

Славко Н. Ђурић*, Дамир Д. Ђаковић

Факултет техничких наука, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад, Србија

Унапређење енергетске и еколошке ефикасности термоелектрана снижавањем температуре тачке росе димних гасова

Оригинални научни рад
UDC: 662.96

У раду је приказана могућност снижавања температуре тачке росе димних гасова ињектирањем гасовитог NH_3 у димни канал термоелектране. У димном каналу термоелектране претпоставља се одвијање хемијске реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$. Прорачун термодинамичких функција ΔH , ΔS , ΔG , K_p и прорачун састава равнотежне мешавине реакције синтезе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ приказан у овом раду показује да се ињектирањем NH_3 у димни канал у износу од 100 ppm и при запреминском уделу водене паре у димним гасовима од 5% до 50% степен реактовања SO_3 расте и креће се у интервалу 90% до 100%, ресективно. При стехиометријском односу реактаната размашране реакције степен реактовања SO_3 креће се у интервалу од око 98 до 100%. Смањење концентрације SO_3 у димним гасовима настало ињектирањем NH_3 има за последицу снижавања температуре тачке росе димних гасова, спречавање појаве ниско-температурне корозије, а самим тим енергетске и еколошке ефикасности рада термоелектране што и јесте циљ истраживања у овом раду. Производ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ добијен ињектирањем амонијака у димне гасове уз одређени претман може корисно послужити као азотно ђубриво у пољопривреди.

Кључне речи: димни гасови, термодинамичке функције, константа равнотеже, тачка росе

Увод

Познавање вредности термодинамичких функција ΔH , ΔS , ΔG , и K_p хемијских реакција значајно је у многим процесима, посебно при процесима сагоревања угља. Битне загађујуће гасовите компоненте у димним гасовима настале при процесима сагоревања угља су: SO_2 , SO_3 и NO_x . Ове компоненте са воденом паром из димних

* Одговорни аутор; електронска адреса: djuricns@uns.ac.rs

гасова стварају мешавине ГАС-Н₂О. При одређеним термодинамичким условима (притисак, температура) ове мешавине изазивају корозију материјала постројења за сагоревање угља (парни котлови, конвективни део котла, димни канал), доспели SO₃ у атмосферу реагује са воденом паром стварајући сумпорасту киселину која штетно утиче на животну средину [1-4].

Познавање температуре тачке росе димних гасова представља полазну основу у фази пројектовања парних котлова и постројења за одсумпоравање димних гасова (ОДГ). При процесима сагоревања угља температура тачке росе је релативно висока иако је концентрација SO₃ у димним гасовима прилично ниска, па се због тога мора одржавати високо и температура димних гасова. Ово умањује степен корисности парног котла и повећава губитке топлоте. Гасовити NH₃ брзо реагује са парама сумпорне киселине SO₃ и H₂O, смањује концентрацију SO₃ стварајући амонијум сулфат (NH₄)₂SO₄(s), који је квалитетно вештачко ђубриво. Многи истраживачи анализирају утицај ињектирања NH₃ у димне гасове на редукцију SO₃ и NO_x [5-8]. Добијени резултати указују да се редукција SO₃ и NO_x у димним гасовима креће у интервалу 80-95%.

У доступној и цитираној литератури нема довољно података о вредностима термодинамичких функција ΔH , ΔS , ΔG и K_p , као и података о саставу равнотежне мешавине реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$. У том смислу у раду ће бити приказан теоријски прорачун термодинамичких функција и прорачун састава равнотежне мешавине реакције синтезе (NH₄)₂SO₄(s). Резултати добијени овим прорачуном су неопходни при одређивању температуре кондензације димних гасова.

Прорачун термодинамичких функција реакције синтезе (NH₄)₂SO₄(s)

Енталпија хемијске реакције дефинише се на следећи начин [9]:

$$H = \sum (b_i h_i)_{\text{продукти}} - \sum (b_i h_i)_{\text{улазне компоненте}}, [\text{kJ}] \quad (1)$$

где су:

b_i – број киломолова i -те компоненте за продукте и број киломолова i -те компоненте за улазне компоненте, h_i – енталпија везе i -те компоненте, [kJkmol⁻¹],

Зависност енталпије реакције од температуре дата је изразом:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{mp}(T) dT, [\text{kJ}] \quad (2)$$

где је:

$$\Delta C_{mp} = \sum (b_i C_{mpi})_{\text{продукти}} - \sum (b_i C_{mpi})_{\text{улазне компоненте}}, [\text{kJK}^{-1}] \quad (3)$$

и представља збир специфичних моларних топлотних капацитета компонената. Зависност моларног топлотног капацитета од температуре може се приказати у облику полинома:

$$C_{mp}(T) = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^{-5} T^2, [\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-1}] \quad (4)$$

где су:

a , b и c – коефицијенти полинома који зависе од врсте компоненте и одређују се експериментално, а T – апсолутна температура, [K].

