

بازیابی دی اکسید گوگرد از گازهای خروجی واحد تولید گوگرد در یک بستر سیالی از اکسید مس

داریوش مولا ، بهار کرمی

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

دانشگاه شیراز

Email: dmowla @shirazu.ac.ir

چکیده:

استفاده از اکسید مس در یک بستر سیالی، یک فرایند خشک قابل احیا برای حذف همزمان دی اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن از گاز خروجی واحد تولید گوگرد پالایشگاه ها می باشد. در این تحقیق، برای بستر سیالی نامتجانس، یک مدل ریاضی بر اساس تئوری دو فازی ارائه شده، بطوری که می توان با استفاده از این مدل، غلظت دی اکسید گوگرد در گاز عبوری را در بستر و با گذشت زمان محاسبه نمود. سپس برای اطمینان از صحت مدل ارائه شده، یک واحد در مقیاس نیمه صنعتی ساخته شده که داده های تجربی بدست آمده از آن را با داده های بدست آمده از مدل مقایسه کرده و همچنین، اثر پارامترهای مختلف عملیاتی بر روی میزان جذب گاز دی اکسید گوگرد مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: دی اکسید گوگرد؛ بستر سیالی؛ مدل سازی.

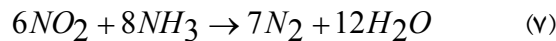
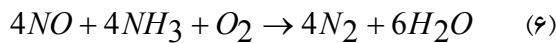
مقدمه:

خشک و مرطوب انجام شد، که در نهایت با توجه به پارامترهایی از جمله: سادگی عملکرد فرآیند، داشتن محصول نهایی به فرم گوگرد خالص، داشتن حداقل پسماند آبی یا گازی و توانایی رساندن میزان آلاینده به حد استانداردهای محیط زیست، استفاده از بستر سیالی اکسید مس، که یک فرآیند خشک قابل احیاست، مناسب تر تشخیص داده شد.

در این فرایند از دو راکتور با بستر سیالی از اکسید مس برای جذب دی اکسید گوگرد استفاده می شود. ابتدا گاز خروجی از واحد تولید گوگرد، سوزانده شده تا تمام گوگرد موجود در آن اکسید شده و به صورت SO_2 در

از میان آلاینده های هوا در جهان، گاز دی اکسید گوگرد با توجه به خطراتی که برای محیط زیست ایجاد می کند، مورد توجه خاصی قرار گرفته است. گازهای خروجی از واحدهای تولید گوگرد به طور متوسط دارای ترکیبات گوگرد در حد ۱۰۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰ ppm می باشد، که با مقدار استاندارد انتشار این مواد از واحدهای صنعتی فاصله زیادی دارد. بنابراین باید گاز خروجی از این واحد را براساس یک فرآیند مناسب تحت تصفیه قرار داد. برای انتخاب یک فرآیند مناسب، به منظور کاهش مقدار دی اکسید گوگرد، مطالعات وسیعی بر روی انواع فرآیندهای

از طرفی، اکسید مس و سولفات مس برای حذف انتخابی اکسیدهای نیتروژن در بستر سیالی به عنوان کاتالیست عمل می کنند. برای انجام این عمل، آمونیاک به جریان گاز حاوی آلاینده، قبل از ورود به بستر سیالی تزریق می شود و در حضور کاتالیست در بستر سیالی با اکسیدهای نیتروژن واکنش می دهد.



مدل ریاضی برای راکتور با بستر سیالی:

در این قسمت، برای تشریح جذب SO_2 در یک بستر سیالی شده از تئوری دو فازی استفاده می شود. بر اساس این تئوری، بستر سیالی شده از دو فاز تشکیل یافته است. یک فاز پراکنده و یک فاز پیوسته. فرضیات تئوری به شرح زیر است [۲]:

۱- تمام گازی که بیش از مقدار مورد نیاز برای ایجاد حداقل سیالیت در بستر است بصورت حبابهایی در آمده و در داخل بستر عبور می نماید.

