UDK 66.074.3:66.021.3

SANOAT CHIQINDI GAZLARIDAN SO_2 VA CO_2 NI IKKI BOSQICHLI XEMOSORBSION TOZALASH TEXNOLOGIYASI

Tilavova Xurshida

Toshkent viloyat Qibray tuman 5-umumta`lim maktab o`qituvchisi

Annotatsiya. Maqolada yoqilg‘i yoqish qurilmalarining chiqindi gazlaridan oltingugurt dioksidi va uglerod dioksidini ketma-ket ikki bosqichda xemosorbsion ajratib olish texnologiyasi ishlab chiqilgan. Birinchi bosqichda SO_2 natriy gidroksid eritmasi bilan, ikkinchi bosqichda CO_2 30 % li monoetanolamin (MEA) eritmasi bilan yutiladi. 100 000 m^3/soat (n.sh.) gaz uchun moddiy balans tuzildi, SO_2 skrubberining nasadka balandligi aniqlandi. CO_2 + MEA reaksiyasining Hatta soni va tezlanish koeffitsiyenti 20–60 °C oralig‘ida hisoblandi. Absorbentni regeneratsiya qilishning solishtirma issiqlik sarfi siklik yuklama va issiqlik almashinuvchidagi harorat farqiga bog‘liq holda baholandi: u 3,1–4,1 GJ/t CO_2 ni tashkil etadi.

Kalit so‘zlar: xemosorbsiya, SO_2, CO_2, monoetanolamin, natriy gidroksid, Hatta soni, tezlanish koeffitsiyenti, moddiy balans, regeneratsiya, issiqlik sarfi.

Аннотация. В статье разработана технология последовательного двухступенчатого хемосорбционного извлечения диоксида серы и диоксида углерода из дымовых газов топливосжигающих установок. На первой ступени SO_2 поглощается раствором гидроксида натрия, на второй – CO_2 поглощается 30 %-ным раствором моноэтаноламина (МЭА). Составлен материальный баланс для 100 000 $м^3$/ч (н.у.) газа, определена высота насадки скруббера SO_2. Рассчитаны число Хатта и коэффициент ускорения реакции CO_2 + МЭА в интервале 20–60 °C. Оценён удельный расход тепла на регенерацию абсорбента в зависимости от цикловой ёмкости и разности температур в рекуперативном теплообменнике: он составляет 3,1–4,1 ГДж/т CO_2.

Ключевые слова: хемосорбция, SO_2, CO_2, моноэтаноламин, гидроксид натрия, число Хатта, коэффициент ускорения, материальный баланс, регенерация, расход тепла.

Abstract. A sequential two-stage chemisorption technology for removing sulfur dioxide and carbon dioxide from the flue gases of fuel combustion units is developed. In the first stage SO_2 is absorbed into sodium hydroxide solution; in the second stage CO_2 is absorbed into 30 wt% monoethanolamine (MEA). A material balance is compiled for 100 000 Nm^3/h of flue gas and the packing height of the SO_2 scrubber is determined. The Hatta number and enhancement factor of the CO_2 + MEA reaction are calculated in the range 20–60 °C. The specific regeneration heat duty is estimated as a function of cyclic loading and

ISSN 3030-3907

the temperature approach in the lean/rich heat exchanger; it amounts to 3.1–4.1 GJ/t CO_2.

Keywords: chemisorption, SO_2, CO_2, monoethanolamine, sodium hydroxide, Hatta number, enhancement factor, material balance, regeneration, heat duty.

KIRISH.

Issiqlik elektr stansiyalari, qozonxonalar, sement va metallurgiya korxonalarining tutun gazlari tarkibida hajm bo‘yicha 10–15 % CO_2 va 0,05–0,3 % SO_2 mavjud. SO_2 atmosferaga chiqarilganda kislotali yog‘inlar va ikkilamchi sulfat aerozollarini hosil qiladi [1], CO_2 esa asosiy issiqxona gazi hisoblanadi. Ikkala komponent ham kislotali bo‘lgani uchun ularni ishqoriy va aminli eritmalar bilan xemosorbsiya usulida ushlab qolish eng ishonchli va sanoatda sinalgan yondashuv hisoblanadi [2–4].

