

# СНИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДОВ СЕРЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ НА ОСНОВЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СЖИГАНИЯ ВОДНОСУСПЕНЗИОННОЙ ТОПЛИВНОЙ ЭМУЛЬСИИ

**Проф., д-р. Зарлык МАЙМЕКОВ**

Кыргызско-Турецкий университет «Манас»

**Др. Саламат ИМАНКУНОВ, Медет СУЛТАНКУЛОВ**

Институт химии и химической технологии НАН КР

Приведены экспериментальные данные по снижению концентрации диоксида серы в газовой фазе на основе использования и сжигания модифицированных водотопливных эмульсий, а также данные по серосодержащим компонентам, образующихся при различных количествах окислителя и значениях температуры.

Изучение модифицированных топливных систем и практическое использование их в различных промышленных котлоагрегатах позволили установить следующие физико-химические и техногенные характеристики (табл.1) [1]:

Таблица 1

Концентрация серосодержащих вредных веществ в дымовых газах котельных установок средней и малой мощности

Компонент газовых выбросов	Количество вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу, мг/м <sup>3</sup> (т/год)		
	мазут	водомазутная эмульсия	снижение газовых выбросов, %
<b>SO<sub>2</sub></b>	ДКВР 6,5-13, Н=35м, Д=2м, v=5,42 м <sup>3</sup> /с, t=185°C, v <sub>в</sub> =2,2 м/с, 1152(195,47)	1102,1(187,06)	<b>4,79</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	ДКВР 4/13, Н=40м, Д=2м, v=2,5 м <sup>3</sup> /с, t=185°C, v <sub>в</sub> =3,7 м/с, τ=0,58г	352(27,75)	<b>5,38</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	ПТВМ-30М, Н=40м, Д=2м, v=39,72 м <sup>3</sup> /с, t=185°C, v <sub>в</sub> =3,7 м/с, τ=0,58г	320(234,58)	<b>6,15</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	ДКВР -2,5-13 (ДКВР-6,5-13 и ДЕ-10-14), Н=32м, Д=0,6м, v=14,86м <sup>3</sup> /с, t=120°C, v <sub>в</sub> =3,4м/с, τ=0,33г	421(64,86)	<b>3,07</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	ДЕ -25-14ГМ, Н=80м, Д=3,0м, v=9,32м <sup>3</sup> /с, t=130°C, v <sub>в</sub> =1,5 м/с, 1120(329,43)	1092(321,70)	<b>2,50</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	ГМ-50(2) (ДКВР-6,5/12(2)) (Б-25-15ГМ), Н=63м, Д=3м, v=110,86м <sup>3</sup> /с, t=130°C, v <sub>в</sub> =4,3м/с, 360(1253,30)	346(1210,42)	<b>3,42</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	Е-1/9-1М(2М), Н=22м, Д=0,6м, v=0,833 м <sup>3</sup> /с, t=135°C, v <sub>в</sub> =2,7 м/с, 400(10,40)	380(10,09)	<b>3,02</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	Е-1/9-М(4), Н=24м, Д=0,4м, v=0,413 м <sup>3</sup> /с, t=135°C, v <sub>в</sub> =3,2 м/с, 245(3,217)	230(3,027)	<b>5,91</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	ДКВР-4/13(3), Н=23м, Д=0,6м, v=9,27м <sup>3</sup> /с, t=174°C, v <sub>в</sub> =3,0 м/с, 330(96,48)	315(92,095)	<b>4,54</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	КЕБ-4-14(2), Н=25м, Д=1м, v=5,44 м <sup>3</sup> /с, t=130°C, τ=0,416г, 320(22,63)	299,5(21,18)	<b>6,4</b>

Из таблицы 1 видно, что сжигание мазута в виде водомазутной эмульсии при различных гидродинамических, физико-химических и технических характеристиках топлива и топливных систем способствовало снижению содержания диоксида серы в газовой фазе от 2 до 7%. При этом количество воды в водомазутной эмульсии изменялось от 5 до 15%, т.е. в газовой фазе составило в пределах 3,64-4,45 моль/кг. Экспериментальные данные показали, что изменение количества воды в топливе не оказывало заметного влияния на содержание диоксида серы в газовой фазе. С учетом этих обстоятельств в данной работе рассмотрены химические аспекты минерализации обратной эмульсии на основе техногенного сырья, т.е. кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) и доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  с последующим приготовлением и сжиганием их в котлоагрегатах средней и малой мощности.

