

Внедрение сероулавливающего оборудования на угольных ТЭС

**Сигал И.Я.¹, Смихула А.В.¹, Домбровская Э.П.¹,
Дубоший А.Н.¹, Берещук П.И.², Куз В.П.¹**

¹ Институт газа НАН Украины, Киев

² ЗАО «Энергогенрирующая компания «ДАРтеплоцентраль» (ТЭЦ-4), Киев

Рассмотрена проблема загрязнения воздушного бассейна Украины оксидами серы. Проведен анализ выбросов оксидов серы котлами энергоблоков ТЭС, которые оборудованы мокрыми золоуловителями с трубами Вентури. Предложен способ мокрой очистки дымовых газов угольных котлов от оксидов серы, основанный на использовании существующего оборудования ТЭС.

Ключевые слова: оксиды серы, сероочистка, энергоблоки ТЭС, эмиссия, котлы, скруббера.

Розглянуто проблему забруднення повітряного басейну України оксидами сірки. Проведеного аналіз викидів оксидів сірки котлами енергоблоків ТЕС, які обладнано мокрими золоуловувачами з трубами Вентури. Запропоновано спосіб мокрої очистки димових газів вугільних котлів від оксидів сірки, заснований на використанні існуючого обладнання ТЕС.

Ключові слова: оксиди сірки, сіркоочистка, енергоблоки ТЕС, емісія, котли, скрубери.

Выбросы оксидов серы являются причиной кислотных дождей. Кислотные осадки усиливают коррозию металлов, реагируют с карбонатом кальция, который входит в состав известняка, мела, мрамора, разрушая строительные и архитектурные сооружения, а также губят живые организмы водоемов, способствуют повышению заболеванию людей [1].

Особенностью тепловой энергетики Украины является резкое падение с 1991 г. потребления топливно-энергетических ресурсов для производства электроэнергии. Падение произошло за счет уменьшения потребления природного газа крупными электростанциями на 80 % и мазута почти на 100 %. Основным фактором снижения выброса оксидов серы стало уменьшение потребления мазута с 15 млн т у.т. в 1991 г. до практически нуля в последние годы. В то же время потребление угля осталось на том же уровне. В табл.1 приведено сравнение валовых выбросов основных загрязнителей атмосферного воздуха [2].

Проблема загрязнения воздушного бассейна оксидами серы обострилась в мире в середине 1970-х гг., после основных капитальныхложений в ТЭС Украины. Все типы энергоблоков (кроме № 4 с котлом ЦКС-210, установленного по инициативе Минтопэнерго и Института угольных энерготехнологий НАН Украины на Старобешевской ТЭС [3]) построены по проек-

там, в которых сероочистка не проектировалась. Очень важным фактором было прохождение Украиной пика добычи угля, который был достигнут в 1976 г. (218 млн т), с последующим падением добычи. Поэтому для Украины в конце 1970-х гг. начал реализовываться перспективный «атомно-газовый» сценарий развития энергетики — строительство крупных АЭС: Чернобыльская (1970 г.), Ровенская (1980 г.), Запорожская (1984 г.) и др., а также крупных газомазутных блоков типа ТГМП-204 мощностью 800 МВт — 6 шт. (1975–1977 гг.) и ТГМП-344, ТГМП-314 (ТЭС/ТЭЦ мощностью 300/250 МВт) — 8 шт. (1971–1990 гг.) и 1 шт. (2004 г.). Таким образом, Украина, перейдя на сжигание газа и использование урана вместо угля, выполнила «Протокол о сокращении выбросов серы или трансграничных потоков по меньшей мере на 30 %» (в 1993 г. по сравнению с уровнем в 1980 г.), подписанный государствами Европы, США, Канады и др. в 1985 г.

В настоящее время реализуется энергетическая стратегия Украины, которая предусматривает на 2030 г. потребление около 130 млн т угля без существенного увеличения объемов импорта, то есть за счет собственной добычи [4]. Содержание серы в украинских углях значительно, и в Донецком бассейне находится в пределах 1,7–3,9 %, Львовско-Волынском — около 2,6 % [5]. Кроме того, стратегия преду-

Таблица 1. Выбросы некоторых загрязнителей атмосферного воздуха Украины

Вещество, тыс.т	1990 г.	2000 г.	2005 г.
SO ₂	5298	1451	1406
NO _x	2164	777	836
CO	6167	1599	1862
НМЛОС*	2241	519	703

* Неметановые летучие органические соединения.

