

Termodinamska analiza procesa na absorpcijskem stolpu pri proizvodnji žveplove kisline

Andrej BOMBAČ, Zlatko ŠELIH

Izvleček: Tehnološki postopek proizvodnje žveplove kisline v Cinkarni Celje temelji, gledano tako s kemijskega kot energetskega stališča, na procesih sežiga žvepla, dvojne katalitske oksidacije žveplovega dioksida v žveplov trioksid in dvojne absorpcije žveplovega trioksida v koncentrirani žveplovi kislini. Vsi navedeni procesi so ekso-termni. Večji del nastale toplote, predvsem pri gorenju žvepla in katalitski oksidaciji, se porablja za proizvodnjo tehnološke pare. Zaključni del tehnološkega postopka proizvodnje žveplove kisline predstavlja proces absorpcije žveplovega trioksida v koncentrirani žveplovi kislini. Pri tem se večina nastale absorpcijske toplote odvaja preko ploščnih prenosnikov preko hladilnega stolpa direktno v okolico.

V tem delu so analizirane termodinamske razmere v vmesnem absorpcijskem stolpu, pri absorpciji žveplovega trioksida v koncentrirani žveplovi kislini. Na osnovi izmerjenih vrednosti masnih in volumskih tokov posameznih komponent in njihovih koncentracij ter povzetih vrednosti transportnih lastnosti po virih iz literature sta postavljeni masna in energijska bilanca, ki zajema tudi lokalne toplotne izgube v okolico.

Ključne besede: absorber, žveplova kislina, toplotni tokovi, toplotne izgube

■ 1 Uvod

Žveplova kislina je eden pomembnejših neorganskih produktov sintezne kemijske tehnologije, katere letna proizvodnja je vsako leto večja od katerekoli druge kemijske spojine. Dandanes svetovna proizvodnja presega 160 milijonov ton letno, pri tem se je več kot polovica nameni za proizvodnjo fosfatnih gnojil [1]. Sicer pa se uporablja v zelo širokem spektru, kot npr. pri proizvodnji alkohola, etra, plastike, gume, lepila, eksploziva, pigmentov in barvil, živilskih konzervansov, le-

snih konzervansov, mila in detergentov, zdravil in drugih farmacevtskih izdelkov, pulpe in papirja, naftnih proizvodov [4, 8] in drugega. Porazdelitev proizvodnih obratov po svetu sledi stopnji industrializacije in je sledeča: Azija 35 %, Severna Amerika 24 %, Evropa 20 %, Afrika 11 %, Južna in Centralna Amerika 7 % in Avstralija 3 % [4]. Zanimivo pri tem je, da so proizvodni obrati žveplove kisline locirani skoraj praviloma ob njihovih porabnikih, kot npr. pri proizvodnji fosfatnih gnojil, predelavi nikljeve rude ali proizvodnji titanovega dioksida. Razlog je v tem, da je transport žvepla neprimerno cenejši kot transport koncentrirane žveplove kisline. Poleg tega pa je skladiščenje velikih količin kisline zelo rizično za bližnjo (in nasploh) okolico tako z vidika zdravja ljudi kot varovanja narave. Sodobni tehnološki postopek proizvodnje žveplove kisline temelji

na procesih sežiga žvepla, katalitske oksidacije žveplovega dioksida v žveplov trioksid in absorpcije žveplovega trioksida v koncentrirani žveplovi kislini [2, 4, 5]. Navedeni procesi so ekso-termni, pri čemer se glede na temperaturni potencial del nastale toplote porablja, kot npr. za segrevanje tehnološke vode, proizvodnjo pare, segrevanje sanitarne vode in ogrevanje objektov [3, 4]. Glede na količino proizvedene kisline pa lahko delež toplotne energije še vedno ostane neizkoriščen in se odvaja skozi hladilni stolp v okolico [8], kar predstavlja veliko toplotno obremenitev okolice.

V tem delu so analizirane termodinamske razmere v vmesnem absorpcijskem stolpu pri absorpciji žveplovega trioksida v koncentrirani žveplovi kislini. Na osnovi izmerjenih vrednosti volumskih in masnih tokov vstopajočih in izstopajočih kompo-

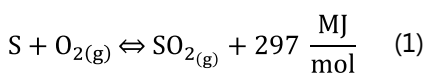
Doc. dr. Andrej Bombač, univ. dipl. inž., Univerza v Ljubljani, Fakulteta za strojništvo;
Zlatko Šelih, dipl. inž., Cinkarna – Metalurško kemična industrija Celje, d. d., Celje

nent ter njihovih koncentracij in po virih iz literature povzetih vrednosti transportnih lastnosti sta postavljeni masna in energijska bilanca, v kateri so zajete tudi (neznane) toplotne izgube v okolico.

■ 2 Proizvodnja žveplove kisline

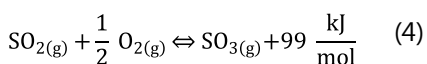
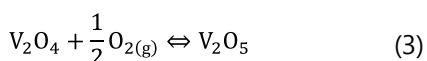
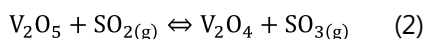
Proizvodnja žveplove kisline v konkretnem primeru temelji na sežigu žvepla in v nadaljevanju na dvostopenjski dvojni katalizi in dvojni absorpciji, kar je poenostavljeno prikazano na sliki 1. S takšnim tehnološkim postopkom je dosežena največja možna stopnja oksidacije SO_2 v SO_3 , ki je zakonsko predpisana najmanj 99,6 % [5]. Prva stopnja je kataliza v prvem, drugem in tretjem sloju kontaktnega kotla in absorpcija nastalega SO_3 v vmesnem absorpcijskem stolpu, druga stopnja pa je kataliza preostalega SO_2 v 4. sloju in absorpcija nastalega SO_3 v končnem absorpcijskem stolpu.

