

**СНИЖЕНИЕ  
ВЫБРОСОВ  
ДИОКСИДА  
СЕРЫ**

# Снижение выбросов диоксида серы

Диоксид серы представляет собой бесцветный газ с резким удушливым запахом. Повышение концентрации в атмосферном воздухе приводит к раздражению слизистых оболочек глаз, органов дыхания живых существ, включая человека, вплоть до возникновения хронических респираторных заболеваний.

# Расчеты показывают

○ Расчеты показывают, что около 90%  $SO_2$  выпадает из дымовых газов на почву в радиусе примерно 15–35 высот дымовых труб. И только 10 % переносится в другие регионы под действием атмосферных потоков.

○ В атмосферном воздухе  $SO_2$  «живет» до 3-х суток и весь выпадает на растительность, почву, водоемы и сооружения.

- ⦿ В атмосфере под действием озона диоксид серы окисляется до триоксида, и, соединяясь с водяными парами, образует пары серной кислоты.
- ⦿ Озон окисляет также окислы азота с конечным образованием паров азотной кислоты. Пары обеих кислот имеют плотность в 3 - 4 раза больше плотности воздуха, что обеспечивает их интенсивное осаждение.
- ⦿ Атмосферные осадки ускоряют поступление этих кислот в почву и водоемы, что приводит к их закислению.

- ⦿ Время существования оксидов серы и продуктов их трансформации в атмосфере составляет (по данным различных исследований) от нескольких часов до нескольких суток и за это время воздушными потоками они могут быть перенесены на расстояния (до 1 000 км).
- ⦿ По этой причине в некоторых странах Европы сложилась парадоксальная ситуация, когда, например, Норвегия, Швеция, Швейцария и некоторые другие страны получают в результате переноса больше оксидов серы, чем выбрасывают сами.

- ◎ С целью сокращения огромного экономического ущерба, наносимого выбросами оксидов серы, в 1983 г. была подписана конвенция ЕЭК ООН по сокращению трансграничного переноса оксидов серы на территории Европы.
- ◎ В соответствии с этой Конвенцией страны участницы (в том числе СНГ) обязались сократить выбросы сернистых соединений в атмосферу к 1993 г. на 30% (по сравнению с 1980 г.). Россия свои обязательства выполнила.

- На отечественных ТЭС нет промышленных сероулавливающих установок.
- Снижение выбросов окислов серы происходит за счет замещения сжигаемых на электростанциях серосодержащих топлив (в основном мазута) природным газом.
- Однако это не может окончательно решить проблему сокращения оксидов серы, учитывая положение с добычей газа и его расходом на нужды других отраслей промышленности. Необходимо учитывать также и то, что обеспечить круглогодичную подачу газа на ТЭС, как правило, не удастся. По этой причине, например, ряд московских ТЭЦ в осенне-зимний период (от 5 до 25% годового рабочего времени) вынуждены работать на мазуте или твердом топливе.
- Поэтому проблема снижения оксидов серы стоит очень остро.

- На сегодня можно говорить лишь о нескольких опытно-промышленных установках (ОПУ).
- В стадии освоения находится установка на Дорогобужской ТЭЦ производительностью 1 млн. м<sup>3</sup>/ч газа по аммиачно-циклическому методу и опытно-экспериментальная установка Губкинской ТЭЦ, производительностью 106 тыс. м<sup>3</sup>/ч газа по мокрому известняковому способу.
- Введена и испытана ОПУ на Молдавской ГРЭС, использующая аммиачно-озонный метод одновременной очистки газов от окислов азота и серы производительностью 10 тыс. м<sup>3</sup>/ч газа, на Северодонецкой ТЭЦ испытывалась установка по магнезито-циклическому методу.



- На зарубежных электростанциях (в Германии, Японии, США, Австрии, скандинавских странах и др.) с начала 70-х годов успешно эксплуатируются и сооружаются новые установки по улавливанию окислов серы из дымовых газов. Национальные программы по оснащению ТЭС сероочистными установками на ближайшие 10 лет оцениваются в несколько сотен млн. \$, в ряде случаев до 2...3 млрд. \$.
- Несмотря на то, что оснащение сероочистными установками повышает стоимость ТЭС на 25...30% и на 5...15% повышает стоимость тарифов на электроэнергию в США, Японии, Германии, Австрии и др. странах эти установки обязательны для всех новых угольных блоков. Подлежат оснащению сероочистными установками и большинство действующих энергоблоков. Всего в мире оснащено сероочистными установками оборудование установленной мощностью более 135 ГВт.

- ◎ В Германии к 1995 г. завершена программа десульфуризации выбросов от действия ТЭС. Эти мероприятия обошлись только по капиталовложениям более чем в 13 млрд. DM. Программа охватила оснащение сероулавливающими установками практически все ТЭС общей мощностью около 50 ГВт.
- ◎ При этом стоимость одного кВт·ч электроэнергии для оснащенных сероулавливающими установками энергоблоков возрасла на 1,0...2,2 пф., что соответствует повышению общего уровня цен на электроэнергию по стране на 0,5 пфенинг. на 1 кВт·ч.

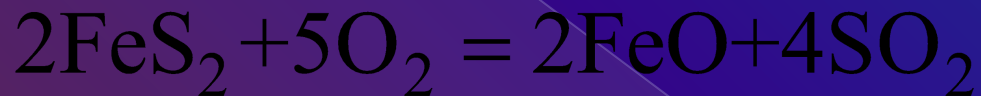
- ⦿ В нашей стране из-за узковедомственного подхода к экономическому обоснованию затрат на сооружение электростанций, остаточному принципу выделения средств на природохрану внедрению систем очистки дымовых газов от окислов серы и азота не уделялось должного внимания.
- ⦿ По этой причине до настоящего времени разработанные различными организациями технологии очистки выбросов от  $SO_2$  и  $NO_x$  не проверены в условиях эксплуатации, их проектные показатели уступают зарубежным, промышленное производство отечественных катализаторов не налажено.
- ⦿ Так же не проводилась работа по изучению и использованию зарубежного опыта путем закупки лицензий и организации совместного производства оборудования.

# В углях сера содержится в трех формах:

1. **Колчеданная**
2. **Органическая** (в составе сложных молекул органической массы)
3. И незначительное количество **сульфатной** серы (сернокислые соли кальция, щелочных металлов).

В жидком топливе сера присутствует в основном в составе органических полигетероциклических соединений.

При окислительном сжигании топлива сера претерпевает сложные превращения и многократно изменяет форму своих химических соединений, переходя, в конечном счете в



При температурах ниже 700 °С происходит интенсивное доокисление по формуле:



Количество образующихся при сжигании топлив окислов серы зависит, прежде всего, от сернистости и расхода топлива.

# МЕТОДЫ СНИЖЕНИЯ ВЫБРОСОВ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

- 1. Очистка топлива от серы:** механическая, биологическая, термическая
- 2. Технологические методы:** сжигание в псевдоожиженном слое, подмешивание в топливо размолотого известняка; газификация, переход на сжигание малосернистого топлива, снижение нагрузки котла
- 3. Сероочистка дымовых газов:** сухие – малозатратные, мокрые – регенеративные, нерегенеративные, смешанные - полусухие

# Предварительная подготовка топлива

- ❖ Предварительная подготовка топлива перед сжиганием в котлах предполагает:
  - ✓ Механическое обогащение топлив;
  - ✓ Термохимическую обработку топлива;
  - ✓ Модификацию топлива.

# Обогащение углей

- ◎ - это разделение горючей массы и балластных примесей различными механическими методами. Колчеданную серу из твердого топлива можно удалить механическим путем, используя её большую плотность (около  $5 \text{ т/м}^3$ ) по сравнению с углем ( $2 \text{ т/м}^3$ ).



- ◎ В Кузнецком бассейне более 65 % углей подвергается механической обработке. Исходный уголь – малосернистый, зольность 21–25 %. В процессе переработки получают:
- ◎ 63 % концентрата с зольностью 8,5 %;
- ◎ 35 % промпродукта с зольностью 34 % и 0–2 % отсева породы. В энергетике применяется промпродукт.

# Канско-ачинские бурые угли

- ⊙ Характеризуются низкой зольностью и небольшим содержанием серы и считаются экологически чистыми. Они не требуют обогащения, но значительное содержание в них балластной влаги ограничивает применение.
- ⊙ В настоящее время ведутся работы по освоению новой технологии автоклавно-брикетной технологии производства высококалорийного, механически прочного, атмосферо- и влагоустойчивого кускового топлива и брикетов из канско-ачинских углей.

- ◎ В Печорском бассейне работает девять фабрик, на которых обогащается весь добываемый уголь, в результате зольность снижается до 17,5 %.
- ◎ В бассейне применяются все методы обогащения:
  - > тяжелосредние сепараторы и гидроциклоны;
  - > отсадка;
  - > крутонаклонные и пневматические сепараторы;
  - > сушка в трубах-сушилках и аэроклассификаторах.
- ◎ В Подмосковном бассейне, где добывается высокосернистый бурый уголь, около 30 % угля охвачено всеми видами обогащения.

# Взрывная технология

- Одна из новых технологий – взрывная.
- Процесс идет в жидких средах, которые могут проникнуть внутрь тонких пор в угле при высоких давлениях. При сбросе давления и расширении жидкости уголь распадается на микроскопические частицы.
- Поскольку минеральные включения в угле являются относительно беспоровыми, они абсорбируют жидкость в меньшей степени и, следовательно, в большей степени остаются укрупненными.
- Вследствие разницы в размерах частиц уголь и минеральные включения могут быть отделены друг от друга одним из механических способов.

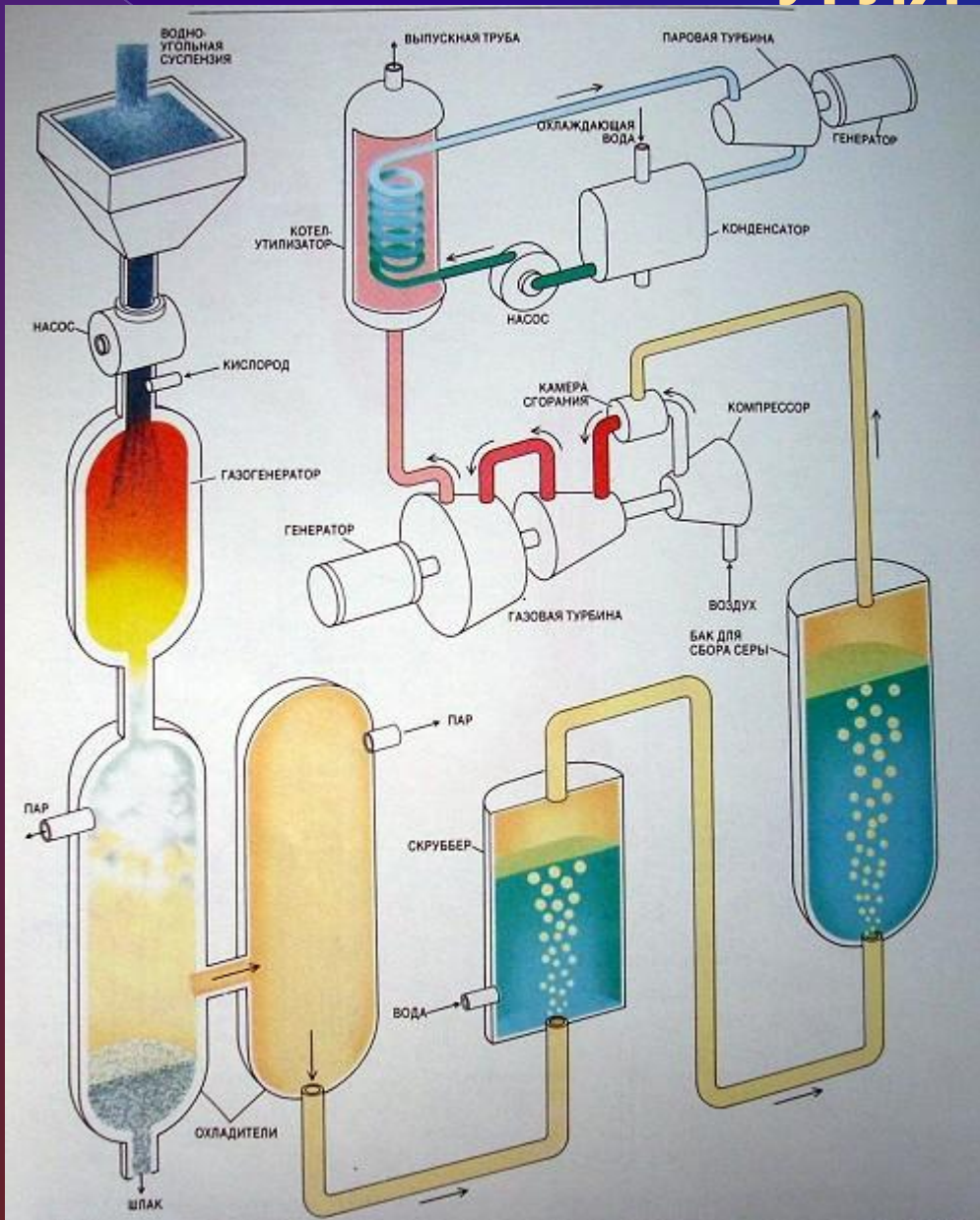
# Биологическая очистка

- ⦿ Разрабатывается принципиально новый метод – биологическая очистка. Определены естественно существующие бактерии, которые могут десульфуривать уголь. Делаются попытки улучшить сероотделяющие характеристики этих микробов, особенно скорость «поедания» ими органической серы.
- ⦿ Другие исследователи работают над идеями использования грибков, которые имеют преимущества перед бактериями.
- ⦿ Химическая или биологическая угольная очистка позволяет отделять до 90 % общей серы и 99 % золы угля.

# Термохимическая обработка угля – один из эффективных способов извлечения из топлива органической серы.

- Термическая переработка топлив (газификация, пиролиз) на ТЭС перед сжиганием в энергетических котлах предполагает энерготехнологическое комплексное (ЭТК) использование органических топлив, при котором обеспечивается извлечение ценного химического сырья – различных смол и ароматических углеводородов.
- Сернистые соединения топлив в процессе термической переработки при температурах 900–1300 °С переходят в основном в газообразный сероводород
- Метод очистки газов от сероводорода в технике достаточно отработаны и эффективны. Они позволяют выделить до 95 % сероводорода из газа и использовать его для получения нужных народному хозяйству продуктов. В энергетических котлах сжигаются только очищенный от вредных примесей горючий газ и полукокс, что и обеспечивает чистоту окружающей среды.

# ГАЗИФИКАЦИЯ УГЛЯ



Может быть осуществлена нагреванием смеси угля и воды в атмосфере кислорода. Продуктом процесса является газ, состоящий в основном из окиси углерода и водорода. После того как газ будет охлажден, очищен от твердых частиц и освобожден от серы, его можно использовать как топливо для газовых турбин, а затем для производства водяного пара для паровой турбины (комбинированный цикл).

# Связывание серы в процессе сжигания топлива

Сжигание топлива осуществляется в кипящем слое твердых частиц размолотого известняка, в который погружены поверхности нагрева котла. Таким способом можно сжигать твердое, жидкое и газообразное топливо. Эта технология позволяет примерно на 90% химически связать серу, содержащуюся в топливе, не допуская сернистые соединения вступать в контакт с поверхностями нагрева, где окислы серы становятся коррозионно-активными, а также предотвращать выброс этих окислов в атмосферу. При температуре

$$t = 800 - 850 \text{ } ^\circ\text{C}$$

одновременно с процессом горения топлива протекает реакция разложения известняка



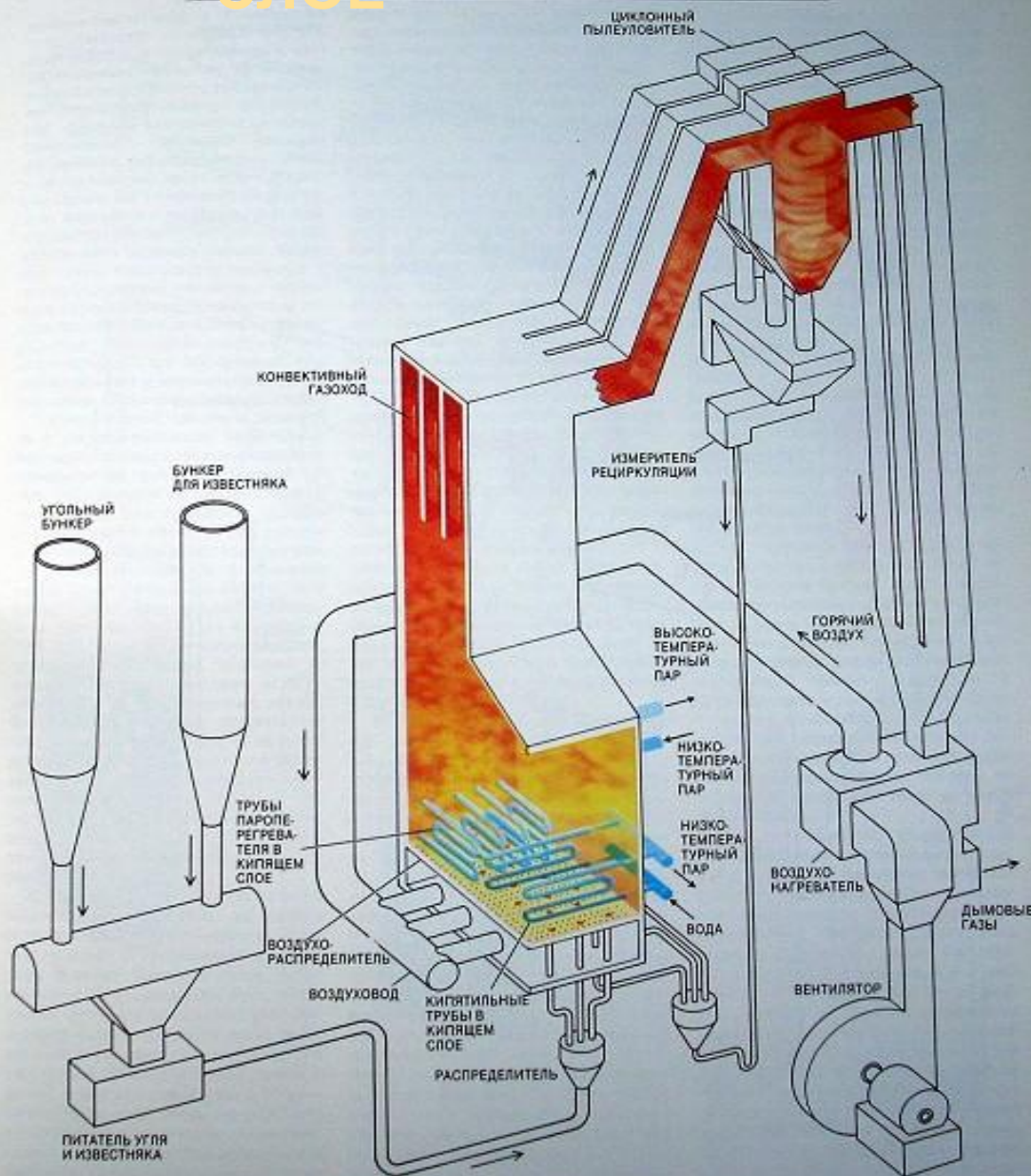
и десульфуризация газов:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$



В результате реакции образуется гипс.

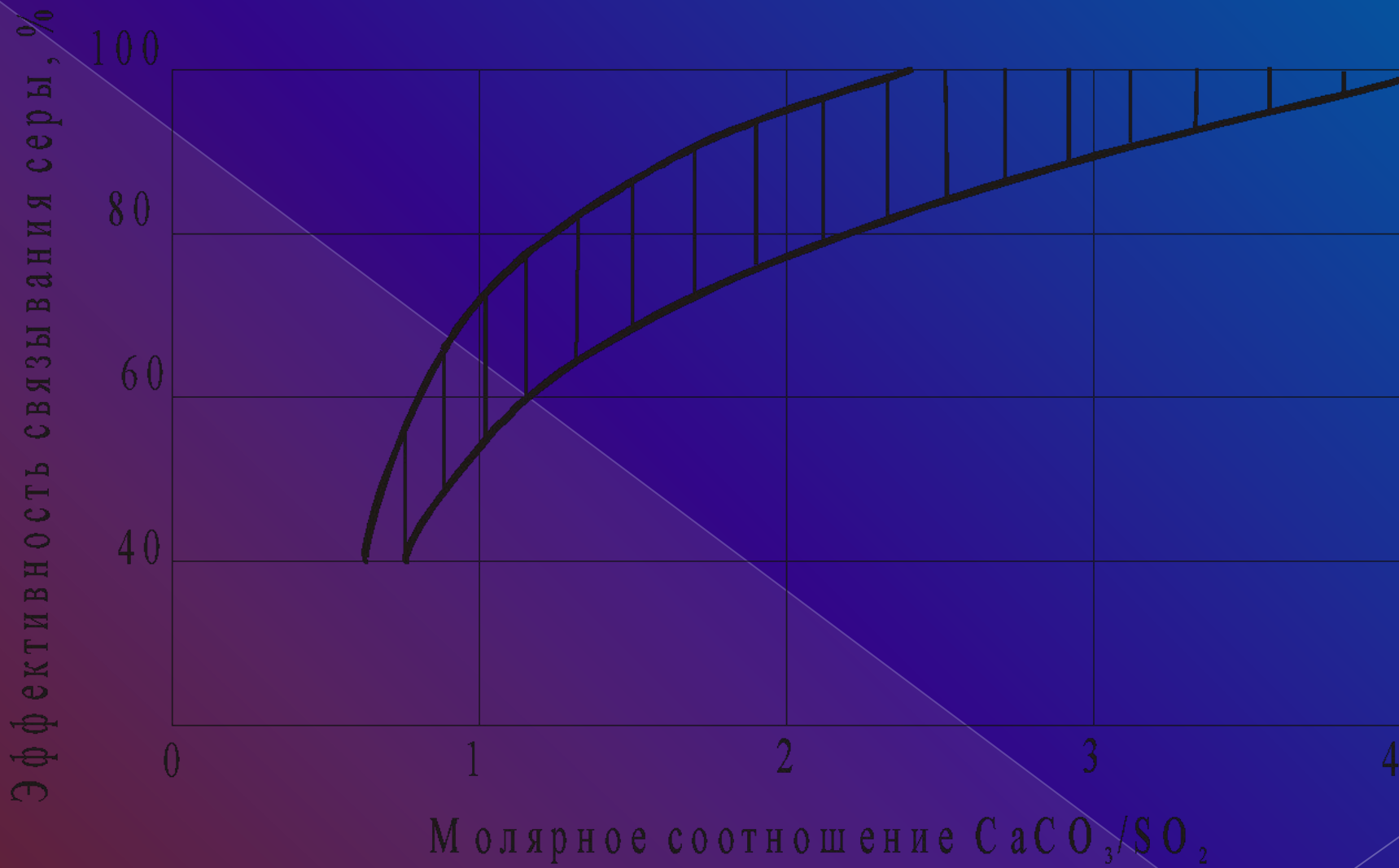


# СЖИГАНИЕ УГЛЯ В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ



В топку с кипящим слоем подаются дробленый уголь с размерами частиц 1,5—6 мм, известняк, песок или другой зернистый материал, которые под действием восходящего потока воздуха, поступающего через решетку в нижней части топки, образуют суспензионный кипящий слой. Горючие вещества сгорают при температуре 760—980 °С. При такой температуре зола не размягчается и не спекается, а процесс горения протекает эффективно.

