

GASOVITE ŠTETNE SUPSTANČE

POSTUPCI ZA UKLANJANJE SO_2 IZ OTPADNIH GASOVA

Uvod

§
Glavni izvor SO_2 predstavlja sumpor vezan u fosilnim gorivima i oslobođen njegovim sagorevanjem. Najveći deo sumpora se oslobadja u obliku SO_2 , a samo mali deo, 2-3%, u obliku SO_3 ili sulfata. Pri sagorevanju proizvoda nafte, praktično sav vezani sumpor se oslobadja. Pri sagorevanju kamenog uglja 5-10% sumpora se zadržava u pepelu, pri industrijskoj upotrebi, a oko 25% u slučaju upotrebe u domaćinstvu. Odgovarajući iznos za lignit može da iznosi i do 50%. Najznačajnije količine sumpora u obliku SO_2 se ispuštaju u atmosferu sagorevanjem čvrstih i tečnih goriva. Prilikom nekih drugih vrsta procesa kao što su proizvodnja čelika, gasa i cementa, znatno više sumpora se zadržava u troski, odnosno krajnjem ostatku.

Medju industrije koje ispuštaju značajne količine sumpora spadaju: rafinerije, topionice ruda, fabrike sumporne kiseline, fabrike sumpora, postrojenja za odsumporavanje prirodnog gasa i fabrike celuloze i hartije. SO_2 emituju i spaljivači čvrstih otpadaka.

Emisija SO_2 iz saobraćajnih sredstava predstavlja manji deo od ukupne emisije SO_2 . U SAD, 1977. godine, procenjeno je da udeo saobraćaja na autoputevima u ukupnoj emisiji SO_2 iznosi 2%, a na ostalim putevima 1%. Medjutim, u izuzetnim uslovima gustog saobraćaja i pod nepovoljnim klimatskim uslovima, emisija SO_2 iz vozila može značajno da utiče na ukupnu emisiju SO_2 u jednoj oblasti. Sadržaj sumpora u benzinu retko prelazi 0,02%, u dizel-gorivima sumpor je zastupljen sa prosečno 0,4% (tež.). Na taj način u zemljama Zapadne Evrope je 1970. godine emitovano 200 000 t SO_2 sagorevanjem u modernim vozilima. To je uticalo na donošenje odluke, u okviru Evropske ekonomske zajednice, da se sadržaj sumpora u dizel gorivima ogranični na 0,3%.

U tabeli je prikazana jedna od procena emisija SO_2 iz različitih izvora. Vidi se da najveći deo emisije SO_2 nastaje sagorevanjem goriva i to uglja i da se većina izvora nalazi na severnoj polulopti, što ilustruje podelu sveta na razvijeni sever i nerazvijeni jug.

Tabela - Emisija SO_2 usled čovekovih aktivnosti

Izvor SO_2	Ukupna emisija u milionima tona godišnje	Emisija na severnoj polulopti u milionima t/god.	Emisija na južnoj polulopti u mili- onima tona/god.
Sagorevanje uglja	102	98 (96%)	4,0 (4%)
Nafta			
sagorevanje i rafinacija	28,5	27,1 (95%)	1,4 (5%)
Topionice: - bakra	12,9	8,6 (67%)	4,3 (33%)
- olova	1,5	1,2 (80%)	1,3 (20%)
- cinka	1,3	1,2 (90%)	0,1 (10%)
Ukupno:	146,2	136,1 (93%)	10,1 (7%)

U SR Nemačkoj, tipičnoj industrijski razvijenoj zemlji, različite grupe industrija doprinose ukupnoj emisiji SO_2 na sledeći način:

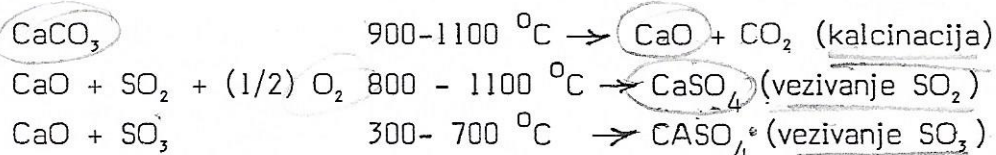
- Termoelektrane i toplane, uključujući industrijske termoelektane	50%
- Industrijsko sagorevanje	25%
- Industrijski procesi	9%
- Potrošnja goriva na malo u domaćinstvima, ustanovama i maloj privredi	14%
- Saobraćaj	2%

Izneti podaci potvrđuju činjenicu da se najveće količine SO_2 emituju prilikom delatnosti u kojima se vrši sagorevanje goriva.

ADITIVNI POSTUPAK ZA UKLANJANJE SO_2

Krečnjačko-aditivni postupak je za specifične uslove u pogledu goriva u NDR isprobani postupak odsumporavanja. U elektranama i toplanama na lignit il mrki ugalj ovaj postupak je efektivno upotrebljiv. Tehnologija postupka je jednostavna i isključivo se oslanja na tipične elemente elektrane. Aditiv koji se ulaže je krečnjački prah, jeftin je i stoji na raspolaganju u dovoljnim količinama.

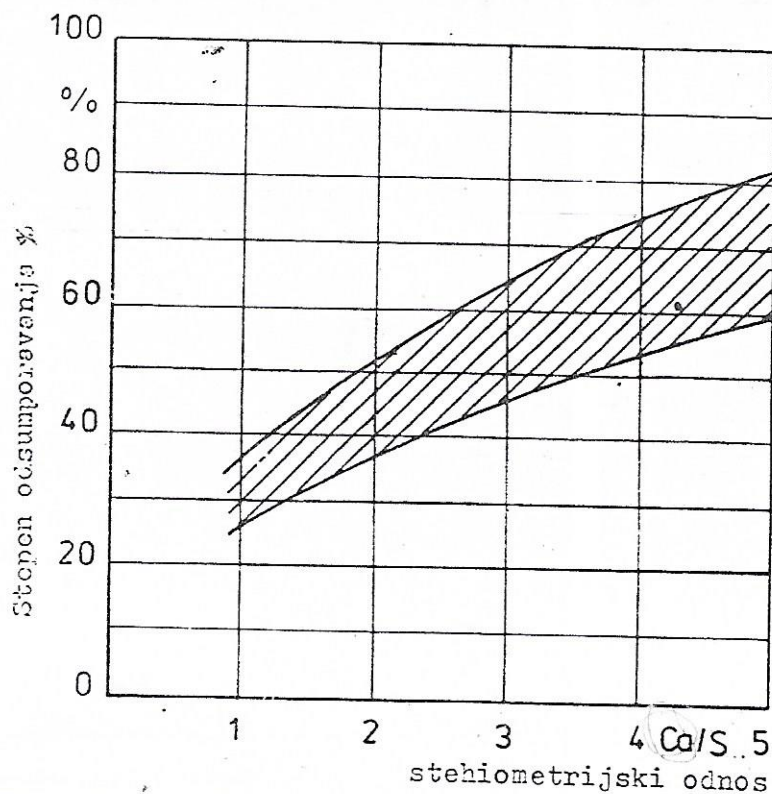
Krečnjak se normalno koristi drobljen i preradjen u krečnjački prah postupkom mlevenja sa sušenjem. Krečnjački prah se dovodi u elektranu uobičajenim transportnim sredstvima, pneumatski istovara, uskladištava u silosima i dodaje struji uglja u određenom odnosu. Ugalj i krečnjački prah se u mlinovima za ugalj izmešaju i uduvavaju u ložište. U ložištu nastaje paralelno sa sagorevanjem kalcinacija i aktiviranje aditiva i vezivanje SO_2 odnosno SO_3 prema sledećim pojednostavljeno predstavljenim osnovnim reakcijama:



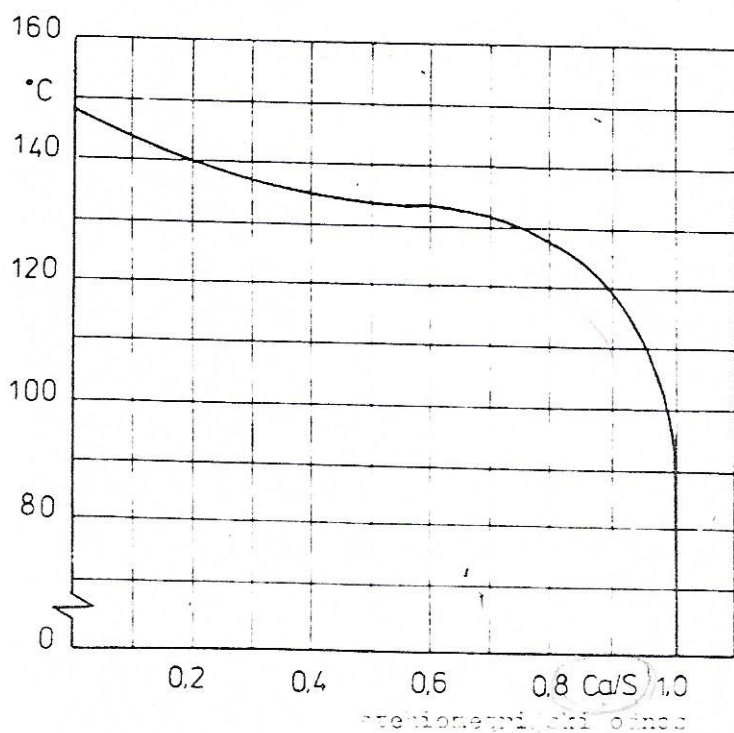
Stehiometrijski odnos Ca/S dodavanja aditiva utvrđuje se prema zahtevanim stepenu odsumporavanja η_E (sl. 1).

Sl.1. Stepen odsumporavanja u zavisnosti od stehiometrijskog odnosa Ca/S dodatnog krečnjačkog praha u lignit

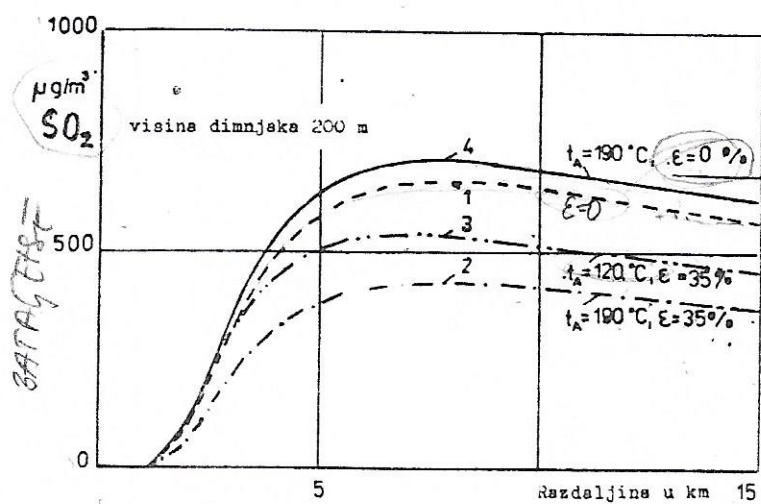
Za stehiometrijski dodatak aditiva $\text{Ca/S} = 1$ dodaje se po jednom kg. sumpora u gorivu 3,13 kg CaCO_3 . Pri ovom iskazivanju efikasnosti nije uzet u obzir prirodni sadržaj CaO u gorivu, kao ni vezivanje sumpora u pepelu iz goriva. Stepen odsumporavanja proračunava se iz poredjenja specifičnog sadržaja SO_2 svedenog na jedinstven sadržaj kiseonika u dimnim gasovima



Sl. 1. Stepen odsumporavanja u zavisnosti od stehiometrijskog odnosa Ca/S dodatnog krečnjačkog praha u lignit



Sl. 2. Zavisnost kiseline tačke rose od stehiometrijskog odnosa Ca/S



ϵ = stepen odsumporavanja

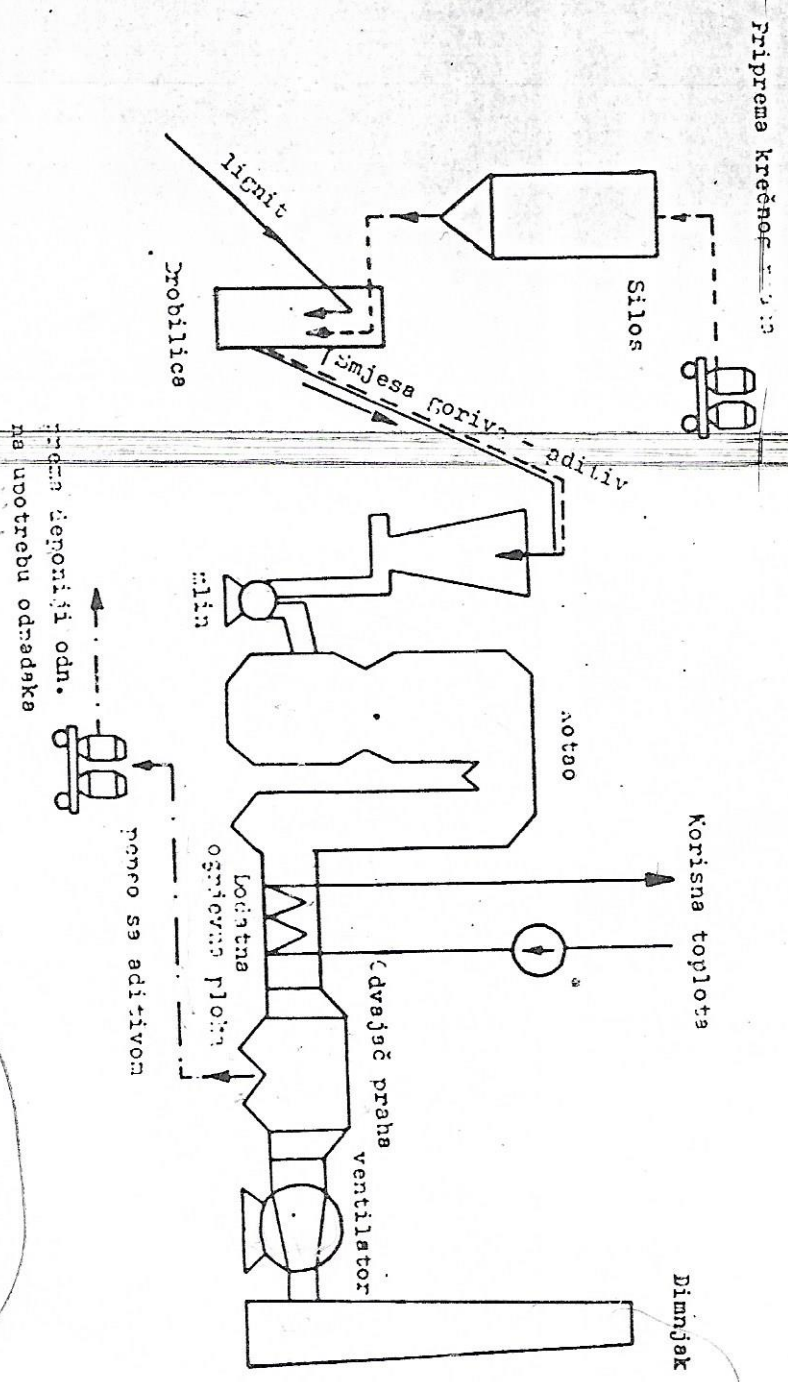
t_A = temperature izlaznih dimnih gasova

Sl. 4. Djelovanje krečnjačko-aditivnog postupka na emisiju SO_2

Slika 2 pokazuje eksperimentalno određenu zavisnost na jednom oglednom uređaju u industrijskim razmerama. Na ovaj način se pri aditivnom postupku dobija mogućnost snižavanja temperature gasova na oko 120°C , umesto $180 - 190^{\circ}\text{C}$ koliko ona iznosi danas i da bi se sa sigurnošću izbegla temperatura tačke rose. Ovom odgovara poboljšanje stepena korisnosti kotla za više od 5%. Temperaturni nivo u nekom dodatnom razmenjivaču toplote koji se

Sl.2. Zavisnost kiselinske tačke rose od stehiometrijskog odnosa Ca/S

greje dimnim gasovima, a daje vrelu vodu ili paru niskog pritiska, dovoljno je visok da bi se ova toplota mogla direktno koristiti za najrazličitije svrhe. Ovaj aspekt dodatne prerade toplote dobija sve više značaj sa porastom potreba za štedljiv odnos prema energiji i sirovinama. Najviši energetsko-ekonomski efekat nastaje tamo gde ovo dodatno odavanje toplote direktno vodi ekvivalentnoj uštedi fosilnih goriva. Ovo je slučaj kod kotlova za grejanje i industriju bez kombinovanja toplota-snaga, u sistemima za snabdevanje toplotom sa kombinovanjem toplota-snaga nakon potpunog mogućeg iskorišćenja odvedene toplote iz turbine i pri pokrivanju dodatnih potreba u snabdevanju toplotom iz kotla neke kondenzacione elektrane za teritorijalno snabdevanje vodom.



Sl. 3. Shematska predstava kretnjačko-aditivnog postupka sa korištenjem toplote

U Elektrani "Lübbenau", pušten je u pogon 1981. godine uređaj za odsumporavanje dimnih gasova na jednom 160 t/h kotlu u Elektrani-toplani "Elbe". Uređaj je (sl. 3) koristio ovaj postupak sa korišćenjem toplote, a imao je za cilj praktičnu demonstraciju racionalizirajućih energetske efekata.

Sl. 3. Shematska predstava krečnjačko-aditivnog postupka sa korišćenjem toplote

Iz silosa se aditiv oduzimao preko dozatora sa kontinualnom regulacijom i dodavao pomoću mehaničkih transportera u toranj drobilice centralne pripreme uglja i tu dodavao struji uglja. Usisivanjem vazduha iz silosa, kao i sa presipnih mesta za aditiv, čišćenjem vazduha u filterskom odvajaču, zagadjivanje okoline i gubici aditiva su praktično isključeni. Usvojeni način dodavanja aditiva na jednom centralnom mestu u struju uglja (u pripremi uglja) ima prednost: za dalje uvođenje krečnjačko-aditivnog postupka i na druge kotlove nisu potrebne dodatne investicije, jer se dovod smese ugalj-aditiv do pojedinih kotlovskih bunkera vrši postojećim trakastim transporterima.

Dodavanje krečnjačkog praha nije pokazalo nikakav negativan uticaj na kotlovski pogon. Nije nastajala nikakva povećana sklonost u pogledu prljanja kotla, naprotiv, vreme čišćenja se, prema pogonu bez aditiva, moglo smanjiti. Stabilnost sagorevanja postojala je čak i kod dodavanja količine aditiva od 20% mase uglja.

Odvajanje praha iz dimnih gasova vrši se u trostepenom horizontalnom elektroodvajaču starije konstrukcije. Odgovarajuća merenja zaprašenosti su pokazala da uprkos porastu sadržaja čvrstih čestica i za 2,4 puta u neprečišćenom gasu stepen odvajanja elektro-
složen. je porastao. Ovo je takodje već potvrđeno odgovarajućim istraživanjima na opitnom uređaju u Elektrani "Lübbenau".

Pored pepela u gorivu, odlazi oko 80% količine doziranog aditiva kao čvrsti materijal i on se preko uređaja za transport odvodi na neku deponiju ili dalje na korišćenje.

U poredjenju sa prvobitnim sastavom pepela, kod pepela iz odvajča sa aditivom povećava se samo udeo kalcijum-sulfata (CaSO_4) i nevezanog kalcijum-oksida (CaO). Kalcijum sulfit se ne pojavljuje, tako da je nakon odgovarajućeg vlaženja i gašenja slobodnog CaO moguće punjenje u otvorene vagone i transport ka deponiji pepela analogno kao kod običnog elektranskog pepela.