۲- گاز موجود در فاز پراکنده بصورت جریان پلاگ (Plug Flow) در نظر گرفته می شود.

۳- فاز پیوسته در شرایط حداقل سیالیت قرار دارد. در این مدل، در ابتدا، طول بستر مطابق شکل (۲) که در ضمیمه آمد، به قسمت های مختلف تقسیم بندی شده، سپس برای هر قسمت موازنه جرم انجام می شود.

برای محاسبه پارامترهای لازم در این مدل از روابط زیر استفاده شده است.

الف) میزان گاز مبادله شده بین گازها [۳]:

$$Q = 0.75 \pi U_{mf} D_b^2 \quad (8)$$

ب) سرعت حداقل سیالت [۴]:

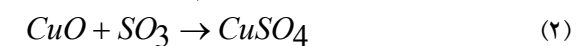
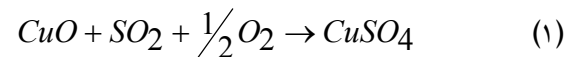
$$U_{mf} = \frac{\mu}{d_p \rho_g} \left\{ \left[33.7^2 + 0.0408 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{0.5} - 33.7 \right\} \quad (9)$$

ج) قطر حباب در ارتفاع L [۵]:

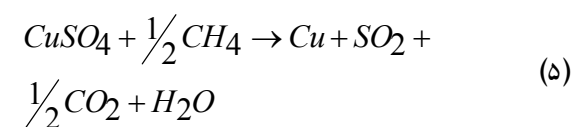
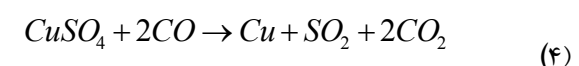
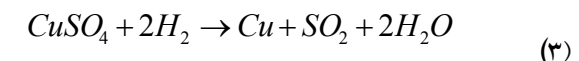
آید سپس این گاز وارد راکتور می گردد تا عملیات جذب SO_2 انجام شود. راکتور این واحد در دمایی در حدود $700^\circ F$ تا $800^\circ F$ کار می کند و توانایی بازیافت دی اکسید گوگرد را تا حد ۹۵٪ دارا می باشد. در قسمت احیا، دی اکسید گوگرد در دمای مشابه با دمای فرایند جذب (در حدود $750^\circ F$ - $850^\circ F$) با استفاده از یک گاز احیاء کننده مانند هیدروژن، متان یا منواکسیدکربن، از جاذب زدوده می شود. دی اکسید گوگردی که از احیا بستر تولید می شود را می توان به ابتدای واحد تولید گوگرد فرستاد تا مجدداً از آن برای تولید گوگرد استفاده شود. شمای کلی فرایند در شکل (۱) در قسمت ضمیمه مشخص شده است [۱].

شیمی فرایند:

به محض ورود گاز حاوی آلاینده به راکتور حاوی دانه های آلومینای باردار شده با مس، عملیات اکسید شدن مس فلزی به اکسید مس بوسیله اکسیژن موجود در گاز، شروع می شود. سپس اکسید مس با دی اکسید گوگرد و اکسیژن، یا اکسید مس با تری اکسید گوگرد طبق روابط زیر واکنش می دهد و تبدیل به سولفات مس می گردد:



انرژی اکتیواسیون لازم برای واکنش (۱) 201 KJ/mol می باشد. در مرحله احیا، سولفات مس تبدیل به فلز مس می گردد و SO_2 آزاد می شود. به جای گاز هیدروژن می توان از مخلوط هیدروژن/ مونواکسیدکربن یا هیدروکربنهای سبک برای احیای بستر استفاده نمود.



