

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

Кафедра теоретической и
промышленной теплотехники

Лекции по курсу:
«Природоохранные технологии в промышленной
теплоэнергетике»

Разработчик: к.т.н., Разва А.С.

Томск 2010

Методы и технологии очистки дымовых газов от оксидов серы

1. Общие сведения

При сжигании серосодержащего топлива образуется два оксида серы: сернистый ангидрид (SO_2) и серный ангидрид (SO_3). Оксиды серы, а также образующиеся при соединении в атмосфере с водяным паром кислоты (H_2SO_3 и H_2SO_4) оказывают вредное воздействие на здоровье людей, являются причиной гибели хвойных лесов, плодовых деревьев, снижения урожайности сельскохозяйственных культур, закисления водоемов. Кроме того, оксиды серы являются причиной коррозии стальных конструкций и разрушения различных строительных материалов.

В атмосфере выброшенный из дымовой трубы сернистый ангидрид под действием солнечного света окисляется в серный ангидрид, а затем переходит в серную кислоту. 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 огромные расстояния (до 1000 км). В этом заключается явление дальнего и сверхдальнего переноса оксидов серы. 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 оксидов 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.

Мировой опыт показывает, что ни одна из технологий сероулавливания не может быть успешно внедрена без опытной проверки в условиях реальной ТЭС. Поэтому длительное отставание с сооружением в нашей стране опытно-промышленных сероулавливающих установок усложняет и без того тяжелое положение с сероулавливанием в энергетике.

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

м³/ч газа, на Северодонецкой ТЭЦ испытывалась установка по магнетитово-циклическому методу.

По иному обстоит дело в развитых капиталистических странах. 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 пф. на 1 кВт·ч.

В нашей стране из-за узковедомственного подхода к экономическому обоснованию затрат на сооружение электростанций, остаточному принципу выделения средств на природоохрану 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 SO₂ 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.

Общая оценка сокращения выбросов окислов серы

Сегодня существует два основных направления снижения выбросов окислов серы энергетическими установками, сжигающими серосодержащее топливо:

- предварительное (перед сжиганием) снижение серы в исходном топливе (десульфуризация топлива);
- очистка дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу от окислов серы с помощью специальных установок.

Десульфуризация является перспективным направлением снижения выбросов окислов серы от действия ТЭС, так как одновременно наиболее полно решается задача устранения отрицательных последствий, связанных с образованием и прохождением по тракту котла окислов серы, повышения экономичности сжигания. При этом не возникает вопроса об утилизации продуктов обессеривания дымовых газов. Но обессеривание жидкого и твердого топлива (в отличие от обессеривания газообразного топлива, которое достаточно просто осуществляется на месте добычи) является достаточно сложным в техническом плане процессом. Однако, опыт Японии, например, показывает, что экономиче-

ски целесообразно проводить обессеривание мазута до 0,5...1,0% вместо 2...3% исходных для городских ТЭЦ. учитывая стесненные условия, дефицит производственных площадей, этот способ для городских ТЭЦ может оказаться единственно возможным в будущем. Тем более, что в качестве дополнительного эффекта обессеренный мазут позволяет повысить на 1...2% экономичность газомазутных котлов и существенно повысить их эксплуатационную надежность.

Однако, наибольшее распространение в мире получило второе направление снижение окислов серы – очистка дымовых газов в сероулавливающих установках. В настоящее время известно более 80-и модификаций способов удаления SO_2 из дымовых газов.

Наиболее часто применяются установки сероочистки с применением дешевых природных реагентов – извести ($Ca(OH)_2$ – гидрат оксида кальция) или известняка ($CaCO_3$ – карбонат кальция) с получением в виде конечного продукта гипса или сульфатно-сульфитной смеси.

2. Классификация способов сероочистки

Все известные на сегодня способы организации технологического процесса удаления сернистого ангидрида из дымовых газов можно классифицировать следующим образом:

- 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 (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_x», «Lids», компания Бабкок-Виллкс, США [282] 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.

Вышеперечисленные способы можно разделить на мокрые и сухие в зависимости от того, в какой фазе происходит процесс связывания сернистого ангидрида.

По виду конечного продукта, получаемого в результате реакции, методы сероочистки можно классифицировать на методы с получением продукта, пригодного для дальнейшего применения (например, гипс в мокром процессе), и методы с получением продукта “на выброс” (сульфитно-сульфатная смесь при распылительной абсорбции).

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), например, процесс «Wellman-Lord», США, Япония [282]. 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 легкорастворимые соли не подлежат хранению и дальнейшему использованию;

- 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, 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 $(NH_4)_2SO_3$). В результате процесса получается серная кислота и сера.

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.

К сухим способам очистки можно отнести:

- 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.;
- хемосорбция SO_2 с применением окиси меди (метод «УОП-Шель»);
- каталитическое окисление SO_2 в SO_3 , с получением в результате процесса серной кислоты, процесс «WSA», разработанный фирмой «Haldor Topse» Дания [282];
- адсорбция SO_2 с применением активированного угля или кокса, с получением конечного продукта разбавленной серной кислоты или гипса;
- 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.

3. Мокрые способы очистки

Мокрые абсорбционные способы очистки дымовых газов от сернистого ангидрида, использующие в качестве сорбента недорогой и недефицитный ма-

териал (известь, известняк) получили наибольшее распространение в мире, несмотря на опасность образования в аппаратах трудноудаляемых отложений. Из всего количества действующих на сегодня в мире сероулавливающих установок около 90% составляют установки, использующие этот метод. Освоение данного метода сероочистки в США, Японии, Германии ведется еще с начала 1970-х годов и благодаря накопленному большому опыту эксплуатации он непрерывно совершенствуется. (Достаточно сказать, что к 1980...1983 гг. Около 90% всех сероулавливающих установок работали по мокрому способу [114])

В основе метода мокрой абсорбционной очистки дымовых газов лежит нейтрализация сернистой кислоты, получающейся в результате растворения диоксида серы, содержащегося в дымовых газах, гидратом окиси $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известью) или карбонатом кальция CaCO_3 (известняком). Известь более дорогой и дефицитный материал. Однако применение извести в качестве сорбента позволяет почти в 2 раза сократить расход реагента, снизить расход электроэнергии на приготовление суспензии и орошение абсорбера. Поэтому в ряде случаев применение может быть оправдано, несмотря на то, что по сравнению с известняком ее стоимость может быть в 2...2,5 раза выше. 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.

Промышленные установки сероочистки первого поколения, работающие по мокрому известняковому принципу, появились в начале 70-х годов в США и в Японии и не получили широкого распространения, так как в них происходило зарастание абсорбента трудноудаляемыми отложениями, а в качестве конечного продукта получались смесь золы, сульфита кальция и непрореагировавшего известняка, которая после обезвоживания должна направляться в специальные хранилища.

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 ана-

логичные установки мощностью более 200 МВт в Германии и Японии обслуживает 1...2 чел в смену. Кроме того зарубежные установки намного компактнее.

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.

