

Mogućnosti iskorišćenja otpadne toplove iz fabrike sumporne kiseline

Sumporna kiselina se proizvodi preradom rude pirita kroz niz međusobno povezanih tehnoloških operacija, pri čemu su svi hemijski procesi, a delom i fizički, egzotermni i odvijaju se uz oslobođanje znatnih količina toplove. Veliki deo reakcione toplove sagorevanja pirita (oko 48%) iskorišćen je za dobijanje vodene pare, dok se veći preostali deo nepovratno gubi ili rasipa.

Kako oslobođena količina toplove može imati i veliki uticaj na životnu sredinu, cilj rada bio je da se analiziraju mogućnosti iskorišćenja otpadne toplove, čime bi se postigao dvostruki cilj: eliminisao bi se uticaj otpadne toplove na životnu sredinu a otpadna toploota iskoristila bi se za zagrevanje komercijalnih postrojenja. Ekonomski opravdano je iskorišćenje dela neutilizovane otpadne toplove sa sušenja i apsorpcije (oko 69%).

Ovim projektom obuhvaćeno je iskorišćenje reakcione toplove apsorpcije SO_3 za grejanje industrijske i kotlovske vode i zagrevanje staklenika. Investiranje u projekte iskorišćenja otpadne toplove iz postrojenja sumporne kiseline je ekonomski opravdano a s obzirom na rast cena energije biće sve ekonomičnije.

Ključne reči: sumporna kiselina, otpadna toploota, utilizacija

1. UVOD

Sumporna kiselina se ubraja u najvažnije proizvode hemijske industrije, a koristi se ili kao kiselina ili u obliku svojih jedinjenja, ili za dobijanje drugih hemijskih jedinjenja i proizvoda. Proizvodi se više od svih ostalih jedinjenja, jer ima ogromnu primenu. Godišnja proizvodnja sumporne kiseline je preko 160 miliona tona/godišnje [1].

Upotreba sumporne kiseline može se grupisati u nekoliko oblasti:

U industriji veštačkih đubriva:

- Za dobijanje veštačkog đubriva: superfosfata, TSP (trostrukog superfosfata), amonijum-sulfata, amonijum-fosfata i mešanih đubriva.

U industriji koja se bavi tretmanom voda:

- za kontrolu pH vrednosti voda
- za regeneraciju jono-izmenjivačkih kolona

U metalurgiji:

- za obogaćivanje in-situ ruda bakra
- u proizvodnji urana

Adresa autora: ¹Poljoprivredni fakultet, Zemun, Srbija, ²Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska, BiH, prof. dr Miloš B. Rajković, Institut za prehrambenu tehnologiju i biohemiju, Katedra za hemiju i biohemiju, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Nemanjina 6

U petrohemiji:

- u rafinaciji petroleja

U hemijskoj industriji:

- za sušenje hlora
- izradu elektrolita za baterije
- proizvodnji eksploziva (*oleum*)
- za dobijanje većine mineralnih kiselina iz njihovih soli (jer se odlikuje visokom temperaturom ključanja pa zato može da istisne isparljive kiseline)

• za izradu eksploziva

- u industriji boja
- u farmaceutskoj industriji
- u industriji detergenata
- za izradu akumulatora (kao elektrolit koristi se razblažena sumporna kiselina)
- u organskoj hemiji za sulfonovanje (uvodenje sulfo $-SO_3H$ grupe)

U industriji čelika:

- u proizvodnji gvožđa i čelika

U papirnoj industriji:

Zbog svega toga, sumporna kiselina se naziva još i „radni konj hemije“ [2].

Kako se pri samoj proizvodnji sumporne kiseline oslobođa velika količina toplove, koja može

predstavljati i opasnost po životnu sredinu [3 - 8], cilj rada bio je da se proanaliziraju mogućnosti iskorišćenja otpadne toplote, čime bi se postigao dvostruki cilj: eliminisao bi se uticaj otpadne toplote na životnu sredinu i otpadna toplota iskoristila za zagrevanje komercijalnih postrojenja. Time bi se na direktni način uticalo na ukupni efekat reku-peracije otpadne toplote iz fabrike za proizvodnju sumporne kiseline, a na indirektni način smanjivala cena proizvedene sumporne kiseline.

