

Решение проблемы снижения выбросов диоксида серы с дымовыми газами тепловых электростанций

Борис Владимирович Некрасов, Старший научный сотрудник, Всероссийский НИИ теплотехники (ВТИ), Россия, С.К. Федоров, Старший научный сотрудник, ВТИ, Россия, А.Н. Епихин, Старший научный сотрудник, ВТИ, Россия, В.И. Угначев, Старший научный сотрудник, ВТИ, Россия, А.М. Володин, Старший научный сотрудник, ВТИ, Россия

Одним из основных загрязнителей атмосферы является двуокись, выбрасываемая с дымовыми газами ТЭС, работающими на сернистом твердом или жидком топливах.

Диоксид серы наносит большой вред здоровью людей, отрицательно действует на растительный и животный мир, способствует усиленной коррозии металлических конструкций, разрушающе действует на памятники архитектуры.

Впервые решение проблемы снижения выбросов диоксида серы в атмосферу тепловыми электростанциями было начато в бывшем СССР и России в конце тридцатых годов прошлого века. На Каширской ГРЭС было сооружены две пилотные установки производительностью по газу 5 тыс. м³/ч. На установках планировалось отработать мокрый известняковый процесс и магнезитовый метод очистки. Первые испытания показали, что в процессе абсорбции интенсивно зарастает оборудование кристаллическими отложениями. Работы были свёрнуты в связи с началом Отечественной войны.

В послевоенный период на ТЭЦ-12 Мосэнерго, работающая на высокосернистом угле Подмосковского бассейна, была построена сероулавливающая установка производительностью по газу 200 тыс. м³/ч.

Очистка дымовых газов осуществлялась аммиачно-циклическим способом. Отличительной особенностью сероулавливающей установки состояло в том, что дымовые газы охлаждались ниже точки росы до 32°C. Конденсат, в котором растворялась двуокись серы, нейтрализовался известью и сбрасывался в Москву - реку.

Образовавшиеся в процессе абсорбции в газовой фазе образовывались твердые частички сульфата аммония, которые улавливались в мокром электрофилтре. Отработанный поглотительный раствор нагревался в отгонной колонне, десорбированная двуокись серы осушалась, сжижалась, после чего отгружалась на химический комбинат для производства серной кислоты.

В процессе эксплуатации была решена важная задача - предотвращение образования аэрозолей сульфата аммония путем снижения температуры очищаемых газов.

Эта задача актуальна и в настоящее время, так как единственным препятствием для внедрения метода с использованием аммиака в качестве сорбента – это образование аэрозолей на выходе очищенных газов в атмосферу.

Установка проработала несколько лет и была остановлена из-за замены угля природным газом.

В шестидесятые годы прошлого столетия была построена крупная сероулавливающая установка на Магнитогорском металлургическом комбинате производительностью по газу 3,5 млн. м³/ч.

Для поглощения двуокиси серы использовалась суспензия известняка. Для улавливания двуокиси серы применялись полые форсуночные абсорберы.

За более сорокалетнюю эксплуатацию установки технология очистки не претерпела никаких изменений. Работает установка следующим образом: отходящие газы от агломерационных машин подают на несколько абсорберов, орошаемых суспензией известняка.

Очищенные газы выбрасывают через дымовую трубу без подогрева.

Отработанную суспензию сбрасывают в котлован. Особенностью технологии очистки является то, что при эксплуатации происходит обводнение системы за счет подачи большого количества воды в сальниковое уплотнение циркуляционных насосов, что является причиной низкого использования известняка, которое составляет 30-40 %.

При эксплуатации подвергаются коррозионному и эрозионному износу форсунки и рабочее колесо циркуляционных насосов.

В последние годы была проведена реконструкция газоходов по замене стальных труб на трубы, изготовленные из стекловолоконного материала.

