

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕТОДОВ СУХОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

I.VOLCHIN, A.GEORGIEV, A.YASINETSKIY

## THERMODYNAMIC EVALUATION OF METHODS OF DRY DESULFURIZATION OF FUEL GASES

**Аннотация.** У статті розглядається термодинамічна можливість реалізації сухих методів десульфурізації при введенні сорбенту в різні зони. Також розглянуті переваги та недоліки сухих методів десульфурізації.

**Ключові слова:** димові гази, десульфурізація, газоочистка.

**Аннотация.** В статье рассматривается термодинамическая возможность реализации сухих методов десульфуризации при различных зонах введения сорбента. А также рассмотрены достоинства и недостатки сухих методов десульфуризации.

**Ключевые слова:** дымовые газы, десульфуризация, газоочистка.

**Annotation.** The article discusses the feasibility of dry desulfurization methods in terms of thermodynamics at different zones of the introduction of the sorbent. And also consider the advantages and disadvantages of dry methods of desulphurisation.

**Key words:** fuel gases, desulfurization, gas cleaning.

В настоящее время основным топливом ТЭС Украины является местное твердое топливо с повышенным содержанием серы, а валовые выбросы диоксида серы превышают сумму выбросов диоксида азота, твердых частиц и оксида углерода. За выбросы диоксида серы украинские ТЭС ежегодно платят более 200 млн. грн. Газоочистка тепловых электростанций в Украине представлена только очисткой от твердых выбросов, сероочистка не установлена ни на одной тепловой электрической станции. Поэтому оснащение ТЭС Украины установками сероочистки является актуальным и принесет не только экологический, но и экономический эффект [1].

Существует множество способов десульфуризации дымовых газов. В зависимости от технологических условий их можно поделить на сухие, полусухие и мокрые методы сероочистки [2].

Для украинских ТЭС на данном этапе наиболее реализуемыми являются сухие методы десульфуризации, так как они просты в реализации, не требуют больших капиталовложений, требуют сравнительно мало места, используется дешевый сорбент (известняк), отсутствуют сточные воды. Однако есть и некоторые недостатки: низкая степень десульфуризации, увеличение запыленности дымовых газов, низкий уровень использования сорбента.

Рассмотрим методы сухой десульфуризации с точки зрения химической термодинамики, то есть возможности протекания реакций поглощения диоксида серы.

Количество химически связанного диоксида серы в процессе сероочистки можно описать интегральным уравнением [3]:

$$G_{SO_2} = \int K \cdot S \cdot (p_{SO_2}^0 - p_{SO_2}) \cdot d\tau, \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент массопередачи,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{Па} \cdot \text{с})$ ;

$S$  – площадь поверхности взаимодействия,  $\text{м}^2$ ;

$p_{SO_2}^0$  – парциальное давление диоксида серы в газовой среде, Па;

$p_{SO_2}$  – давление диоксида серы на поверхности взаимодействия, Па;

$\tau$  – время реагирования, с.

Коэффициент массопередачи определяется транспортными свойствами реагирующих фаз и кинетикой взаимодействия диоксида серы с сорбентом, которые зависят от параметров среды, например от температуры, давления, содержания влаги.

Площадь поверхности взаимодействия зависит от природы сорбента, среды реагирования, температуры, и т. д.

Так как с термодинамической точки зрения основным движущим фактором является разность давлений  $p_{SO_2}^0 - p_{SO_2}$ , то эффективность десульфуризации можно определить как:

$$\eta = \frac{p_{SO_2}^0 - p_{SO_2}}{p_{SO_2}^0} \quad (2)$$

Из этого следует, что определение равновесного давления диоксида серы  $p_{SO_2}$  на поверхности взаимодействия является основным для оценки потенциальной возможности эффективного осуществления процесса десульфуризации.

