

## ВЫБРОСЫ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИОННЫМИ УСТАНОВКАМИ ТЭС

Оксиды серы  $SO_2$  и  $SO_3$  в дымовых газах ТЭС являются продуктами сгорания серосодержащего топлива - угля либо мазута. Основным способом снижения объема выбросов этих оксидов в атмосферу признана очистка (десульфуризация) дымовых газов. Десульфуризационными установками (ДСУ) в настоящее время оборудованы практически все угольные котлоагрегаты США, Германии, Японии и многих других развитых стран мира. При этом в качестве активного сорбента оксидов серы используют разные реагенты, чаще всего - известняк как наиболее распространенный и дешевый природный материал, реже - известь негашеную и гашеную, иногда - магнезит или доломит, а также соду, поташ, аммиак и др.

В отличие от зарубежных, ни один котлоагрегат украинских ТЭС десульфуризационными установками не оборудован. Причин сложившейся ситуации несколько, но главной является высокая стоимость сооружения ДСУ и ощутимо большие затраты на их эксплуатацию. Однако существующая в Украине нормативная база не позволяет сооружать новые котлоагрегаты без ДСУ и, кроме того, хотя и слабо, но стимулирует модернизацию существующих котлов путем их оснащения современным десульфуризационным оборудованием. Поэтому обсуждаемая проблема для отечественной тепловой энергетики была актуальной на протяжении последних 30 лет и остается таковой в настоящее время.

Широкое внедрение ДСУ на зарубежных ТЭС началась в 80-е годы прошлого столетия как эффективная мера ослабления негативного воздействия кислотных осадков на флору и фауну Земли. При этом степень улавливания  $SO_2$  составляла в среднем 90%, а  $SO_3$  улавливался полностью. Таким образом, это оборудование имело четко выраженное природоохранное предназначение.

Между тем более глубокий анализ технологических особенностей многочисленных способов десульфуризации дымовых газов показывает, что при их практической реализации возможен природозагрязняющий эффект - выбросы водяного пара и углекислого газа, которые, как известно, наряду с метаном относят к так называемым парниковым газам. Как полагают эксперты, постепенное накопление этих газов в верхних слоях атмосферы является главной причиной повышения ее среднегодовой температуры. В последнее время этот крайне негативный процесс существенно интенсифицировался. Поэтому мировое сообщество обеспокоено тем, что в случае сохранения существующей тенденции температура воздуха у поверхности Земли к концу нынешнего столетия повысится на 2,0 - 4,5 градуса, в то время как потепление только на 2 градуса уже оценивается как критическое.

По мнению специалистов-экологов, чрезмерное потепление климата нашей планеты чревато крайне опасными последствиями. Одно из них связано с ростом влажности воздуха. Из-за интенсификации процесса испарения йоды, что, в свою очередь, усиливает парниковый эффект. Другое негативное явление обусловлено таянием льдов и подогревом слоев вечной мерзлоты, в результате чего на территории Сибири и севера Канады возможно появление благоприятных условий для образования огромных массивов болотистой местности - источника высокой загазованности атмосферы выделяющимся метаном. Однако наибольшую опасность представляет Мировой океан, содержащий около 140 трлн. тонн растворенного  $CO_2$ , что примерно в 60 раз больше его наличия в воздухе либо в живом веществе биосферы.

В целях предотвращения опасных последствий потепления климата Земли в

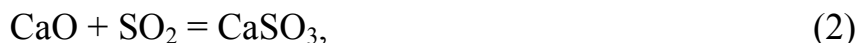
качестве начальных шагов принят ряд международных соглашений по снижению выбросов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ . Важнейшими документами в этом плане являются рамочная конвенция ООН 1992 года об изменении климата и Киотский протокол 1999 года. Кроме того, все крупнейшие международные форумы заканчиваются призывами к всемерному сокращению выбросов парниковых газов и, в первую очередь -  $\text{CO}_2$  как наиболее массового загрязнителя атмосферы.

В настоящей работе предпринята попытка количественно оценить выбросы  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  десульфуризационными установками различного типа и на этой основе разработать рекомендации по ограничению использования одних и всемерной поддержки внедрения других, что может быть учтено в перспективных планах развития отечественной теплоэнергетики на ближайшую перспективу.