В эти же годы была построена опытно-промышленная сероулавливающая установка производительностью по очищаемому газу 30 тыс. м³/ч. на Северодонецкой ТЭЦ (Украина), работающая на высокосернистом Донецком угле.

На установке были проведены испытания различных абсорберов: аппарат распыливающего типа (АРТ), горизонтальная труба Вентури, аппарат с шаровой насадкой и полый форсуночный абсорбер.

В качестве сорбента использовались известняк, обожженный магнезит и кальцинированная сода. На основании полученных данных было проведено технико-экономическое сравнение исследуемых аппаратов.

Сравнение показало, что полый форсуночный абсорбер является наиболее перспективным. На установке отработывалась технология мокрого известнякового процесса и циклического магнезитового метода.

Были определены температурные условия образования кристаллогидратов сульфита магнезия шестиводных и трехводных. Проведены испытания различных аппаратов для вывода кристаллов сульфита магнезия из суспензии.

В восьмидесятых годах на Молдавской ГРЭС, работающая на сернистом угле, была сооружена опытная установка по одновременной очистке дымовых газов от диоксидов серы и азота озонным способом.

Производительность по газу составляла 10 тыс. м³/ч. Очистка газов осуществлялась в абсорберах двух типов: трёхступенчатая труба Вентури и насадочный скруббер.

В качестве абсорбента использовался аммиак. Экспериментально было установлено, при вводе озона в газоход окись азота окислялась до двуокиси азота, однако, а двуокись серы не окислялась. Поступая в абсорбер, орошаемый водным раствором аммиака, оксиды азота и серы улавливались раствором с образованием аммонийных солей сульфита и нитрата аммония. Нитрит аммония частично восстанавливался до молекулярного азота, окисляя сульфит аммония до сульфата.

Химизм процесса до конца не был изучен. Установка проработала несколько лет.

В конце 90-х годов по контракту с ЧССР была сооружена промышленная сероулавливающая установка для блока 200 МВт на электростанции Тушимиче-2, работающая на сернистом твердом топливе.

Сероулавливающая установка работала по циклическому магнезитовому методу с получением продукционной серной кислоты. В состав установки входило следующее оборудование отечественного производства: абсорбер полый форсуночный, циркуляционные насосы, отстойник для сгущения мелких кристаллов сульфита магнезия, сушилка для обезвоживания твердой фазы, печь кипящего слоя для термической диссоциации сульфита и сульфата магнезия с получением концентрированной двуокиси серы 5-6% об. и окиси магнезия, которая возвращалась в цикл абсорбции, фильтр для отделения уловленной золы в абсорбере. Концентрированная двуокись серы должна была перерабатываться в серную кислоту. Первые пуски установки показали, что степень очистки дымовых газов составляла более 90 %. Сгущение мелких кристаллов сульфита магнезия было 1000 г/л. Влажные дымовые газы после абсорбера подогревались горячим воздухом путем смешения и сбрасывались в существующую трубу.

В связи с сокращением сроков пуско-наладочных работ не были достигнуты проектные показатели по сушке и обжигу кристаллов сульфита и сульфата магния. По известным причинам все работы были прекращены.

В 1993г. по инициативе Минэнерго СССР был создан консорциум с участием зарубежной Германской фирмы «SHL» и организацией АСГЭ по строительству сероулавливающей установки на Рязанской ГРЭС, работающей на высокосернистом угле Подмосковского бассейна.

Для очистки дымовых газов была принята мокрая известняковая технология с получением в качестве продукта утилизации гипса. Этот метод один из самых применяемых в мире технологий. Совместно АСГЭ и SHL выполнена проектная документация сероулавливающей установки для блока 300 МВт. В состав установки входило следующее основное оборудование:

1. Абсорбер, разработанный фирмой SHL, представлял собой двухступенчатый скруббер с двумя ступенями контакта фаз (прямоточная и противоточная) с форсуночным орошением прямоугольного сечения высотой 35 м.

