

Охрана окружающей среды

УДК 66.074.5:662.613.13

Вольчин И.А., канд. техн. наук, **Карацуба А.С.**, канд. техн. наук,
Руденко Л.Н.

Институт угольных энерготехнологий НАН Украины, Киев
ул. Андреевская, 19, 04070 Киев, Украина, e-mail: ceti@i.kiev.ua, volchyn@gmail.com

Применение золы как сорбента для сероочистки дымовых газов в мокрых золоуловителях

Приведены результаты экспериментальных исследований абсорбции диоксида серы на лабораторной установке мокрой очистки газов барботажного типа, в которых в качестве сорбента использовалась летучая зола дымовых газов ТЭС. Показано, что поглощение диоксида серы суспензией золы происходит в условиях насыщения орошающего раствора щелочным компонентом золы. Определяющее влияние на эффективность связывания диоксида серы суспензией золы имеют концентрация частиц золы и ее состав, а не жесткость или щелочность орошающей воды. Предложено для повышения эффективности десульфуризации дымовых газов ТЭС использовать часть золы, уловленной в мокром скруббере, в качестве добавки к орошающей воде. *Библ. 9, рис. 7, табл. 1.*

Ключевые слова: диоксид серы, зола, суспензия, абсорбция, мокрый скруббер.

Тепловые электростанции Украины, сжигающие угля более 35 млн т/год, уделяют все большее внимание решению экологических проблем, связанных с образованием при горении большого количества загрязняющих веществ. Украина с 01.02.11 г. вошла в Европейское энергетическое сообщество и взяла на себя обязательства выполнять после 31.12.17 г. требования Директивы 2001/80/ЕС [1] по ограничению выбросов некоторых загрязняющих веществ для больших топливосжигающих (тепловые) установок, соответствующие перспективным технологическим нормативам для новых и модернизированных тепловых установок по приказу Минприроды от 22.10.2008 № 541 [2].

На энергоблоках ТЭС Украины установки десульфуризации дымовых газов отсутствуют, а выходная концентрация диоксида серы определяется содержанием серы в топливе и находится в пределах 3000–7000 мг/м³, поэтому для соблюдения украинских перспективных технологических нормативов допустимых выбросов

SO₂ следует дымовые газы подвергать сероочистке с эффективностью 92–95 %. Только на энергоблоке № 4 Старобешевской ТЭС мощностью 215 МВт реализована сухая десульфуризация дымовых газов с эффективностью 90–95 % в котле циркулирующего кипящего слоя вследствие подачи известняка как сорбента в топку вместе с углем.

Экономичным стимулом внедрения технологий сероочистки является цена за выбросы SO₂: по Налоговому кодексу Украины 2010 г. [3], базовая плата за выброс 1 т с 1 января 2013 г. составит 909 грн, а с 1 января 2014 г. — 1212 грн. Учитывая, что в 2011 г. общие валовые выбросы диоксида серы в атмосферу от 14 крупных ТЭС Украины составили более 1100 тыс. т, то уже в 2013 г. сумма платежей за выбросы сернистого ангидрида превысит 1 млрд грн.

В мокрых золоуловителях, которые используются в качестве золоуловителей на пылеугольных котлах паропроизводительностью 160–640 т/ч на ТЭС и ТЭЦ Украины (более 35 %

установленной электрической мощности угольной теплоэнергетики), происходит незначительное улавливание диоксида серы. Это связано с растворимостью его в воде, с наличием в орошающей воде ионов щелочноземельных и щелочных металлов, входящих в состав золы топлива, гидроксильных ионов, а также бикарбонатных и карбонатных ионов.

На рис.1 приведены эмпирические зависимости эффективности улавливания сернистого ангидрида от приведенной сернистости углей для трех значений жесткости орошающей воды, согласно [4–6], полученные на основании экспериментальных данных ВТИ. Приведенная сернистость $S^{пр}$ есть отношение содержания серы в угле к его теплоте сгорания, %/(МДж/кг).