Aminli CO_2 tozalash qurilmalarida asosiy muammolardan biri absorbentning SO_2 va O_2 ta’sirida degradatsiyasidir: SO_2 MEA bilan qaytmas reaksiyaga kirishib, termik regeneratsiya qilinmaydigan issiqlikka chidamli tuzlar hosil qiladi. Shu sababli aminli bosqichdan oldin gaz tarkibidagi SO_2 ni 10 ppm dan past darajagacha tozalash tavsiya etiladi [2, 4]. Ikkinchi muammo – regeneratsiyaning yuqori energiya sarfi bo‘lib, u CO_2 ushlash xarajatlarining asosiy qismini tashkil etadi [5, 6].

TADQIQOTNING MAQSADI – SO_2 va CO_2 ni ketma-ket xemosorbsion ajratishning ikki bosqichli texnologik sxemasini ishlab chiqish, uning moddiy balansini tuzish, CO_2 + MEA jarayonining kinetik rejimini aniqlash va regeneratsiya energiya sarfini kamaytirish yo‘nalishlarini asoslash.

TADQIQOT OBYEKTI VA USULLARI

Tadqiqot obyekti sifatida quyidagi tarkibli tutun gazi qabul qilindi: sarf Q_n = 100 000 m^3/soat (normal sharoitda), CO_2 – 12,0 %, SO_2 – 0,20 % (2000 ppm, 5,72 g/m^3), O_2 – 6 %, qolgani N_2 va H_2O. Hisoblashlarda massa almashinuvi va kimyoviy reaksiya bilan kechadigan absorbsiya nazariyasi [7, 8], CO_2 + MEA reaksiyasining kinetik ma’lumotlari [9], gazlarning eruvchanlik va diffuziya ma’lumotlari [10, 11] hamda absorbsiya issiqligi bo‘yicha tajriba qiymatlari [12] dan foydalanildi.

Birinchi bosqichda (SO_2 skrubberi) quyidagi reaksiyalar boradi:

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O, \quad (1)$$

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3, \quad (2)$$

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4. \quad (3)$$

Sirkulyatsion eritmaning pH qiymati 7,5–8,5 oralig‘ida ushlab turilganda asosiy mahsulot natriy sulfit bo‘ladi, (2) reaksiya pH < 7 da ustunlik qiladi. Gaz

ISSN 3030-3907

tarkibidagi kislorod sulfitni qisman sulfatga oksidlaydi (3). Ikkinchi bosqichda CO_2 birlamchi amin bilan karbamat hosil qiladi:

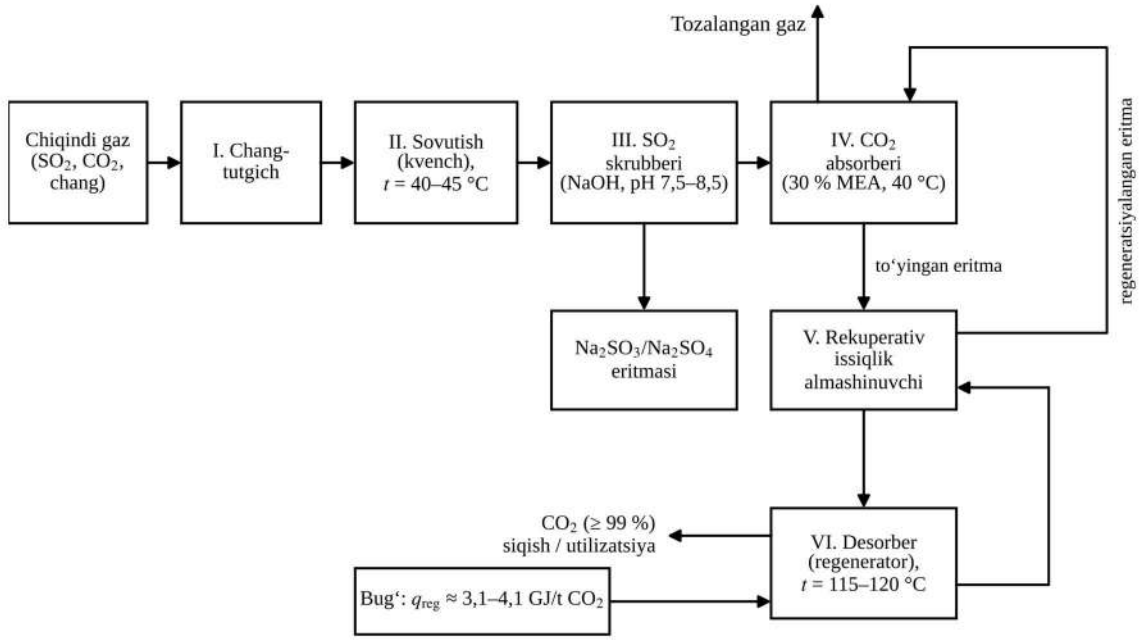
$$CO_2 + 2HOCH_2CH_2NH_2 \rightleftarrows HOCH_2CH_2NHCOO^- + HOCH_2CH_2NH_3^+. \quad (4)$$