Для нахождения  $p_{SO_2}$  воспользуемся формулой определения константы равновесия химической реакции [4]:

$$K_p = \frac{\prod_{\text{продуктов}} a^{\xi}}{\prod_{\text{реагентов}} a^{\xi}} = \frac{\prod_{\text{продуктов}} p^{\xi}}{\prod_{\text{реагентов}} p^{\xi}}, \quad (3)$$

где  $K_p$  – константа равновесия реакции;

$\prod a^{\xi}$  – произведение значений активностей газообразных реагентов (продуктов) в степени, соответствующей стехиометрическим коэффициентам;

$\prod p^{\xi}$  – произведение парциальных давлений газообразных реагентов (продуктов) в степени, соответствующей стехиометрическим коэффициентам. Для твердых веществ активности принимаются равными единице [4].

Теперь задача состоит в определении константы равновесия реакции  $K_p$ , которую можно найти по формуле [4]:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T}{R \cdot T}, \quad (4)$$

где  $\Delta G_T$  – изменение свободной энергии Гиббса, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая константа, равная 8,31 Дж/(моль·К);

$T$  – температура реакции, К.

Изменение свободной энергии Гиббса в результате процесса десульфуризации определяется как [5]:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T, \quad (5)$$

где  $\Delta H_T$  – изменение энтальпии при температуре  $T$ , Дж/моль;

$\Delta S_T$  – изменение энтропии при температуре  $T$ , Дж/(моль·К).

Так как табличные данные по значениям энтальпии образования  $\Delta H_{298}^f$  и энтропия образования  $S_{298}^f$  химических веществ рассчитаны только для стандартных условий ( $T = 298$  К), расчет изменения энергии Гиббса для конкретной температуры можно произвести по формуле [6]:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T C_p \cdot dT - T \cdot \left( \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT \right), \quad (6)$$

где  $\Delta H_{298}$  – изменение энтальпии химической реакции при 298 К;

$\Delta S_{298}$  – изменение энтропии химической реакции при 298 К;

$\Delta C_p$  – изменение теплоемкости в результате химической реакции.

Изменения этих величин вычисляются как разность величин продуктов и реагентов [6]:

$$\Delta H_{298} = \left( \sum_{\text{продукты}} \xi \cdot \Delta H_{298}^f - \sum_{\text{реагенты}} \xi \cdot \Delta H_{298}^f \right), \quad (7)$$

$$\Delta S_{298} = \left( \sum_{\text{продукты}} \xi \cdot S_{298}^f - \sum_{\text{реагенты}} \xi \cdot S_{298}^f \right), \quad (8)$$

$$\Delta C_p = \left( \sum_{\text{продукты}} \xi \cdot C_p - \sum_{\text{реагенты}} \xi \cdot C_p \right). \quad (9)$$

Далее рассмотрим возможность протекания реакций и эффективность сухой десульфуризации для разных типов ввода сорбента, а именно [7]:

- введение сорбента в топку;
- введение сорбента в зону экономайзера;
- введение сорбента в газоход.

При **введении сорбента в топку** он вводится в верхнюю часть топки для реагирования с  $SO_2$ . В качестве сорбента могут выступать: тонко измельченный известняк, большую часть которого составляет  $CaCO_3$ , или пылеобразная гашеная известь  $Ca(OH)_2$ . Связывание диоксида серы происходит в два этапа.

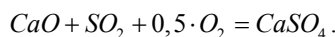
На первом этапе происходит процесс термического разложения частичек сорбента при атмосферном давлении с образованием  $CaO$  (негашеной извести):

- при использовании в качестве сорбента известняка частички  $CaCO_3$  обжигаются с образованием  $CaO$  и выделением углекислого газа, этот процесс осуществляется до температуры  $750\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- при использовании в качестве сорбента гашеной извести осуществляется дегидратация сорбента с получением  $CaO$  и водяного пара, этот процесс реализуем до температуры примерно  $530\text{ }^\circ\text{C}$ .

На втором этапе происходит реагирование газообразного диоксида серы  $SO_2$  на поверхности частичек  $CaO$  с образованием  $CaSO_4$ .

Диапазон температур в зоне введения сорбента  $960\text{...}1260\text{ }^\circ\text{C}$ .

Рассмотрим реакцию образования безводного гипса  $CaSO_4$ :



Используя формулы (4) – (8), получим значения изменения энергии Гиббса и константы равновесия реакции от температуры, представленные на рис. 1.

