



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Я. М. Визель, Р. А. Ибрагимов, И. Л. Мостинский,
Кинетика десульфуризации отработанной ионизирующей
присадки на МГДЭС, *ТВТ*, 1980, том 18, вы-
пуск 4, 863–869

Использование Общероссийского математического портала Math-
Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским
соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.211.24.175

9 ноября 2024 г., 12:20:44



УДК 536.46:532.529

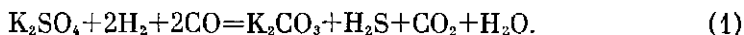
**КИНЕТИКА ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОЙ
ИОНИЗИРУЮЩЕЙСЯ ПРИСАДКИ НА МГДЭС***Визель Я. М., Ибрагимов Р. А., Мостинский И. Л.*

Предложена методика расчета скорости взаимодействия твердого сульфата калия с водородом при температурах 1033–1073 К, в основе которой лежит допущение, что процесс идет в две стадии: активированная адсорбция и реакция в адсорбированной фазе. Создана экспериментальная установка и проведены опыты. Результаты расчетов сравниваются с полученными экспериментальными данными, а также с данными других исследователей.

Удаление окислов серы из отходящих газов является одной из наиболее острых проблем тепловых электростанций, и МГДЭС открытого цикла не являются в этом смысле исключением. Однако для МГДЭС очистка дымовых газов от окислов серы может быть существенно удешевлена благодаря использованию замкнутого контура ионизирующей присадки. Наиболее технологически отработанным и экономически приемлемым видом присадки является карбонат калия, который вводится в камеру сгорания в количестве ~2% расхода продуктов сгорания (по массе). При температурах 1500–1800 К калий, находящийся в атомарном виде и в виде КОН, реагирует с серой топлива с образованием сульфата K_2SO_4 , который конденсируется и затем улавливается в виде пыли. Таким образом, даже для топлива с высоким серосодержанием окислы серы могут быть практически полностью удалены из дымовых газов. Задача сводится к замыканию контура присадки, для чего сульфат калия необходимо перевести в карбонат калия K_2CO_3 или в гидроксид калия КОН.

Наиболее перспективным способом десульфуризации сульфата калия является обработка его газообразным реагентом (H_2 или H_2+CO) при высоких температурах. При этом достигается высокая степень превращения и в реакторе десульфуризации получается готовый продукт (КОН или K_2CO_3), не требующий дальнейшей переработки перед повторным использованием присадки в цикле МГДЭС.

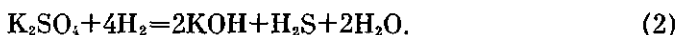
Известно несколько работ, в которых исследовалась кинетика десульфуризации K_2SO_4 газообразными восстановителями. В [1] исследовалась кинетика процесса, описываемого суммарной реакцией



Опыты проводились следующим образом. Навеска, состоящая из 2 г сульфата калия и 10 г корунда с размерами частиц порядка 0,1 мм (корунд служил для предотвращения сплавления), продувалась смесью H_2+CO со скоростью 0,3–0,5 м/с при атмосферном давлении (температуры 1053, 1073 и 1093 К). Увеличение скорости газа не приводило к изменению скорости реакции, т. е. реакция проходила в кинетической области. Авторы показали, что в данном случае процесс термической карбонизации сульфата калия является реакцией второго порядка по карбонату калия, и из трех полученных кинетических кривых определили предэкспоненциаль-

ный множитель K_0 и эмпирическую энергию активации ($E = 358,7$ кДж/моль). Таким образом, описание процесса свелось к формальной интерполяции опытных данных.

В [2] исследована кинетика процесса, описываемого суммарной реакцией



В этих опытах навеска сплава SiO_2 и K_2SO_4 массой 55 г в мольном отношении 4,6:1, изготовленная в виде цилиндров размером диаметра $3,2 \times 6,4$ мм, продувалась водородом со скоростью 0,7 м/с. В выходящем газе измерялась концентрация H_2S . Получены шесть кинетических кривых при температурах 973, 998, 1033, 1048, 1073 и 1148 К.