(4) reaksiya 40–50 °C da o‘ngga, 110–120 °C da chapga siljiydi, bu esa absorbentni desorberda termik regeneratsiya qilish imkonini beradi.

NATIJALAR VA MUHOKAMA

1. Texnologik sxema.

Ishlab chiqilgan ikki bosqichli texnologik sxema 1-rasmda keltirilgan. Gaz changdan tozalangach (I), kvench-sovutgichda (II) 40–45 °C gacha sovutiladi va suv bug‘lari bilan to‘yintiriladi. So‘ngra u NaOH eritmasi bilan sug‘oriladigan SO_2 skrubberidan (III) va 30 % li MEA eritmasi bilan sug‘oriladigan CO_2 absorberidan (IV) o‘tadi. CO_2 bilan to‘yingan eritma rekuperativ issiqlik almashinuvchida (V) desorberdan chiqqan issiq regeneratsiyalangan eritma hisobiga isitiladi va desorberga (VI) beriladi. Desorberda ajralgan CO_2 (quruq holda ≥ 99 %) siqish yoki utilizatsiyaga yuboriladi.



1-rasm. SO_2 va CO_2 ni ikki bosqichli xemosorbsion tozalashning texnologik sxemasi

2. SO_2 bosqichi: moddiy balans va apparat balandligi.

SO_2 skrubberining nasadka balandligi gaz fazasi bilan cheklangan rejim uchun quyidagicha aniqlanadi:

$$H = H_{OG} \ln \frac{y_{kir}}{y_{chiq}} = H_{OG} \ln \frac{1}{1-\eta}, \quad (5)$$

bu yerda H_{OG} – gaz fazasi bo‘yicha massa ko‘chirish birligining balandligi, m. Gazning fiktiv tezligi w_g = 1,5 m/s va $k_G a = 1{,}11 \cdot 10^{-3}$ mol/(m^3·s·Pa) da H_{OG} =

ISSN 3030-3907

0,50 m. Chiqishda $SO_2 \le 10$ ppm ($\eta = 99{,}5$ %) ni ta'minlash uchun $H = 0{,}50 \cdot \ln 200 = 2{,}66$ m talab qilinadi; taqsimlanishning notekisligi hisobga olinib, 3,2 m qabul qilindi. Reagent sarfi (1) reaksiya stexiometriyasi bo'yicha aniqlanadi:

$$G_{\mathrm{NaOH}} = \nu\eta \frac{Q_{\mathrm{n}} y_{\mathrm{kir}}}{V_{\mathrm{m}}} M_{\mathrm{NaOH}}, \qquad (6)$$

bu yerda $\nu = 2$ – stexiometrik koeffitsiyent; $V_{\mathrm{m}} = 22{,}414$ m^3/kmol – normal sharoitdagi molyar hajm; $M_{\mathrm{NaOH}} = 40{,}00$ kg/kmol. Hisoblash natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

Ikki bosqichli qurilmaning moddiy balansi ($Q_{\mathrm{n}} = 100\,000$ m^3/soat)