Из всех известных способов десульфуризации дымовых газов ТЭС наиболее простым является так называемая сухая аддитивная очистка. Она сводится к инъекции сжатым воздухом пылевидного кальцийсодержащего материала (чаще всего - известняк) в топку котла в наиболее благоприятном по температурным условиям месте. Под воздействием повышенной температуры дымовых газов известняк карбонизируется - разлагается по реакции:



Образовавшаяся негашеная известь химически связывает газообразные оксиды серы, содержащиеся в дымовых газах, по реакциям:



Будучи кристаллическими веществами, образованные по реакциям (2) и (3) соли вместе с золовыми частицами задерживаются золоуловителями, а газообразный  $\text{CO}_2$  вместе с очищенными газами удаляется в атмосферу.

При расчете потребности в известняке учитывают два обстоятельства. Первое из них заключается в том, что содержание  $\text{SO}_2$  в дымовых газах ТЭС в 50 -100 раз выше, чем  $\text{SO}_3$ . Поэтому расходом известняка на реализацию реакции (3) в практических расчетах пренебрегают. Второе обстоятельство связано со значительными техническими трудностями осуществления качественного перемешивания пылевидного известняка с дымовыми газами, из-за чего оказывается недостижимым 100%-ный контакт между собой частиц  $\text{CaO}$  и  $\text{SO}_2$ . Поэтому высокой степени связывания диоксида серы добиваются избыточным потреблением известняка по сравнению с теоретически необходимым количеством, определяемым стехиометрией реакции (2). Из практики эксплуатации установок подобного типа численная величина коэффициента избытка известняка колеблется в пределах 1,1-3,5 [1].

Из уравнения реакции (1) видно, что количество молей образующегося  $\text{CO}_2$  равно количеству молей  $\text{CaCO}_3$ , затраченного на десульфуризацию дымовых газов. Согласно [1], расход сухой массы чистого вещества  $\text{CaCO}_3$  может быть рассчитан по формуле:

$$g = \frac{V \cdot C \cdot M(\text{CaCO}_3) \cdot \alpha}{1000000 \cdot M(\text{SO}_2)}, \text{ т/ч.} \quad (4)$$

Тогда абсолютные выбросы  $\text{CO}_2$ , обусловленные реакцией (1), определяются из соотношения:

$$g_{\text{CO}_2} = g \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{CaCO}_3)}, \text{ т/ч.} \quad (5)$$

Заменяя соотношение молярных масс их численными значениями, получаем расчетную формулу для оценки величины абсолютных выбросов  $\text{CO}_2$ :

$$g_{\text{CO}_2} = 7,0 \cdot 10^{-7} \cdot V \cdot C \cdot \alpha, \text{ т/ч,} \quad (6)$$

где  $V$  – объем очищаемых дымовых газов,  $\text{м}^3/\text{час}$  (в пересчете на нормальные условия);  $C$  – содержание  $\text{SO}_2$  в очищаемых дымовых газах,  $\text{г/м}^3$ ;  $\alpha$  – коэффициент избытка известняка.

Формула (6) удобна для оценочных расчетов величины абсолютных выбросов  $\text{CO}_2$  на стадии предпроектных проработок вариантов десульфуризации дымовых газов. Для действующих же ДСУ более приемлемой является оценка величины удельных выбросов в тоннах  $\text{CO}_2$  на одну тонну уловленного  $\text{SO}_2$ . Для этого выражение (6) разделим на формулу:

$$g_{\text{SO}_2} = 10^{-6} \cdot V \cdot C \cdot \eta, \text{ т/ч,} \quad (7)$$

определяющую [1] количество диоксида серы, уловленного в ДСУ. В результате получаем выражение для искомой оценки величины удельных выбросов  $\text{CO}_2$ :

$$K_{\text{CO}_2} = 0,7 \cdot \frac{\alpha}{\eta}, \text{ тCO}_2 / \text{тSO}_2, \quad (8)$$

где  $\eta$  – общая степень улавливания  $\text{SO}_2$ , доли единицы.

Если же в газоходы котла либо в его топку инжeksiруют не известняк, а известь негашеную, то выбросы углекислого газа оказываются такими же, что и при использовании известняка. Существенным отличием при этом является то обстоятельство, что  $\text{CO}_2$  в этом случае образуется не в процессе десульфуризации дымовых газов, а на более ранней стадии - при обжиге известняка по реакции (1) в обжиговой печи, т.е. на этапе подготовки присадки.