U pogledu korišćenja postoje sledeći pravci upotrebe: upotreba kao komponente za sirovi cementni prah pri proizvodnji građevinskih materijala, dalje nakon prethodnog granulisanja, kao uložak za neutralizaciju i flokulaciju pri prečišćavanju otpadnih voda i pripremu pitke vode. Odgovarajuća istraživanja vršena su u poluindustrijskim razmerama i protekla su uspešno. Planirana je i primena u velikim tehničkim razmerama.

pepela
sa aditivu.

Sada se samo manji deo aditivnog pepela iz odvajča Elektrane "Elbe" dalje koristi, veći deo se zajedno sa pepelom iz drugih kotlova istresa, odnosno upotrebljava kao nosilac kreča za rekultivisanje opustošenih površina gradilišta i za poboljšanje tla.

Stepen odsumporavanja zavisi od više parametara procesa: najvažniji je stehiometrijski odnos dodatnog krečnjačkog praha prema uglju. Emisija SO_2 smanjuje se pri $\text{Ca/S} = 1$ za cca 35%. Uzme li se u obzir povišenje korisne toplote kotla (6,7% bez novog dovoda goriva i time dovodjenja sumpora), smanjuje se emisija sumpora apsolutno za 40%.

Teritorija opterećena imisijom SO_2 od elektrane smanjuje se bez korišćenja dodatne toplote proporcionalno smanjenju emisiji SO_2 . Pri korišćenju dodatne (otpadne) toplote svakako se smanjuje termički uzgon dimnih gasova, što ima nepovoljan uticaj na imisiju. Za objašnjenje ove veze služi sl. 4 na kojoj su date krive imisije ispod dimnog traga (ovo je određeno za godišnje udele svih klasa stabilnosti i raspodela brzine vetra) jedne toplane-elektrane proizvodnje $4 \times 320 \text{ t/h}$ pare sa dimnjakom visine 200 m.

Sl. 4. Delovanje krečnjačko-aditivnog postupka na imisiju SO_2

Kriva 1 daje imisiju SO_2 ove toplane-elektrane bez odsumporavanja dimnih gasova. Kriva 2 pokazuje smanjenje imisije krečnjačko-aditivnim postupkom (stepen odsumporavanja 35%) bez korišćenja otpadne toplote. Kriva 3 predstavlja imisiju pri primeni postupka uz korišćenje otpadne toplote. Ova se kriva

može uporediti sa krivom 4 koja predstavlja imisiju ovoga objekta za slučaj bez odsumporavanja dimnih gasova, ali sa dodatnim utroškom goriva za slučaj kada je povećana korisna toplota na 106,7%. Uporedjenje pokazuje da u oblasti maksimalnih imisionih koncentracija, uz korišćenje krečnjačko-aditivnog postupka sa korišćenjem otpadne topline, još uvek nastaje smanjenje imisije SO_2 za oko 25%.

Krečnjačko-aditivni postupak se može realizovati u raznim varijantama. Svrsishodnost za dati konkretan slučaj se mora oceniti prema lokalnim i tehničkim uslovima uređaja. Tako npr. efikasnost korišćenja topline jako zavisi od lokalnih uslova i potreba za toplotom; odnos Ca/S može, osim stepena odsumporavanja koji se može postići, zavisiti i od predviđenog korišćenja otpadnih produkata, a može se koristiti i mogućnost da se snižavanjem tačke rose snižava tehnički minimalni kapacitet kotla u periodima sa manjim potrebama topline.

Jedna od mogućnosti da se postigne viši stepen odsumporavanja i bolje korišćenje materijala je u kombinovanju procesa, npr. sa mokrim prečišćavanjem. Ovde krečnjački-aditivni postupak deluje kao prvi stepen za aktiviranje uloženog krečnjaka (kalcinacija sa mrkim ugljem) i za pomeranje kiselinske tačke rose. Pri ovom se može dimni gas ohladiti do tačke rose vodene pare bez opasnosti od koroziije i prljanja pri upotrebi uobičajenih materijala, a još nezvezani aktivni CaO koristi za dalju apsorpciju SO_2 u drugom stepenu odsumporavanja. Tu se vrši i odvajanje finih čvrstih čestica iz dimnog gasa. Odgovarajući opitni uređaj biće postavljen na jednom kotlu 6,5 t/h u Lajpcigu.

KLASIFIKACIJA POSTUPAKA ZA UKLANJANJE SO_2 IZ OTPADNIH GASOVA

Na seminaru o odsumporavanju goriva i otpadnih gasova, održanom 1981. godine u Salzburg-u procenjeno je da ovih postupaka postoji preko 200.

Svi ovi postupci ne predstavljaju tehnološke celine i nalaze se na različitim stupnjevima razvitka, od laboratorijskih postrojenja u kojima se još uvek ispituju osnovne karakteristike postupka pa do demonstracionih postrojenja i njihove pune komercijalne primene. Pregledom obimne literature nadjeni su podaci za oko 150 postupaka.

Slične teškoće kao pri odredjivanju ukupnog broja postupaka, postoje i pri njihovoj klasifikaciji. Tako veliki broj postupaka teško je klasifikovati s obzirom da se zasnivaju na raznovrsnim tehnološkim operacijama, koriste veliki broj reaktanata i materijala i daju različite krajnje proizvode. Nije redak slučaj da različiti autori jedan isti postupak svrstavaju u različite klasifikacione grupe. Svaka predložena klasifikacija, može biti predmet diskusije, naročito ako se razmatra veliki broj postupaka. Veoma često postoje i teškoće pri identifikovanju postupaka s obzirom da neki autori postupcima daju nazive isključivo po firmi, a drugi ih imenuju po osnovnoj tehnološkoj karakteristici.

Klasifikacija koju je prihvatio i S.Končar-Djurdjević i A.V.Slack, svrstava sve postupke u regenerativne i neregenerativne. Regenerativni postupci su oni u kojima se ponovo dobijaju početni reaktanti, dok u neregenerativne postupke spadaju oni koji daju krajnji proizvod kojim se SO_2 odbacuje. Izraz "odbacivanje SO_2 " treba uslovno shvatiti jer se time obuhvataju i proizvodi koji imaju komercijalnu vrednost (gips, npr.), pa neki autori u zadnje vreme smatraju da sve postupke koji daju komercijalno vredan krajnji proizvod, treba svrstati u regenerativne. Dalja klasifikacija u okviru dve navedene velike grupe, svrstava sve postupke u podgrupe definisane prema osnovnim tehnološkim karakteristikama na kojima se zasnivaju postupci. Postoje klasifikacije, kao što je ona Ekonomske komisije za Evropu Ujedinjenih nacija, koja osnovnu podelu na regenerativne i neregenerativne postupke proširuje sa još dve grupe koje obuhvataju suve postupke i postupke sa istovremenim uklanjanjem

SO₂ i azotovih oksida. Postoje i takve klasifikacije kao recimo Goar-ova, koje uopšte ne uzimaju u obzir podelu na regenerativne i neregenerativne postupke, već ih svrstavaju prema zajedničkim tehnološkim karakteristikama na kojima se zasnivaju.

T a b e l a Klasifikacija svih postupaka za uklanjanje SO₂ iz otpadnih gasova

Redni broj grupe	Naziv klasifikacione grupe	Broj postupaka
I	Direktna apsorpcija u sistemu kreč krečnjak	27
II	Indirektno tretiranje sistemom kreč krečnjak	15
III	Apsorpcija u rastvorima natrijumovih jedinjenja	7
IV	Suvi sistemi	10
V	Apsorpcija i sorpcija alkalnim, zemnoalkalnim jedinjenjima i metalnim oksidima	44
VI	Suva i mokra adsorpcija na aktivnom uglju	7
VII	Katalitička oksidacija i redukcija	16
VIII	Ostali postupci	18
	Ukupno	144

Opis usvojene klasifikacije postupaka

Najbrojnije grupe su peta (apsorpcija i sorpcija alkalnim i zemnoalkalnim jedinjenjima i metalnim oksidima) sa 44 postupka i prva (direktna apsorpcija u sistemu kreč krečnjak) sa 27 postupaka, što znači da se oko 50% postupaka nalazi u te dve klasifikacione grupe. Klasifikacione grupe od I do IV obuhvataju neregenerativne postupke. U grupama od V do VII svrstani su regenerativni postupci. Izuzetak čine pojedini postupci iz grupe V koji i ako nisu regenerativni, svrstani su u ovu grupu na osnovu zajedničkih tehnoloških karakteristika sa ostalim postupcima iz V grupe. Krajnji proizvodi tih postupaka imaju komercijalnu vrednost. U prave regenerativne postupke, pod definiciji, ne bi se mogli svrstati ni oksidacioni i redukciono postupci

iz grupe VII, iako autori to čine. U okviru tih postupaka SO_2 se prevodi u jedinjenja koja se kasnije koriste u glavnoj gasnoj struji. Najzad, u grupu VIII su svrstani regenerativni i neregenerativni postupci koji se zasnivaju na tehnološkim karakteristikama različitim od onih koje odlikuju postupke iz ostalih grupa.

Veliki broj postupaka u literaturi se ne pominje pod posebnim nazivom, već pod imenom firme koja je postupak razvila i koja ga plasira na tržište. Zato se u pojedinim slučajevima javljaju postupci koji nose isti naziv, naravno prema firmi, a pripadaju različitim klasifikacionim grupama. Pošto su svi postupci svrstani u klasifikacione grupe prema zajedničkim tehnološkim karakteristikama, kod pojedinih postupaka kod kojih ne postoji izrazita osobenost, ove rubrike su često ispunjene sličnim tekstovima. To se posebno odnosi na većinu postupaka iz klasifikacionih grupa od I do IV. U klasifikacione grupe V i VIII svrstani su postupci koji se u većoj meri međusobno razlikuju po svojim osnovnim tehnološkim karakteristikama. O pojedinim postupcima, naročito onim koji nisu dovoljno razvijeni, podaci su veoma oskudni. Dobijeni proizvod pri tome može biti u obliku mulja, ako je u pitanju slabo rastvorna supstanca odnosno tečnosti, ako se supstanca rastvara. Ako su u pitanju suvi sistemi dobijaju se sprášeni materijali. Pojedini postupci daju proizvode kao što su gips ili veštačka amonijačna đubriva. Regenerativnim postupcima ponovo se oslobadja SO_2 odnosno elementarni sumpor ili sumporna jedinjenja kao što su H_2S i H_2SO_4 . Dobijeni proizvodi se odbacuju ili koriste neposredno, odnosno nakon manje obrade. U slučaju regenerativnih postupaka pri dobijaju SO_2 , vrši se njegovo prevodjenje ili u elementarni sumpor ili u H_2SO_4 . Pojedini postupci naročito iz prve klasifikacione grupe, mogu se voditi tako da umesto proizvoda za odbacivanje daju materijal koji može da se iskoristi. Pojedini postupci su se razvili do komercijalne primene i na osnovu njih je izradjeno više industrijskih postrojenja. Pojedini postupci kao što su Battersea i ciklični krečni više nisu aktuelni, ali predstavljaju važne prekretnice u istorijatu razvoja postupaka za uklanjanje SO_2 iz otpadnih gasova. Postupci koji su na nivou demonstracionih postrojenja su najčešće veoma blizu komercijalne primene, s obzirom da se testiraju na postrojenjima u industrijskom obimu. Veliki broj postupaka, međutim, je još uvek na nivou probnih postrojenja, manjih kapaciteta tzv. pilot-plant-a, ili je još uvek u razvoju.

Tabela - Pregled usvojenih, odnosno komercijalizovanih postupaka za uklanjanje SO_2 iz otpadnih gasova

Red. broj grupe	Naziv klasifikacione grupe	Ukupno postupa	Od toga komercijalizovanih	Od komercijalizovanih		
				u fazi plan.	u izgrad.	u pogonu
I	Direktna apsorpcija u sistemu kreč/krečnjak	27	20		2	18
II	Indirektno tretiranje sistemom kreč/krečnjak	15	11	3		8
III	Apsorpcija u rastvorima natrijumovih jedinjenja	7	7			6
IV	Suvi sistemi	10	7	4		3
V	Apsorpcija i sorpcija alkalnim, zemnoalkalnim jedinjenjima i metalnim oksidima	44	13	2		9
VI	Suva i mokra apsorpcija na aktivnom uglju	7		2		2
VII	Katalitička oksidacija i redukcija	16	5	1		4
VIII	Ostali postupci	18	4		1	3
	Ostali	144	70	12	5	53

nerazp.

razp.

I. DIREKTNA APSORPCIJA U SISTEMU KREČ / KREČNJAK

Direktna apsorpcija sistemom kreč/krečnjak, predstavlja način uklanjanja SO_2 iz otpadnih gasova koji se prvi pojavio i koji se komercijalno najviše razvio.

Na izgradnju prvih postrojenja za odsumporavanje otpadnih gasova najviše je uticao pritisak javnog mnjenja, koje je burno reagovalo na velike količine zagađenja emitovane iz prvih velikih termoelektrana podignutih 20-tih godina ovog veka u Velikoj Britaniji. Prvo postrojenje postavljeno 1931. godine u Velikoj Britaniji bilo je Battersea Statiton nedaleko od Londona koje je za apsorpciju SO_2 koristilo vodu iz reke Temze sa visokim alkalitetom, uz dodatak krede koja je taj alkalitet povećavala. Slična postrojenja, koja su koristila ICI-Howden postupak sa krečnim muljem, podignuta su narednih godina. Osnovna nepovoljna karakteristika ovih postrojenja bila je velika količina otpadnih materija.

U drugoj polovini 60-tih godina otpočeo je prodor ove tehnologije pre svega u Japanu a zatim i u SAD. Prvo industrijsko postrojenje za odsumporavanje gasova postavljeno u SAD 1968. godine, bio je sistem sa injektivacijom CaCO_3 u kotao i apsorpcijom izlazne gasne struje koja nosi kalcinisan CaCO_3 u skruberu. Juna 1980. godine, sistemi CaO/CaCO_3 su činili 84,9% od svih postrojenja za odsumporavanje otpadnih gasova termoelektrana u SAD.

TEHNOLOŠKE KARAKTERISTIKE POSTUPKA

CaO/CaCO_3 postupak koristi mulj kreča, odnosno krečnjaka sa 5-15% čvrste materije, za apsorpciju SO_2 sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i CaCO_3 mogu se prikazati na sledeći način:



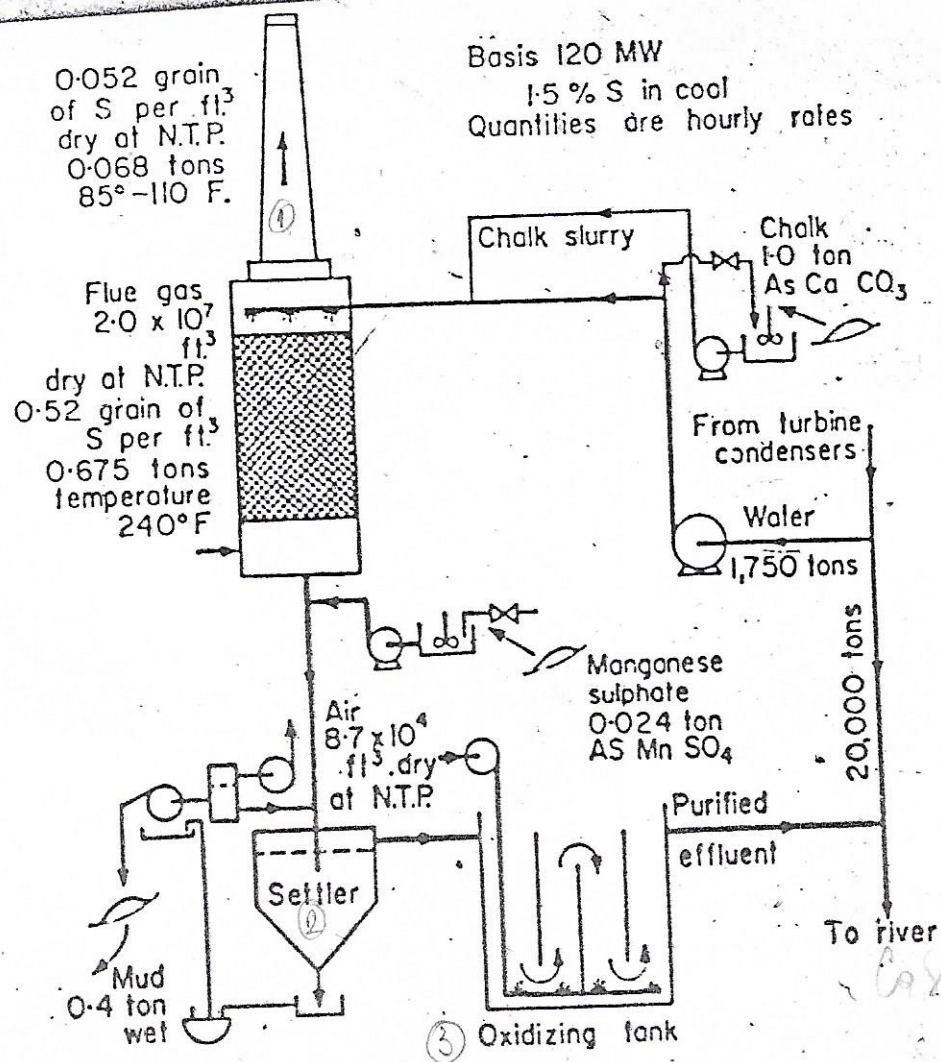
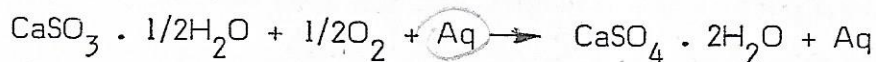


FIG. 5. Battersea process: absorption of sulphur dioxide in Thames River water to which an alkaline slurry has been added. 392(a)

Deo proizvoda podleže oksidaciji prema reakciji:



Iako su zbirne reakcije relativno jednostavne, hemija ovog postupka je izuzetno složena i još uvek nije sasvim definisana, jer je u pitanju trofazni sistem s niskom rastvorljivošću apsorbenta. Efikasnost uklanjanja SO_2 se povećava sa pH vrednošću mulja. Procenjeno je da su reakcije kontrolisane kada se pH u sistemu sa krečom održava u rasponu od 6,9-8,9. U sistemu se krečnjakom nije moguće postići vrednosti za pH iznad 7. Prisustvo alkalnog letećeg pepela, takodje doprinosi ukupnom alkalitetu i to u obliku natrijumovih, kalijumovih i magnezijumovih jedinjenja.

PROCES BATTERSI (Engleska) je primenjen za prečišćavanje gasa iz elektra-
na koje u otpadnim gasovima sadrže od 1,5-3,8% S.

Gasovi se provode kroz skruber gde se uklanja oko 95% SO_2 . Šema procesa je na sl. 5 (folija).

Sl. 5. Proces Battersee

Termoelektrana od 120 MW, 1,5% S u uglju

1. apsorber, 2. taložnik, 3. rezervoar za oksidaciju

gas za prečišćavanje (56500 Nm^3 sa $1,2 \text{ g/m}^3 \text{ S}$, i $t = 115^\circ\text{C}$),
kreda (1 t CaCO_3), voda (1750 t), voda (20000 t), MnSO_4 ($0,024 \text{ t}$)
vazduh ($2500 \text{ NM}^3/\text{h}$), mulj ($0,4 \text{ t}$), gas posle prečišćavanja
($0,12 \text{ g/m}^3 \text{ S}$, $t = 30-43^\circ\text{C}$)

Sumporni oksidi su slabo rastvorljivi u vodi ali dobro se rastvaraju u slabo baznim rastvorima, kao što je u ovom slučaju bila voda reke Temze.

U vodu se praktično dodaje CaCO_3 da bi se povećao alkalitet. U vodu skrubera se dodaje, u cilju efikasnog ispiranja, izvesna količina MnSO_4 i vazduh radi oksidacije zaostalog mulja, tako da se u vodi koja se ispušta u reku ne nalazi sulfit nego sulfat kalcijuma.

