



НОВА ТЕХНОЛОГИЯ ЗА ОЧИСТВАНЕ НА ДИМНИ ГАЗОВЕ ОТ СЕРЕН ДИОКСИД ОТ МАЛКИ И СРЕДНИ ГОРИВНИ ИНСТАЛАЦИИ

Николай Колев, Елена Разказова-Велкова, Люцкан Люцканов, Даниела Джонова-Атанасова, Димитър Колев

NEW TECHNOLOGY FOR PURIFICATION OF FLUE GASES, FROM SULFUR DIOXIDE

Nikolai Kolev, Elena Razkazova-Velkova, Ljutzkan Ljutzkanov, Daniela Dzhonova-Atanasova, Dimitar Kolev

ABSTRACT: The most widely used process for purification of flue gases from SO_2 is its absorption with slurry containing $CaCO_3$. Up to now there are installations for carrying out of the SO_2 absorption according to this process only for big capacity combustion systems because of the great height of the existing absorbers for this technology, about 20-30 m. A new type of installation for SO_2 removal from flue gas, producing high quality gypsum, is described. It ensures conditions at which the absorption process is practically gas side controlled with elimination of the resistance in the liquid phase boundary layer between gas and liquid and between the liquid and solid $CaCO_3$ used as absorbent. This gives the possibility to calculate the absorption using data from literature, which eliminates the necessity of performing experiments for the given system and absorber construction. The new installation ensures high absorption degree, more than 99%, and provides optimal conditions for oxidation of the $CaSO_3$ to gypsum, small height of the packing of the absorbers and low pressure drop. The installation is intended for removal of SO_2 from the flue gases from small and middle capacity combustion systems, but with small changes can be used for big systems too.

Key words: SO_2 removal, flue gas, new type of installation, slurry, gypsum, absorption degree, gas side controlled absorption, packed bed column, Holpack packing, small and middle combustion systems.

Въведение

Най-разпространения метод за почистване на димни газове от серен диоксид е неговото улавяне със суспензия, съдържаща $CaCO_3$. Основните етапи, които включват гипсовите методи са: абсорбция на серния диоксид до $CaSO_3$, окисление на $CaSO_3$ до $CaSO_4$, изсушаване на гипса и превръщането му в калциев сулфат полухидрат.

Дори в случаите, когато вместо смлян варовик се използва суспензия от варно мляко, то се превръща на практика в $CaCO_3$ от въглеродния диоксид в димните газове, тъй като неговата концентрация е особено висока около 12 %. Независимо от големия брой публикации, които са посветени на този метод [1÷17], досега съществуващите инсталации са предназначени за улавянето на серния диоксид от големи горивни системи. Причините за това са голямата височина на абсорбиционните апарати около 20-30 m. Изграждането на такива апарати, предназначени за малки и средни горивни системи прави инсталациите нерентабилни и с голям период на изплащане. Друга причина е недостатъчната ефективност на абсорбиционния процес, при който понастоящем степента на абсорбция е около 95%. Това означава, че 5% от серния диоксид в димните газове попада в атмосферата и поради неговото охлаждане в абсорбиционните апарати е необходима голяма височина на комините.

Всичко казано досега, налага нови изисквания относно технологичната схема на инсталации за почистване на димни газове по гипсовия метод, предназначени за малки и средни горивни системи. С цел да бъдат намалени разходите по изграждането, в новата технология е предвидено вакуум филтрите и барабанните сушилни да бъдат заменени от сушилни, използващи топлината на димните газове. Пример за това са контактните економайзери.

Изисквания към технологичната схема

Технологична схема, подходящата за почистване на димни газове от малки и средни горивни системи трябва да отговаря на следните изисквания:

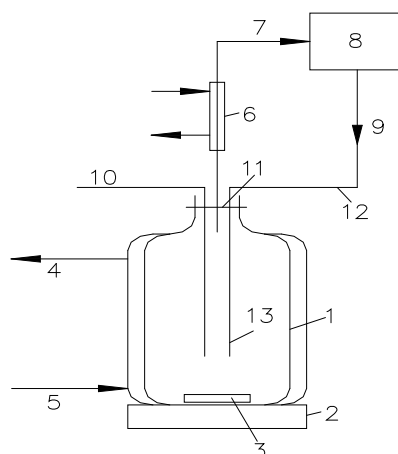
1. Да осигурява ниско рН на суспензията при високи концентрации на SO_2 в газовата фаза и високо рН при ниски концентрации на SO_2 . Това изискване се налага поради факта, че при висока концентрация на SO_2 в газовата фаза т. е високото му парциално налягане не намалява движещата сила на процеса. От друга страна намаляването на рН води до образуване на по-разтворимия $Ca(HSO_3)_2$, докато при високи стойности на рН върху повърхността на частиците се образува $CaSO_3$, който не позволява да се абсорбира допълнително количество серен диоксид в дълбочина и по този начин намалява степента на абсорбция като цяло. Този проблем може да бъде решен чрез разделянето на абсорбера на части и прекарване на частично пасивирани частици през зоната на по-ниско рН, респ. по-високо съдържание на SO_2 . Описаното разделяне прави процесът контролиран изцяло от газовия граничен слой в целия апарат, което позволява неговата интензификация и лесното изчисление на инсталацията. По тази причина е необходимо абсорбционните апарати да са няколко с рецикулация на абсорбента в тях поради ниското отношение газ-течност, което се изисква от материалния баланс;
2. В абсорберите да се осигурят високи коефициенти на масопреминаване при ниско хидравлично съпротивление;
3. Да се осигури ниско рН в окислителя, тъй като при такива условия голяма част от $CaSO_3$ е под формата на по-разтворимия $Ca(HSO_3)_2$, а именно той се окислява;
4. Цялото количество, получен $CaSO_3$ да бъде окислено до $CaSO_4$, като при това полученият гипс да може да се използва като готов търговски продукт;
5. Да се осигурят условия да не се десорбира серният диоксид при продухването с въздух в окислителя;
6. Да се осигури подходяща температура за окисление, като не се позволява тя да бъде намалена при изпарение на водата и изнасяне на парите с въздуха, продухван за окисление. Това може да се осъществи чрез предварително загряване и овлажняване на въздуха;
7. Да не се запушват отворите за подаване на въздух в окислителя, осигурявайки непрекъснат процес.

Така формулираните изисквания към технологичната схема налагат, както вземане на конкретни технически решения така и провеждането на редица експерименти за уточняване на параметрите на процеса. Това са :

1. За подбиране на режима на абсорберите и за тяхното изчисляване са необходими експериментални данни за парциалното налягане на SO_2 над суспензията;
2. Изчисляване на абсорбционната инсталация;
3. Определяне на параметрите за окисление на $CaSO_3$ до $CaSO_4$ и конструктивните особености на окислителя.

Определяне на равновесното парциално налягане на SO_2

В литературата данни за равновесното парциално налягане на серния диоксид, като функция на рН на суспензията от калциев карбонат и калциев сулфит във вода, съществуват само при температура 20 °С [15] и 25°С [16]. Температурата на адиабатното охлаждане на димните газове, които трябва да бъдат очистени от серен диоксид е значително по-висока, поради значителната концентрация на водна пара в тях и високата им температура, а охлаждането им до 25°С, с помощта на индиректен топлообменник, е скъпо и икономически нецелесъобразно. Наличието на калциев карбонат, калциев сулфит и калциев бисулфит в системата значително усложняват случая. Известно опростяване идва само от обстоятелството, че произведенията на разтворимост на компонентите, присъстващи в системата, са достатъчно ниски. По тази причина основното им количество в системата се намира под формата на твърда фаза и техните концентрации в разтвора на суспензията практически не се изменят с изменение на концентрацията на суспензията. Ето защо равновесното парциално налягане над суспензията е функция само на температурата и рН. Схемата на експерименталната инсталация е представена Фиг.1



Фиг. 1. Експериментална инсталация за определяне на равновесното парциално налягане на SO_2 :

1- Термостатиран съд; 2 и 3 – магнитна бъркалка; 4 и 5 връзки към термостата 6- охладител; 7 – тръбичка; 8- газоанализатор; 9- тръбичка; 10- термометър; 11- рН-метър; 12- капилярна тръбичка; 13-барботьор.