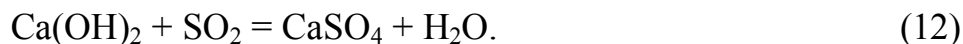
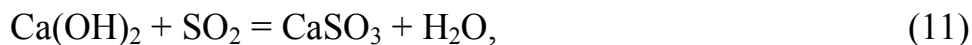
Из всех кальций содержащих присадок наиболее эффективной считается [2] гашеная известь. Ее получают в реакции негашеной извести с водой:



При инъекции в высокотемпературную зону топki котла гидроксид кальция разлагается по реакции:



с последующим связыванием оксидов серы по реакциям (2) и (3), а при не очень высоких температурах он напрямую взаимодействует с оксидами серы:



Из уравнений реакции (10) - (12) видно, что количества используемого  $\text{Ca(OH)}_2$  и образующейся  $\text{H}_2\text{O}$  (каждого в отдельности) эквимолярны количеству уловленного диоксида серы. Таким образом, применение гашеной извести вместо известняка с точки зрения выбросов  $\text{CO}_2$  по своему эффекту равноценны и отличаются лишь тем, на какой стадии технологического процесса газоочистки они осуществляются. В этом плане аналогичны и способы десульфуризации, основанные на применении  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca(OH)}_2$ . Отличие же последнего из них в том, что дополнительно к углекислому газу в атмосферу выбрасывается еще и водяной пар, что видно из реакций (10) - (12). Исходя из молярного соотношения веществ  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$ , удельные выбросы водяного пара при этом составляют:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,28 \cdot \alpha, \text{ т H}_2\text{O/т SO}_2, \quad (13)$$

а абсолютные определяются соотношением

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot V \cdot C \cdot \eta \cdot \alpha, \text{ т/час}. \quad (14)$$

В последнее время широко рекламировался способ, предложенный финской фирмой «Tampella» и названный технологией LIFAC. Он представляет собой усовершенствованную технологию сухой аддитивной очистки известняком, позволяющую повысить общую эффективность десульфуризации дымовых газов за счет их дополнительного увлажнения в активационном реакторе, размещаемом за котлом. При инъекции воды в реактор происходит гашение ранее прореагировавших с  $\text{SO}_2$  частиц негашеной извести, что усиливает химическую активность присадки.

Исходя из этих соображений, минимальные затраты воды, инжектируемой в активационный реактор, должны соответствовать количеству непрореагировавшего ранее оксида кальция. Эта вода расходуется на гашение  $\text{CaO}$  по реакции (9) и химически связывается в молекулы  $\text{Ca(OH)}_2$ . В результате последующего взаимодействия с оксидами серы по реакциям (11) и (12) часть воды выделяется и удаляется в атмосферу. Абсолютные выбросы водяного пара составляют

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V \cdot C \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \cdot \eta_1 \cdot \alpha}{1000000 \cdot M(\text{SO}_2)} = 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot V \cdot C \cdot \eta_1 \cdot \alpha, \text{ т/час}, \quad (15)$$

где  $\eta_1$  - степень улавливания  $\text{SO}_2$  в активационном реакторе и рукавном фильтре (если он есть), равная 0,15 – 0,30.

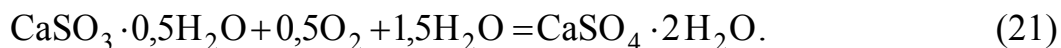
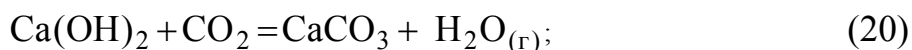
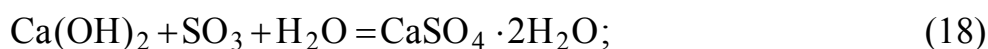
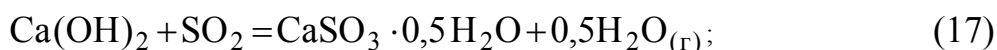
Разделив это выражение на соотношение (7), получим величину удельных выбросов  $\text{H}_2\text{O}$ , равную:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 0,28 \cdot \frac{\alpha \cdot \eta_1}{\eta}, \text{ т H}_2\text{O/т SO}_2. \quad (16)$$

Абсолютные удельные выбросы  $\text{CO}_2$  при этом способе десульфуризации дымовых газов равны выбросам при сухой аддитивной очистке известняком и оцениваются формулами (6) и (8).

В основе метода полусухой очистки (называемой иногда мокросухой очисткой или распылительной абсорбцией) лежит поглощение оксидов серы тонкораспыленной водной суспензией извести в реакторе типа распылительной сушилки. Количество суспензии, подаваемой в реактор, регулируют таким образом, чтобы горячие дымовые газы не охлаждались ниже точки росы во избежание конденсации влаги на внутренних поверхностях оборудования и газоходов. При этом вся вода должна испариться. Продукты сероулавливания в виде сухого порошка частично оседают на дне реактора, а их основная масса уносится дымовыми газами в золоуловитель.