Zgorevanje žvepla poteka v peči za sežig žvepla pri temperaturi 900–1050 °C.

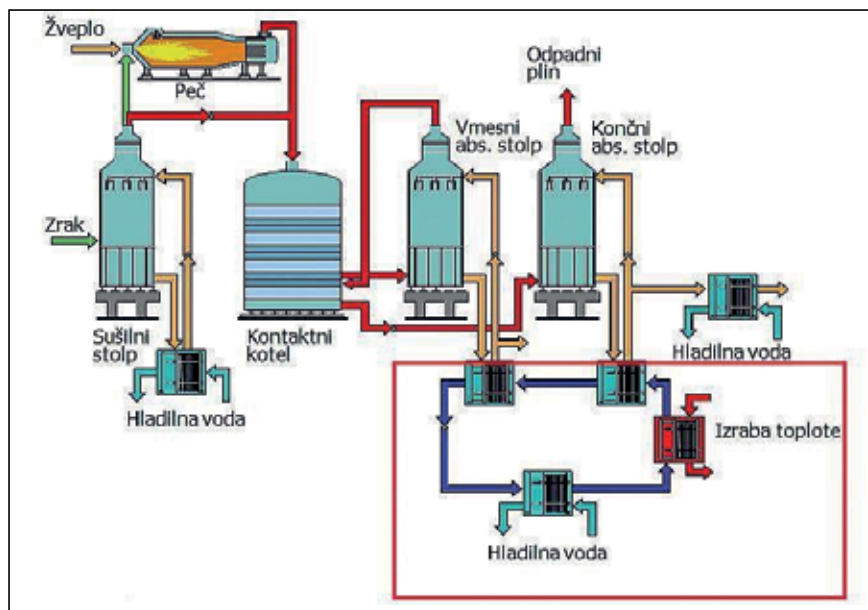


Proces je eksotermen in teče samodejno. Potrebni zrak za gorenje dovaja ventilator skozi sušilni stolp, kjer se predhodno osuši. Nastali sintezni plin vsebuje 9–12 vol. % SO_2 in ima temperaturo 900–1050 °C.

Oksidacija SO_2 poteka v kontaktnem kotlu s katalizatorjem vanadijevim pentoksidom (V_2O_5), ki je nanosen na površino keramičnih polnil. Polnila so razporejena v štirih slojih. Poenostavljen zapis reakcije je:

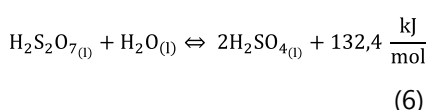
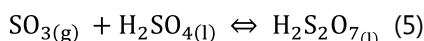


Proces je eksotermen in poteka samodejno. Pri optimalni oksidaciji SO_2 pri normalnem obratovanju so



Slika 1. Poenostavljena shema proizvodnje žveplove kisline z izrabo absorpcijske toplote [11]

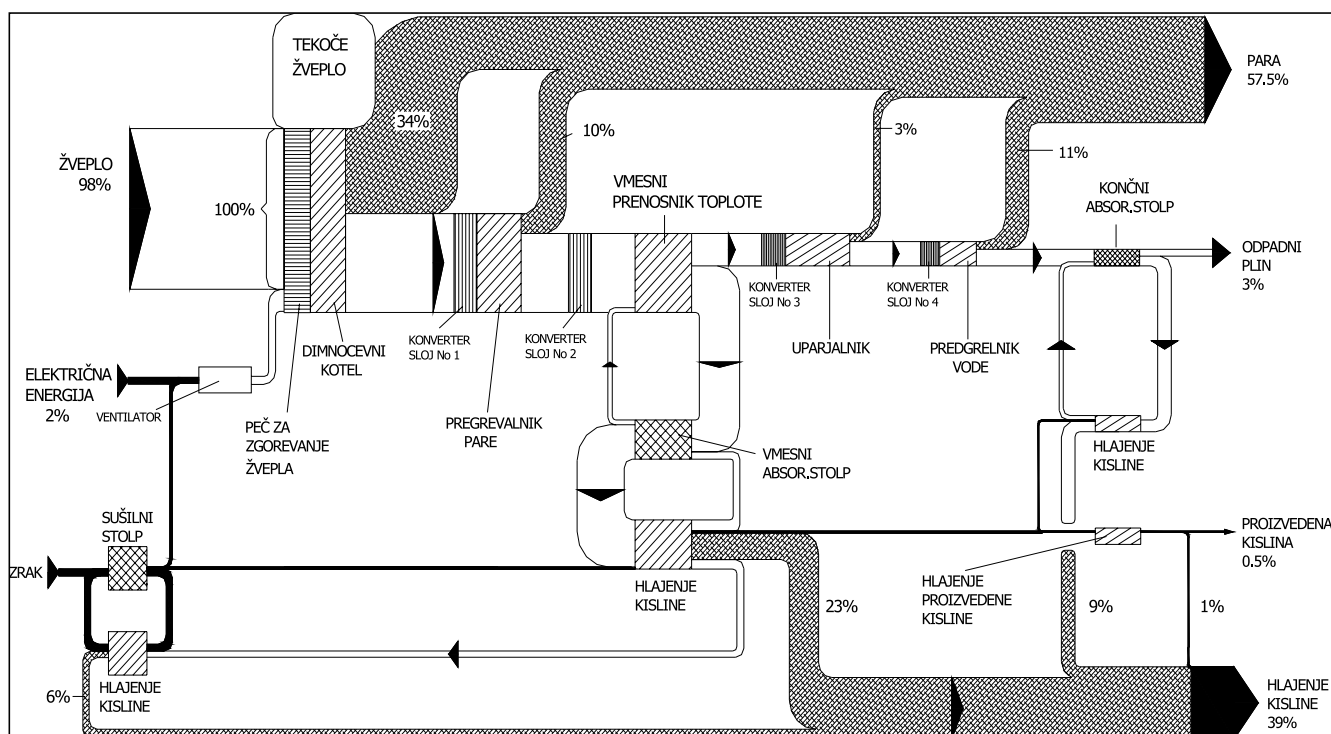
vstopne temperature sinteznega plina v posamezne sloje med 380 °C in 450 °C, kar je odvisno od kakovosti in izrabljenosti površine kontaktnih polnil. Ker je proces eksotermen, so temperature izstopajočega sinteznega plina iz slojev precej višje in jih je potrebno hladiti preko regulacijsko vodenih prenosnikov toplote. Absorpcija žveplovega trioksida v koncentrirani žveplovi kislini poteka v vmesnem in končnem absorpcijskem stolpu. Žveplova kislina je koncentracije med 95 % in 99 %. Stolpi so zaradi čim večje medfazne stične površine napolnjeni s keramičnimi polnilnimi telesi. Na njuni stični površini (med kapljevito žveplovo kislino, ki teče navzdol, in zmesjo zraka in sinteznega plina v protitoku) poteka sledeča reakcija, poenostavljeno zapisana kot:



Tokokrogi kisline so medsebojno povezani z ustreznimi armaturami, ki omogočajo uravnavanje predpisanih koncentracij kisline v posameznih zankah (križno oroševanje).

To pomeni, da se del kisline iz tokokroga vmesnega absorpcijskega stolpa (kjer nastaja nad 90 % celotne proizvodnje kisline) pretaka v zanko sušilnega stolpa, kjer se koncentracija kisline zmanjša zaradi odvzema vlage zraku (sušenje zraka). Približno enak delež kisline se po drugem razvodu vrača iz sušilnega stolpa v vmesni absorpcijski stolp, kjer se zmanjšuje koncentracija kisline. Za dokončno uravnavanje zahtevane končne koncentracije kisline (sušilni stolp 95–97 %, absorpcijski stolp 98,3–98,9 %) se dodaja reakcijska voda. Višek kisline, kar predstavlja proizvedeno kislino, se odvaja iz tokokroga vmesnega absorpcijskega stolpa v produkcijski rezervoar in od tu v skladiščne rezervoarje. Navedeni procesi so z uravnavanjem količine kisline in njene koncentracije v posameznih tokokrogih krmiljeni avtomatsko.

Pri procesih sežiga žvepla, katalitske oksidacije SO_2 v SO_3 in absorpcije žveplovega trioksida v žveplovi kislini se sprošča toplota, ki ne zadostuje le za kritje energetskih potreb proizvodnega procesa, ampak se precejšen del pojavlja kot višek, ki se v energetskem delu naprav (parna kotla, predgrelnika vode in pregrevalek pare) izkoristi za proizvodnjo pare. V procesih sušenja zraka in absorpcije SO_3 v žveplovi kislini (sušilni stolp, vmesni in končni absorpcijski

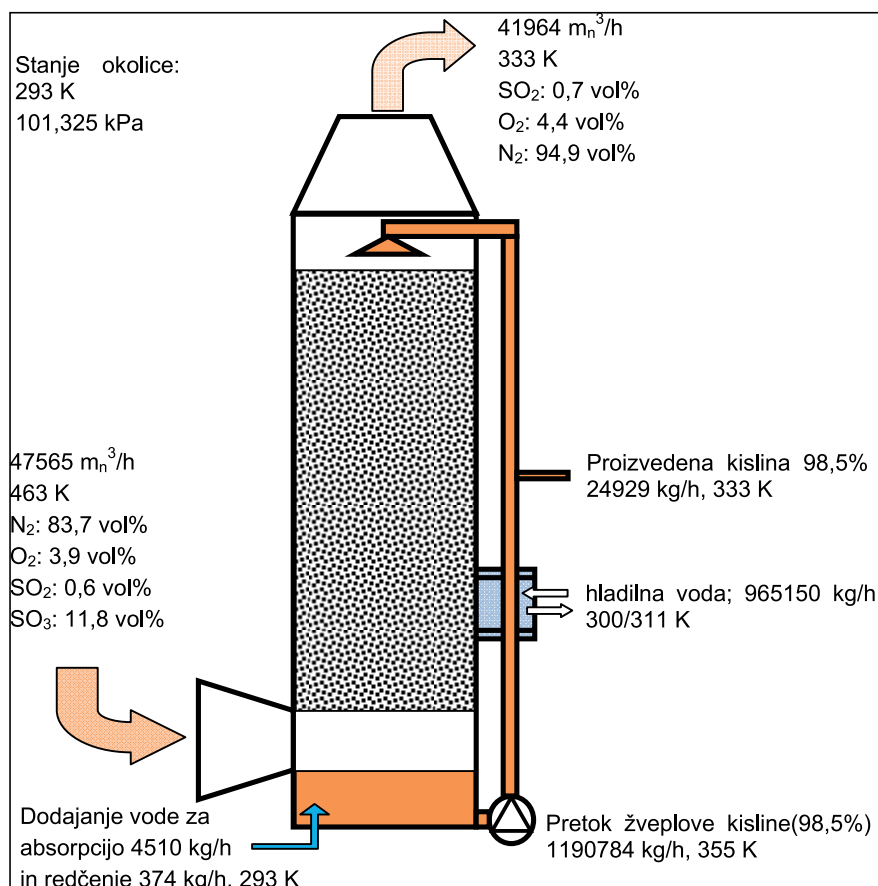


Slika 2. Energijski izkoristki proizvodnje žveplove kisline [11]