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

Технологический процесс удаления SO_2 основан на методе абсорбции диоксида серы путем промывки газов суспензией известняка [115]. Установка сероочистки состоит из следующих основных узлов: отделения приготовления известняковой суспензии, отделения абсорбции, отделения приготовления гипса. Принципиальная схема показана на рис.1.

В отделении приготовления известняковой суспензии установлены: аппарат приготовления крепкого раствора известнякового молока, сборник известнякового раствора и мельница мокрого помола.

В отделении абсорбции смонтированы, рис.1: 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 150000 м³/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 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

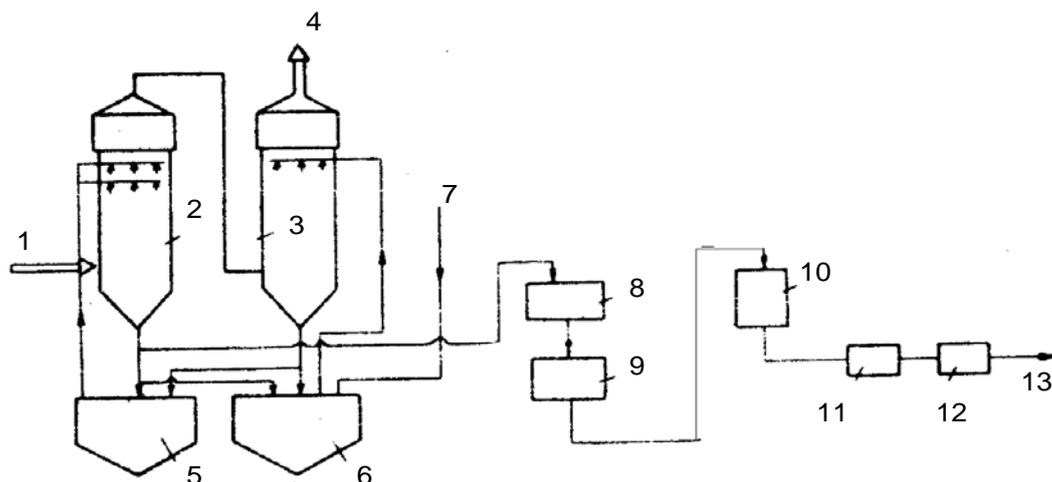
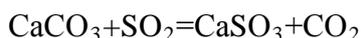


Рис.1. схема опытно-экспериментальной установки Губкинской ТЭЦ

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



и 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



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 ± 5 °С происходит перекристаллизация двухводного гипса в полуводный гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). Далее гипс проходит отжим на ленточном вакуумфильтре, 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 ратсво-ра);
- 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.

3.2. Опытная промышленная установка по аммиачно-циклическому методу (Дорогобужская ТЭЦ)

В основу ОПУ Дорогобужской ТЭЦ положен аммиачно-циклический способ очистки дымовых газов от диоксида серы [116].

Установка выполнена в виде двух параллельных блоков (ниток), рассчитанных на очистку 100000 м³/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 SO₂ 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 и аммиачное хозяйство.

Принципиальная схема установки (проектная) показана на рис.2.

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 SO₂, и промывочного раствора, насыщенного аммиаком по реакциям:



Очищенные от SO₂ 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 °С и разрежении 210 мм рт. ст. происходит разложение раствора бисульфита аммония с выделением газообразного сернистого ангидрида по реакции:



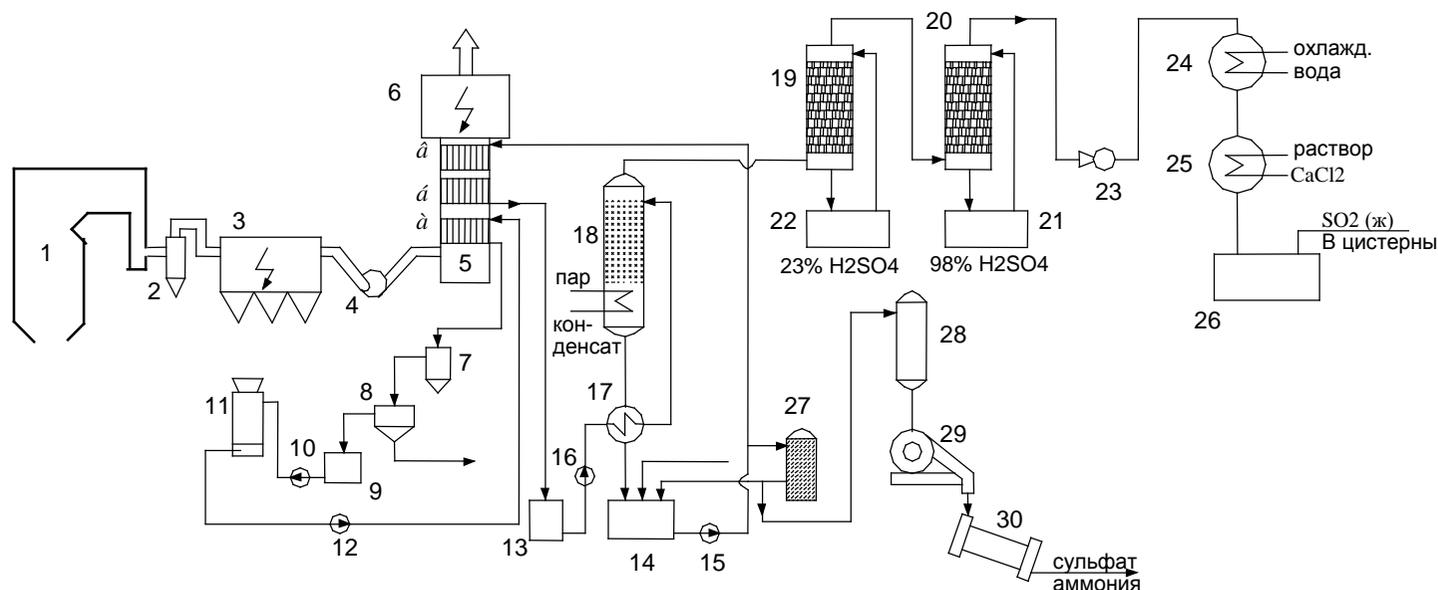


Рис.2. Схема установки очистки дымовых газов по аммиачно-циклическому методу (Дорогобужская ТЭЦ)

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 "8" 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 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.

Некоторые технико-экономические характеристики установки предложены в табл. 1.

Технико-экономические характеристики ОПУ

Таблица 1

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	
• жидкий сернистый ангидрид	36000
• кристаллический сульфат аммония	28000
• 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 газопроводов;
- система пневмозолоудаления электрофильтров оказалась неработоспособной по причинам как проектного, так и эксплуатационного характера;
- проектная плотность орошения абсорбера поглотительным раствором (2 м³/ч раствора на 1 м² 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.