Ko'rsatkich	Qiymati
Gazning molyar sarfi	4461,5 kmol/soat
SO_2 kirishda	8,92 kmol/soat (571,7 kg/soat)
SO_2 ushlangan ($\eta = 99{,}5$ %)	8,88 kmol/soat (568,8 kg/soat)
SO_2 chiqishda	10 ppm (28,6 mg/m^3)
NaOH sarfi (100 % hisobida, $\nu = 2$)	17,76 kmol/soat (710,2 kg/soat)
Na_2SO_3 hosil bo'lishi (oksidlanishsiz)	1119,0 kg/soat
SO_2 skrubberi nasadka balandligi	2,66 m (qabul qilingan 3,2 m)
CO_2 kirishda	535,4 kmol/soat (23,56 t/soat)
CO_2 ushlangan (90 %)	481,8 kmol/soat (21,21 t/soat)
30 % MEA eritmasi sirkulyatsiyasi ($\Delta\alpha = 0{,}25$)	393 m^3/soat
Regenerator issiqlik yuklamasi ($q_{\mathrm{reg}} = 3{,}51$ GJ/t)	74,4 GJ/soat (20,7 MW)

3. CO_2 bosqichi: kinetik rejim.

CO_2 + MEA reaksiyasi CO_2 bo'yicha birinchi, amin bo'yicha birinchi tartibli bo'lib, ikkinchi tartibli tezlik konstantasi H. Hikita va boshq. [9] bo'yicha:

$$\lg k_2 = 10{,}99 - \frac{2152}{T}, \quad E_{\mathrm{a}} = 2{,}303R \cdot 2152 \approx 41{,}2\ \mathrm{kJ/mol}, \qquad (7)$$

bu yerda k_2 – m^3/(kmol·s); T – harorat, K. Jarayon rejimi Hatta soni bilan aniqlanadi:

$$\mathrm{Ha} = \frac{\sqrt{k_2 C_B D_A}}{k_L}, \qquad (8)$$

bu yerda C_{B} – erkin MEA konsentratsiyasi (30 % MEA, $C_{\mathrm{MEA}} = 4{,}9$ kmol/m^3, boshlang'ich yuklama $\alpha = 0{,}2$ da $C_{\mathrm{B}} = 4{,}9(1 - 2 \cdot 0{,}2) = 2{,}94$ kmol/m^3); D_{A} – CO_2 ning eritmadagi diffuziya koeffitsiyenti; $k_{\mathrm{L}} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ m/s. D_{A} va CO_2 ning Genri konstantasi *He* N_2O-analogiyasi asosida [10] bo'yicha qovushqoqlik va ion kuchi tuzatmalari (mos ravishda 0,55 va 1,2) bilan hisoblandi. Tezlanish koeffitsiyenti DeCoursey tenglamasi bo'yicha aniqlandi [8]:

ISSN 3030-3907

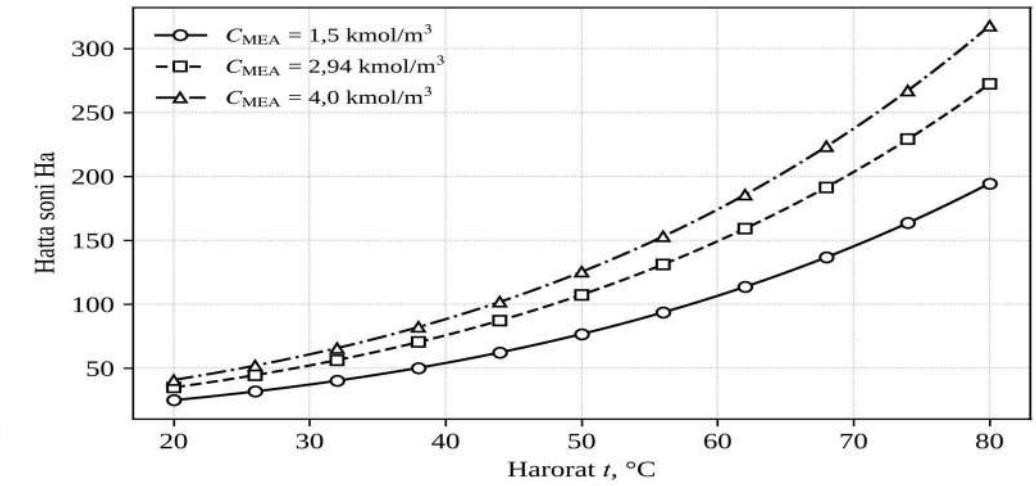
$$E = -\frac{\mathrm{Ha}^2}{2(E_\infty - 1)} + \sqrt{\frac{\mathrm{Ha}^4}{4(E_\infty - 1)^2} + \frac{E_\infty \mathrm{Ha}^2}{E_\infty - 1} + 1}, \quad (9)$$