stolp) se sprošča toplota, katere višek je potrebno zaradi zahtev tehnološkega postopka odvesti. V ta namen so v tokokrogih vseh treh stolpov vgrajeni ploščni prenosniki toplote, preko katerih se odvaja toplota s hladilnim stolpom v okolico. Shematsko je prikazan celosten pretok energij pri proizvodnji žveplove kisline na *sliki 2*. Kot je razvidno, 98 % vstopne energije predstavlja entalpija dimnih plinov pri gorenju žvepla, preostalih 2 % električna energija za pogon črpalk, ventilatorjev in drugih električnih naprav. Večina sproščene toplote pri sežigu žvepla se porablja za proizvodnjo tehnološke pare, določen del je prehaja na vmesni absorpcijski stolp, kjer poteka absorpcija žveplovega trioksida v koncentrirani žveplove kislini. Tako na izstopni strani predstavlja največji delež energije tehnološka para (57,5 %), preostala toplotna energije je odvedena v okolico z: (i) odpadnimi plini 3 %, (ii) proizvedeno žveplove kislino 0,5 % in hlajenjem obtočne količine žveplove kisline preko tokokroga evaporacijskega stolpa 39 %. Te toplotne emisije v okolico so trenutno še neizkoriščene in predstavljajo potencialen vir za eventualno ponovno rabo nizkotemperaturne toplote.

3 Energijska bilanca tokov na absorpcijskem stolpu pri proizvodnji žveplove kisline

Koncentrirana žveplove kisline vteka na vrhu stolpa, v nasprotni smeri vstopa plinska zmes, kot je prikazano na *sliki 3*. Tu nastaja nad 90 % vse proizvodnje žveplove kisline, saj je v



Slika 3. Merjene vrednosti veličin pri delovanju absorpcijskega stolpa

Preglednica 1. Parametri vstopne zmesi plinov

Zmes plinov na vstopu (') v absorpcijski stolp				
	Specifične toplote [J/kgK]	Masna razmerja	Masni tokovi [kg/h]	Plinska konstanta [J/kgK]
SO ₃	738	0,273	20045	
SO ₂	676	0,011	815	
O ₂	954	0,036	2650	
N ₂	994	0,679	49765	
Zmes plinov	918		73275	

Preglednica 2. Parametri izstopne zmesi plinov

Zmes plinov na izstopu (") iz absorpcijskega stolpa				
	Specifične toplote [J/kgK]	Masna razmerja	Masni tokovi [kg/h]	Plinska konstanta [J/kgK]
SO ₃	0	0	0	
SO ₂	676	0,016	839	
O ₂	954	0,049	2637	
N ₂	994	0,935	49780	
Zmes plinov	986		53257	

vstopajočem sinteznem plinu iz prve stopnje katalitične oksidacije – prvi trije sloji kontaktnega kotla – nad 90 % SO₂, oksidiranega v SO₃. Absorpcijski stolp je napolnjen s keramičnimi polnili, da povečajo stično površino med kapljevinsko in plinasto fazo ter s tem tudi prenos snovi. Gre za tisto površino polnil, ki je »omročena«, torej delež, na kateri se nahaja kislina, omročnost sama pa je v največji meri odvisna od površinske napetosti sistema polnilo-kapljevina-zrak. Hitrost absorpcije je odvisna od parcialnih tlakov komponent v plinski zmesi in parcialnega tlaka komponente na medfazni stični površini. Absorpcija je vodena pri takšnih pogojih, da je ravnotežni tlak komponente, ki se absorbira, zelo majhen. Izkustveno je to doseženo pri koncentraciji žveplove kisline 98,3 %, kjer je ravnotežni tlak žveplovega trioksida najmanjši, učinkovitost absorpcije pa najboljša. Pri tem na absorpcijo močno vpliva temperatura. Površinska napetost namreč pada z naraščajočo temperaturo ($\sigma = H + T \cdot (d\sigma/dT)$), kjer pomenijo σ – površinska napetost, H – energija, potrebna za povečanje stične površine kapljevine s plinom in T –

višjo temperaturo od žveplove kisline, zato se žveplove kisline v procesu proces segreva. Prenos toplote poteka med kapljevito in plinasto fazo na površini keramičnega polnila, ki je nasuto v absorpcijskem stolpu s prisilno konvekcijo. Temperatura pa se žveplove kisline poveča tudi zaradi sproščanja reakcijske toplote pri absorpciji žveplovega trioksida in pri dodajanju reakcijske vode. Proces absorpcije žveplovega trioksida v koncentrirani žveplove kislini poteka v absorpcijskem stolpu pri konstantnem, to je okoliškem tlaku, kakor tudi procesi redčenja kisline z dodajano vodo. Prenos toplote iz plinske na tekočo fazo ter prevod in prehod toplote so obravnavani pri konstantnem tlaku, to je pri tlaku okolice.