در این مرحله باید جسم را احیا نمود. همچنین فرض می شود که شکل اصلی جسم بصورت اولیه حفظ شود. بنابراین ترم Γ بصورت زیر تعریف می شود:

$$r = kA_e C_e \quad (16)$$

با توجه به اینکه نرخ واکنش بین گاز و جامد بوسیله دو مقاومت نفوذ بین لایه های جسم واکنش دهنده و واکنش شیمیایی تعیین می شود، پس پارامتر k بوسیله رابطه زیر بدست می آید:

$$k = \frac{1}{\frac{R(R-r_c)}{r_c D_e} + \frac{R^2}{r_c^2 k_s}} \quad (17)$$

k_s ثابت نرخ واکنش درجه اول بر مبنای واحد سطح می باشد که بصورت زیر تعریف می گردد:

$$k_s = k_{so} \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (18)$$

مقدار ضریب تکرار k_{so} (Frequency Factor) برای درصدهای مختلف میزان اکسید مس موجود در کاتالیت، متغیر می باشد. تغییرات در قطر لایه واکنش نکرده جسم با گذشت زمان بصورت زیر می باشد [۸]:

$$\frac{1}{3RD_e} rc^3 - \frac{1}{2D_e} rc^2 - \frac{1}{k_s} rc + \frac{1}{6D_e} R^2 + \frac{1}{k_s} R - \frac{CA}{\rho p} t = 0 \quad (19)$$

برای محاسبه غلظت SO_2 در هر فاز در طول بستر باید معادلات (۱۴) و (۱۵) را بصورت همزمان، با توجه به شرایط مرزی و اولیه زیر حل نمود.

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad C = C_o \\ z = 0 & \quad C = C_{in} \end{aligned} \quad (20)$$

در نهایت غلظت گاز خروجی از سیستم از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$C_g = FC_b + (1-F)C_e \quad (21)$$

براساس مدل ناپایدار ارائه شده در بالا یک برنامه کامپیوتری به زبان برنامه نویسی فرترن تهیه شده که خروجی برنامه،

$$D_b = 1.4 \rho p d p \left(\frac{U}{U_{mf}} \right) L : + D_o \quad (10)$$

(د) قطر حباب در نقطه ورودی به بستر [۶]:

$$D_o = \left(\frac{6}{\pi} G \right)^{0.4} / g^{0.2} \quad (11)$$

$$G = \frac{U - U_{mf}}{n_o} \quad (12)$$

(ه) ضریب نفوذ گاز از حباب به فاز پیوسته براساس نفوذ مولکولی [۷]:

$$K_G = 0.975 D_{AB}^{0.5} \left(\frac{g}{D_b} \right)^{1/4} \quad (13)$$

موازنه جرم در فاز پراکنده:

بر اساس شکل (۲) موازنه جرم در فاز پراکنده به صورت زیر نوشته می شود.

$$\begin{aligned} S(U - U_{mf}) C_b |_{z+\Delta z} &= S(U - U_{mf}) C_b |_z \\ - N(Q + K_G A_b)(C_b - C_e) - V_b \frac{\partial C_b}{\partial t} \end{aligned} \quad (14)$$

موازنه جرم در فاز پیوسته:

براساس شکل (۲) موازنه جرم در فاز پیوسته به صورت زیر نوشته می شود.

$$\begin{aligned} S U_{mf} C_e |_{z+\Delta z} &= S U_{mf} C_e |_z - \\ N Q (C_e - C_b) - r - V_e \frac{\partial C_e}{\partial t} \end{aligned} \quad (15)$$

در این معادله ترم Γ نشان دهنده میزان واکنش شیمیایی بر اساس معادله (۱) می باشد که یک واکنش درجه اول نسبت به دی اکسید گوگرد است. این موضوع بر اساس مدل هسته واکنش نکرده (Unreacted core model) توجیه می شود. براساس این مدل، واکنش در ابتدا در لایه خارجی جسم اتفاق می افتد و سپس لایه های بعدی جسم واکنش می دهند، تا در نهایت کل جسم بصورت غیر فعال در آید.

تغییرات غلظت را در طول راکتور و با گذشت زمان مشخص می کند. نتایج بدست آمده از این برنامه در انتها بصورت جدول (۱) و شکل‌های (۴) و (۵) و (۶) که در ضمیمه آمده، نمایش داده شده است.