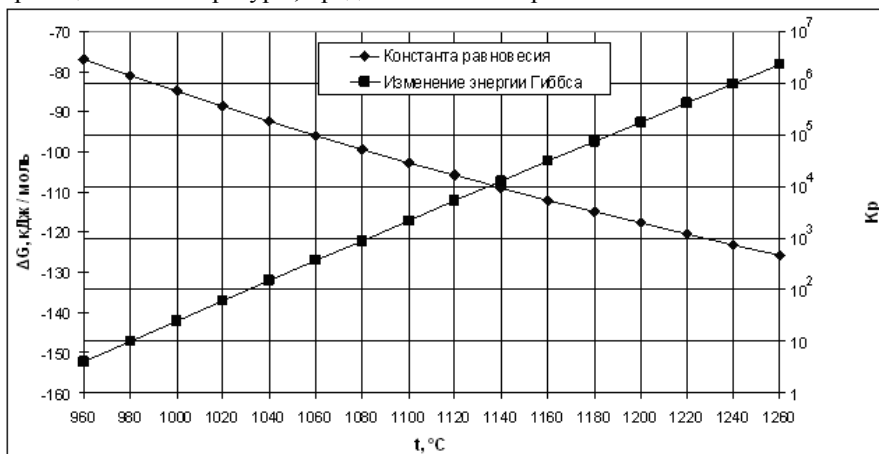


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса и константы равновесия от температуры

Из полученных зависимостей видно, что с ростом температуры растет изменение свободной энергии Гиббса, что ведет к ухудшению протекания процесса десульфуризации. Кроме того, происходит дезактивация поверхности сорбента (обжиг частичек  $CaO$ ).

Определим константу равновесия по формуле (3) для данной реакции:

$$K_p = \frac{a_{(CaSO_4)}}{a_{(CaO)} \cdot a_{(SO_2)} \cdot a_{(O_2)}}.$$

Активности твердых частиц (негашеной извести и ангидрита) принимаем равными единице, получаем следующее соотношение:

$$K_p = \frac{1}{a_{(SO_2)} \cdot a_{(O_2)}} = \frac{1}{P_{(SO_2)} \cdot P_{(O_2)}}.$$

Из этого следует, что равновесное давление диоксида серы равно

$$P_{(SO_2)} = \frac{1}{K_p \cdot P_{(O_2)}}$$

где  $p_{(O_2)}=2,13$  кПа – парциальное давление кислорода в дымовых газах.

По формуле (2) определяем эффективность очистки, принимая парциальное давление диоксида серы в газовой среде равным 0,203 кПа. Зависимости парциального давления диоксида серы и эффективности очистки от температуры показаны на рис.2.

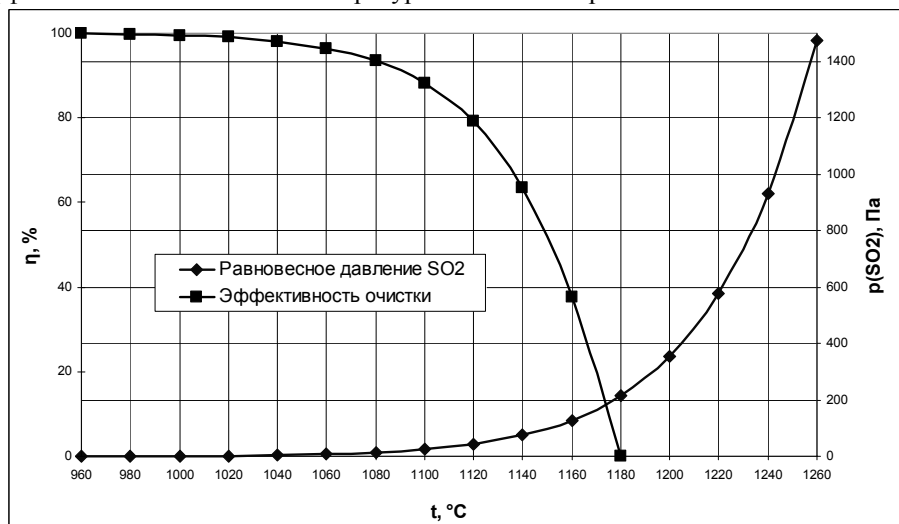
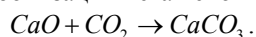


Рис. 2. Зависимость равновесного давления SO<sub>2</sub> и эффективности очистки от температуры

Из полученных зависимостей можно увидеть, что при температуре 1180°C и выше равновесное давление диоксида серы на поверхности сорбента будет выше парциального давления диоксида серы в дымовых газах, что с точки зрения химической термодинамики свидетельствует о необратимости протекания процесса десульфуризации и не приведет к очистке дымовых газов.

