References

1. Pugsley T., Milne B., Berruti F. An innovative non-mechanical solids feeder for high solids mass fluxes in circulating fluidized beds. *Powder Technology Journal.* 1996. No. 2. pp. 123–131.
2. Costa I., Ferreira M., Freire J. Analysis of regime transitions and flow instabilities in vertical conveying if coarse particles using different solids feeding systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering.* 2004. No. 3. pp. 48–59.
3. Adamiec J. Drying of waste sludges in a fluidized bed dryer with a mixer. *Drying Technology.* 2002. No. 20. pp. 839–847.
4. Sklabins'kiy V.I., Artyukhov A.Ye., Marenok V.M. Vpliv gidrodinamichnogo rezhimu obrobki na mitsnist' granul poristoï amiachnoï selitri. (PAS) [Influence of the hydrodynamic treatment regime on the strength of granules of porous ammonium nitrate]. Zbirnik naukovikh prats. Kherson : PP Vishemirs'kiy V.S., 2007. pp. 83–85. (Ukr.)
5. Marchevs'kiy V.M., Grobovenko Ya.V. Protses sushinnya napovnyuvacha paperovogo polotna. [The process of drying the filler of a paper cloth]. *Visnik Natsional'nogo tekhnichnogo universitetu Ukraïni «KPI». Ser. Khimichna inzheneriya ekologiya ta resursozberezhennya [Bulletin of the National Technical University of Ukraine «KPI». Chemical Engineering, Ecology and Resource Conservation].* 2013. No. 1.
6. Marchevs'kiy V.M., Grobovenko Ya.V. Protses sushinnya dioksidu titanu [The process of drying titanium dioxide]. *Mizhnarodniy naukoviy zhurnal [International scientific journal].* 2016. No. 5. pp. 22–25. (Ukr.)
7. Malakhov M.M., Dyachenko S.V., Papush E.G., Klimenchuk O.A. Matematichna model' sushinnya dispersnikh produktiv v aktivnomu gidrodinamichnomu shari [Mathematical model of drying of disperse products in an active hydrodynamic layer]. *Visti vishchikh navchal'nikh zakladiv. Kharchova tekhnologiya [Students of higher educational institutions. Food Technology].* 2005. No. 2–3. pp. 97–102. (Ukr.)
8. Ivanov I.G. Sushka melkodispersnykh materialov v kipyashchem sloe [Drying of Fine Materials in a Fluidized Bed]. Moscow : Energiya, 2012. 126 p. (Rus.)
9. Aleksanyan I.Yu., Titova L.M., Nugmanov A.Kh. Modelirovanie protsessa sushki dispersnogo materiala v kipyashchem sloe [Modeling the drying process of a dispersed material in a fluidized bed]. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv. [Technique and technology of food production].* 2014. No. 3. pp. 96–100. (Rus.)
10. Pat. 108688 Ukr., MPK F 26 B 17/10 (2006.01). Aparat dlja sushinnja pastopodibnih materialiv [Apparatus for drying paste-like materials]. Grobovenko Ya.V., Marchevskij V.M.; Claimed 09.02.2016; Publ. 25.07.2016, Bul. 14.

Received September 17, 2018

УДК 662.611.2:662.613:66.074.6

***Колесник В.В.*[1]**, *канд. техн. наук,* ***Орлик В.М.*[2]**, *канд. техн. наук,*
***Жайворонок В.А.*[2]**

[1] *Державний університет інфраструктури та технології, Київ*
вул. Кирилівська, 9, 04071 Київ, Україна, e-mail: kolesnyk@email.ua
[2] *Інститут газу НАН України, Київ*
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: orlykvol@gmail.com

Термодинамічна оцінка використання карбонатних сорбентів у сухих методах десульфуризації димових газів