U apsorpcionom tornju cirkulišu u suprotnim tokovima gas i rastvor CaCO_3 5-10 % masenih, pri čemu se obrazuje CaSO_3 (kalcijumsulfit), koji se oksidiše sa O_2 kojeg ima u gasovima za prečišćavnaje, do sulfata - gipsa.

Pri radu sa presićenim rastvorima kalcijumsulfata dolazi do obrazovanja pene, pa se zbog toga propušta kroz taložnik(3) u koji se dodaje krečni mulj (III) u cilju održavanja neophodnog alkaliteta.

Pre nego što se rastvor vrati ponovo u apsorpcioni toranj, višak kalcijumsulfata se kristališe. Ukoliko je obrazovan sulfat zaprljan letećim pepлом, on nema dalju primrnu.

Apsorpcioni toranj je načinjen od livenog gvoždja sa oblogom od drveta, a u koloni su rešetke od kedra i tikovine. Aeratori i drugi delovi opreme su obloženi kiselo otpornim materijalima. I pored svega ovoga, eksploatacija ovih uređaja može da pravi ozbiljne probleme!

PROCES ICI-HOWDEN je sličan prethodnom, samo voda za ispiranje gasova nije alkalna.

Japanska firma MICUBILI HEVI INDUSTRIES je patentirala proces zasnovan na istom principu kao što je prethodan, samo su dobili kristale gipsa visoke čistoće.

U 1958 se za uklanjanje SO_2 iz otpadnih gasova takodje primenjuje suspenzija kreča - krečno mleko, ali za gasove sa malim sadržajem S u uglju.

SISTEM KREČ/KREČNJAK SA RASPRŠIVANJEM

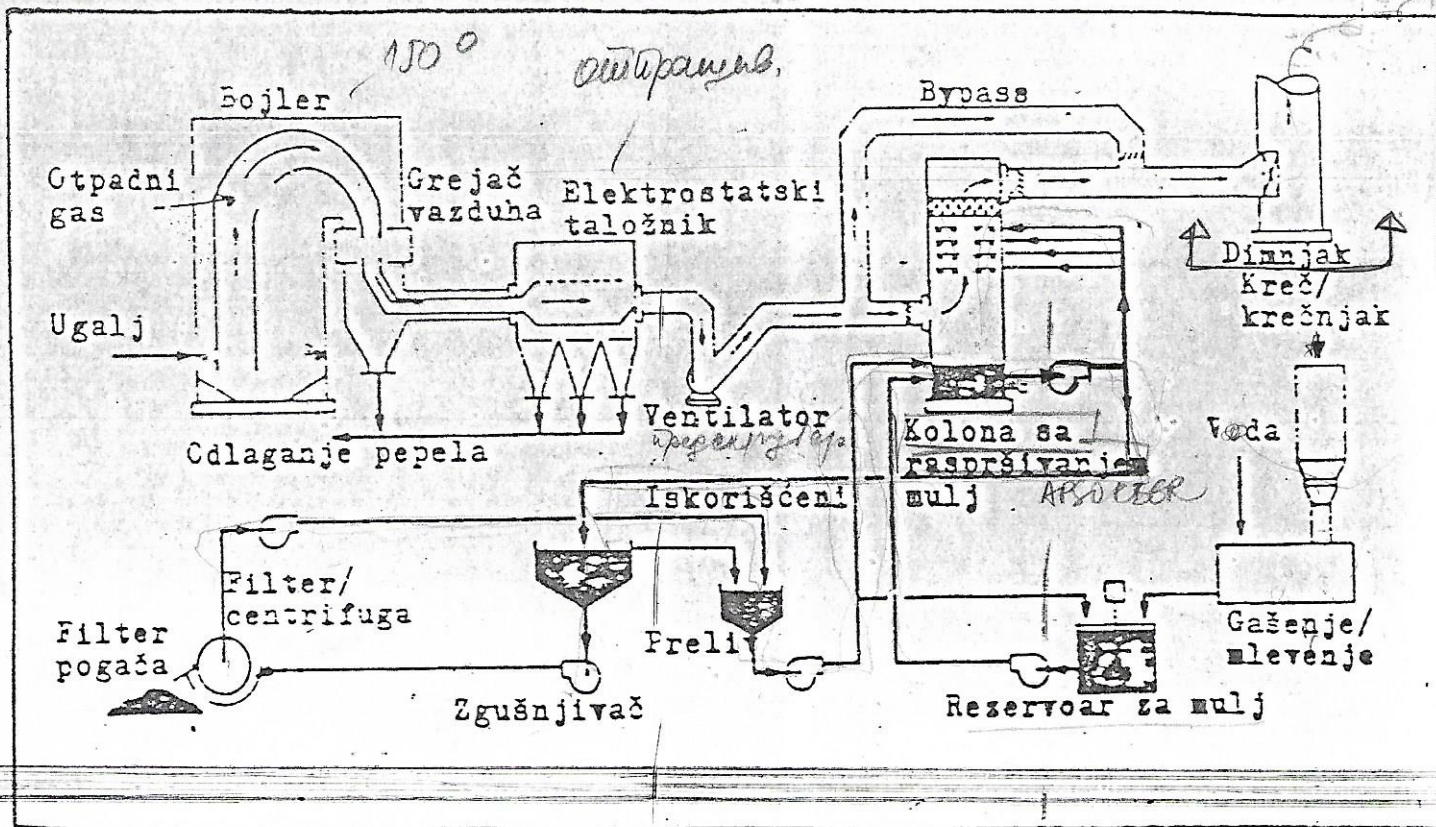
Na slici 6 je prikazan sistem u kome se kontakt gas-mulj ostvaruje u koloni sa raspršivanjem. Struja gasa temperature oko 150°C prvo se oslobađa od letećeg pepela, a zatim ulazi u apsorber i odsumporava se prilikom suprotno strujnog kontakta sa muljem CaO ili CaCO_3 . Kapljice mulja koje se pri tome zadržavaju otklanjaju se u odmagljivaču koji se nalazi iznad apsorbera. Očišćen gas se ponovo zagreva pre ispuštanja u dimnjak da bi povratio sposobnost toplotnog nadvišavanja koju je izgubio hlađenjem. Mulj koji recirkuliše napaja se svežom strujom, dok se istovremeno ekvivalentna količina iskorišćenog mulja odbacuje.

Sl. 6. Direktna apsorpcija u sistemu kreč/krečnjak u koloni sa raspršivanjem

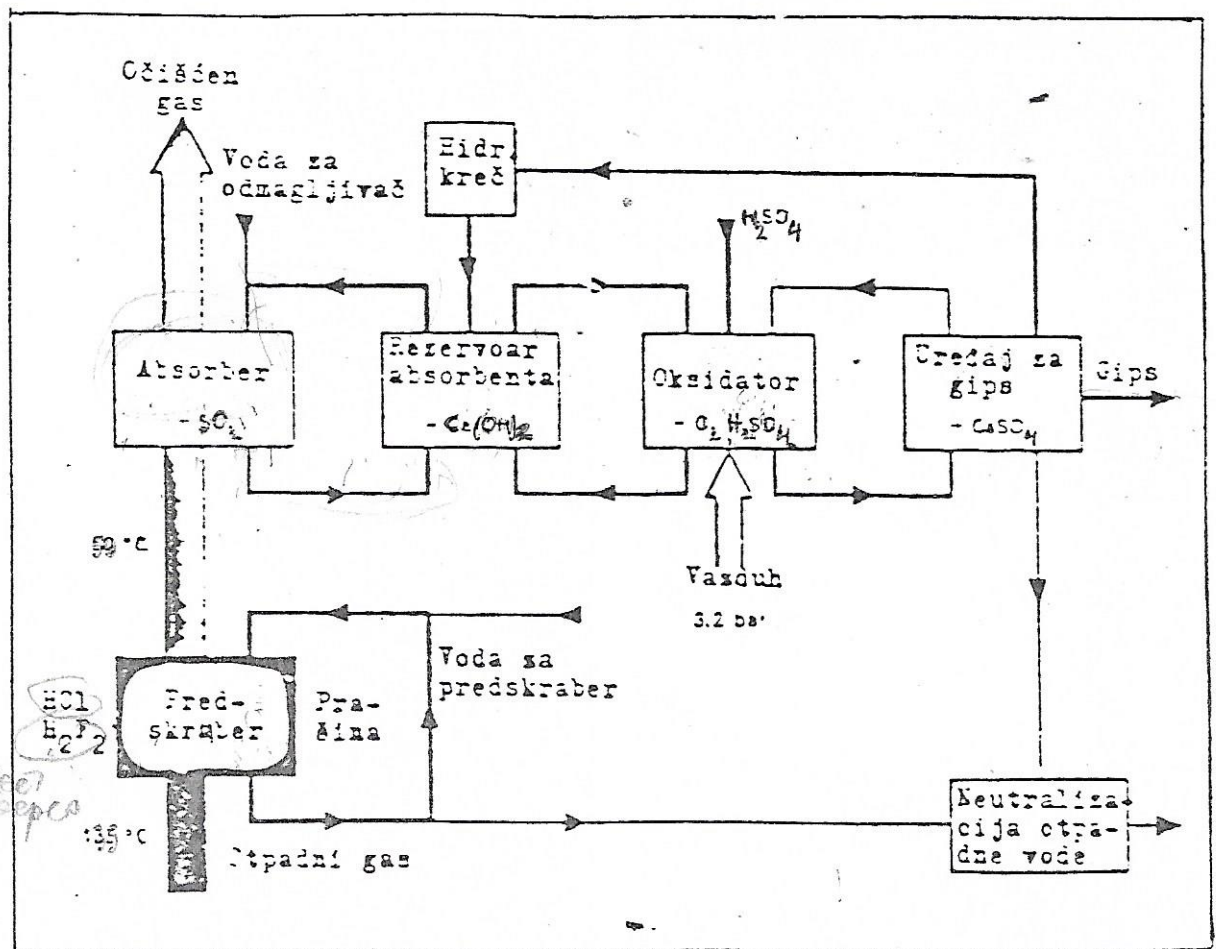
Osnovna razlika prilikom primene kreča u odnosu na krečnjak je u pripremi reagenta. Dok kod kreča mora prethodno da se vrši gašenje, krečnjak mora da se samelje i onda rastvori u vodi. Upotreba kreča ima izvesne prednosti koje potiču od veće rastvorljivosti i većeg alkaliteta krečnog mulja u odnosu na krečnjak. Zbog brže apsorpcije SO_2 u krečnom mulju skraćuje se vreme zadržavanja reaktanata u apsorberu i smanjuje stepen oksidacije CaSO_3 i CaSO_4 . Veća reaktivnost krečnog mulja utiče i na mogućnost smanjenja protoka mulja (odnosno L/G odnosa) i na smanjenje dimenzija absorbera.

Iako ovim sistemima može da se ukloni i leteći pepeo, a da se efikasnost apsorpcije SO_2 značajno ne smanji, to se redje čini zbog nemogućnosti premošćavanja i naknadnog uklanjanja letećeg pepela iz gasne struje koja je njima opterećena, u slučaju prestanka rada apsorbera. Jedno od rešenja je primena venturi skrubera kao predskrubera. Pored uklanjanja čestica

letećeg pepela



ca. 6



ovaj uređaj vrši i hlađenje gasne struje pre ulaska u apsorber. U slučaju kontakta vrućeg gasa sa muljem koji napušta apsorber, može doći do destilacije neprereagovanog H_2SO_3 i HSO_3^- i značajnog smanjenja efikasnosti uklanjanja SO_2 .

Jedan od najvećih problema u radu CaO/CaCO_3 apsorbera predstavlja tendencija mulja za lepljenjem na zidove i začepljavanjem otvora na opremi. Među uobičajene načine razbijanja ovih naslaga je korišćenje mlazeva vazduha, pare, vode ili mulja. Pored toga, CaSO_3 , CaCO_3 i CaSO_4 se kristalizuje i stvaraju čvrste naslage u apsorberu, što utiče na povećanje pada pritiska u sistemu. Stvaranje sulfitnih naslaga posebno pogadja sisteme sa CaO u kojima se održava veći alkalitet koji podstiče presičenje mulja sulfitima. Na stvaranje kristala CaSO_4 , međutim, utiče se povećanjem kiselosti, jer se brzina oksidacije sulfitu u sulfat povećava sa smanjenjem pH vrednosti. Na smanjenje stepena kristalizacije sulfata može se uticati povećanjem protoka tečnosti kao i recirkulisanjem izvesne količine gipsa čiji kristali u tom slučaju predstavlja kristalizaciona jezgra za taloženje sulfata.

OSNOVNE KARAKTERISTIKE UREDJAJA I MODIFIKACIJE POSTUPKA

Razni proizvođači pri projektovanju postrojenja predlažu različite vrste apsorbera u cilju ostvarenja što veće kontaktne površine između gasa i tečnosti. Nepokretna punjenja se više ne primenjuju u apsorberima za SO_2 . Kolone sa raspršivanjem predstavljaju apsorbere koji se sve više ugrađuju. Pojedina postrojenja primenjuju apsorbere sa rešetkama ili gusto postavljenim šipkama. Ne može se reći ni za jedan tip apsorbera da predstavlja u potpunosti idealno rešenje, pošto različiti tipovi uređaja imaju prednosti s obzirom na pojedine kriterijume kao što su prenos mase, efikasnost otprašivanja ili energetski gubici. Kolone sa raspršivanjem obezbeđuju najmanje taloženje kristala. Veoma niski padovi pritiska zabeleženi su pri radu horizontalnog skrubera sa raspršivanjem i sa unakrsnim tokom, dok u venturi skruberima dolazi do najvećih gubitaka energije. Postizanje manjeg prenosa mase je glavni nedostatak kolona sa raspršivanjem,

ali se uspešno otklanja povećanjem protoka tečnosti, što u svakom slučaju utiče na povećanje efikasnosti uklanjanja SO_2 . Odnos protoka tečnosti prema protoku gasa (L/G odnos) može da dostigne vrednost i preko 15 l/Nm³. U apsorberima sa punjenjem se ostvaruje dobar prenos mase kao i dobra raspodela gas-tečnost. Venturi skruberi efikasno uklanjaju čestice.

Kao odmagljivači najčešće se koriste uređaji tzv. "ševronskog" tipa (inercioni odvajач sa sistemom pregrada, u kome neprestalno dolazi do skretanja gasne struje). Uklanjanje kapljica mulja vrši se zbog mogućnosti njihovog taloženja na delovima opreme iza apsorbera kao i zbog potrebe za dodatnim zagrevanjem izlaznog gasa da bi kapljice isparile.

Zagrevanje otpadnog gasa koji se rashladi u apsorberu i zasiti vodenom parom, neophodno je iz već pomenutih razloga. Najčešće se za tu svrhu primenjuju razmenjivači toplote zagrevani parom.

Treba napomenuti da je većina delova opreme podvrgnuta dejstvu korozije, tako da se za najkritičnije delove sistema moraju odabrati posebno otporni materijali. Do korozije dolazi pri niskim vrednostima pH. U toku apsorpcije SO_2 , pH vrednost apsorpcione tečnosti se spušta ispod pH = 7. Korozija ubrzava i prisustvo hloridnih jona koji potiču iz uglja i sirovina za apsorbent.

Pojedinačna postrojenja se razlikuju u zavisnosti od karakteristika postrojenja na koje su priključeni i od projekta koji je predložio proizvođač.

U poslednje vreme vrše se nastojanja da se poboljša efikasnost sistema kreč/krečnjak. Primenom aditiva kao što su MgO ili organske kiseline, poboljšava se prenos mase, povećava stepen uklanjanja SO_2 i postiže bolje iskorišćenje apsorbenta. Prisustvo MgSO_3 u mulju, zbog veće rastvorljivosti u odnosu na CaSO_3 , povećava alkalitet apsorbenta. Dodatak adipinske i pojedinih drugih organskih kiselina ima pufersko dejstvo u odnosu na pad pH vrednosti u sistemu. Dodatkom HCl i mravlje kiseline sistemu sa krečom, stvara se CaCl_2 koji je rastvorljiv, pa se apsorpcija umesto u mulju vrši u bistroj tečnosti. U poslednje vreme se primenjuje i apsorpcija pri istostrujnom toku tečnosti i gasa, čime se postižu veće brzine i niži padovi pritiska.

PROIZVODNJA GIPSA I ODLAGANJE OTPADNOG MULJA

Nakon tretiranja u sistemu CaO/CaCO_3 , iskorišćeni mulj se sastoji od $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i CaCO_3 koji potiče od neprereagovanog reaktanta ili kreča koji je reagovao sa CO_2 iz gasa. Mulj se najčešće obezvodnjava u cilju koncentrisanja čvrste materije i recirkulacije bistre tečnosti ili se jednostavno pušta u bazene za odlaganje. Ako se primeni oksidacioni stupanj najveći deo CaSO_3 se prevodi u CaSO_4 (gips). Krajnji proizvod je u tom slučaju ili gips komercijalnog kvaliteta ili otpadna materija krupnijih kristala koja može lakše da se obezvodnjava i brže taloži.

Sl. 7. Blok shema procesa firme Mitsubishi

Na slici 7. prikazanje postupak koji je razvila firma Mitsubishi. Predstavljena blok shema odnosi se na postrojenje postavljeno na termoelektrani Scholven F1 u SR Nemačkoj. Otpadni gas se pre apsorpcije krečom tretira u predskruberu u kome se pored hladjenja gasa postiže i uklanjanje HCl , HF i letećeg pepela zaostalog nakon otprašivanja u elektrostatskom taložniku. Za kvalitet gipsa posebno je važno ukloniti pomenute materije. Suspenzija iz apsorbera se tretira u oksidatoru u koji se uvodi vazduh pod pritiskom i H_2SO_4 . Na taj način CaSO_3 se prevodi u $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gips) i dalje obraduje u postrojenju za gips gde se zgušnjavanjem i centrifugiranjem proizvodi porozan gipsani prah koji se isporučuje industriji gipsa.

Termoelektrana od 1000 MW koja troši 2,7 miliona tona uglja sa 3,5% sumporom, uz prečišćavanje 170 000 t SO_2 godišnje proizvodi 500-900 000 tona otpadaka. Treba napomenuti da sistemi sa krečom iz već pomenutih razloga daju nešto manje otpadnog materijala. Velike količine otpadnog materijala zahtevaju puno prostora za odlaganje i način deponovanj akoji je prihvatljiv sa aspekta zaštite životne sredine. Neodgovarajući način odlaganja može prouzrokovati oticanje i luženje tečnosti iz otpadnog mulja i zagađenje površinskih i podzemnih tokova i tla. U praksi najčešće

se koristi odlaganje u bazene bez ili sa odgovarajućom zaštitnom podlogom. Nakon taloženja, višak tečnosti se recirkuliše u apsorber. Ovaj način odlaganja je obično najjeftiniji, ali zahteva veliki prostor i predstavlja najveću opasnost za životnu sredinu. Prihvatljivija rešenja svode se na odlaganje u sanitarne deponije kojem prethodi ili samo mehaničko obezvodnjavanje mulja ili dodatak stabilizacionih aditiva obezvodnjenom mulju. Pre obezvodnjavanja, otpadni mulj sadrži 5-15% čvrste materije. Mešanjem mulja sa letećim pepelom vrši se aglomeracija čestica mulja i na taj način postiže njegova fizička stabilizacija. Hemijska stabilizacija primenjuje dodatak CaO, cementa ili letećeg pepela, mulju. Pri tome se odvija više reakcija u kojima posebno značajnu ulogu imaju silicijumova i aluminijumova jedinjenja prisutna u cementu i pepelu. Krajnji proizvod je zemljoliki materijal koji je hemijski i strukturno stabilan. Postoji više postupaka kojima se vrši hemijska stabilizacija mulja, a neki od njih su prikazani u tabeli 1. Kao što se vidi pojedinačni postupci primenjuju hemijski slične sisteme u cilju stabilizacije otpadnog mulja. Odlaganja otpadnog mulja u rudnike i okeane predstavljaju primamljiva rešenja čija se primena ozbiljno razmatra.

