

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

«ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

**А.В. Ефимов, М.А. Цейтлин, А.Л. Гончаренко,  
В.Я. Горбатенко, Т.А. Есипенко, В.Ф. Райко**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
ОТ ВЫБРОСОВ ВРЕДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
В ЭНЕРГЕТИКЕ И ХИМИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

Учебное пособие

для студентов теплоэнергетических специальностей,  
в том числе иностранных студентов

Харьков  
НТУ «ХПИ»  
2017

УДК 502.1:621.311:661(075.8)  
ББК 20.18:31:35 (я 73)  
Т-38

**Рецензенты:**

*Ф.П. Говоров, д-р техн. наук, профессор Харьковского национального университета городского хозяйства*  
*В.А. Панасенко, д-р техн. наук, профессор, начальник технического отдела ГП Научно-исследовательский и проектный институт основной химии*

**Авторы:**

*А.В. Ефимов, М.А. Цейтлин, А.Л. Гончаренко,  
В.Я. Горбатенко, Т.А. Есипенко, В.Ф. Райко*

Навчальний посібник присвячено систематизації, детальному висвітленню і аналізу вітчизняних і закордонних технологій сіркоочистки відхідних газів. Поставлена задача ознакомити читачів з передовими досягненнями та перспективами в галузі захисту довкілля від шкідливих викидів сірчаних зеднань з димовими газами ТЕС і у хімічному виробництві.

Призначено для студентів теплоенергетичних та хімічних спеціальностей.

**Т-38 Технологические** методы защиты окружающей среды от выбросов вредных соединений в энергетике и химическом производстве [текст]: учебное пособие / А.В. Ефимов, М.А. Цейтлин, А.Л. Гончаренко, В.Я. Горбатенко, Т.А. Есипенко, В.Ф. Райко – Харьков: НГУ «ХПИ», 2017, – 217 с. – На русск. яз.

**ISBN**

Учебное пособие посвящено систематизации, детальному освещению и анализу отечественных и зарубежных технологий сероочистки уходящих газов. Ставится задача ознакомить читателей с передовыми достижениями и перспективами в области защиты окружающей среды от вредных выбросов сернистых соединений с дымовыми газами ТЭС и в химическом производстве.

Предназначено для студентов теплоэнергетических и химических специальностей.

Ил. 5б. Табл. 11. Библиогр. 85 назв.

УДК 502.1:621.311:661(075.8)  
ББК 20.18:31:35(я 73)

© А.В. ЕФИМОВ, 2017

© Коллектив авторов, 2017

**ISBN**

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
<b>Раздел 1</b>	
<b>Проблема защиты окружающей среды от загрязнений соединениями серы в теплоэнергетке.....</b>	<b>13</b>
1.1. Актуальность проблемы.....	13
1.2. Нормирование выбросов диоксидов серы .....	16
1.3. Основные технологические подходы к снижению выбросов соединений серы объектами теплоэнергетики.....	20
<b>Раздел 2</b>	
<b>Десульфуризация органических топлив до их сжигания в объектах теплоэнергетики.....</b>	<b>22</b>
2.1. Очистка от серы твердых топлив. Обогащение угля.....	22
2.1.1. Физические методы обогащения.....	23
2.1.2. Химические методы обогащения.....	28
2.2. Очистка от серы жидкого топлива.....	29
2.2.1. Методы обессеривания мазута.....	29
2.2.2. Методы очистки дизельного топлива .....	32
<b>Раздел 3</b>	
<b>Снижение выбросов соединений серы путем газификации жидких и твердых топлив для объектов теплоэнергетики .....</b>	<b>34</b>
3.1. Газификация сернистого мазута.....	35
3.2. Газификация твердого топлива.....	38
3.2.1. Технология газификации угля в плотном слое.....	38
3.2.2. Технология газификации угля в кипящем слое .....	40
3.2.3. Технология газификации угля во взвешенном состоянии.....	42

