

УДК 662.61:66.071.9/.074.3

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ СЕРЫ: АНАЛИЗ РАБОТЫ КОТЛА ДЛЯ СЖИГАНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЯ

¹Досмухамедов Н.К., ²Каплан В.А., ³Симбинов М.Д., ³Исмаилов М.Я., ¹Жолдасбай Е.Е.

¹Научно-исследовательский центр «ИНТЕГМО», Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: nurdos@bk.ru;

²Научный институт имени Вейцмана, Израиль;

³Акционерное общество «Энергоорталык-3», Шымкент

Рост производства и широкое потребление угля (~40% производимой в мире электроэнергии вырабатывается путем сжигания угля) обусловлено тем, что уголь обладает высоким значением чистого выхода полезной энергии и его сжигание позволяет получить высокотемпературное тепло и электроэнергию самым дешевым способом. Вместе с тем уголь является самым загрязняющим энергоресурсом. Выбросы промышленных предприятий Казахстана в атмосферу составляют более трех миллионов тонн в год, из которых 85% приходится на 43 крупных предприятия. Наибольшее количество вредных веществ от стационарных источников выбрасывают предприятия цветной металлургии (29%) и предприятия теплоэнергетики (23%) в виде сернистого ангидрида. Снижения эмиссий сернистого ангидрида в основном можно добиться за счет обеспечения тепловых электрических станций высококачественным углем и применением инновационных технологий сжигания. Наибольший интерес для глубокой очистки отходящих газов от SO₂ представляет технология химической абсорбции газов карбонатным расплавом щелочных металлов с дальнейшей регенерацией расплава угарным газом (CO). Интегрирование технологии в действующие ТЭС требует проведения громоздких технологических расчетов для количественного определения реагентов и выбора размеров и технологических параметров реакторов, применительно к конкретному объекту сжигания угля. В настоящей работе представлена гибкая методика упрощения задачи проведения громоздких технологических расчетов путем построения графических номограмм, позволяющих определять технологические параметры процесса сжигания угля и химической абсорбции отходящих газов от SO₂ карбонатным расплавом щелочных металлов для любого выбранного объекта сжигания угля. Данная методика расчетов и построенные на их основе номограммы были использованы при проведении промышленных испытаний по глубокой очистке отходящих газов на котельной К-19 АО «Энергоорталык-3» (г. Шымкент, Казахстан).

Ключевые слова: уголь, отходящие газы, сера, очистка, карбонатный расплав, щелочные металлы

CLEANING OF WASTE GASES OF INDUSTRIAL ENTERPRISES FROM SULFUR: ANALYSIS OF THE BOILER OPERATION FOR COMBUSTION OF SULFUR-CONTAINING COAL

¹Dosmukhamedov N.K., ²Kaplan V.A., ³Simbinov M.D., ³Ismailov M.Ya., ¹Zholdasbay E.E.

¹Research Center «INTEGMO», Kazakh National Research Technical University

after of K.I. Satpaev, Almaty, e-mail: nurdos@bk.ru;

²Weizmann Institute of Science, Israel;

³Joint Stock Company «Energoortalyk-3», Shymkent

The growth in production and the widespread consumption of coal (~40% of the world's electricity produced by burning coal) is due to the fact that coal has a high net yield of useful energy and its combustion makes it possible to obtain high-temperature heat and electricity in the cheapest way. At the same time, coal is the most polluting energy resource. Emissions of industrial enterprises of Kazakhstan into the atmosphere are more than three million tons per year, of which 85% are in 43 large enterprises. The largest amount of harmful substances from stationary sources is emitted by non-ferrous metallurgy (29%) and thermal power plants (23%) in the form of sulfurous anhydride. Reduction of sulfur dioxide emissions, in general, can be achieved through the provision of thermal power plants with high-quality coal and the use of innovative combustion technologies. The technology of chemical absorption of gases by the carbonate melt of alkali metals with further regeneration of the melt by carbon monoxide (CO) is of the greatest interest for deep purification of waste gases from SO₂. Integration of technology into existing thermal power plants requires cumbersome technological calculations to quantify the reagents and to select the sizes and technological parameters of the reactors for a particular coal combustion facility. In this paper, we present a flexible technique for simplifying the task of carrying out cumbersome technological calculations by constructing graphical nomograms that allow us to determine the technological parameters of coal combustion and the chemical absorption of waste gases from SO₂ by the carbonate melt of alkali metals for any chosen coal combustion facility. This calculation methodology and the nomograms constructed on their basis were used in carrying out industrial tests for deep cleaning of waste gases at the K-19 boiler house of JSC Energoortalik-3 (Shymkent, Kazakhstan).