Tabela 1. Postupci za tretiranje otpadnog mulja iz sistema kreč/krečnjak

Firma koja je razvila postupak	Naziv postupka	Primenjeni aditivi
IU Conversion System INC	Pos-o-Tec	Pepeo i kreč
Dravo Lime Co	Synearth	Visokopećna granulirana troska i kreč
Envirotech Crop	Chemfix	Rastvorni silikati natrijuma i portland cement
American Admixtures Inc		Kreč i pepeo
Envirotech Corp		Kreč i pepeo

Regeneracija mulja je teorijski moguća i postoje izvesni naponi da se razviju postupci u kojima bi se primenila termička razgradnja mulja. Međutim, nema podataka da su se slični postupci komercijalno razvili.

Oblast primene postupka

Postupci u kojima se apsorbuje SO_2 u mulju CaO/CaO_3 mogu se primeniti na postrojenjima na kojima je potrebno ukloniti SO_2 u stepenu od 80-95%. U sistemima sa CaO postiže se i veća efikasnost uklanjanja SO_2 ako se koristi MgO kao aditiv. Velike količine otpadnog mulja ograničavaju primenu ovog postupka na postrojenja koja imaju dovoljno prostora za njegovo odlaganje. Postupak se primenjuje najviše na kotlovima termoelektrana. U odnosu na ostale tehnologije odsumporavanja otpadnih gasova, apsorpcija muljem CaO/CaO_3 predstavlja relativno razvijenu i proverenu tehnologiju.

Zbog ranije pomenutih problema stvaranja naslaga i korozije, postrojenja često pokazuju nižu raspoloživost za rad, ali sve veće radno iskustvo na postojećim postrojenjima pomaže da se ove teškoće postepeno prevazilaze.

Primena postupaka pri kojima se vrši proizvodnja gipsa ograničena je potrebom tržišta za ovim materijalom. Često gips proizveden na ovaj način svojim kvalitetom ne zadovoljava zahtev tržišta. U Japanu, gde su ovi postupci naročito razvijeni, situacija je posebna zbog nedostatka prirodnog gipsa.

Potrošnja energije i sirovine

Postrojenje koje primenjuje apsorpciju sa CaO ili CaCO_3 troši 3-5% od količine električne energije koju termoelektrana na koju je priključeno proizvodi. Delovi sistema koji troše najviše energije su pre svega pumpe kojima se transportuje mulj i uređaj kojim se ponovo zagreva gas na izlazu iz apsorbera, kao i ventilatori za transport gasa. Sistemi sa CaO troše nešto više energije zbog prethodnog kalcinisanja CaCO_3 u CaO . Zato je CaO kao sirovina za apsorpciju skuplji od CaCO_3 . Za uklanjanje jednog mola SO_2 potrebno je 1,1-1,2 mola krečnjaka, odnosno oko 1 mol kreča. Količina sveže vode koju treba dodati sistemu zavisi od načina obezvodnjavanja otpadnog mulja. Sistemi sa CaO troše nešto manje vode i proizvode manje količine otpadnog mulja. Iskorišćenje apsorbenta u ovim sistemima je 75-90%.

11. INDIREKTNO TRETIRANJE SISTEMOM KREČ/KREČNJAK

Tu se razlikuju dve osnovne varijante postupka i to duplo bazno tretiranje i apsorpcija u razblaženom rastvoru H_2SO_4 .

1) Duplo bazno tretiranje

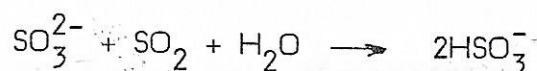
Duplo bazno tretiranje predstavlja dvostepeni sistem u kome se SO_2 uklanja iz otpadnog gasa u prvom stepenu bistrim rastvorom alkalnih jedinjenja. Tom prilikom stvara se rastvor, a ne mulj. U drugom stepenu rastvor dolazi u kontakt sa muljem $Ca(OH)_2$ ili $CaCO_3$, pri čemu se taloži $CaSO_3$ i regeneriše početni apsorpcioni rastvor.

Prvi postupak sa duplo baznim tretiranjem je patentiran još 1918. godine, ali se komercijalna upotreba postupaka iz ove grupe pojavila znatno kasnije. Problemi sulfitno-sulfatnog taloženja u apsorberu pri direktnoj apsorpciji sa $CaO/CaCO_3$ doveli su do razvitka postupaka sa bistrim apsorbentima u kojima se izbegavaju te nevolje. Više postrojenja sa duplo baznim tretiranjem otpadnih gasova je u radu u Japanu i SAD.

Tehnološke karakteristike postupka

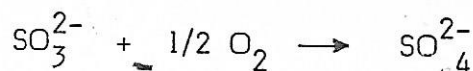
Kao apsorpciona sredstva u ovoj grupi postupaka najčešće služe rastvori natrijumovih jedinjenja kao što su $NaOH$, Na_2SO_3 ili Na_2CO_3 . U manjoj meri razvijeni su postupci sa apsorpcijom u rastvoru amonijumovih jedinjenja (NH_4OH , $(NH_4)_2SO_3$), pre svega, zbog isparljivosti ovih jedinjenja i stvaranja dima $(NH_4)SO_3$ u apsorberu. Postupci sa apsorpcijom u rastvorima $(NH_4)_2SO_4$ odnosno $Al_2(SO_4)_3$, (apsorbent je ustvari bazni $Al_2(SO_4)_3 \cdot Al_2O_3$), iako koriste nešto kiseliye medijume za apsorpciju, ipak vrše uspešno uklanjanje SO_2 , jer apsorpcioni rastvori imaju dovoljan bazni kapacitet za hemijsko vezivanje SO_2 .

Pri apsorpciji SO_2 u duplo baznim sistemima sa natrijumovim jedinjenjima odvijaju se sledeće glavne hemijske reakcije:

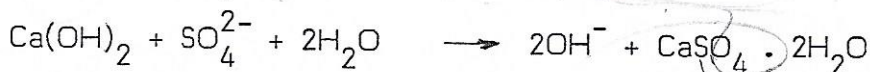
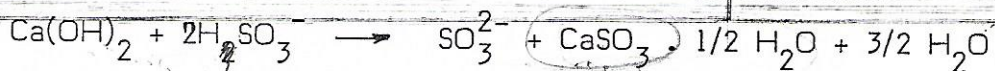


I

Rastvori sa koncentracijom natrijumovih jona višom od 0,15 molar, smatraju se koncentrovanim. Sulfitni joni se delimično oksiduju do sulfatnih:



Regeneracija apsorbenta se vrši prema sledećim reakcijama (u slučaju regeneracije sa $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



II

Na slici 4. prikazana je uprošćena opšta shema tipičnog sistema sa duplo baznim tretiranjem. Nakon hladjenja otpadni gas ulazi u absorber u kome

Sl.4. Tipičan sistem sa duplo baznim tretiranjem

se uklanja SO_2 rastvorom natrijumovih jedinjenja. Otpadni gas se nakon odmagljivanja, ponovo zagreva i ispušta u atmosferu. Najveći deo izlazne tečnosti iz apsorbera se recirkuliše, a manji deo odlazi na regeneraciju koja se odvija prema reakcijama. Pri tome se talože CaSO_3 i gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i odvajaju u zgušnjivaču od bistre tečnosti koja se vraća u apsorber. Mulj se koncentriše do više od 50% čvrste materije u vakuum filteru, ispira i odlaže u sanitarne deponije. Dodavanje natrijumkarbonata se vrši da bi se nadoknadili gubici natrijumovih jona do kojih dolazi u sistemu. Ako se čvrste čestice ne uklanjaju pre apsorpcije SO_2 , apsorber i sistem za odlaganje čvrstih otpadaka moraju se prilagoditi njihovom prihvatanju.

Na_2SO_4 i Na_2SO_3 koji se stvaraju pri apsorpciji su rastvorniji u vodi od odgovarajućih kalcijumovih jedinjenja formiranih u CaO/CaCO_3 sistemima. Zbog toga ne dolazi do taloženja čvrste materije na opremi, a i apsorpcija je hemijski efikasnija. Pored veće efikasnosti uklanjanja SO_2 , ove sisteme

karakteriše potreba za manjim količinama apsorpcione tečnosti i manjim apsorberima kao i postizanje manjeg pada pritiska u odnosu na sisteme sa direktnom apsorpcijom u CaO/CaCO_3 .

Odlaganje otpadnog mulja i proizvodnja gipsa

Ovim postupcima se proizvode slične količine mulja kao u postupcima sa CaO . Odlaganje se vrši na isti način, kao i odlaganje obezvodnjenog mulja iz sistema sa CaO , odnosno CaCO_3 . Pojedini postupci proizvode gips. U tom slučaju postupak sadrži oksidacioni stupanj i prevodjenje mulja u gips vrši se kao kod postupka sa direktnim tretiranjem sa CaO/CaCO_3 .

Oblast primene postupka

Postupci sa duplo baznim tretiranjem imaju sličnu oblast primene kao i postupci sa CaO/CaCO_3 . Efikasnost uklanjanja SO_2 se kreće od 90-95%, a sistemi se mogu projektovati i za veći stepen uklanjanja. Ovi postupci su pogodni za postrojenja gde je predviđeno manje mesta za apsorber. Pošto ne postoji problem taloženja čvrstih materija ovi sistemi pokazuju visoku raspoloživost za rad.

Ekonomika postupka

Sistem sa duplo baznim tretiranjem troši 3-4% od električne energije koju proizvodi postrojenje na koje je priključen. Iako je potrebna manja količina apsorpcione tečnosti nego za direktne sisteme CaO/CaCO_3 , ukupna potrošnja vode je približno ista kao u sistemu sa CaO . Potrošnja kreča je niža nego u odgovarajućem direktnom sistemu, a dodatak Na_2CO_3 iznosi 6-7% od težine uklonjenog SO_2 . Iskorišćenje reagensa je skoro 100%.

2) Apsorpcija u razblaženom rastvoru H_2SO_4

Chiyoda postupak

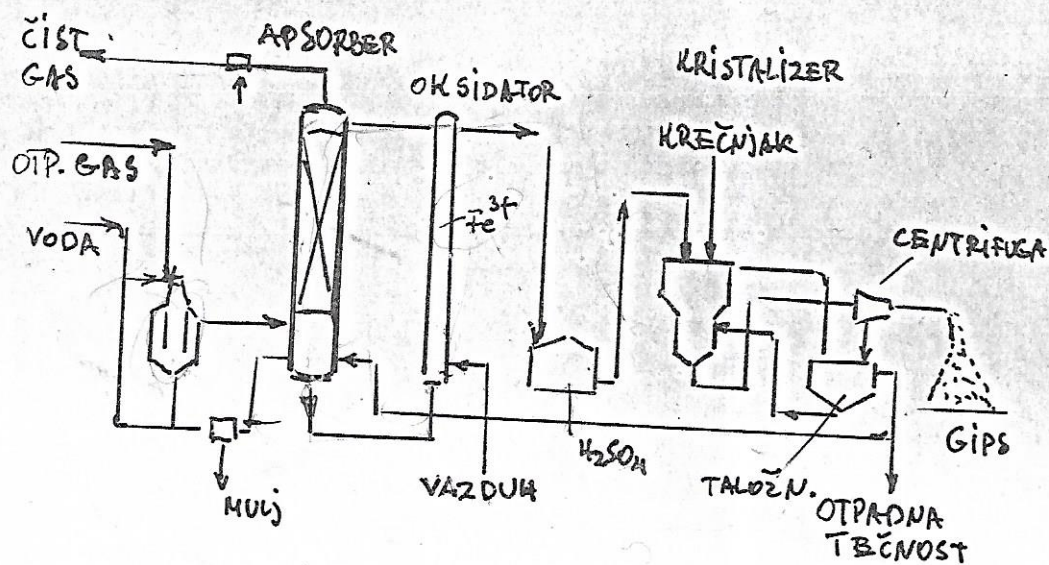
Postupak u kome se SO_2 apsorbuje u vodenom rastvoru H_2SO_4 , a zatim proizvodi gips razvila je japanska firma Chiyoda 1971. godine. Proces Chiyoda 101 je ubrzo našao komercijalnu primenu na brojnim postrojenjima u Japanu. Otpadni gas pre apsorpcije u slabom rastvoru H_2SO_4 prolazi kroz predskruber, a pre ispuštanja u atmosferu se odmagluje i zagreva. Efluent iz apsorbera se uvodi u oksidacioni toranj u kome vazduh injektiran u tečnost prevodi apsorbovani SO_2 u H_2SO_4 uz katalitičko dejstvo Fe^{3+} jona prisutnog u koncentraciji od 1,0% (tež.). Deo izlazne tečnosti se neutrališe sa krečnjakom pri čemu se kristališe gips veoma krupnih kristala. Jedan deo tečnosti se vraća u apsorber, tako da je koncentracija H_2SO_4 u recirkulišućem apsorberu 2-5%.

Osnovne prednosti ovog postupka su u relativnoj jednostavnosti kao i u proizvodnji veoma kvalitetnog gipsa. Osnovni nedostatak je u zahtevu za visokim odnosom tečnost-gas zbog nemogućnosti kiselog rastvora da veže veće količine SO_2 . Za 1000 ppm SO_2 u gasu i 90% uklanjanja potrebna je količina apsorpcione tečnosti od 35 l/Nm³ gasa. I pored ovog nedostatka procenjeno je da se troškovi postupka mogu porediti sa troškovima direktnih sistema sa $CaO/CaCO_3$.

III. APSORPCIJA U RASTVORIMA NATRIJUMOVIH JEDINJENJA

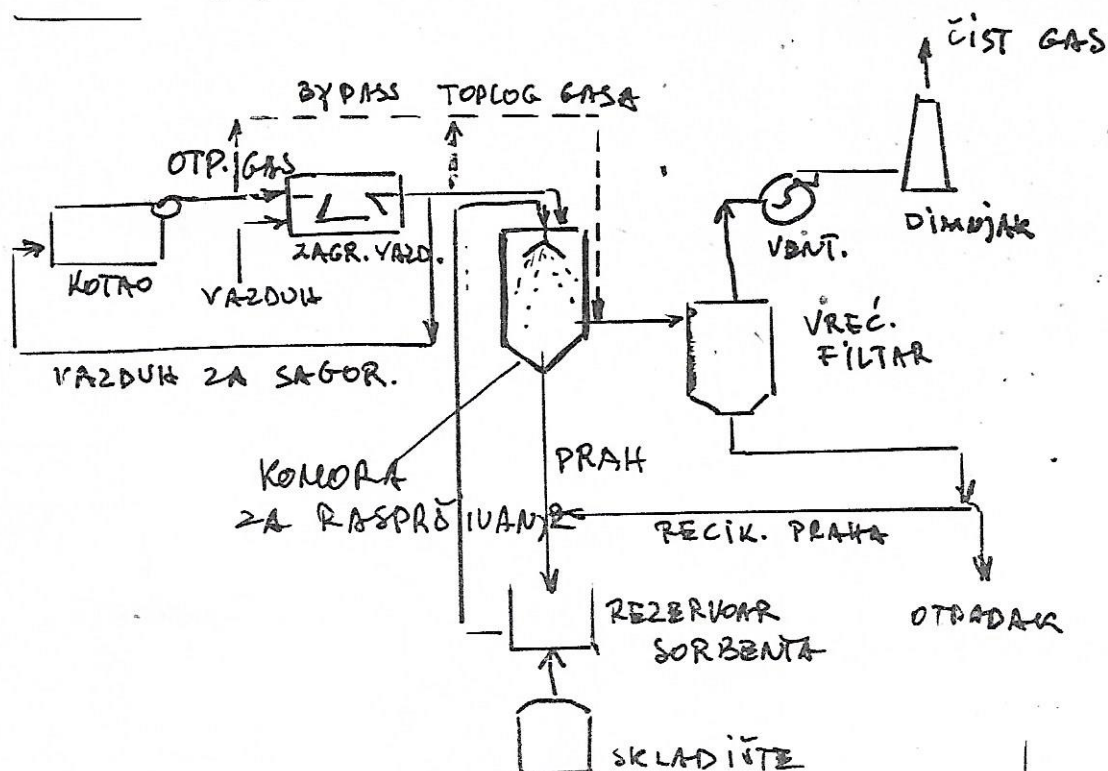
Sistemi sa apsorpcijom u rastvorima natrijumovih jedinjenja mogu biti dvostepeni i regenerativni ili tipično neregnerativni. U ovoj klasifikacionoj grupi su neregnerativni sistemi sa apsorpcijom SO_2 natrijumovim jedinjenjima koji su daleko najviše primenjivani postupci uklanjanja SO_2 iz otpadnih gasova industrijskih kotlova u SAD.

Pri apsorpciji SO_2 natrijumovim jedinjenjima koriste se rastvori $NaOH$ ili Na_2SO_3 . Dok pojedina postrojenja koriste kupovne reagense, neka koriste otpadne struje iz industrijskog procesa na koji su priključeni, a koje sadrže natrijumova jedinjenja.



Chiyoda 101 POSTUPAK

sl.



sl.

POSTUPAK SA SUŠ. I RASPRŠIVANJEM

IV. SUVI SISTEMI. APSORPCIJA SA RASPRŠIVANJEM I SUŠENJEM

U ovu klasifikacionu grupu spadaju sistemi sa raspršivanjem i sušenjem i sistemi sa injektiranjem suvog sorbenta u gasnu struju. Pošto su se samo prvi do danas komercijalno razvili, u daljem izlaganju biće reči samo o njima.

Odsumporavanje otpadnih gasova u sistemu sa suvom apsorpcijom, predstavlja tehnologiju koja se komercijalno veoma brzo razvila u SAD gde je više postrojenja koja primenjuju ovaj postupak, planirano ili u radu. Postupak je zasnovan na dobro poznatoj tehnologiji apsorpcije sa raspršivanjem i sušenjem, koja se već dugi niz godina primenjuje u različitim industrijama.

U postupku sa suvom apsorpcijom, rastvor apsorbenta CaO ili Na_2CO_3 se atomizira i raspršuje u gasnu struju čime se povećava dodirna površina između tečnosti i gasa i ubrzava prenos mase između SO_2 i kapi mulja. Istovremeno, toplotna energija gasne struje otparava vodu iz atomiziranih kapi i proizvodi sprašenu smešu sulfita i sulfata i neproreagovanog reagensa. Prah se zajedno sa letećim pepelom izdvaja u otprašivaču, najčešće vrećastom filtru. Deo sprašenog materijala se recirkuliše, jer sadrži neproreagovani reagens i alkalni leteći pepeo.

Komora za raspršivanje deluje kao ciklon, pa se deo praha može ukloniti i sa njenog dna. Kao otprašivač radije se koristi filter nego elektrostatski taložnik, jer se u filtru postiže 10-20% od ukupnog uklanjanja SO_2 u sistemu, pri reagovanju SO_2 iz gasa sa neproreagovanim apsorbentom nataloženim na filterskoj pogači. Iako je Na_2CO_3 reaktivniji, njegova visoka cena i komplikovanje odlaganje zbog velike rastvorljivosti, uticali su na opredeljenje većine postrojenja za CaO kao apsorbent. Rad komore sa raspršivanjem mora se podesiti tako da temperatura gasa koji izlazi iz nje ostane iznad tačke rose. Da bi se postrojenje osiguralo od mogućnosti vlaženja filtra i ostalih delova opreme, postoji mogućnost premošćavanja manje količine toplog otpadnog gasa oko komore za raspršivanje.