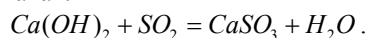
При введении сорбента в зону экономайзера диапазон температур в этой зоне 520...540°C. В качестве сорбента используется гашеная известь Ca(OH)<sub>2</sub>. На ее поверхности и происходит связывание диоксида серы с образованием слоя сульфита и выделением водяного пара [1].

Невозможность использования известняка обуславливается тем, что при температуре ниже 750°C будет происходить процесс карбонизации негашеной извести:



Ввод негашеной извести неэффективен потому, что она имеет менее развитую поверхность, чем гашеная, а также при реагировании с диоксидом углерода будет образовываться CaCO<sub>3</sub>, что не приведет к снижению диоксида серы в дымовых газах.

Реакция десульфуризации будет такая:



Используя формулы (4) – (8), получим значения изменений энергии Гиббса и константы равновесия реакции, которые приведены на рис. 3.

Из рис. 3. видно, что изменение свободной энергии Гиббса отрицательное – реакция идет в сторону образования продуктов.

Равновесное давление диоксида серы данной реакции будет равно:

$$P_{(SO_2)} = \frac{P_{(H_2O)}}{K_p},$$

где  $p_{(H_2O)}$  – парциальное давление водяных паров в дымовых газах и принято равным 8,71 кПа [8].

Зависимости эффективности и значений равновесного давления от температуры представлены на рис.4.

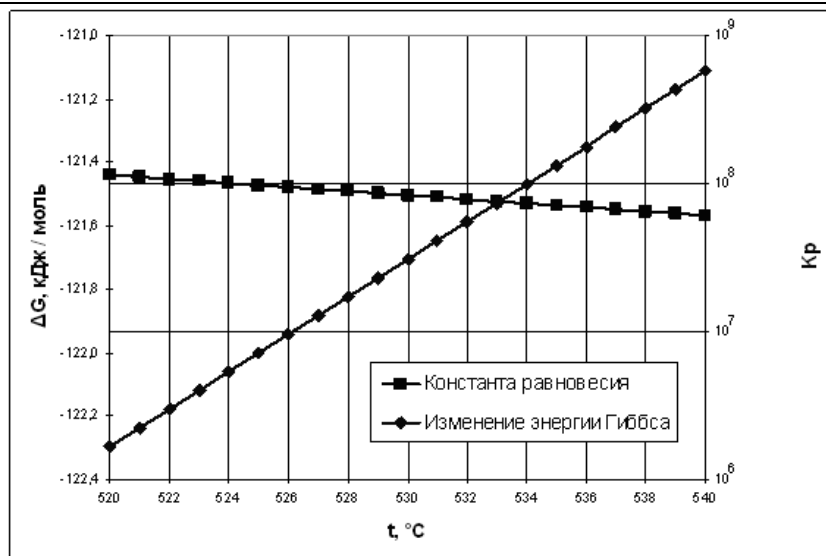


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса и константы равновесия от температуры при подаче гашеной извести в зону экономайзера