Keywords: coal, waste gases, sulfur, purification, carbonate melt, alkali metals

Проблема загрязнения окружающей среды сернистым ангидридом

Существующий сегодня высокий уровень загрязнения атмосферы, связанный

с ростом выбросов вредных веществ от деятельности предприятий теплоэнергетики, цветной и черной металлургии, нефтегазового комплекса и транспорта, к сожалению, стал уже нормой и представляет реальную

угрозу, вызывает ухудшение здоровья населения и деградацию окружающей среды. Многие крупные промышленные предприятия, построенные 20–30 лет назад, до сих пор не реконструированы. Используемые ими установки для производства серной кислоты и производства элементарной серы не отвечают современному техническому уровню и являются основными источниками выбросов диоксида серы.

К самым крупным загрязнителям атмосферы относятся предприятия теплоэнергетики, выбросы которых составляют около миллиона тонн в год. Главной проблемой является увеличение в выбросах содержания сернистого ангидрида из-за использования непроецированного твердого топлива (угля) с повышенной зольностью (до 48 %) и высоким содержанием серы. К примеру, по данным МОЭС РК, для ТЭС мощностью 1000 МВт характерны следующие выбросы, т/ч.: углекислого газа – 560; паров воды – 105; диоксида серы – 14; оксидов азота – 4 и золы 0,85 при условии, что эффективность очистки дымовых газов от летучей золы составляет 0,99. Вблизи ТЭС, выбрасывающих такое количество загрязнителей, образуются зоны с повышенными концентрациями вредных веществ, протяженность рассеивания которых в атмосфере, за счет выбросов их через высокие трубы, составляет до 5 км и более.

Несмотря на то, что в последние годы отечественные промышленные ТЭС работают не на полную мощность и многие угольные тепловые электростанции переведены на природный газ, в республике остается еще достаточно много электростанций сжигающих уголь, в том числе и с высоким содержанием серы, не говоря уже о малых котельных. Сегодня 80 % электростанций Казахстана работает на угле. По мере экономического роста Казахстана зависимость от твердых видов топлива будет только нарастать. В подтверждение этому можно привести решения, принятые в республиканской программе развития угольной отрасли до 2020 г., направленные на повышение эффективности топливно-энергетического комплекса. Согласно программе предусмотрено не только увеличение объемов добычи угля до 131 млн тонн, но и его большее применение для выработки тепла и электроэнергии. При этом если учесть, что в Казахстане преобладают низкокачественные угли с высоким содержанием серы, которые более чем на 40 % покрывают спрос на первичные энергоресурсы, то можно представить последствия загрязнения окружающей среды от их использования. Отсутствие надежных систем очистки отходящих газов от серни-

стого ангидрида на действующих ТЭС усилит рост эмиссии SO_2 с отходящими газами в окружающую среду с дальнейшим увеличением негативного их воздействия на здоровье населения.

Потребности в угле для энергетики растут не только в Казахстане, но и во всем мире. По оценке специалистов, в развивающихся странах с каждым годом потребляется на 6 % больше угля, что свидетельствует о постоянном увеличении производства и потребления угля. Мировое потребление высококачественных углей сдерживается высоким содержанием серы в них. При разработке и внедрении достаточно надежной высокоэффективной системы очистки отходящих газов от SO_2 можно было бы вовлечь в производство высококалорийные, низкзольные угли с повышенным содержанием серы, что значительно снизило бы стоимость электроэнергии и суммарные выбросы вредных веществ в окружающую среду.

Приведенные примеры показывают, что очистка отходящих газов от сернистого ангидрида, выбрасываемых крупными предприятиями цветной, черной металлургии, нефтяной и химической отрасли, включая ТЭС республики, работающие на сжигании угля, является одной из важнейших и актуальных задач.

В настоящей работе показаны пути решения проблемы очистки отходящих газов от SO_2 и представлены результаты графических номограмм, позволяющих без проведения громоздких технологических расчетов определять основные технологические параметры процесса сжигания угля и способа очистки отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов, позволяющей снизить содержание SO_2 в дымовых газах ТЭС до 0,003 %.