В результате физико-химического моделирования системы топливо(ж)-вода-воздух найдены серосодержащие компоненты в газовой фазе при оптимальном количестве (15%) воды в обратной эмульсии и определены их концентрации при различных количествах окислителя и значениях температуры (табл.2).

Таблица 2  
 Состав и концентрации серосодержащих компонентов (моль/кг) газовой фазы, образующихся в системе топливо(ж)-вода-воздух в зависимости от температуры и количества окислителя. Содержание воды в эмульсии 15%, а в газовой фазе от 3,64-4,45 моль/кг.

Компоненты газовой фазы	$\alpha$	Температура, °C				
		1000	1200	1400	1600	1800
$\text{H}_2\text{S}$	1,02	1,21E-16	9,82E-14	1,63E-11	8,39E-10	1,44E-08
SH	1,02	1,39E-16	1,91E-13	4,70E-11	3,33E-09	7,83E-08
	1,05	4,86E-16	6,67E-14	1,64E-11	1,23E-09	3,64E-08
	1,1	2,07E-17	2,84E-14	6,96E-11	5,28E-10	1,69E-08
SOH	1,02	3,39E-15	7,13E-13	4,18E-11	9,87E-10	1,07E-08
$\text{SOH}_2$	1,02	5,29E-08	3,41E-07	2,79E-06	1,39E-05	4,05E-05
	1,05	9,25E-09	1,4E-07	1,17E-06	6,13E-06	2,15E-05
	1,1	4,50E-09	7,0E-08	5,71E-07	3,0E-06	1,12E-04
	1,25	1,63E-09	2,54E-08	2,07E-07	1,09E-06	4,16E-06
$\text{H}_2\text{SO}$	1,02	5,29E-12	2,16E-10	3,68E-09	3,2E-08	1,53E-07
	1,05	2,23E-12	9,09E-11	1,55E-09	1,45E-08	8,11E-08
	1,1	1,08E-12	4,42E-11	7,53E-10	7,08E-09	4,23E-08
	1,25	3,19E-13	1,61E-11	2,73E-10	2,56E-09	1,57E-08
S	1,02	1,52E-16	2,59E-13	7,47E-11	6,11E-11	1,72E-07
	1,05	6,60E-17	1,12E-13	3,24E-11	2,78E-09	9,35E-08
	1,1	3,35E-17	5,71E-14	1,64E-11	1,42E-04	5,1E-08
	1,25	1,36E-17	2,33E-14	6,71E-12	5,80E-10	2,13E-08
SO	1,02	2,91E-09	1,42E-07	2,71E-06	2,69E-05	1,53E-04
	1,05	1,89E-09	9,20E-08	1,76E-06	1,79E-05	1,12E-04
	1,1	1,31E-09	6,39E-09	1,23E-06	1,25E-05	8,04E-05
	1,25	7,89E-10	3,86E-08	7,40E-07	7,55E-06	4,92E-05
$\text{SO}_2$	1,02	4,05E-02	4,08E-02	4,09E-02	4,09E-02	4,07E-02
	1,05	3,94E-02	3,98E-02	3,99E-02	4,00E-02	3,99E-02
	1,1	3,73E-02	3,78E-02	3,80E-02	3,80E-02	3,79E-02
	1,25	3,30E-02	3,37E-02	3,39E-02	3,39E-02	3,39E-02
$\text{SO}_3$	1,02	4,05E-04	1,18E-04	4,65E-05	2,30E-05	1,46E-05
	1,05	5,90E-04	1,73E-04	6,82E-05	3,30E-05	1,91E-05
	1,1	7,62E-04	2,25E-04	8,87E-05	4,27E-05	2,4E-05
	1,25	9,94E-04	2,96E-04	1,17E-04	5,65E-05	3,14E-05

## Снижение концентрации оксидов серы в газовой фазе

Из приведенных выше данных видно, что в дымовых газах наряду с  $\text{SO}_2$  присутствуют некоторые количества  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{SOH}$ ,  $\text{SOH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{SO}$  и  $\text{SO}_3$ , образующихся в результате взаимодействия сернистых веществ с парами воды водотопливных эмульсий, а также на основе реакции с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конденсирующейся при более высокой температуре, чем водяные пары. Здесь следует заметить, что взаимодействие серосодержащих компонентов газовой фазы, в том числе диоксида серы с водяными парами водотопливных эмульсий зависит от величины сопротивления массопереносу в отдельных сплошных и дисперсных фазах. Поскольку серосодержащие компоненты газовой фазы умеренно растворимы в воде, поэтому сопротивление массопереносу лимитировано в жидкой и газовой средах, что и объясняется с незначительным снижением диоксида серы в случае использования и сжигания водомазутных эмульсий. Соответственно, было изучено растворимость диоксида серы в водной среде. Результаты экспериментальных исследований по изучению зависимости коэффициента массоотдачи от режимных параметров процесса абсорбции диоксида серы каплями воды в режиме противоточного взаимодействия фаз представлены в табл.3.