Za določitev energijske bilance pri obratovanju absorpcijskega stolpa je potrebno poznati masne tokove prehajajočih snovi ter njihove snovne in termodinamske lastnosti. Pri tem so bile merjene sledeče veličine: $\dot{m}_{H_2SO_4}$ – masni pretok kisline [kg/h] in njena koncentracija [%], \dot{V}'_{zm} , \dot{V}''_{zm} – volumska pretoka

absolutna temperatura). Pri nižji temperaturi je absorpcija sicer večja, vendar je v tem primeru slabša o m o č e n o s t keramičnih polnil. Poleg tega pa je viskoznost žveplove kisline povečana, kar z dinamičnega vidika predstavlja večjo »upornost« pri gibanju kapljevine. Ugotovljeno je, da je najprimernejša temperatura žveplove kisline na vstopu v vmesni absorpcijski stolp med 60 °C in 70 °C [9]. Plinska zmes, ki vstopa v absorpcijski stolp, ima

plinske zmesi na vstopu in izstopu [m³/h], φ_i – volumski deleži plinskih komponent zmesi na vstopu in izstopu iz absorberja [vol%], \dot{m}_{H_2O} – masni pretok vode za hlajenje kisline [kg/h], $\dot{m}_{H_2SO_4,proi}$ – masni pretok odvzete koncentrirane kisline kot končni produkt [kg/h] ter masni pretok dodajane sveže vode v krogotok žveplove koncentrirane kisline za potrebe redčenja $\dot{m}_{H_2O,redč}$ in absorpcije $\dot{m}_{H_2O,kr}$, oboje v [kg/h]. Merjene so bile tudi vse značilne temperature, kot je shematsko prikazano na sliki 3.

Termodinamske in transportne lastnosti plinskih zmesi so bile izračunane po virih [2,5,7]. Tako se specifična toplota pri konstantnem tlaku plinske zmesi izračuna po enačbi:

$$c_{p,zm}(T) = \sum w_i \cdot c_{p_i}(T) \quad (7)$$

pri čemer je masni delež (w_i) izražen iz poznanih volumskih deležev komponent:

$$w_i = \frac{\varphi_i \cdot M_i}{\sum \varphi_i \cdot M_i} \quad (8)$$

Oznaki pomenita: M_i – molska masa [kg/kmol] in φ_i – volumski delež i -te komponente [vol%]. Prava specifična toplota vsake plinske komponente za določeno temperaturno območje je bila izračunana po enačbi:

$$c_{p_i}(T) = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3) dT}{M_i \cdot (T_2 - T_1)} \quad (9)$$

koeficienti a , b , c in d so povzeti po viru [7]. Masni tok i -te komponente plinske zmesi je izražen z:

$$\dot{m}_i = \frac{\dot{V}_{zm} \cdot \varphi_i \cdot M_i}{100 \cdot V_{m,n}} \quad (10)$$

kjer je $V_{m,n} = 22,4$ kg/kmol. Prave specifične toplote komponent zmesi, masna razmerja, specifične toplote, plinske konstante in masni tokovi so podani v nadaljevanju tabelarično.

Pri izračunu prehajajočih toplotnih tokov so upoštevani projektni podatki, ki se nanašajo na maksimalen nivo proizvodnje 24.929 kg/h žveplove kisline koncentracije 98,5 % v

vmesnem absorpcijskem stolpu. Srednje specifične toplote komponent zmesi, masna razmerja, specifične toplote, plinske konstante in masni tokovi so podani na osnovi izračunanih vrednosti po enačbah 7–10 za vstopajočo zmes v preglednici 1 in za izstopajočo zmes v preglednici 2.

Masna bilanca proizvedene žveplove kisline, kot je razvidno s slike 3, ustreza:

$$\dot{m}'_{\text{H}_2\text{O},\text{kr}} + \dot{m}'_{\text{H}_2\text{O},\text{redč}} + \dot{m}_{\text{SO}_3} = \dot{m}''_{\text{H}_2\text{SO}_4,\text{proi}} \quad (11)$$

Z upoštevanjem, da se SO_3 raztaplja v obtočni koncentrirani H_2SO_4 , je bilanca vseh masnih tokov podana kot:

$$\dot{m}'_{\text{zm}} + \dot{m}'_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \dot{m}'_{\text{H}_2\text{O},\text{kr}} + \dot{m}'_{\text{H}_2\text{O},\text{redč}} = \dot{m}''_{\text{zm}} + \dot{m}''_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \dot{m}''_{\text{H}_2\text{SO}_4,\text{proi}} \quad (12)$$

kar ustreza prikazu masnih tokov. Ohranitev energije je po prvem glavnem zakonu termodinamike za stacionarni proces odprtega mirujočega sistema podana v obliki:

$$Q_{12} = \Delta H_{12} + W_{t12} + \Delta W_{p12} + \Delta W_{k12} + Q_{g1}, \quad (13)$$

pri čemer je upoštevano, da iz sistema ni pridobljenega/vloženega dela $W_{t12} = 0$, prav tako ni upoštevane dela zaradi zunanjih sil ($\Delta W_{p12} \sim 0$; in $\Delta W_{k12} \sim 0$). Pri tem Q_{g1} predstavlja izvor toplote znotraj opazovanega termodinamičnega sistema.

Tako je lahko toplotni tok obravnavanega procesa absorpcije žveplovega trioksida v koncentrirano žveplovno kislino v absorpcijskem stolpu pri konstantnem tlaku prikazan kot :

$$\dot{Q}_{\text{sk}} = (\dot{m}'_{\text{zm}} \cdot c_{p,\text{zm}}' \cdot T'_{\text{zm}} - \dot{m}''_{\text{zm}} \cdot c_{p,\text{zm}}'' \cdot T''_{\text{zm}}) + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot h_{\text{kr}}) + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot h_{\text{red}}) \quad (14)$$

oziroma z upoštevanjem vseh energijskih izgub pa v celoti kot:

$$(\dot{m}'_{\text{zm}} \cdot c_{p,\text{zm}}' \cdot T'_{\text{zm}} - \dot{m}''_{\text{zm}} \cdot c_{p,\text{zm}}'' \cdot T''_{\text{zm}}) + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4,100\%} \cdot h_{\text{kr}}) + (\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4,100\%} \cdot h_{\text{red}}) - (\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4,\text{proizv}} \cdot h) - (\dot{m}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot c_{p,\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot (T_{\text{H}_2\text{SO}_4} - T_{\text{H}_2\text{SO}_4}')) = \dot{Q}_{\text{izg}} \quad (15)$$