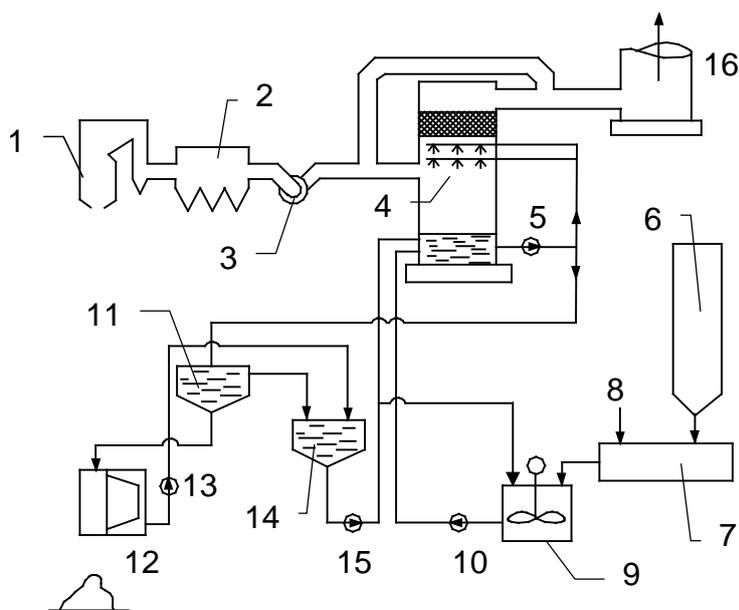
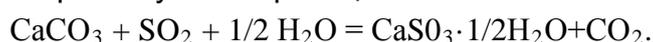


Рис.3. Схема установки известнякового метода обессеривания дымовых газов:

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

ратуры точки росы.

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.

3.3.2 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 (CaCO_3) или гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

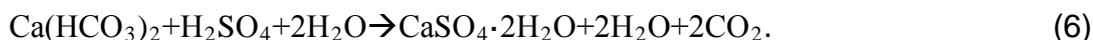
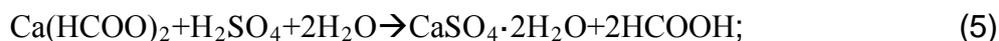
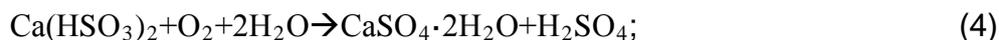
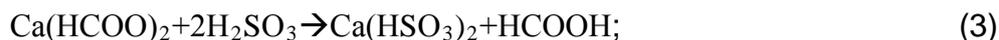
В основе технологии ошметки по методу СХЛ лежат следующие химические реакции:



3.3. Некоторые зарубежные методы «мокрой» сероочистки

3.3.1. Метод «Хемико»

На рис.3 показана принципиальная схема одной из установок мокрого известнякового метода обессеривания дымовых газов с конечным продуктом - «на выброс». 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 газопровод после абсорбера. Сделано это для того, чтобы нагреть очищенные газы, так как они охлаждаются в процессе очистки до температуры точки росы.



Процесс окислирования 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 - карбоновой (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 .

Другой 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).

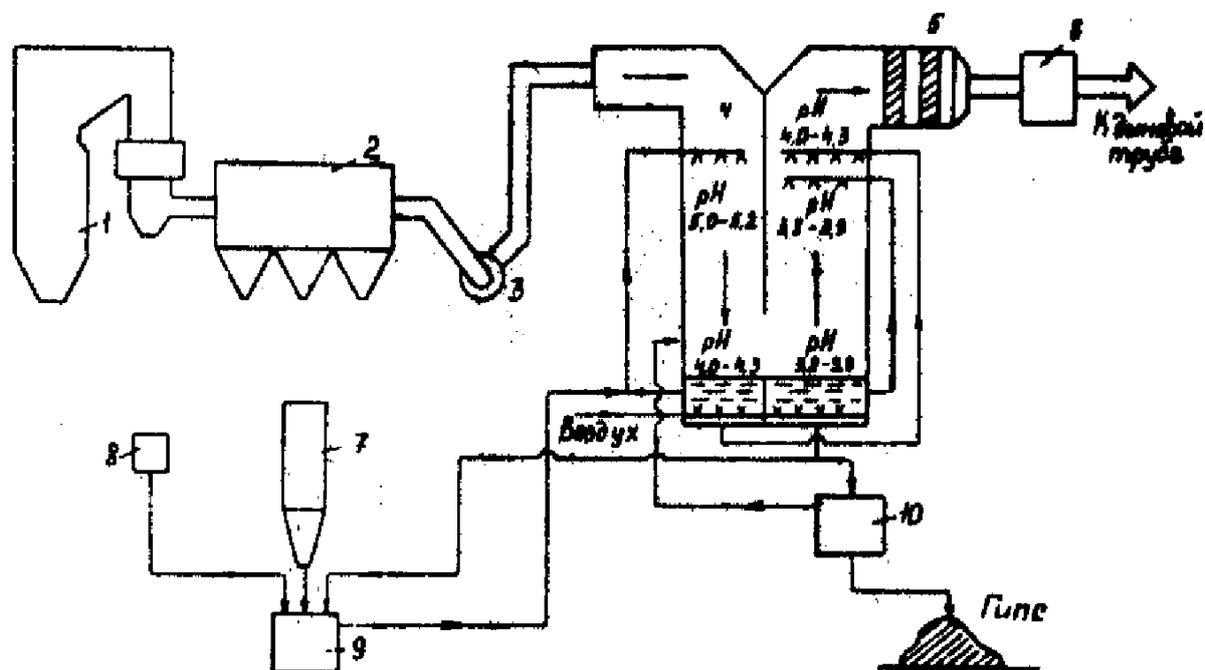


Рис.4. Схема очистки дымовых газов на ТЭЦ Лихтерфельд (Германия):
 1 - котел; 2 - электрофильтр; 3 - дымосос; 4 - абсорбер; 5 - каплеуловитель; 6 - подогреватель дымовых газов; 7 - бункер известняка; 8 - емкость с карбоновой кислотой; 9 - емкость приготовления свежего промывочного раствора; 10 - узел обезвоживания гипса

Принципиальная схема установки показана на рис.4. Дымовые газы после котла очищаются в электрофилт্রে 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 смешивательной 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 смешивательной 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 $pH = 5,5 \dots 3,5$.

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^3 очищаемого газа. На аналогичных установках фирмы Бишофф, работающих по мокрому известняковому методу, этот показатель доходит до $10 \dots 11 \text{ л/м}^3$.

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.

3.3.3 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.