Таблица 3

Зависимость коэффициента массоотдачи в жидкой фазе от скорости газа и расхода жидкости

$$U_{\Gamma}=1,05 \text{ м/с}, \tau_{\kappa}=0,3064 \text{ с}, Y_{\text{SO}_2}=1, P_{\text{SO}_2}=704 \text{ мм.рт.ст.}, Re_{\text{ж}}=5297, Pe_{\text{ж}}=3,71 \cdot 10^8, Pr_{\text{ж}}=265, N=2,076 \cdot 10^6 \text{ мм.рт.ст.}, D_{\text{ж}}=4,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, H_{\kappa}=0,46 \text{ м}, D_{\kappa}=4 \cdot 10^{-3} \text{ м}, C^{\circ}_{\text{SO}_2}=0, t_{\text{H}_2\text{O}}=15^{\circ}\text{C}, Nu_{\text{ж}}=754-1064$$

$U_{\Gamma} \cdot 10^3$ , м/с	$W_{\text{ж}}$ , кг/ч	$\Sigma C$ , кг/м <sup>3</sup>	$C_T^{\text{II}}$ , кг/м <sup>3</sup>	$C^{\kappa}$ , кг/м <sup>3</sup>	$\beta_{\text{ж}}^{\text{э}} \cdot 10^3$ , м/с	$\beta_{\text{ж}}^{\text{р}} \cdot 10^3$ , м/с	%
4,42	1,16	58,61	35,29	120,54	0,810	0,768	5,3
8,84	1,16	68,35	41,01		0,973	0,999	-2,7
13,30	1,16	73,49	44,09		1,065	1,165	-9,4
17,70	1,16	80,96	48,58		1,207	1,300	-7,7
22,10	1,16	100,44	60,29		1,622	1,415	12,8
13,30	0,61	77,44	46,49		1,009	1,025	-1,6
13,30	0,72	76,80	46,08		1,067	1,056	1,0
13,30	0,83	76,32	45,79		1,096	1,084	1,1
13,30	0,94	75,17	45,10		1,118	1,108	0,9
13,30	1,05	73,60	44,16		1,127	1,131	-0,3
13,30	1,16	70,40	42,24		1,139	1,151	-1,1

На основе экспериментальных данных получены эмпирические уравнения для расчета коэффициентов массоотдачи в жидкой фазе в зависимости от расхода жидкости и скорости газа:

$$\beta_{\text{ж}} = 1,70 \cdot 10^3 W_{\text{ж}}^{0,181}$$

$$\beta_{\text{ж}} = 6,02 \cdot 10^3 U_{\Gamma}^{0,38}$$

$$\beta_{\text{р}} = 3,78 \cdot 10^3 U_{\text{SO}_2}^{0,231} W_{\text{H}_2\text{O}}^{0,102}$$

Анализ экспериментальных данных по абсорбции диоксида серы водой показывает, что скорость массообмена в системе  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$  при лимитирующем сопротивлении переносу массы в жидкой фазе зависит в основном от гидродинамических характеристик капель, и в незначительной степени от

**ТАБИГЫЙ ИЛИМДЕР ЖУРНАЛЫ**  
**3. МАЙМЕКОВ, С. ИМАНАКУНОВ, М. СУЛТАНКУЛОВ**

скорости движения отдельных фаз. С учетом этих обстоятельств была изучена растворимость диоксида серы в воде с целью определения рН раствора (табл.4).