Орошающая вода жесткостью 0 мг-экв/л относится к мягкой воде, 5 мг-экв/л — к воде средней жесткости, 10 мг-экв/л — к жесткой воде. Наибольший эффект по сероочистке (см. рис.1) будет при сжигании малосернистых углей, например, с содержанием серы до 1 %. Украинские угли, как правило, содержат более 1 % серы [6]. Теплота сгорания украинских углей находится в пределах 20–22 МДж/кг, поэтому ожидаемый эффект связывания диоксида серы в мокрых золоуловителях не должен превышать 5 %, даже при использовании жесткой воды.

Однако проведенные в последние годы испытания мокрых скрубберов Вентури на ТЭС Украины показали, что фактическая эффективность связывания диоксида серы выше 5 %. Например, испытания мокрых скрубберов угольных паровых котлов ТП-90 на Приднепровской ТЭС, проведенные сотрудниками компании «Техэнерго» (Львов) и Института угольных энерготехнологий НАН Украины, показали эффективность связывания диоксида серы 7–9 % без ис-

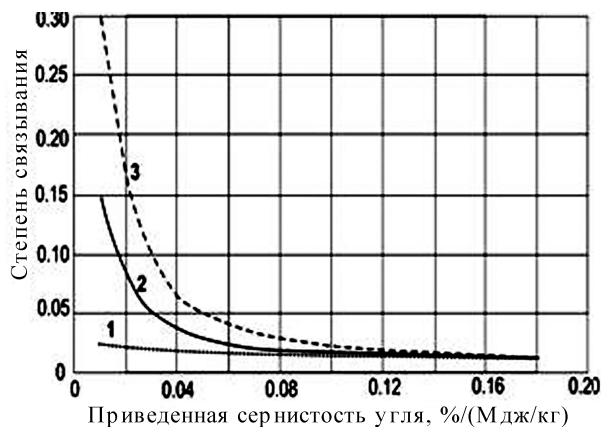


Рис.1. Зависимость эффективности улавливания SO_2 в мокром золоуловителе от приведенной сернистости углей в зависимости от жесткости воды, мг-экв/л: 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10.

пользования каких-либо добавок. Аналогичные результаты были получены на мокрых золоуловителях на Змиевской и Добротворской ТЭС.

В связи с этим включается дополнительный механизм повышения абсорбции диоксида серы суспензией золы. Поэтому представляет интерес исследование поглощения диоксида серы орошающей водой или суспензией золы при разных концентрациях золы и различном ее составе. В качестве орошающей воды использовалась дистиллированная вода, отфильтрованная вода после длительного контакта с золой (отстой или осветленная вода), а также суспензия золы с орошающей водой. Исследования проводились на лабораторной установке мокрой очистки газов барботажного типа, созданной сотрудниками Института угольных энерготехнологий НАН Украины (рис.2) [7]. Рабочий объем реактора 100 мл.

Во время опытов исследовались процесс абсорбции диоксида серы и изменение химического состава водного раствора сорбента от начала до практически полного прекращения реакции. В ходе экспериментов измерялись текущие значения выходной концентрации диоксида серы и диоксида углерода с помощью газоанализатора и pH раствора во времени с помощью иономера в режиме on-line при пропускании через экспериментальный реактор газовой смеси известного состава с использованием разных сорбентов. По газовой фазе данная лабораторная модель представляет собой реактор идеального вытеснения, а по жидкой — реактор идеального пере-