Ентропија реакције дефинише се изразом:

$$\Delta S = \sum (b_i s_i)_{\text{продукти}} - \sum (b_i s_i)_{\text{улазне компоненте}}, [\text{kJK}^{-1}] \quad (5)$$

где су:

s_i – специфичне ентропије веза i -те компоненте, [$\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-1}$].

Зависност ентропије реакције од температуре дата је изразом:

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{mp}(T)}{T} dT, [\text{kJK}^{-1}] \quad (6)$$

Слободна енталпија реакције дефинише се изразом:

$$\Delta G = \sum (b_i \Delta g_i)_{\text{продукти}} - \sum (b_i \Delta g_i)_{\text{улазне компоненте}}, [\text{kJ}] \quad (7)$$

где су:

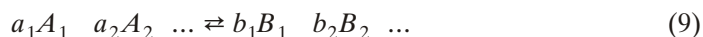
g_i – специфичне слободне енталпије i -те компоненте, [$\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-1}$].

Зависност слободне енталпије реакције од енталпије реакције, температуре и ентропије реакције дата је изразом:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, [\text{kJ}] \quad (8)$$

Ако је G реакција се одвија с десна на лево, тј. у смеру стварања улазних компоненти. Ако је, пак, G реакција се одвија с лева на десно, тј. у смеру стварања производа реакције.

За хемијску реакцију:



константа хемијске равнотеже изражена преко запреминских молских концентрација износи:

$$K_c = \frac{C_{B_1}^{b_1} C_{B_2}^{b_2} \dots}{C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2} \dots} \quad (10)$$

а преко парцијалних притисака:

$$K_p = \frac{P_{B_1}^{b_1} P_{B_2}^{b_2} \dots}{P_{A_1}^{a_1} P_{A_2}^{a_2} \dots} \quad (11)$$

При апсолутној температури T у систему и при промени броја молова:

$$\Delta n = (b_1 + b_2 + \dots) - (a_1 + a_2 + \dots) \quad (12)$$

Однос K_c и K_p одређен је изразом:

$$K_c = K_p (R_u T)^{\Delta n} \quad (13)$$

где је:

R_u – универзална гасна константа, [kJkmol⁻¹K⁻¹]

Вредност константе хемијске равнотеже K_p , сведена на притисак $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa одређена је изразом:

$$K_p = e^{-\Delta G/R_u T} = K_p p_0^{\Delta n} \quad (14)$$

Резултати прорачуна термодинамичких функција реакције синтезе (NH₄)₂SO₄(s)

Бројчане вредности енталпије везе, слободне енталпије и ентропије појединих компоненти при одвијању реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ при $1,013 \cdot 10^5$ Pa и 298,16 K приказане су у табл. 1.

Таблица 1. Енталпија везе, слободна енталпија и ентропија при $1,013 \cdot 10^5$ Pa и 298,16 K [10]

| Супстанција | Формула | Стање | h [kJkmol ⁻¹] | g [kJkmol ⁻¹] | s, h [kJkmol ⁻¹ - ¹] |
|-----------------|---|--------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| Амонијак | NH ₃ | Гас | -46110 | -16480 | 192,34 |
| Сумпор-триоксид | SO ₃ | Гас | -395720 | -371080 | 256,65 |
| Вода | H ₂ O | Гас | -241820 | -228590 | 188,715 |
| Амонијев сулфат | (NH ₄) ₂ SO ₄ | Чврсто | -1179300 | -900350 | 220,30 |

У табл. 2 дате су бројчане вредности коефицијената a , b и c полинома (4).

Заменом одговарајућих бројчаних вредности из табл. 1 и табл. 2 у изразе (1) до (14) добијају се бројчане вредности термодинамичких функција реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$.