Изследваната суспензия се термостатира в съда (1), при непрекъснато разбъркване с магнитна бъркалка (2) и (3). През нея барботира газ, подаван от линия (9) и през барботьора (13). На изход той минава през охладител, с цел кондензация на изпарената в съда (1) вода, която се връща отново в суспензията. Тръбичката (7) свързва охладителя (6) с помпата на газоанализатора (7). Анализираният газ циркулира между газоанализатора и термостатирания съд до установяване на постоянно показание т.е. до достигане на равновесната стойност на парциалното налягане. Капилярната тръбичка (12) е отворена към атмосферата, така че налягането в термостатирания съд да е равно на атмосферното. Температурата и рН в съда се следят непрекъснато чрез монтиран термометър (10) и рН-метър (11). Използва се газоанализатор Hartman and Braun. рН на суспензията се променя чрез добавяне на 6% серниста киселина. Парциалното налягане на SO_2 в Pa (P_{SO_2}) се изчислява по уравнение (1):

$$P_{SO_2} = 10^{-6} P_a \frac{P_a - P_{H_2O}}{P_a} C_{GSO_2}, \quad (1)$$

където:

P_a е атмосферното налягане в Pa;

P_{H_2O} - равновесното парциално налягане на водните пари в съда (1);

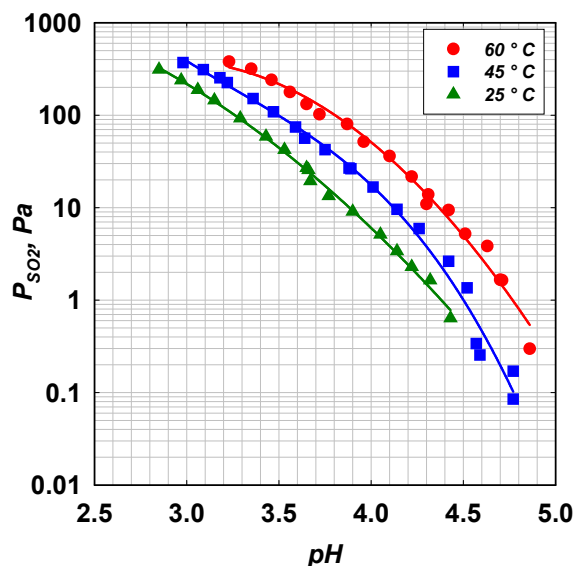
C_{GSO_2} -концентрацията на SO_2 в газовата фаза от газоанализатора в ppm;

Константата 10^{-6} е, за да превърне параметъра C_{GSO_2} от ppm в mol/mol;

Изразът $\frac{P_a - P_{H_2O}}{P_a}$ служи за преизчисляване на действителното налягане, което е в съда (1),

спрямо това в газоанализатора, където се извършва измерването.

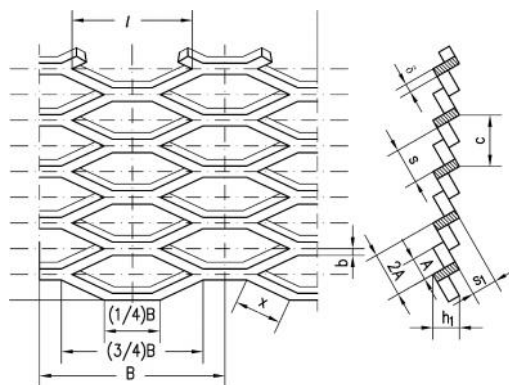
Резултатите за парциалното налягане като функция на рН на суспензията са представени на Фиг.2. Увеличаването на температурата от 25 до 45°C води до трикратно увеличение на парциалното налягане в областта на ниските парциални налягания. В температурния диапазон 25° до 60°C това увеличение е около 10 пъти.



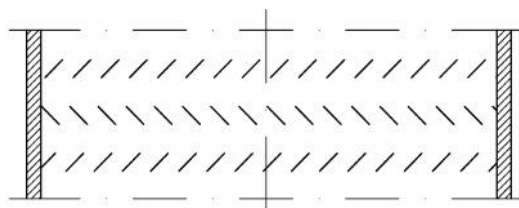
Фиг. 2. Парциалното налягане на SO_2 като функция на рН на суспензията.