Процесс десульфуризации дымовых газов этим способом с частичным связыванием  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCl}$  отражают [2] уравнения следующих реакций:



При реализации полусухой очистки выбросы  $\text{CO}_2$  обусловлены использованием (в качестве сорбента оксидов серы) гашеной навести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Так же, как и в СУХОЙ аддивной очистке, эти выбросы образуются не в процессе десульфуризации дымовых газов на ТЭС, а при обжиге известняка по реакции (1) в производстве негашеной извести. Поскольку технология полусухой очи тки основана на циклическом использовании известковой суспензии, то, исходя из уравнения реакции (1), можно считать, что на связывание 1 моля  $\text{SO}_2$  расходуется 1 моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Поэтому удельные выбросы  $\text{CO}_2$ , обусловленные эксплуатацией ДСУ, работающей по технологии полусухой очистки, составляют:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{SO}_2)} = \frac{44}{64} = 0,7 \text{ тCO}_2 / \text{тSO}_2. \quad (22)$$

С учетом количества уловленного  $\text{SO}_2$ , определяемого [3] по формуле (7), величина абсолютных выбросов  $\text{CO}_2$  составит:

$$g_{\text{CO}_2} = 7,0 \cdot 10^{-7} \cdot V \cdot C \cdot \eta, \text{ т/час}. \quad (23)$$

Особенностью полусухой десульфуризации дымовых газов является полное испарение воды в реакторе. Это обстоятельство обуславливает повышенные (по сравнению с другими способами газоочистки) выбросы водяного пара. При оценке величины удельных выбросов учтем, что в случае массовой доли гашеной извести в рабочей суспензии, равной  $W$ , масса воды в ней в  $\frac{1-W}{W}$  раз больше массы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Вместе с тем, из уравнения реакции (17) видно, что на связывание 1 моля  $\text{SO}_2$  затрачивается 1

моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и при этом выделяется 0,5 моля  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, общее количество испаренной воды в  $(\frac{1-W}{W} + 0,5)$  раз превышает количество использованной гашеной извести. Потребность в сухой массе абсолютно чистой гашеной извести составляет:

$$g_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{V \cdot C \cdot M[\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot 10^{-6}}{M(\text{SO}_2) + 0,5M(\text{HCl})}, \text{ т/час}, \quad (24)$$

где  $M[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ,  $M(\text{SO}_2)$  и  $M(\text{HCl})$  - молярные массы соответствующих соединений.

Подставив в (24) численные значения постоянных величин (молярных масс), получим соотношение для оценки затрат гашеной извести:

$$g_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1,0 \cdot 10^{-6} \cdot V \cdot C, \text{ т/час}. \quad (25)$$

Тогда абсолютные выбросы водяного пара при полусухой десульфуризации дымовых газов составляют:

$$g_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \cdot V \cdot C \cdot (\frac{1-W}{W} + 0,5), \text{ т/час}. \quad (26)$$

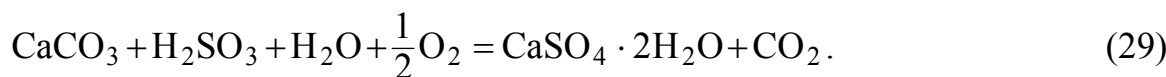
Разделив это выражение на (7), получим соотношение для оценки удельных выбросов водяного пара:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{\eta} \cdot (\frac{1-W}{W} + 0,5), \text{ т H}_2\text{O} / \text{т SO}_2. \quad (27)$$

В мировой практике десульфуризации дымовых газов ТЭС наиболее распространена мокрая известняковая очистка. Метод основан на промывке газов водной суспензией известняка, что, как правило, осуществляется в полном форсуночном абсорбере. Вначале диоксид серы растворяется в каплях суспензии, образуя сернистую кислоту по реакции:



а результирующий процесс описывается [2] уравнением:



Из уравнений реакций (28) и (29) видно, что при связывании 1 моля  $\text{SO}_2$  образуется 1 моль  $\text{CO}_2$ . Поэтому удельные выбросы  $\text{CO}_2$ , обусловленные работой ДСУ этого типа, составляют:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{SO}_2)} = 0,7 \text{ т CO}_2 / \text{т SO}_2. \quad (30)$$

Так как количество  $\text{SO}_2$ , уловленного десульфуризационной установкой определяется формулой (7), то абсолютные выбросы  $\text{CO}_2$  составляют:

$$g_{\text{CO}_2} = 7,0 \cdot 10^{-7} \cdot V \cdot C \cdot \eta, \text{ т/час.} \quad (31)$$

Таким образом, все ДСУ, использующие карбонаты кальция или магния в качестве основы активных сорбентов оксидов серы, независимо от способа десульфуризации газов являются источниками выбросов  $\text{CO}_2$ , а некоторые из них - и  $\text{H}_2\text{O}$  в виде пара. Относительно последнего следует отметить, что паровые выбросы характерны для любой ДСУ, основанной на мокрой очистке, из-за частичного испарения поглотительного раствора при его контакте с горячими дымовыми газами. В настоящей статье объем этих выбросов не учитывался по причине их незначительного количества и примерно равного объема для всех способов мокрой десульфуризации газов.

