Hojnoš, CSc., inž. Jozef Schmied, CSc., inž. Ján Kostka, Výskumný ústav papieru a celulózy, Bratislava, Lamačská cesta 5.