Продукты сгорания поднимаются в верхнюю часть топки и попадают в циклон. Из циклона инертная масса, несгоревшие частицы топлива и непрореагировавший известняк возвращаются обратно в топку. Трубы поверхностей нагрева располагаются в кипящем слое и в конвективной шахте. Для подачи воздуха под раздающую плиту используется высоконапорный дутьевой вентилятор. 25



Эффективность связывания серы в зависимости от молярного соотношения



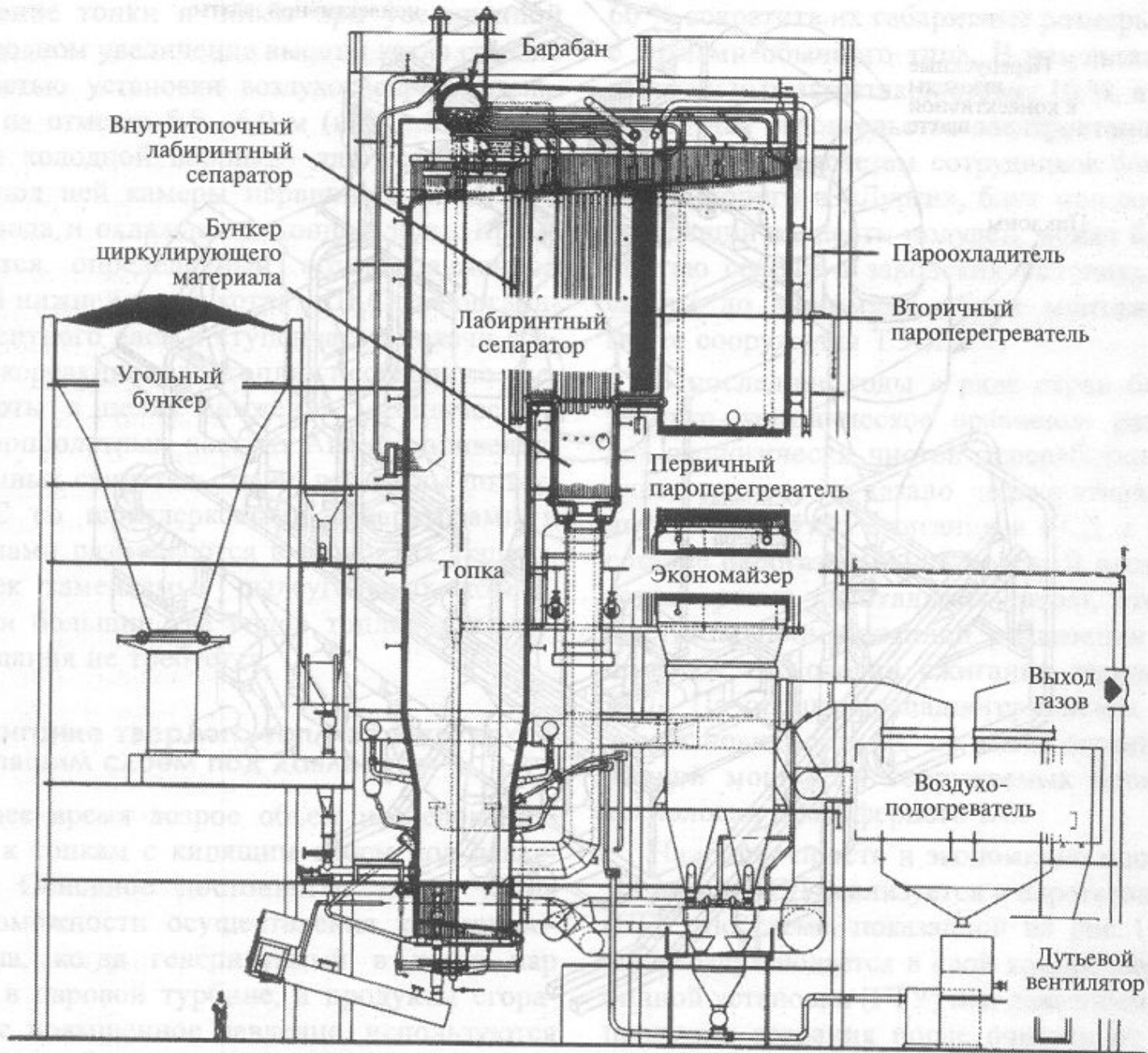
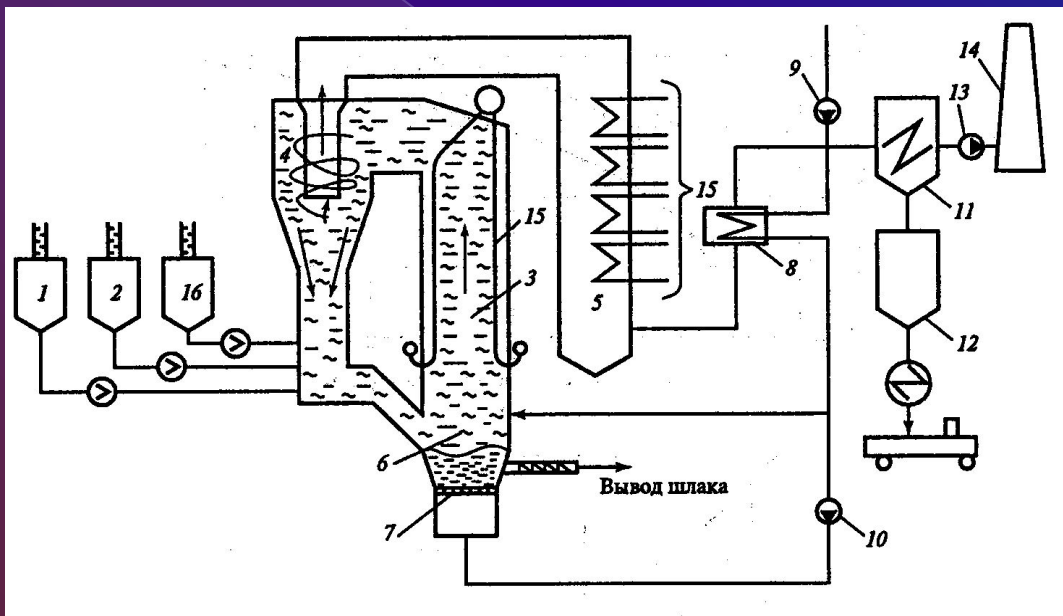


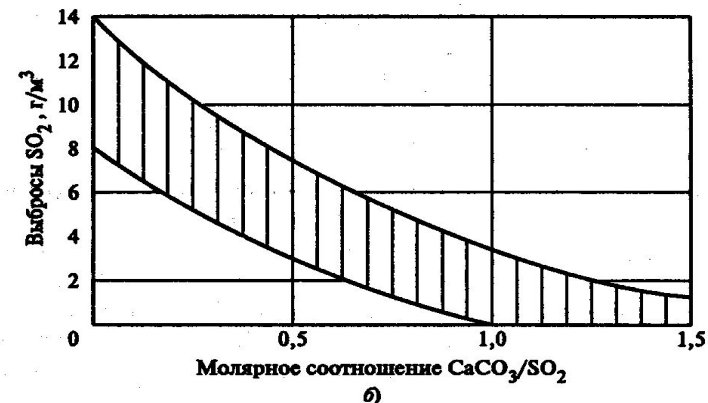
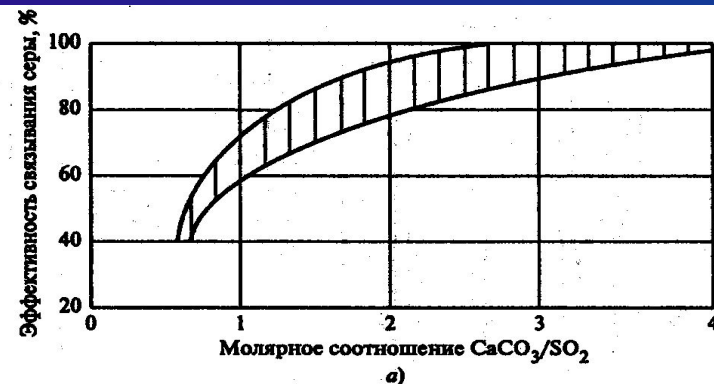
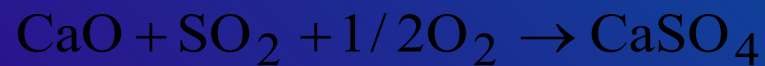
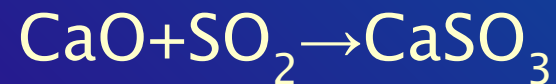
Рис. 1.59. Котел с циркулирующим кипящим слоем и внутритопочным сепаратором

# Сжигание в псевдоожиженном слое

Схема котла с топкой ЦКС,  
работающего при атмосферном давлении



1 — бункер известняка; 2 — бункер топлива; 3 — топка котла; 4 — циклон; 5 — опускная конвективная шахта; 6 — кипящий слой; 7 — воздухоразделяющая плита; 8 — РВП; 9 — дутьевой вентилятор; 10 — высоконапорный вентилятор; 11 — электрофильтр; 13 — дымосос; 15 — конвективные теплообменные поверхности; 16 — бункер с инертным телом (песок, зола и др.)



- К достоинствам топок с ЦКС в отношении экологии следует отнести высокую степень связывания и снижение концентрации  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  в уходящих газах за счет низкотемпературного сжигания.
- Одним из наиболее серьезных недостатков ЦКС являются трудности с использованием золошлаков ТЭС.
- К настоящему времени прошли экспериментальную проверку следующие методы:
  - ❖ изготовление безобжигового гравия и бетона на его основе;
  - ❖ для производства мелкозернистого бетона;
  - ❖ для закладки выработанных шахт угледобывающей промышленности;
  - ❖ для наращивания дамб существующих золоотвалов.

# Классификация способов сероочистки

# Абсорбционные

- При которых сернистый ангидрид связывается химически в промывочной жидкости физическим путем посредством **молекулярного притяжения** (*абсорбция* – поглощение вещества из растворов или газов твердыми телами или жидкостями, которое происходит **во всем объеме поглотителя** – *абсорбента*),
- например, абсорбция на основе соединений аммиака ( $\text{NH}_3$ ) к которым можно отнести процесс «IFP» (Французский институт нефти) по которому работает более 40 установок в мире (в том числе 10 в США), процесс Cominco (Cominco Engineering Services Limited), Британская Колумбия, Канада; процессы «Соксал», «Сульф-икс», США; процесс «Elsorb», Норвегия; процессы «E-SO<sub>x</sub>», «Lids», кампания Бабкок-Вилклкс, США и др.

# Адсорбционные

- ⦿ При которых происходит связывание сернистого ангидрида с поверхностью твердого материала чисто **физическими силами** взаимодействия (*адсорбция* – поглощение вещества из растворов или газов твердыми телами или жидкостями, которое происходит только **на поверхности поглотителя** – *адсорбента*, например активированного угля)



# Хемосорбционные

- ⦿ При которых происходит **химическое связывание** с твердым материалом.

# К сухим способам очистки

## МОЖНО ОТНЕСТИ

1. Сухой аддитивный метод (хемосорбция), при котором щелочно-земельные соединения (в основном известняк) непосредственно вдуваются в топку или подаются туда вместе с топливом. Метод имеет относительно низкую эффективность, процессы «bergbau frschung», Германия; «НОКСО», США и др.;
2. Хемосорбция  $SO_2$  с применением окиси меди (метод «уоп-шель»);
3. Каталитическое окисление  $SO_2$  в  $SO_3$ , с получением в результате процесса серной кислоты, процесс «WSA», разработанный фирмой «haldor topse» Дания ;
4. Адсорбция  $SO_2$  с применением активированного угля или кокса, с получением конечного продукта разбавленной серной кислоты или гипса;
5. Радиационно-химическая очистка дымовых газов от окислов серы и азота (радиолиз), разрабатывается фирмой «штейнмюллер», Германия, также и в России, СО РАН («институт ядерной физики»). Поток дымовых газов после ввода в него аммиака облучается пучком ускоренных электронов. Конечным продуктом является сульфат и нитрат аммония.

# Полусухой метод связывания

- ⊙ Все более широкое применение находит постоянно совершенствующийся полусухой метод связывания  $SO_2$  – метод распылительной абсорбции, при котором связывание  $SO_2$  происходит каплями суспензии извести  $Ca(OH)_2$ , распыляемой в потоке дымовых газов.
- ⊙ Сдерживающим фактором для широкого распространения этого эффективного и относительно несложного метода является ограниченное применение, получаемого в результате процесса конечного продукта – сульфито-сульфатной смеси.

# Мокрые абсорбционные методы

- Мокрые абсорбционные методы, использующие для связывания сернистого ангидрида промывочные растворы со щелочными свойствами, получили наиболее широкое распространение. К этим методам относятся:
  - абсорбция  $SO_2$  с помощью основных щелочных соединений ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_3$ ),
  - абсорбция  $SO_2$  с помощью щелочно-земельных соединений ( $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ).
  - абсорбция  $SO_2$  с помощью так называемого двойного щелочного способа, при котором щелочной абсорбент регенерируется с помощью щелочно-земельного соединения с выделением конечного продукта, пригодного для дальнейшего применения
  - абсорбция  $SO_2$  с помощью соединений аммония ( $NH_4OH$  и  $(NH_4)_2SO_3$ ).

# Абсорбция $SO_2$ с помощью основных щелочных соединений ( $NaOH$ , $Na_2CO_3$ , $Na_2SO_3$ )

- ⊙ Абсорбция  $SO_2$  с помощью основных щелочных соединений ( $NaOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_3$ ), например, процесс «wellman-lord», США, Япония. Связывание  $SO_2$  в этом процессе проходит без каких-либо осложнений так как во всем диапазоне pH промывочного раствора образуются хорошо растворимые соли.
- ⊙ Этот метод экономически оправдан только тогда, когда возможна регенерация абсорбента, так как эти соединения относительно дороги, а образующиеся в результате реакции легко растворимые соли не подлежат хранению и дальнейшему использованию

# Абсорбция $SO_2$ с помощью щелочно-земельных соединений ( $Ca(OH)_2$ , $CaCO_3$ , $Mg(OH)_2$ )

- ⊙ Абсорбция  $SO_2$  с помощью щелочно-земельных соединений ( $Ca(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $Mg(OH)_2$ ). В этих процессах связывание  $SO_2$  производится при помощи суспензии, поскольку растворимость упомянутых веществ в воде сильно зависит от значения pH раствора.
- ⊙ На этих установках имеется серьезная опасность зарастания оборудования трудноудаляемыми отложениями. Это явление наблюдалось у известняковых установок первого поколения и оно послужило причиной отказа от их дальнейшего распространения. Конечным продуктом этих методов, как правило, является гипс, пригодный к дальнейшему применению

# Абсорбция $SO_2$ с помощью так называемого двойного щелочного способа

- Абсорбция  $SO_2$  с помощью так называемого двойного щелочного способа, при котором щелочной абсорбент регенерируется с помощью щелочно-земельного соединения с выделением конечного продукта, пригодного для дальнейшего применения. Этот способ получил наибольшее распространение в США и Японии в 1975...1983 гг., однако из-за сложности и высокой стоимости не нашел пока широкого применения, хотя старые установки (в том числе и крупные функционируют)

# Абсорбция $SO_2$ с помощью соединений аммония ( $NH_4OH$ и $(NH_4)_2SO_3$ )

- ⊙ Абсорбция  $SO_2$  с помощью соединений аммония ( $NH_4OH$  и  $(NH_4)_2SO_3$ ). В результате процесса получается серная кислота и сера



# Классификация установок сероочистки

Кратность использования реагента	Степень улавливания	Агрегатное состояние реагента и отхода	Длительность работы установки в течение СО рабочей компании котла	Совмещение с котлом или другим котельным оборудованием.
Регенеративные (многократного использования)	Малая степень (10-35 %)	Сухие реагенты в отход в сухом виде	Постоянная работа	Совмещение с котлом
	Средняя степень (35-70 %)	Мокро-сухие (реагент в жидком виде, отход в сухом)		Совмещение с золоуловителем
Нерегенеративные (однократного использования)	Высокая степень (>70 %)	Мокрые (реагент и отход в виде суспензии или раствора)	Периодическая (сезонная работа)	Специальные аппараты

Сухие методы основаны на вводе в дымовые газы сухого реагента в тонкодиспергированном (размолотом) виде. Так как в твердом веществе не происходит перемешивание, хемосорбция происходит только на поверхности частиц. Поэтому внутри частиц всегда остается большое количество непрореагировавшего реагента.

Однако с увеличением степени измельчения усложняется схема его приготовления, увеличиваются капитальные и эксплуатационные расходы.

Существуют два направления сухой очистки:

- получение реагента из вводимого в дымовые газы вещества с последующим взаимодействием полученного реагента с диоксидом серы
- ввод в дымовые газы готового реагента, который сразу начинает связывать диоксид серы

В первом случае в качестве реагента применяется известняк (кальцит)



- нейтральное вещество, которое под воздействием высоких температур разлагается на  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$

во втором случае - известь



и сода  $\text{NaOH}$

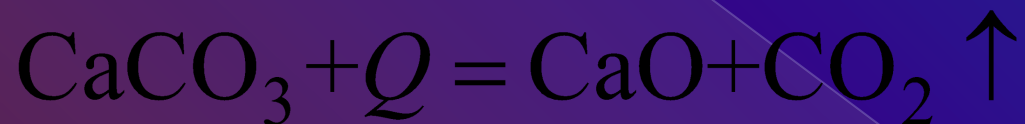
Наиболее простая сухая известняковая технология очистки дымовых газов от



предполагает ввод размолотого известняка (извести) в топливо или подача в горелки.

# Сухая известняковая технология (СИТ).

- При температуре 1000—1100°C происходит обжиг тонко размолотого известняка в топочной камере до образования активной извести с последующим ее взаимодействием с диоксидом серы. Основные химические реакции этой технологии:



- Схема установки сероочистки СИТ, рекомендованная УралВТИ

- Установка работает следующим образом. Размолотый известняк из стационарной силосной башни 1 подают в расходный бункер 2, а из него — в верхнюю часть топочной камеры, где имеется зона с температурой дымовых газов 1000—1100 °С. Частицы известняка при этой температуре разлагаются с образованием извести, которая взаимодействует с  $\text{SO}_2$  при температуре газов около 850 °С. При температуре газов приблизительно 500 °С связывание диоксида серы прекращается, и летучая смесь золы с отходами сероочистки уходит с дымовыми газами в золоуловитель. В результате реакции образуется безводный гипс (ангидрид).
- Наличие в продуктах сгорания безводного гипса может привести к образованию в скрубберах-пылеуловителях трудно удаляемых отложений, поэтому необходимо обеспечивать точный химический баланс в золоуловителях.
- Отходами в этой технологии является смесь золы с безводным гипсом и оксидом кальция, которые можно применить для дорожного строительства или заполнения земельных неудобий.

# Принципиальная схема СИТ

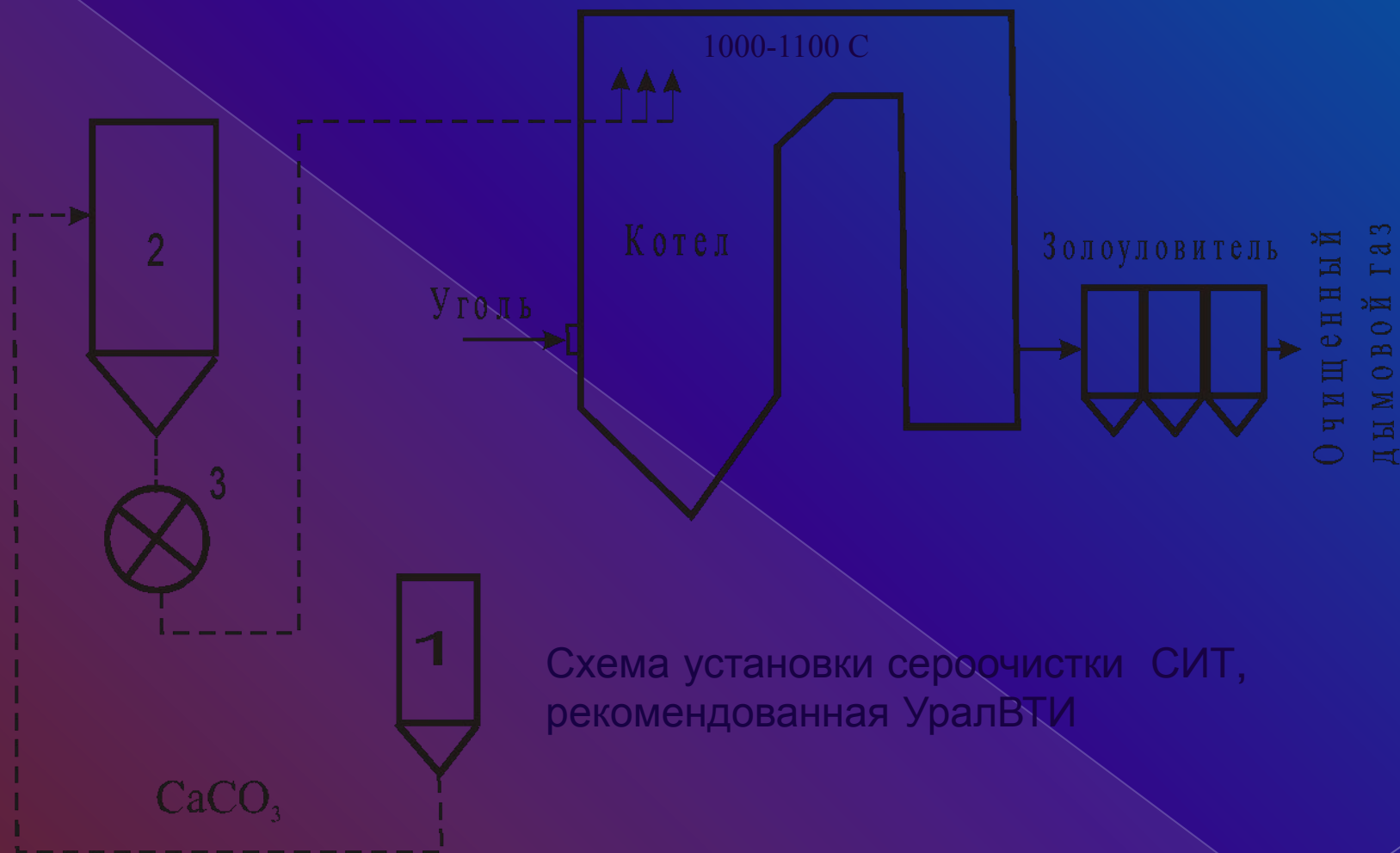


Схема установки сероочистки СИТ, рекомендованная УралВТИ

- ⊙ 1 — силосная башня для хранения размолотого известняка; 2 — расходный бункер; 3 — система пневмотранспорта известняка в топку котла и его распределения в поперечном сечении топочной камеры

# Применение СИТ имеет ряд особенностей:

- в ней можно использовать известняк любой степени кристаллизации, включая отходы кристаллизованного известняка и мраморного производства;
- ввод в дымовые газы известняка изменяет химический состав золы и снижает в результате этого температуру начала деформации золы, что может привести к увеличению шлакования поверхностей нагрева;
- известь реагирует в первую очередь с триоксидом серы так что температура сернокислотной точки росы снижается. Уменьшение температуры точки росы сказывается на работе котельной установки двояко: **во-первых**, это позволяет снизить температуру уходящих газов и тем самым частично компенсировать затраты на сероочистку; **во-вторых**, электрофизические свойства дымовых газов ухудшаются, что особенно важно при использовании на котле электрофилтра, поскольку в этом аппарате возможно появление обратной короны

- ◎ Этот метод опробован во многих странах в различных модификациях, как на стендовых, так и промышленных установках. Ввод аддитива в топку осуществлялся по различным схемам:
  - > путем добавки к топливу;
  - > вдуванием в надфакельное пространство;
  - > через горелки в периферийную область факела.
- ◎ Сухой аддитивный метод технологически наиболее простой из всех известных на сегодня методов обессеривания дымовых газов. По сравнению с другими методами он требует наименьших капитальных и эксплуатационных затрат, легко реализуется в условиях действующей электростанции. Фактором, сдерживающим применение метода, является его низкая эффективность, составляющая в среднем 30...40%.
- ◎ Из-за того, что конечный продукт содержит химически активный сульфит возникает проблема складирования ОТХОДОВ.