bu yerda $E_\infty = 1 + D_B C_B/(\nu D_A C_{Ai})$ – lahzali reaksiya uchun chegaraviy tezlanish koeffitsiyenti ($\nu = 2$, $D_B/D_A \approx 0{,}6$). CO_2 ning yutilish oqimi zichligi $N_A = k_L E\, C_{Ai}$, $C_{Ai} = p(CO_2)/He$. $p(CO_2) = 12$ kPa uchun hisob natijalari 2-jadvalda va 2-rasmda keltirilgan.

2-jadval

CO_2 ni 30 % li MEA eritmasi bilan yutish jarayonining kinetik ko‘rsatkichlari

t, °C	$k_2 \cdot 10^{-3}$, m³/(kmol·s)	$D_A \cdot 10^9$, m²/s	He, kPa·m³/kmol	Ha	E_∞	E	$N_A \cdot 10^5$, kmol/(m²·s)
20	4,46	0,94	3172	35,1	234	32,6	1,23
30	7,78	1,19	3992	52,2	294	47,9	1,44
40	13,12	1,49	4951	75,8	365	68,4	1,66
50	21,41	1,83	6059	107,5	446	95,4	1,89
60	33,92	2,23	7326	149,3	539	130,1	2,13



2-rasm. Hatta sonining harorat va erkin MEA konsentratsiyasiga bog‘liqligi

Barcha ko‘rib chiqilgan sharoitlarda Ha > 3, ya’ni reaksiya tez rejimda, suyuqlik plyonkasi ichida tugaydi va eritmaning hajmi jarayonda qatnashmaydi. Bu holda yutilish tezligi k_L ga deyarli bog‘liq bo‘lmaydi ($N_A \approx C_{Ai}(k_2 C_B D_A)^{1/2}$), apparatni loyihalashda esa fazalar kontakt yuzasi a hal qiluvchi parametr bo‘ladi. Harorat 20 dan 60 °C gacha ko‘tarilganda Ha 4,3 marta oshadi, ammo CO_2 eruvchanligining kamayishi (He 2,3 marta ortadi) tufayli oqim zichligi atigi 1,7 marta ko‘payadi. Bundan tashqari, haroratning oshishi CO_2 ning muvozanat bosimini keskin oshiradi; shuning uchun absorber 40–50 °C da ishlatiladi, ekzotermik reaksiya issiqligi esa oraliq sovutish bilan chiqariladi.

4. Regeneratsiyaning energiya sarfi.

ISSN 3030-3907

Desorber qaynatgichining solishtirma issiqlik sarfi uch tashkil etuvchidan iborat [5, 6]:

$$q_{\text{reg}} = q_{\text{abs}} + q_{\text{sens}} + q_{\text{vap}}, \qquad q_{\text{sens}} = \frac{\rho c_p \Delta T}{c_{\text{MEA}} \Delta\alpha M_{\text{CO}_2}}, \qquad (10)$$