3.3. Очистка газогенераторных газов от сероводорода.....	45
---	----

#### **Раздел 4**

##### **Снижение выбросов оксидов серы путем сжигания топлива в котельных установках**

<b>в кипящем слое</b> .....	48
4.1. Сжигание мазута в кипящем слое.....	49
4.2. Сжигание твердого топлива в кипящем слое.....	51
4.2.1. Технология ЦКС с выносными циклонами.....	53
4.2.2. Технология ЦКС с жалюзийными сепараторами.....	55
4.2.3. Технология сжигания топлива в кипящем слое под давлением.....	56
4.3. Использование топлив с переменным содержанием серы.....	57

#### **Раздел 5**

##### **Технологии сероочистки дымовых газов ТЭС.....**

5.1. Общие сведения.....	59
5.2. Описание технологий применения различных методов сероочистки дымовых газов ТЭС и их сравнительная оценка.....	60
5.2.1. Мокрые известняковые (известковые) методы.....	60
5.2.2. Мокрые магнезитовые циклические методы.....	66
5.2.3. Мокрые аммиачно-циклические методы.....	69
5.2.4. Мокрые озono-аммонийные методы.....	73
5.2.5. Мокрые аммонийно-карбамидные методы.....	77
5.2.6. Мокрые двухциклические щелочные методы.....	79
5.2.7. Мокрый содово-циклический метод.....	81
5.2.8. Мокрый циклический парогазовый метод.....	84
5.2.9. Мокрый метод комплексной очистки дымовых газов от золы, оксидов серы и азота.....	88
5.2.10. Мокросухой метод десульфуризации дымовых газов	

на основе распылительной абсорбции.....	89
5.2.11. Мокросухой метод с регенерацией сорбента.....	93
5.2.12. Сухой метод сероочистки дымовых газов.....	97
5.2.13. Метод сухой известняковой аддитивной очистки дымовых газов в низкотемпературной зоне с последующим увлажнением .....	100
5.2.14. Электронно-лучевой (радиационно-химический) метод одновременной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота.....	104
5.2.15. Каталитические методы совместной очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы и азота.....	110
5.2.16. Адсорбционно-каталитические угольные методы десульфуризации дымовых газов.....	119
5.3. Выбор технологии сероочистки дымовых газов.....	126

## **Раздел 6**

### **Проблема защиты окружающей среды**

#### **от загрязнений сероводородом в процессах**

<b>химического производства.....</b>	<b>130</b>
6.1. Актуальность проблемы.....	130
6.2. Нормирование концентраций сероводорода в уходящих газах в процессах химического производства.....	132

## **Раздел 7**

### **Технологические методы защиты окружающей**

#### **среды от загрязнений сероводородом в процессах**

<b>химического производства.....</b>	<b>136</b>
7.1. Теоретические основы абсорбционных процессов.....	136
7.2. Основные технологические методы очистки уходящих газов от сероводорода в коксохимическом и азотном производствах.....	144

7.3. Химизм процесса абсорбции сероводорода и газожидкостное равновесие процессов очистки.....	151
7.4. Очистка уходящих газов от сероводорода в процессах производства кальцинированной соды.....	155
7.4.1. Кинетика абсорбции и физико-химические особенности процесса очистки.....	155
7.4.2. Технологическая установка очистки уходящих газов от сероводорода в содовом производстве.....	166
 <b>Раздел 8</b>	
<b>Процессы очистки уходящих газов от диоксида серы дистиллерной суспензией в процессах химического производства.....</b>	
	172
8.1. Процессы очистки газов от диоксида серы дистиллерной суспензией.....	172
8.2. Промышленные испытания опытной установки для очистки газов от диоксида серы.....	183
 <b>Раздел 9</b>	
<b>Математическое моделирование процессов абсорбционной очистки уходящих газов от вредных соединений.....</b>	
	186
9.1. Математическое моделирование аппарата для очистки уходящих газов от сероводорода.....	186
9.2. Математическое моделирование процесса очистки уходящих газов от диоксида серы.....	192
 <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	 209

## ВВЕДЕНИЕ

Энергетика является основой развития таких важнейших отраслей промышленности, как машиностроение, металлургия, химическое производство, теплоснабжение и горячее водоснабжение и многих других. Общие мировые тенденции и темпы научно-технического прогресса в значительной мере определяются ее состоянием, и, поэтому, во всем мире энергетике уделяется огромное внимание.