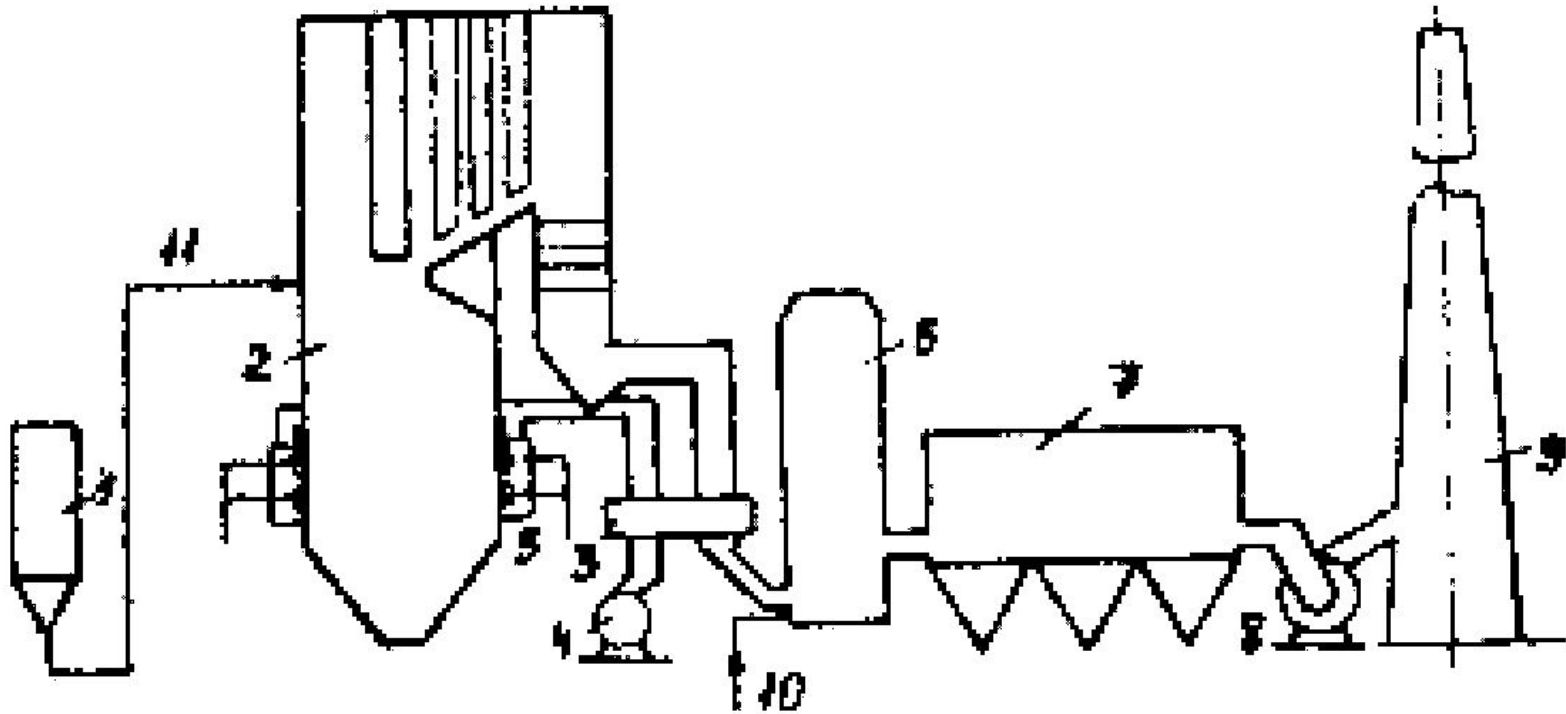


# Метод «Лифак»

- Процесс «Лифак», разработанный финской фирмой «Тампелла» по существу является совмещением сухого аддитивного и полусухого методов сероулавливания.
- Известняк а виде мелкодисперсной пыли, 80% фракций которой имеют размер не более 32 мкм, вводится с помощью пневматических сопел в поток дымовых газов с температурой 950...1100 °С.
- В этом интервале происходят кальцинирование известняка по реакции  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Далее по тракту котла происходит связывание части диоксида серы по реакциям  $\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$  и  $\text{CaSO}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ .
- Степень улавливания диоксида в этой фазе процесса составляет 30...35%. На этом этапе и не ставится задача достижения максимальной степени связывания  $\text{SO}_2$ . Не менее важно обеспечить оптимальный процесс кальцинирования - максимально возможный переход известняка в окись кальция. С изменением нагрузки зона оптимальных для кальцинирования газовых температур перемещается. Поэтому узлы ввода известняка целесообразно выполнять по крайней мере в двух сечениях газового тракта.

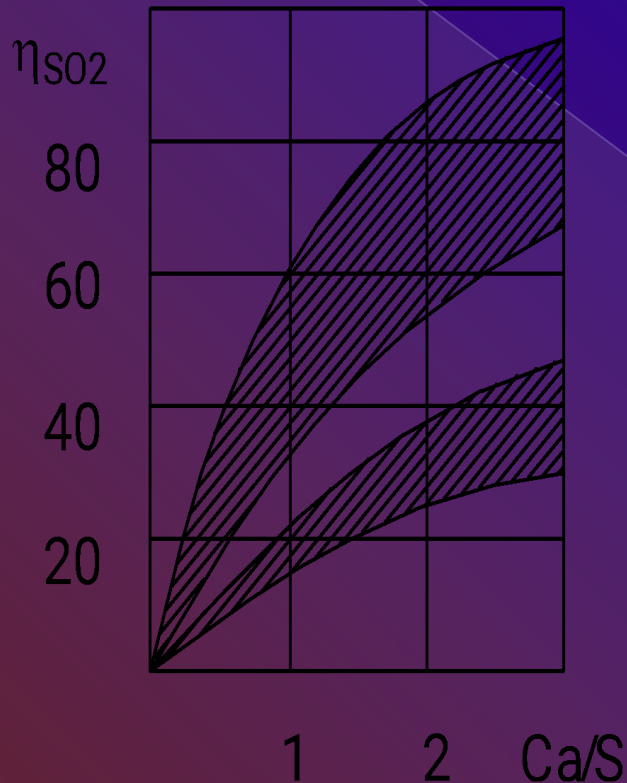
- ⦿ После котла дымовые газы, содержащие смесь твердых веществ в виде золы, сульфита и сульфата кальция и непрореагировавшей извести поступает в активационный реактор, в который впрыскивается вода. Распыливание воды до оптимального размера капель обеспечивается при помощи системы сопел, разработанной фирмой Тампелла.
- ⦿ В реакторе негашеная известь CaO в результате контакта с водой переходит в активную гашеную, которая соединяется с SO<sub>2</sub> с образованием сульфита кальция:
- ⦿  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ ;
- ⦿  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

# Схема установки «Лифак»



- ◎ 1 - бункер известняка; 2 - котел; 3 - регенеративный воздухоподогреватель; 4 - дутьевой вентилятор; 5 - горелочные устройства; 6 - активационный реактор; 7 - электрофильтр; 8 - дымосос; 9 - труба; 10 - подвод воды; 11 - ввод известняка в топку

# Зависимость степени очистки $\eta_{\text{SO}_2}$ дымовых газов от сернистого ангидрида от соотношения Ca/S



- По мере движения газового потока в реакторе капли жидкости испаряются, температура газов понижается. На выходе из реактора остается сухая смесь золы, сульфита и сульфата кальция, которая затем улавливается в электрофилтре или в рукавном фильтре.
- Общая степень очистки достигает величины при молярном соотношении  $\text{Ca/S}$  равном 2. Эффективность очистки тем выше, чем ближе температура потока к температуре точки росы.
- Температура дымовых газов в реакторе поддерживается на  $10...15^\circ\text{C}$  выше температуры точки росы, что обеспечивает получение продуктов реакции в сухом виде.

○ Состав конечного сухого продукта в процессе «Лифак», %:

- летучая зола - 50...70;
- сульфат кальция - 10...15;
- сульфит кальция - 10...15;
- Остаток аддитива ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ) - 10...20.

○ Основные объекты автоматизации процесса следующие:

- Ввод известняка регулируется в зависимости от количества подаваемого топлива. Ввиду того, что качество поступающего топлива (серосодержание, влажность, зольность и др.) меняется, количество подаваемого известняка автоматически корректируется по концентрации  $\text{SO}_2$  в дымовых газах после котла;
- Количество вводимой в реактор воды регулируется в зависимости от конечной температуры газов в реакторе, превышающей на 10...15°C температуру точки росы.
- Высокая степень автоматизации установки, дистанционное управление оборудованием со щита управления упрощает ее обслуживание, осуществляемое, как правило, только обходчиками.
- Дополнительно требующиеся площади оказываются минимальными, так как реактор размещается в несколько модифицированном газоходе котла, что особенно важно в случае оснащения сероулавливающими установками действующих ТЭС. Капитальные и эксплуатационные затраты на установку «Лифак» значительно ниже затрат на сероочистные установки по любому другому методу.

# Удельные затраты

- ◎ Удельные затраты в финских марках на 1 МВт установленной электрической мощности по методу «Лифак» для блока 100 МВт составляют:
  - капитальные затраты - 4,77;
  - эксплуатационные расходы (известняк, вода, электроэнергия, обслуживание) - 6,4;
  - общие затраты - 11,2.
- ◎ По фактическим данным на начало 1989г. общие удельные затраты на установки по методу «Лифак» колеблются в пределах 8,9-15,2 мк/МВт для ТЭС мощностью от 120 до 1200 МВт.

# Сухой метод

- В сухой известковой технологии используется тонко размолотая негашеная  $\text{CaO}$  или гашеная  $\text{Ca(OH)}_2$  известь, которую вводят перед конвективной шахтой котла в зону температур примерно  $850^\circ\text{C}$ . В результате протекающих реакций получают безводный или полуводный гипс



- Применение извести оказывает такое же влияние на работу электрофильтров и скрубберов. Кроме того, известь дороже известняка.
- Сухая содовая технология может применяться для очистки кислых дымовых газов. Сода является весьма активным, но дорогостоящим реагентом. Связывание  $\text{SO}_2$  происходит по химической реакции



- Кроме  $\text{SO}_2$  сода нейтрализует и другие кислые компоненты дымовых газов – хлорид  $\text{HCl}$  и фторид  $\text{HF}$  водорода по реакциям

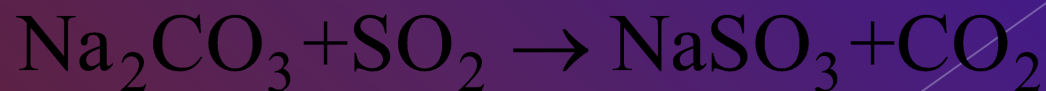


- Установка газоочистки состоит из сухого абсорбера, установленного перед рукавным фильтром. Вводимая в дымовые газы размолотая сода связывает кислые компоненты, образовавшиеся твердые отходы и летучая зола улавливаются фильтрующим материалом рукавных фильтров. Причем реакция связывания продолжается в осажденном слое в течении межрегенерационного периода рукавов.



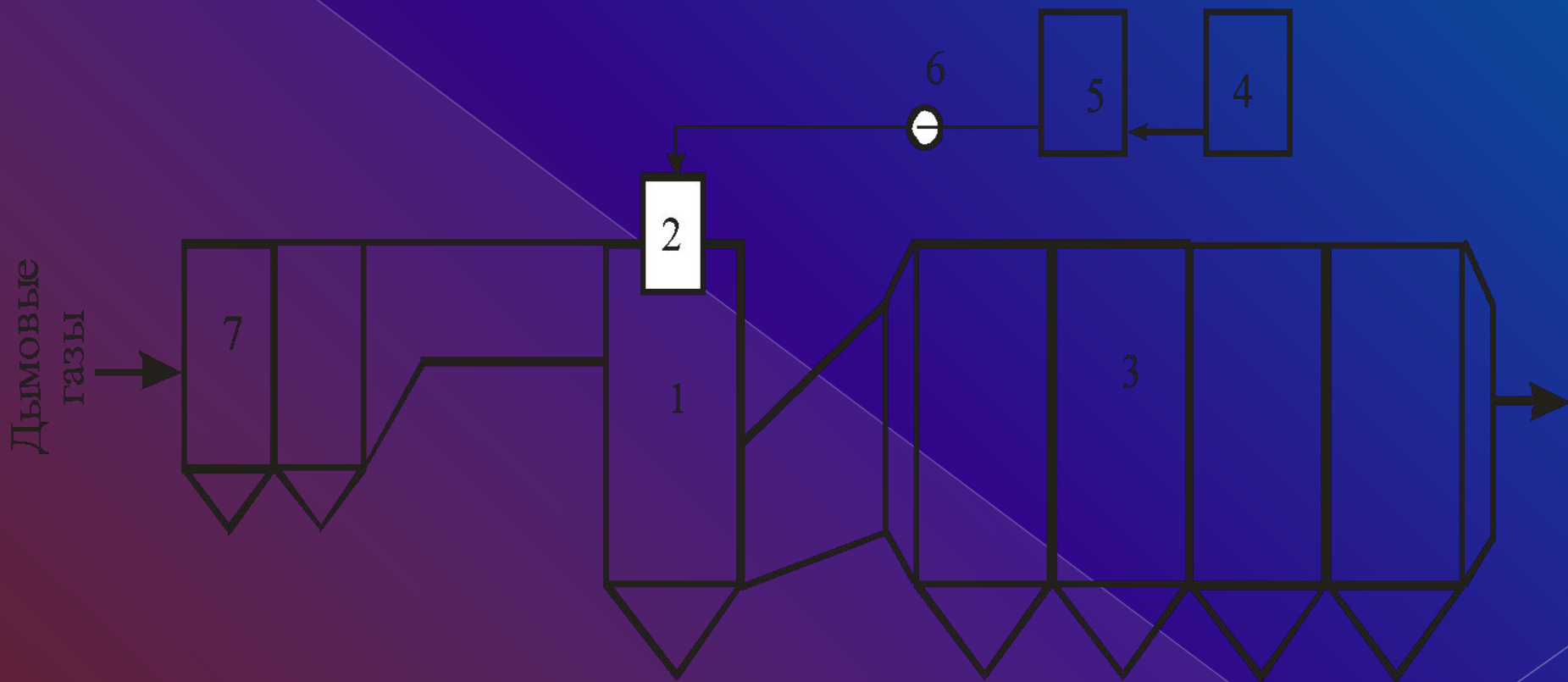
# Мокросухой (МСС) метод

- называется такой способ, когда реагент вводится в дымовые газы в виде тонко диспергированной жидкости (водной суспензии или водного раствора), которая связывает диоксид серы и за счет теплоты дымовых газов полностью испаряется. Способ основан на эффективном поглощении
- **известью**  $\text{SO}_2$
- **или содой**  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- При этом имеет место реакции с образованием сульфитов кальция или натрия:



- Дымовые газы из котла проходят предварительную очистку от твердых частиц в двух- трехпольном электрофилт্রে 7 и направляются в полый абсорбер-сушилку 1.
- Во входном патрубке абсорбера устанавливаются специальные направляющие устройства, обеспечивающие закрутку газовых потоков таким образом, чтобы капли суспензии не попадали на стенки аппарата.
- Узел приготовления известковой суспензии состоит из силоса извести 4, емкости для приготовления и хранения суспензии 5, насоса 6 и механического разбрызгивающего устройства 2. Образовавшиеся отходы и оставшаяся зола улавливаются в электрофилт্রে или рукавном филт্রে 3. Большой объём аппарата при малой скорости газа позволяет глубоко охлаждать дымовые газы, что обеспечивает высокую эффективность сероулавливания и повышает надежность работы электрофилтра.
- Если запыленность дымовых газов после котла велика (более 5–7 г/м<sup>3</sup>), то перед абсорбером-сушилкой устанавливается предвключенный золоуловитель. Продукты серочистки вместе с летучей золой улавливаются в золоуловителе, установленном за абсорбером и складировются на золоотвале. За счет увеличения времени контакта реагента и  $SO_2$  эффективность сероулавливания возрастает до 90–92 % при полном испарении воды.

# Схема сероочистки с ПОЛЫМ абсорбером-сушкой



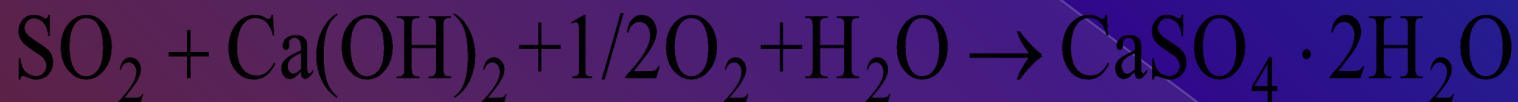
- 1- абсорбер-сушилка; 2 – разбрызгивающее устройство; 3,7 – электрофильтр; 4 – силос для хранения извести; 5 – емкость для хранения известковой суспензии; 6 - насос

# Преимущества и недостатки МСС

- К преимуществам МСС относятся
  - простота технологической схемы;
  - меньший расход тепловой энергии на подогрев дымовых газов по сравнению со схемой МИС;
  - отсутствие сточных вод.
  - высокая степень использования реагента;
  - высокая надежность и простота обслуживания;
  - простота аппаратного выполнения;
  - меньшие, чем при мокром способе, капитальные и эксплуатационные затраты (примерно на 25...30% при  $\eta_{\text{SO}_2}=75\text{...}80\%$ );
- Недостатками способа являются:
  - ✓ значительное энергопотребление (3 — 6 % мощности ТЭС);
  - ✓ повышенный расход дорогих реагентов (извести или соды);
  - ✓ низкое качество сухих отходов (отсутствие гипсовых вяжущих веществ);
  - ✓ необходимость установки системы очистки дымовых газов от твердых частиц (продуктов реакций) после абсорбера.

# Упрощенная мокросухая технология E- SO<sub>x</sub>

- основана на связывании оксидов серы тонко диспергированной водно-известковой суспензией с последующим высушиванием этой суспензии с использованием теплоты очищенных дымовых газов. Основные химические реакции технологии E- SO<sub>x</sub>



# Сероочистки по технологии E- $SO_x$

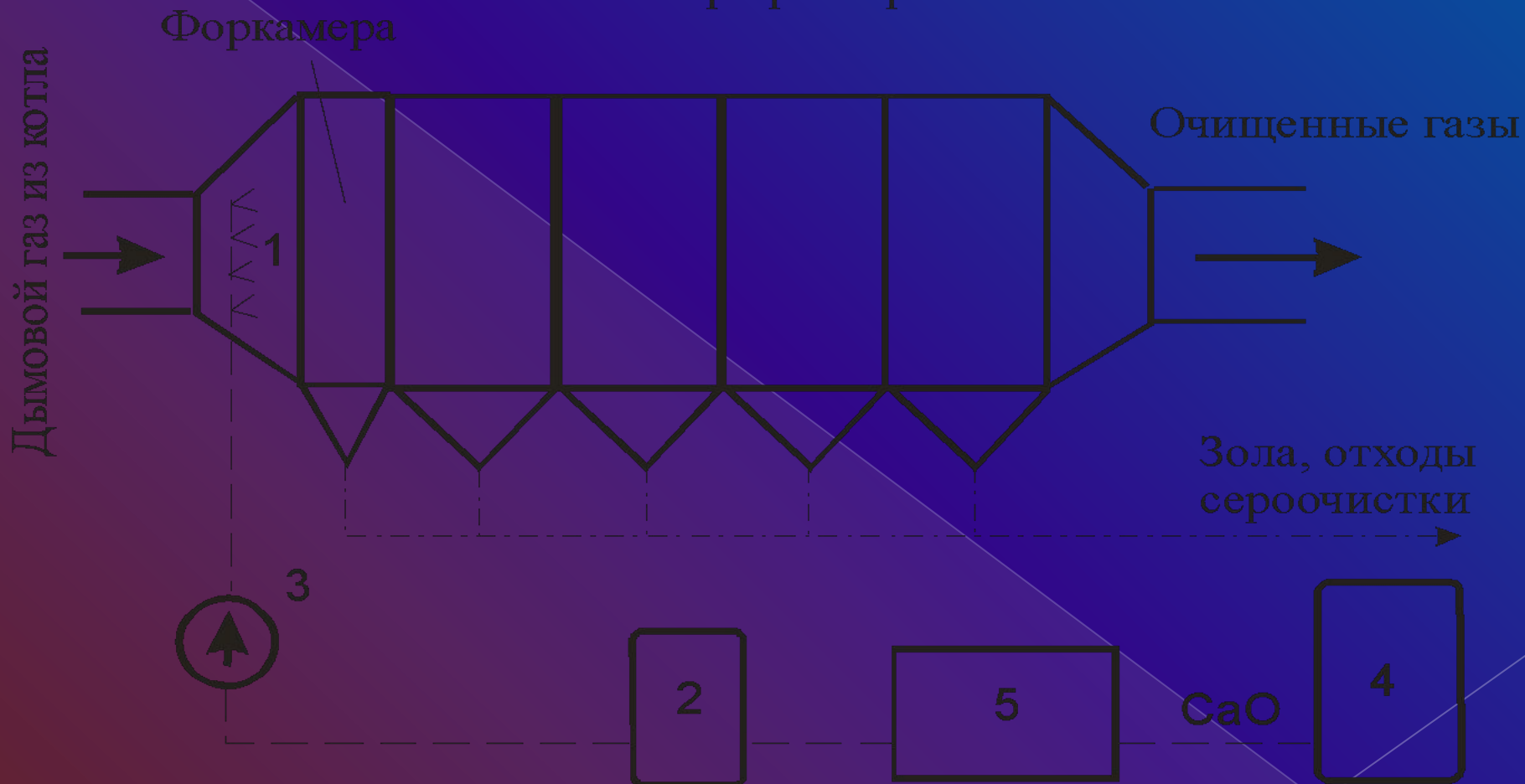
- работает следующим образом. В форкамеру электрофилтра при помощи пневмомеханических форсунок вводят диспергированную известковую суспензию.
- При большой поверхности контакта с дымовыми газами, обеспечивается быстрое поглощение оксидов серы из газов и быстрое высушивание капель до поступления газов в первое поле электрофилтра. Технология E $SO_x$  позволяет наряду с улавливанием оксидов серы улучшить работу электрофилтра.
- Это достигается охлаждением дымовых газов при высушивании капель суспензии и увеличением их влагосодержания, что улучшает электрофизические свойства газов. Однако объём дымовых газов уменьшается на 15–18 %, что увеличивает скорость газов и уменьшает время пребывания газов в активной зоне электрофилтров.