Проведено порівняльний аналіз енерговитрат у процесі спалювання твердого палива, що містить сірчані сполуки, при одночасній подачі безпосередньо у топковий простір котла карбонатних сорбентів ($CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO) для поглинання утвореного діоксиду сірки, як це має місце у сухих методах десульфуризації димових газів. Розрахунки проведено при подачі сорбентів у стехіометричному співвідношенні та з потрійним надлишком сорбенту. Показано, що енергетичні витрати на розкладання та підігрів $CaCO_3$ та $Ca(OH)_2$ або лише підігрів CaO при застосуванні їх у процесі сухої десульфуризації практично компенсуються за рахунок вторинних реакцій зв'язування діоксиду сірки. Запропоновано простий та придатний для практичних цілей метод визначення температури стаціонарного стану при одночасному перебігу процесів горіння вугілля та хемосорбції діоксиду сірки карбонатними сорбентами, що суттєво для вибору температурного діапазону, в якому активно поглинається сірка без розкладання утвореного $CaSO_4$. *Бібл. 6, рис. 3, табл. 1.*

Ключові слова: десульфуризація димових газів, вапняк, вапно, термодинамічний аналіз.

© Колесник В.В., Орлик В.М., Жайворонок В.А., 2018

Частка вугілля у паливному балансі енергетики України перевищила 97 %. З одного боку, спалювання великої кількості вугілля призводить до збільшення викидів забруднюючих речовин (діоксиду сірки, оксидів азоту, оксиду вуглецю, леткої золи), а з іншого — поточні технологічні нормативи допустимих викидів мають відповідати новим вимогам, прийнятим Україною для модернізованих та нових установок, згідно [1].

Близько 90 % викидів діоксиду сірки в Україні припадає на теплову енергетику. Вміст сполук сірки у кам'яному вугіллі вітчизняних родовищ (донецьке, львівсько-волинське) складає 1,7–3,6 %, він пов'язаний переважно із вмістом мінеральної сірки. Очікувану концентрацію діоксиду сірки можна розрахувати за стандартною методикою [2] при відомому елементарному складі вугілля.

Існує багато способів десульфуризації димових газів, що за технологічними умовами реалізації поділяють на сухі, напівсухі та мокрі [3]. Для модернізації вітчизняних ТЕС на даному етапі, енергоблоки яких експлуатуються за застарілими технологічними схемами та з високими питомими витратами умовного палива, найбільш доцільними є сухі методи десульфуризації.

Введення сорбенту в технологічних схемах за методом сухої дусульфуризації проводять переважно у трьох зонах [4]: безпосередньо в топку, введення сорбенту в зону економайзера чи газохід, що залежить від типу адсорбенту, ефективність якого в значній мірі визначається температурою перебігу процесу поглинання діоксиду сірки.

Найчастіше у методах сухої десульфуризації як сорбент використовують карбонатні породи, зокрема вапняк $CaCO_3$ та його похідні $Ca(OH)_2$, CaO.

Використання $CaCO_3$ та $Ca(OH)_2$ як сорбентів малоефективне через низьку сорбційну ємність, тому для збільшення питомої поверхні та пористості вони мають бути активовані. Процес активації може бути проведений в окремому апараті [5] або безпосередньо у топковому об'ємі, на що буде витрачена доля енергії вугілля, що спалюється. Становить інтерес проведення порівняльного термодинамічного аналізу процесів сумісного спалювання вугілля та поглинання діоксиду сірки для вищевказаних карбонатних сорбентів.

При подачі сорбенту $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ або CaO у топковий об'єм частина тепла реакції згоряння вугілля буде витрачатися, з одного боку, на підігрів відповідного сорбенту, на компенсацію витрат тепла на ендотермічні реакції розкладання сорбентів у випадку використання $CaCO_3$ або $Ca(OH)_2$, а з іншого — в реакційному об'ємі виділяється тепло екзотермічних реакцій поглинання діоксиду сірки відповідним сорбентом, яке частково компенсує витрати на перебіг ендотермічних реакцій. Одним із критеріїв вибору сорбенту є енергетичні витрати при застосуванні відповідного сорбенту, тому становить інтерес порівняти цей показник для вказаних сорбентів ($CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO).