Внутренняя поверхность абсорбера защищалась от коррозионного воздействия среды путем покрытия листами резины. Внутри абсорбера на выходе очищенного газа размещался брызгоуловитель. В средней части размещались коллектора с форсунками для разбрызгивания суспензии. Для поддержания твердых частиц во взвешенном состоянии в период остановок были установлены консольные мешалки. Для принудительного окисления сульфита кальция в сульфат подавался сжатый воздух от компрессора.

2. Циркуляционные насосы большой производительности 2500м³/ч, изготовленные из коррозионно - эрозионностойких материалов.

3. Ленточный вакуум-фильтр для отделения твердой фазы сульфата кальция и промывки водой осадка от растворенного хлористого кальция.

4. Выпарные аппараты для упарки раствора хлористого кальция для захоронения.

5. Емкости с перемешивающими устройствами различных объемов.

Подогрев очищенного газа перед выбросом в дымовую трубу осуществлялся путем подогрева части очищенного газа в паровом трубчатом теплообменнике. Полученный двухводный сульфат кальция отправлялся на завод по получению гипсовяжущих материалов. Запроектированная степень очистки составляла 200 мг/нм³.

Было начато строительство сероочистной установки, которое было остановлено из-за перевода энергоблоков на малосернистое топливо.

В 90-х годах была построена сероулавливающая установка на Губкинской ТЭЦ, работающая на сернистом донецком угле с подсветкой мазута производительностью по газу 100 тыс. м³/ч. Была запроектирована очистка дымовых газов мокрым известняковым способом с получением двухводного сульфата кальция с переводом его в высокопрочный ангидрит.

Сущность этого метода заключалась в том, процесс улавливания осуществлялся в двух последовательно расположенных аппаратах. В первом абсорбере по ходу газа поддерживалось низкое значение рН с подачей катализатора окиси марганца, для увеличения скорости окисления сульфита кальция в сульфат. Во втором абсорбере поддерживалось значение рН суспензии выше, чем в первом аппарате.

Степень очистки составляла 90 %. При работе установки были проблемы, которые состояли в том, что очистка газов от золы и остатков недожога мазута в мокрых золоуловителях была низкой, что приводило к попаданию их в циркуляционные контура первого и второго абсорбера. Суспензию, содержащую двухводный сульфат кальция, направляли в автоклав для перекристаллизации с добавлением малеиновой кислоты. Твердую составляющую отделяли на центрифуге, сушили в барабанной сушилке. Полученный продукт был низкого качества серого цвета и соответствовал марки Г-0. Из ангидрита делали блоки для гаражного строительства. Причиной столь низкого качества

получаемого продукта явилось образование очень мелких кристаллов сульфата кальция. Из-за недостаточного финансирования установка была остановлена.

В эти же годы была спроектирована и построена сероулавливающая опытно-промышленная установка на Дорогобужской ТЭЦ производительностью по очищаемому газу 500 тыс. м³/ч. Энергоблоки работали на высокосернистом угле Подмосковского бассейна. Концентрация двуокиси серы в дымовых газах составляла 12 г/нм³.

Для этих газов была принята очистка аммиачно-циклическим методом с получение жидкой двуокиси серы.

Была построена установка в двух вариантах: с охлаждением очищаемых газов до температуры 32°C путём конденсации и без охлаждения. Вариант с охлаждением газа был прототипом установки, которая работала на ТЭЦ-12.

При первых пусках установки с охлаждение газа возникли проблемы, которые состояли в том, что охлаждающая вода поглощала двуокись серы, которую нейтрализовали известью. После нейтрализации воду направляли в градирню для охлаждения и возврата её в первую ступень абсорбера. В результате испарения воды в градирне и повышения температуры воды в зоне охлаждения происходило пересыщение раствора по солям кальция, что вызвало интенсивное зарастание оборудования и трубопроводов.