# Проект головной сероочистки по технологии E- $\text{SO}_x$

- Тонкодисперсное разбрызгивание создают путем использования сжатого воздуха или перегретого пара.
- Негашеную комовую или размолотую известь подают в аппарат гашения 5, откуда концентрированную суспензию сливают в бак для приготовления реагента 2, где ее смешивают с водой и доводят до нужных параметров.
- Сухие продукты сероочистки вместе с золой дымовых газов улавливаются в электрофильтре. Уловленная смесь летучей золы с полуводным сульфитом кальция, двуводным сульфатом кальция и гидроксидом кальция может использоваться в дорожном строительстве, при заполнении неудобниц, в качестве заполнителя при производстве строительных изделий.
- Разрабатывается ВТИ совместно с ЕРА и SR1 применительно к электрофильтру Дорогобужской ТЭЦ.

# Принципиальная схема упрощенной мокросухой известковой сероочистки E- SO<sub>x</sub>

Электрофильтр



- 1 — система тонкодисперсных форсунок в форкамере электрофильтра или в подводящем газоходе; 2 — емкость для хранения суспензии; 3 — насос подачи суспензии к форсункам; 4 — силос извести; 5 — установка гашения извести



В **мокрых технологиях** дымовые газы интенсивно промываются водной суспензией или раствором реагента, что вызывает его диссоциацию на ионы. Присутствующий в дымовых газах диоксид серы растворяется и тоже переходит в ионную форму



и быстро связываются с ионами реагента. Расход воды в этих технологиях большой, что приводит к существенному охлаждению газов вплоть до температуры точки росы по водяному пару. Поэтому для повышения температуры применяют подогрев дымовых газов. Мокрые технологии подразделяются на:

- ❖ **регенеративные (циклические);**
- ❖ **нерегенеративные.**

# Регенеративные технологии

Аммиачно-циклический способ очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$

основан на поглощении  $\text{SO}_2$

из дымовых газов распыленным раствором сульфита аммония



с образованием бисульфита аммония по обратимой реакции



После промывки газов раствор бисульфита аммония подвергают нагреву с образованием концентрированного сернистого ангидрида и сульфита аммония:

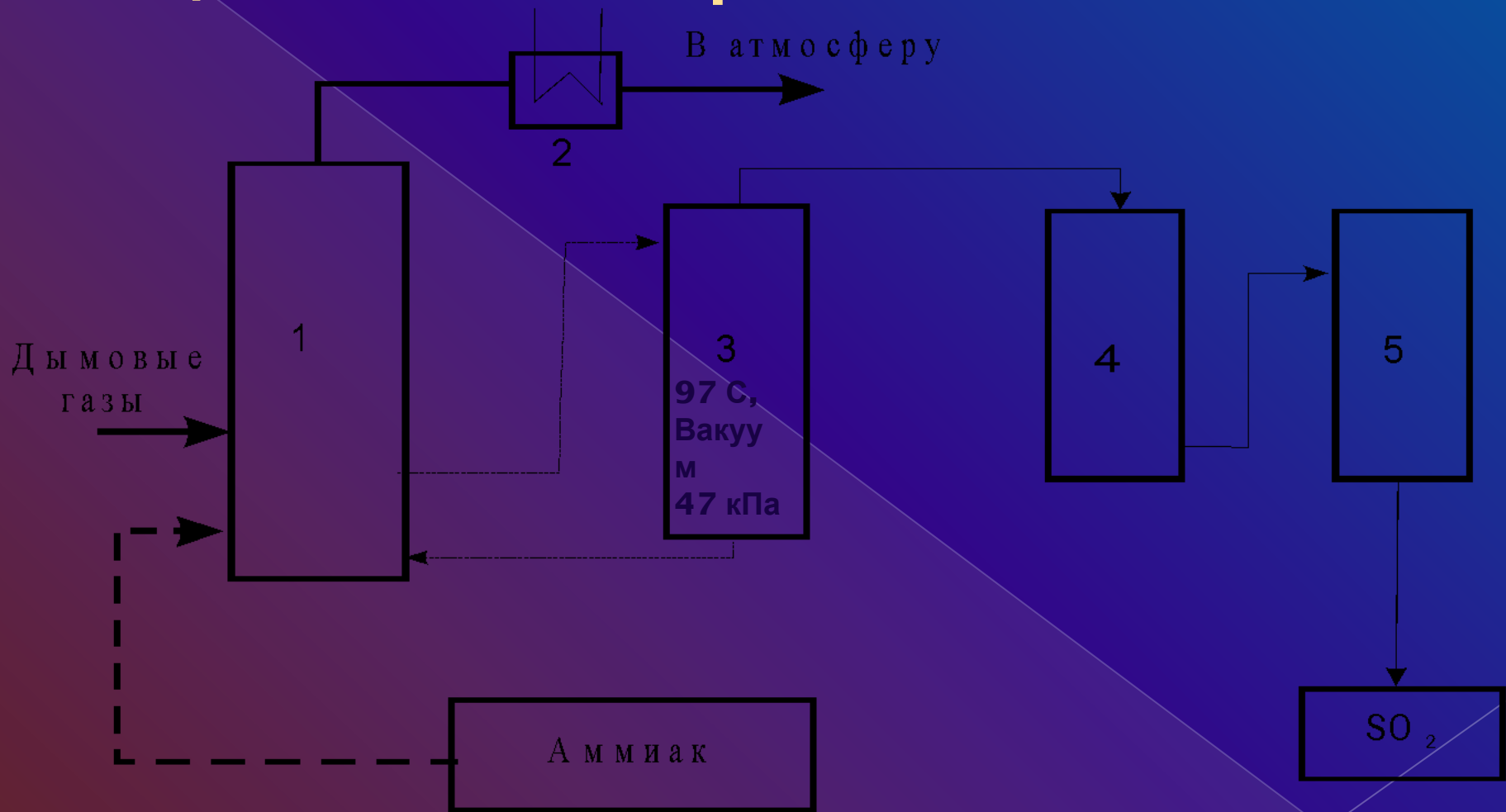
$$2\text{NH}_4\text{HSO}_3 + Q \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$$

Сернистый ангидрид используется для получения кислоты или элементарной серы, а сульфит аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

используется повторно.

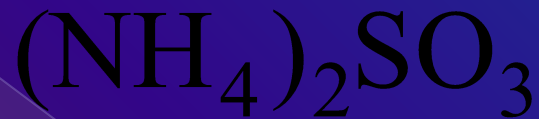
- Дымовые газы после золоуловителя поступают в противоточный абсорбер 1, орошаемый сульфит-бисульфитным раствором. Абсорбер полый или насадочный состоит из нескольких ступеней орошения, куда подается аммиак для восполнения потерь. Насыщенный диоксидом серы раствор подают в десорбционную колонну 3, в которой поддерживают температуру 97°C и вакуум около 47 кПа. В результате разложения бисульфата аммония образуется сульфитный раствор, который возвращается в абсорбер, и газообразный  $\text{SO}_2$
- Из абсорбера смесь диоксида серы с водяными парами пропускают через конденсатор 4, где удаляют основную часть влаги, затем через сушильную башню 5.
- Осушенный  $\text{SO}_2$  путем охлаждения сжижают, сливают в цистерны и транспортируют потребителям. Очищенные газы после подогрева в подогревателе 2 сбрасываются в атмосферу.

# Принципиальная схема аммиачно-циклической сероочистки



- ⊙ 1 – абсорбер; 2 – теплообменник; 3 – десорбционная колонна; 4 – конденсатор; 5 – сушильная башня

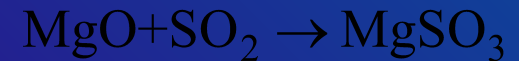
- ⊙ Достоинством способа является практическое отсутствие затрат реагентов и небольшой расход тепловой энергии на восстановление



- ⊙ Этот метод рентабелен при содержании в дымовых газах не менее 0,5 %.
- ⊙ К недостаткам следует отнести то, что все оборудование должно иметь кислотостойкое исполнение, кроме того, достаточно сложна эксплуатация установки. Данный способ находится в стадии освоения.

# Очистка по магнезитовому способу

- При очистке по магнезитовому способу дымовые газы поступают в абсорбер типа трубы Вентури, где орошаются суспензией, содержащей оксид магния. При этом происходит химическая реакция



- Полученный кристаллический сульфит магния обезвоживается и подвергается термическому разложению при температуре  $900^\circ\text{C}$  с образованием концентрированного сернистого ангидрида



- и оксида магния:  $\text{MgSO}_3 + Q \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2$

- Концентрированный



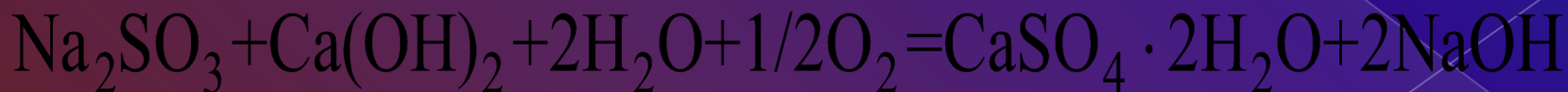
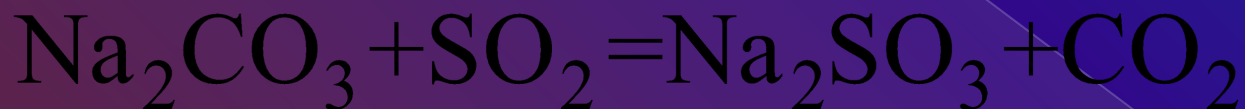
- используется для приготовления серной кислоты или элементарной серы, используется повторно в установке сероочистки.

MgO

- ⦿ Достоинствами способа являются незначительный расход химических реагентов (только на восполнение потерь в технологическом цикле), получение высококачественных побочных продуктов: серной кислоты или элементарной серы.
- ⦿ Недостатки способа — невысокая степень улавливания серы (до 90 %), и большой расход тепловой энергии на разложение сульфита магния. Способ не нашел широкого применения.

# Технология использования скрубберов Вентури (ТСВ)

- Технология использования скрубберов Вентури (ТСВ) для сероочистки предусмотрена промывка дымовых газов раствором соды с последующей конверсией известью в сульфат кальция. Основными химическими реакциями являются





- ⦿ В трубу-коагулятор Вентури впрыскивается раствор соды, который одновременно удаляет из дымовых газов диоксид серы и коагулирует летучую золу.
- ⦿ В каплеуловителе за счет закрутки потока газов происходит отделение пульпы, которая стекает по стенкам вниз и сливается в конвертер.
- ⦿ Очищенные дымовые газы при необходимости подогреваются до температуры выше температуры точки росы и выбрасываются в атмосферу. Пульпа в конвертере смешивается с известковой суспензией, в результате чего сульфит натрия переходит в сульфат кальция.
- ⦿ Двухводный сульфат кальция и зола транспортируются на золоотвал. Сброс гипса на золоотвал способствует герметизации ложе золоотвала. Поскольку скруббер орошается раствором соды, исключаются отложения трудноудаляемых гипсовых отложений.
- ⦿ Данная технология может быть применена и на других мокрых золоуловителях: ИРО и эмульгаторах

# Натрий-сульфит-бисульфитная сероочистка

- Натрий-сульфит-бисульфитная сероочистка аналогична аммиачно-циклическому, только вместо аммиака используется сернокислые соли натрия:



- Образовавшийся бисульфит натрия поступает в отгонную колонну, где при нагревании раствора реакция идет в обратном направлении. Так как соли натрия связывают в более прочные соединения, расход тепла на регенерацию выше, чем в аммиачно-циклическом способе.
- Присутствующий в дымовых газах кислород вызывает образование нерегенерируемых соединений (сульфата аммония, тиосульфата аммония, серы), которые необходимо выводить из цикла. Это увеличивает расход реагента и количество отходов. Как показали расчеты, циклические методы рентабельны, если содержание дымовых газах не менее 0,5 %. Сейчас по циклическим технологиям работают всего несколько установок, причем регенерацию продукта сероочистки проводят на специальном химическом производстве

## Метод фирмы Ниро-Атомайзер

- Несколько таких установок было сооружено в США.
- Дымовые газы после котла без предварительной очистки от золы поступают и распылительную сушилку абсорбер. Туда же через специальный ротационный дисковый распылитель подается известняковая суспензия. Дымовые газы, содержащие  $SO_2$  смешиваются с каплями суспензии.
- Для улучшения смесеобразования дымовые газы закручиваются с помощью специального аппарата. Развитая поверхность контакта мелких капель суспензии с газами обеспечивает быстрое поглощение двуокиси серы.
- За счет тепла дымовых газов капли воды испаряются и дымовые газы охлаждаются до температуры  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

# Метод фирмы Ниро-Атомайзер

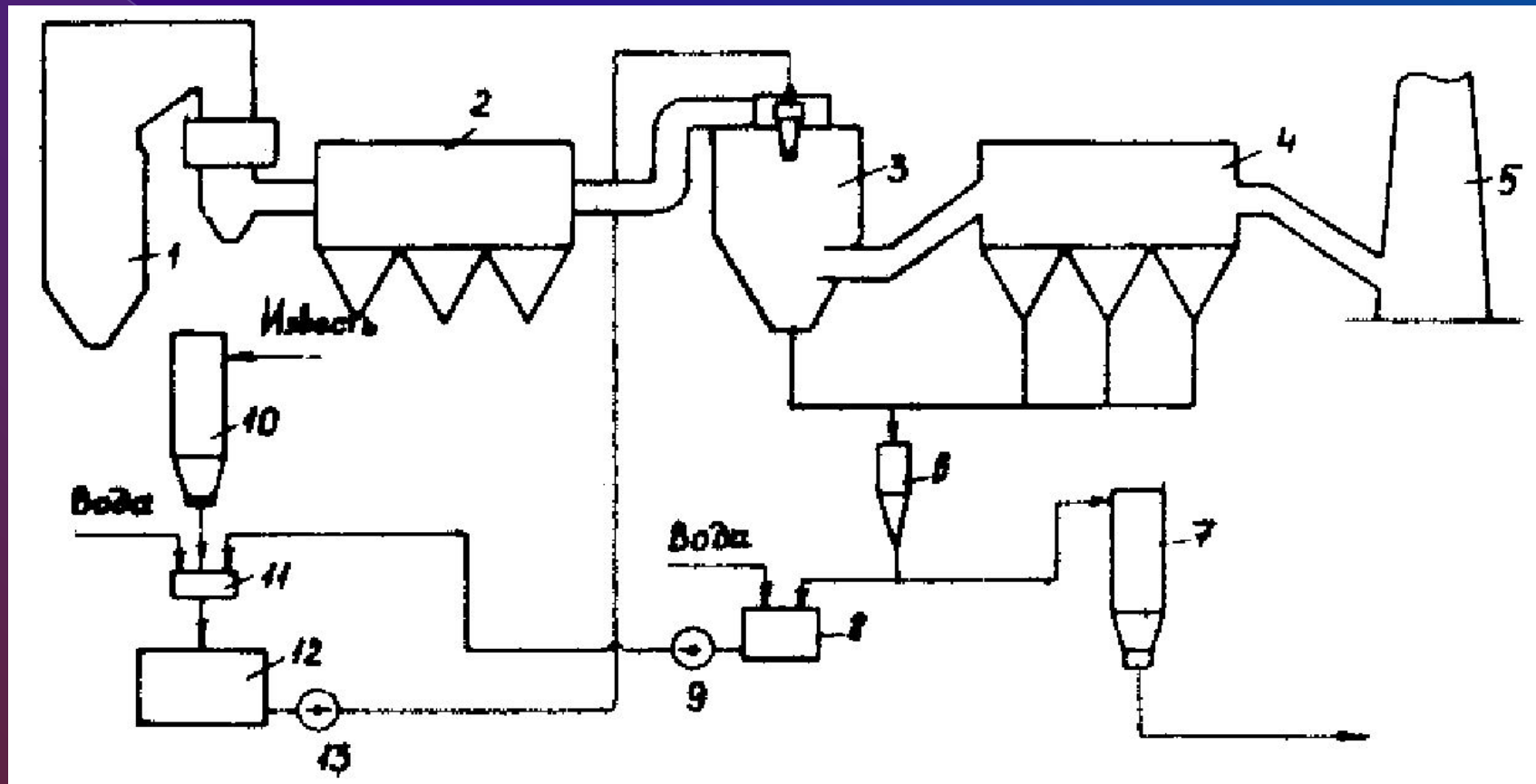
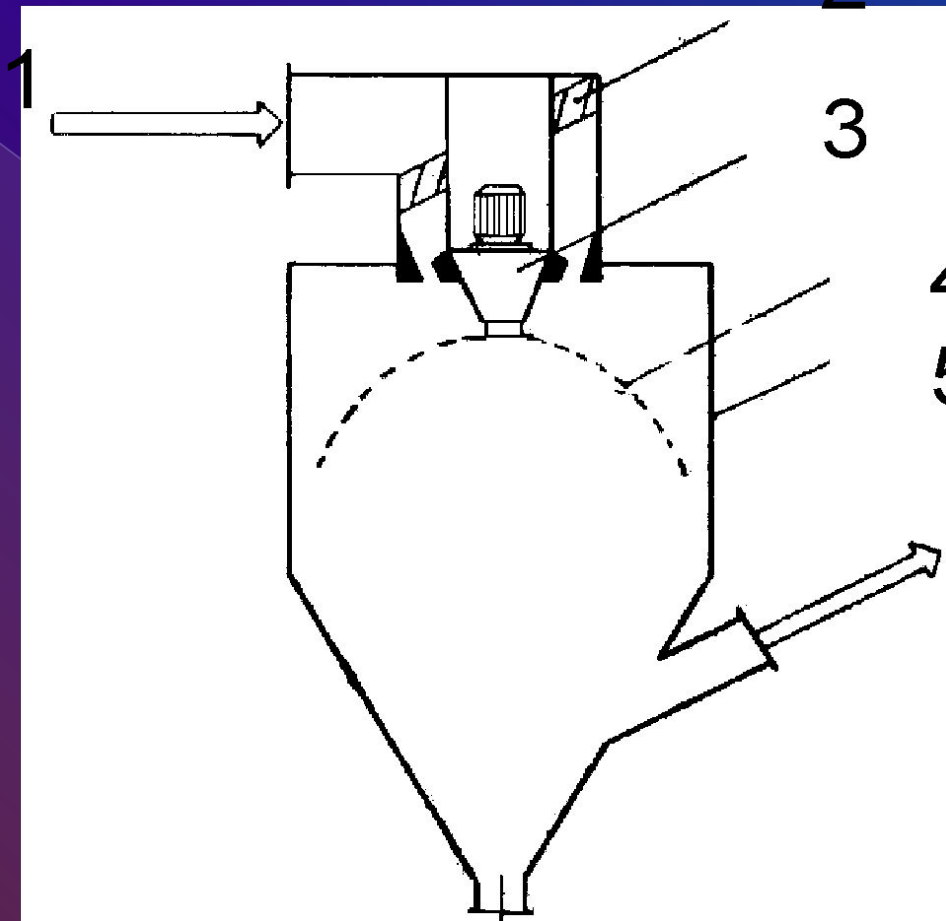


Схема установки сероулавливания по методу распылительной абсорбции, разработанная фирмой Ниро-Атомайзер:

1 - котел; 2 - фильтр предварительной очистки; 3 - распылительная сушилка; 4 - фильтр окончательной очистки; 5 - труба; 6 - промежуточная емкость для конечного продукта; 7 - бункер конечного продукта; 8 - смешивательная емкость; 9, 13 - насосы; 10 - бункер извести; 11 - емкость для гашения извести; 12 - дозировочная емкость

# Аппарат для закручивания потока дымовых газов



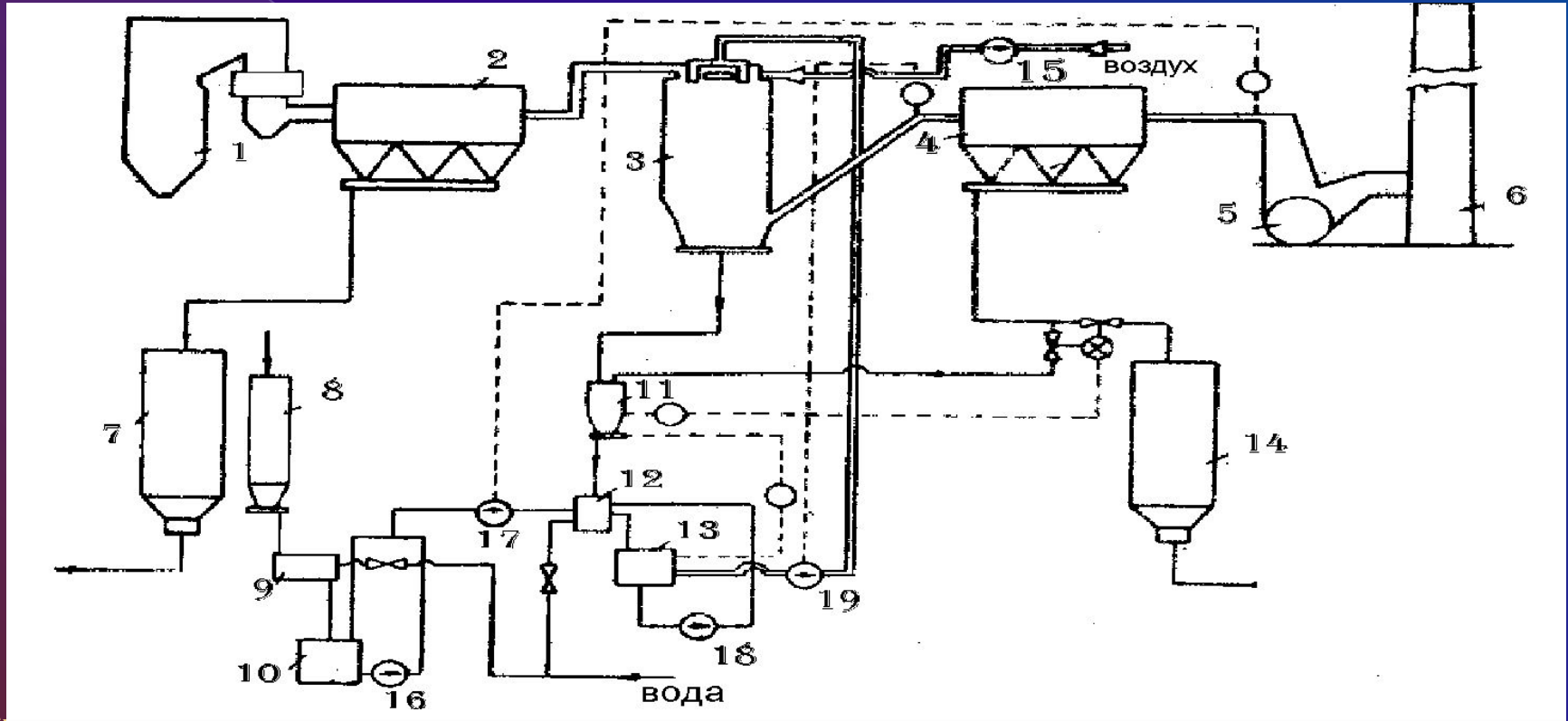
- 1 - вход газа; 2 - закручивающее устройство; 3 - ротационный распылитель; 4 - абсорбент; 5 - корпус абсорбера; 6 - выход газа; 7 - выход продуктов реакции

- Сухие продукты реакции, состоящие из 70% летучей золы и 30% смеси сульфита и сульфата кальция, обладающие тонкозернистой структурой, хорошей текучестью, частично оседают на дне абсорбера и удаляются из него.
- Остальная их часть улавливается в золоуловителе. В качестве золоуловителя могут применяться рукавные фильтры.
- Считается, что предпочтительнее использовать рукавные фильтры, так как в сформированном на поверхности фильтрующего материала слое улавливается дополнительно непрореагировавшей известью до 15% первоначального количества  $SO_2$ . Общая степень сероулавливания составляет по различным источникам от 80 до 90%.