сматривает увеличение до 16,8 млн т у.т. использования других видов топлива (в том числе торф, сланцы, биогаз и др.), которые содержат значительную часть сернистых соединений, и при их сжигании также будут образовываться оксиды серы. Соответственно выбросы оксидов серы в воздушный бассейн Украины до 2030 г. могут увеличиться вдвое.

Удельные выбросы оксидов серы украинскими ТЭС — одни из самых больших в Европе, и введение новых украинских норм [6] практически никак не повлияло на эти удельные выбросы (табл.2).

Существуют два направления снижения выброса оксидов серы при сжигании угля: обогащение угля с извлечением сернистых соединений на обогатительных фабриках либо прямо на ТЭС до сжигания; очистка дымовых газов от SO_x на ТЭС.

В украинских углях, как правило, содержится сера пиритная, органическая, сульфатная и элементарная. Извлечение серы из угля не может быть произведено с максимальной эффективностью без существенных затрат. Органическая сера, которая равномерно распределена по углю, вообще не может быть выделена. Органические сернистые соединения в украинских углях составляют в среднем 0,3–0,5 %. При обогащении угля общее снижение содержания серы может достигнуть 50 %, а учитывая серосодержание украинских углей, промышленное обогащение угля не решит проблемы снижения удельных выбросов оксидов серы до необ-

ходимой величины, поэтому нужно рассмотреть вопрос установки сероочисток на действующих ТЭС Украины.

Основу современной теплоэнергетики Украины составляют 104 энергоблока, из которых 90 с пылеугольными котлами, установленными на 14 крупных ТЭС мощностью 20,8 ГВт.

Котлоагрегаты условно можно разделить на две группы. Первая группа — это котлы со сверхкритическими параметрами пара, которые экономически целесообразно реконструировать, например, по типу блока с котлом ТПП-210А № 8 Змеевской ТЭС. Ко второй группе можно отнести котлы, которые подлежат только ремонту или малозатратной поузловой модернизации (как правило, с естественной циркуляцией, например, ТП-100).

Таким образом, ресурс реконструированных котлов продлевается ориентированно на 25–30 лет, а модернизированных или ремонтированных на 10–15 лет. Исходя из этого, установка полноценных сероочисток целесообразна только для I группы котлов, а для II группы необходимо задействовать малозатратные методы очистки дымовых газов, основанные на использовании существующего оборудования ТЭС.

Технологии очистки дымовых газов от оксидов серы достаточно отработаны в развитых странах. Например, в США требуемая степень очистки (η) дымовых газов от SO₂ равна 98 %. Наиболее распространены в мире методы очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы [7, 8], требующие высоких капитальных затрат: мокрая известняковая (известковая) технология (η — до 98 %); аммично-сульфатная технология (η — до 99 %); сульфатно-магниевая технология (η — до 97 %).

Известны также технологии, основанные на использовании существующего оборудования ТЭС, которые требуют значительных эксплуатационных расходов: упрощенная мокро-сухая известковая технология (η — до 60 %); с циркулирующей инертной массой или абсорбером ЦКС (η — до 93 %); с использованием мокрых золоуловителей с трубами Вентури (η — до 60 %).

Институтом газа было проведено исследование существующих энергоблоков на предмет использования оборудования ТЭС для реализации малозатратных технологий улавливания оксидов серы. В мокрых золоуловителях с трубами Вентури, которые установлены на

Таблица 2. Предельные концентрации вредных веществ в выбросах угольных станций тепловой мощностью более 500 МВт

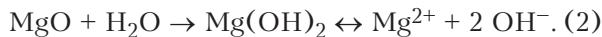
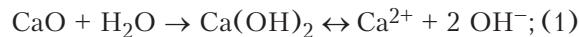
Загрязняющее вещество, мг / м ³	Нормативы по директиве ЕС 2001/80/ЕС*	Показатели ТЭС Украины	Новые украинские нормы
Твердые частички	50 / 30	1500–3500 (скруббер) 500–800 (электрофильтр)	50
SO _x	400 / 200	800–9000	500
NO _x	500 / 200	500–1600	500

* 6 % кислорода, температура 273 К, давление 101,3 кПа, сухие газы. В числите — существующие котлы для NO_x до 31.12.2015, в знаменателе — новые. Для станций удаленных регионов NO_x = 650 мг / м³, для жидкого шлакоудаления NO_x = 1300 мг / м³.

