

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

УДК 66.069.84; 66.084; 628.316; 628.32

УТВОРЕННЯ КИСЛОГО КОНДЕНСАТУ ПРИ ГЛИБОКІЙ
УТИЛІЗАЦІЇ ТЕПЛОТИ ПРОДУКТІВ ЗГОРЯННЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ І
ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЙОГО НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ
THE FORMATION OF ACIDIC CONDENSATE DURING DEEP HEAT UTILIZATION
FROM NATURAL GAS COMBUSTION
PRODUCTS AND THE APPARATUS OF ITS NEUTRALIZINGДолінський А.А., д-р техн. наук, Целень Б.Я., канд. техн. наук, Гартвіг А.П.,
Коник А.В., канд. техн. наук, Радченко Н.Л., канд. техн. наук, Щепкін В.І.,

Інститут технічної теплофізики НАН України, м. Київ

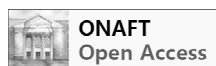
Dolinskiy A.A., Doctor of Technical Sciences, Tselen B.Ya., Ph.D., Hartviih A.P.,

Konyk A.V., Ph.D., Radchenko N.L., Ph.D., Shchepkin V.I.

Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Розглянуто механізм утворення кислого конденсату при спалюванні природного газу. Наведено основний склад димових газів і кислого конденсату. Встановлено, що кислий конденсат димових газів за своїм складом є знесоленою водою, що наближається до дистильованої води з присутніми в ньому діоксидом вуглецю в розчиненому стані і у вигляді стабільних нанорозмірних бульбашок (bubstones), вугільної кислоти і газової фази у вигляді мікробульбашок, що містять суміш діоксиду вуглецю з азотом. Розглянуто існуючі способи вилучення і нейтралізації вуглекислоти у воді. Розроблено дослідний зразок установки для нейтралізації кислого конденсату продуктів згоряння природного газу принцип роботи якої ґрунтується на сукупності механізмів способу дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ) в рідинні системи. Проведені в лабораторних умовах експериментальні дослідження обробки кислого конденсату запропонованим способом підтвердили можливість зниження його кислотності. Отримане після обробки кислого конденсату кінцеве значення водневого показника 6,5 вказує на те, що нейтралізований конденсат за своїми фізико-хімічними параметрами близький до дистильованої води з низьким вмістом розчиненого вуглекислого газу (при умові, що економайзер і трубопроводи з якими контактує кислий конденсат виготовлені з корозійностійкої сталі для уникнення його забруднення іонами заліза). Впровадження установок нейтралізації кислого конденсату дозволить поліпшити стан довкілля шляхом зменшення кількості стоків (хімічно забрудненого нейтралізованого конденсату і відходів установок пом'якшення води), раціонально використовувати водні ресурси за рахунок зниження потреби у природній воді (у випадку повторного використання нейтралізованого конденсату).

The mechanism of formation of acidic condensate from natural gas combustion is considered. The basic composition of flue gases and acidic condensate is shown. Determined that acidic condensate of flue gases is a demineralized water and similar to distilled water which consists carbon dioxide in dissolved form and in the form of stable nanosized bubbles (bubstones), carbonic acid and a gas phase in the form of microbubbles containing a mixture of carbon dioxide with nitrogen. Review of existing methods for removing and neutralizing carbonic acid in the water. Developed a research sample installations for neutralizing acidic condensate of flue gases which work is based on combination of mechanisms discrete-pulse input of energy in liquid systems. Experimental processing of acidic condensate by the offered method has confirmed the possibility of reducing its acidity. Obtained after processing of acidic condensate pH 6.5 shows that the neutralized condensate on its physical and chemical parameters is similar to distilled water with low concentration of dissolved carbon dioxide (provided that the economizer and pipelines which is in contact with an acidic condensate are made from stainless steel to prevent contamination of iron ions). Using installations for neutralization of acidic condensate will allow to improve the environment by reducing the amount of waste (chemically contaminated condensate after neutralization and waste water from installations a water softening) and rational use of natural water by reducing the amount of its use (in the case of re-use of acidic condensate).

Ключові слова: глибока утилізація теплоти димових газів, кислий конденсат, нейтралізація.**Keywords:** deep utilization of flue-gas heat, acidic condensate, neutralization.