Izhodišče za izračun masne in energijske bilance so procesne vrednosti, podane na sliki 3, ki so vodilo pri samoregulaciji in avtomatizaciji procesa v proizvodnji žveplove kisline. Izračunani so bili vsi toplotni

Preglednica 3. Toplotni tokovi v vmesnem absorpcijskem stolpu

Toplotni tokovi [MW]		
Toplotni tokovi [MW]	vstop	izstop
Zmesi sinteznih plinov	+8,65	-4,85
Reakcijski toplotni tok pri absorpciji	+9,21	
Toplotni tok redčenja	+0,0875	
Toplotni tok proizvedene H_2SO_4		-0,0525
Hlajenje tokokroga H_2SO_4 na toplotnem prenosniku		-12,27
Skupaj	17,9475	-17,1725
Napaka (%):	4,3 – 4,5	

tokovi, katerih vrednosti so predstavljene v preglednici 3.

Iz analize toplotnih tokov, ki so nazorno prikazani na sliki 4, izhaja, da je razlika v iznosu vseh vstopajočih (17,9475 MW) in izstopajočih (-17,1725 MW) toplotnih tokov 0,775 MW. To vrednost je direktno nemogoče primerjati s katerim koli drugim virom po literaturi. Izražena kot relativno odstopanje, pa predstavlja 4,3 % glede na vstopajoči toplotni tok oziroma 4,5 % glede na izstopajoči tok. Pri tem je treba poudariti, da so v tem odstopanju zajete tudi direktne toplotne izgube absorberja v okolico.

Pri pregledu literature je najti delo [3], kjer je analiziran vpliv vhodnih parametrov (merjene veličine) v simulacijskem modelu pri proizvodnji žveplove kisline na izstopni energijski tok. Primerljivo z našim delom je odstopanje vhodnih podatkov, kar lahko predstavlja merilno negotovost vstopnih in izstopnih veličin v masni in snovni bilanci glede na izhajajočo energijo.

Pri ± 5 -odstotnem odstopanju vhodnih parametrov je zaznana sprememba pri proizvedeni električni energiji do $\pm 2,4$ % [3].

■ 4 Neizkoriščena toplotna energija iz vmesnega absorpcijskega stolpa

Proizvodnja žveplove kisline poteka celodnevno v povprečju 330 dni na leto, preostali dnevi so namenjeni za potrebe vzdrževanja in eventualnih popravil. Prikaz letnih količin temelji na kontinuirani proizvodnji 24 h/dan.

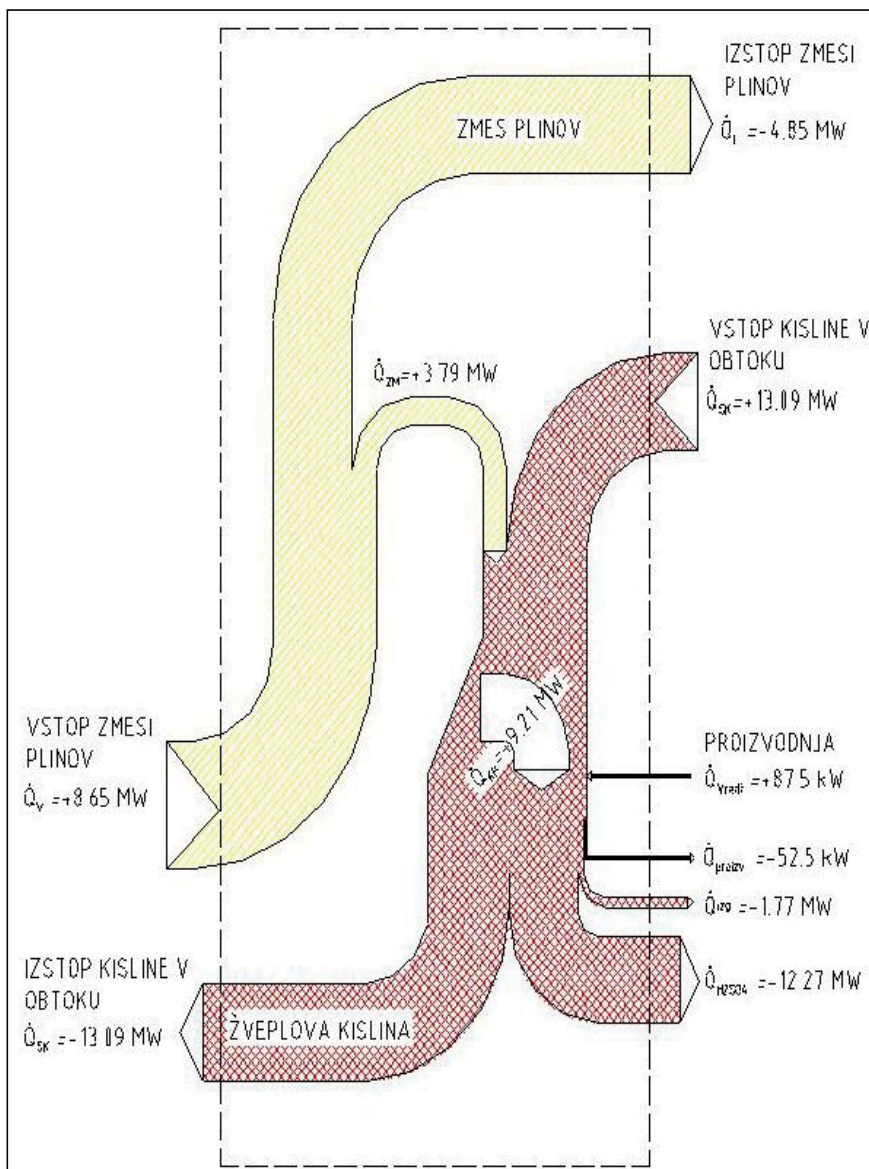
Glede na predpostavljeno enakost merilne negotovosti merjenih procesnih veličin (na sliki 3) je vložene energije v termodinamski sistem več kot izhajajoče, zato lahko sklepamo, da je odvzeti toplotni tok za hlajenje kisline potemtakem minimalen, to je 12,27 MW. Tako znaša letna količina neizkoriščene toplote pri nazivni kapaciteti 97.178 MWh oziroma 294 MWh na dan.