Пути решения проблемы

Решение проблемы улавливания диоксида серы из дымовых и отходящих газов различных производств является сложной и дорогостоящей задачей, поскольку связано с необходимостью обработки огромных количеств газов, отходящих от промышленных агрегатов без давления и при высокой температуре. Их обработка связана с использованием значительного количества реагентов для поглощения диоксида серы, специальных материалов для аппаратурного оформления технологических процессов, в которых обращаются высокоагрессивные, коррозионно-активные среды, а также необходимостью использования значительных площадей для сероулавливающих сооружений, что особенно проблематично для действующих предприятий.

Существующие способы очистки отходящих газов ТЭС от сернистого ангидрида [1–3] исчерпали свои возможности и требуют изыскания более совершенных, высокоэффективных способов, обеспечивающих глубокую очистку отходящих газов от вредных выбросов.

В научно-технической литературе имеется значительное количество работ, посвященных разработке новых эффективных технологий глубокой очистки серосодержащих газов ТЭС с применением различных реагентов. Так, в работах [4, 5] показаны результаты по очистке серосодержащих газов с использованием газообразного аммония и его водных растворов NH_4OH . В работе [6] в качестве поглощающих реагентов серы использовали растворы гидроксидов и карбонатов калия и натрия. Авторы работ [7, 8] очистку отходящих газов от серы проводили с использованием твердых сорбентов активированного угля и алюминатов натрия (NaAlO_2 – цеолитов).

Одним из эффективных методов, прошедших промышленные испытания, является технология глубокой очистки отходящих газов от SO_2 (остаток SO_2 в газе $< 0,005\%$ после очистки) путем абсорбции отходящих газов расплавленной эвтектической смесью карбонатов щелочных металлов с проведением дальнейшей регенерации получаемых карбонатно-сульфатных расплавов путем восстановления твердым углем [9–11]. По данной технологии серу из карбонатно-сульфатного расплава извлекают в виде газообразного H_2S , который далее используется для производства серной кислоты и/или элементарной серы. Несмотря на высокую эффективность технология не нашла широкого применения в силу определенных трудностей по осуществлению процесса химической регенерации расплава (удаление серы из карбонатно-сульфатного расплава). Это связано с тем, что механизм процесса химической регенерации включает протекание многоступенчатых реакций, полнота осуществления которых требует поддержания высоких температур $\sim 850\text{--}950^\circ\text{C}$. При высоких температурах карбонатно-сульфатные расплавы становились очень агрессивными и реагировали практически со всеми материалами технологического оборудования, что и явилось, одной из основных причин сдерживания применения технологии на практике.

Высокоэффективное решение дальнейшей регенерации карбонатно-сульфатного расплава представлено в работах [12, 13]. Авторами предложено осуществлять процесс химической регенерации карбонатно-сульфатного расплава при низких темпера-

турах $450\text{--}550^\circ\text{C}$ путем восстановления его угарным газом (CO). Установлено, что восстановление карбонатно-сульфатного расплава CO позволяет достичь практически полного, до 99% , извлечения серы из расплава в виде карбонилсульфида (COS), пригодного для производства серной кислоты и/или элементарной серы. По утверждению авторов, проведение операций химической абсорбции отходящих газов и дальнейшей регенерации при одинаковых температурах обеспечивает решение двух очень важных для практики вопросов:

а) повышение срока эксплуатации оборудования (при 550°C воздействие сульфатно-карбонатного расплава на оборудование минимально);

б) обеспечение возможности удаления серы в форме COS , а не в форме H_2S , что создает условия для выбора и получения конечного продукта – серной кислоты или элементарной серы.

Разработанная технология легко интегрируется в технологическую схему действующих предприятий и без особых материальных затрат может быть использована для глубокой очистки отходящих газов от SO_2 с дальнейшим извлечением серы в товарный продукт – серную кислоту и/или элементарную серу. Простота аппаратного оформления технологии позволяет использовать ее для глубокой очистки отходящих газов от SO_2 , как крупных ТЭС, так и малых котельных, работающих на угле. На наш взгляд, последнее имеет более принципиальное значение. Наблюдаемый сегодня рост эмиссии совокупных выбросов SO_2 в окружающую среду от деятельности малых котельных, эксплуатируемых в черте крупных мегаполисов и густонаселенных пунктов, представляет более значимую реальную угрозу здоровью населения, чем угроза, наносимая здоровьем человека от деятельности крупной ТЭС, расположенной за чертой населенного пункта. Внедрение данной технологии на малых котельных позволило бы значительно снизить воздействие SO_2 на здоровье человека за счет уменьшения в разы его эмиссии в окружающую среду с отходящими газами.