На рис.5 показана принципиальная технологическая схема сероочистной установки, работающей по мокрому известняковому методу. 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 (SO_2 и SO_3), а также других вредных примесей, мешающих процессу сероочистки (HCl и 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 отбирается после насоса 7 и направляется на обработку или в отвал. Далее дымовые газы поступают

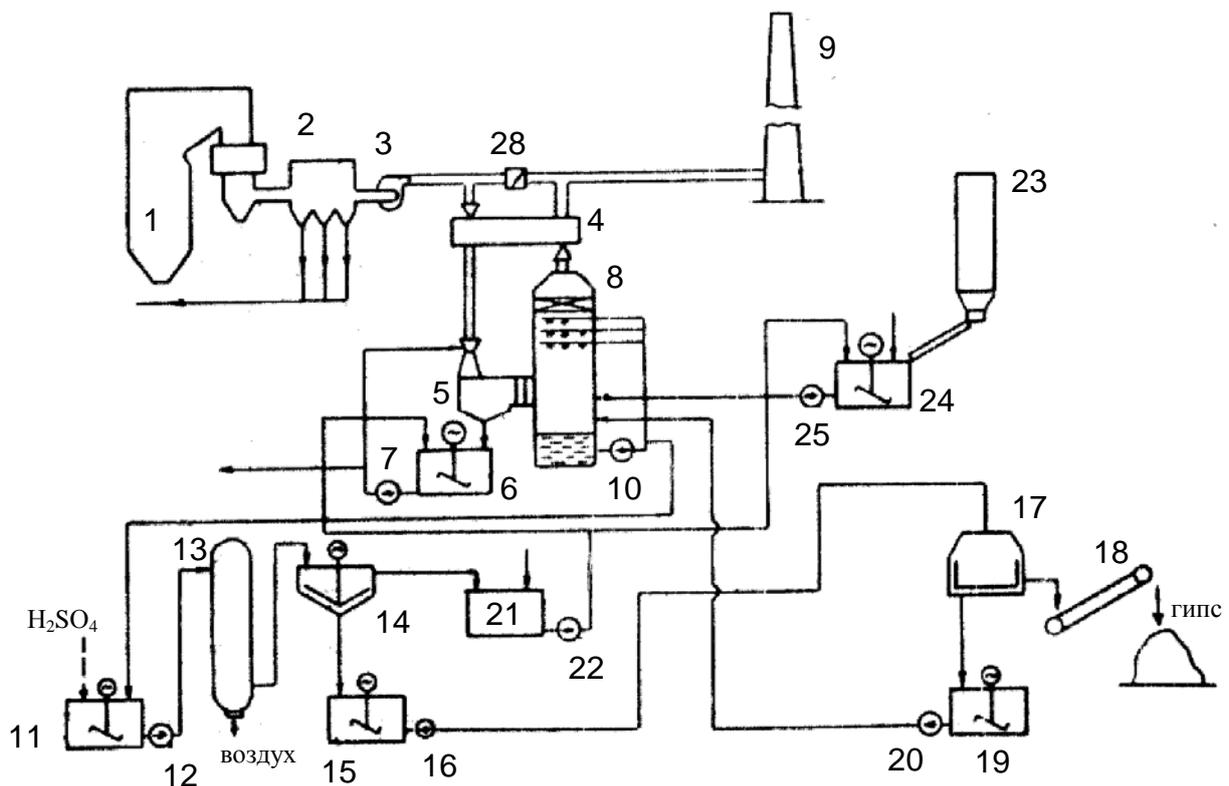
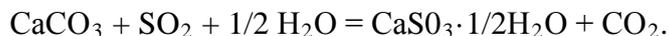


Рис.5. Схема сероочистной установки, работающей по мокрому известняковому методу (фирмы Хитачи):

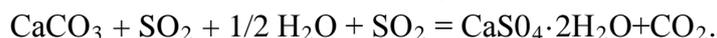
1 - котел; 2 - электрофильтр; 3 - дымосос; 4 - регенеративный газовый подогреватель; 5 - предвключенный скруббер; 6 - циркуляционная емкость скруббера; 7, 10, 12, 16, 20, 22, 25 - насосы; 8 - абсорбер; 9 - дымовая труба; 11 - окислительная емкость; 13 - окислительная башня; 14 - сгуститель; 15 - емкость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

в абсорбер 8.

Промывочная жидкость - суспензия известняка подается в верхнюю часть абсорбера, где системой сопел 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 сульфата кальция:

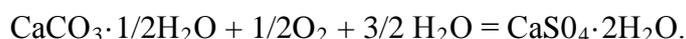


Кроме того, в абсорбере за счет наличия в дымовых газах кислорода образуется также незначительное количество сульфата кальция:



Очищенные от SO_2 дымовые газы при температуре 50...55 °С проходят каплеуловитель, где они освобождаются от капельной влаги, подогреваются до 95...05 °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 сульфата кальция в сульфат:



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 pH=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 pH=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 промыв-

вочного раствора. Кроме того, внутренняя поверхность абсорбера постоянно орошается водой для смыва рыхлых отложений.

Полученный на установке гипс (95% 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 SO_2 до 400 мг/м³ 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 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	0,675·10 ⁶ м ³ /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 Н ₂ О
Аэродинамическое сопротивление абсорбера	180 мм Н ₂ О
Начальная концентрация SO_2	205...210 ppM
Конечная концентрация SO_2	36...37 ppM
Эффективность очистки дымовых газов от SO_2	85%
Влажность гипса	5,2%
Чистота гипса	99%
Чистота известняка (CaCO_3)	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.

3.3.4. Метод фирмы Бишофф

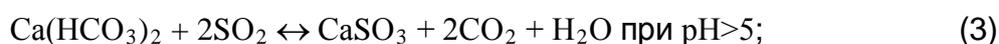
Фирма Бишофф одна из самых старых фирм Германии, занимающихся вопросами охраны окружающей среды. Фирмой созданы установки сероулавливания в различных вариантах для энергетических установок общей электрической мощностью более 23000 МВт. Уже созданы установки обеспечивающие степень очистки от сернистого ангидрида до 98% и расходом газов в одном аппарате до $3 \cdot 10^6$ м³/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 комплектуются дополнительными дымососами для компенсации аэродинамического сопротивления сероочистной 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 электрофильтре 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:



Для максимального использования известняка организовано циркуляционное орошение абсорбера с помощью насосов 19 и 20. Удельные расходы суспензии составляют 10...12 л на 1 м³ дымовых газов. Степень очистки от SO₂ - 80...95%.