У температурском интервалу 298,16 K до 1000 K термодинамичке функције

H и S су негативне, па је знак ΔS одређен релативним односом енталпијског и ентропијског члана – једн. (8). То значи да је за термодинамичку равнотежу реакције синтезе (NH₄)₂SO₄(s) пресудан фактор температура димних гасова. У температур-

Таблица 2. Бројчане вредности коефицијената a , b и c [11]

| Супстанција | Формула | Стање | a | b | c | Температурски опсег [K] |
|-----------------|---|--------|--------|--------|---------|-------------------------|
| Амонијак | NH ₃ | Гас | 29,762 | 25,116 | -1,549 | 298-1800 |
| Сумпор-триоксид | SO ₃ | Гас | 57,183 | 27,365 | -12,920 | 298-2000 |
| Вода | H ₂ O | Гас | 30,019 | 10,718 | 0,335 | 298-2500 |
| Амонијев сулфат | (NH ₄) ₂ SO ₄ | Чврсто | 103,6 | 281,2 | – | 298-3000 |

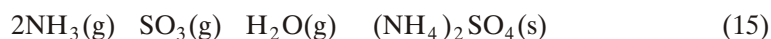
ском интервалу 298,16 до 750 К константа хемијске равнотеже разматране реакције је врло велика $K_p \gg 1$, што значи да је реакција померена у правцу стварања производа $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$. При температури димних гасова изнад 750 К константа хемијске равнотеже $K_p \ll 1$, па се реакција помера у правцу стварања реактаната реакције (табл. 3).

Таблица 3. Вредност термохемијских величина реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ у зависности од температуре димних гасова

| T [K] | H [kJ] | S [kJK ⁻¹] | G [kJ] | K_p | K_p [Pa ⁻⁴] | $\log K_p$ |
|------------|-------------|-----------------------------|-------------|----------------------|------------------------------|------------|
| 298,16 | -449540,00 | 609,745 | 267720,00 | $8,01 \cdot 10^{46}$ | $7,61 \cdot 10^{26}$ | 46,90 |
| 300 | -449480,97 | 609,55 | 266615,97 | $2,65 \cdot 10^{46}$ | $2,52 \cdot 10^{26}$ | 46,42 |
| 350 | -447756,84 | 604,24 | 236272,84 | $1,83 \cdot 10^{35}$ | $1,74 \cdot 10^{15}$ | 35,26 |
| 400 | -445737,23 | 598,86 | 206193,23 | $8,45 \cdot 10^{26}$ | $8,02 \cdot 10^6$ | 26,93 |
| 450 | -443359,90 | 593,27 | 76388,40 | $2,99 \cdot 10^{20}$ | 2,84 | 20,48 |
| 500 | -440587,50 | 587,43 | 146872,50 | $2,21 \cdot 10^{15}$ | $2,10 \cdot 10^5$ | 15,34 |
| 550 | -437396,29 | 581,36 | 117648,29 | $1,49 \cdot 10^{11}$ | $1,41 \cdot 10^9$ | 11,17 |
| 600 | -433770,41 | 575,05 | 88740,41 | $5,32 \cdot 10^7$ | $5,05 \cdot 10^{13}$ | 7,72 |
| 650 | -429698,91 | 568,54 | 60147,91 | $6,82 \cdot 10^4$ | $6,48 \cdot 10$ | 4,83 |
| 700 | -42517,93 | 561,84 | 31885,93 | $2,40 \cdot 10^2$ | $2,28 \cdot 10^{18}$ | 2,38 |
| 750 | -420189,75 | 554,96 | 3969,75 | 1,89 | $1,79 \cdot 10^{20}$ | 0,28 |
| 800 | -414742,06 | 547,93 | 23601,94 | $2,88 \cdot 10^2$ | $2,73 \cdot 10^{22}$ | 1,54 |
| 850 | -408827,54 | 540,76 | 50818,46 | $7,53 \cdot 10^4$ | $7,15 \cdot 10^{24}$ | 3,12 |
| 900 | -402443,66 | 533,47 | 77679,34 | $3,10 \cdot 10^{-5}$ | $9,94 \cdot 10^{25}$ | 4,51 |
| 950 | -395588,38 | 526,06 | 104168,62 | $1,87 \cdot 10^{-6}$ | $1,78 \cdot 10^{26}$ | 5,73 |
| 1000 | -388260,08 | 518,54 | 130279,92 | $1,56 \cdot 10^{-7}$ | $1,48 \cdot 10^{27}$ | 6,81 |

Прорачун састава равнотежне мешавине реакције синтезе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$

Једначине биланса реактаната у реакцији:



могу се написати на следећи начин:

– амонијак $n_{\text{NH}_3} = a - 2z$, [kmol], (16)

– сумпор-триоксид $n_{\text{SO}_3} = b - z$, [kmol], (17)

– водена пара $n_{\text{H}_2\text{O}} = c - z$, [kmol], (18)

– инертан гас $n_i = d$, [kmol], и (19)

– амонијум сулфат $n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})} = z$, [kmol]. (20)

где су:

a – број киломолова амонијака који ступа у реакцију (15),

b – број киломолова сумпор-триоксида који ступа у реакцију (15),

c – број киломолова водене паре која ступа у реакцију (15),

d – број киломолова инертног гаса који ступа у реакцију (15), и

z – број киломолова амонијум сулфата у мешавини после успостављања хемијске равнотеже.