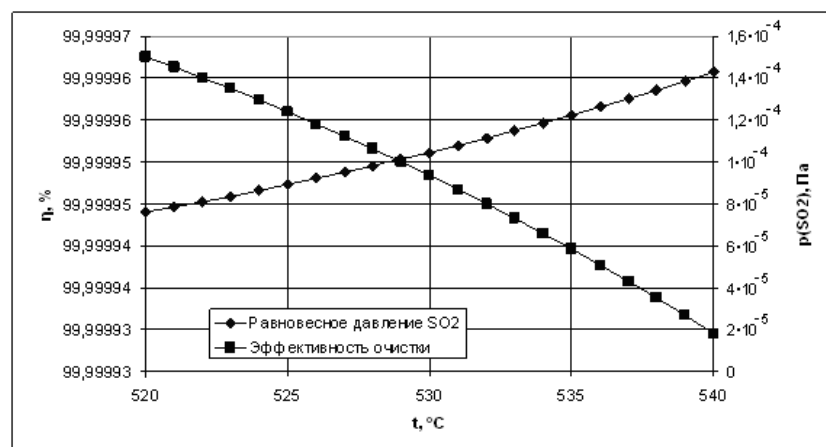


Рис. 4. Зависимость равновесного давления SO<sub>2</sub> и эффективности очистки от температуры при подаче гашеной извести в зону экономайзера

С точки зрения химической термодинамики данный метод реализуем и эффективен, так как равновесное давление диоксида серы на поверхности сорбента меньше парциального давления диоксида серы в дымовых газах примерно на 6 порядков.

При **введении сорбента в газод** он вводится между воздухоподогревателем и золоуловителем, а при наличии двух ступеней очистки от золы, - между первым и вторым золоуловителем [2].

Для прохождения реакции десульфуризации через жидкую фазу необходим ввод капель воды для создания на поверхности сорбента слоя воды путем охлаждения дымовых газов до температуры, приближенной к водяной точке росы. Чем больше температура дымовых газов будет превышать температуру водяной точки росы, тем меньше поверхность частички сорбента покрыта слоем воды. Диапазон температур ввода сорбента 140...160°C, однако в результате испарения введенных капель воды происходит охлаждение дымовых газов до 70...90°C, а точка росы для условий сжигания твердого топлива составляет 50...52°C.

При попадании молекул SO<sub>2</sub> на покрытую слоем воды частичку сорбента образуется слой нестойкой сернистой кислоты ( $H_2O + SO_2 = H_2SO_3$ ), которая реагирует более активно, чем диоксид серы с сорбентом и образует полугидрат сульфита кальция.

При использовании в качестве сорбента гашеной извести ( $Ca(OH)_2$ ) с добавлением воды реакция десульфуризации будет следующей:



Используя формулы (4) – (8), получим значения изменений энергии Гиббса и константы равновесия реакции, которые представлены на рис. 5.

Как видно из рис.5, реакция идет в сторону образования продуктов, так как  $\Delta G < 0$ .

Равновесное давление диоксида серы данной реакции будет равно:

$$P_{(SO_2)} = \frac{P_{(H_2O)}^{0,5}}{K_p} .$$

Для того, чтобы определить максимальное значение равновесного давления  $SO_2$ , нужно знать максимальное парциальное давление водяных паров, которое равняется давлению водяного пара на линии насыщения. Эффективность очистки см. рис.6.

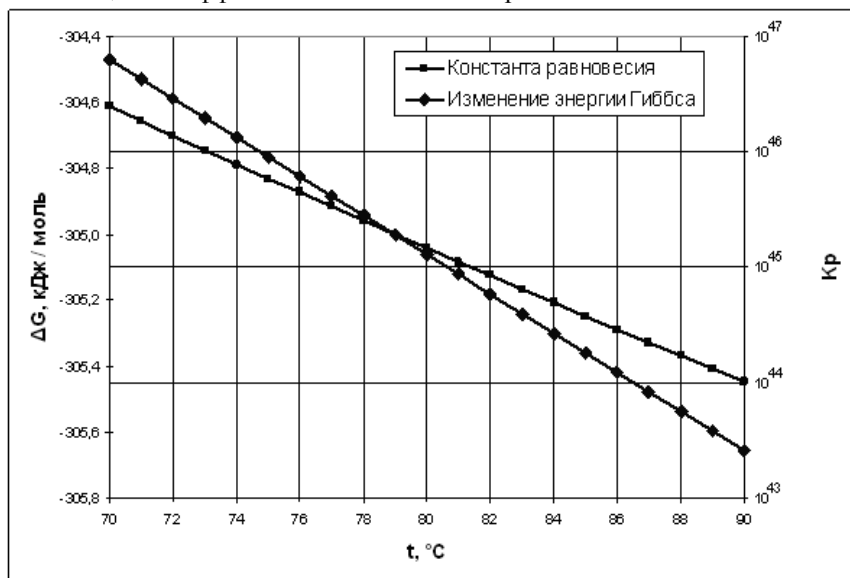


Рис. 5. Зависимость изменения энергии Гиббса и константы равновесия от температуры при подаче гашеной извести в газоход