Развитие энергетики неразрывно связано с решением таких актуальных в настоящее время проблем, как энерго- и ресурсосбережение, экономия топлива и воды, повышение производительности труда и качества выпускаемой продукции, охрана окружающей среды, улучшение условий труда и повышение благосостояния населения. На современном этапе развития энергетики очень важной становится проблема ее взаимодействия с окружающей средой. Экологические условия материального и теплового взаимодействия энергетики с биосферой определяются как огромными масштабами потребления энергетических ресурсов в виде органических и ядерных топлив, воды и воздуха, так и выбросами в окружающую среду большого количества отходов в виде твердых и газообразных продуктов сгорания топлива, радиоактивных веществ, загрязненных сточных вод, низкопотенциальной теплоты и тому подобного.

Так как органическое топливо наряду с ядерным топливом в Украине является одним из основных источников производства электроэнергии и теплоты, то задачей первостепенной важности является коренная модернизация тепловых электростанций (ТЭС) и котельных теплокоммунэнерго, направленная на существенное снижение их негативного воздействия на биосферу.

Необходимо отметить, что, вступив в Европейское Энергетическое сообщество в 2011 г. и подписав Соглашение об ассоциации с ЕС, Украина взяла на себя ряд обязательств. Одно из самых сложных касается ограничения выбросов в воздух определенных загрязнителей из

крупных сжигательных установок. Речь идет о промышленных объектах, сжигающих топливо для получения электрической и/или тепловой энергии, прежде всего об энергоблоках тепловых электростанций и теплоэлектростанций, а также котельных теплокоммунэнерго.

Кроме энергетики требования относительно ограничения выбросов касаются также металлургической и химической промышленности, сахарных и нефтеперерабатывающих заводов, целлюлозно-бумажной отрасли, выбросов дизельного автотранспорта – все они сжигают углеводороды и выбрасывают в атмосферу частицы пыли, окислители, оксиды серы и прекурсоры озона. Последние представляют собой химические вещества, которые под действием солнца образуют тропосферный озон, особенно вредный для всего живого, а у человека, как свидетельствуют исследования ООН, проводившиеся в течение 40 лет, служат причиной онкологических заболеваний.

Необходимо отметить, что большое количество оксидов серы попадает в атмосферу с вулканическими газами. Однако антропогенное загрязнение серой в два раза превосходит природное. В этих процессах образуется диоксид серы, который в атмосфере при окислении кислородом воздуха может превращаться в триоксид (серный ангидрид). Но поскольку скорость этой реакции (в отсутствие катализаторов) крайне мала, к тому же триоксид в обычных условиях, хоть и летучая, но жидкость, которая уже при 16 °С застывает, превращаясь в твердое вещество, в атмосфере оксид серы присутствует, в основном, в виде диоксида.

Особенно актуальной в Украине является проблема снижения выбросов сернистых соединений, образующихся при сжигании органических топлив, так как около 70 % ТЭС работают на сернистых и высокосернистых каменных углях и мазутах. В соответствии с данными [1,2,3] в Украине выбросы ТЭС составляют более 60 % от вклада страны в общее загрязнение биосферы сернистыми соединениями.

