

Вплив експлуатаційних та конструктивних параметрів на ефективність очищення котельних газів від діоксиду сірки

С.П. Висоцький, О.А. Грибок

Анотація — В роботі розглянутий вплив різних параметрів на очищення газів при використанні мокрої вапнякової технології. В результаті аналізу показано, що об'єм акумулюючої ємності, вхідна концентрація діоксиду сірки та присадки суттєво впливають на ступінь використання вапняку, а також на характеристики шламу, що отримується.

Мокра вапнякова технологія є найбільш поширеним методом очищення димових газів від діоксиду сірки. Зважаючи на те, що в країнах СНД мають тільки окреме невелике напівпромислове устаткування для очищення димових газів від SO₂ (Губінська ТЕС, Магнітогорський металургійний комбінат) при впровадженні таких систем потрібно прийняти до уваги досвід високорозвинених країн (США, Японія, Німеччина). В цій роботі в основному узагальнюються результати робіт, які виконані при фінансуванні Департаменту захисту навколишнього середовища США на напівпромисловому обладнанні. Розглянуті фактори, впливаючі на утилізацію вапняку, окислення сульфїту кальцію в акумулюючому баці та вплив вхідної концентрації SO₂ та об'єму акумулюючої ємності на продуктивність процесу.

Важливим експлуатаційним параметром є ступінь використання вапняку, який забезпечується в процесі поглинання діоксиду сірки. Це питання важливе з деяких причин. При малому ступені використання вапняку збільшуються витрати як на закупку вапняку, так і на його подрібнення та приготування суспензії. При малому ступені використання вапняку збільшуються також об'єм викидів та витрати на їх переробку.

Робота скрубєрів при високому ступені використання вапняку викликає необхідність зниження рН насиченої суспензії вапняку. Однак, при цьому ефективність поглинання діоксиду сірки із газів знижується, що призводить до збільшення витрат на досягнення заданого ступеню очищення газів. Оптимальним діапазоном використання вапняку є 85 – 95%.

Знаючи фактори, які впливають на використання вапняку, можна досягти збільшення ефективності та надійності експлуатації існуючих систем сірко уловлення та забезпечити розробку та приготування більш прогресивних систем очищення газів.

Для більшості систем очищення димових газів від SO₂ рН суспензії із ємності, що живить абсорбер, є єдиним параметром, який можна регулювати для управління процесом використання вапняку. Відносне насичення вапняку залежить від добутку розчинності карбонату кальцію згідно з рівнянням:

$$CaCO_3 B.H. = \frac{[a_{Ca^{2+}}] * [a_{CO_3^{2-}}]}{PP_{CaCO_3} * [CaCO_3(s)]}, \quad (1)$$

де CaCO₃B.H. – відносне насичення карбонату кальцію;

[a_{Ca²⁺}] – активність кальцій іонів в робочому розчині системи очищення;

[a_{CO₃²⁻}] – активність карбонат іонів в робочому розчині системи очищення;

PP_{CaCO₃} – константа розчинності для вапняку.

При наявності хлоридів у вугіллі підвищується концентрація розчинених хлоридів у поглинальному розчині. Високі рівні хлоридів викликають відповідно високі концентрації кальцію, які збільшують відносне насичення карбонату кальцію і, тому, зменшують використання вапняку. У випадку окислення

за рахунок барботажу повітря виникає видалення CO_2 із поглинального розчину, тому спостерігається зниження відносного насичення CaCO_3 та збільшення ступеню використання вапняку. Однак, кількість повітря, що подається в реакційну ємність, може бути можливим поліпшення утилізації та відшкодування витрат на систему додавання повітря. Ймовірність цієї ідеї залежить від кількості необхідного повітря.

На ступінь використання вапняку також впливає вхідна концентрація SO_2 . Збільшення вхідної концентрації SO_2 викликає відповідне збільшення відносного насичення карбонату кальцію та зменшення ступеню використання поглинаючого реагенту. Згідно з матеріальним балансом ємності, що живить абсорбер, кількість вапняку, який розчиняється в ємності, повинна збільшуватися при збільшенні вхідної концентрації діоксиду сірки. Але приймаючи до уваги те, що концентрація карбонату кальцію в суспензії, яка виходить із абсорберу, залишається відносно незмінною, збільшення розчиненого вапняку у ємності, що живить абсорбер, викликає збільшення відносного насичення карбонату кальцію в ємності, ступінь використання вапняку зменшується.