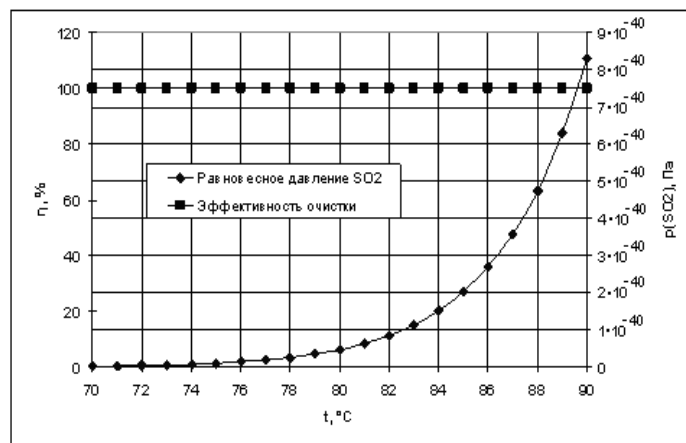
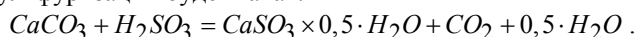


Рис. 6 Зависимость равновесного давления  $SO_2$  и эффективности очистки от температуры при подаче гашеной извести в газоход

Метод эффективен, так как равновесное давление диоксида серы на поверхности сорбента существенно ниже парциального давления диоксида серы в дымовых газах, однако открытым остается обеспечение достаточного времени реагирования. Если использовать как сорбент известняк, то реакция десульфуризации будет такая:



Используя формулы (4) – (8), получим значения изменений энергии Гиббса и константы равновесия реакции, которые показаны на рис. 7.

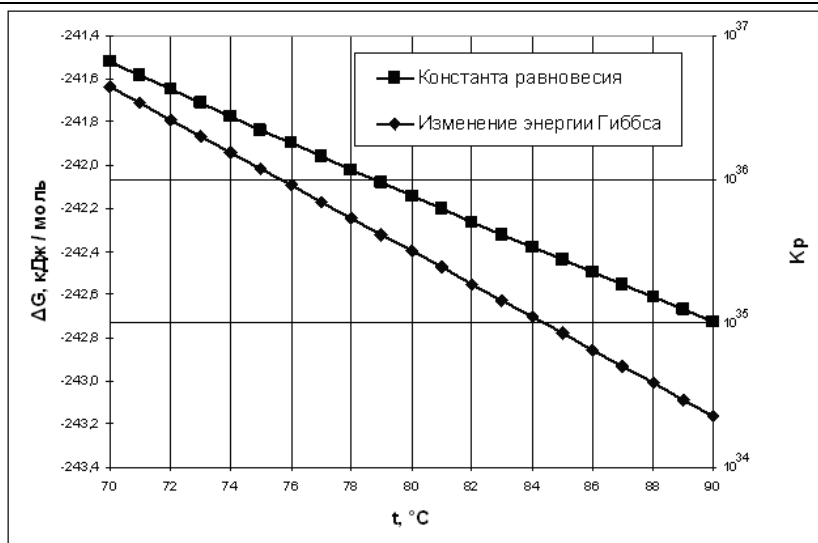


Рис. 7. Зависимость изменения энергии Гиббса и константы равновесия от температуры при подаче известняка в газоход

Изменение энергии Гиббса отрицательное – реакция идет в сторону образования продуктов. Из формулы (3) равновесное давление диоксида серы для данной реакции равно:

$$P_{(SO_2)} = \frac{P_{(CO_2)}}{P_{(H_2O)}^{0,5} \cdot K_p}$$

Для определения максимального значения равновесного давления  $SO_2$  нужно знать максимальное парциальное давление водяных паров, которое равняется давлению водяного пара на линии насыщения, а парциальное давление  $CO_2$  в дымовых газах принято равным 12,16 кПа [8]. Определяем эффективность очистки. Значения эффективности и равновесных давлений представлены на рис. 8.