2. ENERGETSKI BILANS PRI PROIZVODNJI SUMPORNE KISELINE

2.1. Proizvodnja sumporne kiseline – izvor energije

Sumporna kiselina se proizvodi preradom sumpornih sirovina (uglavnom pirita) (slika 1.) kroz niz međusobno povezanih tehnoloških operacija kojim se postižu određeni fizičko-hemijски procesi [9].



Slika 1 - Deponija pirita

Sumporne sirovine se podvrgavaju sagorevanju odn. prženju u višku vazdušnog kiseonika, pri čemu se dobija sumpor(IV)-oksid (SO_2). Nakon prečišćavanja, sušenja i zagrevanja, SO_2 se podvrgava katalitičkoj oksidaciji, u prisustvu V_2O_5 (slika 2.), pri čemu nastaje sumpor(VI)-oksid (SO_3), koji se nakon toga, u prisustvu vode, apsorbuje u sumpornu kiselinu i nastaje sumporna kiselina monohidrat (skraćenica mh odn 98%-na H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) [9]. Postrojenja za proizvodnju sumporne kiseline prikazano je na slici 3.

Gotovo svi hemijski, a delom i fizički, procesi su egzotermni i odvijaju se uz oslobođanje znatnih količina toplote. U zavisnosti od polazne sirovine i načina prerade, oslobođa se različita količina toplote.



Slika 2. Vanadijum(V)-oksid

Tako, npr. u slučaju proizvodnje sumporne kiseline na bazi pirita kontaktnim postupkom oslobođaju se sledeće količine toplote:

1. Sagorevanjem pirita (FeS_2) 13.388,8 kJ/kg S
2. Konverzijom SO_2 u SO_3 2.928,8 kJ/kg S
3. Apsorpcijom SO_3 u conc. H_2SO_4 (uz H_2O) u sumpornu kiselinu 4.016,6 kJ/kg

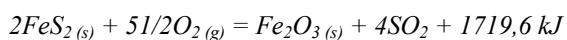


Slika 3 - Fabrika za proizvodnju sumporne kiseline u RTB Bor

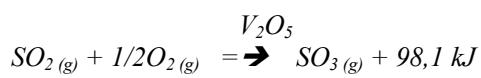
Termohemiske reakcije

Najvažnije termohemiske reakcije pri dobijanju sumporne kiseline iz pirita su:

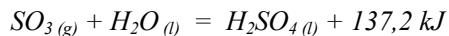
1. Sagorevanje odn. prženje pirita:



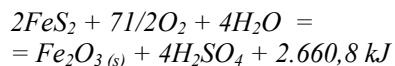
2. Katalitička konverzija SO_2 u SO_3 :



3. Apsorpcija SO_3 u conc. H_2SO_4 :



4. Sumarna reakcija:



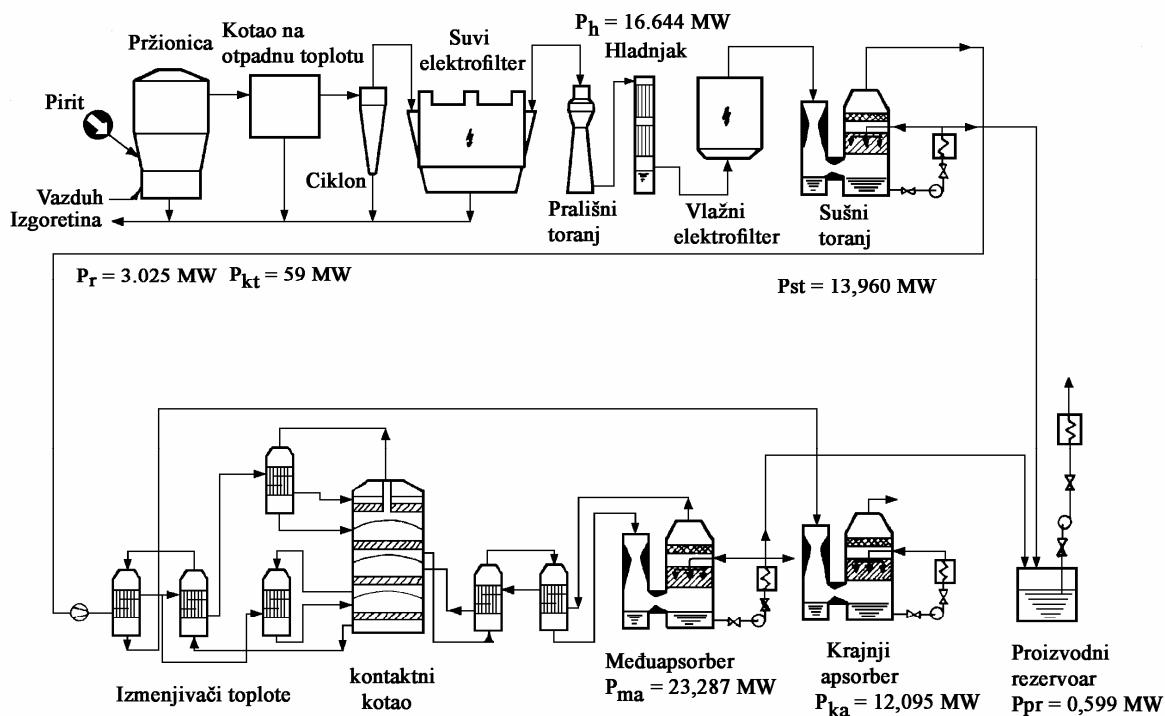
Približni toplotni bilans proces proizvodnje sumporne kiseline biće izložen za fabriku za proizvodnju kontaktne sumporne kiseline na bazi pirita, na osnovu sledećih parametara:

1. kapacitet 62,5 t mh $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{h}$ odn. 1.500 t mh $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dan}$
2. normativ pirita, flotacionog na bazi 48% S 0,71 t (suvog)/t mh H_2SO_4

gde je: t mh H_2SO_4 (98%-na H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

Piritni koncentrat se prži u dve vrtložne pržionice (po BASF-postupku), nakon toga se pržionički gasovi hlade u kotlu, prečišćavaju u ciklonima, suvim elektroprečistačima, Peru na Venturi tornju, hlade u zvezdastim hladnjacima i konačno prečišćavaju na vlažnim elektrofilterima. Na sušnom tornju osušeni SO_2 se transportuje prema kontaktnom kotlu gde se deo SO_2 konvertuje u SO_3 i dalje šalje na međuapsorpciju. Nakon drugog stepena oksidacije SO_2 , dobijeni SO_3 se apsorbuje na krajnjem apsorberu.

Tehnološki postupak proizvodnje sumporne kiseline prikazan je na slici 4. [9]



Slika 4 - Tehnološka shema proizvodnje 1.500 t mh H_2SO_4 sa sekcijama i količinama razmenjene toplove. Molska količina topote koja se oslobođa u kontaktnom postupku proizvodnje sumporne kiseline na bazi pirita iznosi: 665,2 $\text{kJ/mol H}_2\text{SO}_4$. Prema tome, u fabrići koja se bavi proizvodnjom 1.500 tmh $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{dan}$ oslobođa se: 6.786 kJ/tmh ili 424.187,5 kJ/h .

Raspoloživa količina topote koja se u prethodno specificiranim iznosima po hemijskim reakcijama oslobođa razmenjuje se na pojedinim sekcijama u količinama koje su prikazane u tabeli 1. [10] Nosioci topote koja se razmenjuje su prvenstveno pržionički gasovi koji se u postrojenju transportuju od prve do poslednje operacije, zatim izgoretine i koncentrovana sumporna kiselina na sušenju i Apsorpcija.

Tabela 1 - Raspoloživa otpadna toplota iz fabrike za proizvodnju sumporne kiseline

Mesto razmene toplote	Hlađeni medijum				Rashladna industrijska voda			Količina razmenjene toplote, (GJ/h)
	veličina/vrsta	t _{ulaza} (°C)	t _{izlaza} (°C)	protok (m ³ /h)	t _{ulaza} (°C)	t _{izlaza} (°C)	protok (m ³ /h)	
Peći i kotlovi	pržni gasovi	950	350	108.400	demineralizovana voda			212,258
					18	400°C, 40 bar	82	
Redleri	izgoretina	950	60	750	27	40	200	10,883
Zvezdasti hladnjaci	pržni gasovi	68	42	108.400	27	40	1.100	59,877
Sušni toranj	96% H ₂ SO ₄	73	55	1.044	27	35	1.500	50,221
Međuapsorber	98,5% H ₂ SO ₄	95	70	1.260	27	40	1.540	83,776
Krajnji apsorber	98,5% H ₂ SO ₄	95	70	648	27	40	800	19,903
proizvodni apsorber	98,5% H ₂ SO ₄	64	40	54	27	32	135	2,155
Ukupno						5275	439,073	

2.2. Iskorišćena otpadna toplota

S obzirom na vrlo visoke temperature pržioničkih gasova (950°C) i količinu toplote koja se oslobođa na kotlovskom postrojenju, njeni iskorišćenje je u praksi realizovano uparavanjem demineralizovane vode i dobijanjem tehnološke pare, što je ustaljen postupak u industriji sumporne kiseline.