آزمایشات تجربی انجام شده:

برای اطمینان از توانایی و کارایی مدل ارائه شده، واحدی در مقیاس نیمه صنعتی (پایلوت) ساخته شده است. راکتور این واحد به قطر 0.06 m و ارتفاع 0.5 m می باشد که حاوی ذرات جامد اکسید مس بر پایه آلومینا است. شمای کلی از این واحد در شکل (۳) در قسمت ضمیمه مشخص شده است. همانطور که در این شکل نمایش داده شده، هوای حاوی آلایند SO_2 با یک غلظت معلوم وارد راکتور واحد شده، سپس در حین عبور از بستر، SO_2 موجود در هوا با اکسید مس واکنش کرده و میزان آلایند را در هوای خروجی به حداقل می رساند. غلظت SO_2 در هوای ورودی و خروجی از سیستم توسط متد استاندارد اندازه گیری شده است [۹]. علاوه بر این، در هر آزمایش دمای بستر، فشار و سرعت گاز ورودی به سیستم اندازه گیری می شود. نمونه ای از نتایج بدست آمده از واحد پایلوت در جدول (۱) نمایش داده شده است.

بحث و نتیجه گیری :

همانطور که مشخص می باشد، نتایج بدست آمده از آزمایش مطابقت خوبی با نتایج بدست آمده از مدل ارائه شده دارند و اختلاف متوسط بین نتایج بدست آمده از آزمایشات تجربی با نتایج حاصله از مدل $10/3\%$ می باشد. همچنین در شکل های (۴) ، (۵) و (۶) اثر پارامترهای مختلف بر روی غلظت SO_2 خروجی از بستر نمایش داده شده است. براساس این مقایسه، نتایج زیر بدست می آید.

۱- اثر میزان مس در جامد واکنش دهنده:

همانطور که قبلاً نیز ذکر گردید، مقدار ثابت واکنش تابعی از k_{SO} است، که آن نیز با تغییر میزان مس در ذرات جامد

متغیر می باشد. آزمایشات نمایانگر این مطلب اند که هر چه میزان مس جامد در صد بالاتری داشته باشد، درصد حذف دی اکسید گوگرد بالاتر می رود. (شکل (۴)). البته، درصد بسیار بالای اکسید مس با توجه به اندازه حفره پایه آلومینای بکار رفته شده ، باعث افزایش نرخ شکستگی و سایش در ذرات اکسید مس شده که یک اثر نامطلوب است. با توجه به این موضوع که در تجربه بدست می آید، میزان اکسید مس بین ۹ تا 15% برای حذف دی اکسید گوگرد مناسب تشخیص داده می شود [۱].

۲) اثر دما:

همانطور که در شکل (۵) نمایان است، در دماهای بالاتر، درصد حذف SO_2 افزایش می یابد. علت این امر، افزایش نرخ واکنش بین اکسید مس و SO_2 موجود در هوا، با افزایش دما می باشد.