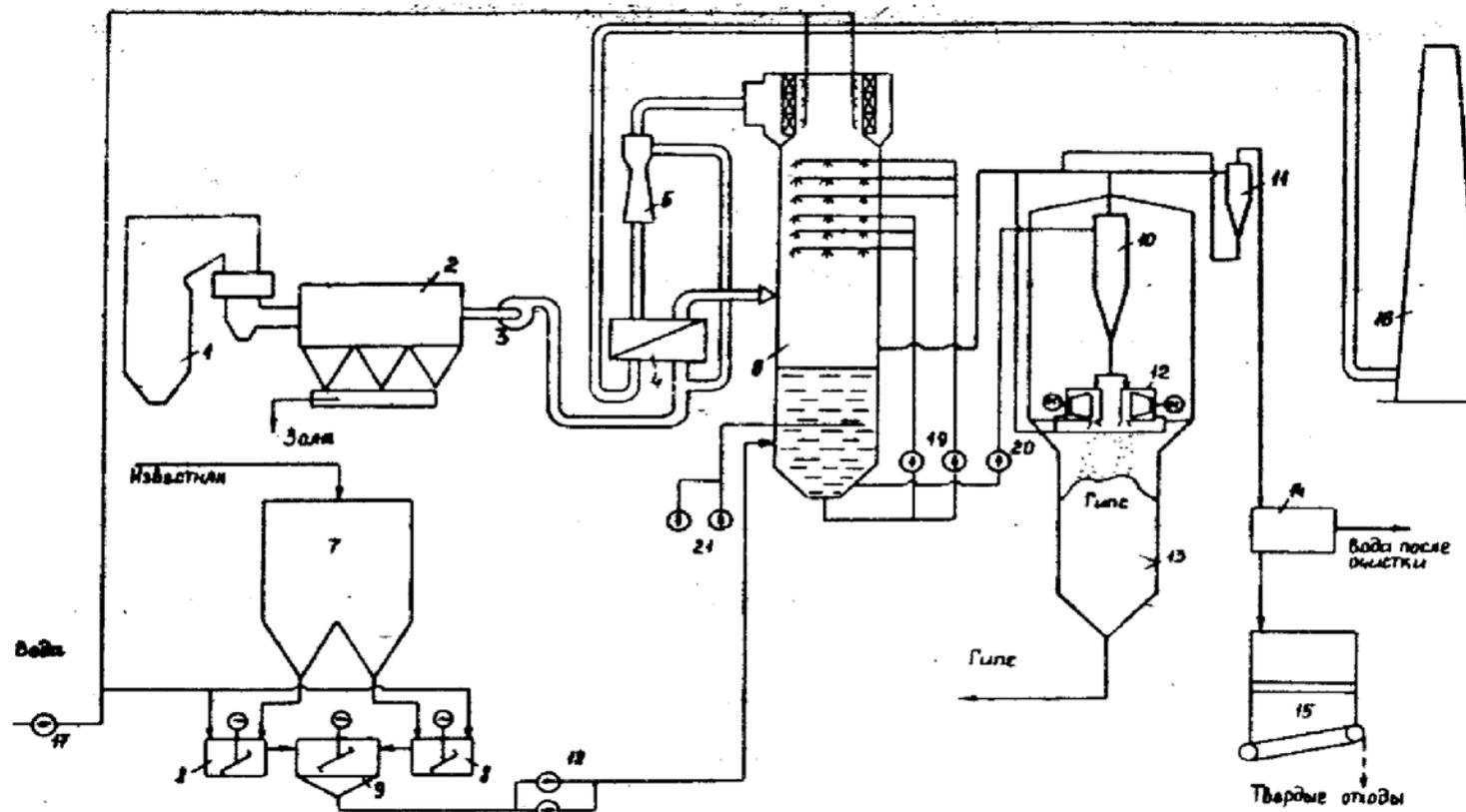


Рис.6. Схема очистки дымовых газов, разработанная фирмой Бишофф:

- 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

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 флокулянтами 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.

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 рН 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 м³/ч высота примерно 30 м, при 1500 м³/ч, высота абсорбера 60 м.

3.3.5. Метод Кнауфф-Ресерч-Кортель

Принципиальная технологическая схема мокрой известняковой сероочистной установки, предлагаемая фирмой в части подготовки абсорбента, по-

лучения 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.

Принципиальная технологическая схема установки показана на рис. 7.

Дымовые газы после котла и электрофильтра 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.

В отстойник абсорбера подается сжатый воздух для окисления образующегося сульфита кальция в сульфат (гипс). В верхней ступени абсорбера процесс связывания SO₂ проходит при некотором избытке известняка по отношению к уже частично очищенным от SO₂ газам. Реакция проходит при pH=6,0...7,0 по уравнению:



В нижней ступени абсорбера, в которой процесс проходит при недостатке известняка по отношению к сравнительно богатым SO₂ дымовым газам, связывание SO₂ происходит при pH=4,0...5,0 по уравнению:

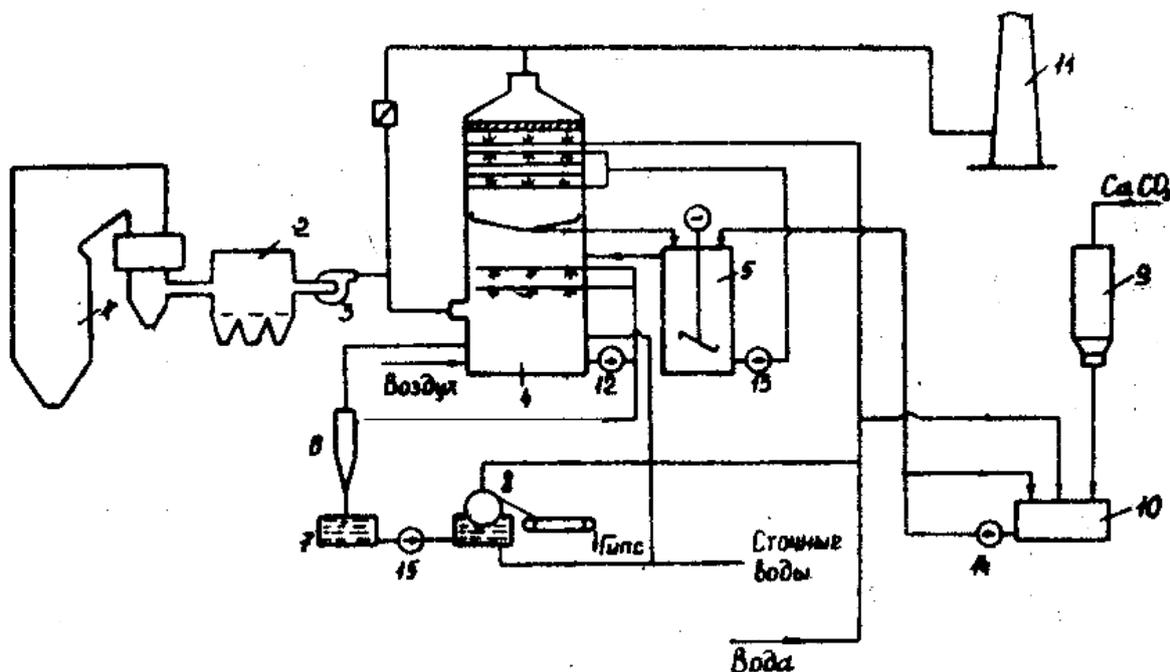
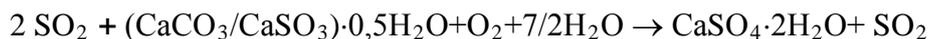


Рис.7. Схема известняковой сероочистной установки по методу Кнауфф-Ресерч-Кортель

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 целом процесс проходит при почти стехиометрическом обороте известняка и характеризуется высокой степенью использования абсорбента.

3.3.6. Озонный метод

Сущность озонного метода заключается в следующем. 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 (SO_2) и азота (NO_x) окисляются до высших (SO_3 и N_2O_5), растворяются в воде и образуют смесь слабоконцентрированных серной и азотной кислот. Очищенные газы освобождаются от влаги в каплеуловителе и выбрасываются в дымовую трубу.

Схема озонной промышленной установки (ОПУ) используемой на Молдавской ГРЭС представлена на рис.8.

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 окислы азота NO и NO_2 переходят в высшие, главным образом в N_2O_5 . Одновременно окисляется и диоксид серы до SO_3 . При контакте с водой образуется смесь азотной и серной кислоты. 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 NH_4NO_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.