Iz tabele 1. vidi se da je to znatna količina od 212,258 GJ/h, što iznosi 48% raspoložive toplote sistema (iskorišćena) toplota.

Dobijanje vodene pare je najrentabilniji način iskorišćenja toplote, jer je u njoj sadržana veoma visoka latentna toplota isparavanja.

U postrojenje sumporne kiseline obično se ugrađuju dva kotla – utilizatora, koji se sastoje iz cevnih registora u posteljici peći i kotlovima i sabirnog kotla za paru.

Proizvedena vodena para predstavlja veoma dragocen energetski fluid koji se u samom postrojenju koristi za pokretanje turbine napojne i cirkulacionih pumpi na kotlovsom postrojenju (13,5 t/h) i turbinu SO₂ duvaljke (50 t/h). Izrađena vodena para meša se sa delom meizradene pare, pothlađuje i sa parametrima 180°C i 6 bar (0,6 MPa) šalje eksternim potrošačima.

2.3. Raspoloživa neiskorišćena otpadna toplota

Deo raspoložive otpadne toplote iz fabrike sumporne kiseline koji nije利用ован (iskorišćen) iznosi 226,815 GJ/h, što iznosi 52% od ukupno ras-

položive otpadne toplote. Ova toplota se oslobođa rashlađivanjem izgoretina, pržnih gasova i kontaktne sumporne kiseline, čiji su parametri dati u tabeli 1. Rashladna industrijska voda – rashladni medijum greje se od 27 na 40°C da bi se na kuli sa rashlađivanje hladila raspršivanjem preko ispuna u protivstrujnom toku vazduha koji usisavaju ventilatori.

Navedeni iznosi tolpote na mestima razmene moraju se kontinualno odvoditi iz sistema da bi se održali potrebbni tehnološki parametri: temperatura (prvenstveno), SO₂, SO₃, Fe₂O₃ i H₂SO₄.

Uočljivo je da se zagrejana voda kao nosilac toplotne energije nalazi na niskom energetskom (temperaturnom) nivou, te ekonomično iskorišćenje toplote prepostavlja podizanje temperature tople vode. Imajući u vidu vrste medijuma koji se hlade, nameće se dva rešenja:

1. **Zagrevanje tople vode**, prvenstveno vodenom parom, sa sadašnjih 40°C na 90-95°C. Ovo rešenje bi moglo obuhvatiti svu raspoloživu količinu toplote koja nije iskorišćena. To podrazumeva zнатне dodatne troškove za proizvodnju vodene pare (kotlovi na čvrsta goriva), te se ova solucija odbacuje kao ekonomski neopravdvana.

2. **Parcijalno rešenje – iskorišćenje otpadne toplote sa sušenja i Apsorpcije** ugradnjom kiselinskih hladnjaka izmenjenih karakteristika u odnosu na ugrađene preko kojih bi se oslobođena toplota mogla koristiti za proiz-

vodnu tople vode temperature od 90-95°C. Ovako dobijena topla voda može se koristiti kao zagrevni medijum sa predviđenim padom temperature do 55°C.

Otpadna toplota sa Apsorpcije se nalazi na višem temperaturnom nivou od otpadne toplote sa sušenja, zbog više temperature tople sumporne kiseline (95°C i 73°C) (tabela 1.). Pored toga, teorijski je poznato, a u praksi potvrđeno, da se dobra apsorpcija SO_3 može ostvariti u 98,5% H_2SO_4 znatno više temperature od 70°C (85°C), dok povećane temperature kiseline za sušenje SO_2 ne dolazi u obzir, jer bi se na taj način drastično umanjio stepen sušenja.

Zaključak je da se otpadna toplota treba prvenstveno iskorišćavati sa procesa apsorpcije SO_3 gasa, a zatim sa sušenja SO_2 gasa, jer je to ekonomski opravdanje, uz napomenu da postoje i kombinovana rešenja.