Za lažjo predstavbo je omenjena toplotna energija »prevedena« v druge energente, kar predstavlja naslednje količine energentov [6,12,13]:

- industrijska para (ob predpostavki kondenzacije pare pri entalpijski razliki $\Delta h = 2$ MJ/kg): 174.900 ton/leto ali
- kurilno olje: 8.491,3 ton/leto ($H_i = 41,2$ MJ/kg) ali
- zemeljski plin: 10.266.487 m_n^3 /leto oziroma 6.969 ton/leto (pri $H_i = 34,076$ MJ/ m^3 in $\rho = 0,6788$ kg/ m^3 pri 15 °C in tlaku 101,325 kPa).

Vsekakor so zgornje količine prepričljiv argument za uporabo te odpadne toplote, ki bi lahko zagotovila:

- a) zmanjšanje porabe tehnološke pare za potrebe dogrevanja napajalne vode (pri proizvodnji pare) ter v zimskem obdobju za ogrevanje prostorov,
- b) zmanjšanje porabljenega električne energije za pogon črpalk (obtočne hladilne vode) in ventilatorjev hladilnega stolpa ter
- c) zmanjšanje porabe napajalne vode evaporativnega hladilnega sistema. Za hlajenje obtočne žveplove kisline (ki se ohlaja z 82 °C na 60 °C) se odpadna toplota preko hladilne



Slika 4. Prehajanje toplotnih tokov skozi vmesni absorpcijski stolp

vode (režima 25 °C/36 °C v prenosniku toplote) odvaja na hladilnem stolpu, kjer je temperaturni režim odvisen od letnega časa. Za potrebe evaporativnega hlajenja je voda kemijsko obdelana in jo je možno uporabiti tudi za druge namene, npr. za redčenje žveplove kisline.

Napajalno vodo (za proizvodnjo pare) se v obstoječem sistemu segreva od temperature okolice do približno 105 °C, kar predstavlja letno količino 23.450 MWh. Po predlagani rešitvi je predvideno predgrevanje vode s toploto iz vmesnega absorpcijskega stolpa do približno 75 °C, kot je razvidno s *slike 5*, in v nadaljevanju dogrevanje s tehnološko paro do zahtevane temperature 105 °C. To predstavlja kar 64 % prihranka sveže dovedene energije, preostali

36-odstotni delež poteka še naprej z dogrevanjem s paro.

V obstoječem sistemu poteka hlajenje obtočne žveplove kisline v vmesnem absorpcijskem stolpu s hladilno vodo, ki se v evaporativnih stolpih direktno ohlaja z izhlapevanjem v okolico in ohlajanjem z okoliškim zrakom – pri tem pa oddaja toploto v okolico. Po predlagani rešitvi se zaradi zgoraj omenjenih ukrepov (predgrevanje

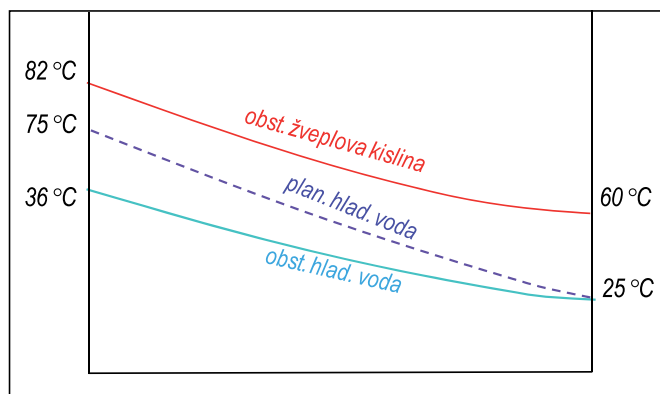
napajalne vode) zmanjšajo zahteve po hlajenju na evaporativnem stolpu za 64 %. S tem se obtočna količina vode na hladilnem stolpu zmanjša za 79 %. Posredno se zmanjšata tudi vnesena količina vodne pare v okolico ter emisija CO₂ v okolico.

Obsežne termodinamske analize procesa proizvodnje žveplove kisline [9, 10, 12] so že privedla do prve realizacije. Realizirana je samostojna, avtomatsko vodena linija dogrevanja napajalne vode, ki trenutno izkorišča 40,8 MWh/dan odvzete toplote iz absorberja. Doseženi rezultati iz te faze v celoti potrjujejo napovedane vrednosti, v pripravi pa je že naslednja faza izrabe toplote iz absorberja, ki bo namenjena ogrevanju objektov.