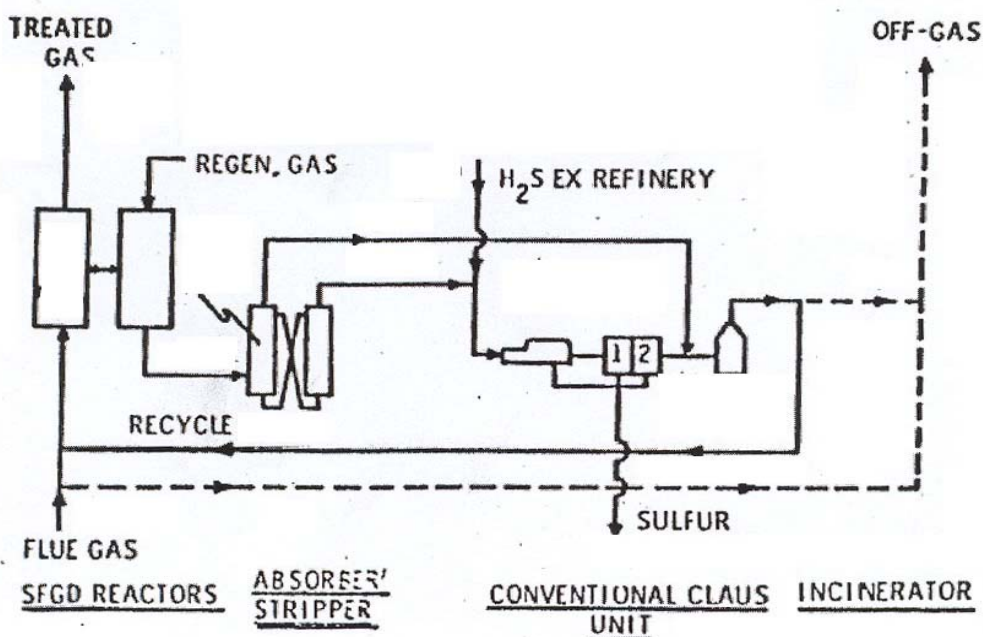
۳) اثر عمق بستر :

همانطور که در شکل (۶) نشان داده شده، هرچه عمق بستر بیشتر باشد، در شرایط عملیاتی ثابت درصد حذف دی اکسید گوگرد بالاتر می رود.

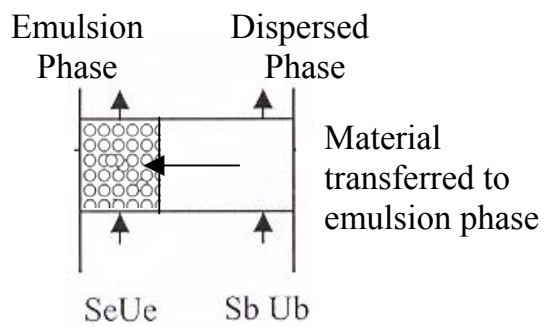
| | | علائم و نشانه ها | | واحد | |
|-------------|------------------------|------------------|-----------|--|----------|
| m | شعاع ذره | R | m^2 | سطح خارجی ذرات در فاز پراکنده | A_b |
| KJ/Kgmol. | ثابت جهانی گازها | R' | m^2 | سطح خارجی ذرات در فاز پیوسته | A_e |
| $^{\circ}K$ | | | Kg/m^3 | غلظت گاز در فاز پراکنده | C_b |
| Kg/sec | نرخ واکنش | r | Kg/m^3 | غلظت گاز در فاز پیوسته | C_e |
| m | شعاع هسته واکنش نکرده | r_c | Kg/m^3 | غلظت گاز خروجی | C_g |
| m^2 | سطح مقطع بستر | S | Kg/m^3 | غلظت ورودی جزء جذب شونده | C_{in} |
| sec | زمان | t | Kg/m^3 | به بستر | |
| m/sec | سرعت گاز | U | Kg/m^3 | غلظت اولیه جزء جذب شونده | C_o |
| m/sec | سرعت حداقل سیالیت | U_{mf} | m^2/sec | ضریب نفوذ SO_2 در هوا | D_{AB} |
| m^3 | حجم فاز پراکنده در جزء | V_b | m | قطر حباب | D_b |
| | حجمی | | m^2/sec | ضریب نفوذ موثر گاز در جامد | D_e |
| m^3 | حجم فاز پیوسته در جزء | V_e | m | قطر حباب در نقطه ورودی بستر | D_o |
| | حجمی | | m | قطره ذره | d_p |
| m | محور مختصات | z | KJ/mol | انرژی اکتیواسیون | E_a |
| Kg/m^3 | دانسیته گاز | ρ_g | F | جزء حجمی فاز پراکنده | |
| Kg/m^3 | دانسیته جامد | ρ_p | m/sec^2 | شتاب جاذبه | g |
| Kg/m.sec | ویسکوزیته گاز | μ | m/sec | ضریب انتقال جرم گاز از فاز پراکنده به فاز پیوسته | K_G |
| | | | m/sec | ثابت کلی واکنش | k |
| | | | m/sec | ثابت واکنش | k_s |
| | | | m/sec | ضریب تکرار | k_{so} |
| | | | m | طول بستر | L |
| | | | | تعداد حبابها | N |
| | | | | تعداد سوراخها در واحد سطح | n_o |
| | | | | توزیع کننده | |
| | | | m^3/sec | میزان تبادل گاز بین دو فاز | Q |