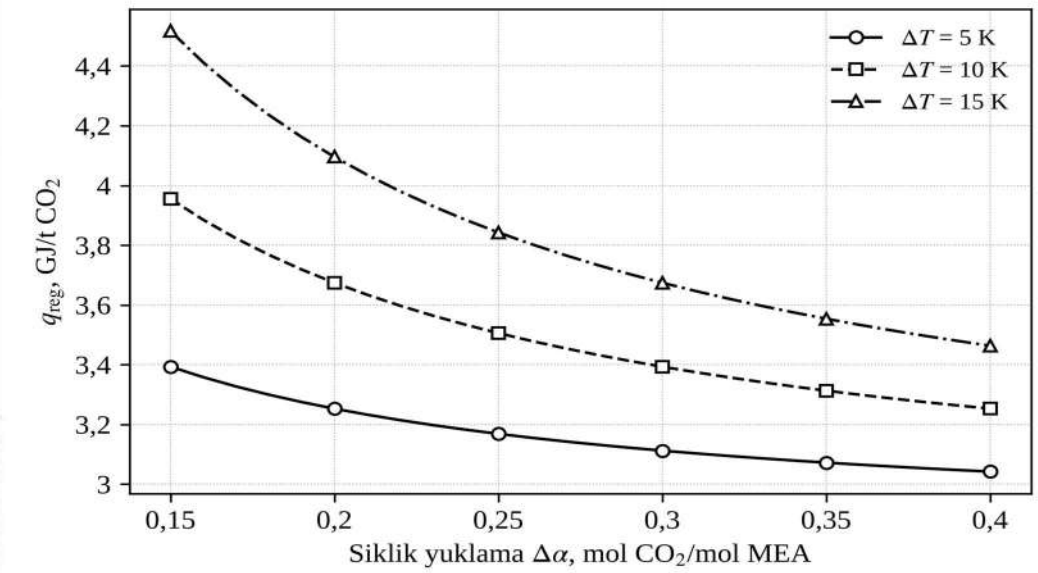
bu yerda $q_{\text{abs}} = \Delta H_{\text{abs}}/M(\text{CO}_2)$ – kimyoviy bog‘lanishni uzish issiqligi ($\Delta H_{\text{abs}} \approx 85$ kJ/mol [12], $q_{\text{abs}} = 1{,}93$ GJ/t); q_{sens} – eritmani desorber haroratigacha qizdirish issiqligi; q_{vap} – stripping bug‘ining issiqligi (≈ 0,90 GJ/t deb qabul qilindi); $\rho = 1010$ kg/m^3, $c_p = 3{,}6$ kJ/(kg·K) – eritma zichligi va issiqlik sig‘imi; ΔT – issiqlik almashinuvchining «issiq» uchidagi harorat farqi; $\Delta\alpha$ – siklik yuklama, mol CO_2/mol MEA. Eritmaning solishtirma sirkulyatsiyasi (m^3/kmol CO_2):

$$v = \frac{1}{c_{\text{MEA}} \Delta\alpha}, \qquad (11)$$

3-jadval

Regeneratsiya issiqlik sarfining tashkil etuvchilari, GJ/t CO_2

ΔT, K	$\Delta\alpha$	v, m^3/kmol	q_{abs}	q_{sens}	q_{vap}	q_{reg}
5	0,20	1,02	1,93	0,42	0,90	3,25
5	0,30	0,68	1,93	0,28	0,90	3,11
10	0,20	1,02	1,93	0,84	0,90	3,67
10	0,25	0,82	1,93	0,67	0,90	3,51
10	0,30	0,68	1,93	0,56	0,90	3,39
15	0,20	1,02	1,93	1,26	0,90	4,10
15	0,30	0,68	1,93	0,84	0,90	3,67



3-rasm. Regeneratsiya issiqlik sarfining siklik yuklama va issiqlik almashinuvchidagi harorat farqiga bog‘liqligi

ISSN 3030-3907

Hisob natijalari (3-jadval, 3-rasm) adabiyotdagi pilot qurilma ma'lumotlari (30 % MEA uchun 3,6–4,5 GJ/t [6]) bilan mos keladi. ΔT ning 15 dan 5 K gacha kamaytirilishi q_{reg} ni $\Delta\alpha$ = 0,20 da 0,84 GJ/t (20 %) ga kamaytiradi; siklik yuklamani 0,20 dan 0,30 gacha oshirish esa eritma sirkulyatsiyasini 1,5 marta qisqartiradi. Shu bilan birga q_{abs} ulushi 47–62 % ni tashkil etadi va uni faqat absorbsiya issiqligi past bo‘lgan aminlarni (MDEA, MDEA/piperazin aralashmalari) qo‘llash orqali kamaytirish mumkin; biroq bunday aminlarning reaksiya tezligi pastroq bo‘lgani uchun apparat hajmi ortadi [5].