Широкий спектр возможности использования разработанной технологии для глубокой очистки отходящих газов от SO_2 , получаемых в результате деятельности предприятий цветной и черной металлургии, нефтяной и химической отрасли, усиливает ее актуальность и практическую значимость.

Сегодня угольная отрасль республики обеспечивает выработку 78% электро-

энергии и практически полную загрузку коксохимического производства. Ресурсы энергетического угля в полной мере обеспечивают потребности тепловых электростанций. Для удовлетворения спроса коммунального сектора быстро растущих урбанизированных территорий и соответственно численности их населения планируется увеличение добычи малозольного угля на Шубаркульском и Майкубинском месторождениях. Следует ожидать, что рост мощностей ТЭС, работающих на сжигании угля, увеличит экологическую нагрузку SO_2 на окружающую среду и здоровье человека. В этой связи вопросы внедрения новых технологий, в том числе и рассмотренной выше технологии глубокой очистки отходящих газов от SO_2 , на ТЭС и малых котельных Казахстана представляют большой интерес.

В настоящее время в республике уже начаты и активно проводятся научно-исследовательские работы в этом направлении. Так, на АО «Энергоорталык-3» (г. Шымкент) в результате тесной кооперации инженерно-технических работников, ученых КазНИТУ им. К.И. Сатпаева и Научного института имени Вейцмана (Израиль) проводятся успешные системные научно-исследовательские работы по апробации данной технологии.

При внедрении технологии, прежде всего, необходимо иметь точное представление о конкретном объекте, осуществляющем сжигание угля с целью определения требуемого количества исходного карбонатного расплава щелочных металлов, необходимой для очистки отходящих газов от SO_2 . Это важно и с практической точки зрения, так как количеством расплава определяются геометрические размеры реактора, используемого для проведения процесса химической абсорбции и регенерации. Решение этих задач требует проведения громоздких технологических расчетов процесса сжигания угля с учетом производительности, качества угля, содержания серы в угле и привязки технологии к каждому отдельно взятому объекту и определения получаемых объемов отходящих газов и содержания сернистого ангидрида в них.

Для оптимизации решения задач и удобства применения результатов расчетов на практике нами построена математическая модель процесса сгорания угля и рассчитаны графические номограммы, позволяющие легко определять количественные соотношения входных и выходных параметров процесса сжигания угля и очистки отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов от SO_2 .

Материалы и методы исследования

Технологические расчеты процесса сжигания угля проводили для различных входных параметров угля (производительность, качество угля, содержание серы, коэффициент дутья), которые представляли собой традиционную задачу построения материального и теплового баланса с определением коэффициентов полезного действия котлов. При расчетах использован метод пошагового регрессионного анализа зависимостей входных и выходных параметров процесса сжигания угля. Конечный итог расчетов сводился к построению математической модели процесса сжигания угля, где в качестве основной функции выбирались искомые параметры, позволяющие определять показатели процесса химической абсорбции отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов. При расчетах использован массив результатов технологических расчетов, полученный методом итерации регрессионного анализа входных и выходных параметров процесса сжигания угля, и данные промышленных ТЭС и малых котельных установок, работающих на сжигании угля.

Построение графических номограмм, позволяющих определять конечные показатели процесса сжигания угля, осуществляли исходя из математических моделей, полученных в результате математической обработки исходного массива данных.

Технологические расчеты процесса абсорбции отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов сводились к построению математической модели, описывающей снижение содержания SO_2 в отходящих газах в зависимости от различных параметров (количество угля, содержание серы в угле и др.). При построении модели использованы результаты термодинамического анализа взаимодействия карбонатов щелочных металлов с SO_2 [14]. При проведении расчетов принято, что в условиях ведения процесса химической абсорбции, взаимодействие серосодержащих отходящих газов с карбонатным расплавом щелочных металлов сопровождается образованием сульфатно-карбонатного расплава, в котором содержание сульфата калия является доминирующим.

На основании полученной математической модели построена конечная номограмма, которая описывает зависимость изменения исходного объема карбонатного расплава щелочных металлов от объема отходящих газов и содержания SO_2 в них, получаемых при сжигании угля.