При любом способе десульфуризации газов, основанном на использовании  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3$ , источником дополнительных выбросов водяного пара является также влажность природного известняка, магнезита или доломита, наиболее высокая в холодное время года.

Для сравнительной оценки парникового воздействия десульфуризационных установок разного типа на атмосферу Земли выполнены количественные расчеты относительных и абсолютных выбросов  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . За основу принят газоочистной модуль производительностью по очищаемым дымовым газам  $V = 50000 \text{ м}^3/\text{ч}$  (в пересчете на нормальные условия). Содержание  $\text{SO}_2$  в газах принято равным  $C = 4 \text{ г/м}^3$ , что соответствует его содержанию в дымовых газах украинских угольных ТЭС при их работе на доменных углях марки АШ. Эффективность десульфуризации газов считали равной  $\eta = 0,5$  для сухой аддитивной очистки известняком, известью негашеной и гашеной,  $\eta = 0,8$  - для сухой очистки по технологии LIFAC и  $\eta = 0,9$  - для полусухой очистки известковой суспензией и для мокрой известняковой технологии. Коэффициент избытка присадки при сухой очистке принимали равным  $\alpha = 2,25$ . Массовую долю  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в рабочей суспензии при полусухой очистке считали равной  $W = 0,20$ . Годовой ресурс работы ДСУ всех типов составлял 8000 часов.

Результаты расчетов представлены в таблице.

Таблица

### Выбросы парниковых газов десульфуризационными установками разного типа

Способ десульфуризации	Величина выбросов					
	удельных, т/т $\text{SO}_2$		абсолютных т/час		абсолютных тыс.т/год	
	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
1	2	3	4	5	6	7
Сухая аддитивная очистка: - известняком либо известью негашеной;	3,15	–	3,15	–	25,20	–
- известью гашеной	3,15	0,63	3,15	0,63	25,20	5,04
Сухая очистка LIFAC	3,15	0,28	3,15	0,44	25,20	3,53
Полусухая очистка (распылительная абсорбция)	0,70	5,00	1,26	9,00	10,10	72,00
Мокрая известняковая очистка	0,70	–	1,26	–	10,10	–

Из таблицы видно, что наиболее высокие выбросы  $\text{CO}_2$  характерны для сухой очистки (включая и LIFAC-процесс), а выбросы водяного пара - для полусухой очистки. С учетом этих факторов можно сделать вывод, что из всех способов десульфуризации газов, использующих сорбенты на основе  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3$ , наименьшими выбросами парниковых газов обладает мокрая известняковая очистка.

В заключение следует отметить, что с точки зрения загрязнения атмосферы парниковыми газами самыми оптимальными и являются циклические технологии, основанные на периодическом использовании свежих и последующей регенерации отработанных поглотительных растворов. Такими способами являются аммиачно-циклическая очистка, озонно-аммонийная и содово-циклическая технологии, очистка газов электроактивированной водой [4, 5] и др.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Сухая очистка дымовых газов ТЭС и котельных от оксидов серы. Методические указания по расчету основных технико-экономических показателей. ГКД 34.09.452-95. - Ки в: Минэнерго Украины, 1995. - 19 с.
2. Мадоян АЛ., Базаянц Г.В. Сероулавливание на ТЭС. - К.: Техника, 992. - 160 г.
3. Полусухая очистка дымовых газов ТЭС от оксидов серы. Методические указания по расчету основных технико-экономических показателей. ГКД 34.09.451-95. - Киев: Минэнерго Украины, 1995. - 20 с.
4. Базаянц Г.В. Десульфуризация газов электрохимически активированной водой (катодом) // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. - 2003. - № 3. - С. 103-107.
5. Базаянц Г.В. Регулирование кислотно-основных свойств воды в целях десульфуризации дымовых ТЭС // Изв. вузов. Сев.- Кавк. регион. Техн. науки. - 2003. - Приложение № 3. - С. 172-179.