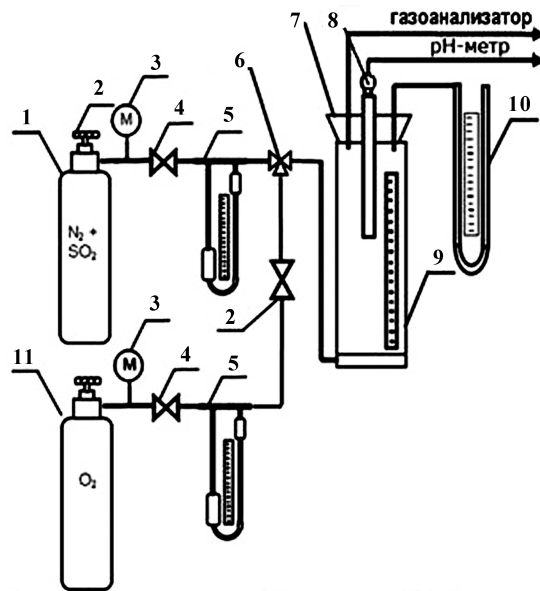


Рис.2. Схема лабораторной установки мокрой десульфурзации: 1 — баллон газовой смеси $SO_2 + N_2$; 2 — кран; 3 — манометр; 4 — кран-регулятор; 5 — расходомер (реометр); 6 — трехходовой кран; 7 — пробка резиновая; 8 — электрод для измерения pH; 9 — барботер; 10 — манометр водной; 11 — баллон газовый O_2 .

мешивания. Время контакта «газ — жидкость» равно времени всплытия пузырька, в описанной установке оно составляет около 1,2 с. Близкие по конструкции установки описаны в работах [8, 9].

В качестве модельного дымового газа использовалась смесь $N_2 + SO_2$ с объемным содержанием сернистого ангидрида 2000 млн^{-1} и кислорода, подача которого осуществлялась по отдельному каналу (см. рис.2), его объемная концентрация устанавливалась на уровне 6 %. Эксперименты показали, что при смешивании сухой золы с дистиллированной водой растворение щелочных компонентов золы, определяемое по изменению pH раствора, реально начинается после 15 с контакта. Само значение pH слабо зависит от концентрации золы в растворе (рис.3, кривые 1, 2). Если вместо дистиллированной воды использовать отстой золы с pH 8,0–8,5 (аналог осветленной воды из пруда золоотвала), то скорость изменения pH снизится за счет уменьшения разности концентраций веществ в твердой и жидкой фазах, и максимального значения pH достигнет значительно позже (кривая 3).

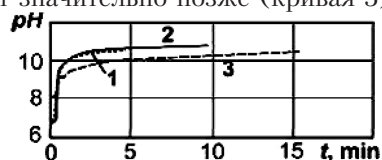


Рис.3. Изменение pH раствора в зависимости от времени контакта золы с жидкостью при разных концентрациях золы: 1 — 50 г/л (дистиллированная вода); 2 — 150 г/л (дистиллированная вода); 3 — 150 г/мл (отстой золы).

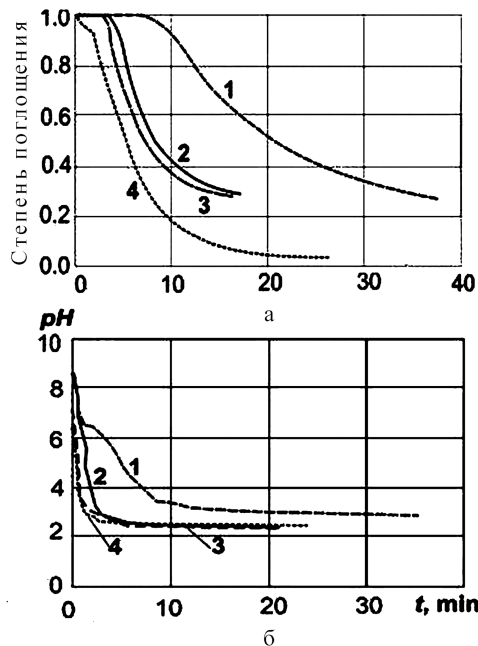


Рис.4. Поглощение SO_2 (а) и pH раствора (б) для суспензии золы (1), настоя той же золы (2), и дистиллированной воды с кислородом (3) и без кислорода (4). Концентрация золы 100 г/л.