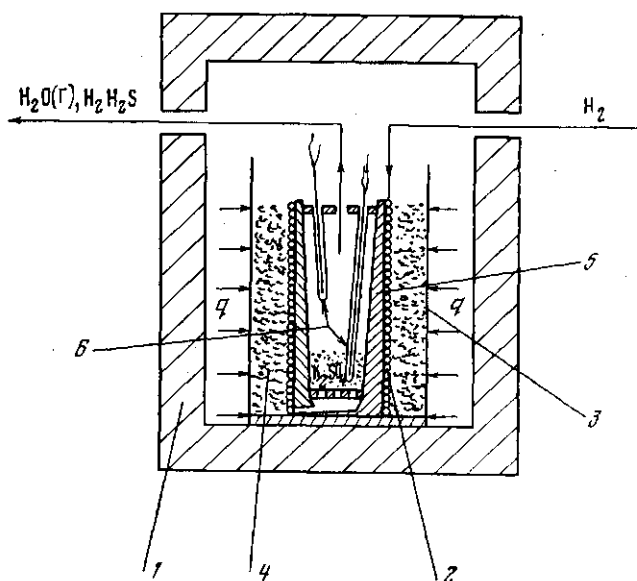


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — тепловая изоляция; 2 — змеевик для нагрева водорода; 3 — нагреватель; 4 — металлическая набивка (инерционная); 5 — реактор; 6 — термопары

Описание процесса, приведенное в [2], также достаточно формально. Из шести экспериментальных кинетических кривых определены три эмпирические константы для системы из трех линейных уравнений, из которой в свою очередь можно найти скорость образования сероводорода.

Следует отметить, что в [1] получены только интегральные кинетические кривые, т. е. зависимость суммарного выхода конечного продукта K_2CO_3 от времени и температуры. Однако для разработки технологии процесса десульфуризации необходимо иметь и дифференциальные кинетические кривые, т. е. зависимости скорости процесса от времени и температуры. В [2] получены дифференциальные кинетические кривые, однако шихта, с которой проведены эксперименты, менее интересна: изучался сплав K_2SO_4 с SiO_2 , а между тем переработку сульфата калия на МГДЭС предполагается производить после экстракции его из смеси с золой и высушивания [3]. В Институте высоких температур АН СССР начаты экспериментальные исследования кинетики взаимодействия сульфата калия с водородом.

Схема установки приведена на рис. 1. Основным ее элементом является печь (рабочая температура 900–1200 К), в которой помещается нагреватель водорода и реактор. Реактор представляет собой цилиндр из стали X18H10T высотой 110 и наружным диаметром 44 мм. Внутренний

(рабочий) объем реактора выполнен в виде усеченного конуса с верхним диаметром 30 и нижним — 22 мм. Нагревателем водорода является змеевик из нержавеющей стали, навитый на наружную поверхность реактора.

Объектом исследования в проведенных опытах была шихта — смесь порошка сульфата калия с песком в весовом отношении 1:7 (общая масса шихты 17 г) с размерами частиц песка 0,1—0,3 мм. Исследовалась шихта двух видов: с частицами сульфата, у которых среднее отношение поверхности к объему $S/V=0,31 \text{ мм}^{-1}$ (медианный диаметр $d_m \approx 0,03 \text{ мм}$), и с частицами, у которых $S/V=300 \text{ мм}^{-1}$ ($d_m \approx 6 \text{ мм}$).