Таблица 4  
 Зависимость рН раствора от температуры и объемного расхода диоксида серы

Q <sub>SO2</sub> , м <sup>3</sup> /ч	C <sub>SO2</sub> , г/л	рН <sub>экс.</sub>	рН <sub>расч.</sub>	%
1	2	3	4	5
T=288 K				
0,02	58,81	1,21	1,237	2,232
0,04	68,35	1,11	1,11	0
0,06	73,45	1,04	1,056	-1,538
0,08	80,96	1,01	1,06	-0,003
0,10	100,48	0,98	0,981	10,1
T=303 K				
0,02	49,22	1,55	1,446	6,709
0,04	59,16	1,21	1,279	-5,702
0,06	65,76	1,15	1,192	-3,652
0,08	72,55	1,05	1,064	-1,333
0,10	77,28	1,03	1,057	-2,621
T=318 K				
0,02	39,22	1,68	1,688	-0,004
0,04	48,16	1,51	1,474	2,384
0,06	51,16	1,41	1,410	0
0,08	52,31	1,33	1,377	-3,533
0,10	57,88	1,25	1,296	-3,680
T=333 K				
0,02	31,81	1,91	1,931	-1,099
0,04	36,15	1,78	1,76	-1,123
0,06	41,42	1,62	1,614	0,003
0,08	48,38	1,54	1,473	4,350
0,10	53,13	1,42	1,392	2,042
T=353 K				
0,02	28,18	2,12	2,111	-0,004
0,04	34,35	1,84	1,855	-0,008
0,06	38,93	1,71	1,711	0
0,08	42,43	1,65	1,618	1,939
0,10	50,28	1,49	1,470	1,342

На основании экспериментальных данных по растворимости диоксида серы в воде в пределах t=15-80°C, W<sub>SO2</sub>=0,02÷0,1 м<sup>3</sup>/час получено расчетное уравнение для определения рН раствора:

$$pH = 6,892W_{SO_2}^{-0,039} t_{H_2O}^{0,091} e_{SO_2}^{-0,519}$$

Исходя из экспериментальных данных сделан вывод о том, что для эффективного снижения концентрации диоксида серы в газовой фазе можно рекомендовать в топках водносуспензионные топливные эмульсии, т.е. использовать водные суспензии карбонатов щелочноземельных металлов в процессе приготовления обратных топливных эмульсионных систем. В табл.5 приведены составы и концентрации компонентов газовой и конденсированных фаз, образующихся при сжигании водомазутных эмульсий без минеральных добавок при α=1,05 и C<sub>H2O</sub>=15% в ВТЭ. Здесь следует подчеркнуть, что в табл.2 представлены данные ВТЭ при высоких температурах без конденсированной фазы.

## Снижение концентрации оксидов серы в газовой фазе

Таблица 5

Состав и концентрации (моль/кг) серосодержащих компонентов газовой и конденсированных фаз, образующихся при сжигании водомазутных эмульсий без минеральных добавок  $\alpha=1,05$ ,  $C_{H_2O}=15\%$

Компонент фазы	Температура, °C			
	200	400	600	800
Состав газовой фазы				
SO	2,15E-37	2,84E-22	2,06E-15	8,83E-12
SO <sub>2</sub>	4,09E-9	6,51E-4	2,02E-2	3,74E-2
SO <sub>3</sub>	4,14E-4	3,66E-2	2,02E-2	3,07E-3
SOH <sub>2</sub>	3,0E-30	3,27E-18	5,19E-13	2,08E-10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,0E-2	3,14E-3	4,26E-5	6,82E-7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,60E-27	1,25E-16	6,63E-11	1,87E-7
Отдельные конденсированные фазы				
MgO	0	0	0	0
MgSO <sub>4</sub>	3,3E-6	3,3E-6	3,3E-6	3,3E-6
CaO	0	0	0	0
CaSO <sub>4</sub>	3,19E-5	3,19E-5	3,19E-5	3,19E-5
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,52E-5	1,52E-5	1,52E-5	1,51E-5

Из табл. 5 видно, что в газовой и конденсированных фазах имеются широкий спектр серосодержащих компонентов, поэтому изучение процесса минерализации водотопливных систем с целью поиска соответствующей присадки является актуальной задачей. В связи с этим в табл.6 приведены результаты по минерализации топливных эмульсий на основе водной суспензии отходов горных пород, т.е. при малых количествах карбоната кальция.