جدول ۱- نتایج بدست آمده از واحد نیمه صنعتی (پایلوت)

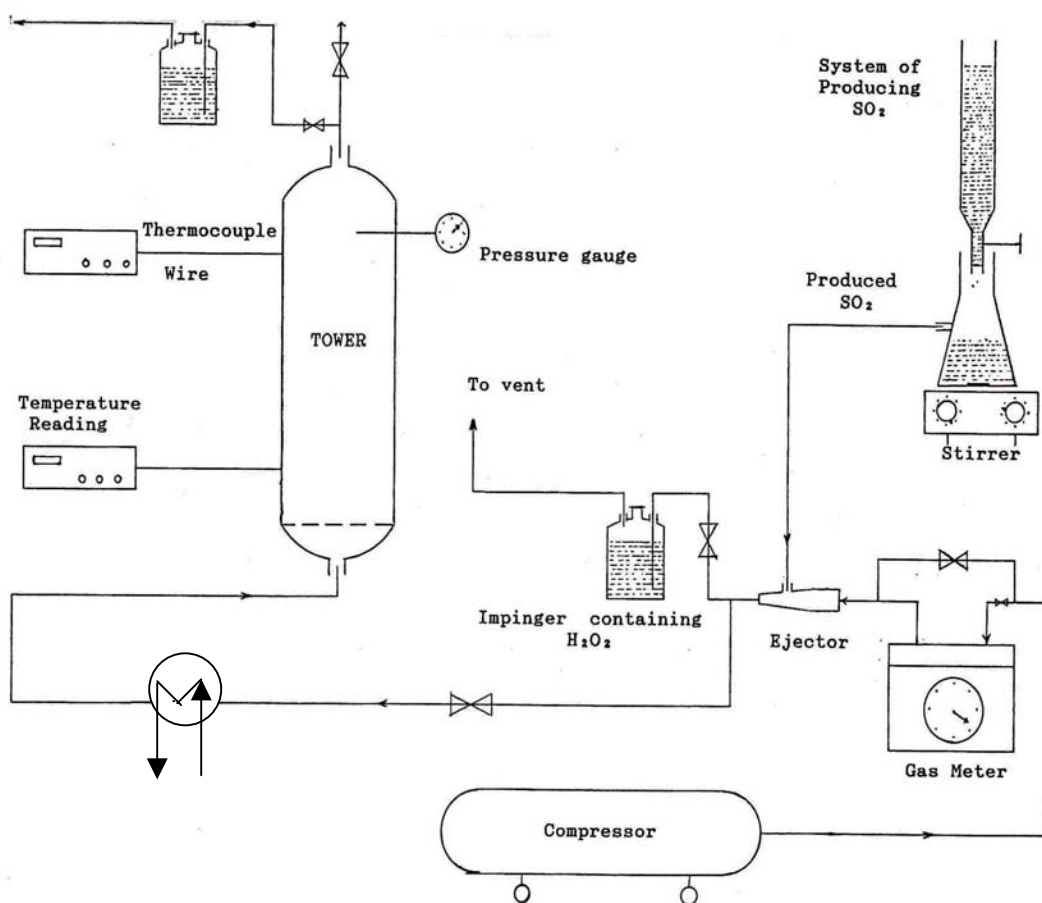
| درصد حذف SO ₂ بدست آمده از مدل (ppm) | درصد حذف SO ₂ بدست آمده از آزمایش (ppm) | عمق بستر (m) | سرعت ظاهری (m/s) | فشار (KPa) | دمای بستر (°C) | شماره تست |
|--|---|-----------------|---------------------|---------------|-------------------|-----------|
| ۴۸ | ۵۰/۸ | ۰/۳ | ۱/۱۸ | ۱۱۱ | ۳۰۰ | ۱ |
| ۵۱ | ۶۱ | ۰/۲ | ۱/۱۸ | ۱۱۵ | ۳۳۰ | ۲ |
| ۶۰ | ۶۷ | ۰/۲ | ۱/۱۸ | ۱۱۵ | ۳۵۰ | ۳ |
| ۷۰ | ۸۲ | ۰/۳ | ۱/۱۸ | ۱۱۸ | ۳۷۵ | ۴ |
| ۸۶ | ۹۱ | ۰/۳۵ | ۱/۱۸ | ۱۱۸ | ۴۰۰ | ۵ |