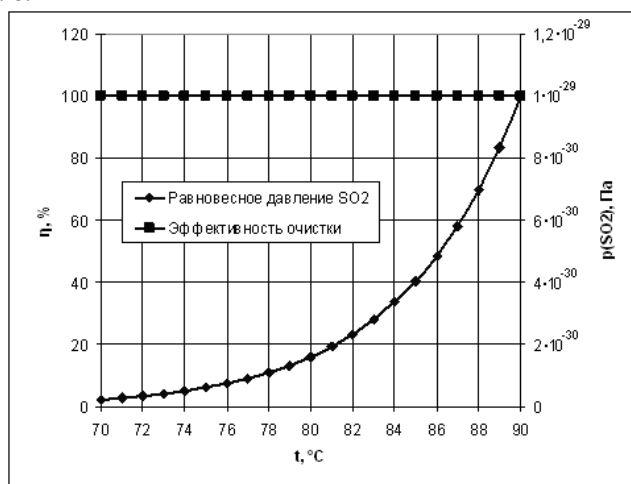


Рис. 8. Зависимость равновесного давления  $SO_2$  и эффективности очистки от температуры

Из рис. 8 можно увидеть, что, с точки зрения химической термодинамики, метод реализуем и эффективен, так как равновесное давление диоксида серы на поверхности сорбента существенно ниже парциального давления диоксида серы в дымовых газах. Однако также как и в предыдущем варианте открытым остается вопрос обеспечения достаточного времени реагирования и площади реагирования.

#### Выводы

1. При введении сорбента в верхнюю часть топки в зону температур выше  $1180^\circ C$  связывание диоксида серы оксидом кальция резко снижается, так как равновесное давление диоксида серы соизмеримо с содержанием диоксида серы в дымовых газах.

2. При введении сорбента в зону экономайзера процесс будет более эффективным, так как поглощение  $SO_2$  идет непосредственно на поверхности гашеной извести, а она имеет более развитую поверхность частичек. Более развитая поверхность способствует более эффективному процессу десульфуризации. Однако вследствие того, что известняк не разлагается при температуре ниже  $750^\circ C$ , в качестве сорбента может использоваться лишь гашеная известь, что ведет к удорожанию метода.
3. Возможность осуществления высокоэффективной десульфуризации при подаче сорбента в газодход обусловлена наличием капель воды, которые при взаимодействии с диоксидом серы образуют пленку сернистой кислоты на поверхности сорбента. Сам же процесс очистки идет между кислотой и сорбентом. Однако необходимо полное испарение введенных капель воды для того, чтобы исключить коррозию золоуловителя, дымососа, дымовой трубы и других элементов в тракте дымовых газов, а также возможность образования отложений на них.

### **Литература**

1. Вольчин І.А. Сухі методи десульфуризації та теплоенергетика України// Енергетика та електрифікація. – 2010. – №1. – С. 45-51.
2. Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants. European Commission. Institute for Prospective Technological Studies (Seville). July 2006 – 607 p. ([www.ipts.jrc.ec.europa.eu](http://www.ipts.jrc.ec.europa.eu)).
3. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Госхимиздат. – 1961. – 832 с.
4. Рябин В.А. Остроумов М.А. Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: «Химия». – 1977. – 392 с.
5. Герасимов Я.И. «Курс физической химии» М.: «Химия». – 1964. – 625 с.
6. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. 2-е изд. испр. и доп. М.: «Химия». – 1975. – 536 с.
7. Srivastava, R.K.; Jozewicz, W. Flue gas desulfurization: the state of the art // Journal of the Air & Waste Management Association, 2001, December.
8. Кузнецов Н.В., Митор В.В. и др. «Тепловой расчет котельных агрегатов» (нормативный метод). М.: «Энергия». – 1973. – 295 с.