На надійність роботи систем очищення димових газів від діоксиду сірки впливає швидкість, з якою SO_2 , що абсорбується, окислюється у сульфат іон. Якщо площа поверхні кристалів гіпсу, що знаходяться в суспензії, яка живить абсорбер, досить мала, то гіпс може із пересиченого розчину нарощуватися на стінках абсорберу, поверхні розподільчої системи та живильної ємності. Такі відкладення мають тенденцію наростати та в кінці кінців можуть привести до зупинки роботи обладнання. Це звичайно відбувається, коли доля окислення сульфїту кальцію у сульфат складає більше 15%. Однак, якщо доля окислення сульфїту підтримується на рівні менше 15%, то система не буде насиченою відносно до гіпсу, в результаті чого гіпс не буде формуватися, а існуючі відкладення гіпсу будуть розчинятися.

Мірою потенційного наростання гіпсу в системі очищення димових газів від SO_2 з використанням мокрого вапнякового методу є відносне насичення розчину гіпсу, яке можна визначити за формулою:

$$CaSO_4 * 2H_2O_{B.H.} = \frac{[a_{Ca^{2+}}] * [a_{SO_4^{2-}}] * [a_{H_2O}]^2}{PP_{CaSO_4 * 2H_2O} * [CaSO_4 * 2H_2O(s)]}, \quad (2)$$

де $CaSO_4 * 2H_2O_{B.H.}$ — відносне насичення гіпсу;

$[a_{Ca^{2+}}]$ — активність кальцій іону;

$[a_{SO_4^{2-}}]$ — активність сульфат іону;

$[a_{H_2O}]$ — активність води у робочому розчині системи очищення;

$PP_{CaSO_4 * 2H_2O}$ — константа добутку розчинності для гіпсу;

$[CaSO_4 * 2H_2O]$ — концентрація гіпсу у розчині.

Гіпс має тенденцію до розчинення, якщо відносне насичення гіпсу менше 1.0. При цьому доля окислення сульфїту менше 15%.

За кордоном в останній час експериментують з використанням присадок тіосульфатів ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), які уповільнюють окислення сульфїту. Додаток достатньої кількості $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ у розчин дає можливість утримувати долю окислення сульфїту на рівні менше 15% і, таким чином, зберігати робочі умови, в яких гіпс не буде осідати у системі очищення.

Ще один параметр, який впливає на швидкість окислення сульфїту кальцію в сульфат в мокрій вапняковій системі очищення димових газів від SO_2 , є рН суспензії, що живить абсорбер. Зменшення рН викликає зміну концентрації речовин, які вступають у реакцію окислення сульфїту кальцію. Концентрація сульфїт іону збільшується при збільшенні рН, при цьому концентрація розчинених металів, таких як залізо та марганець, які каталізують реакцію окислення, зменшується. Значення рН має незначний вплив на швидкість окислення. Вплив рН на швидкість окислення залежить від густини зрошення, яка достатньо сильно впливає на швидкість окислення сульфїту кальцію — при зменшенні L/G з 16/1000 m^3 до 8/1000 m^3 швидкість окислення зменшується на 50%.

На швидкість окислення та на долю окисленого сульфїту кальцію, що абсорбується, також впливає вхідна концентрація діоксиду сірки. Як видно з рис. 1 доля окисленого сульфїту значно знижується при збільшенні вхідної концентрації SO_2 . Зміни настільки суттєві, що система переходить від роботи у режимі з наявністю кристалів гіпсу в суспензії до роботи у режимі, де гіпс відсутній. Однак, згідно з рис. 1 вхідна концентрація діоксиду сірки практично не впливає на швидкість, з якою окислюється сульфїт кальцію.