- При методе распылительной абсорбции продукты реакции содержат химически активный сульфит кальция.
- По этой причине отходы необходимо складировать на специальных шламоотвалах или дооборудовать установку устройствами термического окисления сульфита кальция в нейтральный сульфат, что приводит к удорожанию этого метода сероулавливания.
- Важной частью установки является высокооборотный ротационный распылитель известковой суспензии. Это достаточно сложный механизм. В связи с повышенными требованиями к механической прочности распыливающего диска он выполнен из высокопрочного титанового сплава. Сопла распыливающего диска изготавливаются из оксидокерамических сплавов, обеспечивающих их высокую износостойкость.

# Метод «Драйпак»

- Очистка дымовых газов от сернистого ангидрида по методу «Драйпак» шведской фирмы «Флект» принципиально не отличается от метода распылительной абсорбции, предлагаемого другими фирмами (Ниро-Атомайзер, Лурги, Штайнмюллер и др.)



**Схема установки очистки дымовых газов от сернистого ангидрида по методу «драйпак».**  
1 - котел с РВП; 2 - электрофильтр предварительной очистки; 3 - абсорбер - распылительная сушилка; 4 - электрофильтр окончательной очистки; 5 - дымосос; 6 - труба; 7 - силос сухой зоны; 8 - силос извести; 9 - емкость для гашения извести; 10 - емкость для готовой известковой суспензии; 11 - силос рециркулирующих продуктов реакции и сухой извести; 12 - смеситель; 13 - дозировочная емкость; 14 - силос продуктов реакции; 15 - компрессор; 16, 17, 18, 19 - насос



- После котла дымовые газы проходят электрофильтр предварительной очистки со степенью улавливания 99% и поступают в абсорбционный реактор.
- Степень очистки дымовых газов от  $SO_2$  в установке составляет 85...90%. Метод рекомендуется для установок, сжигающих топливо с умеренным серосодержанием ( $S^P=0,8...1.5\%$ ).
- Основное отличие метода заключается в способах организации подвода очищаемого газа к реактору и распыливания известковой суспензии.
- Подвод дымовых газов рассредоточенный, в верхнюю крышку абсорбера через отдельные патрубки. Так, для установки производительностью 450000 м<sup>3</sup>/ч подход газов осуществляется через 11 патрубков круглого сечения.
- Для распыливания известковой суспензии используются специально разработанные для этих целей форсунки. Распыливающим агентом в них является сжатый воздух. В каждый патрубок подвода газа встроена одна форсунка.
- Опыт эксплуатации форсунок показал их достаточно высокую надежность. Фирма гарантирует нормальную работу форсунок в течение 18 мес.

- После котла дымовые газы проходят электрофильтр предварительной очистки со степенью улавливания 99% и поступают в абсорбционный реактор.
- Степень очистки дымовых газов от  $SO_2$  в установке составляет 85...90%. Метод рекомендуется для установок, сжигающих топливо с умеренным серосодержанием ( $S^P=0,8...1.5\%$ ).
- Основное отличие метода заключается в способах организации подвода очищаемого газа к реактору и распыливания известковой суспензии.
- Подвод дымовых газов рассредоточенный, в верхнюю крышку абсорбера через отдельные патрубки. Так, для установки производительностью 450000 м<sup>3</sup>/ч подход газов осуществляется через 11 патрубков круглого сечения.
- Для распыливания известковой суспензии используются специально разработанные для этих целей форсунки. Распыливающим агентом в них является сжатый воздух. В каждый патрубок подвода газа встроена одна форсунка.
- Опыт эксплуатации форсунок показал их достаточно высокую надежность. Фирма гарантирует нормальную работу форсунок в течение 18 мес.

# Нерегеративные технологии

**Мокроизвестняковый способ** основан на интенсивной промывке дымовых газов в абсорбере, установленном за высокоэффективным золоуловителем, известняковой суспензией с получением двухводного гипса. Эта технология является абсолютно безопасной, поскольку и известняк, и гипс — нейтральные малорастворимые вещества.

В основе этого процесса лежит химическая реакция, протекающая при контакте дымовых газов с известняком в объеме распыленной суспензии известняка с образованием твердого сульфита кальция и углекислого газа:

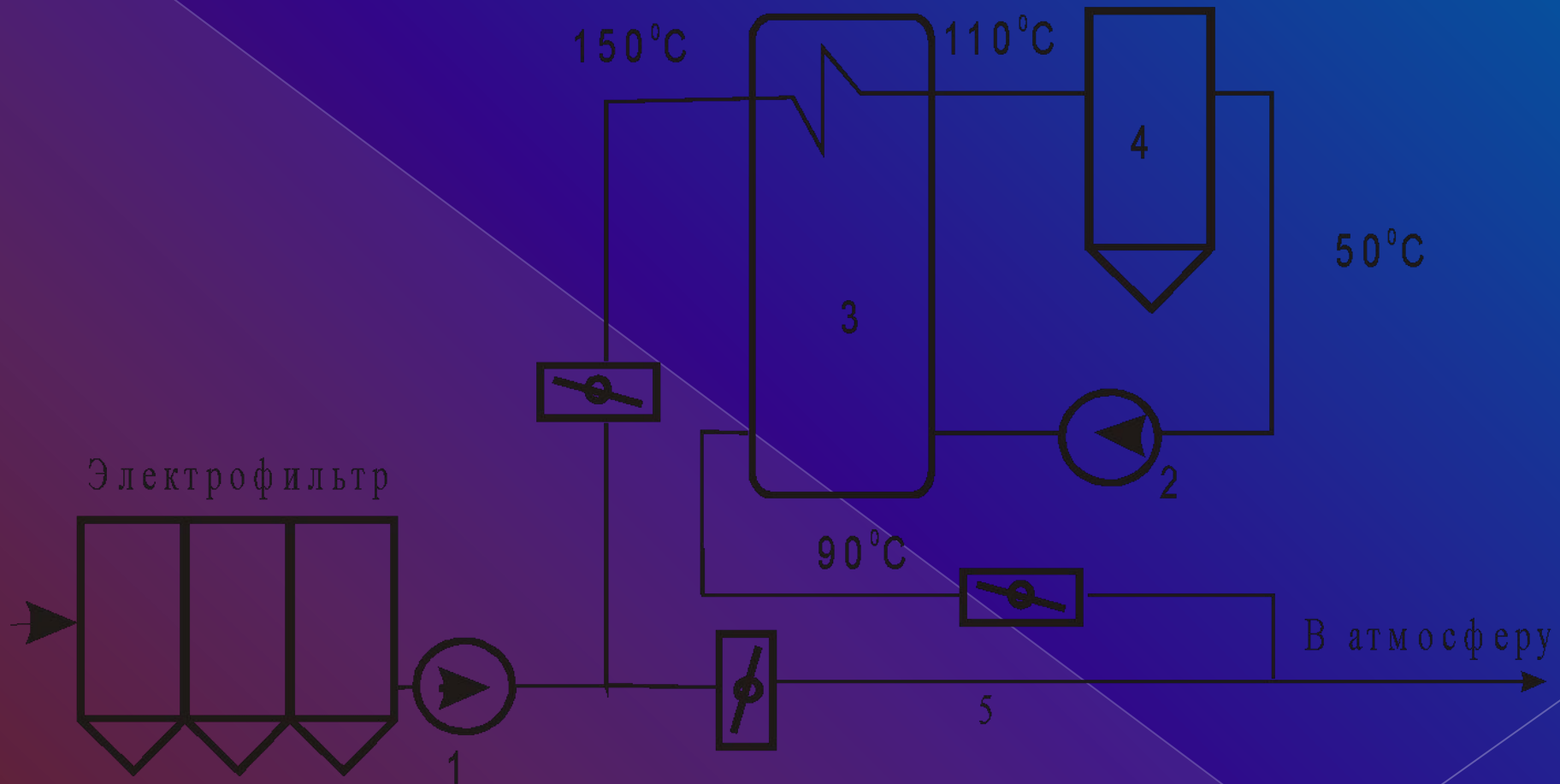


Процесс протекает в абсорбере башенного циркуляционного типа. В нижней части абсорбера накапливается суспензия сульфита кальция. При барботаже воздуха через слой этой суспензии происходит доокисление сульфита кальция в двухводный сульфат кальция (гипс) по реакции



- ⊙ Дымовые газы после электрофилтра и дымососа 1 направляются через регенеративный газовый подогреватель (РГП) 3 к промывочной башне 4. Необходимость охлаждения дымовых газов перед промывочной башней вызвана тем, что взаимодействие карбоната кальция с диоксидом серы
- ⊙  $\text{CaCO}_3$  происходит эффективно только при относительно низких температурах (приблизительно  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ). В то же время температура уходящих газов перед дымовой трубой должна быть не ниже  $70\text{—}80\text{ }^\circ\text{C}$ .

# Принципиальная схема включения сероочистки, работающая по технологии МИС

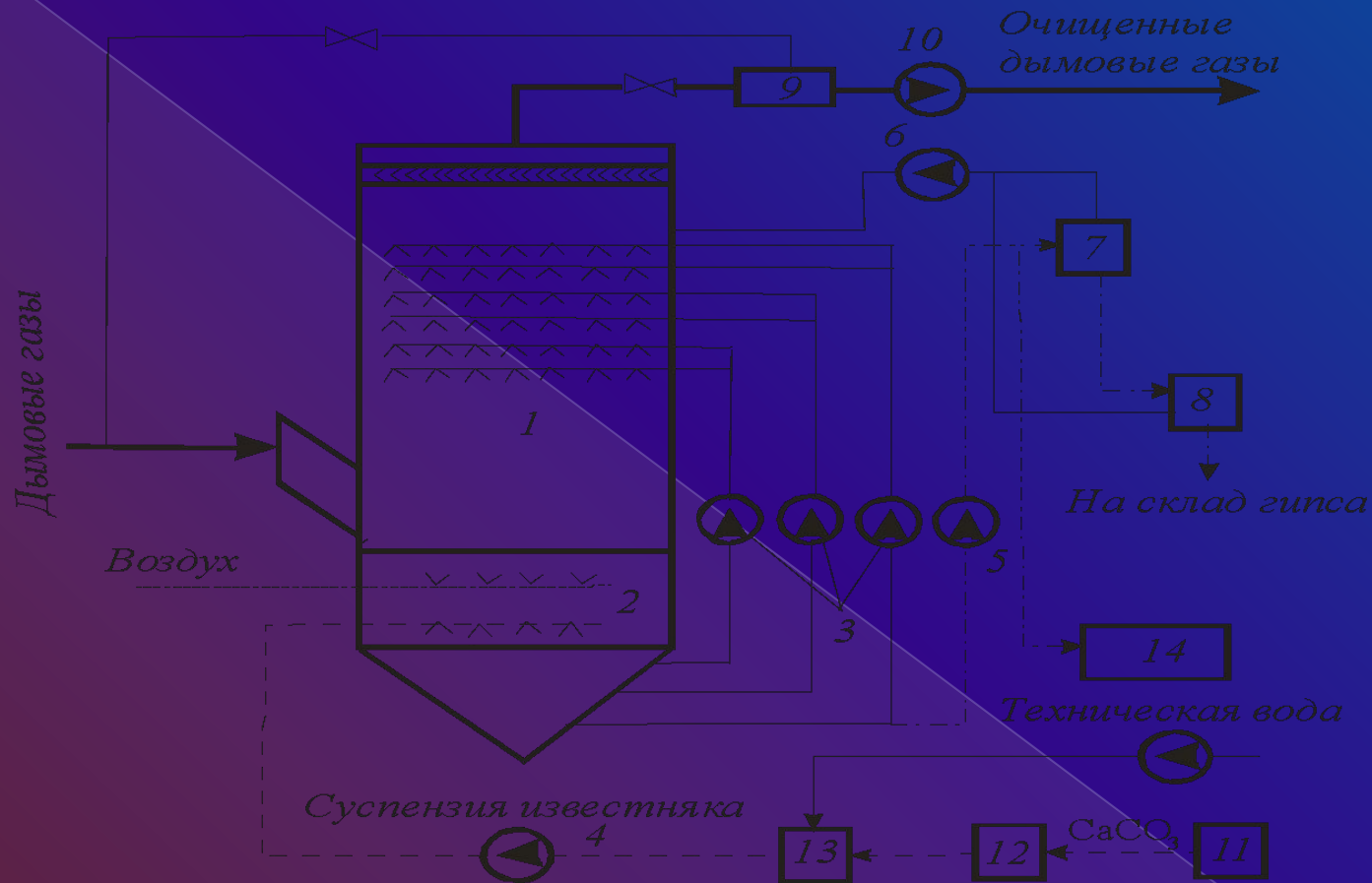


- ⊙ 1,2 – дымососы; 3 – регенеративный газовый подогреватель (РГП); 4 – промывочная башня (абсорбер или скруббер); 5 – байпасная линия

- Для регулирования температуры уходящих газов предусмотрена байпасная линия 5. Для подачи очищенных газов в дымовую трубу используется вспомогательный дымосос 2.
- Принципиальная схема установки МИС с абсорбером представлена на рис. Основным элементом МИС является абсорбер. Дымовые газы поступают в нижнюю часть абсорбера и движутся снизу вверх, проходя последовательно две зоны очистки: первую 1, где происходит реакция связывания  $SO_2$  поступают в нижнюю часть абсорбера, где в результате барботажа воздуха доокисляются в гипс.  $CaSO_3$
- Образовавшиеся частицы  $CaSO_3$  последовательно в слое частично отработанного известняка, и вторую 2, где очистка осуществляется в зоне свежей известняковой суспензии. Затем газы проходят зону промывки технической водой 3, где удаляются механические включения. Далее очищенный газ подается в каплеуловитель 4, где он практически полностью освобождается от капель воды.

- Из нижней части абсорбера суспензия гипса подается в гидроциклон 10, в котором происходит отделение суспензии гипса от воды, а более мелкие частицы известняка с водой возвращаются в абсорбер. Для повышения эффективности связывания и снижения расхода известняка в абсорбере  $\text{SO}_2$  обеспечена многократная циркуляция известняковой суспензии с помощью циркуляционного насоса 6.
- Обычно башенный абсорбер устанавливают за электрофильтром, что обеспечивает высокую чистоту гипса.

# Принципиальная схема мокрой известняковой очистки МИС



- ⊙ 1 – абсорбер; 2 – сборно-окислительная емкость; 3 – насосы рециркуляции; 4 – насос известняковой суспензии; 5 – насос откачки гипсовой суспензии; 6 – насос; 7 – гидроциклон; 8 – вакуум-фильтр; 9 – теплообменник; 10 – дымосос; 11 – склад известняка; 12 – узел подготовки размолотого известняка; 13 – мешалка; 14 – шламоотвал



- Технология МИС получила в мировой практике самое широкое распространение, так как имеет существенные преимущества:
- ❖ позволяет обеспечить высокую степень улавливания



- ❖ При непрерывном ужесточении санитарного законодательства; является единственной экологически безопасной, поскольку и реагент, и отходы нейтральны и плохо растворимы, так что никакие нарушения процесса или аварии не приведут к загрязнению окружающей среды;
  - ❖ наличие природного известняка практически в любом месте страны.
- К недостаткам МИС следует отнести большой дополнительный расход технической воды и большое количество образующихся минерализованных сточных вод. Большие размеры установки определяют большие капитальные затраты, составляющие 150—200 долл. на 1 кВт установленной мощности; также возрастает расход электроэнергии на собственные нужды ТЭС (на 3—5 %).

# Мокрая известковая технология основана на связывании $\text{SO}_2$ и $\text{SO}_3$

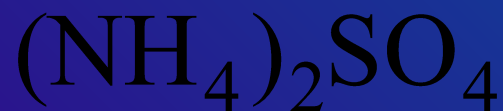
водной суспензией извести с получением двухводного сульфата кальция



Сероулавливающая установка работает также как и мокрая известняковая. Гидроксид кальция имеет более высокую растворимость в воде, чем известняк, и более активен, поэтому объём абсорбера примерно в два раза меньше при плотности орошения  $10 \text{ л/нм}^3$ . Мокрая известковая сероочистка занимает второе место в мировой практике по распространению на ТЭС вследствие меньших размеров и стоимости оборудования. Но работа с известью требует определенных правил безопасности для исключения её воздействия на окружающую среду.

# Аммиачно-сульфатная технология (АСТ)

- Основана на связывании диоксида и триоксида серы водным раствором аммиака с последующим окислением образовавшихся продуктов взаимодействия до стабильного сульфата аммония

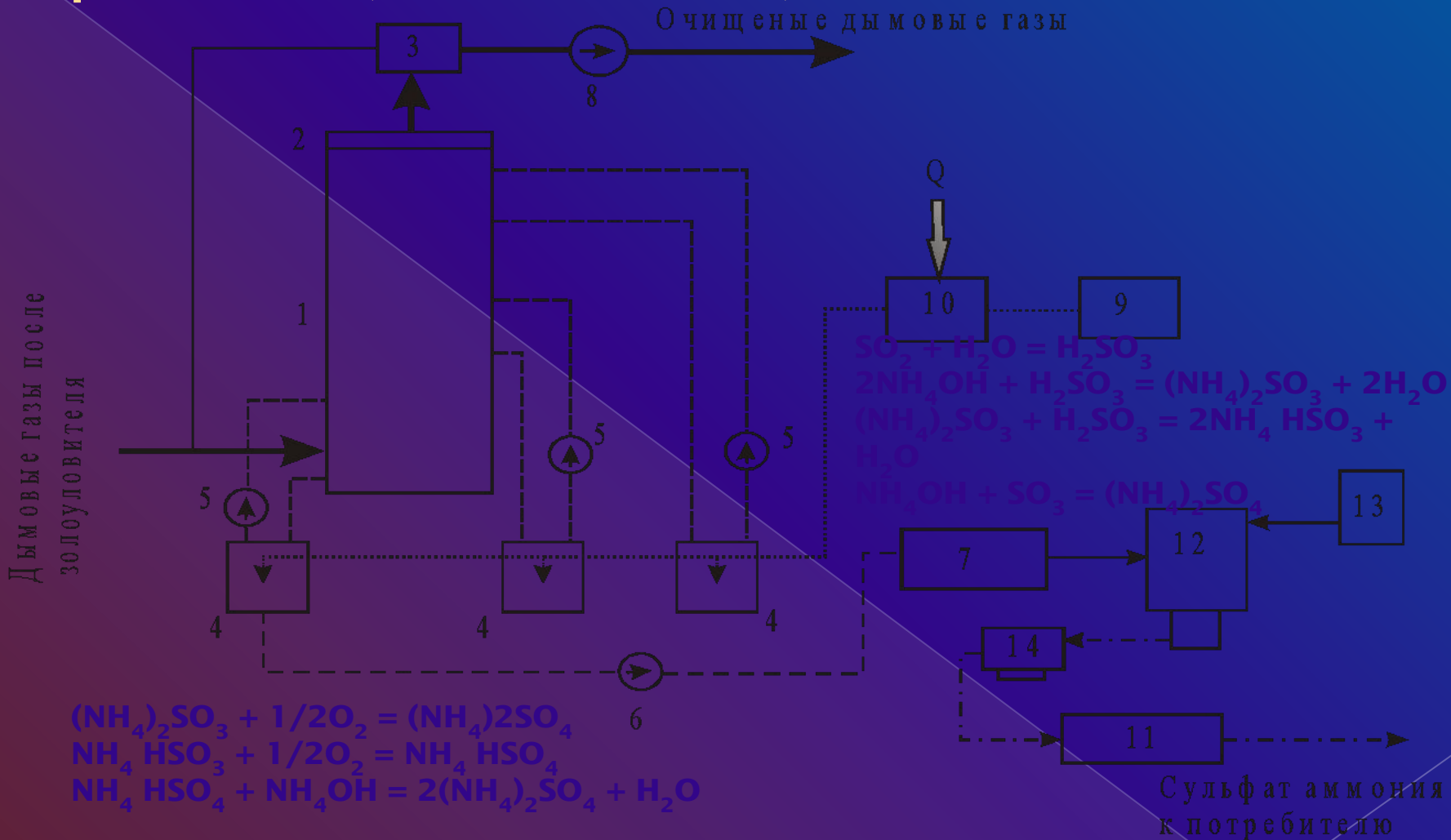


- Продуктом сероочистки является насыщенный раствор сульфата аммония, который может быть использован по двум направлениям:
  - ❖ расфасовка в цистерны и отправка потребителям в жидком виде – более дешевый вариант, но требует постоянной отгрузки;
  - ❖ получение сухого сульфата аммония, складирование, расфасовка и отгрузка потребителям, что требует установки дополнительного оборудования (фильтр, выпарной аппарат, центрифуга, барабанная сушилка и т.п.).
- Эффективность сероочистки – 99%
- Удельные капвложения 60-180 долл/кВт
- Удельные эксплуатационные затраты 1,5-7,5 цент/(кВтч)
- Доля потребляемой энергии 1,4-1,5%

## Установка работает следующим образом

- Обеспыленные дымовые газы поступают в нижний контур абсорбера, где наряду с улавливанием  $\text{SO}_2$  рабочий раствор упаривается теплом дымовых газов до насыщения жидкости сульфатом аммония. Основная абсорбция происходит в верхних контурах, орошаемых аммиачно-сульфитным раствором. В последний по ходу газа контур подается слабый раствор аммонийных солей. Раствор из каждого верхнего контура самотеком сливается в расположенный ниже контур. В сборную ёмкость каждого контура вводится газообразный аммиак, полученный в паровом испарителе. Для повышения степени улавливания и предотвращения образования сульфатно-аммиачных аэрозолей, выбрасываемых с очищенными газами, в нижней части сульфит-бисульфитные соли принудительно доокисляются до сульфатных. Это обеспечивает повышение эффективности сероулавливания до 98–99 %. Очищенные газы проходят через каплеуловитель, затем нагреваются на 20–25 °С в теплообменнике и выбрасываются в атмосферу.

# Принципиальная схема аммиачно-сульфатной сероочистки (не циклическая).



- 1 – абсорбер; 2 – каплеуловитель; 3 – устройство для нагрева дымовых газов; 4 – сборные емкости контуров орошения; 5 – циркуляционные насосы; 6 – насос для откачки насыщенного раствора; 7 – фильтр; 8 – дымосос; 9 – хранилище жидкого аммиака; 10 – испаритель; 11 – барабанная сушилка; 12 – выпарной аппарат; 13 – эжектор; 14 – центрифуга

# Преимущество и недостатки метода

- С применением извести в США работают около 35% мокрых сероочистных установок, в Германии – 20%, в Японии – 11%.
- Преимуществом метода является:
  - > применением в качестве реагента недорогих и недефицитных природных материалов;
  - > относительная простота технологии при высокой степени очистки газов от  $SO_2$ , достигающая в современных установках 95...98%;
  - > получение конечного продукта, пригодного для дальнейшего использования;
  - > сравнительно невысокие капитальные затраты на сооружение установки.
- Недостатки метода:
  - > охлаждение дымовых газов в процессе очистки до температуры насыщения, что требует их повторного подогрева в специальном подогревателе, усложняющего технологическую схему;
  - > наличие сточных вод, требующих очистки;
  - > большие габариты установки.