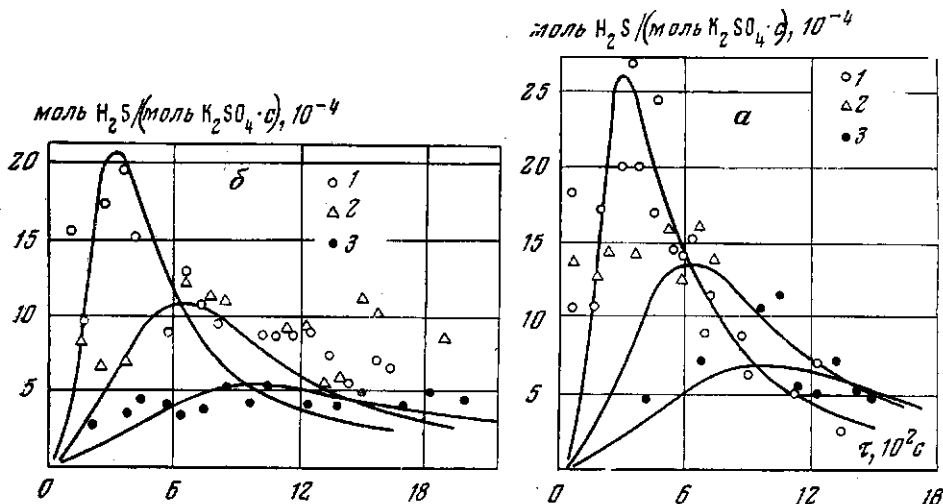


Рис. 2. Результаты определения изменения скорости реакции во времени: а — $S/V=300 \text{ мм}^{-1}$; б — $0,31$. 1 — 1073 К; 2 — 1053; 3 — 1033; кривые — результаты расчетов

При разогреве и остывании печи шихта в реакторе продувалась инертным газом (азотом). Скорость водорода в реакторе составляла 0,4 м/с. Процесс протекал в чисто кинетической области. Об этом свидетельствовало следующее. Во-первых, увеличение скорости газа не приводило к изменению вида кинетических кривых; во-вторых, как показали анализы выходящего из реактора газа, количество подаваемого водорода примерно в 60 раз превосходило требуемое по стехиометрии реакции (2).

Температура газа и шихты в реакторе (они практически совпадали) измерялись хромель-алюмелевыми термонарами с выводами показаний на цифровой вольтметр Ф-30. Концентрация сероводорода в газообразных продуктах реакции определялась хроматографическим и химическим методами. Во всех экспериментах материальные балансы по сере и калию сводились с точностью не менее 98%.

Полученные в опытах зависимости скорости реакции от времени для температур 1073, 1053, 1033 К приведены на рис. 2, а (для мелких частиц сульфата) и рис. 2, б (для крупных частиц). Наши эксперименты (рис. 2), так же как и эксперименты [2] (рис. 3), показали, что зависимость скорости десульфуризации от времени имеет характерный максимум. Величина этого максимума и время его достижения зависят от температуры процесса. Такой вид кинетической кривой характерен для реакций, которые идут в две последовательные стадии, причем скорость первой реакции превышает скорость второй.

Механизм реакции (2) можно представить следующим образом. Сначала идет активированная адсорбция молекул водорода частицами сульфата калия, а затем реакция между адсорбированными молекулами H_2 и молекулами K_2SO_4 согласно стехиометрическому уравнению (2).

Остановимся подробнее на каждой из этих стадий. Разность между энергиями активации десорбции $E_{\text{дес}}$ и адсорбции E_a равна теплоте адсорбции

$$q = E_{\text{дес}} - E_a. \quad (3)$$

Эта величина, например для адсорбции водорода на вольфраме, составляет 290 кДж/моль [4]; для других материалов имеет тот же порядок (до 220 кДж/моль) [5]. Поскольку эмпирическая величина энергии активации E_x химической реакции (2) имеет тот же порядок, что и теплота адсорбции (согласно [1] $E_x = 359$ кДж/моль), можно предположить, что

$$E_{\text{дес}} > E_x > E_a, \quad (4)$$

и скорость адсорбции определяется скоростью бомбардировки поверхности молекулами водорода, энергия которых превышает активационный барьер.

Число молекул, падающих за единицу времени на единицу поверхности, равно

$$\mu = P / (2\pi m k T)^{1/2}. \quad (5)$$

Отношение скорости молекулы, имеющей энергию E_a , к наиболее вероятной

$$u = v / v_{\text{н}}. \quad (6)$$

Согласно распределению Максвелла, относительное число молекул, скорость которых превышает v , равно [6]