Pri apsorpciji sa raspršivanjem i sušenjem stvara se oko 3 kg prašenog materijala (ne računajući leteći pepeo) po kilogramu uklonjenog SO_2 . Procenjuje se da 55-60% (tež.) od ukupne količine prašenog otpatka čini leteći pepeo, pa je zato moguće da se fizički stabilna, suva prašena materija odlaže na isti način kao i pepeo - na deponije. Peletizirani prašeni otpadak može se eventualno koristiti u industriji cementa, betona ili asfalta.

Apsorpcija sa raspršivanjem i sušenjem pogodna je za postrojenja koja sagorevaju uglj sa nižim sadržajem sumpora (do 1,5%) i visokoalkalnim letećim pepelom. U tom slučaju može se postići uklanjanje SO_2 i nešto veće od 90%. Manja efikasnost (70-80%), postiže se pri sagorevanju goriva sa više sumpora.

Postupak je jednostavan i zahteva nižu potrošnju energije (zbog toga što gas ne treba da se zagreva pre ispuštanja) i znatno nižu potrošnju vode. Neophodna je veća količina reaktanata za uklanjanje SO_2 u odnosu na sisteme sa mokrom apsorpcijom, zbog smanjene reaktivnosti u suvoj fazi.

V. APSORPCIJA I SORPCIJA ALKALNIM, ZEMNOALKALNIM JEIDNJENJIMA I METALNIM OKSIDIMA

U ovu klasifikacionu grupu svrstani su postupci koji se međusobno razlikuju po osnovnim tehnološkim karakteristikama. Postupcima iz ove grupe ili se regeneriše SO_2 ili prevodi u oblik koji može da se koristi.

Amonijačni postupci

Apsorpcija u rastvorima amonijačnih jedinjenja predstavlja način sprečavanja emisije velikih količina SO_2 koji se primenjuje već duži niz godina. Sistemi sa apsorpcijom u amonijačnim rastvorima karakteristični su po stvaranju oblaka dima amonijačnih jedinjenja u parnoj fazi. Kontrolisanjem koncentracija i temperatura u apsorberu mogu se izbeći uslovi koji utiču na njegovo stvaranje. Pojedini postupci kao što je recimo Catalytic-IFP na taj način prevazilaze problem stvaranja dima.

31. SOURCE CONTROL BY LIQUID SCRUBBING

353

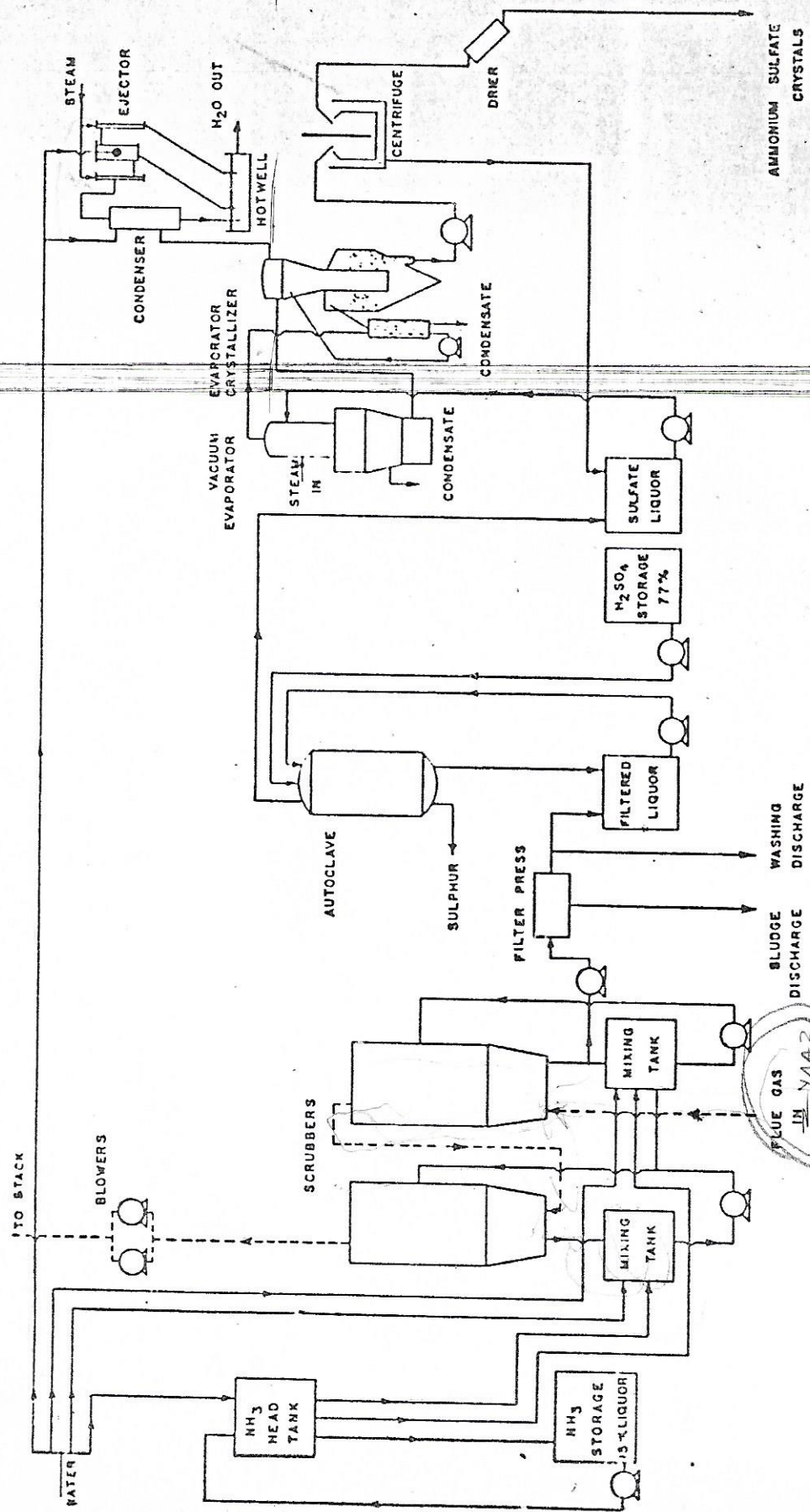


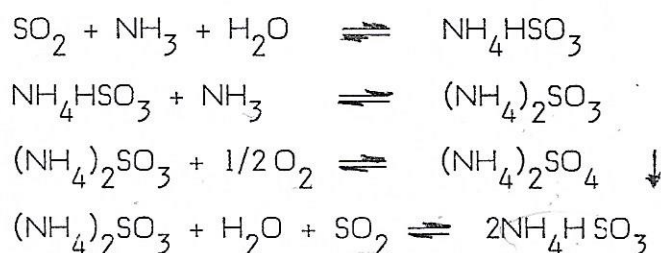
FIG. 9. Ammoniacal liquor process for removal of sulfur dioxide (see Appendix).

Walker - or NCTYJNR

U postupku Catalytic-IFP, SO_2 se apsorbuje u rastvoru $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ koji zatim isparava dajući SO_2 , NH_3 i H_2O . Primenom redukjućeg gasa, $2/3 \text{SO}_2$ se redukuje u H_2S i koristi za Klausovu reakciju u tečnoj fazi, sa primenom organskog jedinjenja kao rastvarača. Ovim postupkom se proizvodi sumpor visokog kvaliteta.

Fig. 9

Walther postupak, nakon uspešnog rada na probnom postrojenju, očekuje se da će ući u komercijalnu upotrebu. Postupkom se uklanja SO_2 na sledeći način. Nakon dodatka NH_3 , otprašeni otpadni gas se uvodi u komoru sa raspršivanjem i sušenjem, zatim otprašuje u elektrostatskom taložniku i uvodi u razmenjivač toplote u kome prenosi svoju toplotu očišćenom gasu. Do sledećih hemijskih reakcija dolazi u skruberu:



Gas iz koga je uklonjeno oko 90% SO_2 , napušta postrojenje nakon ponovnog odmagljivanja i zagrevanja bez korišćenja spoljnog izvora toplote. Jedan deo tečne struje iz prvog skrubera se uvodi u oksidator, a zatim atomizira u struju vrućeg gasa i suši. Prah $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, koji se odvaja u elektrostatskom taložniku, nakon manje obrade može da se koristi kao đubrivo.

Wellman-Lord postupak

Postupak Wellman-Lord predstavlja do sada najviše primenjivan regenerativni postupak za izdvajanje SO_2 iz otpadnih gasova Klausovih postrojenja, fabrika H_2SO_4 i kotlova loženih ugljem i naftom.

Pošto je postupak veoma složen, kao i ostali regenerativni postupci, njegove osnovne karakteristike biće date na osnovu uprošćenog shematskog prikaza na slici. Otpadni gas prolazi kroz otprašivač, a zatim kroz venturi predskruber

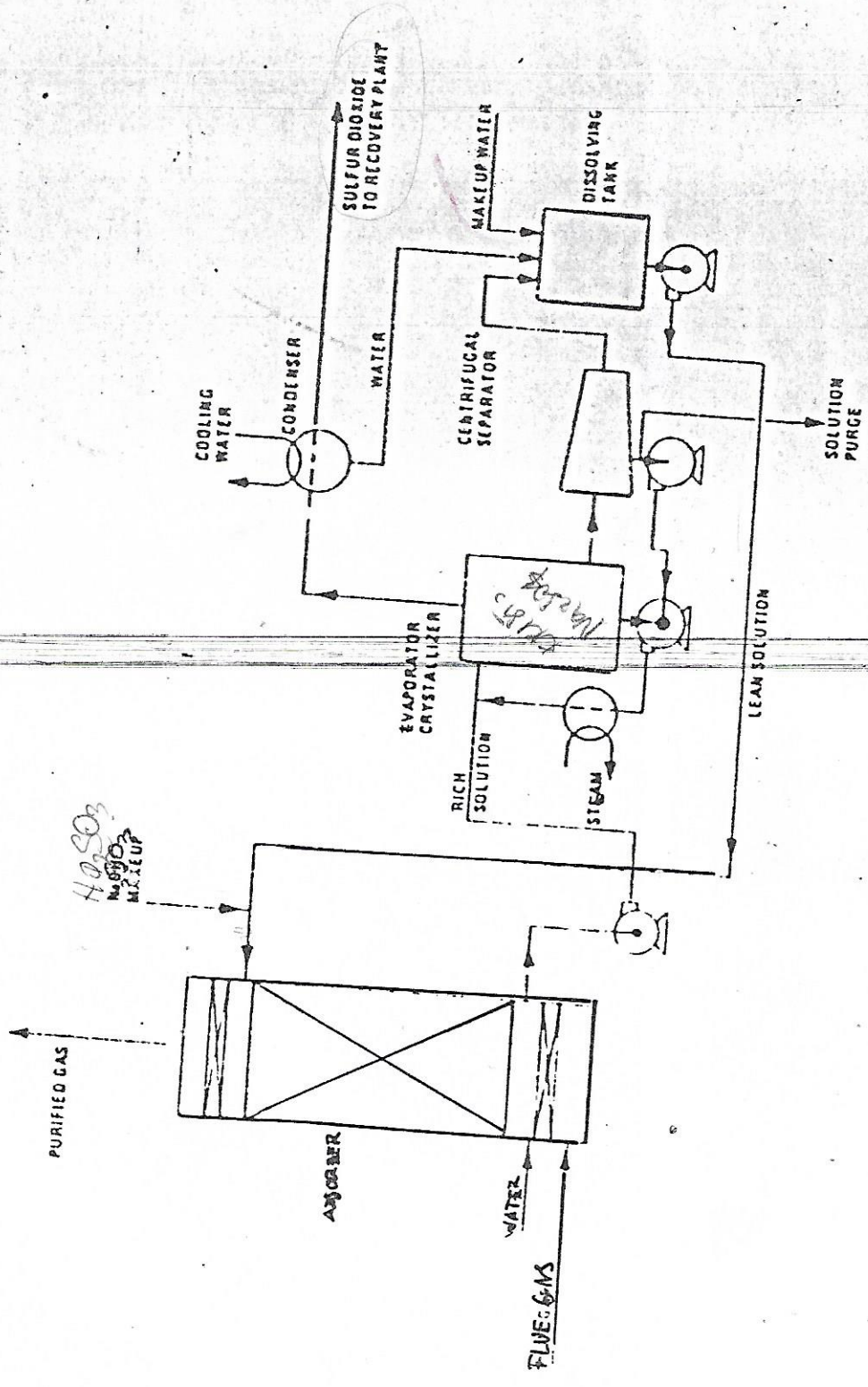


Figure 7-26. Wellman-Lord sodium sulfite-bisulfite process for sulfur dioxide removal.

u kome se hladi i vlaži uz dodatno uklanjanje letećeg pepela i hlorida. SO_2 iz otpadnog gasa se uklanja rastvorom Na_2SO_3 u apsorberu sa sitastim podovima. Nakon odmagljivanja i zagrevanja gas se ispušta u atmosferu. Deo izlazne struje iz apsorbera se tretira u delu postorjenja gde se kristališe Na_2SO_4 i vrši filtracija i sušenje čvrstog materijala. Na_2SO_3 se dodaje regenerisanom rastvoru da bi se nadoknadili gubici iz sistema. Izlazna struja iz apsorbera odlazi u deo za regeneraciju u kome se vrši termička razgradnje NaHSO_3 natalog pri apsorpciji. Reegeneracija se vrši u dvostepenom isparivaču prema sledećoj reakciji:



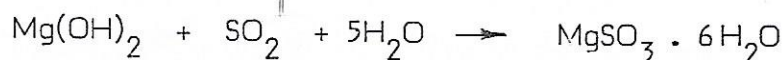
Kristalisani Na_2SO_3 mora se ponovo rastvoriti. Nakon kondenzovanja vodene pare i sušenja, gasna struja bogata sa SO_2 koristi se za proizvodnju H_2SO_4 dobrog kvaliteta ili sumpora.

Wellman-Lord postupak se obično projektuje za uklanjanje 90-95% SO_2 , ali može da postigne i veći stepen uklanjanja. Visoki investicioni troškovi i velika potrošnja energije (6-8% od ukupne količine proizvedene energije) predstavljaju najvažnija ograničenja za njegovu primenu. Takodje postoji i neizvesnost pri plasiranju sumpora i sumporne kiseline na tržište. Proizvodnja sumpora je skuplja u odnosu na proizvodnju H_2SO_4 . Pored veće potražnje na tržištu, sumpor je i pogodniji za transport i skladištenje. I pored mogućnosti postizanja visokog kvaliteta proizvoda, postoje teškoće u prihvatanju velikih količina sumpora, odnosno sumporne kiseline proizvedenih u postrojenjima za odsumporavanje, jer ovih materijala na pojedinim tržištima ima dovoljno. Za tečnim SO_2 , koji takodje može da se proizvede ovim i ostalim regenerativnim postupcima, postoje podaci da tržište ima još manju potražnju.

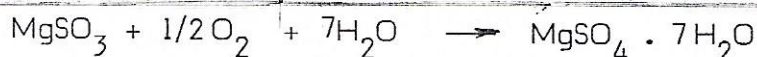
Postupak je posebno primenjiv u slučajevima ograničnog i skupog prostora za odlaganje velikih količina otpadnog materijala. Postupak zahteva velike količine pare za termičku regeneraciju.

Postupci sa magnezijum-oksidadom

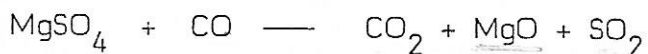
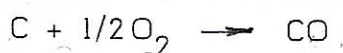
Apsorpcija u rastvoru MgO ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) spada u regenerativne postupke za uklanjanje SO_2 iz otpadnih gasova, koji su se razvili do komercijalne primene, iako još uvek ne u tolikoj meri kao postupak Wellman-Lord. Čestice se prvo uklanjaju u venturi skruberu, a zatim se SO_2 apsorbuje u drugom venturi skruberu prema sledećoj hemijskoj reakciji:



Pri tome dolazi i do delimične oksidacije sulfita:



Nastali kristali $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se izdvajaju centrifugiranjem i suše do anhidridnog oblika. Čvrsti materijal se kalciniše uz dodatak koksa u cilju redukcije sulfata. Na ovaj način se regeneriše MgO i oslobadja struja gasa sa 15-16% SO_2 . Gas iz sušnice, nakon otprašivanja u ciklonu, oslobadja toplotu kojom zagreva izlaznu struju gasa koja odlazi u dimnjak. Nakon obrade struja gasa bogata sa SO_2 odlazi u postrojenje za proizvodnju H_2SO_4 ili ostalih sumpornih jedinjenja. Reakcije pri regeneraciji su sledeće:



Za postupke sa MgO, važe iste prednosti i nedostaci kao i za postupak Wellman-Lord. Stepen uklanjanja SO_2 i kod ovog postupka može biti i veći od 90-95%, za koliko se obično sistem projektuje. Velike količine električne energije se troše za mnogobrojne ventilatora i pumpe u sistemu. Potrošnja energije je 5-6% od ukupne količine proizvedene energije. Svežeg reaktanta je potrebno dodavati u manjoj količini nego za Wellman-Lord postupak. Sistem troši gorivo pri sušenju i kalcinisanju. Izuzetna pogodnost sistema je u mogućnosti skladištenja čvrstog neregenerisanog proizvoda ili njegove regeneracije u centralnom, zajedničkom postrojenju koje može biti udaljeno od postrojenja za odsumporavanje jer su

magnezijumove soli stabilne i mogu lako da se transportuju. Postrojenja koja su do sada bila u radu imala su najvećih problema sa hemijom postupka (veliki stepen oksidacije i formiranje $\text{MgSO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ koji stvara teškoće u radu.

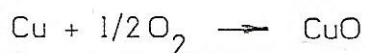
Citratni postupci

U citratnim postupcima SO_2 se apsorbuje u rastvoru natrijumovih soli u kojem je citratni jon prisutan kao pH pufer, vezujući vodonikove jone u nedisosovanu limunsku kiselinu. Na taj način se povećava rastvorljivost SO_2 . Rastvor sa apsorbovanim SO_2 odlazi u reaktor u koji se uvodi H_2S kojim se proizvodi elementarni sumpor. Sumpor se koncentriše flotacijom i većim delom koristi za proizvodnju H_2S potrebnog za redukciju u sistemu. Sistem može da ukloni do 95% SO_2 i proizvede sumpor čistoće 99%. ~~Finalnom~~ verzijom postupka može se proizvesti tečni SO_2 . Ukupni troškovi su neznatno veći u odnosu na ranije pomenute regenerativne postupke.

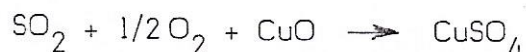
Shell-ov postupak za odmsumporavanje otpadnog gasa sa bakarnim oksidom

Otpadni gas prelazi preko sloja bakra, prilikom čega se uklanja SO_2 na temperaturi od oko 400°C . Nakon zasićenja akceptora, struja otpadnog gasa odlazi u paralelni rekator, a zasićeni sloj se regeneriše gasom koji sadrži vodonik. Hemija postupka je sledeća:

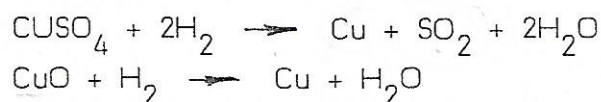
1) Oksidacija (pri ulasku otpadnog gasa u rekator)



2) Sorpcija SO_2



3) Regeneracija vodonikom



Na ovaj način može se ukloniti oko 90% SO_2 koji se koristi za proizvodnju sumporne kiseline ili sumpora. Zbog rada pri visokim temperaturama nije potrebno zagrevanje pre ispuštanja očišćenog gasa u dimnjak. Zbog velike potrošnje vodonika i potrebe za prethodnim efikasnim otprašivanjem gasne struje, ovaj sistem je izuzetno pogodan za rafinerije i petrohemijska postrojenja gde je olakšano snabdevanje vodonikom i čiji otpadni gasovi nisu opterećeni česticama.