Избор и изчисление на абсорбционните апарати

Колоните с пълнеж осигуряват висока ефективност на абсорбционния процес, при сравнително ниска височина на апарата. Освен това, те се характеризират с ниско хидравлично съпротивление, което е изключително важно от гледна точка на енергийните разходи за провеждането на процеса. Едно от основните изисквания за всяка промишлена инсталация е възможността за осигуряване на продължителна непрекъсната работа. В случая, при работа със суспензии съществува опасност от забиване на повърхността на пълнежа с твърда фаза, което води до намаляване на свободното му сечение. По тази причина желателно е да се подбере пълнеж, който осигурява максимално отношение между ефективната си и специфичната си повърхност. Такъв пълнеж е пълнежът Холпак [18] от хоризонтално разположени листове от пресечено-изтеглена ламарина, монтирани на известно разстояние един от друг. Скица на пресечено-изтеглената ламарина е дадена на Фиг. 3., а на Фиг. 4. е даден разрез на пълнежа.



Фиг. 3. Скица на пресечено-изтеглена ламарина.



Фиг. 4. Разрез на пълнеж от пресечено-изтеглена ламарина.

Съответните размери са $l=90$ mm; $s_1 = 16,5$ mm; $\delta = 1$ mm; $h_1 = 13,2$ mm.

Еквивалентния диаметър на пълнежа е 17 mm, разстоянието между два съседни листа пресечено-изтеглена ламарина - 50 mm, свободното му сечение - 90%, а специфичната му повърхност 26 m²/m³.

Както вече беше споменато абсорбцията в случая се контролира на практика от газовия граничен слой. По литературни данни за пълнежа при скорост на газа 1,33 m/s и плътност на оросяване 20 m³/m²h, има хидравлично съпротивление 90 Pa/m, обемният коефициент на масопреминаване при масообмен, контролиран от газовия граничен слой за SO_2 е $K_G a_{SO_2} = 2.22$ 1/s, а ефективната му повърхност е $a_e = 60$ m²/m³. При провеждане на абсорбцията в три абсорбционни колони рН в първата по газ ще бъде 5, а в последната - 3.5

На базата на тези данни височината на колоната се изчислява по добре известното уравнение (2):

$$w(c_1 - c_2) = K_G a_{SO_2} \cdot H \cdot \frac{(c_1 - c_{1e}) - (c_2 - c_{2e})}{\ln \frac{(c_1 - c_{1e})}{(c_2 - c_{2e})}}, \quad (2)$$

където w е скоростта на газа, c моларната концентрация на SO_2 , H - височината на пълнежа. $c_{1,2}$ и e са означени съответно началната, крайната и равновесната концентрация. Равновесните концентрации са взети от експериментално определените, според които входящото парциално налягане е $P_{1e} = 75$ Pa или $c_{1e} = 0,00075$ mol/mol, а парциалното налягане на изходящия газ е $P_{2e} = 0.01$ Pa или $c_{2e} = 10^{-7}$ mol/mol. Извършени са пресмятания при температура 45°C с начална концентрация на SO_2 0,3% или 0,003 mol/mol. Общата височина на 3-те абсорбера е 4,5 m. При тези условия степента на абсорбция ще бъде над 99%.

Изследване на окислението на $CaSO_3$

На окисление беше подлагана суспензия от $CaSO_3$, получена чрез утаяване по следното уравнение:

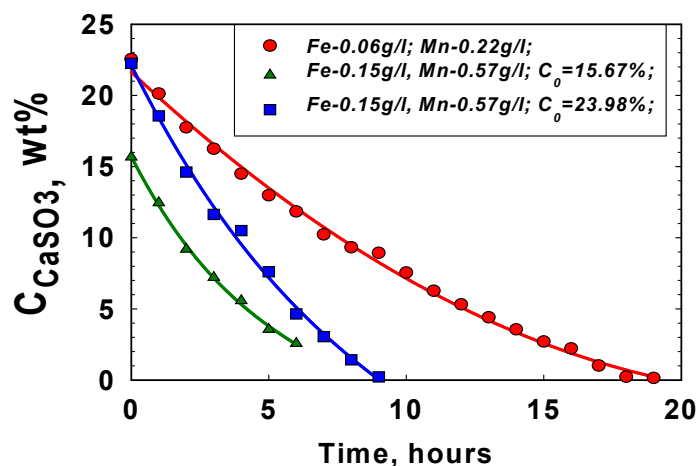


Получената утайка беше филтрувана и хлоридните йони промивани.