Pored primene u kotlovima za proizvodnju vodene pare, otpadna toplota iz postrojenja sumporne kiseline se u praksi koristi za:

- predgrevanje napojne kotlovske vode,
- zagrevanje radnih i stambenih prostorija,
- zagrevanje morske vode,
- zagrevanje staklenika,
- za generatore električne energije
- kao procesna toplota u fabrikama titan (IV)-oksida, fosforne kiseline i dr.

2.4. Mogućnosti iskorišćenja otpadne toplote iz postrojenja sumporne kiseline

U analizi mogućnosti iskorišćenja otpadne toplote polazi se od zahteva da: potencijalni potrošač troši relativno velike količine tople vode (zbog ceće koštanja dodatne opreme i razvodne mreže za toplu vodu i toplotnih gubitaka u razvodnoj mreži) i da potrošnja bude kontinualna.

Najekonomičnija potrošnja otpadne toplote koja se može rekuperisati sa sušenja i apsorpcije je za:

- Predgrevanje napojne kotlovske vode u toplani
- Predgrevanje napojne kotlovske vode u fabrici sumporne kiseline
- Predgrevanje industrijske vode u odeljenju hemijske pripreme vode (skraćenica HPV)
- Zagrevanje staklenika
- Grejanje prostorija

2.5. Iskorišćenje otpadne toplote sa među- i krajnjeg apsorbera

Priložena principijelna shema iskorišćenja otpadne toplote sa među- i krajnje apsorpcije iz fab-

rike za proizvodnju sumporne kiseline, prikazana na slici 5., predstavlja primer instalacije za iskorišćenje otpadne toplote.

Oprema za iskorišćenje otpadne toplote sa među- i krajnjeg apsorbera se, osim kiselinskih hladnjaka sa anodnom zaštitom, sastoji i iz:

- pomoćne kotlarnice (na ugalj), projektovane snage 10 MW
- izmenjivačke podstanice u kotlarnici
- cevovod za toplotni razvod
- razmenjivača toplote u Toplani, fabrići za proizvodnju sumporne kiseline i HPV-u
- oprema za merenje i regulaciju

Na osnovu sheme, projektovani su sledeći parametri:

Na međuapsorberu

– protok kiseline	1.264 m ³ /h
– ulazna temperatura kiseline	110°C
– izlazna temperatura kiseline	85°C
– protok rashladne demineralizovane (demi-) vode	453 m ³ /h
– ulazna temperatura demineralizovane (demi-) vode	50°C
– izlazna temperatura demineralizovane (demi-) vode	96,6°C

Raspoloživa količina toplote na međuapsorberu koja se može iskoristiti iznosi:

$$Q_1 = 88,324 \text{ GJ/h} (21,110 \text{ Gcal/h})$$

Na krajnjem apsorberu

– protok kiseline	640 m ³ /h
– ulazna temperatura kiseline	110°C
– izlazna temperatura kiseline	85°C
– protok rashladne vode	254 m ³ /h
– ulazna temperatura vode	50°C
– izlazna temperatura vode	92°C

Raspoloživa količina toplote na krajnjem apsorberu koja se može iskoristiti iznosi:

$$Q_2 = 44,635 \text{ GJ/h} (10,668 \text{ Gcal/h})$$

Ukupna količina raspoložive toplote iznosi:

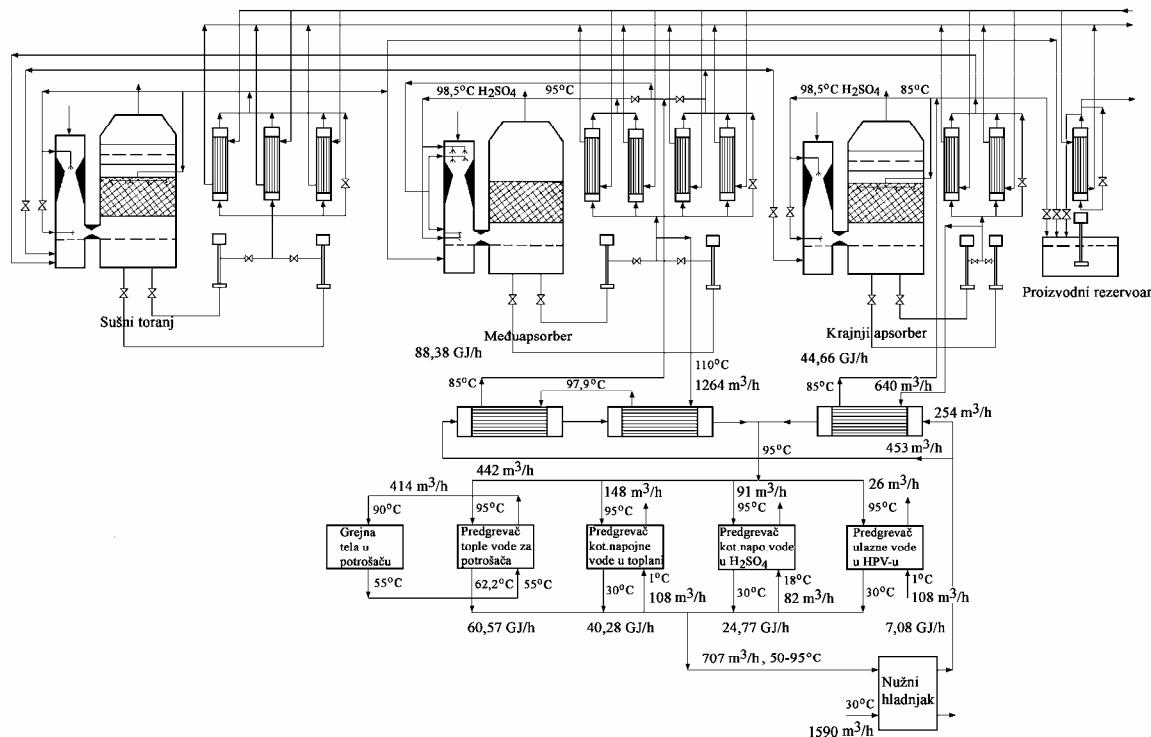
$$\begin{aligned} Q &= Q_1 + Q_2 = 88,324 + 44,635 \text{ GJ/h} = \\ &= 132,956 \text{ GJ/h} (31,778 \text{ Gcal/h}) \end{aligned}$$

Na ovaj način dobijena toplota mogla bi se iskoristiti za sledeće potrošače:

1. Grejanje staklenika	60,656 GJ/h
2. Predgrevanje napojne kotlovske vode u Toplani	40,250 GJ/h

3. Predgrevanje napojne kotlovske vode u fabrici sumporne kiseline 24,748 GJ/h
 4. Grejanje industrijske vode u HPV-u 7,071 GJ/h

U potrošačima se zagrejana voda hlađi na 30°C, izuzev staklenika gde se hlađi na 62,2°C, što daje rezultujuću temperaturu od 50°C.



Slika 5 - Shema iskorišćenja otpadne toplove iz fabrike za proizvodnju sumporne kiseline sa među- i krajnjeg apsorbera. Da bi se raspoloživa topota iskoristila, potrebno je izvršiti tehnološku promenu u fabriči za proizvodnju sumporne kiseline odn. promeniti temperaturni režim kiseline 95/70°C na 110/85°C. U tu svrhu potrebno je ugraditi nove kiselinske hladnjake, koji mogu raditi sa kiselinom povišene temperature. Na priloženoj shemi to su CHEMETICS-ovi cevni sa anodnom zaštitom. Pored ovih hladnjaka, aktuelni su i ALFA LAVAL-ovi zavareni pločasti sa anodnom zaštitom ili DU POINT-ovi teflonski.

Radi pogonske sigurnosti i fleksibilnosti u radu sistema, predviđen je tzv. nužni hladnjak, hladnjak za izuzimanje topote u slučaju da dođe do smanjenja potrošnje topote kod potrošača.

Sistem je projektovan da radi sa konstantnom temperaturom sumporne kiseline kroz kiselinske hladnjake da se ne bi ugrozio proces apsorpcije sumpor(VI)-oksida. Protok rashladne vode kroz kiselinske hladnjake je konstantan dok temperatura varira u funkciji od protoka kiseline. protok demineralizovane vode kroz magistralnecevi je takođe konstantan radi obezbeđenja konstantnih uslova rada pumpi, dok se regulacija iskorišćenja topote u izmenjivačima vrši pomoću trokrakih elektromotornih razdelnih ventila postavljenih ispred svakog izmenjivača.