XULOSA.

1. SO_2 va CO_2 ni ketma-ket xemosorbsion ajratishning ikki bosqichli texnologik sxemasi ishlab chiqildi va 100 000 m^3/soat gaz uchun moddiy balans tuzildi: SO_2 ni 99,5 % ga ushlash uchun 710 kg/soat NaOH sarflanadi, 1119 kg/soat Na_2SO_3 hosil bo‘ladi; 90 % CO_2 ni ushlashda (21,2 t/soat) 30 % MEA sirkulyatsiyasi 393 m^3/soat ni tashkil etadi.

2. Aminli bosqichni himoyalash uchun SO_2 ning chiqishdagi konsentratsiyasi ≤ 10 ppm bo‘lishi kerak; bunga w_g = 1,5 m/s da 2,66 m (qabul qilingan 3,2 m) balandlikdagi nasadka qatlami bilan erishiladi.

3. CO_2 + MEA reaksiyasi 20–60 °C da tez rejimda boradi (Ha = 35–149, E = 33–130); 40 °C da yutilish oqimi zichligi $1{,}66\cdot10^{-5}$ kmol/(m^2·s) ni tashkil etadi.

4. Regeneratsiya issiqlik sarfi 3,1–4,1 GJ/t CO_2; uni kamaytirishning asosiy yo‘nalishlari – issiqlik almashinuvchidagi harorat farqini 5–10 K gacha kamaytirish, siklik yuklamani oshirish va absorbsiya issiqligi past bo‘lgan aralash aminlarga o‘tish.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. – 3rd ed. – Hoboken: Wiley, 2016.
2. Kohl A.L., Nielsen R.B. Gas Purification. – 5th ed. – Houston: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.
3. Srivastava R.K., Jozewicz W. Flue gas desulfurization: the state of the art // Journal of the Air & Waste Management Association. – 2001. – Vol. 51, № 12. – P. 1676–1688.
4. Rochelle G.T. Amine scrubbing for CO_2 capture // Science. – 2009. – Vol. 325, № 5948. – P. 1652–1654.
5. Oexmann J., Kather A. Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO_2 capture by wet chemical absorption: the misguided focus on low heat of absorption solvents // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2010. – Vol. 4, № 1. – P. 36–43.

ISSN 3030-3907

6. Notz R., Mangalapally H.P., Hasse H. Post combustion CO_2 capture by reactive absorption: pilot plant description and results of systematic studies with MEA // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2012. – Vol. 6. – P. 84–112.
7. Danckwerts P.V. Gas-Liquid Reactions. – New York: McGraw-Hill, 1970. – 276 p.
8. DeCoursey W.J. Absorption with chemical reaction: development of a new relation for the Danckwerts model // Chemical Engineering Science. – 1974. – Vol. 29, № 9. – P. 1867–1872.
9. Hikita H., Asai S., Ishikawa H., Honda M. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method // Chemical Engineering Journal. – 1977. – Vol. 13, № 1. – P. 7–12.
10. Versteeg G.F., van Swaaij W.P.M. Solubility and diffusivity of acid gases (CO_2, N_2O) in aqueous alkanolamine solutions // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1988. – Vol. 33, № 1. – P. 29–34.
11. Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 15. – P. 4399–4981.
12. Kim I., Svendsen H.F. Heat of absorption of carbon dioxide (CO_2) in monoethanolamine (MEA) and 2-(aminoethyl)ethanolamine (AEEA) solutions // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46, № 17. – P. 5803–5809.
13. Treybal R.E. Mass-Transfer Operations. – 3rd ed. – New York: McGraw-Hill, 1980. – 784 p.
14. Рамм В.М. Абсорбция газов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
15. Yusupbekov N.R., Nurmuhamedov H.S., Zokirov S.G. Kimyoviy texnologiya asosiy jarayon va qurilmalari. – Toshkent: Sharq, 2003.

ISSN 3030-3907