Експериментите се провеждаха в плексигласов реактор с правоъгълно сечение с размери 48x50 mm, поставен в термостат. Височината на суспензията в реактора беше 200 mm. Въздухът се овлажняваше и загряваше до температурата на абсорбция в реактора. Тъй като на практика се окислява $Ca(HSO_3)_2$, рН на суспензията се следеше и поддържаше 3.1 чрез подкиселяването ѝ с 6 % серниста киселина.

По литературни данни [19,20] окислението се катализира от присъствието на дори минимални количества от метални йони като Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{2+} . Синергичен ефект [20] оказва комбинацията на Mn^{2+} и Fe^{2+} в съотношение 4:1. Изследвано беше влиянието на количеството катализатор. На Фиг. 5 е представено времето за окисление на суспензията при различни концентрации на катализаторите. Направените експерименти без катализатор показаха, че воденето на процеса при такива условия е икономически нецелесъобразно, поради изключително дългия окислителен процес при тези условия. Прибавянето на катализатор, не променя цвета на получения гипс.

Различни устройства за продухване на въздуха бяха изпробвани (решетки, поставени на дъното на реактора с различен брой и диаметри на преградите, тръбички с различен брой, диаметър и разпределение на отворите и др.). Изследвано беше тяхното запушване и условията на промиването им с цел отпушването им в промишлени условия. Като най-подходящи се оказаха тръбички с диаметър 10 mm и отвори в долната им страна. Чрез промивката им на 30 min. чрез инжектиране на вода, процесът може да се води непрекъснато. Бяха проведени изследвания при температура 45°C , 60°C и 80°C . Първата температура е подбрана, тъй като при очакваните температури в абсорберите на промишлената инсталация именно около нея ще се изменя температурата на суспензията на вход в окислителя.

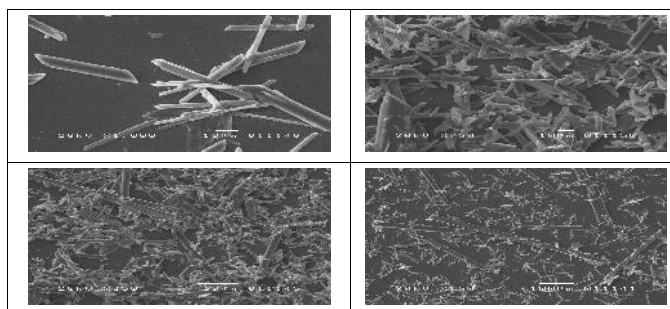


Фиг. 5. Влияние на концентрацията на катализатора върху скоростта на окисление на CaSO_3 . (C_0 начална концентрация на CaSO_3).

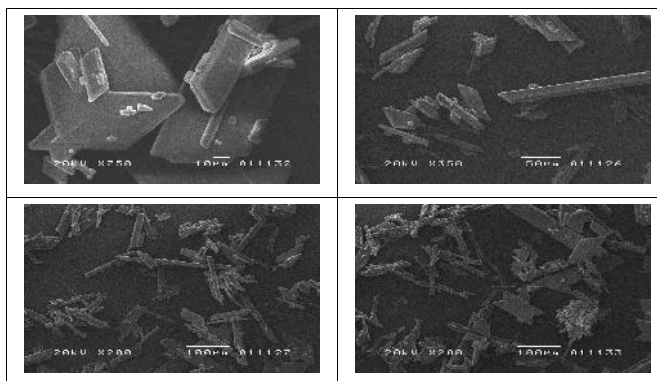
Оказа се, че скоростта на окисление не зависи силно от повишаване на температурата, така че най-подходящо е да се работи при $45\text{ }^\circ\text{C}$. При големи промишлени инсталации окислението се извършва в реактори с бъркачка. При малки инсталации това е неудобно, както поради голямата мощност, използвана за бъркачките, така и поради по-комплицираното им физическо моделиране с отчитане на мащабния ефект при разбъркване на трифазната система. Решението, на което се спряхме беше да се използва барботажен реактор, разделен на 4 секции, с последователно преминаване на течната фаза през всяка от тях и успоредно подаване на въздуха. Прието беше височината на течностния стълб в реакторите да бъде 5m.