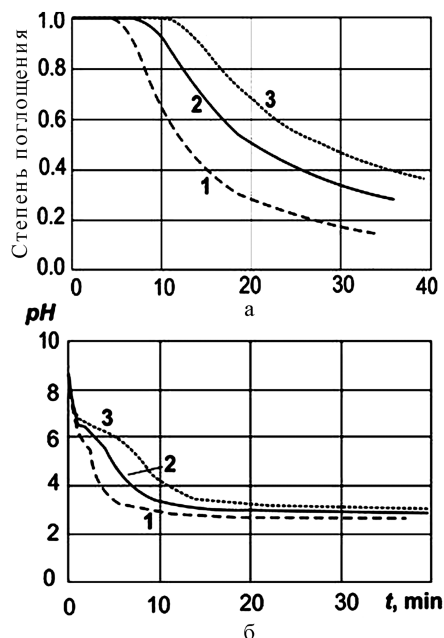


Рис.5. Поглощение SO_2 суспензией золы (а) и pH раствора (б) в зависимости от концентрации золы, г/л: 1 — 50; 2 — 100; 3 — 150.

Максимальное значение pH в эксперименте достигало 10,40–10,6, однако при нахождении раствора в открытой посуде через 2 сут оно снижалось до 8,2–8,3. В плотно закрытой посуде изменения практически не происходило. Это можно объяснить, например, реакцией гидроксида кальция с углекислым газом воздуха. Получаемый при этом карбонат кальция выпадает в осадок вследствие меньшей растворимости, и концентрация кальция в растворе снижается. Эксперимент показал, что зола обладает определенным потенциалом для абсорбции диоксида серы.

Была исследована поглощательная способность суспензии золы и отстоя золы в воде, которая выдерживалась в открытой посуде 2 сут (аналог осветленной воды из золоотвала). Для сравнения в качестве сорбента использовалась также дистиллированная вода. На рис.4 представлены экспериментальные кривые поглощения диоксида серы в барботере и кривые изменения значений pH в растворе (б) во времени. В качестве сорбента использовались суспензия золы, настой той же золы и дистиллированной воды. Кривая 4 показывает поглощение SO_2 , когда в модельном газе отсутствует кислород.

Степень поглощения диоксида серы определялась по формуле:

$$\eta = (C^1_{SO_2} - C^2_{SO_2}) / C^1_{SO_2},$$

где $C^1_{SO_2}$, $C^2_{SO_2}$ — концентрация диоксида серы на входе и выходе из реактора, млн^{-1} .

Как видно из приведенных графиков, кривые изменения pH суспензии золы и настоя зо-

Количественные показатели процесса затворения

ТЭС	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
Трипольская	52,00	11,48	22,76	3,50	1,76	0,69	0,13	0,39	1,10	0,45	0,80
Бурштынская	51,83	16,47	20,94	2,28	1,39	0,88	0,14	0,39	1,47	0,20	0,55
Змиевская	51,03	13,97	24,28	2,80	1,51	0,81	0,09	0,41	1,03	0,50	0,85

лы на первом временном промежутке совпадают, что свидетельствует о наличии насыщенного раствора (катионами из золы) перед началом экспериментов. В дальнейшем запас катионов в настое золы падает, а в суспензии золы происходит постоянная подкачка катионов щелочноземельных и щелочных металлов из частиц золы.

Поглотительная способность настоя золы не намного выше, чем чистой воды в присутствии кислорода, поскольку в настое золы присутствует ограниченное количество активного сорбента, способного реагировать с образующейся сернистой кислотой. Кислород в настое

зола расходуется в основном на окисление сульфитов до сульфатов. Наличие кислорода в дистиллированной воде способствует окислению некоторой части SO₂ до SO₃, а триоксид серы сразу же растворяется в воде, образуя серную кислоту, снижая pH раствора. Поглотительная способность суспензии золы значительно выше, ибо активный сорбент (катионы) в процессе абсорбции SO₂ поступает в раствор за счет экстракции из твердой фазы.