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Кислий конденсат, який утворюється при спалюванні природного газу, на сьогоднішній день не знаходить застосування у промисловості і надходить у стічні води підприємства. Однак, за своїм складом в основному він є водним розчином діоксиду вуглецю з незначною кількістю домішок оксидів азоту і не містить солей жорсткості. З огляду на це, доцільно розглянути можливість його нейтралізації з метою використання для технологічних потреб підприємств, а також як води для живлення водогрійних і парових котлів промислових і комунальних котельних. Попередні розрахунки показали, що утвореної кількості кислого конденсату повинно повністю вистачити на задоволення потреб котельних у воді для живлення котлів.

При окисленні метану утворюються пари води і діоксид вуглецю, тому димові гази на виході котла містять в основному вуглекислий газ, водяну пару, азот і незначні домішки інших газів. В табл. 1 наведений типовий компонентний склад димових газів, що утворюються при згорянні метану.

Таблиця 1 – Типовий компонентний склад димових газів, % об.

Компонент димових газів, % об	Вміст, % об
Азот N ₂	72,11
Водяна пара	17,43
Вуглекислий газ CO ₂	8,72
Кисень O ₂	1,74
Оксид вуглецю CO	0,008...0,01
Оксиди азоту (NO _x)	0,005...0,01

Згідно балансу реакції горіння для спалювання 1 м³ метану потрібно 2 м³ кисню або 10 м³ повітря. При цьому продукти реакції будуть мати приблизно наступний склад: 1 м³ діоксиду вуглецю, 2 м³ парів води, 8 м³ азоту і домішки інших газів, що містяться в повітрі та утворюються як побічні продукти при спалюванні газу. Вміст водяної пари при цьому становить близько 18 %об.

Температура димових газів на виході котла коливається в межах 130-180 °C і містить, крім явної теплоти, також скриту теплоту конденсації парів води (латентну теплоту) частка якої становить приблизно 11 % від загальної кількості теплоти, що міститься в димових газах перед входом в димову трубу.

Латентна теплота виділяється при охолодженні димових газів до температури точки роси, що залежить від виду палива, його складу і коефіцієнту надлишку повітря, що подається на спалювання [1]. На рис. 1 наведена залежність температури точки роси для метану.

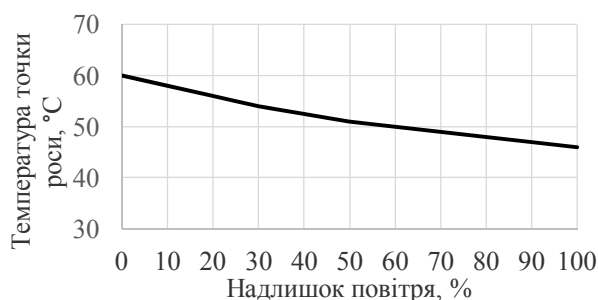


Рис. 1 – Залежність температури точки роси для метану від надлишку повітря, що подається на спалювання

чиняється в ньому (азот має нижчу розчинність). Також при контакті рідкої і газової фази можуть утворюватися нано- і мікромасштабні бульбашки захопленого рідиною газу.

Крім цього, при конденсації парів води на поверхні твердого тіла (стілки труби) в середовищі діоксиду вуглецю відбувається утворення стабільних нанорозмірних бульбашок (так званих *bubstones*), що стабілізовані іонами домішок, що в незначній кількості присутні навіть в дистильованій воді [2, 3]. Таким чином забезпечується стабільне значення водневого показника кислого конденсату незважаючи на те, що концентрація діоксиду вуглецю вища за рівноважну.

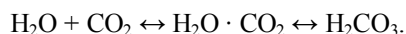
Розчинність діоксиду вуглецю у воді значно вища у порівнянні з киснем і азотом і залежить від температури і тиску і наведена в табл. 2.

Таблиця 2 – Залежність розчинності газів у воді при тиску 0,1 МПа від температури

Газ	Розчинність газу у воді при тиску 0,1 МПа залежно від температури, см ³ /л				
	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Діоксид вуглецю	1730,0	1310,0	1050,0	850,0	710,0
Кисень	48,9	38,0	31,0	26,1	23,1
Азот	22,3	18,3	15,1	12,8	11,0

Приблизно 1 % розчиненого діоксиду вуглецю вступає в хімічну реакцію з водою утворюючи вугільну кислоту:

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ



Приблизно 5% утвореної вугільної кислоти внаслідок дисоціації утворює у воді іони H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

В результаті в розчині встановлюється рівновага між вугільною кислотою, гідрокарбонат-іонами і карбонат-іонами:



Зі зміною температури і тиску рівновага в розчині може зміщуватись в ліву або в праву сторону зі зростанням, відповідно, концентрації вуглекислого газу або вугільної кислоти. Константа швидкості реакції утворення вугільної кислоти становить $0,039 \text{ c}^{-1}$, а її розпаду – 23 c^{-1} [4], тобто повільніше майже в 600 разів.