Все расчеты проведены с использованием комплекса специальных программ, разработанных авторами настоящей статьи с широким применением компьютерных технологий.

Результаты исследования и их обсуждение

Для построения номограмм в качестве исходных условий были приняты составы различных углей, которые добывают в Казахстане. В частности, технологические расчеты проводились для условий сжигания углей Карагандинского, Экибастузского, Майкаинского и Шубаркульского месторождений. Принятый для конечной математической обработки массив данных, наряду с составами указанных углей, был

дополнен составами высококалорийных углей с высоким содержанием серы (по данным практики).

Первичный анализ сводился к построению математических моделей процесса сжигания угля для различной производительности и содержания серы в угле. Содержание серы в исходных углях варьировалось в пределах от 0,3% до 1,2% мас. На основании технологических расчетов определяли зависимость влияния коэффициента

поддачи дутья (**Alpha**) на конечные технологические параметры процесса – объем получаемых отходящих газов и содержание сернистого ангидрида в нем, которые далее были представлены в виде графических номограмм.

На рис. 1 представлена номограмма, позволяющая определять количество получаемых отходящих газов в зависимости от количества сжигаемого угля и содержания серы в нем.

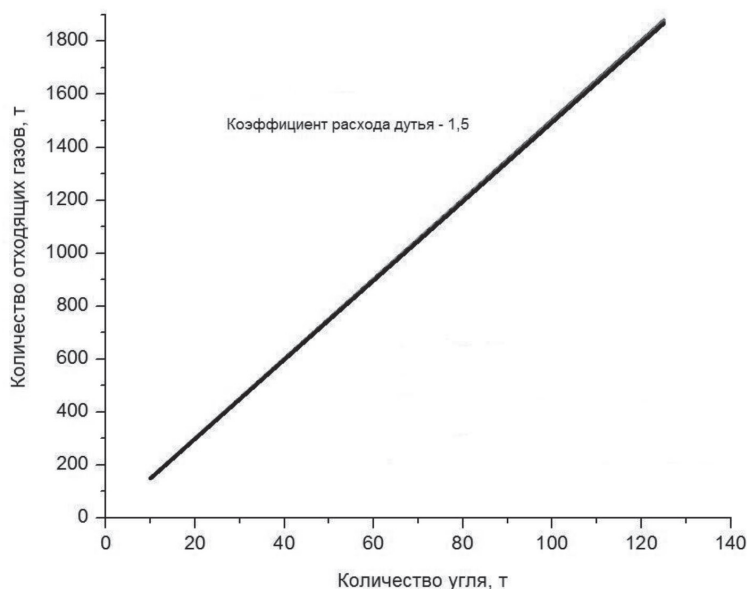


Рис. 1. Зависимость выхода отходящих газов от количества угля

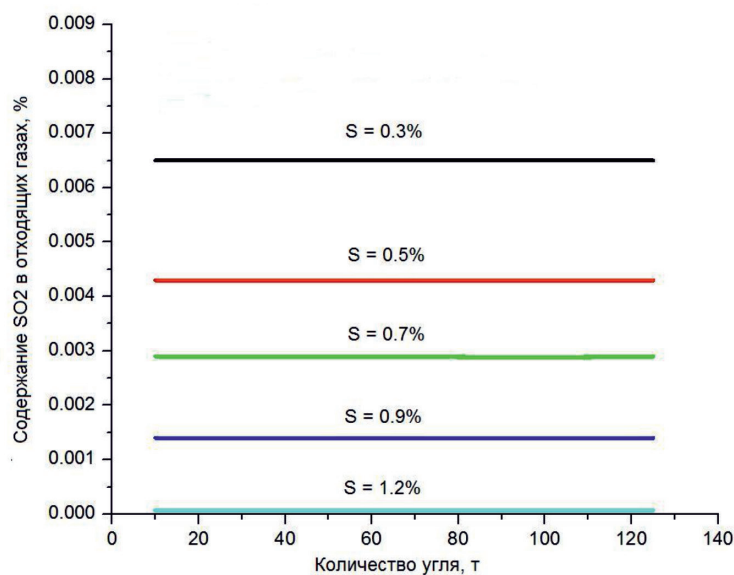


Рис. 2. Изменение содержания SO_2 в отходящих газах в зависимости от количества угля и содержания серы в нем

Видно, что выход отходящих газов, при постоянном расходе дутья, растет с увеличением количества угля. При этом содержание серы в угле на количество отходящих газов влияния не оказывает.