Об'єм акумулюючого баку, який живить абсорбер, є ключовим проектним параметром для мокрої вапнякової технології очищення димових газів від діоксиду сірки, оскільки в цій ємності відбувається численні важливі хімічні реакції. З метою забезпечення достатнього часу для розчинення частинок вапняку та для осадження частинок сульфату кальцію потрібно визначити об'єм ємності, що живить абсорбер. При дуже малому об'ємі ємності спостерігається слаба утилізація вапняку. Інший можливий наслідок маломірної ємності — це збільшення відносного насичення сульфату та сульфату кальцію у суспензії, що живить абсорбер. З іншого боку, ємність повинна забезпечувати високу продуктивність з хімічної точки зору, але це викликає підвищення витрат на абсорбер.

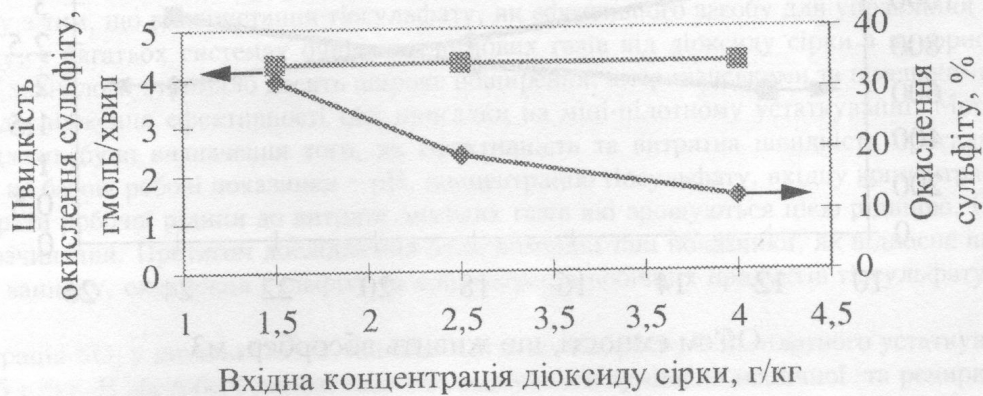


Рисунок 1. Вплив вхідної концентрації діоксиду сірки на окислення сульфату

Для оцінки впливу зміни об'єму ємності, що живить абсорбер, на продуктивність щільної системи очищення димових газів від діоксиду сірки проведені досліді із величиною ємності 23 м³. Цей об'єм був вибраний із метою забезпечення часу перебування для суспензії на рівні біля 5 хвилин, а часу перебування для твердих речовин — біля дванадцяти годин (при концентрації завислих речовин 10%). Ці величини знаходяться у границях можливостей більшості систем очищення димових газів від діоксиду сірки. Інші досліді були проведені з об'ємами ємності 75 та 50% від наведеного вище. Метою цих досліджень було визначення того, які параметри змінюються при зменшенні об'єму акумулюючого баку в системі десульфурації димових газів.

При зменшенні об'єму ємності відносне насичення $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зменшується. Для розуміння важливості цих результатів необхідно розглянути вираз швидкості реакції осадження сульфату та сульфату кальцію. Швидкість осадження сульфату та сульфату кальцію у границях відносних насичень, які є характерними для мокрих вапнякових систем очищення, з достатньою для практичних цілей надійністю описується рівнянням (3):

$$r_p = K_p \cdot A \cdot (B.H. - 1), \quad (3)$$

де r_p — швидкість осадження;

K_p — константа швидкості осадження;

A — площа поверхні кристалів, які придатні для осадження;

$B.H.$ — відносне насичення речовин, що осаджуються.

В системі очищення димових газів від SO_2 при зменшенні об'єму реакційної ємності маса кристалів також зменшується. Це може привести до зменшення площі поверхні кристалів. Оскільки на швидкість осадження (в тому числі, на швидкість видалення SO_2), не впливають зміни об'єму ємності, можна очікувати збільшення відносного насичення речовин, що осаджуються, згідно до рівняння (3).

Причиною того, що відносне насичення сульфату і сульфату кальцію не зменшуються при зменшенні об'єму ємності наступна: очевидно, навіть якщо загальна маса кристалів у реакційній ємності зменшиться при більш низьких її об'ємах, загальна площа поверхні кристалів повинна трохи збільшитися. Об'єм акумулюючої ємності впливає також на роботу систем видалення гіпсу із пересиченого розчину сорбенту.