На основі наведеного вище матеріалу можна висунути гіпотезу, що вуглекислий газ в конденсаті, утвореному з димових газів при спалюванні палива міститься як у розчиненому стані так і у вигляді мікро- і нанорозмірних бульбашок.

Таким чином, кислий конденсат димових газів є насиченим розчином діоксиду вуглецю і, відповідно, вугільної кислоти, що містить газову фазу у вигляді мікро- і нанорозмірних бульбашок.

Розрахунок максимальної величини рН насиченого водного розчину вуглекислоти показує, що при температурі 25°C і тиску 1 атм. рН становить 3,9, а при температурі 55°C (температура точки роси кислого конденсату) – 4,9. Враховуючи те, що рН досліджуваного кислого конденсату змінювався в межах 4,2-4,8 можна зробити висновок, що концентрація вугільної кислоти близька до максимальної можливої.

Процес конденсації парів води при глибокій утилізації теплоти димових газів перебігає в атмосфері діоксиду вуглецю (9 %) і азоту (72 %), тому отриманий конденсат за своїм складом є знесоленою водою, що наближається до дистильованої води з присутніми в ньому діоксидом вуглецю в розчиненому стані і у вигляді стабільних нанорозмірних бульбашок (bubstones), вугільної кислоти і газової фази у вигляді мікробульбашок, що містять суміш діоксиду вуглецю з азотом. При організації технологічного процесу необхідно враховувати динамічну взаємодію рідинної і газової фаз.

Кислотні властивості конденсату зумовлені дисоціацією вугільної кислоти у воді до рівноважного стану. При цьому зростає концентрація іонів H^+ , що знижує величину рН розчину. Таким чином, для нейтралізації конденсату необхідно знизити концентрацію іонів H^+ до такої, що відповідатиме нейтральному діапазону значень рН. Цього досягають наступними способами.

1) Вилученням з розчину діоксиду вуглецю. Суть способу полягає в тому, що при контакті розчину з повітрям діоксид вуглецю переходить з рідинної фази в газову через високу різницю концентрацій (вміст діоксиду вуглецю в повітрі становить близько 0,03 %об.) зумовлюючи тим самим, внаслідок зниження концентрації вугільної кислоти в розчині (згідно наведеного вище рівняння хімічної реакції рівновага зміщується в ліву сторону) і, відповідно, концентрації іонів H^+ , зростання величини рН до нейтрального діапазону. Такий спосіб реалізований в декарбонізаторах ежекційного і абсорбційного типів, однак їх широке застосування для нейтралізації кислого конденсату внаслідок високої концентрації вугільної кислоти (до 70 мг/л загального вмісту діоксиду вуглецю) недоцільне через високі енергетичні витрати і матеріалоемність.

2) Утворенням нейтральних продуктів реакції. Суть способу полягає в додаванні у розчин хімічних реагентів (розчину каустичної соди, доломітової або мармурової крихти тощо), які взаємодіють з іонами H^+ , знижуючи їх концентрацію в розчині, і утворюють нейтральні продукти реакції [5]:

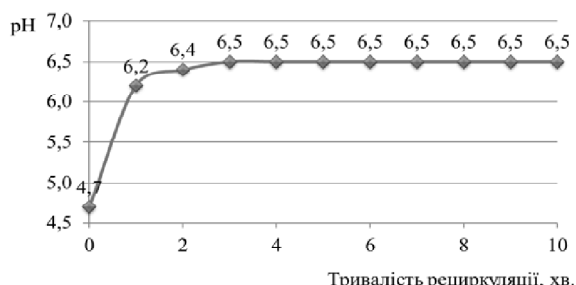
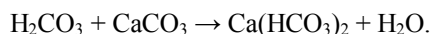
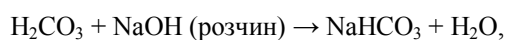


Рис. 2 – Залежність зміни рН кислого конденсату від тривалості його обробки

Даний спосіб нейтралізації розчину широко використовується в промисловості, зокрема для нейтралізації кислого конденсату продуктів згоряння природного газу на котельних, оснащених системою глибокої утилізації теплоти димових газів. Проте, вміст продуктів реакції нейтралізації в конденсаті робить неможливим його повторне використання в технологічних процесах, тому його зливають в каналізацію.