Azotovi oksidi mogu istovremeno da se uklone dodatkom NH_3 koji reaguje sa azotnim oksidima u prisustvu bakarnog katalizatora, formirajući molekularni azot i vodenu paru. Uklanjanje 70% azotnih oksida se postiže injektiranjem 100% stehiometrijski potrebnog NH_3 . Ukupni troškovi su slični kao za ranije pomenute regenerativne postupke.

VI. SUVA I MOKRA ADSORPCIJA NA AKTIVNOM UGLJU

Korišćenje aktivnog uglja za uklanjanje SO_2 iz otpadnih gasova predstavlja privlačno rešenje zbog mogućnosti jednostavne regeneracije termičkim putem, tako da činjenica da prvi patent za postupke iz ove grupe potiču još iz 1916. godine nije začudjujuće.

Postupak odsumporavanja gasova aktivnim ugljem se zasniva na adsorpcionom vezivanju molekula SO_2 na površinama poroznog aktivnog uglja. Adsorpcioni kapacitet običnog uglja u odnosu na aktivni (sa razvijenim porama) je znatno manji i iznosi 2,5-3,0 g SO_2 na 1000 g uglja, u odnosu na 140 g kod aktivnog uglja. Temperatura u adsorpcionom sistemu iznosi 100-150°C, SO_2 se pri tome oksiduje u SO_3 , koji reaguje sa vodenom parom prisutnom u otpadnom gasu, dajući H_2SO_4 koja popunjava sistem pora. Visoko aktivna površina aktivnog uglja katalizuje oksidaciju SO_2 u SO_3 . Nedostaci ovog postupka su ograničeni kapacitet uklanjanja SO_2 , niže brzine gasa kroz apsorber zbog dužeg potrebnog vremena za reakciju i mogućnost oksidacije visoko reaktivnog uglja.

Regeneracija zasićenog adsorbenta može se vršiti ispiranjem, zagrevanjem ili redukcijom pri čemu se dobija sumpor ili H_2S . Pošto se SO_3 reagujući sa vodom prevodi u H_2SO_4 već u toku apsorpcije, izdvajanje H_2SO_4 iz adsorbenta predstavlja razumljivi pristup regeneraciji.

Lurgi-ev Sulfacid postupak sa ispiranjem je karakterističan po tome što se adsorpcija i desorpcija vrše istovremeno u istom sloju adsorbenta. Sloj se kontinualno ispire u cilju uklanjanja H_2SO_4 odmah nakon njenog stvaranja. Na slici je prikazan adsorber i koncentrator u kome se otpadni gas hladi oslobadajući toplotu i na taj način koncentriše dobijenu H_2SO_4 do 60-70%. Sulfacid postupak se primenjuje na manjim postrojenjima. Postupak je jednostavan i pad pritiska u sistem je nizak. Proizvedena sumporna kiselina je slaba.

Sl. Shema Lurgi-Sulfacid postupka

VII. KATALITIČKA OKSIDACIJA I REDUKCIJA

Do sada su analizirani regenerativni postupci za odsumporavanje otpadnih gasova pri kojima se SO_2 koncentrisao u toku procesa sorpcije, odnosno desorpcije. U ovu grupu svrstani su postupci u toku kojih se SO_2 prevodi, još u glavnoj gasnoj struji u jedinjenje koje može da se iskoristi. Pri tome SO_2 se najčešće ili oksiduje u SO_3 , koji se prevodi u H_2SO_4 ili se redukuje do sumpora. Osnovni nedostatak ovoga pristupa je u velični opreme, jer svi delovi procesa moraju da prihvataju celokupnu količinu gasa. Međutim, pošto adsorpcija prethodi oksidaciji, postupak ipak spada u grupe sorpciono-desorpcionog tipa.

I pored značajnog obima istraživanja u oblasti katalitičke oksidacije i redukcije primena ove metode pri odsumporavanju otpadnih gasova razvila se samo do ograničene komercijalne upotrebe. Naime, u najrazvijenije postupke ove grupe spadaju oni u kojima se vrši katalitička oksidacija SO_2 kao u fabrikama H_2SO_4 kontaktnog tipa. Za termoelektranu to znači nadovezivanje fabrike H_2SO_4 na kotlovski sistem čime se vodjenje termoelektrane komplikuje. Zato je komercijalna upotreba ograničena i to na fabrike sumporne kiseline i topionice ruda.

VIII. OSTALI POSTUPCI

U ovu klasifikacioni grupu svrstani su postupci različitih tehnoloških karakteristika i na različitom stepenu razvitka. Neki od ovih postupaka nalaze se tek na početku razvoja, a pojedini ni u literaturi nisu jasno definisani. Ovde su svrstani i postupci koji za reaktante koriste prirodne materijale ili nuz-proizvode pojedinih industrija. Sastav takvih materijala je promenljiv. Većina postupaka iz ove klasifikacione grupe ne spada ni u jednu od do sada pomenu-tih grupa. Pojednim postupcima SO_2 se regeneriše.

Ovde su svrstani postupci pri kojima se SO_2 apsorbuje u rastvorima amina u kojima je rastvorljivost SO_2 dobra i koji će biti detaljnije opisan.

Morska voda koja je u velikoj meri puferovana bikarbonatno-karbonatnom ravnotežom, apsorbuje SO_2 u Flakt-hydro postupku. Ova tehnologija je vezana za specifična područja i predstavlja jeftinu metodu odsumporavanja u primorskim oblastima. Efekti na morski ekosistem tek treba da se prouče.

SO_2 i azotovi oksidi mogu da se uklanjaju adsorpcijom na zeolitnim molekulskim sitima. Postupak je posebno pogodan za fabrike sumporne i azotne kiseline čiji otpadni gasovi nemaju čestice i imaju temperaturu pogodnu za apsorpciju.

Za postupak sa elektronskim zrakom u kome SO_2 i azotovi oksidi reaguju u gasnoj struji sa NH_3 i vodenom parom, procenjeni su niski troškovi i mala potrošnja energije. Medjutim, postupak je još uvek u stadijumu oglednog postrojenja.

Apsorpcija SO_2 u rastvorima amino-jedinjenja se koristi za gasove koji se emituju iz procesa obojene metalurgije. U procesu firme Lurgi kao apsorberent je korišćena smeša ksilidin-voda u razmerama 1:1. Ustvari se ksilidin i voda ne mešaju ali uz prisustvo SO_2 stvara se izvesna količina ksilidinsulfata rastvornog u vodi, kada je koncentracija SO_2 blizu 100 kg/m^3 , smeša postaje homogena. Na sl. je data kriva ravnoteže SO_2 -ksilidin-voda.

Sl. Krive izoterme apsorpcije

kalcinisane soda

Desorpcija se vrši pomoću Na_2CO_3 i prevodi obrazovani ksilidensulfat u sulfit natrijuma a SO_2 se isparava u koloni pri $95-100^\circ\text{C}$.

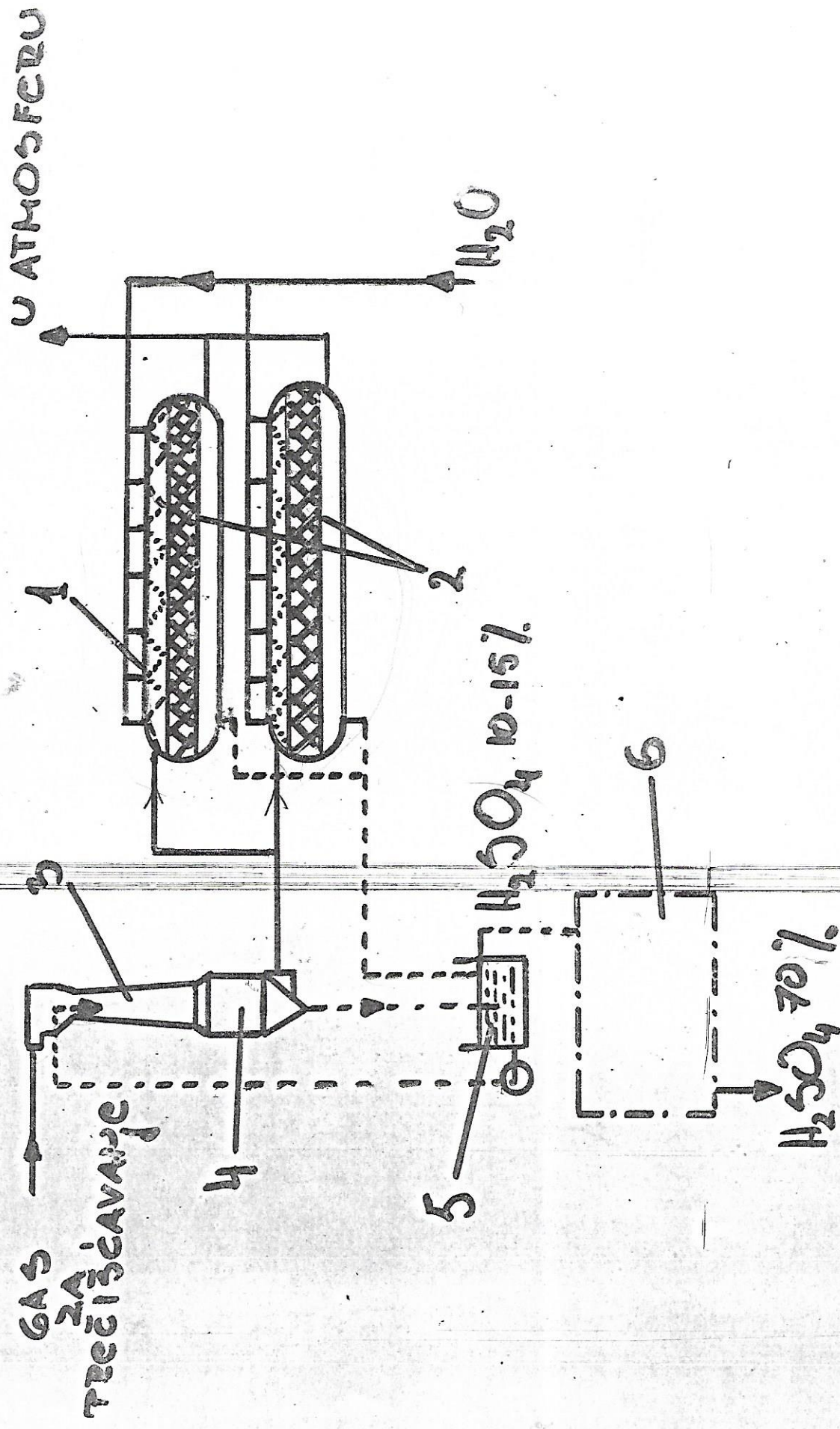
SO_2 koji ima nešto ksilidina, ispira se vodom u sledećoj koloni i dobija se čisti SO_2 . Da bi se pare ksilidina zadržale, izlazni gasovi se tretiraju sa razblaženom H_2SO_4 .

Shema procesa je data na sl.

Sl. Tehnološka shema procesa sulfidin firme Lurgi

1, 2 - apsorberi, 3 - rastvor kalcin.sode, 4 - razblažena H_2SO_4
5 - hladnjaci, 6 - kolona za ispiranje gasa, 7 - "stripping" kolona,
8 - separator, 9 - kolona za ispiranje

Radi ekonimičnsti procesa potrebno je nešto veća koncentracija SO_2 u ulaznom gasu = 8%.



SULFATID POSTUP. FIRME LURGI

- 1 - reaktor ; 2 - sloj aktivnog i uplaja ; 3 - Venturi sprayer ;
- 4 - sloj pasivnog i uplaja ; 5 - rezervoar ; 6 - koncentrisanje kiseline

SUMPORVODONIK

H₂S sadrže prirodni i naftni gasovi, gasovi koji se oslobadjaju pri sagorevanju kamenog uglja. U zavisnosti od izvora dobijeni gasovi mogu da sadrže u manjim koncentracijama ugljendisulfid CS₂, karbonilsulfid COS, tiofen C₄H₄S, merkaptane RSH, zatim gasove sa piridinskom bazom, cijanvodonik i amonijak.

Sumporvodonik se takodje nalazi u izlaznim gasovima koji se stvaraju pri isparavanju celulozne svile. Gasovi koji sadrže H₂S pri hladjenju ispod tačke rose imaju vrlo neprijatan miris i nepoželjni su pri proizvodnji i termičkoj obradi čelika. Zato je sumporvodonik neophodno ukloniti iz tih gasova. Negde su dozvoljene koncentracije u životnoj sredini od 11,5 mg/m³, U procesima metalurgije je obično dozvoljena veća koncentracija od 11 50 mg/m³.

Najviše rasprostranjen proces uklanjanja H₂S ili demerkaptanizaciju iz prirodnih ili naftnih gasova, koji sadrže relativno male količine CS₂ i karbonilsulfida (COS) a ne sadrže amonijaka, je proces prečišćavanja etanolaminom, ili proces Džirbotol (prema firmi Džirdler Korporejšen), sl.

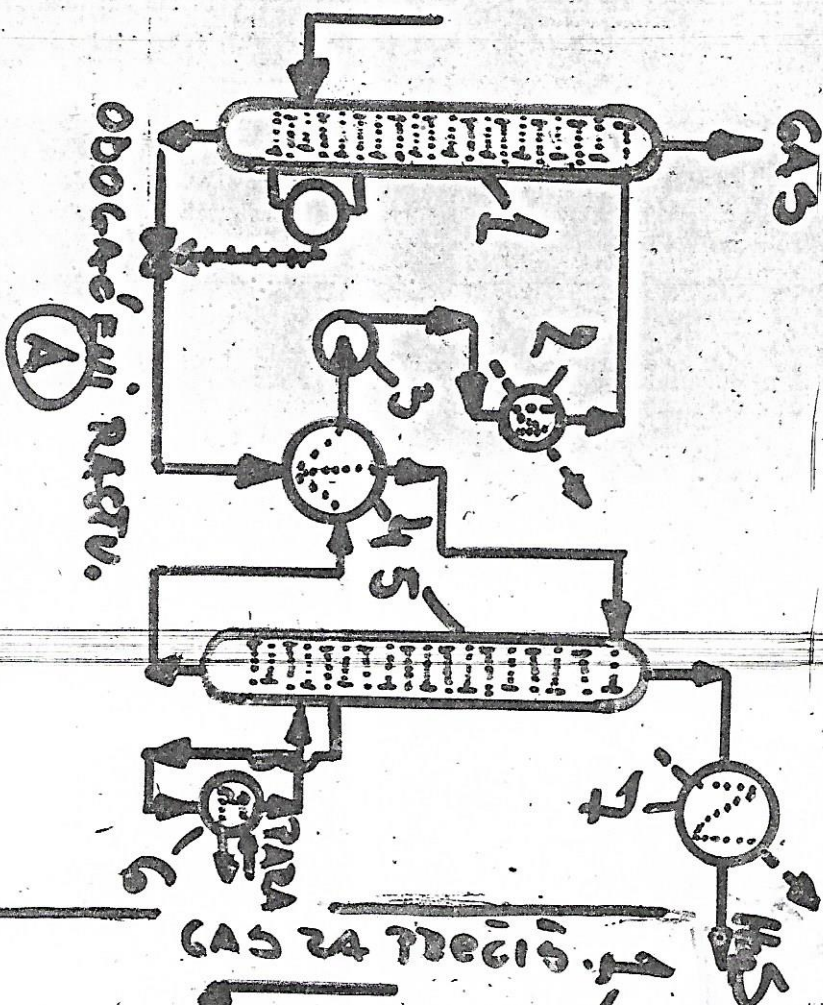
Sl. Proces Džirbotol

1. apsorber, 2 - hladnjak za rastvor, 3 - pumpa, 4,6 - toplotni razmenjivač, 5 - regenerator (strujni), 7 - hladnjak kiselih gasova

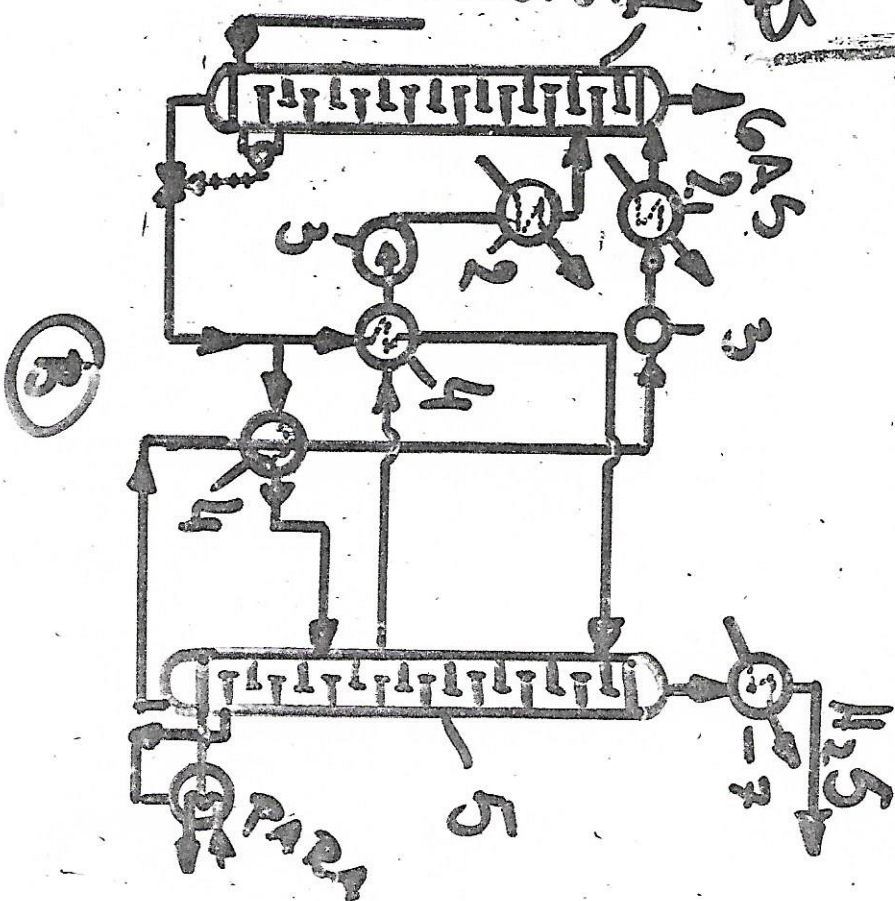
Sumporvodonik H₂S i sumporni oksid ugljenika COS (karbonilsulfid), se iz smeše gasova apsorbuju u koloni sa barbotiranjem (1) pomoću vodenog rastvora etanolamina na niskim temperaturama. Kompleks koji se obrazuje uvodi se u "Stripping" kolonu (5) (kolona za regeneraciju ili iscrpljivanje), gde se prilikom zarenja izdvajaju kiseli gasovi, a rastvor etanolamina vraća u apsorber. U početku je za tu svrhu korišćen trietanolamin (TEA). U poslednje vreme je pronadjeno, da se za apsorpciju H₂S i CO₂ sa više uspeha primenjuje 15-20% vodeni rastvor monoetanolamin (MEA), utoliko što se on odlikuje povećanom sposobnošću apsorpcije, većom reakcionom sposobnošću i lakom regeneracijom.

8

GAŠ ZA PREČIŠ.



GAŠ ZA PREČIŠ.