На рис. 2 показані експериментальні дані, які показують як об'єм баку впливає на швидкість фільтрації та швидкість осадження частинок сульфату кальцію. Як видно, швидкість фільтрації зменшується з 960 до 615 кг/ч*м² в той час, коли площа одиниці ущільнювача збільшується з 1.95 до 3.15 м²/т в день. Таким чином, одним з найбільш важливих впливів зменшених об'ємів ємності, що живить абсорбер, є не збільшення потенціалу утворення відкладення гіпсу в системі, а зниження продуктивності систем зневоднювання гіпсу.



Рисунок 2. Залежність властивостей твердих частинок від об'єму ємності, що живить абсорбер

Як згадувалося раніше, об'єм ємності також впливає на ступінь використання вапняку. Зменшення об'єму ємності (з 24 до 18 м³) не викликає впливу на ступінь використання вапняку (рис. 3). Однак, наступна зміна об'єму (з 18 до 12 м³) вже викликає значне падіння утилізації реагенту.



Рисунок 3. Залежність утилізації вапняку від об'єму ємності, що живить абсорбер.

Концентрація діоксиду сірки, який надходить до системи очищення, є основним параметром при проектуванні систем при високому вмісті сірки, коли ступінь уловлення SO₂ повинна перебільшувати 90%. Досліди по визначенню впливу вхідної концентрації на кількість поглинутого діоксиду сірки суспензією, ре циркулюючою через абсорбер, визначається за формулою:

$$SO_2_{злов} = \frac{K * Q_{дг} * C_{SO_2}^{вх} * E}{Q_c}, \quad (4)$$

де K – константа переводу кількості зловленого діоксиду сірки у мілімолях;
 $Q_{\text{дп}}$ та Q_c – витрати відповідно димових газів та суспензії;
 $C_{\text{SO}_2}^{\text{вх}}$ – вхідна концентрації діоксиду сірки;
 E – ефективність видалення діоксиду сірки.

Зміни у кількості зловленого діоксиду сірки є лінійною функцією його вхідної концентрації у межах досліджених концентрацій SO_2 . Цей результат є важливим, оскільки він дозволяє досить надійно визначити ефективність видалення SO_2 для будь-якої його концентрації.

У зв'язку з тим, що використання тіосульфату, як ефективного засобу для управління процесом осадження гіпсу, у багатьох системах очищення димових газів від діоксиду сірки з використанням мокрої вапнякової технології отримало досить широке поширення, американськими та німецькими вченими були проведені дослідження ефективності цієї присадки на міні-пілотному устаткуванні. Метою проведення цих досліджень було визначення того, як ефективність та витратна швидкість присадки тіосульфату впливають на базові робочі показники – рН, концентрацію тіосульфату, вхідну концентрацію SO_2 , відношення витрати робочої рідини до витрати димових газів які зростають цією рідиною, (L/G) та хімію процесу розчинення. Протягом дослідження були виміряні такі показники, як відносне насичення гіпсу, утилізація вапняку, окислення сульфїту та концентрація побічних продуктів тіосульфату (трїтіонат іон $-\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$).

Концентрація SO_2 у димових газах, які надходять до абсорберу міні-пілотного устаткування, звичайно складає 2.5 г/кг. В абсорбері димові гази охолоджуються сумішшю технічної та рециркуляційної води перед тим, як вони підіймуться та прореагують із лужною суспензією вапняку. Абсорбер міні-пілотного устаткування по очищенню мав досить малий діаметр (45 мм) та містив в собі розпилювальну форсунку зверху абсорберу для забезпечення контакту димових газів, які подавались знизу абсорберу, з вапняковою суспензією. Після розпилювача димові гази проходять крізь бризкоуловлювач.

Окислення сульфїту відбувається під впливом вільних радикалів, при цьому ланцюгова реакція включає три стадії – початкову, стадію розмноження та кінцеву. На початковій стадії утворюються вільні сульфїт радикали $-\text{SO}_3^{\cdot-}$, на стадії розмноження $-\text{SO}_5^{\cdot-}$, на кінцевій стадії $-\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Тіосульфат іон уповільнює ланцюгові реакції шляхом затримки стадії розмноження. Основний побічний продукт реакції затримки є трїтіонат іон ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$), який згодом реагує з водою, утворюючи тіосульфат іон.