В Інституті технічної теплофізики НАН України запропоновано спосіб безреагентної нейтралізації кислого конденсату, що ґрунтується на механізмах ДІВЕ [6, 7] і частково реалізований на базі термовакуумної технології [8].

Проведені в лабораторних умовах експериментальні дослідження обробки кислого конденсату запропонованим способом підтвердили можливість зниження його кислотності. На рис. 2 наведено залежність зміни рН кислого конденсату від тривалості його обробки. Отримане значення рН=6,5 вказує на те, що після обробки отримуємо нейтралізований конденсат, що за фізико-хімічними параметрами близький до дистильованої води з низьким вмістом розчиненого вуглекислого газу (при умові, що

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

економайзер і трубопроводи з якими контактує кислий конденсат виготовлені з корозійностійкої сталі для уникнення його забруднення іонами заліза).

Розроблено і виготовлено дві модифікації установок нейтралізації, що відрізняються продуктивністю нейтралізації і можуть знайти застосування при роботі з газовими водогрійними і паровими котлами сумарною тепловою потужністю до 5 або 10 МВт. Дані установки характеризуються низьким питомим споживанням енергії, а також низькими габаритами, металоємністю і можуть працювати як в режимі ручного керування так і автоматичному режимі.



Продуктивність, т/годину – до 0,6
Споживання електроенергії, кВт · год – 3,75
Габарити, мм – 750x880x1420



Продуктивність, т/годину – до 1,2
Споживання електроенергії, кВт · год – 3,75
Габарити, мм – 750x800x1100

Рис. 3 – Установка для нейтралізації кислого конденсату продуктів згоряння природного газу і технічні характеристики її модифікацій

Висновки. В рамках виконання роботи по проведенню досліджень, спрямованих на розробку екологічно чистого безреагентного способу нейтралізації кислого конденсату продуктів згоряння природного газу розроблено дві модифікації установок нейтралізації продуктивністю до 0,6 т/годину (для котельних малих і середніх підприємств тепловою потужністю до 5 МВт) та до 1,2 т/годину (для котельних тепловою потужністю до 10 МВт).

Впровадження установок нейтралізації кислого конденсату дозволить поліпшити стан довкілля шляхом зменшення кількості стоків (хімічно забрудненого нейтралізованого конденсату і відходів установок пом'якшення води), раціонально використовувати водні ресурси шляхом економії до 8,5 млн. м³ води (у випадку повторного використання нейтралізованого конденсату).

Дослідження проводились в рамках виконання науково-технічної роботи за державним замовленням (договір з Міністерством освіти і науки України №ДЗ/52-2015 від 30 жовтня 2015 року).

Література

1. Использование теплоты уходящих газов в промышленных котельных работающих на газу. Сизов В.П., Южаков А.А., Капгер И.В. Сайт компании ООО «Пермавтоматика». Режим доступа: http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2643.
2. Bunkin N.F., Bunkin F.V. Bubston Structure of Water and Aqueous Solutions of Electrolytes // Physics of Wave Phenomena, 2013, Vol. 21, No. 2, P. 81-109.
3. James R T Seddon, Detlef Lohse, William A Ducker, Vincent S J Craig. A deliberation on nanobubbles at surfaces and in bulk // Chemphyschem, 2012, Jun 29; 13(8):2179-87. Epub 2012 Feb 29.
4. Лидин Р.А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник / Под ред. Р. А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2006. — 685 с.
5. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Реакции неорганических веществ: справочник / Под ред. Р. А. Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2007. — 637 с.
6. Долинский А.А., Иваницкий Г.К. Тепломассообмен и гидродинамика в парожидкостных дисперсных системах. Теплофизические основы дискретно-импульсного ввода энергии. — К.: Наукова думка, 2008. — 382 с.
7. Долинский А.А., Шурчкова Ю.А. Вода в условиях обработки путем дискретно-импульсного введения энергии. // Доповіді НАН України. — 2013. — № 9. — С. 93 – 100.
8. Шурчкова Ю.А. Адиабатное вскипание. Практическое использование. — К.: Наукова думка, 1999. — 225 с.