Таблица 3. Химический состав золы на бессульфатную массу углей Донбасса, %

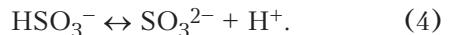
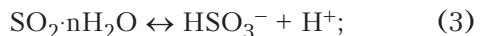
Марка угля	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Д	52,7	25,7	1,0	14,1	2,0	0,9	2,6	1,0
Д	52,0	24,0	0,8	14,0	2,8	1,6	4,0	0,8
Г	50,4	24,3	0,7	16,7	2,8	1,1	2,9	1,1
Г	52,0	24,0	0,8	14,0	2,8	1,6	4,0	0,8
Т	40,0	26,5	—	22,0	8,0	2,0	1,5	1,5
А	52,0	22,0	—	15,0	4,0	2,0	3,5	1,5

энергоблоках 200 МВт ТЭС и ТЭЦ, имеется эффект частичного поглощения оксидов серы обычной (технической) водой. Исследования проведены в мокрых золоуловителях с турбулентным коагулятором Вентури, при горении АШ и тощего угля в котлах ТП-100 энергоблоков Змиевской ТЭС и котлах ТП-47 Дарницкой ТЭЦ-4 г. Киева при горении АШ. Заметного влияния режимов работы котлов на степень сепарации золоуловителями не обнаружено. Снижение концентрации диоксида серы составляет 3–10 %. Процент снижения зависит от щелочности подаваемой воды и содержания в летучей золе свободных оксидов и других щелочных компонентов: Na₂O, K₂O. Свободные оксиды CaO и MgO, находящиеся в летучей золе, интенсивно взаимодействуют с водой с образованием Ca(OH)₂ и Mg(OH)₂ [9]:



Вода хорошо абсорбирует SO₃ с образованием серной кислоты, а растворимость диокси-

да серы зависит от щелочности воды и в щелочной воде резко возрастает [9, 10] с образованием полигидрата SO₂·nH₂O, который обладает свойствами слабой кислоты:



В результате реакций нейтрализации кислот в воде идет выпадение шлама CaSO₃, CaSO₄, MgSO₃.

Как правило, в углях содержится малое количество оксидов кальция и магния, а также других щелочных компонентов, которых недостаточно для связывания значимой части оксидов серы (табл.3).

Институтом газа предлагается на станциях, где имеются блоки, оснащенные мокрыми золоуловителями с трубами Вентури и электрофильтрами, реализовать следующий способ для очистки дымовых газов от оксидов серы [11]. Например, на Змиевской ТЭС 6 блоков мощностью 200 МВт с котлами ТП-100 и золоуловителями с трубами Вентури и 4 блока мощностью 300 МВт с котлами ТПП-210А и электрофильтрами. Данный способ малозатратный и позволяет собрать для одного блока значительное количество необходимых компонентов из летучей золы (которые отводились на золоотвал) для улавливания части оксидов серы в мокрых золоуловителях с трубами Вентури. Еще одним преимуществом данного способа является то, что он вписывается в стратегию развития энергетики Украины. Так, блоки с электрофильтрами относительно новее и подлежат реконструк-

ции с установкой полноценных сероочисток, а блоки с мокрыми золоуловителями с трубами Вентури подлежат только поузовой малозатратной модернизации или ремонтам и экономически нецелесообразно на них устанавливать полноценные сероочистки, так как их срок службы продлевается всего на 10–15 лет.

Летучую золу из электрофильтра, которая содержит CaO, MgO, Na₂O, K₂O, смешивают с обычной (технической) водой, подаваемой насосом 11 в емкость 10, при этом увеличивая ее щелочность (рисунок).