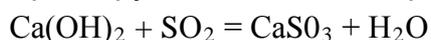
Основные недостатки озонного метода: высокая энергоемкость производства озона, достигающая 6...10% мощности энергоблока и коррозионная агрессивность смеси серной и азотной кислот.

4. Полусухие (мокро-сухие) методы очистки

Полусухой метод распылительной абсорбции не подучил пока такого широкого распространения, как мокрые известняковые методы. Однако он постоянно совершенствуется и применяется все чаще, как в США, так и в странах Европы, особенно для топлив с относительно низким содержанием серы.

В основе метода лежит поглощение (абсорбция) сернистого ангидрида из дымовых газов испаряющихся в них мелкими каплями известнякового раствора. Количество вводимого раствора регулируется таким образом, чтобы очищаемый газ не насыщался влагой, а тепла дымовых газов хватало бы для испарения всей влаги, содержащейся в щелочном сорбенте.

Сернистый ангидрид реагирует с известью по реакции



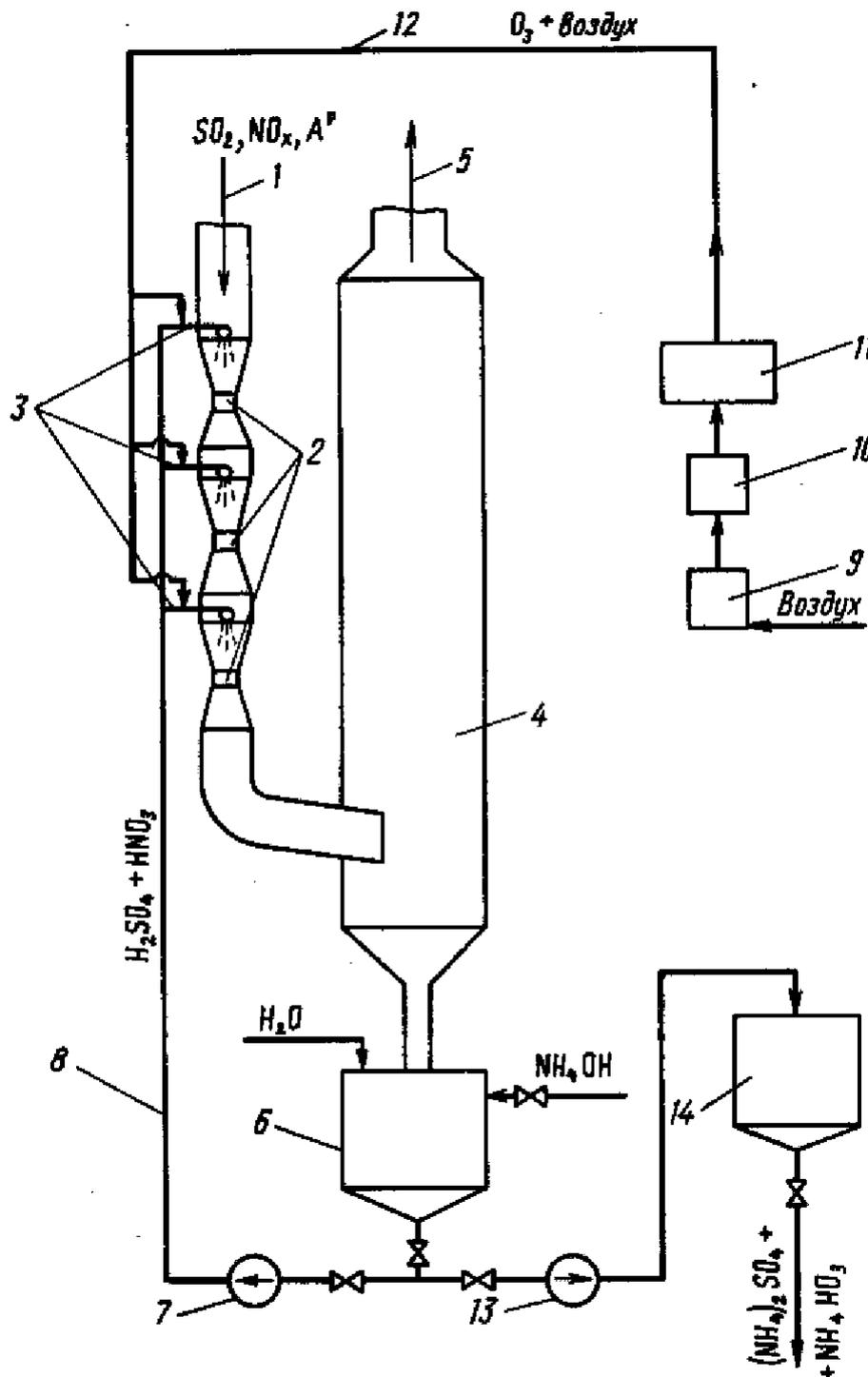


Рис.8. Принципиальная схема опытно-промышленной установки (ОПУ) для очистки дымовых газов озонным методом:

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

Продукты реакции в виде сухого порошка, состоящего из смеси летучей золы, сульфита и сульфата кальция и других примесей, улавливаются золоуловителем, установленным за абсорбером. В качестве золоуловителей применяются рукавные фильтры и электрофильтры. Конечный продукт находит ограниченное применение в качестве низкосортного строительного материала или направляется в отвал.

Основные преимущества метода:

- высокая степень очистки газов (не менее 90%);
- получение продукта в сухом виде и отсутствие в связи с этим сточных вод;
- отсутствие необходимости в подготовке газов;
- 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 $\eta_{\text{SO}_2}=75\text{...}80\%$);
- высокий коэффициент готовности, примерно 93% (как и у котельного оборудования).

Недостатки способа:

- применение в качестве сорбента в большом количестве более дорогой и дефицитной высококачественной извести;
- ограниченные возможности использования конечного продукта;
- большого размера абсорберы (трудно разместить вблизи котла).