К моменту проведения пуско-наладочных работ на установке без охлаждения газа концентрация двуокиси серы в дымовых газах снизилась до 6 г/нм³. В связи с этим циклический аммиачный метод стал малопригоден из-за больших расходов пара на регенерацию сульфит – бисульфитных растворов, кроме того из неорганизованных присосов воздуха концентрация кислород в очищаемых газах увеличилась до 10% об. В результате этого более 60% аммиачных растворов окислялось с образование сульфата аммония.

Установка была переведена на режим по укороченной схеме, то есть, получение только сульфата аммония.

Раствор сульфата выпаривался. Кристаллы сульфата аммония отделялись на фильтрующей центрифуге, сушились и продавались как товарный продукт.

Установка проработала несколько лет. Было произведено несколько сот тонн сульфата аммония, используемого в сельском хозяйстве. Из-за перевода ТЭЦ на природный газ установка была утилизирована.

Одним из основных недостатков аммиачно-сульфатного способа очистки без охлаждения газа является образование непрозрачного, не рассеиваемого аэрозоля сульфита аммония на выходе из дымовой трубы.

Исследователи зарубежных странах в настоящее время работают над проблемой предотвращения образования аэрозолей аммонийных солей.

В настоящее время в России нет ни одной промышленной сероулавливающей установки, однако есть намерения по сооружению установок в России для энергоблоков 660 МВт с использованием угля Кузнецкого месторождения.

В 2007 году разработаны технические предложения по улавливаю двуокиси мокрым известняковым способом. Длительное время исследователи зарубежных стран искали пути по преодолению процесса зарастания оборудования отложениями сульфата и сульфита кальция, которые представляют собой соединения, которые ни в кислотах ни в щелочах не растворяются.

Единственным способом удаления отложений с поверхностей было механическое. Были попытки применять различные типы аппаратов: абсорберы с шаровой насадкой трубы Вентури и другие, чтобы исключить зарастание поверхностей оборудования, однако, это не дало желаемых результатов.

В конце 70-х годов было найдено решение этой проблемы путем снижения pH суспензии с увеличением плотности орошения. Удельная плотность орошения в

зависимости от количества улавливаемой двуокиси серы может колебаться от 3 до 20 литров суспензии на один м³ газа.

При этих параметрах зарастание не происходит. При эксплуатации сероулавливающих установок было установлено так же, что для надежной работы требуется постоянная нагрузка котла при постоянном составе угля по теплоте сгорания и по содержанию серы.

При изменениях нагрузок котла и состава топлива появляются условия для кристаллизации солей кальция на поверхностях оборудования. После того как был достигнут высокий уровень надежности, мокрый известняковый способ стал самым распространённым методом сероочистки в мире. В настоящее время в эксплуатации находятся несколько сот установок.

На основании отечественного и зарубежного опыта разработана технологическая схема и аппаратурное оформление мокрой известняковой технологии.

Преимущества рекомендуемого способа:

- доступность сорбента, широко распространённого природного известняка;
- простота технологической схемы;
- получаемый продукт утилизации двуокиси серы – двухводный сульфат кальция является сырьем в производстве вяжущего строительного материала гипса или при отсутствии потребителя его можно сбрасывать его вместе с золой на золоотвал не загрязняя грунтовые воды и способствуя герметизации днища хранилища.
- использование оборотной воды.

Остаточное содержание двуокиси серы в очищенных газах составляет 200 мг/м³, что соответствует нормативным показателям

Краткое описание технологического процесса

Структурная схема системы сероулавливания дана на слайде.

Дымовые газы от двух котлов после электрофильтров отбираются отдельными дымососами (3) из общего короба газохода котлов и подаются на очистку в два параллельно работающих абсорбера (1).

Такое техническое решение не препятствует непрерывной работе котла при вынужденных остановках в работе сероочистной системы и, кроме того, место для размещения оборудования может быть выбрано в пределах промплощадки.