С точки зрения экологических требований большое значение имеет определение содержания сернистого ангидрида в отходящих газах. Решение поставленной задачи сводилось к построению номограмм, которые позволяют определять содержание сернистого ангидрида в зависимости от различных параметров. Так, на рис. 2

представлена номограмма, позволяющая определять содержание сернистого ангидрида в отходящих газах в зависимости от количества сжигаемого угля и содержания серы в нем.

Наиболее важным параметром, влияющим на количество отходящих газов и содержание SO_2 в них, является расход подаваемого дутья. На практике для удобства и оперативного количественного определения конечных искомым параметров можно пользоваться номограммами, представленными на рис. 3 и 4.

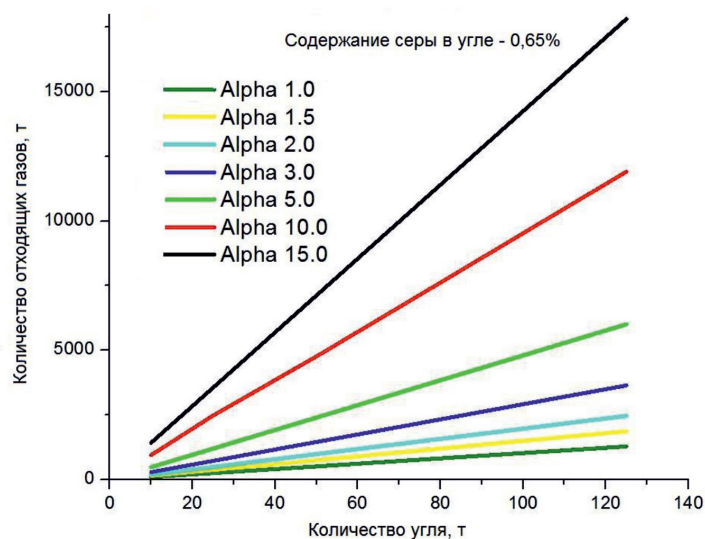


Рис. 3. Влияние коэффициента расхода дутья на количество получаемых отходящих газов