Укупан број киломолова у мешавини у било ком времену конверзије је једнак:

– *хомогена мешавина* (само гасовитих фаза)

$$\begin{matrix} n_{\Sigma}(g) & n_{\text{NH}_3} & n_{\text{SO}_3} & n_{\text{H}_2\text{O}} & n_i, & [\text{kmol}], \\ n_{\Sigma}(g) & (a - 2z) & (b - z) & (c - z) & d & a & b & c & d & 4z, & [\text{kmol}], \end{matrix} \quad (21)$$

– *хејтерогена мешавина* (чврста и гасовита фаза)

$$\begin{matrix} n_{\Sigma} & n_{\text{NH}_3} & n_{\text{SO}_3} & n_{\text{H}_2\text{O}} & n_i & n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)}, & [\text{kmol}], \\ n_{\Sigma} & (a - 2z) & (b - z) & (c - z) & d & z & a & b & c & d & 3z, & [\text{kmol}], \end{matrix} \quad (22)$$

Молски удео учесника у мешавини после успостављања хемијске равнотеже износи:

– *хомогена мешавина* (само гасовита фаза)

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\Sigma}(g)} = \frac{a - 2z}{a - b - c - d + 4z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (23)$$

$$y_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\Sigma}(g)} = \frac{b - z}{a - b - c - d + 4z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (24)$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\Sigma}(g)} = \frac{c - z}{a - b - c - d + 4z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (25)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\Sigma}(g)} = \frac{d}{a - b - c - d + 4z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (26)$$

– *хејтерогена мешавина* (чврста и гасовита фаза)

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n} = \frac{a - 2z}{a - b - c - d + 3z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (27)$$

$$x_{\text{SO}_3} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n} = \frac{b - z}{a - b - c - d + 3z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (28)$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n} = \frac{c - z}{a - b - c - d + 3z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (29)$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} \frac{d}{a b c d 3z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (30)$$

$$x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)} = \frac{n_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)}}{n} \frac{z}{a b c d 3z}, [\text{kmolkmol}^{-1}] \quad (31)$$

Парцијални притисци компонената у хомогеној мешавини (гасовита фаза) после успостављања хемијске равнотеже су:

$$p_{\text{NH}_3} = y_{\text{NH}_3} p = \frac{a}{a} \frac{2z}{b c d 4z} p, [\text{Pa}] \quad (32)$$

$$p_{\text{SO}_3} = y_{\text{SO}_3} p = \frac{b}{a} \frac{z}{b c d 4z} p, [\text{Pa}] \quad (33)$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} p = \frac{c}{a} \frac{z}{b c d 4z} p, [\text{Pa}] \quad (34)$$

$$p_i = y_i p = \frac{d}{a b c d 4z} p, [\text{Pa}] \quad (35)$$

где су:

p_{NH_3} , p_{SO_3} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и p_i – парцијални притисци амонијака, сумпор-триоксида, водене паре и инертног гаса у равнотежној мешавини после успостављања хемијске равнотеже, [Pa], а p – укупни притисак у реакторском простору после успостављања хемијске равнотеже, [Pa].

Константа хемијске равнотеже реакције (15) одређује се помоћу израза:

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{NH}_3}^2 p_{\text{SO}_3} p_{\text{H}_2\text{O}}}, [\text{Pa}^{-4}] \quad (36)$$

Када се једн. (32) до (34) смене у једначини (36) добија се:

$$K_p = \frac{1}{p^4} \frac{(a b c d 4z)^4}{(a 2z)^2 (b z)(c z)}, [\text{Pa}^{-4}] \quad (37)$$

Решавање једн. (37) по непознатој величини z при датом a, b, c, d и K_p (температура) добија се једначина:

$$Az^4 - Bz^3 - Cz^2 - Dz - E = 0 \quad (38)$$

где су:

$$A = 4(p^4 K_p - 64)$$

$$B = 4[64(a b c d) - (a b c)p^4 K_p]$$

$$C = [a^2 - 4a(b c) - 4bc]p^4 K_p - 96(a b c d)^2$$

$$D = 16(a b c d)^3 [4abc - a^2(b c)]p^4 K_p$$

$$E = a^2 b c p^4 K_p - (a b c d)^4$$

За $d = 0$ једн. (23) до (38) представљају изразе за одређивање састава равнотежне мешавине разматране реакције без додатка инертног гаса. Заменом решења једн. (38) у изразе (27) до (31) добијају се бројчане вредности молских удела компонената у равнотежној мешавини.