Спалювання твердого палива за стехіометрії без подачі сорбенту

Термодинамічний аналіз процесу спалювання 1 кг вугілля проведено для такого елементарного складу вугілля, %: $C^P = 63$; $H^P = 2$; $O^P = 2$; $S^P = 3$; $W^P = 10$; $A^P = 20$ (склад золи Al_2O_3 — 10 %, SiO_2 — 10 %). Калорійність палива визначали за формулою Менделєєва:

$$Q^P_H = 339{,}13\ C^P + 1029{,}95\ H^P - 108{,}86\ (O^P - S^P) - 25\ W^P \text{ кДж/кг}. \quad (1)$$

Реакції горіння твердого палива:

$$C + O_2 + 3{,}76\ N_2 = CO_2 + 3{,}76\ N_2 - 393540 \text{ кДж/кмоль } (-32795 \text{ кДж/кг}); \quad (2)$$

$$S + O_2 + 3{,}76\ N_2 = SO_2 + 3{,}76\ N_2 - 296858 \text{ кДж/кмоль } (-4638 \text{ кДж/кг}); \quad (3)$$

$$H_2 + 0{,}5\ O_2 + 0{,}5 \cdot 3{,}76\ N_2 = H_2O + 1{,}88\ N_2 - 241815 \text{ кДж/кмоль } (-120908 \text{ кДж/кг}). \quad (4)$$

Розрахунок витрати кількості окисника O_2, N_2 при коефіцієнті надлишку повітря $\alpha = 1$ наведено у таблиці.

Тепло від спалювання 1 кг вугілля наведеного вище складу, згідно теплових ефектів реакцій згоряння горючих компонентів, складатиме 23357 кДж/кг. Теплота згоряння цього ж вугілля, розрахованого за емпіричною форму-

Витрата окисника O_2, N_2

Складова	O_2, кг	N_2, кг
C	1,68	5,5272
S	0,03	0,0987
H	0,32	1,0528
Σ	2,03	6,6787

лою Менделеєва (1), дорівнює 23785 кДж/кг, відхилення складає менше 2 %.

Використання сорбентів $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO

При подачі у топковий об'єм сорбенту вапняк $CaCO_3$ спочатку розкладається у відповідності до ендотермічної реакції:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 + 177970 \text{ кДж/кмоль}, \quad (5)$$

після чого оксид кальцію реагує з діоксидом сірки згідно екзотермічної реакції:

$$CaO + SO_2 + 0{,}5O_2 + 0{,}5{\cdot}3{,}76\ N_2 = CaSO_4 + \\ + 0{,}5 \cdot 3{,}76\ N_2 - 502553 \text{ кДж/кмоль}. \quad (6)$$

Підсумовуючи реакції (5) та (6), маємо:

$$CaCO_3 + SO_2 + 0{,}5\ O_2 + 0{,}5 \cdot 3{,}76\ N_2 = \\ = CaSO_4 + CO_2 + 0{,}5 \cdot 3{,}76\ N_2 - \\ - 324563 \text{ кДж/кмоль}. \quad (7)$$

Витрати енергії на розкладання $CaCO_3$ з надлишком компенсуються за рахунок тепла реакції (6). З урахуванням витрат тепла, необхідного для підігріву сорбенту $CaCO_3$ та додаткового повітря до температури в реакційному об'ємі, тепловий ефект спалювання 1 кг вугілля даного складу з одночасним розкладанням $CaCO_3$ у необхідній кількості для повного поглинання SO_2 (у стехіометричному співвідношенні $CaCO_3 : SO_2$) буде перевищувати тепловий ефект реакції спалювання вугілля без подачі сорбенту на 236 кДж. На практиці через наявність інертних домішок та неповного використання сорбційної поверхні сорбенту подають втричі більше, тому додаткове тепло від екзотермічної реакції поглинання сірки практично буде вичерпано на підігрів вапняку (перевищення складатиме 105 кДж).