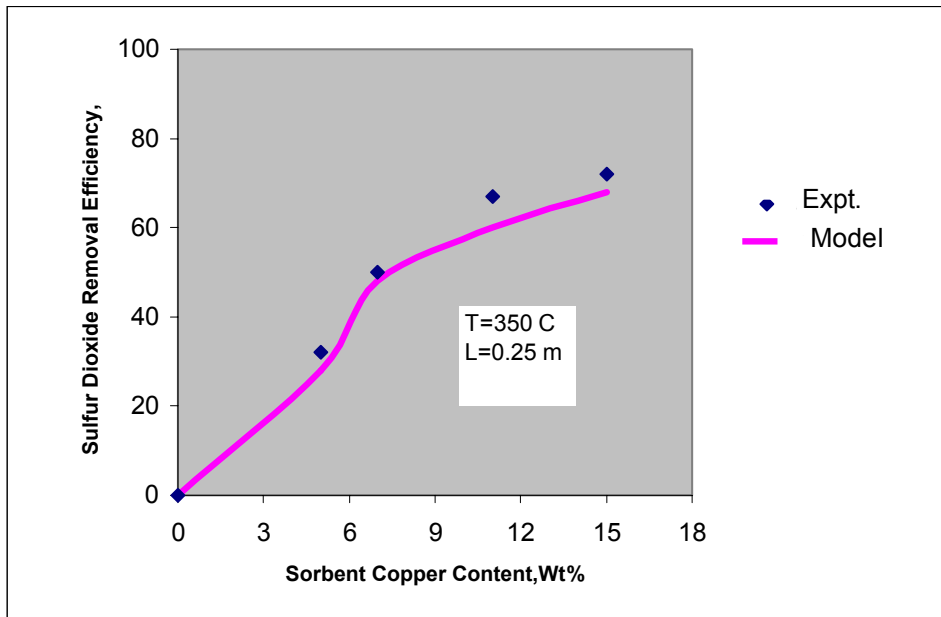
شکل ۱- شمای کلی فرایند گوگرد زدایی توسط بستر اکسید مس