Степен реаговања реактаната NH_3 и SO_3 одређен је изразима:

$$\eta_{\text{NH}_3} = \frac{a(a-2z)}{a} \frac{2z}{a}, [\text{kmolmko}l^{-1}] \quad (39)$$

$$\eta_{\text{SO}_3} = \frac{b(b-z)}{b} \frac{z}{b}, [\text{kmolmko}l^{-1}] \quad (40)$$

Резултати прорачун састава равнотежне мешавине реакције синтезе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$

Резултати прорачуна састава хетерогене равнотежне мешавине при усвојеним вредностима $\varphi_{\text{NH}_3} = 100$ ppm (0,01%); $\varphi_{\text{SO}_3} = 10$ ppm (0,001%); $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 20\%$; $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa, $T = 500$ приказани су у табл. 4.

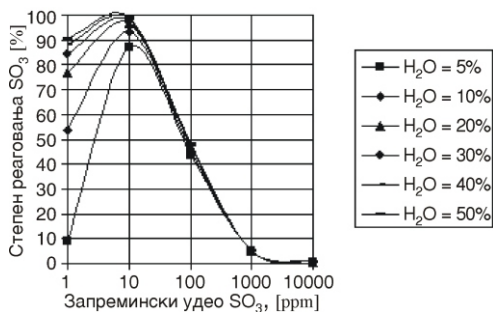
Таблица 4. Равнотежни састав хетерогене мешавине реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$

| φ_{SO_3} [ppm] | x_{NH_3} [kmolkmol ⁻¹] | x_{SO_3} [kmolkmol ⁻¹] | $x_{\text{H}_2\text{O}}$ [kmolkmol ⁻¹] | x_i [kmolkmol ⁻¹] | $x_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$ [kmolkmol ⁻¹] | η_{NH_3} [%] | η_{SO_3} [%] |
|----------------------------------|--|--|---|------------------------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | 0,000098 | 0,000000 | 0,200000 | 0,799901 | 0,000001 | 1,53 | 76,68 |
| 10 | 0,000081 | 0,000000 | 0,199996 | 0,799913 | 0,000010 | 19,30 | 96,53 |
| 100 | 0,000007 | 0,000053 | 0,199981 | 0,799912 | 0,000057 | 93,48 | 46,74 |
| 1000 | 0,000002 | 0,000951 | 0,199980 | 0,799018 | 0,000049 | 98,46 | 4,92 |
| 10000 | 0,000000 | 0,009952 | 0,199980 | 0,790012 | 0,000050 | 99,55 | 0,50 |

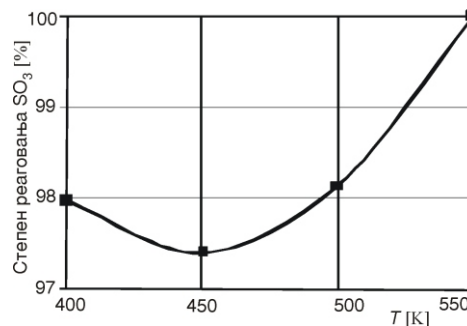
Прорачун састава равнотежне хетерогене мешавине указује на чињеницу да увођењем гасовитог амонијака у димне гасове у износу од 100 ppm (0,01%) и при концентрацији SO_3 од 1 до 10 ppm изреагује 77% до 97% SO_3 . При већим концентрацијама SO_3 у димним гасовима ($\varphi_{\text{SO}_3} > 10$ ppm) степен реаговања SO_3 опада.

Повећањем запреминског удела водене паре у димним гасовима расте степен реаговања SO_3 . Највећи степен реаговања SO_3 остварује се при већим запреминским уделитема водене паре и при концентрацији SO_3 у димним гасовима око 10 ppm (сл. 1).