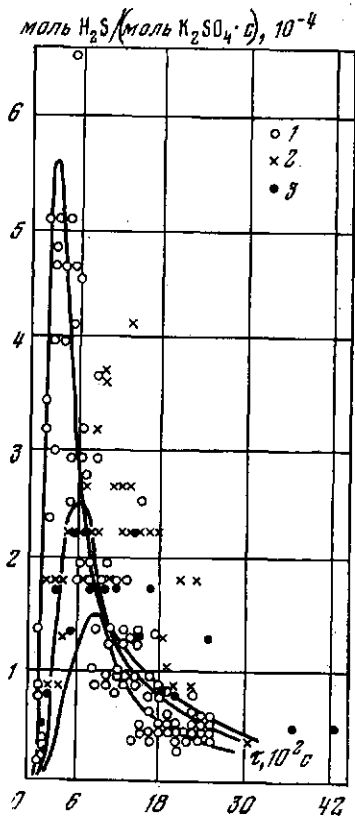
$$\frac{n_{>u}}{n} = \frac{u}{\sqrt{\pi}} \int_u^{\infty} z^2 \exp(-z^2) dz \quad (7)$$

или

$$\frac{n_{>u}}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(u \exp(-u^2) + \int_u^{\infty} \exp(-z^2) dz \right), \quad (8)$$

$$\int_u^{\infty} \exp(-z^2) dz = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \text{erf}(u)). \quad (9)$$

Рис. 3. Изменение скорости реакции во времени ($S/V = 0,11$ мм⁻¹, данные [2]): 1 — 1073 К; 2 — 1048; 3 — 1033. Кривые — результаты расчетов



Таким образом, скорость адсорбции определяется с помощью выражений (6), (8), (9).

Скорость десорбции обратно пропорциональна «времени жизни» адсорбированной молекулы

$$\tau = \tau_0 \exp(E_{\text{дес}}/RT), \quad (10)$$

где τ_0 — начальное время, для которого в [7] приводится эмпирическая формула

$$\tau_0 = 4,75 \cdot 10^{-13} (M V^{2/3} / T_s)^{1/2}. \quad (11)$$

Здесь M — молекулярный вес, деленный на число атомов в молекуле; V — молярный объем в см³, деленный на то же число; T_s — температура плавления.

Теплота адсорбции уменьшается по мере увеличения степени заполнения поверхности адсорбированными молекулами. При температурах до 1100 К диссоциация водорода отсутствует и можно предположить, что

одна молекула занимает один центр адсорбции. В этом случае, согласно [5], теплота адсорбции линейно зависит от степени заполнения поверхности

$$q = q_0 - Z\theta, \quad (12)$$

где q_0 — теплота адсорбции при $\theta=0$. В соответствии с (3) отсюда вычисляется $E_{\text{дес}}$, при этом E_a считается постоянной.

По поводу скорости химической реакции сделаем два предположения: 1) порядок реакции по водороду — четвертый, что следует из уравнения (2); 2) зависимость константы скорости реакции от температуры определяется по формуле Аррениуса.

Таким образом

$$w = K_0 n^4 \exp(-E_x/RT), \quad (13)$$

где n — число адсорбированных на 1 см^2 молекул водорода; K_0 — предэкспоненциальный множитель; E_x — средняя энергия активации реакции (2). Рассмотрим алгоритм расчета зависимости относительной скорости реакции (2) от времени. Основная его идея — разбиение процесса на достаточно малые временные интервалы τ_1 (в дальнейшем всюду $\tau_1=1 \text{ с}$), за которые независимо друг от друга происходят сначала адсорбция, а затем химическая реакция. Конечные результаты, полученные на каждом временном интервале, являются исходными для следующего. Таким образом, вычислительный процесс — безытерационный. Относительной скоростью реакции является количество молекул водорода, прореагировавших за 1 с на 1 см^2 поверхности сульфата калия.

В начале процесса $n=0$, $\theta=0$. Скорость адсорбции

$$w_a = \mu \frac{n_{>u}}{n} (1 - \theta), \quad (14)$$

где $\theta = n/n_s$; n_s — число центров адсорбции на единицу площади поверхности.

Скорость десорбции

$$w_{\text{дес}} = n/\tau, \quad (15)$$

где τ определяется по (10).