Увеличение количества золы в суспензии вызывает повышение концентрации активного сорбента в растворе (катионов Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) и вследствие этого рост абсорбции SO₂. На рис.5 приведена зависимость абсорбции SO₂ от концентрации твердой фазы в растворе. Из графиков видно, что поглотительная способность суспензии золы увеличивается с ростом ее концентрации в суспензии.

Поглотительная способность суспензии золы также зависит от ее состава. В таблице приведен состав летучей золы разных ТЭС, а на рис.6 показана абсорбция SO₂ суспензиями золы этих станций при одинаковой концентрации: 10 г золы на 100 мл настоя той же золы.

Как видно из таблицы, наибольший потенциал абсорбции (сумму оксидов щелочных и щелочноземельных металлов) имеет зола Трипольской ТЭС, наименьший — зола Бурштынской ТЭС. Графики поглощения SO₂, приведенные на рис.6, соответствуют данным по составу летучей золы.

Для увеличения концентрации золы в суспензии для существующих мокрых золоуловителей целесообразна подача в осветленную воду части летучей золы посредством ее частичной рециркуляции в трубопровод орошающей воды (рис.7). Внедрение такой технологической схемы позволит малозатратным путем, без больших переделок, повысить эффективность десульфуризации до 15–20 %.

Выводы

Испытания на ТЭС Украины мокрых золоуловителей в качестве аппаратов улавливания диоксида серы показали связывание SO₂ на уровне 7–10 %, что значительно превышает ожидаемую по существующим нормативным документам эффективность сероочистки для жесткой осветленной воды.

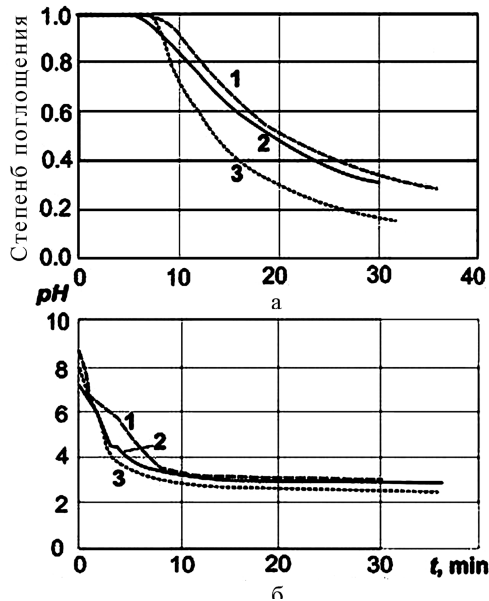


Рис.6. Поглощение SO₂ (а) и pH раствора (б) суспензией золы ТЭС: 1 – Трипольская; 2 – Бурштынская; 3 – Змиевская. Концентрация золы 100 г/л.

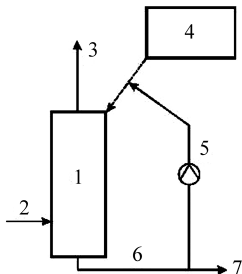


Рис.7. Технологическая схема рециркуляции части золы для мокрых золоуловителей: 1 – мокрый золоуловитель; 2 – дымовые газы; 3 – очищенные дымовые газы; 4 – бак осветленной воды; 5 – насос рециркуляции; 6 – уловленная пульпа; 7 – поток пульпы на золоотвал.

Експериментально показано, що поглищені діоксида сери в суспензії золи вище, ніж в освітленій воді від настоя золи, і набагато вище, ніж в дистильованій воді. Це доводить, що зв'язування діоксида сери відбувається в насиченому розстворі щелочноземельних і щелочних компонентів легкої золи. На поверхні частинок золи відбувається генерація катіонів щелочноземельних металів в розствор по мірі їх розходування на реакції з аніонами сульфата, сульфита і бисульфита.

Експериментальне порівняння різних зол показало, що вище концентрація оксидів щелочноземельних металів в золі, тим краще поглинається SO_2 .