В химической промышленности диоксид серы получается при выплавке металлов и в производстве серной кислоты. В современных городах это вещество является основным загрязняющим компонентом



воздуха и представляет серьезную опасность, как для человека, так и для окружающей среды в целом. Диоксид серы пагубно влияет на растения, так как проникает в лист и вступает в реакцию с железом, входящим в состав хлорофилла, вызывает распад хлорофилла и гибель растения. Что касается триоксида серы или серного ангидрида  $SO_3$ , то он, образуется при постепенном окислении сернистого ангидрида кислородом воздуха с участием света. Конечным продуктом реакции является аэрозоль серной кислоты в воздухе, раствор в дождевой воде (в облаках). Выпадая с осадками, вода подкисляет почву, обостряет заболевания дыхательных путей, скрыто угнетающе воздействует на здоровье человека. Выпадение аэрозоля серной кислоты из дымовых факелов химических предприятий чаще отмечается при низкой облачности и высокой влажности воздуха. Растения около таких предприятий обычно бывают густо усеяны мелкими некротическими пятнами, образовавшимися в местах оседания капель серной кислоты, что доказывает присутствие ее в окружающей среде в существенных количествах.

Пирометаллургические предприятия цветной и черной металлургии также ежегодно выбрасывают в атмосферу миллионы тонн серного ангидрида.

Наибольших концентраций сернистый газ достигает в северном полушарии Земли, особенно над территорией США, Европы, Китая, европейской части России и Украины. В южном полушарии содержание его значительно ниже.

Ущерб от вредного влияния на человека, флору и фауну, строительные сооружения выбросов диоксида серы настолько велик, что требуется безотлагательное решение проблемы защиты окружающей среды путем разработки новых и внедрения известных экономически обоснованных технологий сероочистки.

Решение проблемы снижения выбросов сернистых соединений в окружающую среду может быть осуществлено по трем принципиально различным направлениям: десульфуризация высокосернистых топлив до их сжигания (или в процессе сжигания), сероочистка дымовых газов и

очистка уходящих газов от сернистых соединений в процессах химического производства.

Первое направление достаточно широко используется во многих странах. Обессеривание твердых топлив осуществляется на углеобогачительных фабриках путем удаления пирита. Низкая эффективность сероочистки отечественных углей, в связи с небольшим содержанием и размером включений пиритной серы в них, существенно ограничивает внедрение десульфуризации в энергетику Украины. Однако предложенная авторами [4] технология криомагнитной сепарации угля при его тонком размоле позволяет надеяться на положительное решение этой проблемы в будущем. Обессеривание нефтяного топлива на нефтеперерабатывающих заводах является высокочрезвычайно затратным и приводит к его удорожанию почти в два раза при снижении содержания серы в нем от 2,5 % до 0,5 %. Процессы сероочистки путем газификации топлив и сжигании их в котлах в кипящем слое не получили пока еще широкого распространения в Украине в связи с достаточно высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

Второе направление – сероочистка дымовых газов – является наиболее сложным и дорогостоящим для реализации на ТЭС. В связи с высокой эффективностью технологий сероочистки дымовых газов они в настоящее время достаточно широко и успешно применяются за рубежом. В Украине же использование таких технологий сдерживается, в основном, вследствие их высокой стоимости. Так, например, удельная стоимость современной установки сероочистки составляет 60÷180 долл/кВт установленной мощности ТЭС в случае нового строительства. Для условий модернизации действующих ТЭС цены повышаются еще на 30÷100%. Однако в настоящее время уже появились первые примеры изучения возможности внедрения и на отечественных ТЭС современных технологий сероочистки дымовых газов, успешная реализация которых позволит существенно улучшить экологическую обстановку в зонах влияния ТЭС Украины на биосферу.

Третье направление – очистка уходящих газов от сернистых соединений в процессах химического и металлургического производства.

Все эти направления ориентированы на выполнение Директив ЕС<sup>1</sup> по ограничению выбросов определенных загрязнителей. Эти Директивы содержат нормативы предельных концентраций загрязняющих веществ в газах, выбрасываемых в атмосферу. Для выполнения этих нормативных требований используются технологии, основанные на последних достижениях науки и техники, направленные на снижение негативного воздействия на окружающую среду и имеющие установленный срок практического применения с учетом экономических и социальных факторов. В соответствии с Протоколом по трансграничному загрязнению воздуха на большие расстояния в 2012 году вступила в силу Директива 2010/75/ЕС, которая предусматривает стандарты, касающиеся основных загрязнителей, образующихся при сжигании органического топлива в крупных установках тепловой мощностью более 50 МВт.