Золу отводят на золоотвал насосом 12, а очищенную от твердых частиц (преимущест-

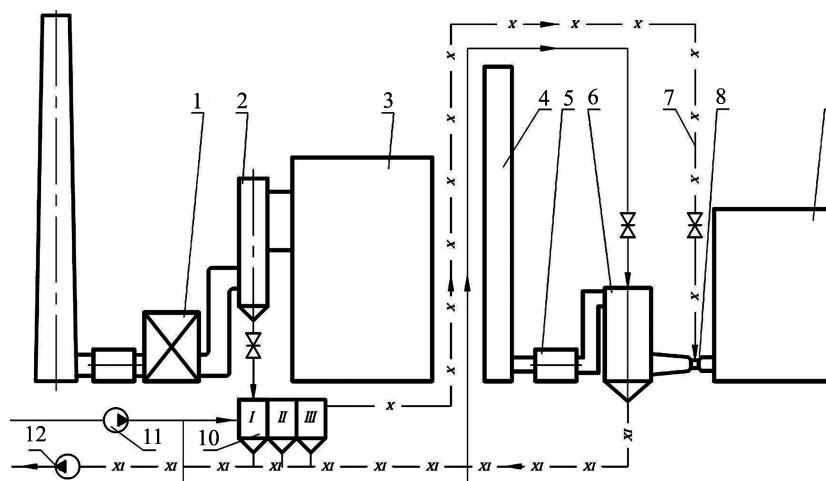


Схема мокрой очистки дымовых газов угольных котлов от оксидов серы: 1 – традиционная сероочистка; 2 – электрофильтр; 3, 9 – котлы энергоблоков; 4 – дымовая труба; 5 – дымосос; 6 – вертикальный скруббер; 7 – трубопровод со щелочной водой; 8 – труба Вентури; 10 – отстойники; 11 – насос для подачи обычной воды; 12 – насос отвода золо-водяной пульпы.

Таблица 4. Средние выбросы энергоблока мощностью 200 МВт с электрофильтрами и мокрыми золоуловителями

Концентрация выбросов, мг / м ³	Блок с электрофильтром	Блок с мокрыми золоуловителями
SO ₂	3000	1500*
T _{тв.ч}	700	2000
NO _x	800	800

* С учетом реализации предложенного малозатратного способа сероочистки и его эффективностью 50 %.

венно SiO₂ и Al₂O₃) щелочную воду распыляют в трубе Вентури. При этом снижение концентрации оксидов серы в дымовых газах при промышленной эксплуатации может достигнуть 50–60 %. Токсичность выброса энергоблока, оснащенного мокрыми золоуловителями с трубами Вентури, при реализации предложенного малозатратного способа сероочистки с эффективностью 50 % практически равна токсичности энергоблока, оснащенного электрофильтрами.

Для примера рассмотрим случай работы котла угольного энергоблока 200 МВт, оснащенного электрофильтрами и мокрыми золоуловителями с трубами Вентури при $\alpha = 1,4$ (табл.4).

Учитывая превалирующее значение SO₂ и NO_x в определении токсичности газовых выбросов, близость значений коэффициента суммирования к единице и малое абсолютное значение других слагающих при сжигании угля, приведенная токсичность дымовых газов рассчитывается по формуле [12]:

$$\Gamma_{\text{см}} = \frac{\text{SO}_2}{\text{ПДК}_{\text{м.р}}^{\text{SO}2}} + \frac{\text{NO}_x}{\text{ПДК}_{\text{м.р}}^{\text{NO}x}} + \frac{\text{T}_{\text{тв.ч}}}{\text{ПДК}_{\text{м.р}}^{\text{тв.ч}}}, \quad (5)$$

где ПДК_{м.р}^{SO₂}, ПДК_{м.р}^{NO_x}, ПДК_{м.р}^{тв.ч} – максимально-разовые предельно допустимые концентрации диоксида серы, оксидов азота и твердых частиц, которые соответственно равны 0,5, 0,085 и 0,5 мг / м³.

Подставив в формулу (5) значения токсичности дымовых газов, получим приведенную токсичность энергоблока с электрофильтрами и с мокрыми золоуловителями с трубами Вентури:

$$\Gamma_{\text{см}}^{\text{эф}} = 6000 + 9412 + 1400 = 16812;$$

$$\Gamma_{\text{см}}^{\text{скр}} = 3000 + 9412 + 4000 = 16412.$$

Этот пример показывает нецелесообразность замены мокрых золоуловителей с трубами Вентури электрофильтрами на блоках, которые отработали более 300 тыс. ч.

Выводы

В мокрых золоуловителях с трубами Вентури, которые установлены на энергоблоках 200 МВт ТЭС и ТЭЦ, одновременно со снижением концентрации золы в дымовых газах снижается концентрация оксидов серы, в среднем на 3–10 % (процент снижения зависит от щелочности подаваемой воды и процентного содержания в летучей золе свободных оксидов CaO, MgO и других щелочных компонентов). Заметного влияния режимов работы котлов на степень сероулавливания золоуловителями не обнаружено.