8. PROCES "DŽIRBOTOL"

1 - apsorber ; 2 - hladnjak ; 3 - pumpa ;

4 - razmjenjivač toplote ; 5 - "striking" - regeneracija ;

7 - hladnjača kis. pare ;

Nedostatak MEA je u tome što on sa karbonil sulfidom COS obrazuje na visokim temperaturama postojano jedinjenje dietilkarbamid ($\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{-CH}_2)_2$) što dovodi do gubitaka amina a pritisak njegovih para je visok; zato je posle stripinga (iscrpljivanja, regeneracije) neophodno ispirati kisele gasove zbog uklanjanja ponetih para MEA. Monoetilamin se obično koristi za uklanjanje sumpornih primesa iz prirodnog gasa, i to onda kada dietilamin DEA ne stvara dietilkarbamid; primenjuje se za čišćenje naftnih gasova koji sadrže nisku količinu karbonilsulfida. DEA je manje isparljiv pa mu gubici nisu veliki.

Pri obradi prirodnog gasa monoetanolaminom, koncentracija sumporvodonika se snižava do $5,75 \text{ mg/m}^3$, što zadovoljava i najstrožije uslove i za gradsku atmosferu. Za selektivnu apsorpciju H_2S u prisustvu CO se koristi metildietanolamin (MDEA) kao 30% vodeni rastvor.

Gas iz kamenog uglja, dobijen kod proizvodnje metalurškog koksa, sadrži uz H_2S kudikamo više primesa, nego prirodni ili naftni gasovi.

prime se	sastav % vol.	prime se	sastav % vol.
sumporvodonik H_2S	0,3 - 3,0	tiofen $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	0,010
ugljendisulfid CS_2	0,007-0,07	karbonilsulfid COS	0,009
merkaptani RSH	0,003	cijanvodonik HCN	0,10 - 0,25

Osim toga, gasovi sadrže oko 1% amonijaka i 1,5-2% ugljendioksida. Prisustvo amonijaka može dovesti do stvaranja baznih rastvora. Apsorpcija amonijaka teče u gasovitoj fazi i to veoma brzo, apsorpcija sumporvodonika u vodenim rastvorima amonijaka (takodje je odredjena gasovitom fazom), ali ne teče tako brzo kao apsorpcija amonijaka, i tada (kao i apsorpcija CO_2 u vodi ili slabo alkalnim rastvorima) odredjena je tečnom fazom. Ove osobenosti i odredjuju proces selektivne apsorpcije dve osnovne prime se, amonijaka i sumporvodonika a takodje i takvih primesa kao što su karbonilsulfid i cijanovodonik. Selektivnom apsorpcijom se može ukloniti oko 90% sumporvodonika, i zato je neophodan drugi stepen radi konačnog prečišćavanja.

U običnim uslovima apsorpcije sa rastvorom amonijaka uklanja se samo 30-50% H_2S , i zato je neophodno deo kiselog gasa usmeriti na "striping" i recirkulisati vodeni rastvor amonijaka. Kao krajnji proizvod nastaje amonijum sulfat i sumporovodonik, koji može biti preveden u sumpornu kiselinu za dobijanje amonijumsulfata ili čistog S. Postoji nekoliko varijanti tih procesa. Na primer, koristeći koncentrovani rastvor amonijaka, apsorbovati H_2S u prvom stepenu i zatim dodati amonijak u drugom apsorberu (proces Kolina), sl. . Kiseli gas se zatim otpara do koncentrovanog amonijačnog rastvora.

Sl. Proces Kolina (selektivna apsorpcija H_2S sa punom recirkulacijom tečnosti)

1 - kolona za selektivnu apsorpciju H_2S , 2 rastvor, 3 - sakupljač, 4 - hladnjak, 5 - razmenjivač toplote za rastvor, 6 - striping kolona za kisele gasove

U napred opisanim procesima kao rezultat regeneracije rastvora za apsorpciju se javlja slobodni sumporovodonik, koji se može oksidisati radi dobijanja čistog S. Ovaj proces je vrlo važan u slučaju prečišćavanja koksnog gasa, kada radi uklanjanja amonijaka i taloženja amonijumsulfita treba koristiti sumpornu kiselinu. U svojstvu oksidansa H_2S do elem. S koristi se kiseonik iz vazduha u prisustvu katalizatora kao što je: oksid gvoždja (procesi "Feroxs", "Glud" i Mančester), sulfat nikla, tioarsenat, cijandi gvoždja ili organski katalizatori.

Najpoznatiji proces na osnovu oksidacije je proces "Glud" sa gvoždjeoksidom.

Na sl. je prikazana tehnološka šema procesa "Glud".

(NH_3)₂ CO₃

Sl. Proces "Glud" - apsorpcija H_2S razblaženim rastvorom amonijumkarbonata sa naknadnom oksidacijom do elementarnog S u prisustvu oksida gvoždja i katalizatora

1 - apsorber, 2 - kolona za oksidaciju, 3 - separator, 4 - odvojeni sumpor, 5 - ispiranje, 6 - centrifuga

U procesu se koristi rastvor natrijumkarbonata ili 3% karbonat amonijaka za apsorpciju sumporovodonika. U rastvoru je prisutno oko 0,5% gvoždja oksida, koji služi za katalizator pri oksidaciji sumporovodonika do stepena regeneracije. Regeneracija se odvija u koloni sa podovima gde kroz rastvor barbotiraju mali mehuri vazduha. U procesu Glud koriste se vrlo visoke

aeracione kule (20–30 m). Sumpor koji se stvara, lepi se u trenutku obrazovanja za mehuriće vazduha i isplivava u vidu pene. Zajedno sa sumporom u peni se sakuplja znatna količina oksida gvoždja, što dovodi do gubitaka reagenata i znatno snižava kvalitet proizvoda.

KLAUSOV PROCES

Klausov proces nije proces prečišćavanja u pravom smislu jer zapravo služi za dobijanje elementarnog sumpora iz već čistih gasova sa koncentrovanim sumporovodonikom.

Karakteristične reakcije ovog procesa se odvijaju u dva stepena:

- termičkom stepenu:



- katalitičkom stepenu:

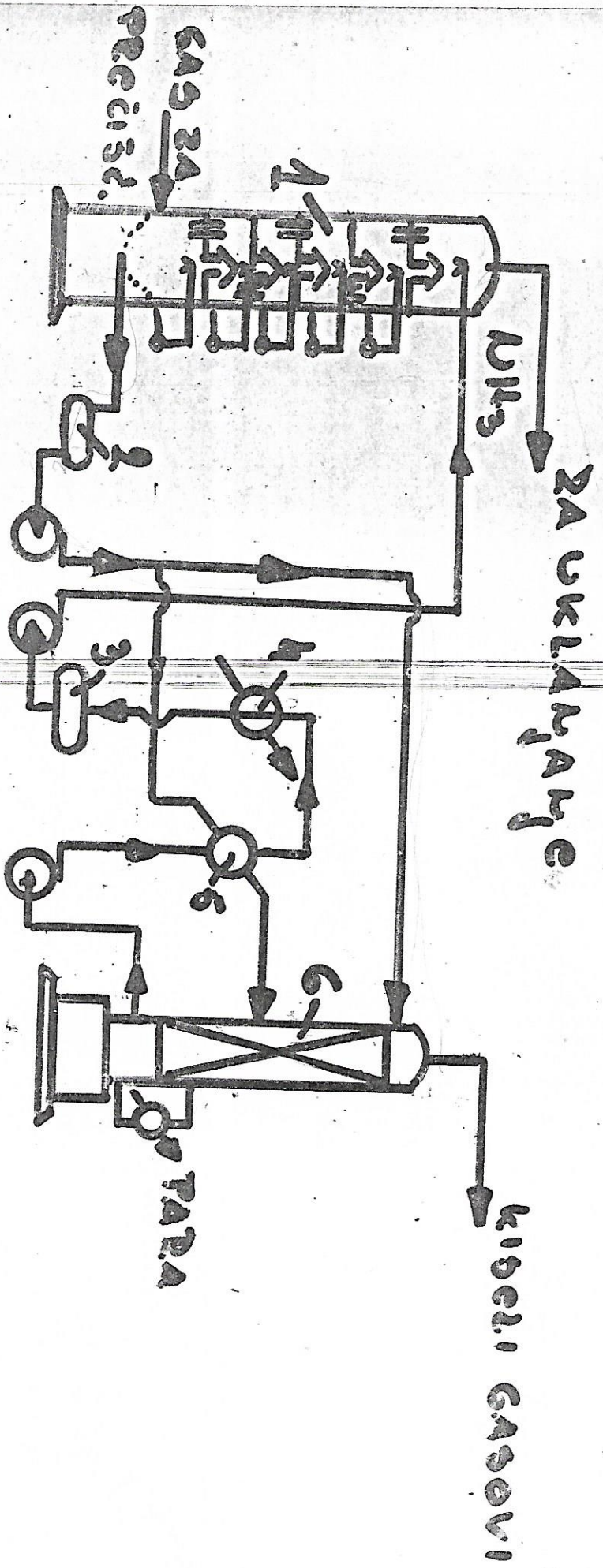


Sl. Teorijska ravnoteža konverzije H_2S do pare S

U termičkom stepenu proces se odvija na temperaturi iznad 530°C dok se katalitička oksidacija odvija između 400°C i temperature koja treba da je iznad temperature tačke rose pare sumpora (za datu smešu). Ukoliko je niža ova temperatura, utoliko je ^ekomplnija konverzija sumporovodonika u elementarni sumpor.

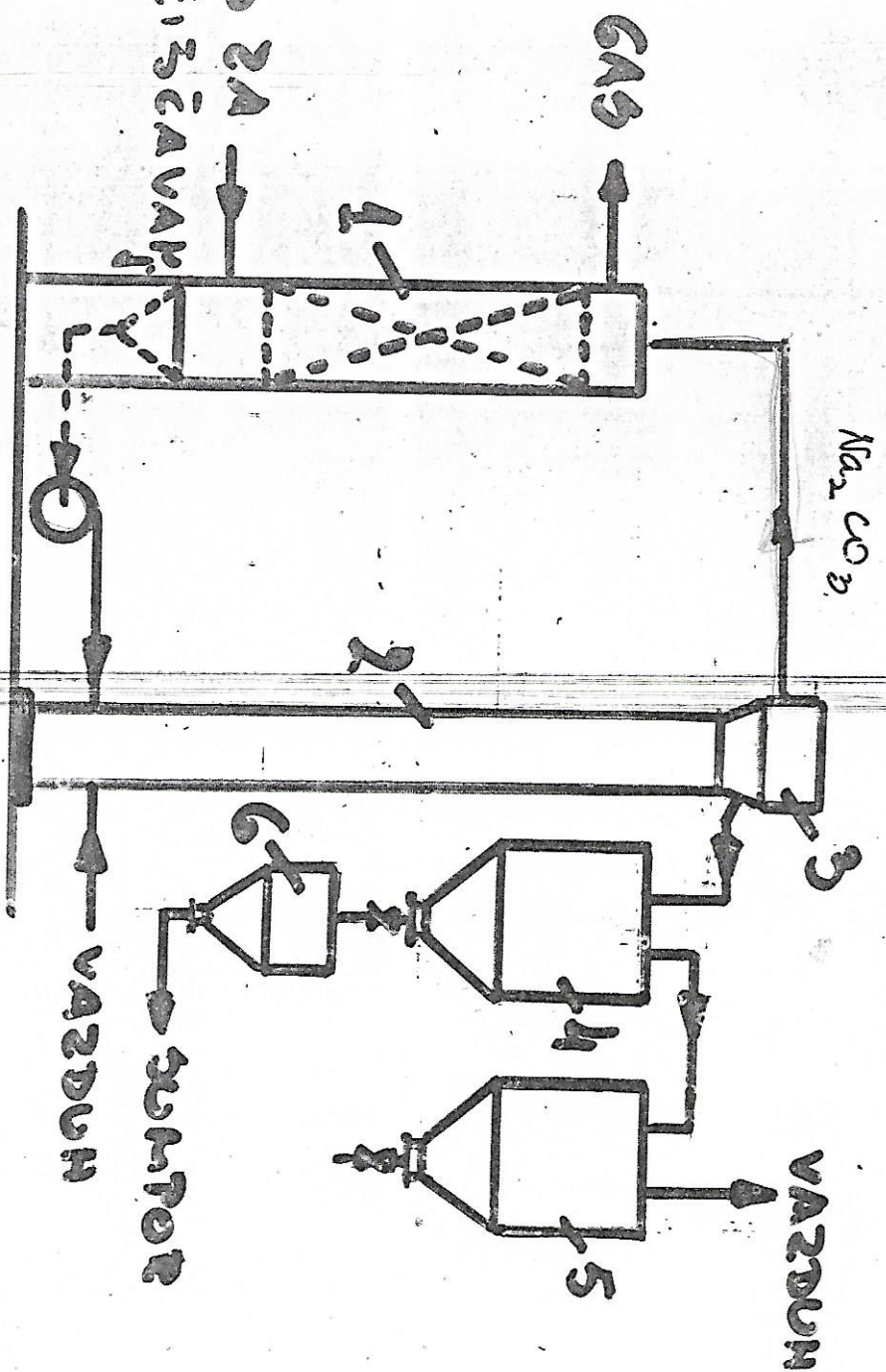
Korisno je da se proces odvija u nekoliko stepena sa kondenzovanjem u svakom stepenu.

U Klausovom procesu se kao katalizator koristi li prirodni boksit ili alumina (Al_2O_3) koji se oblikuje u kuglice i ima visoku aktivnost. Važne osobine katalizatora su: otpornost na visoke temperature pri regeneraciji kao i otpornost na habanje.



Sl. Proces kolina

- 1- kolona za selekt. absorpc. h₂s
- 2- razdelilnik; 3- separator
- 4- hladilnik; 5- razmenj. toplote
- 6- stripinje kolona za kisle gase



8. PROCES GLUD-a

- 1- апарат; 2- колонна за окисацію; 3- сепаратор
- 4- відпарювач; 5- істиняння; 6- центрифуга

Sl Tipična shema Klausovog procesa sa dva stepena

U prvi stepen - termički, dovodi se struja gasa sa H_2S i stehiometrijska količina vazduha gde trećina sumporovodonika sagoreva dajući sumpordioksid koji se uvodi u reakcionu peć na temperaturu od $1000-2000^{\circ}C$, pri čemu se formira oko 60% elementarnog sumpora. Para sumpora se uvodi u kondenzator (razmenjivač toplote, rekuperacija) gde se elementarni sumpor kondenzuje i izdvaja iz struje gasa. Iz kondenzatora se gasovi ponovo greju i uvode u prvi katalitički konvertor, tu se elementaran sumpor izdvaja usled dalje reakcije između H_2S i SO_2 . Ponovo zagrevanje gasa je neophodno radi održavanja temperature procesa iznad temperature tačke rose da bi se sprečila kondenzacija sumpora na površini katalizatora (deaktivacija katalizatora).

Posle prvog katalitičkog reaktora, gasovi se hlade i S kondenzuje. Ovi procesi se mogu ponoviti čak u tri katalitička stepena. Kako konverzija napreduje i sve više sumpora izdvaja iz gasne smeše, temperatura procesa se snižava dozvoljavajući kondenzaciju para sumpora i poboljšavajući konverziju.

Po izlasku iz poslednjeg kondenzatora, gasovi koji sadrže znatnu količinu sumpornih oksida i malu količinu para elementarnog sumpora, vode se na incinerator ^(spalivače) ili uređaj za prečišćavanje gasa od SO_2 .

Klausov proces koristi za konverziju gasa sa visokim sadržajem H_2S , približno iznad 50%. Efikasnost konverzije se kreće oko 94-95% sa dva katalitička stepena a 96-97% za tri stepena.

Efikasnost konverzije se umanjuje zbog stvaranje izvesne količine karbonil sulfida i kabondisulfida.

FLUOR I FLUORNA JEDINJENJA HF, SiF

U gasovima koji se izbacuju prilikom proizvodnje superfosfata (posle obrade fosfatne rude pomoću sumporne kiseline), javljaju se fluorovodonik HF, silicijumtetrafluorid SiF_4 , silicijumfluorovodonična kiselina H_2SiF_6 , zatim pri topljenju aluminijuma (gde se u svojstvu topitelja dodaje kalcijumfluorid CaF_2), u elektrolitičkoj proizvodnji aluminijuma gde se oksidi aluminijuma ili glinica Al_2O_3 tope u kriolitu Na_3AlF_6 pri $900-1000^\circ\text{C}$ i zatim se podvrgavaju elektrolizi i na kraju u pećima za spaljivanje metafosfata kalcijuma. Zahvaljujući dobroj rastvorljivosti fluorida u vodi, sl. , ispiranje gasova vodom je dovoljno za snižavanje koncentracije do dopuštene granice.

Sl. Ravnotežni dijagram vodenih rastvora fluorovodonične i silicijumvodonične kiseline

A - parcijalni pritisak HF nad rastvorima fluorovodonične kiseline

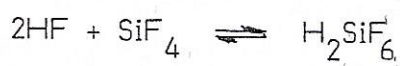
B - parcijalni pritisak SiF_4 nad rastvorima silicijumfluorovodonične kiseline

1 - na 25°C , 2 - na 40°C , 3 - na 60°C , 4 - na 75°C

Protivstrujne vlažne kule, vlažne kule sa paralelnim tokom, Venturi skruberi, mokri filtri i kule sa punjenjem su našle primenu kod proizvodnih i oglednih uređaja za uklanjanje primesa sa sadržajem F.

Napon pare HF u vodenim rastvorima pokazuje da se dobro rastvara u vodi na relativno niskim temperaturama.