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

References

1. Sizov, V.P., Yuzhakov, A.A., Kapger, I.V. *Ispol'zovanie teploty uhodyashchih gazov v promyshlennykh kotel'nykh rabotayushchih na gazu* [Usage of escaping gases heat in industrial boiler-houses]. Sajt kompanii OOO «Permavtomatika». Available at http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2643.
2. Bunkin, N.F., Bunkin, F.V. (2013), “Bubston Structure of Water and Aqueous Solutions of Electrolytes”, *Physics of Wave Phenomena*, Vol. 21, No. 2, pp. 81-109.
3. James, R T Seddon, Detlef Lohse, William A Ducker, Vincent S J Craig (2012), “A deliberation on nanobubbles at surfaces and in bulk”, *Chemphyschem*, Jun 29; 13(8), pp. 2179-87. Epub 2012 Feb 29.
4. Lidin, R.A., Andreeva, L. L., Molochko, V. A. (2006), *Konstanty neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Constants of inorganic substances], 2nd ed., Drofa, Moscow, Russia.
5. Lidin, R. A., Molochko, V. A., Andreeva L. L. (2007), *Reakcii neorganicheskikh veshchestv: spravochnik* [Reactions of inorganic substances] 2nd ed., Drofa, Moscow, Russia.
6. Dolinskij, A.A., Ivanickij, G.K. (2008), *Teplomassobmen i gidrodinamika v parozhidkostnykh dispersnykh sistemah. Teplofizicheskie osnovy diskretno-impul'snogo vvoda ehnergii*. [Heat and mass transfer and hydrodynamics in vapour-liquid disperse systems], Naukova dumka, Kyiv, Ukraine
7. Dolinskij, A.A., Shurchkova, Yu.A. (2013), “Water in conditions of discrete-impulse energy supply treatment”, *Dopovidi NAN Ukrainy*, no. 9, pp. 93 – 100. (In Russian)
8. Shurchkova YU.A. (1999), *Adiabatnoe vskipanie. Prakticheskoe ispol'zovanie* [Adiabatic boiling], Naukova dumka, Kyiv, Ukraine

УДК 338.45: 662.276

ИНТЕГРАЦИЯ ТЕПЛООВОГО НАСОСА В ПРОЦЕСС РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ HEAT PUMP INTEGRATION FOR LIGHT HYDROCARBONS SEPARATION PROCESS

¹Ульев Л.М., д-р техн. наук, профессор, ²Зебешев Т.З., директор Департамента НИР двойного назначения, ¹Рябова И.Б., канд. техн. наук, доцент, ¹Васильев М.А., ассистент, ¹Маатоук А., аспирант
¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков

²ТОО «Научно-исследовательский институт «Казахстан инжиниринг»,
г. Астана, Республика Казахстан

¹Ulyev L.M., ²Zebeshev T.Z., ¹Ryabova I.B., ¹Vasilyev M.A., Maatouk A.

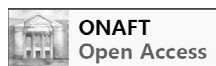
¹National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Kharkiv, Ukraine

²LLP “Scientific Research Institute” Kazakhstan Engineering”, Astana, Republic of Kazakhstan

Copyright © 2016 by author and the journal “Scientific Works”.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



В данной работе исследуется потенциал энергосбережения в процессах разделения широкой фракции углеводородов. На основании анализа технологической схемы и потоковых данных, с помощью метода пинч-анализа, спроектирована сеточная диаграмма интегрированной теплообменной системы. Построены составные кривые для ранее определенного оптимального значения оптимальной разности температур между теплоносителями на теплообменном оборудовании. Это дало возможность определить целевые значения полезной тепловой нагрузки процесса, количество теплоты, которое необходимо отвести от процесса, а также целевое значение мощности рекуперации тепловой энергии при использовании классических методов пинч-интеграции. Образ составных кривых говорит о том, что без изменения режима работы колонны дальнейшее увеличение энергоэффективности невозможно, а это ведет за собой изменение технологического режима работы оборудования, что является не приемлемым, так как это приведет к изменению качества получаемого продукта. Интеграция теплового насоса позволяет повысить температурный потенциал потока, не изменяя существующий технологический процесс. Для предлагаемого проекта реконструкции рассчитаны экономические параметры процесса. Проведена оценка численных значений энергопотребления, рекуперации в существующем