Число молекул, адсорбированных за время τ_1 на 1 см^2 поверхности

$$n_1 = n + (w_a - w_{\text{дес}}) \tau_1. \quad (16)$$

Скорость химической реакции определяется из (13) и, таким образом, входные данные для второго интервала времени

$$n = n_1 - K_0 n_1^4 \exp(E_x/RT) \tau_1, \quad \theta = n_1/n_s.$$

Как показали расчеты, наиболее важными из используемых констант являются: число центров адсорбции на единице площади поверхности n_s , энергия активации адсорбции E_a , энергия активации химической реакции E_x и предэкспоненциальный множитель K_0 . В данных расчетах используется общепринятое [5, 7] значение $n_s = 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Энергию активации химической реакции примем, согласно [1], $E_x = 359 \text{ кДж/моль}$. В [1] исследовалась формальная кинетика реакции (1), поэтому можно предположить, что полученная в этой работе величина энергии активации относится к самой медленной промежуточной стадии суммарной реакции (1).

Все остальные константы мало влияют на зависимость скорости реакции от времени и температуры. Величина энергии активации десорбции взята из соотношения (3), причем в данном случае существенно лишь то, что $E_{\text{дес}} > E_x$; величина τ_0 в формуле (10) взята из [7].

Особого рассмотрения требуют величины E_a и K_0 .

Энергия активации адсорбции E_a определяется из измерений скорости обратимой активированной адсорбции при достаточно высоких температурах. Для водорода получены значения E_a от 83,2 ([8], окислы металлов)

Ссылки	[2]	Данные авторов	[1]	Данные авторов
S/V , мм ⁻¹	0,11	0,31	60	300
Максимальная скорость реакции, моль Н ₂ S · 10 ⁻⁴	5,12	19,7	Не определялась	26,8
Степень превращения через 10 мин, %	20	32	38	58
Степень превращения через 20 мин, %	33	66	53	79
Относительное значение K_0	1	5,18	—	7,1

до 331 кДж/моль ([9], уголь). Определить E_a для сульфата калия можно, по-видимому, только на основании обработки проведенных экспериментов, так как процесс сопровождается необратимой химической реакцией. Расчеты показали, что величина $E_a=242$ кДж/моль описывает все шесть кинетических кривых для температур 1073, 1053, 1033 К и двух размеров частиц сульфата, полученных в данных экспериментах, а также кинетические кривые для температур 1073, 1048, 1033 К, полученных в экспериментах [2]. Это дает основание считать, что величиной $E_a=242$ кДж/моль в подобных расчетах пользоваться можно.

Предэкспоненциальный множитель K_0 не зависит от температуры и описывает кинетические кривые всех опытов, проведенных с данной пылью. Напомним, что при попытке описать кинетику реакции (1) с помощью одного уравнения второго порядка [1] необходим свой предэкспоненциальный множитель для каждой кинетической кривой, и для температур 1073 и 1053 К их значения отличались почти в два раза. В таблице приведены данные для температуры 1073 К, показывающие, что K_0 в основном зависит от размеров частиц сульфата (что также качественно подтверждает роль адсорбции). Вместе с тем достаточно резкое отличие результатов экспериментов [1], по-видимому, свидетельствует о каталитическом влиянии материала реактора. В [2] реактор был из боросиликатного стекла (Vycor), в наших экспериментах — из нержавеющей стали, в [1] материал реактора не указывается. Из таблицы видно, что для реактора из нержавеющей стали в очень широкой области размеров частиц величина K_0 меняется не очень сильно, поэтому для практических расчетов ее значение может быть получено, например, линейной интерполяцией по аргументу S/V . Ошибка при этом будет незначительной. Вместе с тем анализ зависимости максимальной скорости реакции и величины K_0 от S/V показывает, что измеренная таким способом поверхность гранул является достаточно условной величиной, так как фактическая величина поверхности гранул связана с микротрещинами и микрошероховатостями на них. Поэтому фактическая величина S/V не уменьшается пропорционально увеличению линейных размеров гранул.