Збільшення концентрації золи в суспензії призводить до зростання поверхні генерації катіонів щелочноземельних і щелочних металів в розствор і до зростання поглинання діоксида сери з утворенням сульфитів і сульфатів.

Для існуючих мокрих золоуловлювачів запропоновано підвищити концентрацію частинок золи рециркулюючої частини уловленої золи в трубопровод орошувальної води для досягнення зниження викидів діоксида сери на 15–20 %.

Список літератури

1. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants. Official Journal, L 309, 27.11.2001, p. 1–21.
2. Наказ Міністерства природи від 22.10.2008 № 541 «Про затвердження технологічних нормативів допустимих

- викидів забруднюючих речовин із теплових установок, номінальна теплова потужність яких перевищує 50 МВт». — <http://www.menr.gov.ua>
3. Податковий кодекс України. Закон України від 02.12.2010 № 2755-VI // Відомості Верховної Ради України. — 2011. № 13–14, № 15–16, № 17, ст. 112. — <http://www.zakon.rada.gov.ua>
 4. РД 34.02.305-90. Методика визначення валових і удільних викидів шкідливих речовин в атмосферу от котлов теплових електростанцій. — М. : Міненерго СРСР, 1990. — 27 с. — <http://www.sop.org.ua>
 5. РД 34.02.305-98. Методика визначення валових викидів забруднюючих речовин в атмосферу от котельних установок ТЭС. — М. : РАО «ЕЭС России», 1998. — 25 с. — <http://www.sop.org.ua>
 6. ГКД 34.02.305-2002. Викиди забруднювальних речовин в атмосферу від енергетичних установок. Методика визначення / Ю.П.Корчової, І.А.Вольчин, О.М.Коломієць. — Київ : Організація енергетичних підприємств «ГРІФРЕ», 2002. — 47 с. — <http://www.sop.org.ua>
 7. Вольчин І.А., Карацуба А.С., Руденко Л.Н. Применимость диоксида марганца для очистки дымовых газов // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2012. — № 3. — С. 49–55.
 8. Shengyu Liu, Wende Xiao. New Wet Flue Gas Desulfurization Process Using Granular Limestone and Organic Acid Additives // Intern. J. Chem. Reactor Eng. — 2006. — Vol. 4. — Article A 24.
 9. Гумницький Я.М., Дерейко К.О. Теоретичний аналіз процесу хемisorбційного поглинання газів в трьохфазній системі. — Ченстоховська Політехніка, Польща; Національний університет «Львівська політехніка», Україна, 2007.

Поступила в редакцію 28.01.13

Вольчин І.А., канд. техн. наук, Карацуба А.С., канд. техн. наук, Руденко Л.М.

Інститут вугільних енерготехнологій НАН України, Київ

вул. Андріївська, 19, 04070 Київ, Україна, e-mail: ceti@i.kiev.ua, volchyn@gmail.com

Застосування золи як сорбенту для сіркоочищення димових газів у мокрих золоуловлювачах

Наведено результати експериментальних досліджень абсорбції діоксиду сірки на лабораторній установці мокрої очистки газів барботажного типу, де як сорбент використовувалася легка зола димових газів ТЕС. Показано, що поглинання діоксиду сірки суспензією золи відбувається в умовах насичення зрошувальної розчину лужними компонентами золи. Визначальний вплив на ефективність зв'язування діоксиду сірки суспензією золи мають концентрація частинок золи та її складу, а не жорсткість або лужність зрошувальної води. Запропоновано для підвищення ефективності сіркоочищення використовувати частину золи, уловленої в мокрому скрубелі, як добавку до зрошувальної води. *Бібл. 9, рис. 7, табл. 1.*

Ключові слова: діоксид сірки, зола, суспензія, абсорбція, мокрий золоуловлювач.