При стехиометријском односу реактаната утицај температуре димних гасова на степен реаговања приказан је на сл. 2. При температурама димног гаса од 400 K до 550 K степен реаговања SO_3 креће се у интервалу од око 98% до 100%.



Слика 1. Зависност степена реаговања реактанта SO₃ реакције 2 NH₃(g) + SO₃(g) + H₂O(g) (NH₄)₂SO₄(s) ($\varphi_{\text{NH}_3} = 100$ ppm, $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa, $T = 500$ K) од запреминског удела водене паре и концентрације SO₃ у димним гасовима



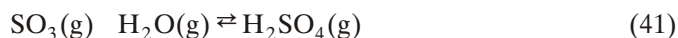
Слика 2. Зависност степена реаговања реактанта SO₃ реакције 2 NH₃(g) + SO₃(g) + H₂O(g) (NH₄)₂SO₄(s) од температуре димних гасова (при стехиометријском односу реактаната и $p = 1,013 \cdot 10^5$ Pa)

Снижавање температуре тачке росе димних гасова

При процесима сагоревања угља у ложиштима термоелектрана сумпор из угља реагује са кисеоником стварајући сумпор-диоксид (SO₂), који се под одређеним условима, једини са кисеоником стварајући сумпор-триоксид (SO₃). За стварно настајање SO₃ следећи фактори имају највећу улогу:

- масени удео сумпора у угљу,
- коефицијент вишка ваздуха,
- температура димних гасова,
- време задржавања димних гасова у котлу, и
- удео и расподела каталитичког деловања металних оксида.

Познавањем вредности концентрације SO₃ и водене паре H₂O у димном гасу може се теоријски одредити температура тачке росе димних гасова (кондензација сумпорне киселине). Процес стварања сумпорне киселине и кондензација сумпорне киселине у димним гасовима може се приказати хемијским реакцијама [12, 13]:



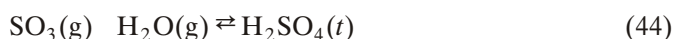
Уопште, паре над течном фазом система SO₃-H₂O-H₂SO₄ садрже истовремено гасовите компоненте SO₃, H₂O и H₂SO₄ чији је однос одређен константом хемијске равнотеже реакције (41). Зависност константе хемијске равнотеже од температуре димних гасова реакције (41) дефинисана је једанчином [14]:

$$\log K_p = 8 - \frac{5000}{T} - 1,75 \log T - 0,00057T \quad (43)$$

где су:

$K_p = p_{\text{H}_2\text{SO}_4} / p_{\text{SO}_3} p_{\text{H}_2\text{O}}$ – константа равнотеже реакције $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$, $[\text{Pa}^{-1}]$, а T – апсолутна температура при којој се одвија разматрана хемијска реакција, $[\text{K}]$.

Комбинацијом једначина (41) и (42) кондензација сумпорне киселине може да се представи хемијском реакцијом:

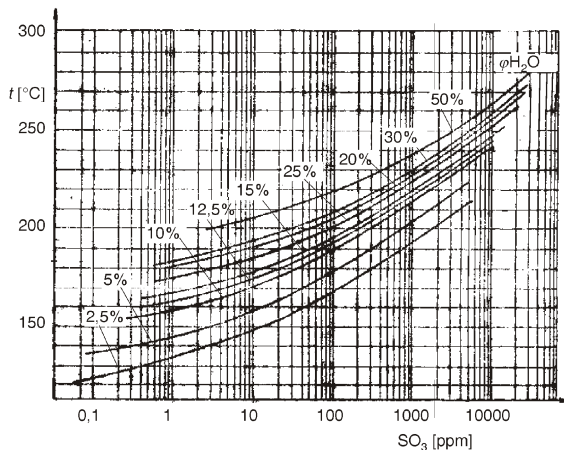


Реакција (44) је егзотермна (H са негативном променом ентропије ($S < 0$) у температурском интервалу 298 К до 550 К, па је знак слободне енталпије реакције G одређен релативним односом енталпијског и ентропијског члана – једн. (8) [12].

При температури димног гаса вишој од 400 °С (673 К) димни гас не садржи у парној фази сумпорну киселину. При тим условима испарења сумпорне киселине практично у потпуности се разлажу на SO_3 и H_2O – једн. (43). При хлађењу димног гаса равнотежа реакције (41) померена је у правцу стварања сумпорне киселине у парном стању, која се кондензује при даљем хлађењу димног гаса – једн. (42). Познавањем састава равнотежне мешавине реакције $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{t})$ омогућује одређивање вредности температуре кондензације сумпорне киселине за познате вредности запреминских удела SO_3 и H_2O у димним гасовима (сл. 3).