Настоящее учебное пособие посвящено систематизации, детальному освещению и анализу отечественных и зарубежных технологий сероочистки в соответствии с вышеуказанными направлениями. При этом ставится задача ознакомить читателей с передовыми достижениями и перспективами в области защиты окружающей среды от вредных выбросов сернистых соединений с дымовыми газами ТЭС и в химическом производстве.

Это учебное пособие предназначено для студентов технических университетов, академий и институтов, которые обучаются по специальностям, связанным с тепловой энергетикой, с химическими технологиями и с защитой окружающей среды от антропогенного воздействия. При его написании был использован опыт преподавания на кафедрах парогенераторостроения, химической техники и промышленной экологии, охраны труда и окружающей среды Национального

---

<sup>1</sup> Директива 2010/75/ЕС ЕС «О промышленных выбросах» (о комплексном предупреждении и контроле загрязнений)

технического университета «Харьковский политехнический институт» студентам специальности «Энергогенерирующие технологии и установки» следующих учебных дисциплин: «Защита окружающей среды на ТЭС и АЭС», «Энергетические и промышленные котлы», «Энерготехнологические и утилизационные котлы», «Проектирование природоохранных комплексов с использованием САПР», «Оборудование и основы проектирования экологически безопасных технологий с использованием САПР», «Машины и аппараты химических предприятий», «Экологическая безопасность», «Экологическая экспертиза», «Экология».

Кроме того, при написании этого учебного пособия авторы использовали научно-техническую информацию, которая содержится в монографиях, справочниках, учебниках, научных публикациях в периодической печати, материалах конференций, которые были изданы в последние годы.

Предложенное учебное пособие может быть также полезным для аспирантов, преподавателей, научных сотрудников, инженеров разных специальностей, связанных с энергетикой, экологией, добычей и переработкой органического топлива, экономикой предприятий.

Авторы охотно примут все критические замечания и пожелания, и будут рады, если это учебное пособие окажется полезным для тех, кто уже имеет опыт и соответствующий уровень подготовки в области знаний, касающихся взаимоотношения тепловой энергетики и экологии, а также для тех, кто только начинает постигать их основы.

## РАЗДЕЛ 1

# ПРОБЛЕМА ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЫ В ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

### 1.1 Актуальность проблемы

Одной из наиболее остро стоящих и актуальных проблем современности является защита окружающей среды от негативного влияния газообразных компонентов продуктов сгорания органических топлив. Наиболее весомым и трудно поддающимся очистке загрязнителем биосферы (атмосферы, гидросферы и литосферы) являются оксиды серы ( $\text{SO}_2$  и, в меньших количествах,  $\text{SO}_3$ ), образующиеся при сжигании сернистых топлив. В настоящее время ежегодные мировые антропогенные выбросы  $\text{SO}_2$  превышают 150 млн т. При этом 60÷75 % этих выбросов поступает в биосферу с продуктами сгорания топлива энергетических, промышленных, отопительных котлов и металлургических печей. Остальная часть приходится на агломерационные установки черной металлургии, предприятия химической и нефтехимической промышленности, а также на автотранспорт и коммунальную сферу.