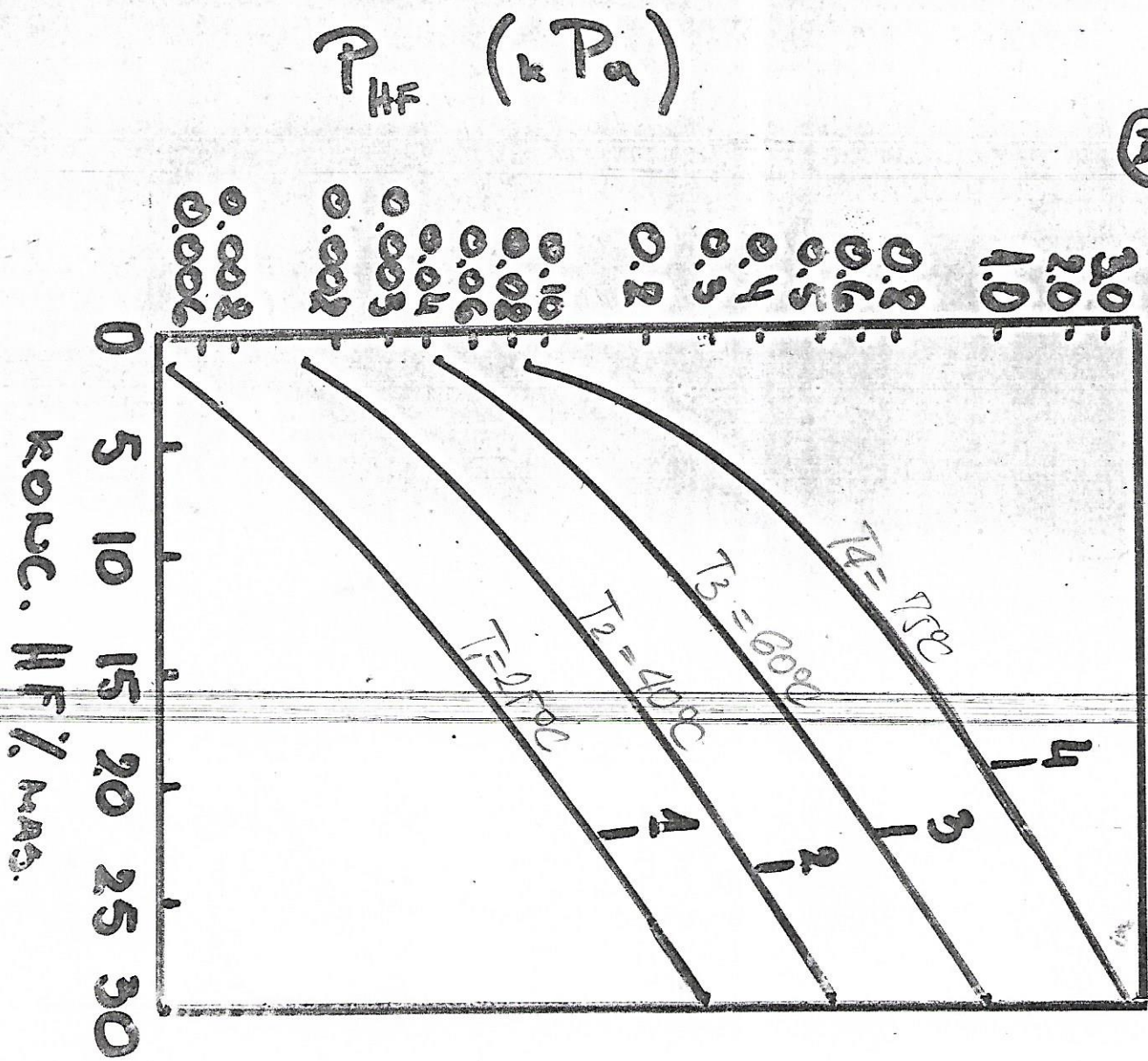
Pri apsorpciji SiF_4 u vodi, stvara se kiselina najverovatnije prema sledećim reakcijama:



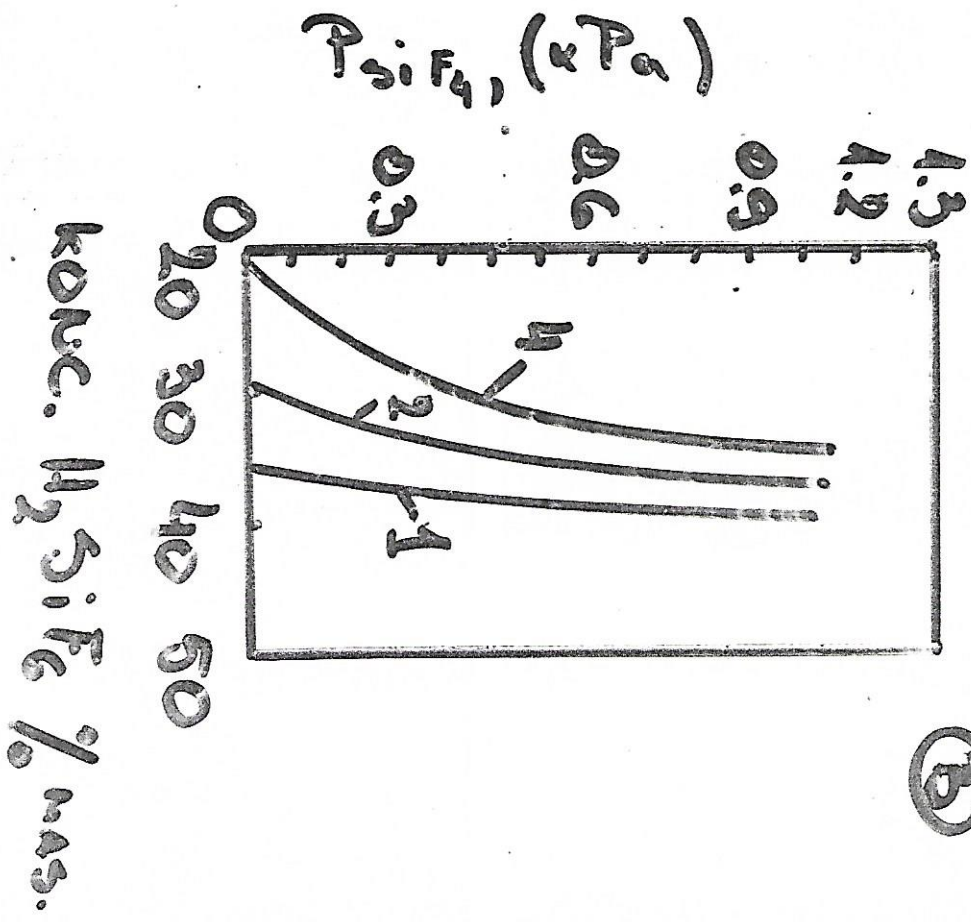
Fluorovodonična kiselina verovatno reaguje dodatno sa SiF_4 ili SiO_2 formirajući kompleks.

Druga jednačina je povratna do nivoa koji je uslovljen naponom pare HF i SiF_4 .

(A)



(B)



Usled velike rastvorljivosti HF i SiF_4 u vodi glavni otpor apsorpciji je u gasnom filmu, što je i eksperimentalno utvrđeno. Apsorpcija se komplikuje stvaranjem čestica "izmaglice" (mist) u gasu. Postoji tendencija da oslobodjeni silicijum (nastao pri reakciji sa vodom), formira čvrst film na spoljnoj površini kapljice i time sprečava apsorpciju.

Dobijena tečna faza, iz oba apsorpciona procesa sa HF i SiF_4 , je suviše kisela i toksična da bi se takva mogla odlagati.

Opšta je praksa da se neutrališe sa krečom u odvojenim rezervoarima gde se fluoridni joni istalože kao kalcijumfluorid.

Takodje se i druge komponente, kao što su Si i Fe, talože zbog promene pH. Čvrsta faza se lako odvaja taloženjem ili filtracijom i odvojeno uklanja. Može se ponekad neutralisana masa odlagati kao mulj.

Korporacija TVA (Tennessee Valley Authority) u USA je modifikovala proces mokrog skrubiranja fluornih gasova. U vodu skrubera se dodaje amonijak NH_3 do pH 5-6 usled čega se stvara korisan rastvor NH_4F . Recirkulacijom se povećava koncentracija rastvora tretira sa viškom amonijaka dok se pH ne poveća do 9, pri tim uslovima će se istaložiti Fe, Si kao i deo P. Talog se uklanja filtracijom a rastvor koristi za dobijanje kriolita (dodatak Na_2SO_4) ili aluminijumfluorida (dodaje se Al).

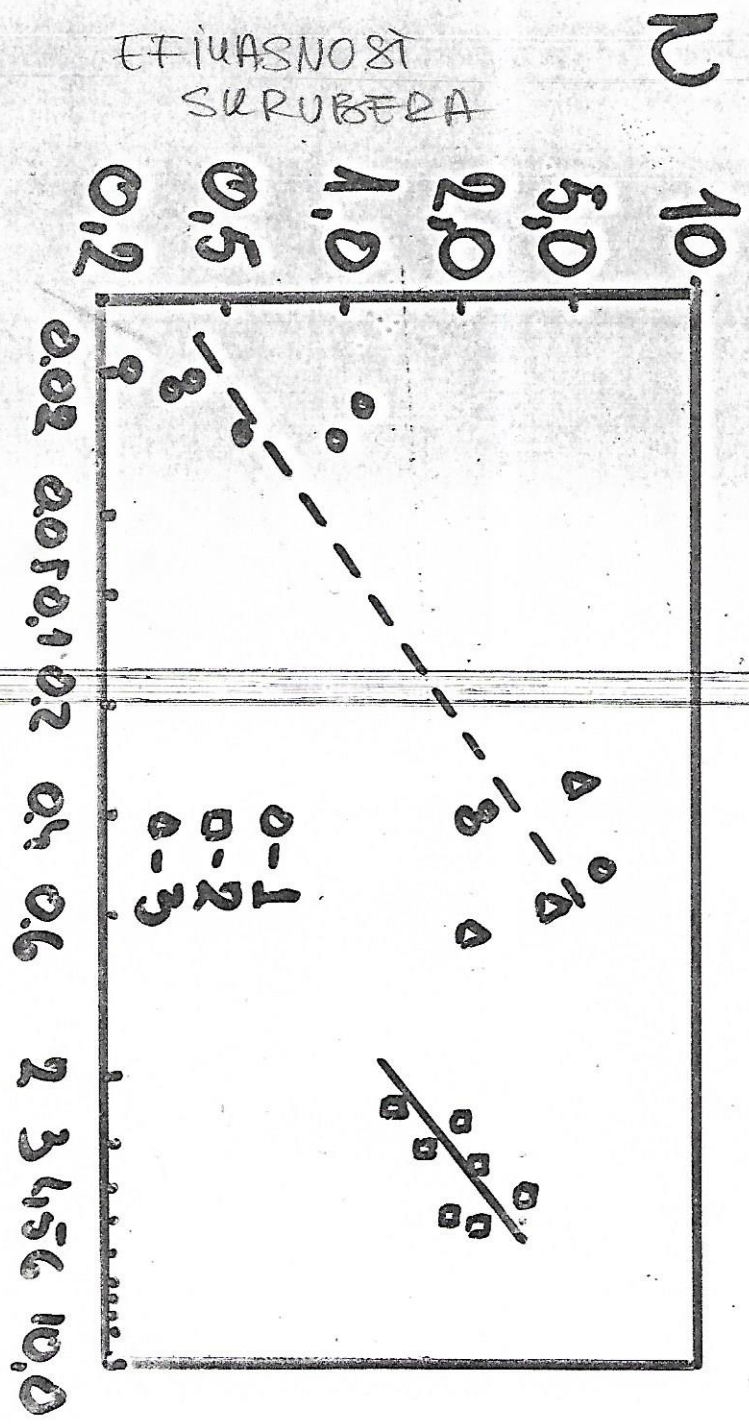
Projektovanje opreme je uslovljeno zahtevima za što manju potrošnju energije (minimalan pad pritiska u skruberu) pa je zato vršeno ispitivanje efikasnosti i utroška energije. Potrošnja energije u zavisnosti od broja prenosnih jedinica N, za vlažne skrubere i Venturi skrubere prikazana je na sl.

Sl. Zavisnost efikasnosti skrubera pri apsorpciji HF od snage (efikasnost je data u prenosnim jedinicama N)

1 - vlažni skruberi za HF, 2 - skruberi Venturi za HF, 3 - vlažni skruberi za SiF_4 (tačkasta linija - vlažni skruberi, puna linija - skruberi Venturi)



EFIKASNOST
SUKUBERA



УКУПНА СНАГА, W_s / m^3

- 1 - плаžни сукубери за 1 м
- 2 - Venturi сукубери за 2 м
- 3 - плаžни сукубери за 3 м

Značajan problem predstavlja izbor konstrukcionih materijala za uređaje u slučaju prečišćavanja gasa od F, HF, i drugih fluornih jedinjenja. Apsorpcione kule se izrađuju ili od drveta, s drvenom rešetkom, ili od lisnatih plastmasa. Zadovoljavajući materijal za oblaganje su grafitni crepovi kod procesa prečišćavanja gasova sa elementarnim F. Može se koristiti nikal i njegove legure, tako što se obrazuje zaštitni film fluorida nikla koji štiti od dalje korozije. Pri uzajamnom dejstvu sa čelikom stvara se fluorid gvoždja, koji se u vidu praha taloži na površini, ima slabu adheziju, pa se u takvim slučajevima ne preporučuje čelik - naročito na uslovima povišene temperature.

Skruberi sa raspršavanjem (vertikalni i horizontalni) se koriste često sa pakovanjem plastičnih rešetki u cilju boljeg kontakta gasne i tečne faze tokom procesa.

Sl. Fotografija plastičnih rešetki za gasne otvorene skrubere

Venturi skruberi su vrlo efikasni pri atomizaciji vode i dobri za kontakt gasovite i tečne faze, međutim, zbog visokog pada pritiska od strane gasa, zahtevaju veliku potrošnju energije.

Na sl. je data shema jednostavnog procesa prečišćavanja gasa od HF sa ejektorskim ubacivanjem vode i gasa.

Sl.

Ukoliko u otpadnom gasu ima fluora u gasovitom obliku, nije poželjno upotrebiti vodu za uklanjanje, F_2 ne reaguje dobro sa vodom a može pri nekim procesima stvoriti eksplozivne smeše.

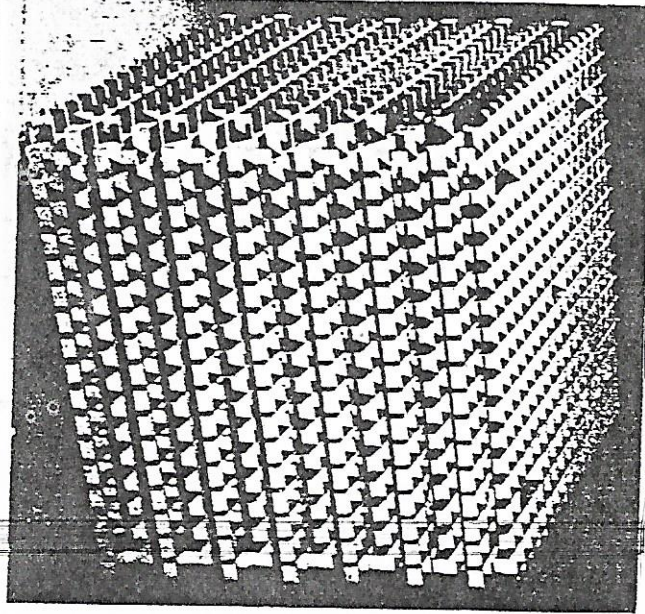
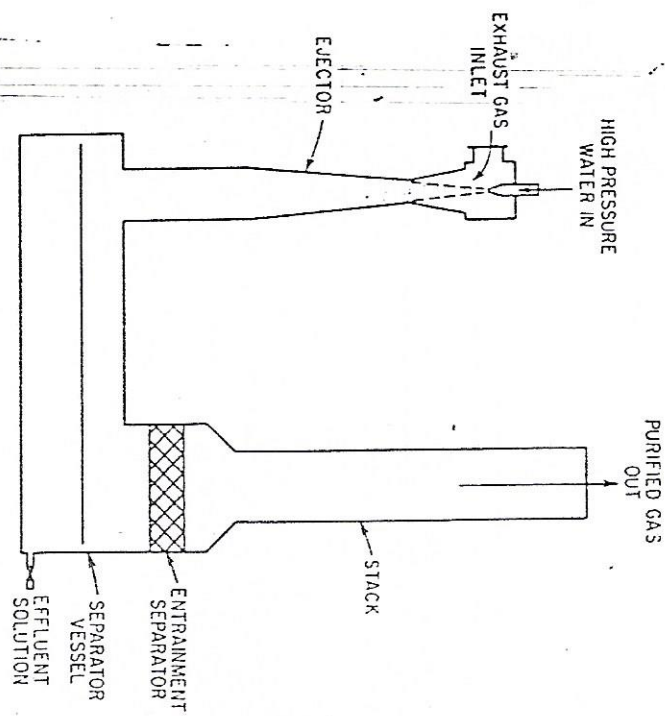


Figure 6-13. Photograph of an open slot-type injection-molded plastic packing proposed for exhaust-gas scrubbing. *Film: Product Camera*



HLOR I HLORIDI

Hloridi nastaju u procesima topljenja aluminijuma od otpadaka, gde se dodaje natrijumhlorid, odnosno topitelji koji sadrže hlor.

Hlorida takodje često ima u gasovima od raznih procesa spaljivanja, iz nekih tehnoloških procesa i to obično ne kao gas, nego u vidu malih kristala koji se ne mogu uklanjati ispiranjem u skruberu, ili filtracijom gasa.

Sam hlor se može ukloniti ispiranjem gasa vodom.

Apsorpcija gasovitog hlorovodnika u vodi (veoma se dobro rastvara) je uobičajen stepen, odnosno faza pri proizvodnji sone kiseline.

Apsorpcija para sone kiseline se odvija uz izdvajanje velike količine toplote, zato je neophodno obezbediti hladjenje. Proces se obično odvija u dve faze: u prvoj fazi gasovi prolaze kroz apsorber obložen grafitom, i on služi i kao razmenjivač toplote, zatim se gasovi provode kroz apsorpcioni toranj sa keramičkim punjenjem radi uklanjanja ostatka kiselih gasova.

Pošto se sam hlor lako ispira vodom, osnovni problem je, kao i kod uklanjanja fluora - izbor materijala. Ugljenični i nerđajući čelici nisu dovoljni za oštre uslove korozije.

Pri niskim temperaturama se mogu koristiti obloge od gume ili kolone sa keramičkim punjenjem. Poznata je i primena legura sa osnovom od nikla, titana, srebra.

AMONIJAK

Amonijak se oslobadja pri koksovanju uglja, tako da čini vrlo često 50-80% od jedinjenja koja se stvaraju procesom. (Na primer, u gradskom gasu sastav u % je 1,1 NH_3 , 0,1-0,25 HCN, 0,004 piridinovih jedinjenja, zatim u manjim količinama oksidi azota, a oko 1% slobodnog azota). Kao i jedinjenja sumpora, prisutna jedinjenja azota u vazduhu su toksična i koroziono aktivna, zato su i vršena ispitivanja u cilju razrade procesa radi istovremenog

uklanjanja sumporvodonika i amonijaka sa rekuperacijom amonijumsulfata i elementarnog sumpora. Međutim, neki od takvih procesa su našli samo ograničenu primenu.

Amonijak se vrlo dobro rastvara u vodi i u jakim kiselinama, sa kojima reaguje i obrazuje amonijumove soli. Međutim, izoterme apsorpcije ne podležu Henrijevom zakonu i za proračune je potrebno koristiti eksperimentalne podatke iz literature.

Rastvorljivost amonijaka u vodi se brzo smanjuje sa povećanjem temperature, i zato se obično za njegovo izdvajanje koristi dvostepeni sistem. U prvoj fazi se gasovi hlade do $30-50^{\circ}\text{C}$ u razmenjivaču toplote ili u koloni sa raspršavanjem ispunjenu drvenim rešetkama u koju se ubrizgava razblažena amonijačna voda.

Amonijačna voda koja se obrazuje može da sadrži izvesnu količinu smola koje se odvajaju. Zatim se amonijačna voda hladi i usmerava za hladjenje gasova u aparat za ispiranje amonijaka. Završno ispiranje gasova se vrši čistom vodom. Na svakih 1000 kg koksa dobija se oko $0,14 \text{ m}^3$ koncentrovanog rastvora amonijaka. Aparat u kome se vrši ispiranje je obično skru^{od/}ber sa punjenjem drveta, keramike ili sintetičkih vlakana.

OKSIDI AZOTA

Poznato je šest stabilnih oksida azota: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 i N_2O_5 i jedan nestabilan NO_3 . Neki od njih, najčešće NO i NO_2 se obrazuju u procesu sagorevanja i ima ih u koksnom gasu; NO , NO_2 i magla azotne kiseline nastaju prilikom proizvodnje azotne kiseline. Oksid azota NO se javlja kao krajnje nepoželjna primesa u koksnom gasu, zato što obrazuje smole pri uzajamnom dejstvu sa diolefinima kojih ima u gasu. To može dovesti do formiranja čepova i njihovih pucanja.

Prisustvo NO_2 u vazduhu pogoduje stvaranju smoga. NO_2 se javlja u pogonima galvanizacije prilikom nagrivanja metala pomoću azotne kiseline. Primeњуju se različiti procesi radi ispiranja gasova sa sadržajem azotovih oksida (u malim koncentracijama), ali samo sa ograničenim uspehom. Peters je

proučavao apsorpciju NO_2 , koji se nalazio u ravnoteži sa N_2O_4 , pomoću vode u različitim jednostepenim apsorberima: kuli sa vlažnim zidovima, orošavanjem, koloni sa punjenjem i barboterima sa membranom od frite.

Najbolji rezultati su dobijeni u barboteru sa membranom, ali je pad pritiska u njemu vrlo visok i zato ekonomski neopravdan (5-8 kPa). Daleko manja efikasnost se postiže u barbotажnoj koloni sa tanjirima (30%). Pad pritiska je samo 0,45 kPa, tako da se višestepenim uređajem može obezbediti dovoljna efikasnost.