4.1. Метод фирмы Ниро-Атомайзер

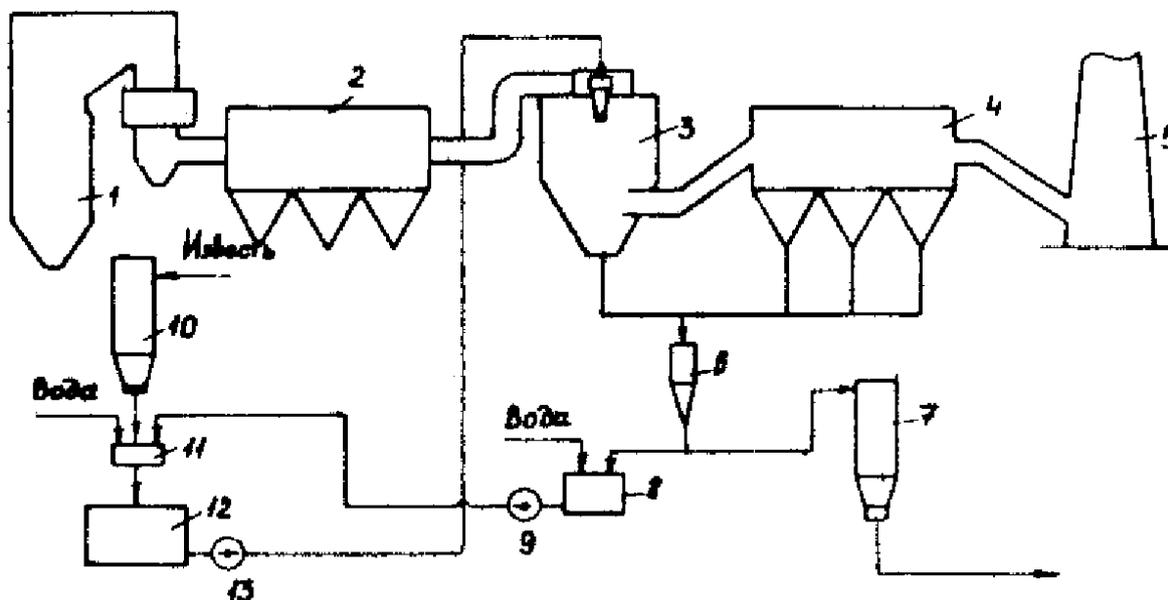


Рис.9. Схема установки сероулавливания по методу распылительной абсорбции, разработанная фирмой Ниро-Атомайзер:

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 - смесительная емкость; 9, 13 - насосы; 10 - бункер извести; 11 - емкость для гашения извести; 12 - дозирующая емкость

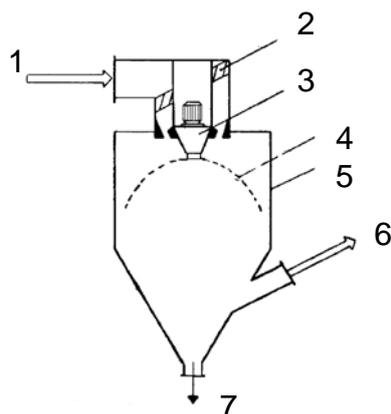


Рис.10. Аппарат для закручивания потока дымовых газов:

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

Принципиальная схема установки сероулавливания по методу распылительной абсорбции датской фирмы Ниро-Атомайзер показана на рис.9. 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 (рис.10). 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 $60\text{ }^{\circ}C$.

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.

4.2. 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.).

Принципиальная технологическая схема установки показана на рис.11.

После котла дымовые газы проходят электрофильтр предварительной очистки со степенью улавливания 99% и поступают в абсорбционный реактор,

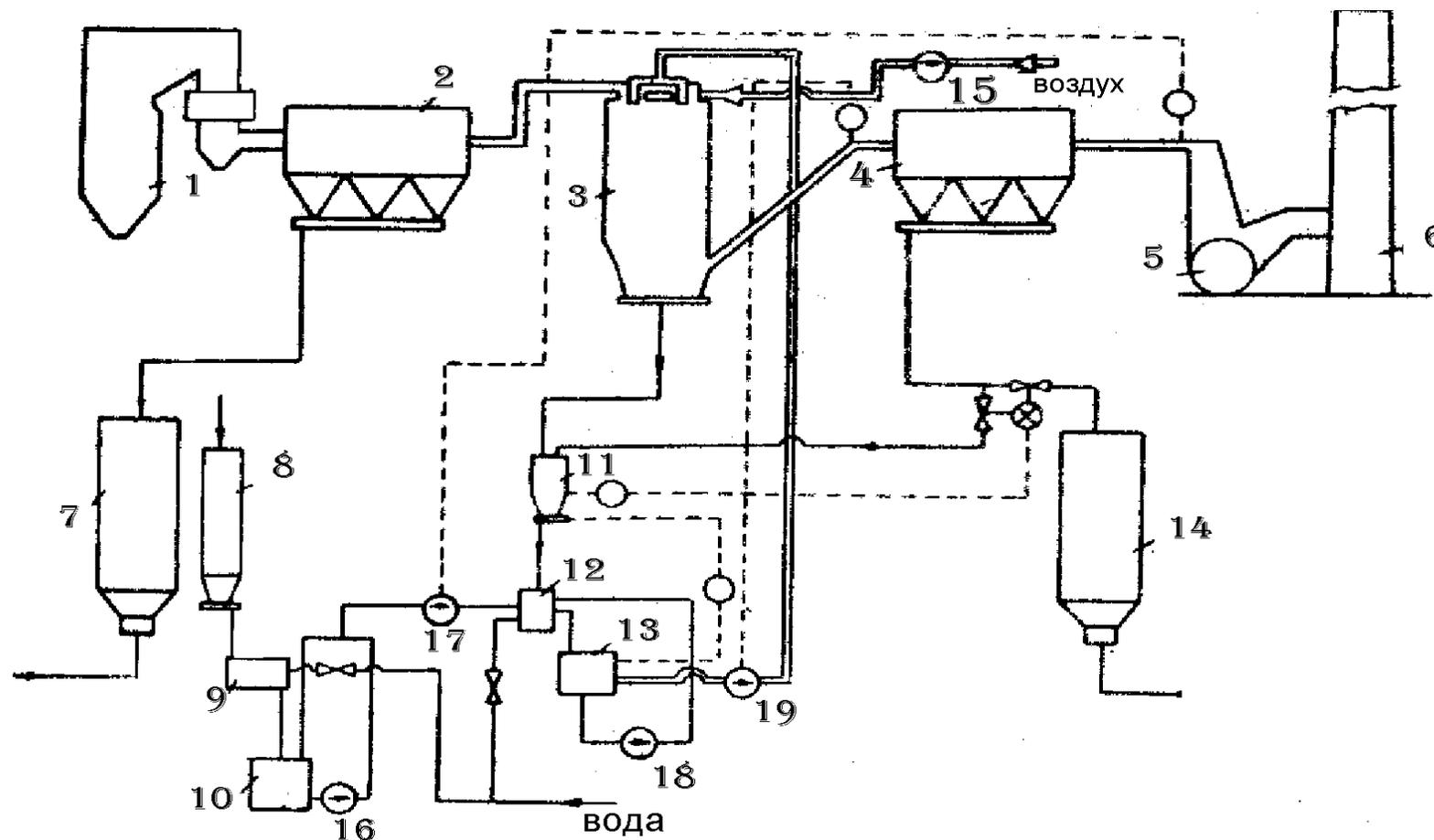


Рис.11. Схема установки очистки дымовых газов от сернистого ангидрида по методу «Драйпак»:
 1 - котел с РВП; 2 - электрофильтр предварительной очистки; 3 - абсорбер - распылительная сушилка; 4 - электрофильтр окончательной очистки; 5 - дымосос; 6 - труба; 7 - силос сухой зоны; 8 - силос извести; 9 - 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 - насосы

куда одновременно подается мелкораспыленная суспензия извести. В реакторе происходит абсорбция сернистого ангидрида каплями суспензии с образованием сульфита кальция.