На рис. 2—4 приведены результаты расчетов по предложенной методике в сравнении с нашими опытными данными и данными [2]. В области 1033—1073 К расчетные зависимости в целом совпадают с экспериментальными данными, хотя разброс последних очень велик. Этот разброс характерен как для наших экспериментов, так и для экспериментов [2]. Причины его требуют дальнейшего выяснения. Систематическому занижению расчетных данных по сравнению с экспериментом, которое хорошо видно на рис. 2, б и 3 справа от максимума, может быть дано следующее объяснение. Крупные частицы сульфата получались путем плавления его порошка в муфельной печи при 1400 К, последующего дробления слитков и рассева. Рассмотрение гранул сульфата до и после экспериментов показало, что их размеры практически не изменялись, но сами гранулы имеют более скругленный вид. Вероятно, мелкие частицы, которые постепенно откалываются от крупных, и повышают скорость реакции. К этому следует добавить, что поскольку процесс регенерации присадки в МГДЭС должен быть непрерывным (например, в реакторе с псевдооживленным

слоем), то время пребывания частиц сульфата в реакторе не должно намного превышать время достижения максимальной скорости процесса. Поэтому значения скорости при больших временах процесса менее интересны.

На рис. 4 приведены интегральные кинетические кривые, построенные по результатам расчетов, показанных на рис. 2—4 для температуры 1073 К. Здесь же нанесены рассматриваемые экспериментальные данные

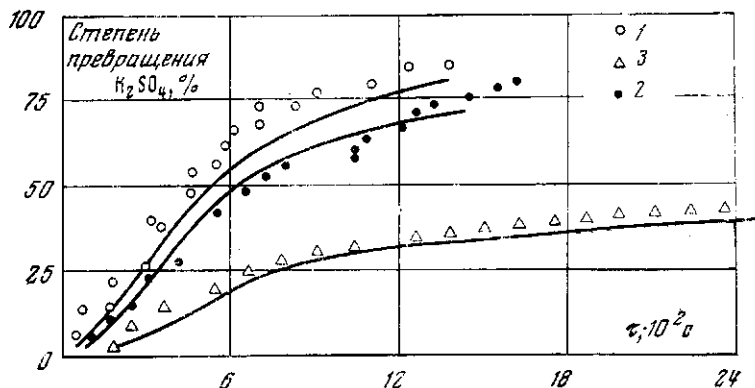


Рис. 4. Зависимость суммарной степени превращения от времени ($T=1073$ К): 1 — $S/V=300$ мм⁻¹; 2 — 0,31 (данные авторов), 3 — 0,11 [2]; кривые — расчет

и [2] (в работе [1] приведены не экспериментальные точки, а только усредненные интегральные кривые).

Зависимость суммарной степени превращения от времени температуры не дает такого представления о характере процесса, как аналогичная зависимость для скорости реакции. Однако она очень важна при проектировании реактора десульфуризации, размеры которого определяются из необходимости достижения требуемой степени превращения. Из рис. 4 видно, что разброс экспериментальных данных при такой обработке значительно снижается, уменьшается также несовпадение расчетных и экспериментальных зависимостей.

Институт высоких температур
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
26 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Владимиров, З. М. Туринский. ЖПХ, 47, вып. 4, 887, 1974.
2. H. F. Feldmann, W. H. Simons, J. J. Gallagher, D. Bienstok. Environmental Sci. and Techn., 4, № 6, 496, 1970.
3. W. D. Jackson, R. V. Shanklin, M. M. Sluyter, J. C. Cutting, R. F. Schorr, W. A. Updike, C. D. Maxwell, R. L. Lawit, R. A. Stoudt. В сб. III советско-американский коллоквиум по МГД-преобразованию энергии. ИВТАН, М., 1978, стр. 20.
4. J. K. Roberts. Proc. Roy. Soc., A 152, 445, 1945.
5. Б. Тренкел. Хемосорбция. ИЛ, 1958.
6. А. К. Кикоин, И. К. Кикоин. Молекулярная физика. «Наука», 1976.
7. Я. де Бур. Динамический характер адсорбции. ИЛ, 1958.
8. Х. Тейлор. В сб. Межфазовая граница газ — твердое тело. «Мир», 1970.
9. Э. Ридил. Развитие представлений в области катализа. «Мир», 1971.