Предложен способ мокрой очистки дымовых газов угольных котлов от оксидов серы, основанный на использовании существующего оборудования ТЭС – мокрых золоуловителей с трубами Вентури. При этом снижение концентрации оксидов серы в дымовых газах при промышленной эксплуатации может достигнуть 50–60 %.

Токсичность дымовых газов, выбрасываемых котлами, оборудованными электрофильтрами и мокрыми золоуловителями с трубами Вентури, с реализацией предложенного малозатратного способа очистки дымовых газов от оксидов серы практически равна токсичности блоков, оснащенных электрофильтрами.

Список литературы

- Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др. Кислотные дожди. – Л. : Гидрометеоиздат, 1983. – 206 с.
- Кадастр выбросов парниковых газов и их поглощение в Украине за 1990–2005 гг. : Нац. отчет. – Киев : Министерство охраны окружающей природной среды Украины, 2007. – 315 с.
- Корчевий Ю.П., Майстренко А.Ю., Топал А.И. Экологически чистые угольные энерготехнологии. – Киев : Наук. думка, 2004. – 186 с.
- Енергетична стратегія України на період до 2030 року / Під ред. І.Плачкова та ін. – Київ : Міністерство палива та енергетики України, 2006. – 129 с.
- Тепловий расчет котельных агрегатов «нормативный метод» / Под ред. Н.В.Кузнецова и др. – М. : Энергия, 1973. – 295 с.
- Нормативи граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел / Наказ Міністерства охорони навколошнього природного середовища України № 309 від 27.06.2006.
- Шмиголь И.Н. Перспективы использования установок сероочистки на промышленных предприятиях // Энергетика. – 2007. – № 1. – С. 7–9.
- Шмиголь И.Н. Перспективы использования установок сероочистки на ТЭС России // Там же. – С. 12–15.

9. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. — М. : Химия, 1989. — 512 с.
10. Дмитриев А.В., Nikolaev N.A., Latyshov D.N. Очистка газовых выбросов ТЭС, работающих на серосодержащем топливе // Пром. энергетика. — 2005. — № 5. — С. 42–45.
11. Пат. на винахід 88845 С2 Укр., МПК⁸ В 01 Д 53/14. Спосіб мокрої очистки димових газів вугільних котлів від оксидів сірки / І.Я.Сигал, А.В. Сміхула, В.О.Колчев та ін. — Опубл. 25.11.09, Бюл. № 22.
12. Сигал І.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. — Л. : Недра, 1988. — 312 с.

Поступила в ю 03.03.09

The Sulphur Catching Equipment Installation on Coal Power Plants

**Sigal I.J.¹, Smikhula A.V.¹, Dombrowska E.P.¹,
Duboshiy O.M.¹, Bereshchuk P.I.², Kuts V.P.¹**

¹ The Gas Institute of NASU, Kiev

² Closed JSC «Energy Generating Company «DARteplocentral»» (TES-4), Kiev

The problem of Ukraine air pollution by sulfur oxides is considered. The analysis of SO₂ emission by boilers of coal power plants is conducted. The power units are equipped by wet ash collector with Venturi tubes. The method of fuel gases wet cleaning from SO₂ for coal power plant is proposed. It is based on existing equipment application.

Key words: sulphur oxides, sulphur cleaning, power plants units, emission, boilers, scrubbers.

Received March 3, 2010

УДК 628.16

Вплив ксеропротекторів на біодеструктивну активність вуглецевого біосорбенту щодо стійких сполук углеводнів нафти

**Хохлова Л.Й.¹, Корнілович Б.Ю.¹, Хохлов А.В.¹,
Лапко В.В.¹, Ван Цзянин²**

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

² Академія наук провінції Шаньдун КНР, Інститут біології

Исследована возможность использования углеродного биосорбента для обезвреживания загрязнения экосистем устойчивыми соединениями углеводородов нефти. Установлено, что при обезвреживании необходимо учитывать уровень и застарелость нефтезагрязнения, химический состав нефтепродуктов, специфику объектов и климатические условия. При внесении в биосорбционный материал стимулирующих веществ, содержащих аммиачный азот и фосфор, увеличивается деструктивная активность биосорбента, но снижается сорбционная емкость относительно нефтепродукта. Исследованы влияние ксеропротекторов на жизнедеятельность нефтеокисляющих микроорганизмов, иммобилизованных на углеродном носителе, и биоокислительная активность биосорбентов.

Ключевые слова: углеродный биосорбент, ксеропротекторы, углеводороды нефти, нефтеокисляющие микроорганизмы.