Упоредивање са литературним подацима, при запреминском уделу SO_3 од 6,29% у димним гасовима и запреминском уделу водене паре од 10,09% [14] температура кондензације (тачка росе) мешавине $\text{SO}_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ добијена прорачуном износи 276 °С [12], а према [14] температура кондензације износи 273 °С што указује на добро слагање. При истом уделу водене паре у димним гасовима од 10,09%, а смањењем концентрације SO_3 са 6,29% (62900 ppm) на 0,001% (10 ppm) температура кондензације (тачка росе) мешавине

$\text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4(\text{t})$ може се снизити са 276 °С на 169 °С (сл. 3).



Слика 3. Температура тачке росе димног гаса (кондензација сумпорне киселине) у зависности од запреминског удела

Закључак

Резултати прорачуна термодинамичких функција H , S и G и K_p реакције $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ приказани у овом раду указују да је при температури димних гасова нижој од 750 К равнотежа реакције померена у правцу стварања производа $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$. Ово значи да је разматрана реакција термодинамички повољна у зонама нижих температура. Изнад 750 К равнотежа реакција помера се у правцу стварања реактаната реакције.

Резултати прорачуна састава равнотежне мешавине реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ указује на чињеницу да ињектирањем гасовитог амонијака у димне гасове у износу од 100 ppm (0,01 %) температуре од око 500 К и при концентрацији SO_3 од 1 до 10 ppm изреагује 77 до 97% SO_3 . При већим концентрацијама SO_3 у димним гасовима ($\varphi_{\text{SO}_3} > 10$ ppm) степен реаговања SO_3 опада. Повећањем запреминског удела водене паре у димним гасовима од 5% до 50% расте степен реаговања SO_3 и креће се у интервалу од 9% до 100%. При стехиометријском односу реактаната степен реаговања SO_3 креће се у интервалу 98% до 100% и највећи је 100% при температури димних гасова од 550 К.

Добијени резултати приказани у овом раду показују да ињектирањем NH_3 у димне гасове у зони нижих температура димни канал термоелектране, на пример, може да редукује концентрацију SO_3 и до 100%. Редукција концентрације SO_3 у димним гасовима има за последицу снижавања температуре тачке росе димних гасова. Ово, пак, има за последицу унапређење енергетске (уштеда топлотне енергије добијена снижавањем температуре тачке росе димних гасова, заштита материјала постројења од ниско температурске корозије) и еколошке (редукцију сумпорних оксида, спречавање појаве киселих киша у атмосфери) ефикасности рада термоелектране. Производ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ добијен ињектирањем NH_3 у димни канал термоелектране може уз одређени третман да се користи као вештачко ђубриво у пољопривреди.

Ознаке

- a – коефицијент полинома у једначини (4), $[\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$
- b – коефицијент полинома у једначини (4), $[\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-2}]$
- b – стехиометријска количина супстанције, $[\text{kmol}]$
- c – коефицијент полинома у једначини (4), $[\text{kJkmol}^{-1}\text{K}]$
- C_{mp} – специфични моларни топлотни капацитет, $[\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$
- C_{mp} – збир специфичних моларних топлотних капацитета, $[\text{kJK}^{-1}]$
- G – слободна енталпија реакције, $[\text{kJ}]$
- g – специфична слободна енталпија компоненте, $[\text{kJK}^{-1}]$
- H – енталпија реакције, $[\text{kJ}]$
- h – енталпија везе (стварања), $[\text{kJK}^{-1}]$
- K_p – константа хемијске равнотеже реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$, $[\text{Pa}^{-4}]$
- K_p – константа хемијске равнотеже реакције $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ сведена на притисак $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $[-]$
- n – промена броја киломолова реакције, $[\text{kmol}]$
- p – притисак, $[\text{Pa}]$
- p_0 – притисак при нормалним условима, $[\text{Pa}]$
- p_i – парцијални притисак компоненте i , $[\text{Pa}]$
- R_u – универзална гасна константа, $[\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$
- s – специфична ентропија, $[\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-1}]$
- ΔS – ентропија реакције, $[\text{kJK}^{-1}]$
- T – апсолутна температура, $[\text{K}]$
- x_i – молски удео компоненте у хетерогеној мешавини (чврста и гасовита фаза), $[\text{kmolkmol}^{-1}]$
- y_i – молски удео компоненте у хомогеној мешавини (само гасовита фаза), $[\text{kmolkmol}^{-1}]$
- z – број киломолова амонијум сулфата у мешавини после успостављања хемијске равнотеже, $[-]$