- Процесс мокрой известняковой сероочистки непрерывно совершенствуется.
- В Японии, США, Германии и других странах в настоящее время эксплуатируются установки второго поколения с совершенной технологией, высокой степенью автоматизации процесса, позволяющей использовать минимум обслуживающего персонала (1...3 оператора в смену).
- В качестве конечного продукта на этих установках получают товарный гипс.
- На Губкинской ТЭЦ введена в действие сероочистная установка, работающая по мокрому известняковому методу. Эта установка по технологии соответствует мировым тенденциям, но существенно уступает зарубежным образцам по уровню автоматизации и механизации.
- При эквивалентной мощности 15 МВт для ее обслуживания предполагается использовать 72 чел, тогда как аналогичные установки мощностью более 200 МВт в Германии и Японии обслуживает 1...2 чел в смену. Кроме того зарубежные установки намного компактнее.

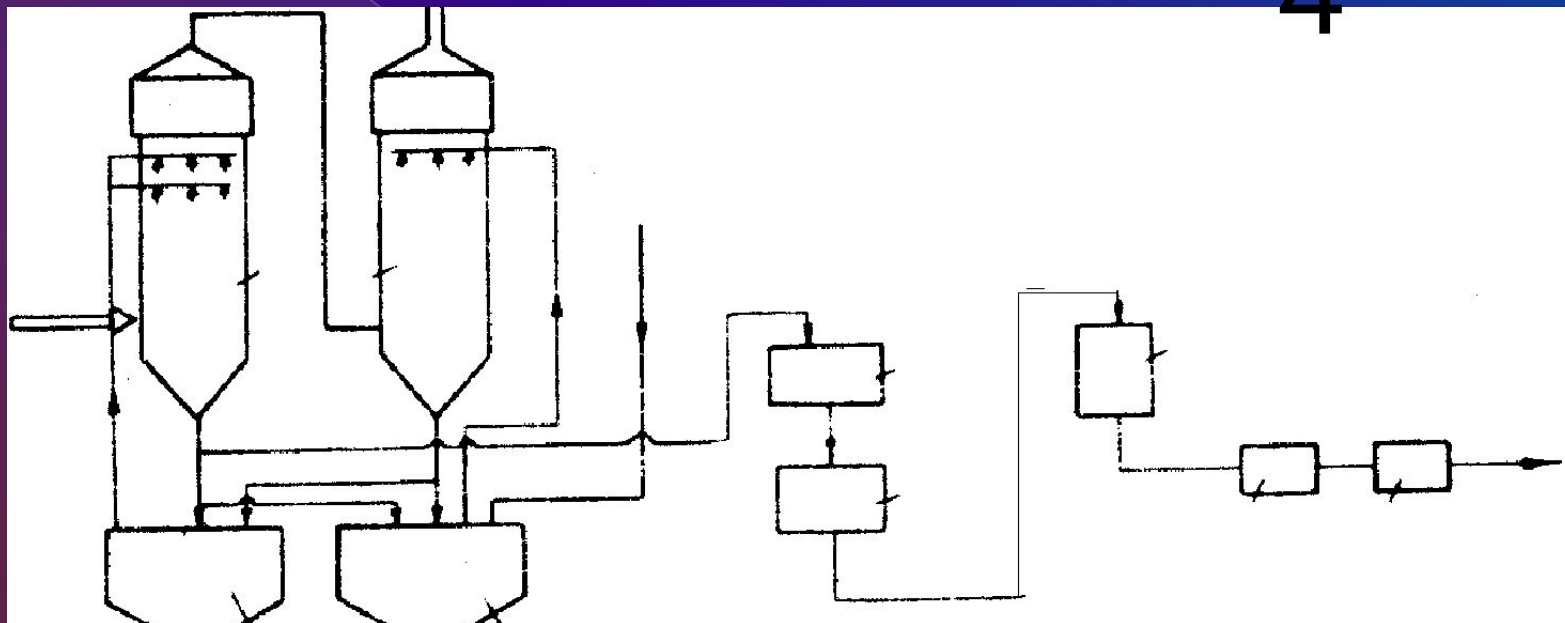
# Функциональные блоки и схемы

- При всем многообразии конструктивных, аппаратных, схемных решений действующих на сегодня и проектируемых сероочистных установок по мокрому известняковому способу в каждой из них можно выделить следующие функциональные блоки:
  - подготовка, хранение и дозирование суспензии известняка или известкового молока;
  - абсорбция сернистого ангидрида и окисления сульфита кальция в сульфат (гипс);
  - получения, обезвоживания и обработки гипса;
  - очистки сточных вод.
- Полученный в результате очистки конечный продукт – двухводный гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) отделяется от воды и затем может быть использован по одной из следующих схем:
  - отгрузка необработанного двухводного гипса с 10...15% влажности непосредственно потребителю или его складирование и хранение;
  - высушивание при температуре около 100 °С, гранулирование и отгрузка потребителю;
  - обжиг при температуре 170...190 °С для получения высококачественного полуводного гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ ), используемого для строительных целей в качестве вяжущего материала.



# Опытно-экспериментальная установка (ОЭУ) мокрого известнякового метода Губкинской ТЭЦ

4



## Схема опытно-экспериментальной установки губкинской ТЭЦ

1 – дымовые газы от котла; 2 – абсорбер первой ступени; 3 – абсорбер второй ступени; 4 – выход очищенных газов к дымовой трубе; 5, 6 – циркуляционные сборники; 7 – линия подачи известняковой суспензии; 8 – сгуститель пульпы; 9 – сборник сгущенной пульпы; 10 – автоклав; 11 – вакуумный фильтр; 12 – сушилка; 13 – гипс на склад

# Технологический процесс удаления $SO_2$

- Технологический процесс удаления  $SO_2$  основан на методе абсорбции диоксида серы путем промывки газов суспензией известняка. Установка сероочистки состоит из следующих основных узлов: отделения приготовления известняковой суспензии, отделения абсорбции, отделения приготовления гипса.
- В отделении приготовления известняковой суспензии установлены: аппарат приготовления крепкого раствора известнякового молока, сборник известнякового раствора и мельница мокрого помола.
- В отделении абсорбции смонтированы два абсорбера (2 и 3) внутренним диаметром 3 м и высотой 12,6 м с каплеуловителями, гидрозатворы, циркуляционные сборники (5 и 6) и циркуляционные насосы.
- В отделении приготовления полуводного гипса установлены: сгуститель 8, сборник сгущенной пульпы 9, репульпаторы, автоклав 10, вакуумфильтр 11, барабанная газовая сушилка 12, транспортная система, шаровая мельница, силос готовой продукции.

- Дымовые газы от одного из котлов БКЗ-75-39Ф (станционные номера 5 и 6) объемом до 150 000 м<sup>3</sup>/ч очищаются от золы в мокрых золоуловителях, где их температура снижается до 75 °С. Газы подаются в абсорбционное отделение специальным дымососом и последовательно проходят две ступени очистки, промываясь суспензией известняка.
- Суспензия из отделения приготовления поступает в циркуляционный сборник второго по ходу газа абсорбера и циркуляционным насосом подается на форсунки этого абсорбера.
- Во втором по ходу газов абсорбере окислы серы дымовых газов, реагируя с известняком, превращаются в сульфит кальция
- $$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$$

- Частично в сульфат кальция, а также непрореагировавший известняк, через циркуляционные сборники подается в абсорбер первой ступени, где проходит реакция окисления сульфита в сульфат кальция за счет кислорода дымовых газов
  - $2\text{CaSO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{CaSO}_4$
- Из абсорбера первой ступени суспензия, содержащая до 90% сульфата кальция выводится в сгуститель и далее в сборник сгущенной пульпы, из которого она поступает в репульпаторы, куда подается портландцемент (для связывания примесей и увеличения показателя водостойкости материала) и малеиновая кислота в качестве регулятора кристаллизации гипса.
- После репульпаторов сгущенная суспензия направляется в автоклав-реактор, где при температуре  $127 \pm 5$  °C происходит перекристаллизация двухводного гипса в полуводный гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ).
- Далее гипс проходит отжим на ленточном вакуумфилт্রে, сушку в сушильном барабане (до влажности не более 20%) и размол в мельнице тонкого помола. Готовый гипс поступает на склад готовой продукции.
- За три года эксплуатации (1990...1993 гг.) число часов использования установки составило около 6000, максимальная длительность непрерывной работы – 30 суток.

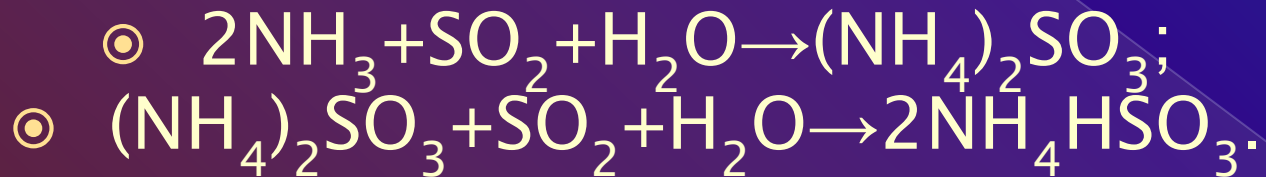
# Данный период эксплуатации показал, что:

- ✓ основное оборудование отделения приготовления известняковой суспензии работает надежно, что позволяет исключить из схемы некоторые элементы (мельницу мокрого помола, гидроциклоны и сборник известнякового ратсвора);
- ✓ степень очистки дымовых газов от диоксида серы составляет 85...90%;
- ✓ применение мазута для подсвета ингибирует процессы абсорбции и уменьшает степень очистки до 70%;
- ✓ после 6000 часов работы 80% форсунок абсорберов вышли из строя;
- ✓ отмечена ненадежная работа арматуры, соединительных трубок, регулирующей аппаратуры практически на всех участках установки;
- ✓ высокий абразивный износ насосов-дозаторов.

# Опытно промышленная установка по аммиачно-циклическому методу (Дорогобужская ТЭЦ)

- В основу ОПУ Дорогобужской ТЭЦ положен аммиачно-циклический способ очистки дымовых газов от диоксида серы .
- Установка выполнена в виде двух параллельных блоков (ниток), рассчитанных на очистку 1 00 000 м<sup>3</sup>/ч от четырех котлов ПК-20.
- Один из блоков выполнен по схеме с предварительным охлаждением дымовых газов до 28 °С водой специального цикла, включающего в себя бак нейтрализатор, осветлитель, двухсекционную вентиляторную градирню и насосное оборудование.
- Нейтрализация закисленной в результате контакта с дымовыми газами охлаждающей воды осуществляется известковым молоком.
- Во втором блоке охлаждение дымовых газов перед подачей их для абсорбции SO<sub>2</sub> до 65 °С происходит за счет испарения части циркулирующего раствора (блок без охлаждения).
- Общим для обоих блоков являются:
  - отделение сушки и снижения сернистого ангидрида,
  - цикл обратного производственного водоснабжения с градирней,
  - компрессорная,
  - узел осушки сульфата аммония,
  - отделение разложения
  - аммиачное хозяйство.

- Дымовые газы после первой ступени очистки от золы (батареиные циклоны) поступают в электрофильтр 3. Дымососом 4 обеспыленные дымовые газы подаются в нижнюю секцию “а” абсорбера 5, где они орошаются водой и охлаждаются до 28 °С. Верхние секции абсорбера “б” и “в” орошаются в свою очередь поглотительным раствором, содержащим сульфит-бисульфит аммония образующимся при контакте дымовых газов, содержащих SO<sub>2</sub>, и промывочного раствора, насыщенного аммиаком по реакциям:

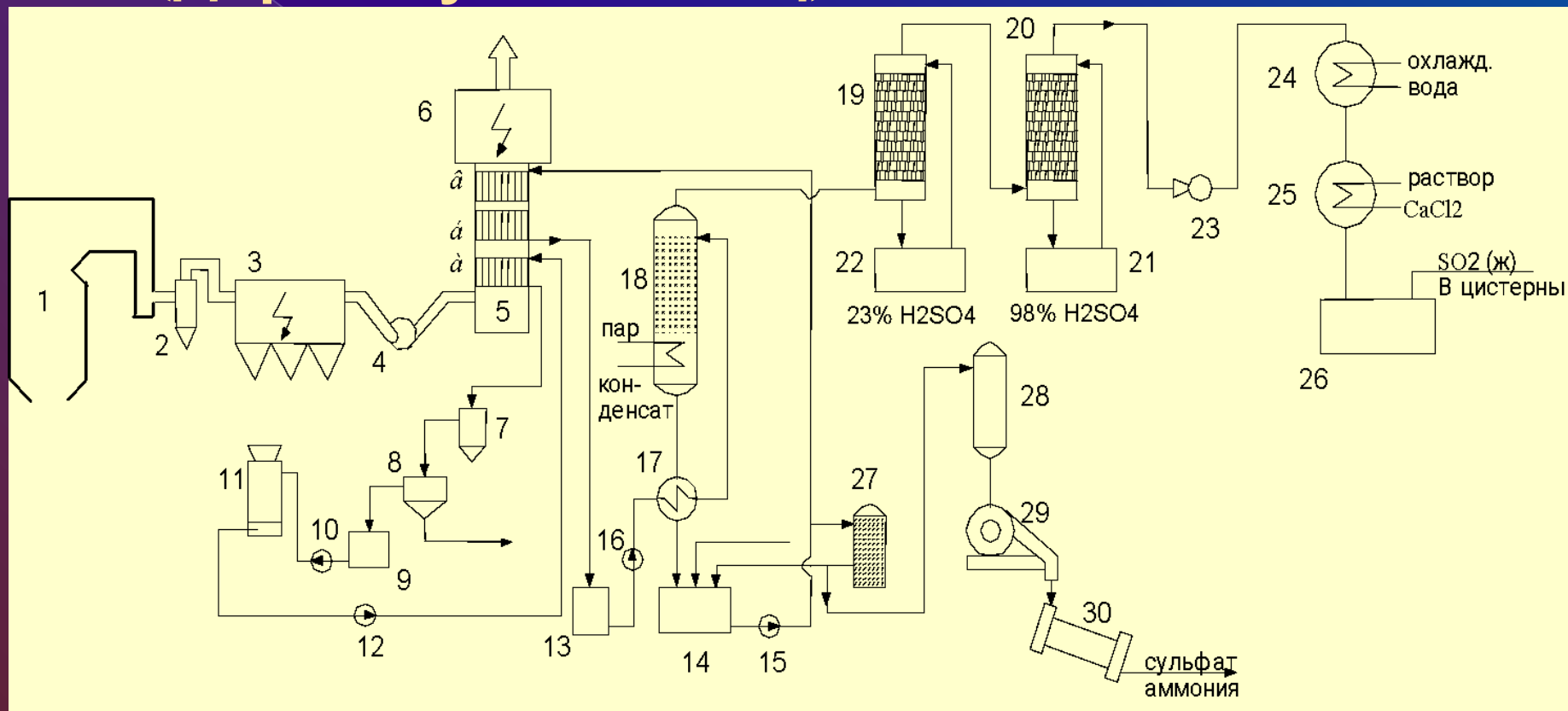


- Очищенные от  $SO_2$  дымовые газы поступают в “мокрый” электрофильтр 6, где освобождаются от тумана раствора аммонийных солей, после чего выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу. Из секции “б” абсорбера поглотительный раствор самотеком поступает в сборник 13, откуда насосом 14 через подогреватель 17 подается в десорбер 18, где при температуре  $96...97^{\circ}C$  и разрежении 210 мм рт. ст. происходит разложение раствора бисульфита аммония с выделением газообразного сернистого ангидрида по реакции:





# Схема установки очистки дымовых газов по аммиачно-циклическому методу (Дорогобужская ТЭЦ)



1 - котел; 2 - циклоны; 3 - сухой электрофильтр; 4 - дымосос; 5 - абсорбер; 6 - мокрый электрофильтр; 7 - нейтрализатор; 8 - осветлитель; 9 - бак осветленной воды; 10, 12, 15, 16 - насосы; 11 - градирня; 13 - сборник насыщенного раствора; 14 - сборник регенерированного раствора; 17 - теплообменник; 18 - десорбер; 19, 20 - сушильная башня; 21, 22 - сборник серной кислоты; 23 вакуум-насос; 24, 25 - теплообменник; 26 - танк жидкого сернистого ангидрида; 27 - фильтр; 28 - выпарной аппарат; 29 - центрифуга; 30 - сушильный барабан

- Регенерированный раствор сульфита аммония стекает через теплообменник 17 в сборник 14. Сюда же подается газообразный аммиак для поддержания поглотительной способности раствора в регламентированных пределах.
- Из сборника 14 насосом 15 регенерированный раствор подается в секцию “в” абсорбера, замыкая цикл.
- Влажный газообразный диоксид серы транспортируется вакуум-насосом 23 через сушильные башни 19 и 20, орошаемые 93 и 98%-ной серной кислотой соответственно.
- Осушенный диоксид серы поступает в отделение сжижения, где в теплообменнике 24 охлаждается оборотной водой до 35 °С и в холодильнике 25 сжижается раствором хлористого кальция  $\text{CaCl}_2$  при отрицательных температурах.
- Сжиженный диоксид серы стекает в танк-хранилище 26, откуда отгружается в ж/д цистерны потребителю.

- ⦿ В процессе абсорбции диоксида серы за счет содержащегося в дымовых газах триоксида серы и кислорода в промывочном растворе образуется сульфат аммония, а также накапливается зола.
- ⦿ Поэтому часть регенерированного раствора непрерывно выводится из цикла на очистку от золы в фильтре 27. Часть фильтрата отводится для выпаривания влаги и получения кристаллического сульфата аммония в выпарном аппарате 28.
- ⦿ Кристаллы сульфата аммония в центрифуге 29 отделяются от маточного раствора, подаются в сушильный барабан 30 и затем на склад готовой продукции

# Технико-экономические характеристики ОПУ

Наименование	Величина
Проектная степень очистки от сернистого ангидрида, %	93
Сметная стоимость, млн. руб (в ценах до 1989 г.)	23,96
Выход товарной продукции, т/год	
1. жидкий сернистый ангидрид	36000
2. кристаллический сульфат аммония	28000
3. коллоидная сера	429

○ При пуско-наладочных работах установки, которые проводились в три этапа с 1988 до конца 1990 года, был выявлен ряд недостатков:

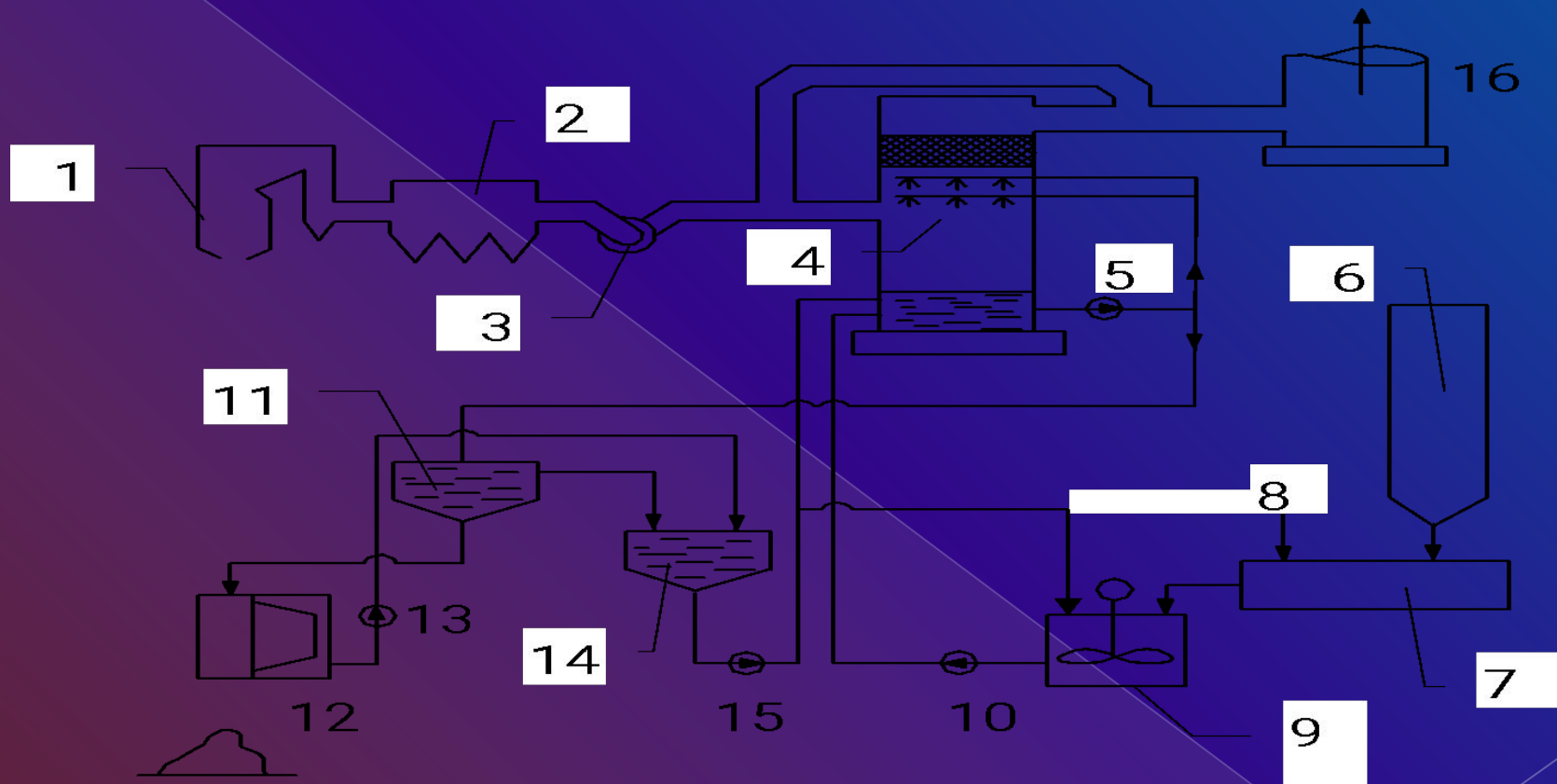
- ✓ в результате ошибки при проектировании была занижена вдвое пропускная способность газоходов;
- ✓ система пневмозолоудаления электрофильтров оказалась неработоспособной по причинам как проектного, так и эксплуатационного характера;
- ✓ проектная плотность орошения абсорбера поглотительным раствором (2 м<sup>3</sup>/ч раствора на 1 м<sup>2</sup> сечения абсорбера) оказалась недостаточной, вследствие чего около 60% уловленного в абсорбере диоксида серы выбрасывалось в атмосферу;
- ✓ др.