Співвідношення концентрацій тіосульфату та трїтіонату залежить від відносних швидкостей реакцій затримки та регенерації. Якщо реакція затримки відбувається швидше за реакцію регенерації, то співвідношення концентрацій тіосульфату та трїтіонату зменшується та навпаки. Фактична концентрація трїтіонату значно менша за розрахункову, що пов'язано з втратою тіосульфату при його перетворенні на трїтіонат та з втратою тіосульфату і трїтіонату у стічних водах.

Досліди показали, що швидкість перетворення тіосульфату на трїтіонат не залежить від концентрації тіосульфату. Це пояснюється тим, що швидкість реакції затримки, в якій відбувається перетворення тіосульфату на трїтіонат, контролюється швидкістю, з якою утворюється вільний радикал. Тіосульфат впливає на відносне насичення сульфату кальцію у суспензії, що живить абсорбер. Без додавання тіосульфату відносне насичення гіпсу складає 0.9-1.1. По мірі додавання тіосульфату відносне насичення гіпсу зменшується до 0.1 і залишається на тому ж рівні навіть при зменшенні концентрації тіосульфату з 2000 мг/л до 200 мг/л. Це означає, що здатність тіосульфату уповільнювати окислення сульфїту не є функцією концентрації тіосульфату. Іншими словами, робота при концентрації тіосульфату 200 мг/л приносить ту ж користь, що і робота з концентрацією 2000 мг/л, але з більш низькими витратами на присадку.

Найбільш важливим результатом дослідів з тіосульфатом у міні-пілотних системах є визначення порогової концентрації тіосульфату, вище якої і швидкість перетворення тіосульфату на трїтіонат, і швидкість окислення сульфїту дуже малі. Будь-яке збільшення концентрації тіосульфату понад порогової на дає подальшого зменшення швидкості окислення сульфїту. При зменшенні концентрації тіосульфату нижче порогового рівня відбувається різкий зріст швидкості деградації тіосульфату та швидкості окислення сульфїту. Для дослідів при рН 5.2 порогова концентрація тіосульфату склала приблизно 300 мг/л. Існування порогового рівня пояснюється комплексними реакціями окислення сульфїту. Якщо кількість тіосульфату достатня для руйнування вільних сульфїт радикалів, то реакція окислення не відбувається. Однак, якщо формується достатня кількість сульфїт радикалів для участі у стадії розмноження, то швидкість деградації тіосульфату прискорюється. Залежність рН від порогової концентрації зв'язано з розчинністю оксиду заліза, яка збільшується при зниженому значенні рН. Більш високі порогові кон-

центрації з'являються при більш низьких значеннях рН та більш високих концентраціях розчиненого сульфїту.

Використання тіосульфату має значний вплив на характеристики твердих відходів у вигляді сульфїту кальцію, які отримуються в результаті мокрої вапнякової технології очищення димових газів від SO_2 . В присутності тіосульфату кристали CaSO_3 виростають досить великими та мають правильну форму. Ці кристали осідають відносно швидко та мають значні відмінності по формі та розміру порівняно з кристалами гіпсу. Існує велика ймовірність того, що тіосульфат спричинить формування таких кристалів сульфїту кальцію, які викличуть проблеми при експлуатації зневоднюючого обладнання. Зокрема, згущувач шламу, призначений для невеликих, повільно осідаючих сульфїт-кристалів, що звичайно отримуються без присадки тіосульфату, може стикнутися з проблемами перевантаження або закупорки, якщо будуть утворюватися більш крупні кристали. Дослідження показали, що цей тип кристалів утворюється тільки тоді, коли доля окислення сульфїту зменшується до дуже низького рівня (менше 10%). Окислення сульфїту може бути значно зниженим за рахунок присадки тіосульфатів при високих концентраціях розчиненого кальцію та хлоридів. За такими умовами активність сульфїт іону дуже низька і тіосульфат є особливо ефективним для зменшення окислення сульфїту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Proceedings: first combined FGD and DRY SO_2 control symposium. Volume 2. Sessions 5 and 6. EPA - 600\9-89-036 b, March, 1989.
2. Emission control of SO_2 , NO_x and VOC at stationary sources in the Federal Republic of Germany. D. Breihofer, A. Miclenz, O. Rentz. Institute of Industrial Production. University of Karlsruhe. Karlsruhe, November, 1991.