В противотоке с орошающей суспензией известняка очищенные газы выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу после предварительного подогрева путем смешения с нагретым воздухом в калорифере (11).

Абсорберы представляет собой полые аппараты с форсуночным орошением с встроенными брызгоуловителями, обеспечивающие остаточное содержание капельной влаги 70-100 мг/м³.

Орошение абсорберов осуществляют циркуляционными насосами (2), которые подают суспензию на эвольвентные форсунки, расположенные в три яруса.

Для поглощения двуокиси серы используют известняк мелкого помола, который из силоса (8) подают в ёмкость (6) для приготовления известнякового молока с концентрацией 15% масс. Из ёмкости (6) известняковое молоко насосом подают в ёмкость (5), количество которого контролируется по количеству поступающего двуокиси серы в абсорбер с корректировкой рН циркулирующей суспензии.

Что бы не происходило кристаллизации солей кальция на поверхности оборудования содержание твердой фазы в суспензии должно поддерживаться на уровне 100-120 г/л.

После достижения содержания твердой фазы указанной концентрации в циркулирующей суспензии её насосом откачивают из подскрубберных ёмкостей абсорберов и направляют в общую ёмкость (4).

Далее суспензию насосом направляют на гидроциклон для отделения крупных кристаллов сульфата кальция, которые в виде сгущенной суспензии (пески) поступают на ленточный вакуум – фильтр (7) для выделения влажных кристаллов.

Кристаллы по транспортёру направляют на склад (9) для отгрузки потребителю. Фильтрат направляют в ёмкость (5) и насосом откачивают в подсрубберную ёмкость абсорберов.

Для поддержания во взвешенном состоянии твердых частиц сульфата кальция в нижней части подсрубберной ёмкости устанавливают по периметру ряд мешалок консольного типа.

Для окисления сульфита кальция в сульфат под слой суспензии подают сжатый воздух от компрессора.

Технико-экономические показатели установки сероочистки блока 660 МВт

Объем очищаемых дымовых газов, $\text{м}^3/\text{ч}$ – 2000000.

Концентрация SO_2 на входе в установку, $\text{г}/\text{м}^3$ – 1,3.

Концентрация SO_2 на выходе с установки, $\text{г}/\text{м}^3$ – 0,2.

Температура газа на входе, $^{\circ}\text{C}$ – 115.

Температура газа на выходе, $^{\circ}\text{C}$ – 51.

Гидравлическое сопротивление абсорбера, Па – 700.

Количество уловленного SO_2 , $\text{кг}/\text{ч}$ – 2200.

Расход известняка, $\text{кг}/\text{ч}$ – 4244 $\text{кг}/\text{ч}$.

Количество влажного двухводного сульфата кальция, $\text{кг}/\text{ч}$ – 7400.

Количество потребляемой воды для компенсации потерь, $\text{м}^3/\text{ч}$ – 90.

Расход пара для подогрева очищенных газов, $\text{т}/\text{ч}$ – 30

Установленная мощность машин и механизмов, кВт – 7000.

Экономические показатели установки сероочистки блока 660 МВт.

По предварительным данным удельные капитальные вложения в систему сероочистки мокрым известняковым способом для энергоблока 660 МВт составляют 1635 руб./кВт установленной мощности. Общая сумма капитальных вложений составляет 1079 млн. руб.

В настоящее время ведутся лабораторные исследования по применению аммиачно-сульфатной технологии для очистки дымовых газов от двуокиси серы в направлении предотвращения образования аэрозолей сульфита аммония на выходе очищенных газов в атмосферу. Так же ведутся работы по получению сульфата магния в процессе очистки дымовых газов от двуокиси серы магнезитом или окисью магния. Сульфат магния является ценным высокоэффективным удобрением, он также применим для производства высокопрочного бетона.

Доклад на выставке-конференции Russia Power 2008– Электроэнергетика России, www.russia-power.ru