Както вече се каза след изсушаване, полученият гипс има бял цвят, въпреки прибавянето на катализатор. Неговата якост на натиск е 3.5 МПа, което е с 40% повече от изискванията на БДС за строителен гипс.

Снимки на кристали от получения гипс, снети със сканиращ електронен микроскоп, са дадени на Фиг. 6. На Фиг. 7 са представени гипсови кристали след 40-дневен престой.



Фиг. 6. Гипсови кристали веднага след окислението.

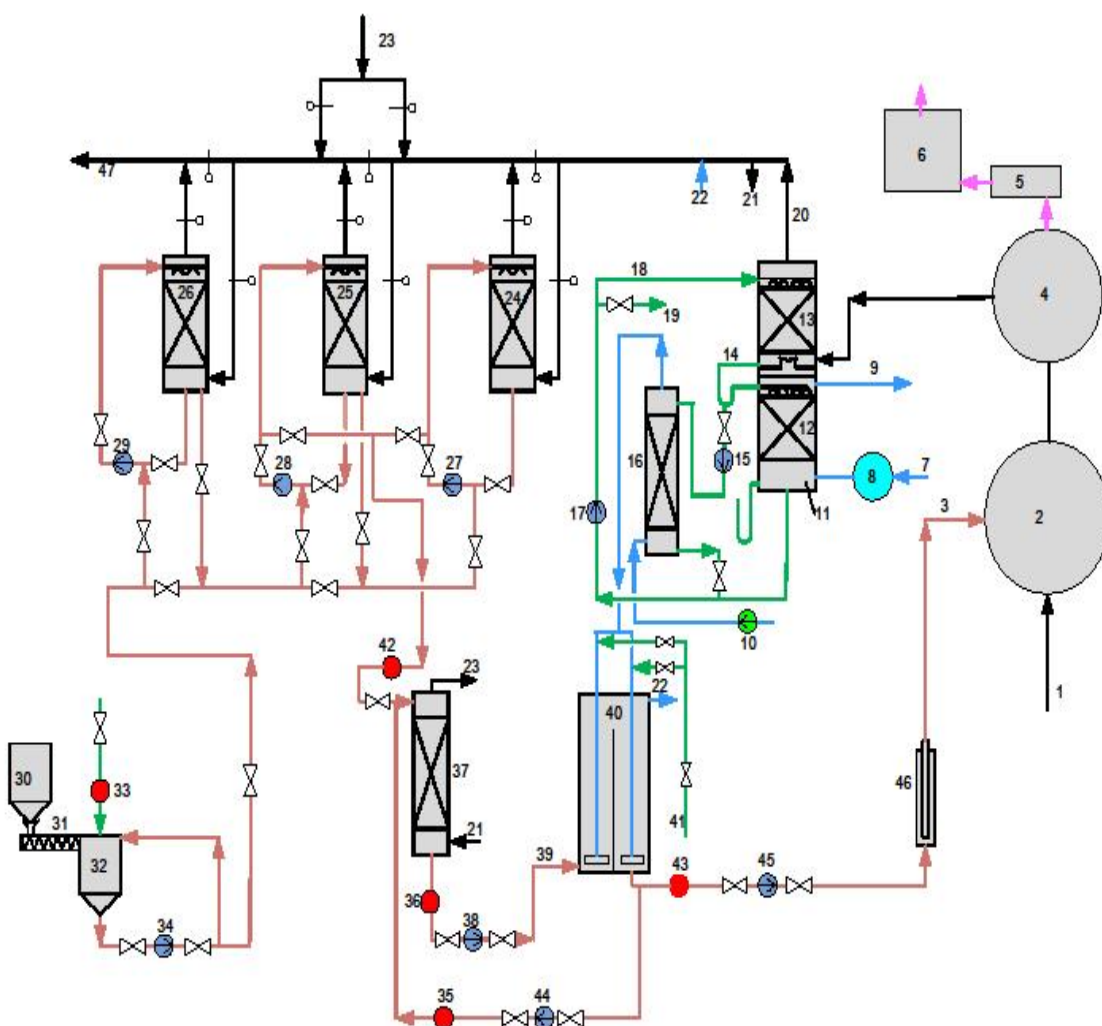


Фиг. 7. Гипсови кристали 40 дни след окислението.