Практично такий самий результат отримуємо у випадку використання сорбенту $Ca(OH)_2$. Витрати тепла при перебігу ендотермічної реакції розкладання гідрооксиду кальцію:

$$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O + \\ + 108995 \text{ кДж/кмоль}, \quad (8)$$

з надлишком компенсуються виділенням тепла при перебігу екзотермічної реакції поглинання діоксиду сірки згідно реакції (6).

Підсумкова реакція

$$Ca(OH)_2 + SO_2 + 0{,}5\ O_2 + 0{,}5{\cdot}3{,}76\ N_2 = \\ = CaSO_4 + H_2O + 0{,}5{\cdot}3{,}76\ N_2 - \\ - 393558 \text{ кДж/кмоль}. \quad (9)$$

При подачі в реакційний об'єм $Ca(OH)_2$ додатково витрачається тепло на підігрів сорбенту та додаткове повітря згідно реакції (9). У випадку стехіометричного співвідношення $Ca(OH)_2 : SO_2$ сумарний баланс тепла сумісного спалювання 1 кг даного вугілля перевищує сумарне тепло при спалюванні 1 кг того ж вугілля без подачі сорбенту в реакційний об'єм на 335 кДж, а при потрійній подачі сорбенту перевищення складе всього 189 кДж.

При використанні CaO витрати тепла на розкладання сорбенту відсутні. Хемосорбція діоксиду сірки перебігає у відповідності до реакції (6). У випадку стехіометричного співвідношення $CaO : SO_2$ загальне тепло при сумісному спалюванні 1 кг даного вугілля перевищуватиме сумарне тепло спалювання 1 кг того ж вугілля без сорбенту на 436 кДж, а при потрійній подачі сорбенту перевищення складе всього 370 кДж.

Результати та обговорення

У розрахунках не враховувалися втрати тепла у навколишнє середовище через стінку, але якісну картину це не змінює: зменшиться тільки температура, яка відповідає стаціонарному режиму, що легко враховується у кожному конкретному випадку.

Температуру в стаціонарному режимі з достатньою для практики точністю можна визначити з припущення досягнення рівноважного стану у процесах горіння та хемосорбції діоксиду сірки. Температура, при якій різниця між тепловим ефектом всіх фізико-хімічних перетворень у реакційному об'ємі (різниця між повною ентальпією вихідного та вихідного потоку) та сумарною втратою тепла через охолоджувальні екрани та стінки камери реакції дорівнює нулеві, є температурою стаціонарного режиму реального процесу десульфуризації димових газів.

Залежність цієї різниці від температури з урахуванням додаткового відводу 50 % тепла з топкової зони екранами та через втрати через стінку для випадку використання $CaCO_3$ у стехіометричному співвідношенні до SO_2 представлена на рис.1. Точка перетину з віссю абсцис відповідає температурі стаціонарного режиму та дорівнює 1292 К (1019 °С).

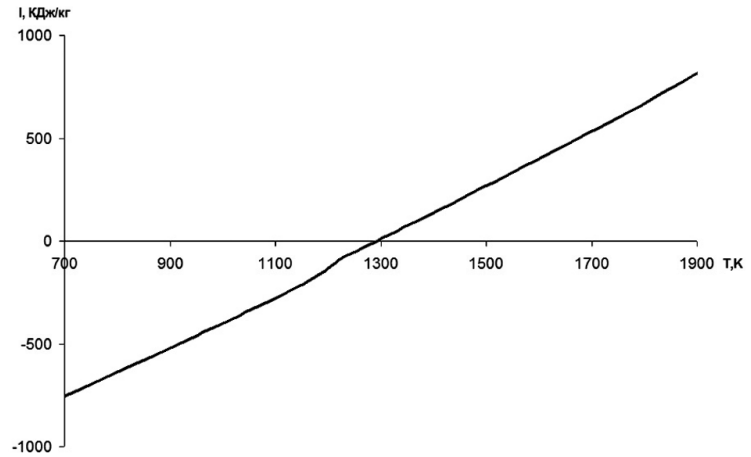

Рис.1. Залежність різниці між тепловим ефектом фізико-хімічних перетворень та витратами тепла від температури у реакційній зоні (точка перетину з віссю абсцис відповідає температурі стаціонарного режиму).