- ⦿ В итоге после третьего этапа испытаний удалось вывести установку на устойчивый режим работы.
- ⦿ При этом степень очистки дымовых газов от диоксида серы составила 80...93%. Однако из-за частых неполадок оборудования, низкой надежности арматуры, нарушения химзащитных покрытий, разгерметизации тракта сушки и некоторых других была остановлена и больше в работу не включалась.
- ⦿ Было принято решение о проведении дальнейших работ по освоению установки с учетом полученного опыта.

# Некоторые зарубежные методы «мокрой» сероочистки Метод «Хемико»

- ◎ Дымовые газы после котла очищаются от золы в электрофильтре и дымососом направляются в абсорбер, причем перед абсорбером дымовые газы разделяются на два потока: 80% поступает в абсорбер, а 20% по байпасу поступает в газоход после абсорбера.
- ◎ Сделано это для того, чтобы нагреть очищенные газы, так как они охлаждаются в процессе очистки до температуры точки росы.

# Схема установки известнякового метода обессеривания дымовых газов



- 1 - котел; 2 - электрофильтр; 3 - дымосос; 4 - абсорбер; 5, 10, 13, 15 - насосы; 6 - бункер извести; 7 - емкость для гашения извести; 8 - вода; 9 - емкость для известковой суспензии; 11 - сгуститель; 12 - центрифуга; 14 - отстойник; 16 - дымовая труба

- Суспензия известняка готовится в специальной емкости и оттуда подается в нижнюю часть абсорбера, откуда насосом перекачивается в 4 яруса форсунок, расположенных в верхней части абсорбера.. Проходя через орошающую жидкость, двуокись серы вступает в реакцию с известняком:



- Сульфит кальция и непрореагировавший известняк вновь подаются со дна абсорбера в форсунки, а часть этой суспензии откачивается в специальный сгуститель, из которого поступает в центрифуги. Обезвоженный сульфит кальция направляется в отвал. Такие установки работают на нескольких электростанциях США.
- По такой схеме работают установки обессеривания газов на Магнитогорском металлургическом комбинате.



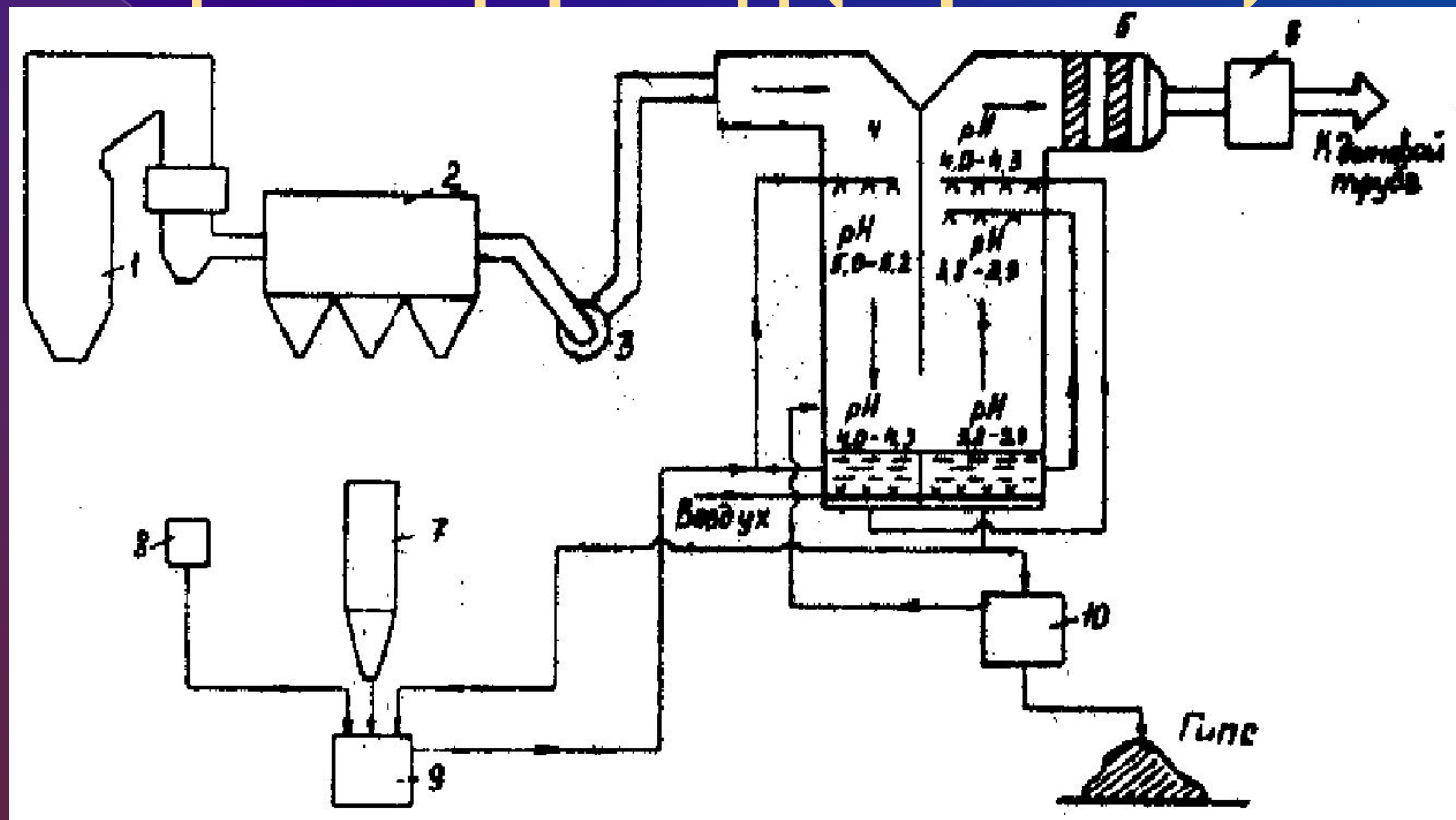
# Метод Саарберг-Хельтер-Лурги (СХЛ)

- Этот метод разработанный фирмами Саарберг-Хельтер Умвельттехник и Лурги (Германия) является типичным мокрым абсорбционным способом сероочистки второго поколения с получением в качестве конечного продукта товарного гипса.
- В качестве сорбента применяется известняк ( $\text{CaCO}_3$ ) или гидроксид кальция  $\text{Ca(OH)}_2$ .
- В основе технологии по методу СХЛ лежат следующие химические реакции:



- Процесс оксидирования и получения гипса происходит в результате реакции (4), как в движущемся потоке дымовых газов за счет наличия в них кислорода, так и в отстойниках абсорбера куда подведен сжатый воздух. При этом имеет место также и побочные процессы (реакция 5, 6), в результате которых также получается двухводный гипс.
- Отличительная особенность процесса очистки по методу СХЛ заключается в том, что в нем применяется прозрачный щелочной раствор промывочной жидкости, обладающей буферными свойствами.
- Существующие мокрые системы очистки, использующие известь или известняки, вследствие их плохой растворимости в воде работают на водной суспензии сорбента с определенной долей твердой фазы, что всегда связано с опасностью появления отложений, забивания трубок или сопел.
- В способе СХЛ добавка в суспензию сорбента -карбонной (муравьиной) кислот приводит к образованию хорошо растворимого в воде формиата кальция. В свою очередь это способствует повышению концентрации в промывочном растворе ионов кальция, необходимых для связывания  $SO_2$ .

# Схема очистки дымовых газов на ТЭЦ Лихтерфельд (Германия)



- 1 - котел; 2 - электрофильтр; 3 - дымосос; 4 - абсорбер; 5 - каплеуловитель; 6 - подогреватель дымовых газов; 7 - бункер известняка; 8 - емкость с карбоновой кислотой; 9 - емкость приготовления свежего промывочного раствора; 10 - узел обезвоживания гипса

- Второй особенностью процесса СХЛ является использование в схеме двухступенчатого абсорбера. В первой ступени промывочный раствор подается по ходу дымовых газов (прямоток), а во второй - навстречу потоку (противоток).
- Дымовые газы после котла очищаются в электрофильтре и дымососом подаются в абсорбер.
- Пройдя две ступени очистки от  $SO_2$ , дымовые газы освобождаются от капельной влаги в специальных каплеуловителях, проходят газовый подогреватель и через трубу выбрасываются в атмосферу.
- В другом варианте дымовые газы после очистки вбрасываются в атмосферу без дополнительного подогрева через специальную градирню.

- Свежий промывочный раствор готовится в специальной смесительной емкости.
- В нее из бункера дозируются сорбент (известняк или известь) и карбоновая (муравьиная) кислота.
- Сюда же добавляется промывочная жидкость из отстойника второй ступени абсорбера. Из смесительной емкости свежеприготовленная промывочная жидкость подается в оросительную систему первой ступени абсорбера.
- На оросительную систему второй ступени абсорбера промывочная жидкость поступает из отстойника первой ступени (верхние сопла) и второй ступени (нижние сопла).
- Непрерывная циркуляция промывочного раствора в обеих ступенях абсорбера осуществляется специальными насосами. Часть промывочного раствора с гипсовой суспензией отбирается из отстойника второй ступени и направляется в узел фильтрации, где происходит отделение кристаллов гипса от промывочной влаги с помощью центрифуги или другим способом.
- Оттуда двухводный гипс поступает на промежуточный склад, а фильтрат возвращается в абсорбер.

- ⊙ По мнению специалистов фирмы предложенный метод сероочистки вследствие специфических особенностей технологии имеет определенные преимущества по сравнению с методами других фирм.
- ⊙ В основном это связано с использованием в процессе карбоновой (муравьиной) кислоты и сводится к следующему:
  - ✓ использование в качестве промывочной жидкости прозрачного раствора вследствие перевода суспензии известняка (извести) в легкорастворимый формиат кальция;
  - ✓ повышение активности промывочного раствора из-за увеличения концентрации ионов кальция в растворе;
  - ✓ придание раствору буферных свойств, что, при обеспечении высокой стабильности значения pH, облегчает и упрощает процесс регулирования, позволяет надежно организовать процесс промывки в диапазоне значений  $\text{pH} = 5,5 \dots 3,5$ .

- ⊙ По данным фирмы для установок СХЛ характерен пониженный удельный расход циркулирующего в абсорбере промывочного раствора, что несколько снижает эксплуатационные расходы.
- ⊙ Расход промывочного раствора составляет около 1 литра на 1 м<sup>3</sup> очищаемого газа. На аналогичных установках фирмы Бишофф, работающих по мокрому известняковому методу, этот показатель доходит до 10...11 л/м<sup>3</sup>.
- ⊙ Эффективность очистки для установок СХЛ колеблется в диапазоне 80...95%. Общая стоимость сероочистной установки по методу СХЛ для электростанции мощностью 500 МВт (США) при содержании серы в угле до 3,5% и степени обессеривания 90% составляет около 40 млн. \$ или 80 \$ на 1 кВт установленной мощности (по цене 1979 г). Годовые эксплуатационные затраты составляют в среднем 0,4...0,5 цента на 1 кВт·ч.

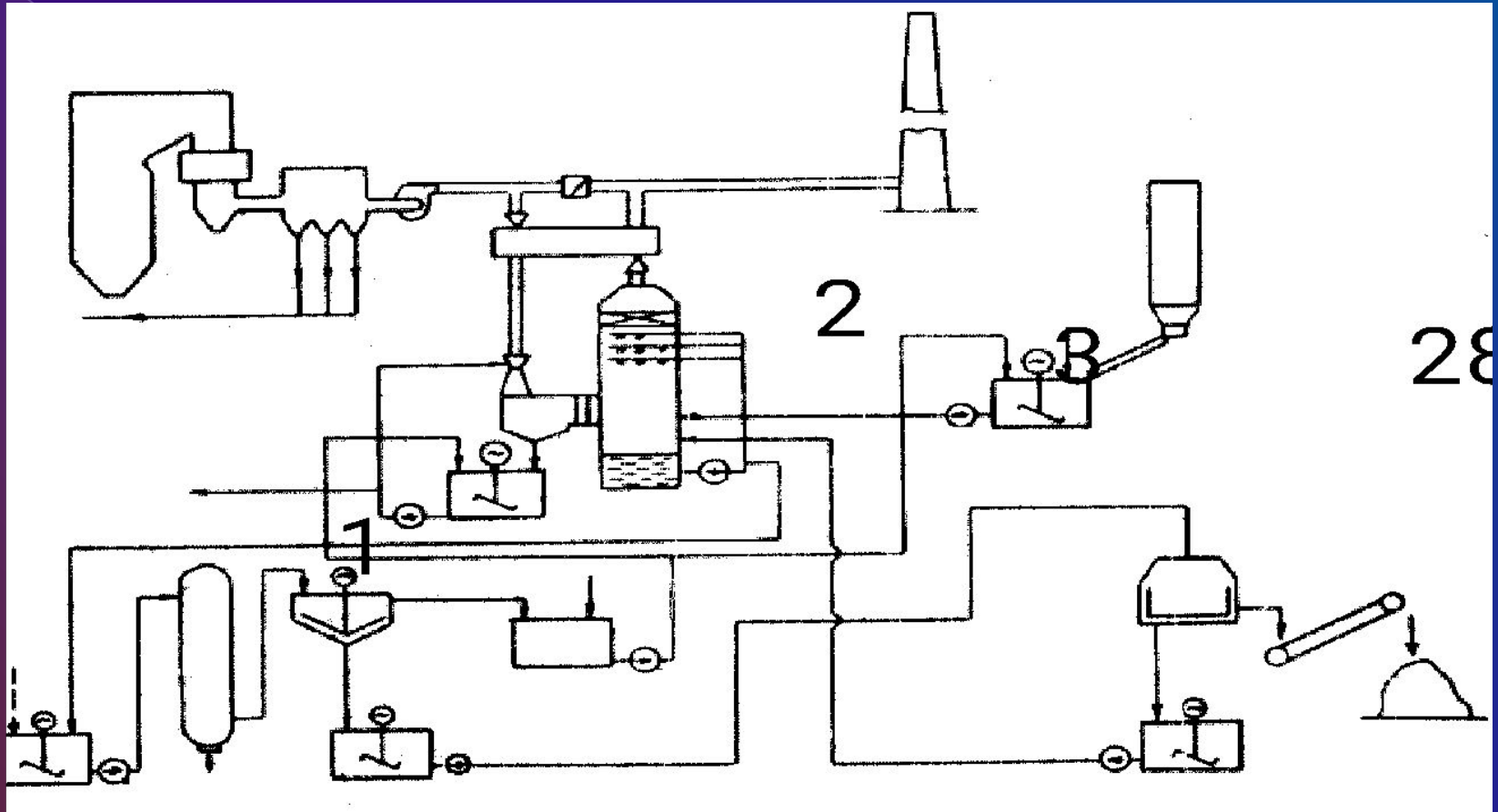
# Метод -Хитачи

- Японской фирмой "Хитачи" разработано несколько совершенных систем очистки дымовых газов, нашедших применение как в самой Японии, так и за ее пределами.
- Установки эти хорошо зарекомендовали себя в эксплуатации с точки зрения эффективности очистки и надежности.
- Дымовые газы после котла очищаются в электрофильтре 2 и при температуре 125...130 °С насосом 3 подаются в теплообменник 4, где они, отдав часть тепла очищенному газу, охлаждаются до 90...95 °С, после чего поступают в предвключенный скруббер с трубой Вентури 5. Здесь дымовые газы охлаждаются до температуры насыщения и дополнительно очищаются от частиц золы и недожога.



- Кроме того, в скруббере адсорбируется некоторое количество окислов серы ( $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ ), а также других вредных примесей, мешающих процессу сероочистки ( $\text{HCl}$  и  $\text{HF}$ ).
- Вода для орошения скруббера поступает из его рециркуляционного бака 6 с помощью специального насоса 7. На выходе из скруббера установлен каплеуловитель.
- Уловленные капли жидкости с частицами золы, механического недожога и других примесей собираются в нижней части скруббера, откуда сливаются в рециркуляционный бак.
- Часть золы пульпы отбирается после насоса 7 и направляется на обработку или в отвал. Далее дымовые газы поступают в абсорбер 8.

# Схема сероочистной установки, работающей по мокрому известняковому методу (фирмы Хитачи)



28

- 1 - котел; 2 - электрофильтр; 3 - дымосос; 4 - регенеративный газовый подогреватель; 5 - предвключенный скруббер; 6 - циркуляционная емкость скруббера; 7, 10, 12, 16, 20, 22, 25 - насосы; 8 - абсорбер; 9 - дымовая труба; 11 - окислительная емкость; 13 - окислительная башня; 14 - сгуститель; 15 - емкость сгустителя; 17 - центрифуги; 18 - конвейер; 19 - емкость центрифуг; 21 - емкость осветленной воды; 23 - емкость известняка; 24 - емкость для приготовления суспензии; 26 - переключающий шибер

- ◎ Промывочная жидкость - суспензия известняка подается в верхнюю часть абсорбера, где системой сопл она равномерно распределяется по сечению абсорбера. Дымовые газы, двигающиеся в абсорбере снизу-вверх, контактируют с распыленной суспензией известняка, в результате чего сернистый ангидрид реагирует с известняком с образованием сульфита кальция:
  - ◎  $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .
  - ◎ Кроме того, в абсорбере за счет наличия в дымовых газах кислорода образуется также незначительное количество сульфата кальция:
    - ◎  $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .
  - ◎ Очищенные от  $\text{SO}_2$  дымовые газы при температуре 50...55 °С проходят каплеуловитель, где они освобождаются от капельной влаги, подогреваются до 95...105 °С в теплообменнике 4 и выбрасываются через дымовую трубу 9 в атмосферу.

- Прошедшая абсорбер суспензия известняка вместе с продуктами реакции собирается в нижней части абсорбера в циркуляционной емкости. Отсюда насосом 10 снова подается на 4 яруса распыливающих сопел, расположенных вверху. Таким образом обеспечивается непрерывная циркуляция промывочного раствора.
- Часть пульпы после насоса 10 отбирается и подается в систему получения гипса. Сначала в окислительную емкость 11, куда добавляется также некоторое количество серной кислоты для окисления остатков карбоната кальция, а также для обеспечения необходимого значения pH. Затем насосом 12 в окислительную башню 13, в нижнюю часть которой подается сжатый воздух. В башне происходит окончательное окисление кислородом воздуха сульфита кальция в сульфат:
- $$\text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 3/2 \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

- Из окислительной башни пульпа поступает в сгуститель 14, из нижней части которого концентрированная масса сульфата кальция направляется сначала в бак 15, оттуда - на центрифуги 17.
- Осветленная вода отводится в бак 21, из него в бак 6, или направляется в систему подготовки известняковой суспензии.
- В центрифугах гипс отделяется от воды, остаточное содержание которой не превышает 10%, затем конвейером 18 направляется на склад. Отделенная в центрифугах вода, имеющая рН=4, поступает в продувочную емкость 19 и оттуда - в нижнюю часть абсорбера.
- Система подготовки суспензии известняка включает в себя бункер известняка 23 с измельчителем и бак 24 для приготовления промывочного раствора. В бак 24 подводится как свежая вода, так и вода из системы получения гипса с рН=4.
- Продувка системы (сточные воды) осуществляется из линии после насоса рециркуляции.

- ⦿ Все емкости, в которых могут оказаться взвешенные вещества, снабжены перемешивающими устройствами для предотвращения образования отложений.
- ⦿ Для предотвращения образования твердых трудноудаляемых отложений на стенках абсорбера часть мелких кристаллов гипса после центрифуги вместе с отделенной водой и непрореагировавшим известняком снова возвращаются в цикл и подается в нижнюю часть абсорбера.
- ⦿ Эти мелкие частицы гипса, являясь центрами кристаллизации, уменьшают степень перенасыщенности промывочного раствора.
- ⦿ Кроме того, внутренняя поверхность абсорбера постоянно орошается водой для смыва рыхлых отложений.

- Полученный на установке гипс (95%  $\text{CaSO}_4$ , 5% других примесей) идет для производства различных строительных материалов, поскольку в Японии мало его природных месторождений. Однако не исключена возможность затоваривания рынка этим материалом. (Электростанция мощностью 750 МВт, работающая на каменном угле с содержанием серы 1,3%, при снижении выбросов  $\text{SO}_2$  до 400 мг/м<sup>3</sup> требует 9 т/ч известняка. В качестве конечного продукта производятся 15,2 т/ч гипса.
- При 5000 ч работы образуется более 75000 т гипса в год). Эффективность очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  составляет 90...95%.
- Установка полностью автоматизирована.
- Управление двумя сероочистными установками осуществляется со специального щита управления, дежурный персонал - 2 оператора.
- На щите управления постоянно регистрируется содержание сернистого ангидрида на входе в установку и выходе из нее, аэродинамическое сопротивление отдельных элементов установки, температура газового потока, работа насосов и другие параметры.

### Некоторые технические данные установки, действующей на одной из ТЭС Японии («Сендай»):

Расход дымовых газов через установку	$0,675 \cdot 10^6 \text{ м}^3/\text{ч}$
Высота абсорбера	31 м
Внутренний диаметр абсорбера	10,9 м
Температура дымовых газов перед установкой	125 °С
Температура дымовых газов после установки	55 °С
Температура подогретых газов	104 °С
Аэродинамическое сопротивление предвключенного скруббера	50...60 мм H <sub>2</sub> O
Аэродинамическое сопротивление абсорбера	180 мм H <sub>2</sub> O
Начальная концентрация SO <sub>2</sub>	205...210 ppM
Конечная концентрация SO <sub>2</sub>	36...37 ppM
Эффективность очистки дымовых газов от SO <sub>2</sub>	85%
Влажность гипса	5,2%
Чистота гипса	99%
Чистота известняка(CaCO <sub>3</sub> )	80...85%



- Фирмой поставляется оборудование для мокрых известняковых установок на электростанции, сжигающие уголь, жидкое топливо и их смесь. Максимальное содержание серы в топливе для которого фирма рекомендует процесс  $S^P=3\%$ .
- При этом может быть достигнута эффективность очистки газов от  $SO_2$  - 90...96%.
- Полная стоимость установки составляет примерно 15% от стоимости энергоблока, оборудованного сероочистной установкой. Эксплуатационные расходы электроэнергии достигают 2% от электрической мощности энергоблока. Потеря эксплуатационных затрат компенсируется за счет продажи гипса.
- Первая сероулавливающая установка фирмы такого типа была введена в 1974 г. Накопленный за это время опыт эксплуатации позволяет постоянно совершенствовать конструкцию этих установок.

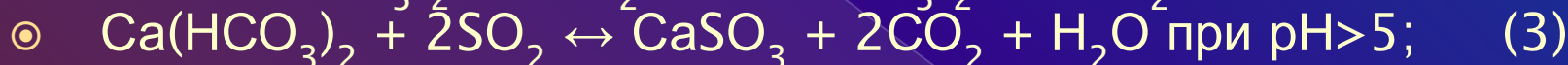
# Метод фирмы Бишофф

- Фирма Бишофф одна из самых старых фирм Германии, занимающихся вопросами охраны окружающей среды. Фирмой созданы установки сероулавливания в различных вариантах для энергетических установок общей электрической мощностью более 23 000 МВт. Уже созданы установки обеспечивающие степень очистки от сернистого ангидрида до 98% и расходом газов в одном аппарате до  $3 \cdot 10^6$  м<sup>3</sup>/ч.
- Во всех вариантах сероочистные установки состоят из следующих основных узлов:
  - узел разгрузки измельченного до необходимой величины сорбента в специальные силоса;
  - абсорбер, оборудованный насосами рециркуляции, оросительной системой, сборной емкостью для окисления продуктов сероочистки в гипс, брызгоуловителями;
  - подогрева очищенных газов;
  - обезвоживания гипса;
  - приготовление гипса, включая его складирование и при необходимости обработку (подсушка, обжиг и т.д.);
  - очистки сточных вод.