Описание на технологичната схема

Технологичната схема на новата технология е дадена на Фиг 8. Основните звена, които тя включва са следните:

1. Система с комбиниран контактен економайзер, която служи за утилизиране на отпадната топлина на димните газове и едновременно за подгръване и овлажняване на въздуха, подаван в котела;
2. Абсорбционна инсталация- изградена от 3 абсорбера и 1 резервен, при необходимост от ремонти или ако процесът не е изцяло контролиран от газовия граничен слой;
3. Окислител;
4. Сушилня и ръкавен филтър за изсушаване на получения гипс. В сушилня се използва директно топлината на димните газове.



Фиг. 8. Технологична схема на новата технология:

1- вход на димните газове; 2- сушилня; 3, 39- тръбопровод за суспензия; 4- ръкавен филтър; 5, 31- шнек; 6-пакетажен цех за гипс; 7 ,9 ,21, 22-въздуховоди; 10- компресор; 11- комбиниран контактен економайзер; 12-дъно на колоната; 13- горна част на колоната; 14, 18, 41- тръбопроводи за вода; 15, 17- помпи за вода; 16- десорбер; 19-автоматичен вентил; 20, 21, 23-газопроводи; 24, 25, 26, 37- абсорбери; 27, 28, 29, 34, 38, 44, 45- помпи за суспензия; 30- бункер за $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 32- смесител; 33, 35, 42, 43- ротаметри; 36- рН- метър 40-окислител; 46- филтри; 47- изход за очистения димен газ.

Изводи

От проведените изследвания може да се направи извод, че гипсовата технология за почистване на димни газове от серен диоксид е приложима и икономически обоснована за малки и средни горивни системи. Възможно е повишаване на степента на абсорбция на серния диоксид, както и получаването на висококачествен строителен гипс.

Благодарности

Тази публикация е осъществена с финансовата подкрепа на Оперативна програма "Развитие на човешките ресурси" 2007-2013, съфинансирана от Европейски социален фонд на Европейския съюз и Република България. Договор No BG051PO001-3.3.04/30/28.08.2009:

Литература

1. US EPA-600/7-78-032b, "Flue gas desulfurization system capabilities for coal-fired steam generators", Vol.II, Technical Report, (1978).
2. „Emissionsminderung bei Feuerungsanlagen SO₂-NO_x Staub“, Kolloquim Essen, VDI - Kommission Reinhaltung der Luft, VDI - Gesellschaft Energietechnik. VDI - Verlag GmbH, Düsseldorf, (1983).
3. **Gómez A., N. Fueyo, A. Tomás**, "Detailed modelling of a flue-gas desulfurisation plant", *Computers and Chemical Engineering*, **31**, pp. 1419 – 1431, (2007).
4. Report (2008) "Experience in exploitation of flue gas desulfurization (FGD) systems of 7th and 8th blocks of Maritzha Iztok 2 Power Plant", <http://www.scribd.com/doc/19106846/ME-2> (accessed March 2011).
5. **Frandsen J.B.W., S. Kiil, J.E. Johnsson**, (2001) "Optimisation of a wet FGD pilot plant using fine limestone and organic acids", *Chemical Engineering Science*, **56**, pp. 3275 – 3287, (2001).
6. **Kiil S., M.L. Michelsen, K. Dam-Johansen**, "Investigation and Modeling of a Wet Flue Gas Desulfurization Pilot Plant", *Ind. Eng. Chem. Res*, **37** (7), pp. 2792 – 2806, (1998).
7. **Zheng Y., S.M. Kiil, J.E. Johnsson, Q. Zhong**, "Use of spray dry absorption product in wet flue gas desulphurization plants: pilot-scale experiments", *Fuel*, **81**, pp. 1899 – 1905, (2002).
8. **Özyüğüran A., A. Ersoy-Meriçboyu**, "Flue gas desulfurization by limestone and hydrated lime slurries", Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Istanbul Technical University, 34469 Maslak-Istanbul-Turkey, <http://www.aidic.it/CISAP4/webpapers/19Ozyuguran.pdf> (accessed March 2011).
9. **Zheng Y., S. Kiil, J.E. Johnsson**, "Experimental investigation of a pilot-scale jet bubbling reactor for wet flue gas desulphurization", *Chemical Engineering Science*, **58**, pp. 4695 – 4703, (2003).
10. **Binlin D., W. Pan, Q. Jin, W. Wang, Y. Li**, "Prediction of SO₂ removal efficiency for wet flue gas desulfurization", *Energy Conversion and Management*, **50**, pp. 2547 – 2553, (2009).
11. **He S., G. Xiang, D. Li, Y. Li, Q. Yao, X. Xu**, "Technology optimization of wet flue gas desulfurization process", *Environ. Prog.*, **21**, pp. 1311 – 1316, (2002).
12. **Hrastel I., M. Gerbec, A. Stergaršek**, "Technology optimization of wet flue gas desulfurization process", *Chem. Eng. Technol.*, **30**, pp. 220 – 233, (2007).
13. **Bravo R.V., R.F. Camacho, V.M. Moya, L.A.I. García**, "Desulphurization of SO₂-N₂ mixtures by limestone slurries", *Chemical Engineering Science*, **57**, pp. 2047 – 2058, (2002).
14. **Jannelli E., M. Minutillo**, "Simulation of the flue gas cleaning system of an RDF incineration power plant", *Waste Management*, **27**, pp. 684 – 690, (2007).
15. **Gerard P., G. Segantini, J. Vanderschuren**, "Modeling of dilute sulfur dioxide absorption into calcium sulfite slurries", *Chemical Engineering Science*, **51** (12), pp. 3349 - 3358, (1996).
16. **Recelj T., J. Golob**, "Equilibrium and mass transfer in the Ca²⁺-SO₂-H₂O system for the analysis of the flue gas desulphurization process", *Institution of Chemical Engineers, Trans. IChemE, Part B, September, Process Safety and Environmental Protection*, **82** (B5), pp. 371 – 380, (2004).
17. **Keskinen K.I., V. Alopaeus, J. Koskinen, T. Kinnunen, H. Pitkänen, J. Mojander, U. Wärnström**, "CFD Simulation of the oxidation tank reactor of a wet flue gas desulphurization process", Prepared for presentation at 2002 AIChE Annual Meeting, Indianapolis, IN, Nov. 3-8, Copyright © Karli I Keskinen, Neste Engineering Oy, Finland, (2002).

18. **Kolev N.**, “Packed bed columns for absorption, desorption, distillation and direct heat transfer processes”, Elsevier (2006).
19. **Karatzas D., M. Prisciandaro, A. Lancia, D. Musmarra**, “Calcium bisulfite oxidation in the flue gas desulfurization process catalyzed by iron and manganese ions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, pp. 4876 - 4882, (2004).
20. **Lancia A., D. Musmarra**, “Calcium bisulfite oxidation rate in the wet limestone-gypsum flue gas desulfurization process”, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, pp. 1931 - 1935, (1999).

Автори:

Николай Колев-проф. дтн Институт по инженерна химия-БАН;

ул.”Акад. Г. Бончев”, бл.103, 1113 София,

E-mail: kolev@bas.bg; Тел. (02) 979 32 81;

Елена Николаева Разказова-Велкова- гл. ас. д-р,

Институт по инженерна химия-БАН; ул.”Акад. Г. Бончев”, бл.103, 1113 София,

E-mail: razkazova_velkova@bas.bg; Тел. (02) 979 32 85;

Люцкан Люцканов- доц. д-р; Институт по инженерна химия-БАН;

ул.”Акад. Г. Бончев”, бл.103, 1113 София,

E-mail: ljutzkanov@bas.bg; Тел. (02) 979 32 73;

Даниела Джонова-Атанасова- гл. ас. д-р, Институт по инженерна химия-БАН;

ул.”Акад. Г. Бончев”, бл.103, 1113 София,

E-mail: dzhonova@bas.bg; Тел. (02) 979 32 85;

Димитър Колев-инж. д-р, Институт по инженерна химия-БАН;

ул.”Акад. Г. Бончев”, бл.103, 1113 София,

E-mail: kolev@bas.bg; Тел. (02) 979 32 81;