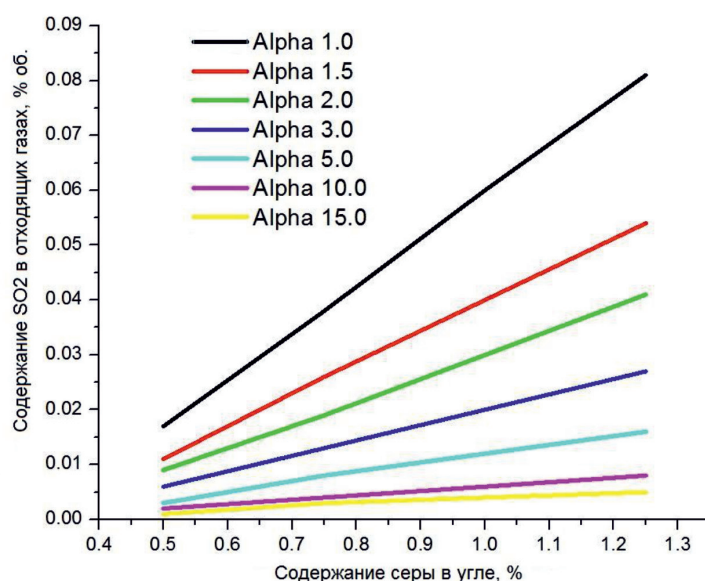


Рис. 4. Зависимость содержания SO_2 в отходящих газах от содержания серы в угле

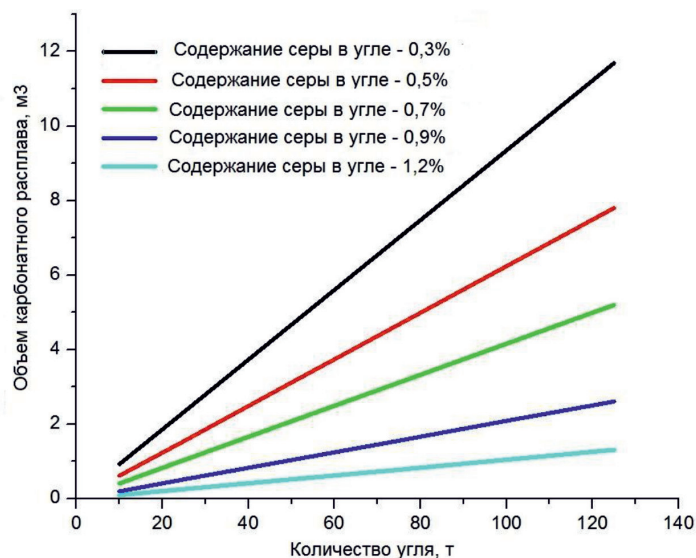


Рис. 5. Определение требуемого объема карбонатного расплава щелочных металлов для очистки отходящих газов от SO_2 в зависимости от количества угля и содержания серы в нем

Для определения требуемого количества исходного карбонатного расплава щелочных металлов, необходимого для очистки отходящих газов от SO_2 , можно пользоваться номограммой, представленной на рис. 5.

Полученные в работе номограммы были опробованы для определения конечных технологических параметров процесса сжигания угля и химической абсорбции отходящих газов при проведении промышленных испытаний по сжиганию угля Шубаркульского месторождения на котельной К-19 АО «Энергоорталык-3». Результаты промышленных испытаний по количеству отходящих газов и содержанию SO_2 в них, полученные при сжигании угля с содержанием серы 0,65% и расходе дутья равном $\alpha = 1,5$, показали хорошую сходимость с данными, определенными с помощью номограмм.

Выводы

1. На основании технологических расчетов процесса сжигания угля построены номограммы, позволяющие определять выходные технологические параметры процесса в зависимости от различных факторов – производительности, содержания серы и расхода дутья.

2. Для определения необходимого количества карбонатного расплава, используемого для очистки отходящих газов от SO_2 , построена номограмма, позволяющая без проведения громоздких технологических расчетов определять его количество и выбрать геометрические размеры реактора для осуществления процесса химической абсорбции и дальнейшей регенерации карбонатно-сульфатного расплава.

3. Сравнительный анализ технологических показателей процесса сжигания угля и очистки отходящих газов от SO_2 , полученных в результате промышленных испытаний и вычисленных по разработанным номограммам, показали хорошую сходимость.

Список литературы

1. Абрамов А.И., Елизаров Д.П. Повышение экологической безопасности ТЭС. – М.: МЭИ, 2002. – 377 с.
2. Путилов В.Я. Экология энергетики. – М.: МЭИ, 2003. – 715 с.
3. Рьжжкин В.Я. Тепловые электрические станции. – М.: Энергия, 1976. – 444 с.
4. Zhang Y.Q., Xiao Z.B., Ma J.X. Applied Catalysis B-Environmental. – 2004. – № 48. – P. 57.
5. Dube S.K. Desulfurization of and removal of carbon dioxide from gas mixtures. US Patent Application 2011/0150733 A1. 2011.
6. Puig R. Apparatus for avoiding sulphur dioxide emissions to ambient air. France Patent Application 2869240, 2005.
7. Patrice F. Unit for filtration and neutralization of sulfurous anhydride contained in smoke from a boiler. US Patent 4784835, 1988.
8. Meszaros P. and Halasz A. Multistage treatment of flue gases including adsorption-neutralization, filtration, post combustion and post filtration. Hungarian Patent HU67717, 1995.
9. Yosim S.J., Grantham L.F., Mckenzie D.E., and Stegmann G.C. Chemistry of Molten Carbonate Process for Sulfur Oxides Removal from Stack Gases. Advances in Chemistry Series 1973. – 174 p.
10. Mcillroy R.A., Atwood G.A., and Major C.J. Absorption of Sulfur-Dioxide by Molten Carbonates. Env. Sc. Technol. 1973. – № 7. – P. 1022.
11. Moore K.A. Recovery of sulfur values from molten salt. US Patent 3867514, 1973.
12. Lubomirsky I., Kaplan V. Apparatus and method for removing sulfur dioxide from flue gases. European Patent Application No. 12737609.3, 2011.
13. Lubomirsky I., Kaplan V. Apparatus and method for removing sulfur dioxide from flue gases. US Patent 8,852, 540, October 7, 2014.
14. Досмухамедов Н.К., Каплан В., Жолдасбай Е.Е., Любомирский И. Разработка технологии очистки отходящих газов тепловых угольных электростанций от серы // Уголь. – 2015. – № 8. – С. 110–114.