За счет тепла дымовых газов происходит испарение капель жидкости и образуются сухие продукты реакции. Часть продуктов реакции и не прореагировавшей извести выпадает на дно реактора и возвращается в цикл. Оставшиеся продукты реакции вместе с потоком очищенных от SO_2 газов поступают в электрофильтр (или рукавный фильтр) конечной очистки и далее в дымовую трубу.

Кроме того, установка содержит:

- систему приготовления, хранения и дозировки известковой суспензии;
- систему пневмотранспорта уловленной золы и продуктов реакции;
- электрооборудование;
- компрессорную установку;
- систему автоматизированного управления процессом очистки.

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 $m^3/ч$ 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.

В то же время очевидны преимущества использования значительно более простых по конструкции форсунок, чем ротационных распылителей:

- более высокая надежность, отсутствие вращающихся частей;
- простота обслуживания, ремонта или замены;
- большая компактность;
- меньшее потребление энергии;

меньшая стоимость. В абсорбере имеется ярко выраженная верхняя зона, где вследствие сильной турбулизации потока происходит процесс интенсивного перемешивания газов с известковым «туманом». Равномерная по сечению раздача газа и суспензии способствует более полному смесеобразованию, а следовательно, более активному процессу связывания двуокиси серы и высыханию капель жидкости. Завершение процесса абсорбции SO_2 и высыхания капель жидкости происходит в спокойном потоке.

Преимуществом реактора фирмы «Флект» является существенно меньшее его поперечное сечение, чем у систем с ротационным распылителем. Однако аппараты, работающие по этому методу, имеют большую высоту.

5. Сухие методы сероочистки

Из сухих методов сероочистки рассмотрены только процессы, использующие природные реагенты. Существуют и другие сухие способы, например, процессы, разработанные фирмой «Бергбау-Форшунг», «УОП-Шелл» и некоторые др. Однако эти технологии сложны и малоперспективны в условиях электростанций.

5.1. Сухой аддитивный метод

Метод заключается в том, что тонкоразмолотый известняк вводится в топку котла. При этом известняк обжигается (кальцинируется) с образованием окиси кальция и углекислоты



При температуре дымовых газов 500...900 °С окись кальция взаимодействует с сернистым ангидридом с образованием сульфита кальция



затем, за счет кислорода, содержащегося в дымовых газах, часть сульфита кальция доокисляется в сульфат



После котла смесь сульфита и сульфата кальция вместе с золой и непрореагировавшей известью улавливается в золоуловителях.

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%. Кроме того, возможности применения метода ограничиваются условиями безшлаковочной работы экранов топки и высокотемпературных поверхностей нагрева.

Из-за того, что конечный продукт содержит химически активный сульфит возникает проблема складирования отходов.

В то же время на основе этого метода разработана технология «SONOX» (Канада) в энергосистеме «ONTARIO HYDRO», для одновременного снижения выбросов окислов серы и азота. В ней, при использовании в качестве реагента известняка КПД сероочистки составляет 70%, а азотоочистки 90%. При добавлении в суспензию известняка 5-ти процентной присадки доломитового камня КПД сероочистки удалось повысить до 80% [112].

5.2. Метод «Лифак»

Процесс «Лифак», разработанный финской фирмой «Тампелла» по существу является совмещением сухого аддитивного и полусухого методов сероулавливания.

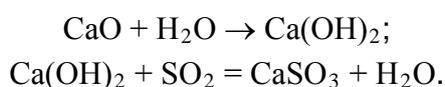
Принципиальная технологическая схема установки «Лифак» показана на рис.12.

Известняк в 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 (1). Далее по тракту котла происходит связывание части диоксида серы по реакциям (2) и (3). Степень улавливания диоксида в этой фазе процесса составляет 30...35%. На этом этапе и не

ставится задача достижения максимальной степени связывания 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_2 с образованием сульфита кальция:



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 электрофильтре или в рукавном фильтре.

Общая степень очистки достигает величины при молярном соотношении Ca/S равном 2 (рис.13). Эффективность очистки тем выше, чем ближе температура потока к температуре точки росы.

Температура дымовых газов в реакторе поддерживается на $10...15^\circ C$ выше температуры точки росы, что обеспечивает получение продуктов реакции в сухом виде.

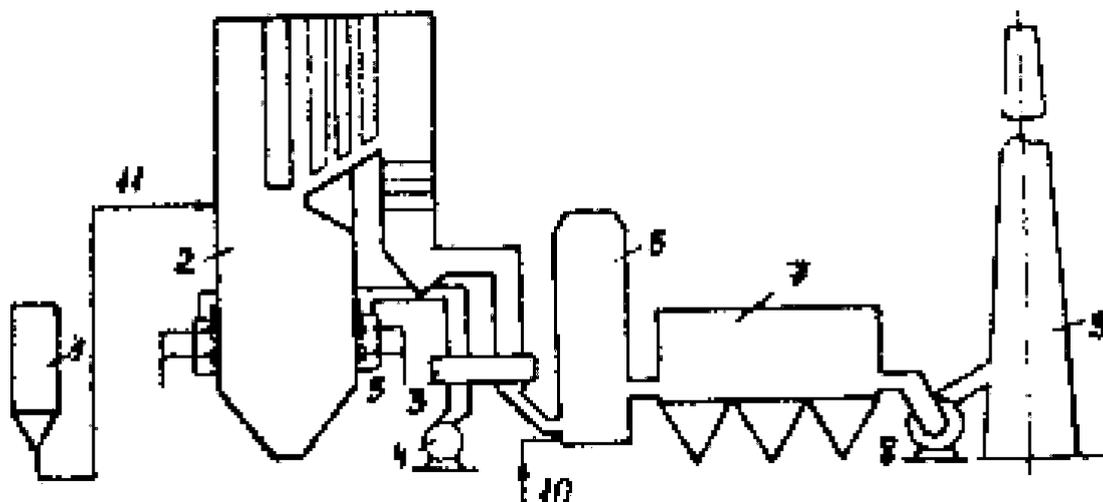


Рис.12. Схема установки «Лифак»:

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

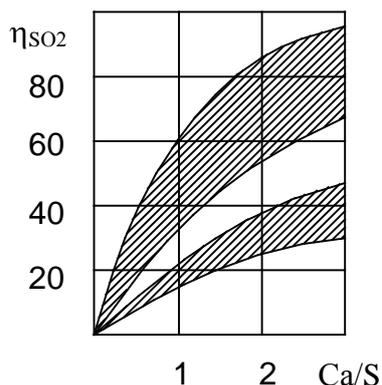


Рис.13. Зависимость степени очистки η_{SO_2} дымовых газов от сернистого ангидрида от соотношения Ca/S

Состав конечного сухого продукта в процессе «Лифак», %:
 летучая зола - 50...70;
 сульфат кальция - 10...15;
 сульфит кальция - 10...15;

Остаток аддитива (CaO , $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$) - 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 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 в финских марках на 1 МВт установленной электрической мощности по методу «Лифак» для блока 100 МВт составляют:

- капитальные затраты - 4,77;
- эксплуатационные расхода (известняк, вода, электроэнергия, обслуживание) - 6,4;
- общие затраты - 11,2.

По фактическим данным на начало 1989 г. 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.