## Сероочистные установки более позднего выпуска

- Сероочистные установки более позднего выпуска комплектуются дополнительными дымососами для компенсации аэродинамического сопротивления сероочистой установки.
- С целью повышения надежности и компактности фирмой разработан и организован выпуск в кооперации с другими фирмами осевых дымососов, предназначенных для вертикальной установки между абсорбером и газовым подогревателем.
- Уже выпускаются агрегаты с производительностью, позволяющей отказаться от установки обычного дымососа за котлом.

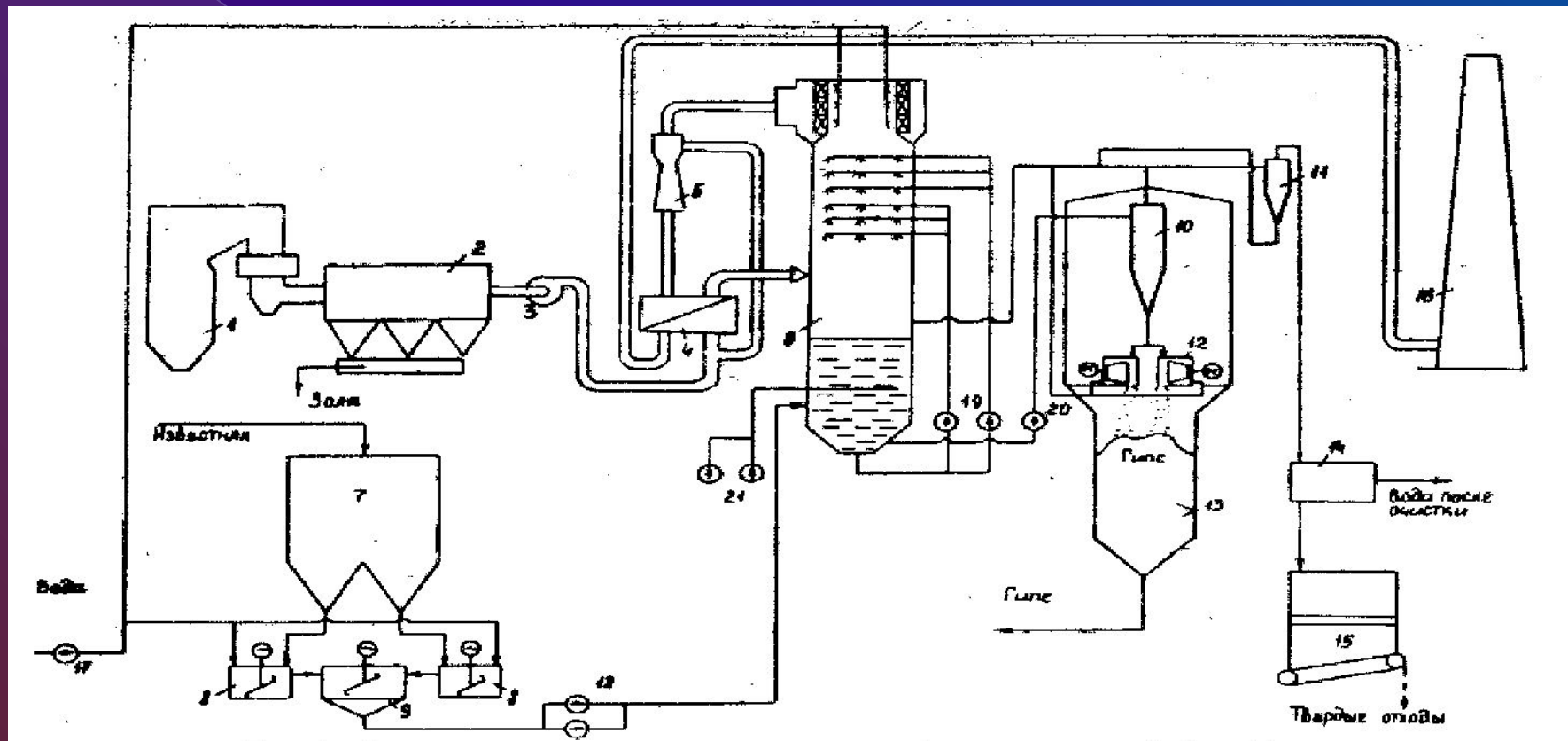
- ⊙ Принципиальная технологическая схема одного из вариантов установок созданных фирмой, показана на рис.6. Дымовые газы после котла 1 при температуре около 130 °С очищаются от золы в электрофилтре 2, проходят регенеративный газовый подогреватель 4, после чего поступают в абсорбер 6, орошаемый известняковой суспензией.
- ⊙ Движение дымовых газов и промывочной жидкости противоточное.
- ⊙ В абсорбере происходит связывание сернистого ангидрида известняком по реакциям:



- ⊙ Суммирующая реакция:



# Схема очистки дымовых газов, разработанная фирмой Бишофф



- 1 - котел с РВП; 2 - электрофильтр; 3 - дымосос; 4 - газовый регенеративный подогреватель; 5 - смеситель; 6 - абсорбер; 7 - бункер известняка; 8 - емкость для приготовления суспензии; 9 - емкость для готовой суспензии; 10 - гидроциклон 1-ой ступени; 11 - гидроциклон 2-ой ступени; 12 - центрифуги; 13 - бункер гипса; 14 - узел очистки сточных вод установки; 15 - камерный фильтр; 16 - дымовая труба; 17-20 - насосы; 21 - компрессорная установка

- ⦿ Для максимального использования известняка организовано циркуляционное орошение абсорбера с помощью насосов 19 и 20. Удельные расходы суспензии составляют 10...12 л на 1 м<sup>3</sup> дымовых газов.
- ⦿ Степень очистки от SO<sub>2</sub> - 80...95%.
- ⦿ В абсорбере в процессе очистки дымовые газы охлаждаются до 45 °С.
- ⦿ Очищенные дымовые газы проходят две ступени очистки от капельной влаги, смешиваются с небольшим количеством неочищенного газа для их подогрева примерно до 53 °С и выпаривания оставшихся капель жидкости, подогреваются в газовом регенеративном подогревателе до 100 °С и выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу.

- Узел приготовления известняковой суспензии состоит из бункера известняка, емкостей для приготовления и хранения готовой известняковой суспензии и насосов подачи суспензии в абсорбер.
- Прошедшая абсорбер суспензия вместе с продуктами реакции попадает в сборную емкость абсорбера, в которую через специальную распыливающую вставку подводится реагент и сжатый воздух для окисления сульфита кальция в нейтральный сульфат-гипс.
- Из сборной емкости часть прореагировавшей суспензии-пульпы отбирается и насосом подается в две ступени гидроциклонов, в которых крупные кристаллы гипса отделяются и поступают на дальнейшую обработку.
- Мелкие кристаллы гипса вместе с непрореагировавшим известняком возвращаются в абсорбер.
- Крупные фракции гипса поступают на центрифуги, где обезвоживаются до остаточного содержания влаги не более 10%, собираются в бункер хранения гипса и отправляются на дальнейшую переработку или непосредственно потребителю.

- Поскольку продукты сгорания каменных углей содержат некоторое количество хлоридов и тяжелых металлов, часть воды (после гидроциклонов II ступени) выводится из цикла и поступает в узел очистки сточных вод, расположенный в отдельном здании. Здесь сточные воды нейтрализуются, обрабатываются хлорным железом и флокулянтom для перевода растворимых вредных примесей в шлам. После этого шлам проходит камерный фильтропресс и в твердом виде удаляется. Очищенные воды направляются в природные водоемы или возвращаются в цикл.
- Для установки характерно совмещение всех основных процессов абсорбции  $SO_2$ , включая доокисление сульфита кальция в сульфат.
- Этот принцип совмещения в одном аппарате большой высоты всего комплекса технологических процессов, которого сейчас придерживаются наиболее передовые фирмы, позволяет сократить размеры площадей, требуемых под сероочистные установки.



# Компоновка узла

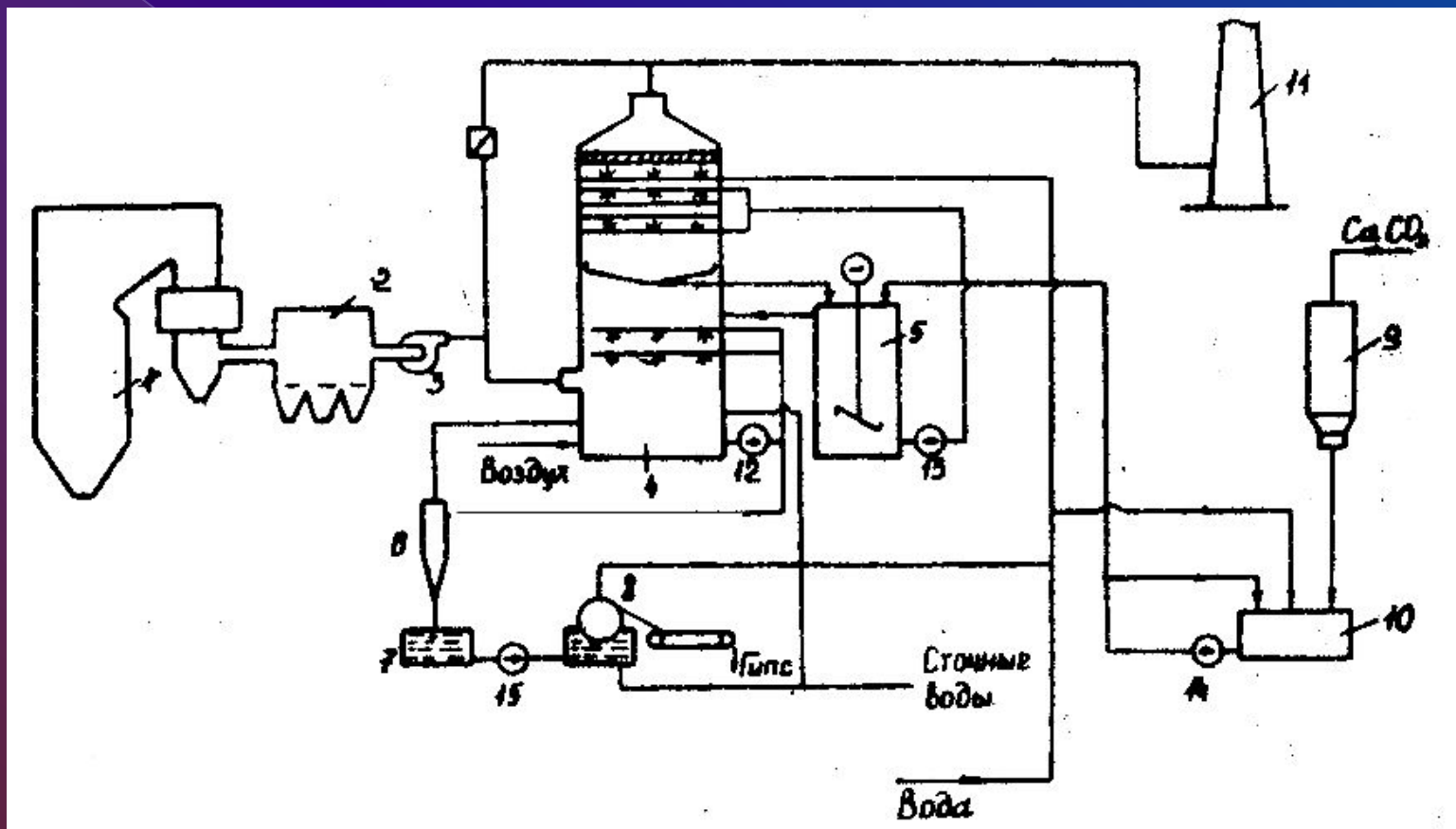
- Для экономии площади компоновка узла приготовления гипса выполнена в виде единой конструкции с расположением гидроциклонов I ступени и центрифуг над бункером гипса.
- Полная автоматизация установки позволяет стабилизировать значение pH в диапазоне 4,5...5,5 и таким образом исключить образование в абсорбере сульфитных или гипсовых отложений и обеспечить высокие товарные свойства гипса.
- Высота абсорбера зависит от производительности установки по газу. Например, при производительности около 200 м<sup>3</sup>/ч высота примерно 30 м, при 1500 м<sup>3</sup>/ч, высота абсорбера 60 м.

# Метод Кнауфф-Ресерч-Кортель

- ◎ Принципиальная технологическая схема мокрой известняковой сероочистной установки, предлагаемая фирмой в части подготовки абсорбента, получения и обработки конечного продукта не отличается от описанных ранее.
- ◎ Особенностью метода является применение абсорбента с двумя циклами орошения. Конструктивно это выполнено путем установки внутри абсорбера специальной разделительной воронки, делящей его на две ступени.

- Дымовые газы после котла и электрофилтра подаются в нижнюю часть абсорбера и, поднимаясь вверх, последовательно проходят обе абсорбционные ступени, каплеуловитель, газовый подогреватель и через дымовую выбрасываются в атмосферу.
- Суспензия известняка, приготовленная в специальной емкости, насосом 14 подается в емкость 5, откуда насосом 13 на распылительные сопла верхней ступени абсорбции.
- Промывочная жидкость после верхней ступени собирается на разделительной воронке и отводится из нее в емкость 5.
- Циркуляция промывочной жидкости в нижнем цикле абсорбции осуществляется насосом 12.
- Подпитка нижней ступени осуществляется из емкости 5.

# Схема известняковой сероочистной установки по методу Кнауфф-Ресерч-Кортелль



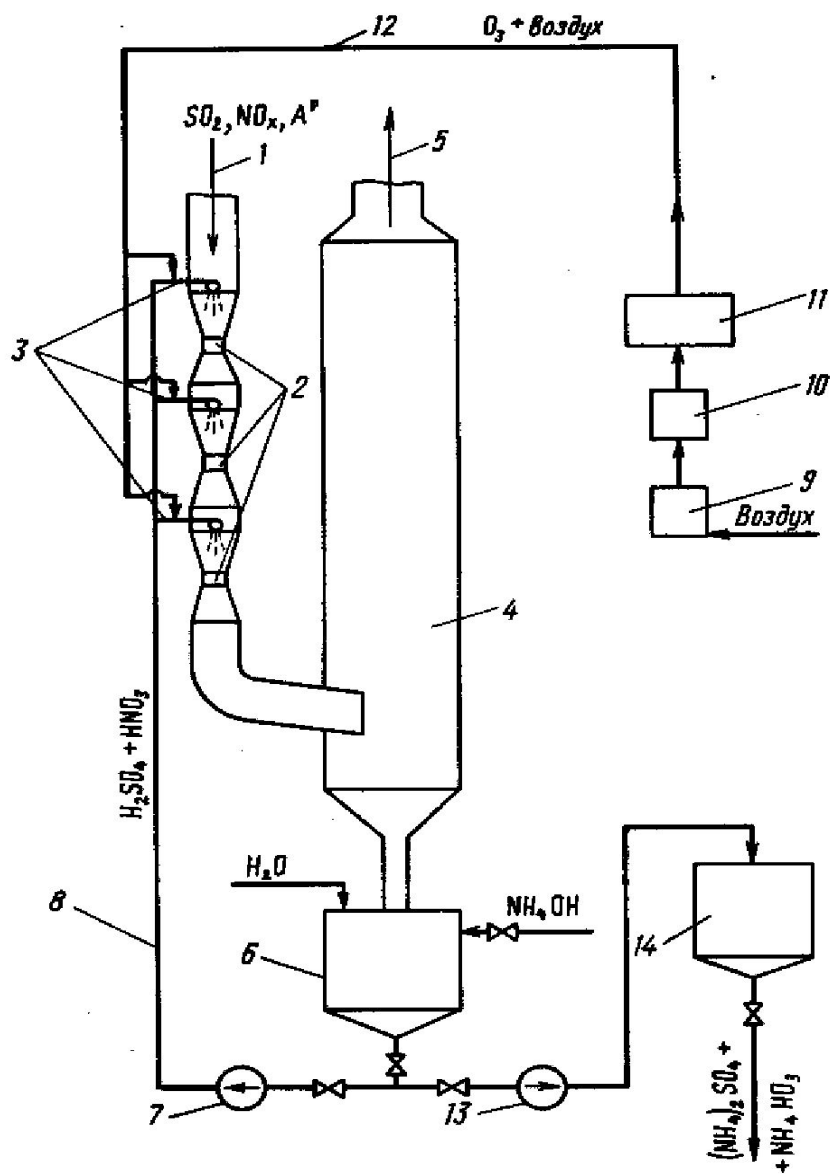
- 1 - котел; 2 - электрофильтр; 3 - дымосос; 4 - абсорбер; 5 - промежуточная емкость; 6 - гидроциклон; 7 - емкость для гипса; 8 - барабанный фильтр; 9 - бункер известняка; 10 - емкость для приготовления суспензии; 11 - труба; 12, 13, 14, 15 - насосы

- В отстойник абсорбера подается сжатый воздух для окисления образующегося сульфита кальция в сульфат (гипс).
- В верхней ступени абсорбера процесс связывания  $SO_2$  проходит при некотором избытке известняка по отношению к уже частично очищенным от  $SO_2$  газам. Реакция проходит при  $pH=6,0...7,0$  по уравнению:
- $2CaCO_3 + SO_2 + 0,5H_2O \rightarrow (CaCO_3/CaSO_3) \cdot 0,5H_2O + CO_2$
- В нижней ступени абсорбера, в которой процесс проходит при недостатке известняка по отношению к сравнительно богатым  $SO_2$  дымовым газам, связывание  $SO_2$  происходит при  $pH=4,0...5,0$  по уравнению:
- $2 SO_2 + (CaCO_3/CaSO_3) \cdot 0,5H_2O + O_2 + 7/2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + SO_2$
- В целом процесс проходит при почти стехиометрическом обороте известняка и характеризуется высокой степенью использования абсорбента.

# Озонный метод

- Дымовые газы после очистки от золы подаются в абсорбционный аппарат, где вступают в контакт с жидкостью, насыщенной озоном. Содержащиеся в дымовых газах низшие окислы серы ( $\text{SO}_2$ ) и азота ( $\text{NO}_x$ ) окисляются до высших ( $\text{SO}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), растворяются в воде и образуют смесь слабоконцентрированных серной и азотной кислот. Очищенные газы освобождаются от влаги в каплеуловителе и выбрасываются в дымовую трубу.

# Принципиальная схема опытно-промышленной установки (ОПУ) для очистки дымовых газов озонным методом



- 1 - подача дымовых газов;
- 2 - трехступенчатый коагулятор Вентури;
- 3 - форсунки;
- 4 - каплеуловитель;
- 5 - отвод очищенных дымовых газов;
- 6 - циркуляционная емкость;
- 7 - насос;
- 8 - подача поглотительного раствора;
- 9 - узел очистки воздуха;
- 10 - узел осушки воздуха;
- 11 - озонатор;
- 12 - подача озона;
- 13 - насос;
- 14 - бак готовой продукции

- ⦿ Дымовые газы от энергоблока мощностью 200 МВт, сжигающего донецкие угли, пройдя очистку от золы в мокром золоуловителе с эффективностью 94...96 %, по газоходу направляются на ОПУ.
- ⦿ В качестве абсорбционного устройства использован аппарат, состоящий из трехступенчатого коагулятора Вентури и каплеуловителя.
- ⦿ Газы поступают в коагулятор, куда одновременно через двухканальные эжекционные форсунки подаются орошающая жидкость и озон.
- ⦿ В каплеуловителе происходит разделение двухфазного потока: очищенные дымовые газы направляются в дымовую трубу, а орошающая жидкость - в циркуляционную емкость.
- ⦿ Затем раствор циркуляционными насосами вновь подается на орошение газов в коагулятор Вентури.



- В результате окисления озоном низшие оксиды азота  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  переходят в высшие, главным образом в  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Одновременно окисляется и диоксид серы до  $\text{SO}_3$ .
- При контакте с водой образуется смесь азотной и серной кислот.
- Эту смесь нейтрализуют вводом аммиачной воды в циркуляционную емкость. Полученные в результате нейтрализации кислоты нитриты и сульфаты выводят из цикла для последующего использования в качестве удобрений в виде смеси из аммиачной селитры  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Одновременно эти удобрения обогащаются биогенными микроэлементами из золы (медь, марганец, бор, фосфор и др.), которые стимулируют рост растений.
- Основные недостатки озонного метода: высокая энергоемкость производства озона, достигающая 6...10% мощности энергоблока и коррозионная агрессивность смеси серной и азотной кислот.

# Технико-экономические показатели технологий сероочистки при изготовлении оборудования российскими заводами

Показатель	Способ сероочистки			
	МИС	АСТ	Е-SO <sub>x</sub>	СИТ
Содержание серы S <sup>r</sup> , %	2,0	0,5-2,0	0,5-1,0	0,3-0,8
Эффективность связывания SO <sub>2</sub> , %	95-98	86-99	50-70	30-50
Удельные капитальные затраты, долл/кВт	125-150	80-90	15-20	9-15
Стоимость удаленной тонны SO <sub>2</sub> , долл/кВт	290-320	200-215	240-350	270-330

***Анализируя различные способы сероочистки можно сделать вывод, что высокоэффективные технологии требуют больших капитальных вложений и эксплуатационных затрат, что окупается при сжигании высокосернистого топлива либо при сложной экологической ситуации региона где расположена ТЭС.***

## Определение массового выброса диоксида серы

- Количество диоксида серы  $SO_2$  и  $SO_3$
- в пересчете на  $SO_2$  (г/с), выбрасываемое в атмосферу в единицу времени, вычисляется по формуле:

$$M_{SO_2} = 20 \cdot B \cdot S' \left( 1 - \frac{\eta'_{SO_2}}{100} \right) \left( 1 - \frac{\eta''_{SO_2}}{100} \right) \left( 1 - \frac{\eta_{\text{с}}}{100} \frac{\tau_{\text{с}}}{\tau_{\text{к}}} \right)$$

- где  $\eta'_{SO_2}$  - доля  $SO_2$ , уловленная золовыми частицами в газоходе котла (см. табл);
- $\eta''_{SO_2}$  %; - доля  $SO_2$ , уловленная в золоуловителях: для сухих золоуловителей  $\eta''_{SO_2} = 0$  для мокрых при орошении нейтральной водой %, а при орошении щелочной водой (щелочность  $5 \div 10$  мг-зкв/л)  $\eta''_{SO_2} = 1,5$
- $\eta_{\text{с}}$  - эффективность работы сероулавливающей установки, %;  $\eta''_{SO_2} = 2 - 3$
- $\tau_{\text{с}}$   $\tau_{\text{к}}$  - число часов работы сероулавливающей установки и котла, соответственно, час/год.

# Величина

 $\eta'_{\text{SO}_2}$ 

Топливо	$\eta'_{\text{SO}_2}$ , %
Торф	15,0
Сланцы	5,0-8,0
Экибастузский уголь	2,0
Березовские угли: для топок с твердым шлакоудалением	50,0
для топок с жидким шлакоудалением	20,0
Канско-Ачинские угли:	20,0
для топок с твердым шлакоудалением	5,0
для топок с жидким шлакоудалением	10,0
Прочие угли	2,0
Мазут	

**СПАСИБО ЗА  
ВНИМАНИЕ!**