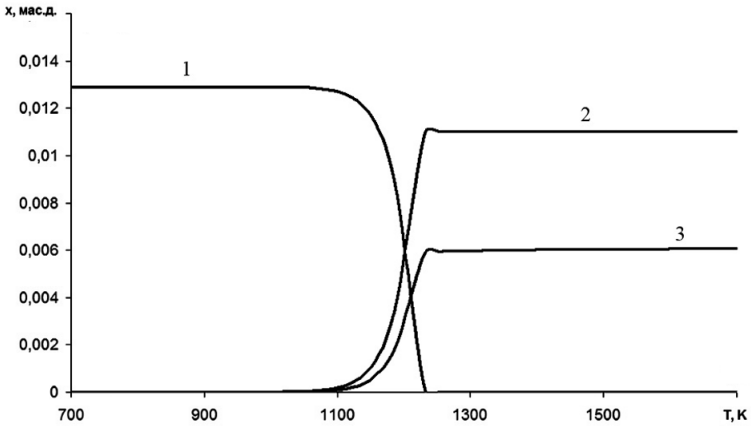

Рис.2. Рівноважні концентрації діоксиду сірки, сульфату кальцію та силікату кальцію у залежності від температури при використанні сорбенту $CaCO_3$ у стехіометричному співвідношенні $CaCO_3 : SO_2$: 1 — $CaSO_4$; 2 — $CaSiO_3$; 3 — SO_2.

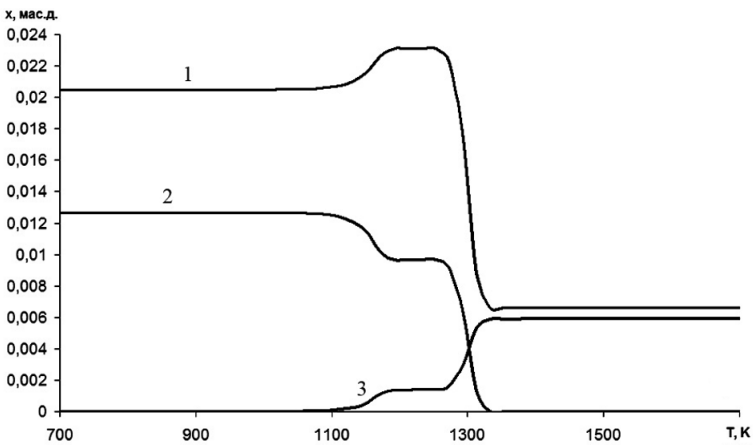

Рис.3. Рівноважні концентрації діоксиду сірки, сульфату кальцію та силікату кальцію у залежності від температури при використанні сорбенту $CaCO_3$ у співвідношенні 3 $CaCO_3 : SO_2$: 1 — $CaSiO_3$; 2 — $CaSO_4$; 3 — SO_2.

З використанням програмного комплексу Терра [6] розраховано рівноважні значення концентрацій SO_2 та $CaSO_4$ у процесі хемосорбції діоксиду сірки при подачі у топкову зону вапняку у стехіометричному співвідношенні $CaCO_3 : SO_2$, які представлені на рис.2. Видно, що при температурі 1290 К $CaSO_4$ повністю розкладається з одночасним утворенням силікату кальцію $CaSiO_3$, тому в зоні введення сорбенту температура має бути не вище 1100 К (827 °С).

Аналогічні результати отримані при використанні $Ca(OH)_2$ та CaO як сорбенту. Температура у стаціонарному режимі при вищевказаних умовах для сорбенту $Ca(OH)_2$ становить 1296 К (1023 °С), для CaO — 1303 К (1030 °С). Очевидно, що в зоні введення сорбенту температура має бути знижена та не перевищувати 1100 К.