Грчки симболи

- φ_i – запремински удео компоненте i у димним гасовима, [%], [ppm]
 η_i – степен реаговања компоненте i , [%]

Литература

- [1] Barreras, F., Barroso, J., Behavior of a High-Capacity Steam Boiler Using Heavy Fuel Oil, Part II: Cold-End Corrosion, *Fuel Processing Technology*, 86 (2004), 2, 107-121
- [2] Pihu, T., *et al.*, Corrosion of Air Preheater Tubes of Oils Shale CFB Boiler, Part I: Dew Point of Flue Gas and Low-Temperature Corrosion, *Oil Shale*, 26 (2009), 1, 5-12
- [3] Црномарковић, Н., Репић, Б., Младеновић, Р., Јовановић, М., Редукција емисије SO_x и NO_x на енергетским постројењима комбинованом применом гасификације и сагоревања угља, *Термотехника*, 17 (2001), 1-4, 3-10
- [4] Spivey, J. J., Catalysis, Vol. 16, Royal Society of Chemistry, Cambridge, GB, 2002
- [5] Smolenski, J., Ammonia Injection for Control SO₃ – Effectiveness and Secondary Impact on Fly Ash and FGD Process Stream, Tampa Electric Company, Tampa, Fla., USA, 2008
- [6] Falk, C., Ammonium Sulphate Deactivation of SCR DeNO_x Catalysts, Department of Chemical Engineering, Lund Institute of Technology, Sweden, 2007
- [7] Smyrniotis, C. R., Schulz, K. W., Controlling SO₃ in Coal and Oil Fired Utility Boilers: Technology and Experience, *Fuel Tech*, 1-13, TPP-570
- [8] Shuwi, K., *et al.*, Analysis of Exhaust Gas Visibility in Iron Ore Sintering Plant, *ISIJ International*, 46, (2006), 7, 1027-1032
- [9] Koretsky, M. D., Engineering and Chemical Thermodynamics, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA, 2004
- [10] Johnson, D. A., Some Thermodynamics Aspects of Inorganic Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, 1982
- [11] Varin, I., Knacke, O., Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1973
- [12] Ђурић, Н. С., Истраживање утицаја процесних параметара гасова који се емитују у атмосферу на услове кондензације, Докторска дисертација, Машински факултет, Универзитет у Београду, Београд, 2003.
- [13] Rodriguez, G., *et al.*, Influence of Material Choice on Cost Estimation of Some Key Components of the Sulfur Iodine Thermochemical Process, *Proceedings*, 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France, June, 2006
- [14] Amelin, A. G., Sulfur Acid Manufacture (in Russian), Himiya, Moscow, 1964
- [15] Кубуровић, М., Петров, А., Заштита животне средине, СМЕИТС, Београд, 1994.

Abstract

Improvement of Energy and Environmental Efficiency of Power Plants by Decreasing Flue Gases Dew Temperature

by

Slavko N. DJURIĆ and Damir D. DJAKOVIĆ*

Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia

The possibility of decreasing flue gases dew temperature by injecting of gaseous NH_3 into the flue channel of a power plant is shown in the paper. It is assumed that there is a chemical reaction $2 \text{NH}_3(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ in the flue channel.

Calculation of thermodynamic functions as well as a calculation of equilibrium ΔH , ΔS , G , and K_p mixture synthesis reaction composition $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ shown in the paper, indicates that by injecting of gaseous NH_3 into the flue channel to the amount of 100 ppm and with water vapour volume fraction in flue gases from 5% to 50%, a reaction degree of SO_3 grows and it is in 9% to 100% interval, respectively. During stoichiometric relation of reactant of the analysed reaction, the reaction degree of SO_3 is in interval from about 98% to 100%. Decreasing of volume fraction of SO_3 in flue gases formed by injecting of NH_3 has as a consequence decreasing flue gases dew temperature, prevention of low-temperature corrosion, as well as energy and environmental efficiency of thermo-electric power plant work, what is actually the purpose of the research in this paper. The product $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$ obtained by injection of ammonium into flue gases with a certain treatment, could serve as a nitro-fertilizer in agriculture.

Key words: flue gas, thermodynamic functions, equilibrium constant, dew temperature

* Corresponding author; e-mail: djuricns@uns.ac.rs