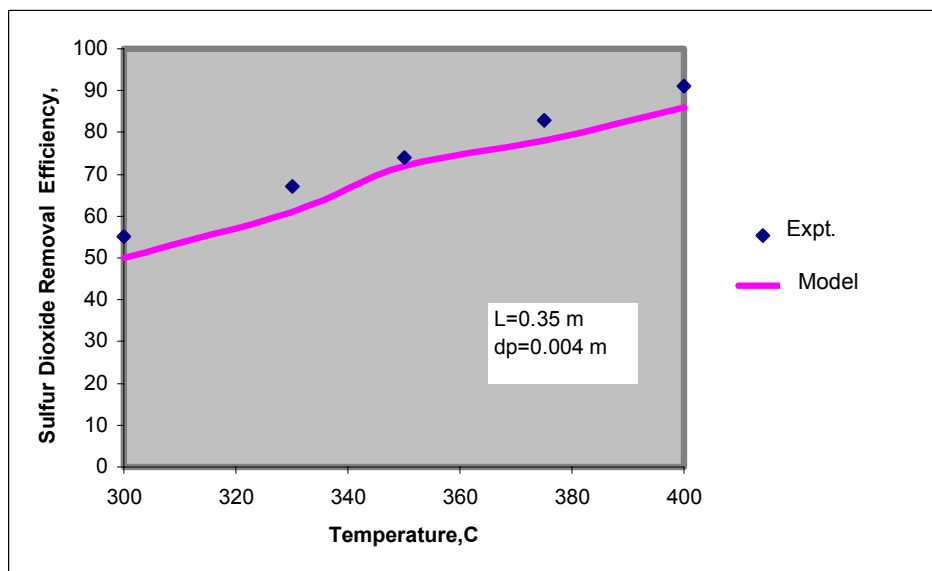
شکل ۲- شمای یک جزء حجمی کوچک در بستر سیالی



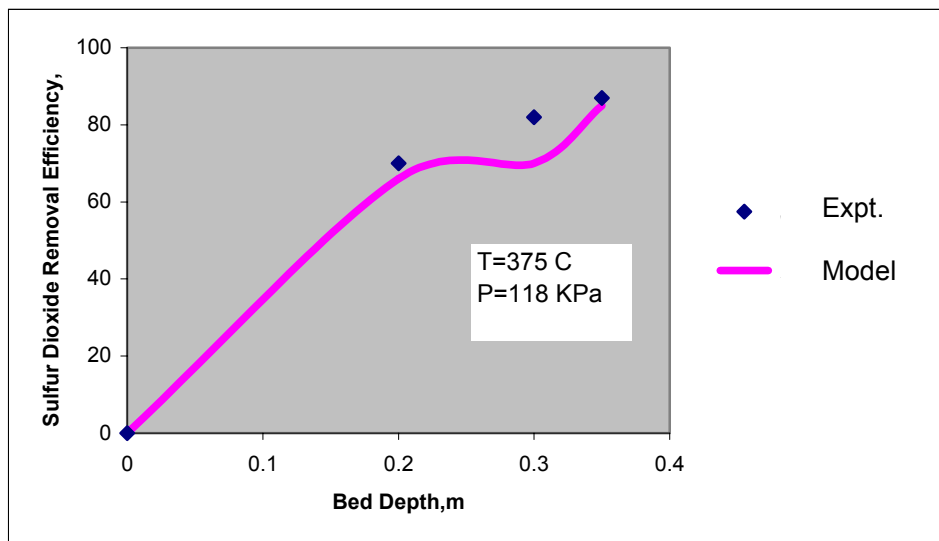
شکل ۳- شمای واحد نیمه صنعتی (پایلوت)



شکل ۴- اثر میزان مس در جامد واکنشگر بر روی درصد حذف SO_2



شکل ۵- اثر دما بر روی درصد حذف SO_2



شکل ۶- اثر طول بستر پر شده بر روی میزان حذف SO_2

مراجع:

1. Dautzenberg, F.M, "Shell's flue gas desulfurization process", Chemical Engineering Progress, Aug., 1971.
2. Kunii, Levenspiel, "Fluidization engineering", Wiley, New York, 1991
3. Davidson, J.F., "Fluidization", Academic Press, U.S.A, 1991.
4. Babayan, M., M.S. Thesis, Shiraz University, Shiraz, Iran, 1988
5. Kobayashi, "Fluidized-bed systems", Chem. Eng., Vol.2, 1995.
6. Watters, J.K., Davidson, J.F., "The initial motion of a gas bubbles", Wiley, 1993.
7. Davidson J.F., Harrison, D., "Fluidized particles", wiley, 1983
8. Levenspiel, O., "Chemical reaction engineering, ", Wiley, 1972.
9. Welcher, J.F., "Standard methods for chemical analysis", McGraw-Hill, 1966