Якщо у топковий об'єм буде подана потрійна кількість сорбенту $CaCO_3$, то при збереженні всіх інших параметрів процесу температура у стаціонарному режимі зменшиться та становитиме 1269 К (996 °С). Рівноважні значення концентрацій SO_2 та $CaSO_4$ у процесі хемосорбції діоксиду сірки при подачі в топкову зону вапняку у співвідношенні $3CaCO_3 : SO_2$ представлені на рис.3.

Висновки

Для вирішення проблеми вибору відповідного сорбенту необхідно визначити, перш за все, ступінь поглинання сірки, енергетичні витрати на його розкладання, підігрів та ринкову вартість. Не менш важливим є визначення температурного діапазону, в якому активно перебігають хемосорбційні реакції поглинання діоксиду сірки при відсутності розкладання $CaSO_4$.

Показано, що енергетичні витрати на розкладання $CaCO_3$ та $Ca(OH)_2$ або лише підігрів CaO при застосуванні їх у процесі сухої десульфуризації практично компенсуються за рахунок вторинних реакцій поглинання діоксиду сірки. Для практичних цілей вибір сорбенту

достатньо коректний при допущенні досягнення рівноважного стану перебігу газофазних реакцій та реакції газ — тверда фаза.

Список літератури

1. Вольчин І.А., Дунаєвська Н.І., Гапонич Л.С., Чернявський М.В., Топал О.І., Засядько Я.І. Перспективи впровадження чистих вугільних технологій в енергетику України. Київ : ГНОЗІС, 2013. 308 с.
2. ГКД 34.02.305-2002. Викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря від енергетичних установок. Методика визначення. Київ : ОЕП «ГРІФРЕ», 2002. 42 с.
3. 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. — http://www.ipts.jrc.europa.eu
4. Вольчин И.А., Георгиев А.В., Ясинецкий А.А. Термодинамическая оценка методов сухой десульфуризации дымовых газов. *Енергетика: економіка, технології, екологія*. 2010. № 2. С. 85–92.
5. Костогриз К.П., Жайворонок В.А., Хвастухін Ю.І., Роман С.М. Отримання вапна з високою реакційною здатністю в апараті з псевдозрідженим шаром інертного матеріалу. *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* 2018. № 1. С. 31–37.
6. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных, неорганических системах. М. : Металлургия, 1994. 353 с.

Надійшла до редакції 01.10.18

***Колесник В.В.*[1]**, *канд. техн. наук,* ***Орлик В.Н.*[2]**, *канд. техн. наук,* ***Жайворонок В.А.*[2]**

[1] Государственный университет инфраструктуры и технологии, Киев
ул. Кирилловская, 9, 04071 Киев, Украина, e-mail: kolesnyk@email.ua
[2] Институт газа НАН Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: orlykvol@gmail.com

Термодинамическая оценка использования карбонатных сорбентов в сухих методах десульфуризации дымовых газов

Проведен сравнительный анализ энергозатрат в процессе сжигания твердого топлива, содержащего серные соединения, при одновременной подаче непосредственно в топочное пространство котла карбонатных сорбентов ($CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO) для поглощения образованного диоксида серы, как это имеет место при сухих методах десульфуризации дымовых газов. Расчеты проведены при подаче сорбентов в стехиометрическом соотношении и с тройным избытком сорбента. Показано, что энергетические затраты на разложение и подогрев $CaCO_3$ и $Ca(OH)_2$ или только подогрев CaO при применении их в процессе сухой десульфуризации практически компенсируются за счет вторичных реакций связывания диоксида серы. Предложен простой и пригодный для практических целей метод определения температуры стационарного состояния при одновременном протекания процессов горения угля и хемосорбции диоксида серы карбонатными сорбентами, что су- щественно для выбора температурного диапазона, в котором активно поглощается сера без разложения образованного $CaSO_4$. *Библ. 6, рис. 3, табл. 1.*

Ключевые слова: десульфуризация дымовых газов, известняк, известь, термодинамический анализ.