Volchyn I.A., *Candidat Technical Science*,
Karatsuba A.S., *Candidat Technical Science*, **Rudenko L.M.**
**Coal Energy Technology Institute of National Academy of Science of
 Ukraine, Kiev**
 19, Andriivska Str., 04070 Kiev, Ukraine, e-mail: ceti@i.kiev.ua, volchyn@gmail.com

The Use of Fly Ash as a Sorbent for Flue Gas Desulphurisation in Wet Ash Collector

The results of experimental studies of absorption of sulphur dioxide with using the fly ash as a sorbent in the laboratory scale wet bubbling installation are presented. It is shown that the absorption of sulphur dioxide by ash slurry is in a saturated solution of alkaline components of the ash. Determining influence on the efficiency removal of sulphur dioxide the concentrations of the ash particles in slurry and the composition, not hardness or alkalinity of spraying water. Using the part of the caught ash in a wet dust collector as an additive to the spraying water to enhance removal of sulphur dioxide is proposed. *Bibl. 9, Fig. 7, Table 1.*

Key words: sulphur dioxide, ash, slurry, absorption, wet ash collector.

References

1. Directive 2001/80/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2001 on the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants. Official Journal, L 309, 27.11.2001, p. 1–21.
2. Order of Ministry of Environmental Protection of Ukraine of 22.10.2008 No. 541 «On approval of technical standards of allowable pollutant emissions from combustion plants, rated thermal input exceeding 50 MW». — <http://www.menr.gov.ua>. (Ukr.)
3. Tax Code of Ukraine. Law of Ukraine of 02.12.2010 No. 2755-VI, *Vidomosti Verkhovnoi Rady Ukrainy*, 2011, No. 13–14, No. 15–16, No. 17, article 112. — <http://www.zakon.rada.gov.ua>. (Ukr.)
4. RD 34.02.305-90. Method for determination of total and specific emissions of pollutants into the atmosphere from the boilers of thermal power plants. Moscow : Minenergo SSSR, 1990, 27 p. — <http://www.sop.org.ua> (Rus.)
5. РД 34.02.305–98. Method for determination of total and specific emissions of pollutants into the atmosphere from the boilers of TPP. Moscow : RAO «EES Rossii», 1998, 25 p. — <http://www.sop.org.ua> (Rus.)
6. GKD 34.02.305–2002. Emissions of pollutants into the atmosphere from power plants. Method of determination / Iu.P.Korchevoi, I.A.Volchyn, O.M.Kolomiets. Kiev : Organizacija energetychnyh pidpryjemstv «GRIFRE», 2002, 47 p. — <http://www.sop.org.ua> (Ukr.)
7. Volchyn I.A., Karatsuba A.S., Rudenko L.N. (2012). Manganese Dioxide Applicability for Flue Gas Cleaning. *Energotekhnologii i resursoberezhennie*, (3), p. 49–55. (Rus.)
8. Shengyu Liu, Wende Xiao (2006). New Wet Flue Gas Desulfurization Process Using Granular Limestone and Organic Acid Additives. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 4, Article A 24.
9. Humnytskii Ia.M., Dereiko K.O. (2007). Theoretical analysis of the chemisorptional absorption of gas in a three-phase system. — Politechnika Czestochowska, Poland; National University Lvivska Politechnika, Ukraine. (Rus.)

Received January 28, 2013

Подписывайтесь на журнал
«Энерготехнологии и ресурсосбережение» (индекс 74546)
 на 2014 г. по Сводному Каталогу агентства
«УКРИНФОРМНАУКА»

По вопросам организации подписки обращайтесь по адресам:

в Украине

Агентство «Укринформнаука»
 ул. Владимирская, 54, комн. 144
 Киев-30, 01601
 тел. / факс +38 (044) 239-64-57
 моб. +38 (050) 154-77-83
 e-mail: innovation@nas.gov.ua

в России

Компания «Информнаука»
 вед. специалист
 Перова Ольга Александровна
 тел.: 8(495) 787 38 73
 факс: 8(499) 152 54 81
 e-mail: perova@viniti.ru