Таблица 6

Состав и концентрации (моль/кг) серосодержащих компонентов газовой и конденсированных фаз, образующихся при сжигании водносуспензионной топливной эмульсии 2 г CaCO<sub>3</sub> в 100 г ВМЭ,  $C_{H_2O}=15\%$ ,  $\alpha=1,05$

Компоненты фазы	Температура, °C						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
SO	1,36E-37	1,8E-22	1,31E-15	5,65E-12	1,23E-9	9,32E-8	1,79E-6
SO <sub>2</sub>	2,58E-9	4,13E-4	1,28E-2	2,37E-2	2,53E-2	4,02E-2	4,03E-2
SO <sub>3</sub>	2,62E-3	2,32E-2	1,28E-2	1,93E-3	3,73E-4	1,75E-4	6,87E-5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,54E-2	1,99E-3	2,69E-5	4,28E-7	1,87E-8	3,07E-9	5,63E-10
SOH <sub>2</sub>	1,9E-30	3,33E-13	3,33E-13	1,35E-10	5,94E-9	1,42E-7	1,16E-6
NaSO <sub>4</sub>	1,6E-27	6,32E-11	6,32E-11	1,86E-7	1,42E-5	7,28E-7	1,83E-9
Отдельные конденсированные фазы							
MgO	0	0	0	0	3,44E-6	3,12E-6	0
MgSO <sub>4</sub>	3,45E-6	3,45E-6	3,45E-6	3,45E-6	0	0	0
CaO	0	0	0	0	0	1,48E-2	1,48E-2
CaSO <sub>4</sub>	1,48E-2	1,48E-2	1,48E-2	1,48E-2	1,48E-2	0	0
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,59E-5	1,59E-5	1,59E-5	1,59E-5	0	0	0

Полученные результаты показывают, что в случае использования и сжигания водносуспензионной топливной эмульсии в топках концентрации отдельных серосодержащих компонентов в газовой фазе снижаются. В дальнейших исследованиях будут изучены составы и концентрации, а также химизм процесса минерализации водотопливных эмульсий при высоких концентрациях кальцита и доломита.

**Обозначения**

$H$ - высота дымовой трубы, м  
 $D$ - диаметр дымовой трубы, м  
 $v$ - объем газовой смеси из устья дымовой трубы, м<sup>3</sup>/с  
 $t$ - температура дымовых газов, °С  
 $v_v$ - скорость ветра, м/с  
 $\tau$ - время работы котлоагрегата, год  
 $\alpha$ - избыток окислителя в топке ( $\alpha$ -фактор)  
 $U_r$ - скорость диоксида серы в колонне, м/с  
 $\tau_k$ - время падения капли в колонне, с  
 $Y$ - мольная доля диоксида серы  
 $P_{SO_2}$ - парциальное давление диоксида серы в газовой фазе, мм.рт.ст.  
 $Re_{ж}$ - число Рейнольдса по жидкости  
 $Pe_{ж}$ - число Пекле по жидкости  
 $Pr_{ж}$ - число Прандтля по жидкости  
 $H$ - коэффициент Генри, мм.рт. ст  
 $D_{ж}$ -коэффициент диффузии газа в жидкой фазе, м<sup>2</sup>/с  
 $H_k$ - высота колонны, м  
 $D_k$ - диаметр колонны, м  
 $C_{SO_2}^0$ - начальная концентрация диоксида серы в жидкой фазе, кг/м<sup>3</sup>  
 $t_{H_2O}$ - температура воды, °С  
 $Nu_{ж}$ - число Нуссельта по жидкости  
 $W_{ж}$ - весовой расход жидкости (H<sub>2</sub>O), кг/ч  
 $\Sigma C$ - суммарная концентрация диоксида серы, кг/м<sup>3</sup>  
 $C_T^H$ - концентрация диоксида серы во время полета капли в колонне, кг/м<sup>3</sup>  
 $C^K$ - равновесная концентрация диоксида серы в колонне, кг/м<sup>3</sup>  
 $\beta_{ж}^э$ - экспериментальный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с  
 $\beta_{ж}^p$ - расчетный коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с  
 $Q_{SO_2}$ - объемный расход диоксида серы в колонне, м<sup>3</sup>/ч  
 $C_{SO_2}$ - рабочая концентрация диоксида серы в колонне, г/л  
 $p_{экс.}^H$ - экспериментальный водородный показатель раствора SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O  
 $p_{расч.}^H$ - расчетный водородный показатель раствора SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O  
 $T$ - абсолютная температура, К  
 $W_{SO_2}$ - весовой расход диоксида серы, кг/ч  
 ВТЭ- водотопливная эмульсия  
 ВМЭ- водомазутная эмульсия.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. МАЙМЕКОВ З.К. **Физико-химические основы использования газожидкостных потоков при оптимизации процессов сжигания жидкого топлива и рекарбонизации водно-солевых систем.** – Автореф. дис.на соис. уч. степ. доктора техн.наук. -КаЗХТИ, 1994 г. -50С.