3. ZAKLJUČAK

U postrojenju za proizvodnju 1500 t mh/dan kontaktne sumporne kiseline na bazi pirita iskorišćen je znatan deo (veliki deo) reakcione topote sagorevanja pirita za dobijanje vodene pare, što iznosi oko 48% ukupno raspoložive topote sistema.

Ekonomski opravdano je iskorišćenje dela neutilizovane otpadne topote sa sušenja i apsorpcije, što iznosi oko 69% neiskorišćene otpadne topote.

Projektom je, u prvoj fazi, obuhvaćeno iskorišćenje reakcione topote apsorpcije SO₃ i to za grejanje industrijske i kotlovske vode i zagrevanje staklenika.

Za rekuperaciju otpadne topote iz procesa sušenja i apsorpcije iz postrojenja za proizvodnju

sumporne kiseline neophodna je zamena postojećih novim anodno zaštićenim kiselinskim hladnjacima, da bi se dobila dovoljno visoka temperatura vode – zagrevnog medijuma kod potrošača.

Zbog toga je potrebno pri izgradnji postrojenja za proizvodnju sumporne kiseline ugraditi kiselinske hladnjake i u startu rešavati i pitanje utilizacije reakcione topote sušenja i apsorpcije. Investiranje u projekte iskorišćenja otpadne topote iz postrojenja sumporne kiseline je ekonomski opravdano a s obzirom na rast cena energije biće sve ekonomičnije.

LITERATURA

- [1] UNEP Publications, SIDS Intitixe Assessment Report for 11th SIAM, „Sulfuric Acid”, Orlando, Florida, 23-26, January, 2001, pp. 90-132.
- [2] S.R.Arsenijević, „Hemija opšta i neorganska”, Naučna knjiga, Beograd, 1994, s. 849.
- [3] T. K. Derry and T. I. Williams, „A Short History of Technology from the Earliest Times to AD 1900”, pp. 268, and 534-535, Oxford, University Press, Oxford, 1960.
- [4] L. F. Haber, „The Chemical Industry During the Nineteenth Century”, Oxford University Press, Oxford, 4958, pp. 292; L. F. Haber, „The Chemical Industry 1900-1930”, Oxford University Press, Oxford, 1971, pp. 452.
- [5] A. Phillips, „The Modern Sulfuric Acid Industry”, in R. Thompson (ed.), „The Modern Inorganic Chemical Industry”, pp. 183-200, The Chemical Society, London, 1977.
- [6] R. Finch, S. Neal and E. Moore (eds.), „Inorganic Chemicals”, pp. 33-42, ICI Educational Publications, The Kynock Press, London, 1978.
- [7] Internet sajt: [http://www.sulphuric-acid.com/
Sulphuric-Acid-on-the-Web/home.htm](http://www.sulphuric-acid.com/Sulphuric-Acid-on-the-Web/home.htm)
- [8] N.N.Greenwood and A.Earnshaw, „Chemistry of the Elements”, Pergamon Press, 1984, pp. 1542.
- [9] M. B. Rajković, „Proizvodnja, shema procesa i kontrola procesa proizvodnje sumporne kiseline u IHP Prahovo”, interni materijal
- [10] M. B. Rajković, „Udesi (akcidenti i incidenti) sa sumpornom kiselinom”, Hemijska industrija (Beograd), **60**(9-10) (2006) s. 221-238.

ABSTRACT

POSSIBILITY OF WASTE HEAT UTILIZATION FROM SULFURIC ACID PLANT

Sulphuric acid is produced by processing iron disulphide ore, through a set of interconnected technological operations, all the chemical processes, and partly the physical ones, being exothermic, taking place with the release of considerable amounts of heat. A great deal of the reaction heat of iron disulphide combustion (about 48%) is used for obtaining aqueous vapour, whereas the larger remaining amount is irreversibly wasted or dissipated.

Since the released amount of heat may also have a notable impact on the environment, the objective of the research work has been to study the utilization possibilities of waste heat, whereby a double goal could be achieved: the impact of waste heat on the environment would be eliminated, and the waste heat could be used for warming up commercial facilities. It is economically justified to exploit the unused waste heat from drying and absorption processes (approximately 69%).

This research project includes the utilization of the reaction heat of SO₃ absorption for heating industrial and boiler water and for warming up greenhouses. Investment in projects for the utilization of the waste heat from the sulphuric acid plants is economically right and with regard to energy price rise it will be increasingly cost-effective.

Key words: sulphuric acid, waste heat, utilization