5 Zaključek

V delu je prikazan termodinamski vpogled pri proizvodnji žveplove kisline s poudarkom na vmesnem absorpcijskem stolpu, kjer poteka absorpcija žveplovega trioksida v koncentrirani žveplove kislini. Pri tem (eksotermnem procesu) se nastala absorpcijska toplota odvaja preko ploščnih prenosnikov in hladilnega stolpa direktno v okolico.

Na osnovi izmerjenih vrednosti značilnih veličin procesa (volumski tok in koncentracija posameznih komponent vstopajočega in izstopajočega toka plinske zmesi, pretok žveplove kisline, dodana količina vode v proces, temperature različnih komponent) in drugih povzetih vrednosti transportnih lastnosti po virih iz literature sta bili izdelani masna in energijska bilanca delovanja vmesnega absorpcijskega stolpa. Razhajanje med vstopajočo in



Slika 5. Temperaturni režim hlajenja žveplove kisline

izstopajoče energijo obravnavanega stolpa je dobro in je manjše od 4,5 %. Pri izdelavi te analize so se porodile nekatere druge ugotovitve in ideje kako zmanjšati toplotno emisijo in ogljični odtis. To je doseženo s spremembo temperaturnega režima hlajenja obtočne žveplove kisline s hladilno vodo evaporativnega stolpa in preusmeritvijo za dogrevanje vstopne napajalne vode pri proizvodnji pare. Iz sklopa planiranih del je že realizirana avtomatsko vodena linija dogrevanja napajalne vode, ki uspešno obratuje.

Literatura

- [1] D. A. Rasheva, L. G. Atanasova: Exergy efficiency evaluation of the production of sulfuric acid from liquid sulfur. *Exergy, An International Journal*, vol. 2, 51–54, 2002.
 [2] W. G. I. Davenport, M. King: Sulfu-

ric Acid Manufacture. Elsevier, Amsterdam, 2006.

- [3] T. M. Tveit: A simulation model of a sulphuric acid production process as an integrated part of an energy system. *Simulation Modelling Practice and Theory*, vol.11, 585–596, 2003.
 [4] A. A. Kiss, C. S. Bildea, J. Grievink: Dynamic modeling and process optimization of an industrial sulfuric acid plant. *Chemical Engineering Journal*, vol.158, 241–249, 2010.
 [5] A. Beer: Priručnik za dimenzioniranje uređžaja kemijske procesne industrije. Savez kemičara i tehnologa Hrvatske, Zagreb, 1985.
 [6] A. Bombač: Izbrana poglavja termodinamike. Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana, 2005.
 [7] J. R. Howell, R. O. Buckius: Fundamentals of Engineering Thermodynamics. McGraw/Hill, New York, 1992.

[8] Z. Šelih: Ocena možnosti izrabe neizkoriščene toplote pri proizvodnji žveplove kisline. Diplomsko delo, FS, Ljubljana, 2009.

- [9] A. Stepančič: Ciljno spremljanje porabe energije. Cinkarna Celje, Celje, 2009.
 [10] M. Pečkaj, M. Simončič, B. Starič, A. Ulaga: Energetski pregled Cinkarne Celje. Inštitut Jožef Stefan, Ljubljana, 2007.
 [11] A. Bombač, Z. Šelih: Možnosti izrabe neizkoriščene toplote pri proizvodnji žveplove kisline. Zbornik Slovenski kemijski dnevi 2010, FKKT Mb, 9 str., Maribor, 2010.
 [12] Splošne informacije o zemeljskem plinu (<http://www.adriaplin.si/o-zemeljskem-plinu-lastnosti.htm>), 2010.
 [13] Zemeljski plin (http://www.petrol.si/index.php?sv_path=122,246,254), 2010.

Thermodynamic analysis by sulphuric acid production in sorption tower

Abstract: The production of sulfuric acid in Cinkarna Celje is considering the chemical and energetic standpoint based on the following technological processes: sulfur burning, double catalytic oxidation of sulfur dioxide into sulfur trioxide, and double absorption of sulfur trioxide into concentrated sulfuric acid. All above mentioned processes are exothermic. Most of the process heat, especially by sulfur burning and catalytic oxidation is used for steam production. Final part by the sulfuric acid production process represents absorption of sulfur trioxide into concentrated sulfuric acid. Here, most of the generated heat is taken via heat exchangers and dissipated into environment by cooling tower.

The main objective of this paper is the thermodynamic analysis in absorption tower, i.e., absorption of sulfur trioxide into concentrated sulfuric acid. Based on measured values of mass and volume flow rates of several components and its concentration as well as literature transport properties, the mass and energy equilibrium were set including the local heat loss to environment.

Keywords: absorber, sulfur acid, heat flux, heat loss

Znanstvene in strokovne prireditve

8. Internationale Fluidtechnische Kolloquium (IFK 2012) – 8. Mednarodni fluidnotehniški kolokvij

26.–28. 03. 2012
Dresden, BRD

Organizatorji:

- TU Dresden in sodelujoča nemška združenja – vodja prof. dr. J. Weber

Tematski poudarki:

- Osnove in metode fluidne tehnike
- Raziskave in razvojna prizadevanja

- Energijska učinkovitost, vračanje energije in okolju prijazne rešitve
- Posebna področja uporabe, obnovljivi viri energije, tribologija, novi materiali, razpoložljivost in varnost

Informacije:

- Splošno: Markus Schneider, tel.: + 0351-463-38-609, e-pošta: general@ifk2012.com

- Avtorji: Martin Petzold, tel.: + 0351-463-33-701, e-pošta: papers@ifk.com
- Razstava: Andre Sitte, tel.: + 0351-463-33-707, e-pošta: exhibition@ifk.com

Nadaljevanje na strani 238