***Kolesnyk V.V.*[1], *Candidate of Technical Sciences*,
Orlyk V.M.[2], *Candidate of Technical Sciences*, *Zhaivoronok V.A.*[2]
[1] ***State University of Infrastructure and Technology, Kiev***
9, Kyrylivska Str., 04071 Kiev, Ukraine, e-mail: kolesnyk@email.ua
[2] ***The Gas Institute of National Academy of Sciences Ukraine, Kiev***
39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: orlykvol@gmail.com

Thermodynamic Evaluation of the Using of Carbonate Sorbents in Dry Methods of Flue Gas Desulphurization

In the article the comparative analysis of energy consumption in the process of combustion of solid fuel containing sulfur compounds, while simultaneously feeding directly into the fire space of the boiler of carbonate sorbents ($CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, CaO) for the absorption of formed sulfur dioxide, as is the case in dry methods of flue gas desulphurization, was presented. The calculations were made when supplying sorbents in a stoichiometric ratio and with a triple excess sorbent. It was shown that the energy costs for decomposition and heating of $CaCO_3$ and $Ca(OH)_2$ or only the heating of CaO when applied in the dry method desulphurization are practically compensated by the secondary reactions of the sequestration of sulfur dioxide. A simple and practical method for determining the temperature of a stationary state with simultaneous flow of coal combustion processes and sulfur dioxide chemisorption by carbonate sorbents was proposed, which is essential for choosing a temperature range in which sulfur is actively absorbed without decomposition of $CaSO_4$ formed. *Bibl. 6, Fig. 3, Tab. 1.*

Key words: flue gas desulphurization (FGD), limestone, lime, thermodynamic analysis.

References

1. Volchyn I.A., Dunayevska N.I., Gaponych L.S., Chernyavskyi M.V., Topal O.I., Zasyadko Ya.I. Perspektyvy vprovadzhennya chystyx vugilnyx texnologii v energetyku Ukrayiny [Prospects for the implementation of clean coal technologies in the energy sector of Ukraine]. Kiev : GNOZIS, 2013. 308 p. (Ukr.)
2. GKD 34.02.305–2002. Vykydy zabrudnyuyuchyx rechovyn v atmosferne povitrya vid energetychnyx ustanovok. Metodyka vyznachennya [Emissions of pollutants into atmospheric air from power plants. Method of determination]. Kiev : OEP «GRIFRE», 2002. 42 p. (Ukr.)
3. Integrated pollution prevention and control. Reference Document Best Available Techniques for Large Combustion Plants. European Commission. Institute for Prospective Technological Studies (Seville). July 2006. 607 p. –http://www.ipts.jrc.europa.eu
4. Volchyn Y.A., Heorhyev A.V., Yasynetskyi A.A. Termodynamycheskaia otsenka metodov sukhoi desulfuryzatsyy dymovykh gazov [Thermodynamic estimation of methods for dry desulphurization of flue gases]. *Enerhetyka: ekonomika, tekhnolohii, ekolohiia* [*Power engineering: economics, technology, ecology].* 2010. No. 2. pp. 85–92. (Rus.)
5. Kostogryz K.P., Zhaivoronok V.A., Khvastuhin Yu.I., Roman S.M. Otrymannya vapna z vysokoyu reakciinoyu zdatnistyu v aparati z psevdozridzhenym sharom inertnogo materialu [Obtaining lime with high reactivity in a device with a fluidized bed of inert material]. *Energotexnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving].* 2018. No. 1. pp. 31–37. (Ukr.)
6. Vatolin N. A., Moiseev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnyh, neorganicheskih sistemah [Thermodynamic modeling in high-temperature, inorganic systems]. Moscow : Metallurgiya, 1994. 353 p. (Rus.)

Received October 1, 2018