Проблема защиты окружающей среды от вредных выбросов энергетики и других отраслей промышленности по своим масштабам является как национальной, так и глобальной, так как распространение выбросов не имеет границ. Поэтому при ООН и других международных организациях созданы специальные органы для изучения, обсуждения, анализа экологических проблем и заключения международных договоров. В результате трансграничных переносов газообразных выбросов существенно ухудшилось качество окружающей среды во многих странах мира, например, в США, Канаде, Китае, Японии, странах Европы. При наличии высоких концентраций оксидов серы и азота и неблагоприятных метеорологических условиях происходит образование кислотных соединений ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), которые в виде кислотных осадков выпадают над территориями многих стран. Эти

осадки являются токсичными и оказывают вредное воздействие на здоровье людей, животных, приводят к гибели хвойных и лиственных деревьев, посевов сельскохозяйственных культур, разрушают металлоконструкции, здания и сооружения, снижают прозрачность атмосферы.

Тринадцать украинских ТЭС включены Европейской экономической комиссией ООН в список наиболее крупных загрязнителей атмосферы Европы диоксидом серы [1]. Выбросы  $SO_2$  Украиной составляют 7 % европейских выбросов в атмосферу. При этом выбросы диоксида серы в последние годы в Украине постоянно увеличиваются. Так, выбросы стационарными энергетическими установками, использующими твердое и жидкое топлива, в 2000 году составляли 976,6 тыс. т, в 2005 году – 1119,5 тыс. т, в 2010 году – 1215,9 тыс. т, в 2011 году – 1342,6 тыс. т [3]. За счет ухудшения качества добываемого топлива и повышения объемов производства электроэнергии выбросы оксидов серы могут увеличиться в Украине к 2020 году до 1840 тыс. т [5]. Как уже отмечалось, доля участия именно ТЭС Украины в ее общем загрязнении биосферы сернистыми соединениями достаточно велика и превышает 60% (например, в 2005 году выбросы  $SO_2$  ТЭС Украины составляли 850,1 тыс. т).

В связи с этим задача разработки и внедрения эффективных мероприятий на ТЭС Украины по защите окружающей среды является чрезвычайно актуальной, имеет большое социальное, экологическое и экономическое значение и требует к себе самого пристального внимания.

В условиях рыночной экономики и существенного роста цен на импортное энергетическое топливо Украина вынуждена в кратчайшие сроки переходить на использование отечественного или импортного угля, ограничив долю природного газа и мазута в топливном балансе ТЭС [2]. В связи с высокой сернистостью украинских углей это вызывает рост выбросов  $SO_2$  в биосферу. Кроме того, негативной характеристикой угледобывающей отрасли Украины является существенное снижение качества добываемого угля, зольность которого достигает 35÷40 % и более, что приводит к снижению удельной теплоты сгорания отечественного угольного топлива до 17÷21 МДж/кг [4].

Каменные угли Донецкого бассейна марок Д, Г, Ж, ОС, Т характеризуются содержанием серы от 1,6 до 4,0 %, марок АШ – от 1,0 до 3,0 %

[6]. Каменные угли новых месторождений и участков Донецко-Приднепровского района Украины содержат серу в количестве от 1,4 до 3,1 % (более высокие значения имеют Северо-Александровское, Новосветловское, Светлановское, Чапаевское месторождения). Бурые угли марки ЗБ Новомосковского месторождения имеют сернистость 1,4 %, марки 1Б Днепровского и Львовско-Волынского бассейнов – 1,9 %.

Высокой сернистостью обладают также мазуты, получаемые из нефти украинских месторождений или из импортируемой нефти. В частности, к средне- и высокосернистой нефти относятся: чувовская –  $4,6 \div 5,9$  %, туймазинская –  $1,5 \div 3,2$  %, ишимбаевская –  $2,5 \div 2,95$  %, таджикская –  $3,51 \div 4,32$  % [6]. При этом 75÷80 % серы остается в продуктах нефтепереработки, то есть в мазутах.

Проблема обеспечения качества окружающей среды на территории Украины и выполнения международных договоров усугубляется отсутствием эффективных и экономически выгодных систем углеобогащения и дороговизной технологий сероочистки дымовых газов. На углеобогатительных фабриках в основном используется технология пенной флотации. Она позволяет уменьшить долю минеральной части топлива, но практически не снижает его сернистость. При этом, как правило, теряется около 10÷30 %, (а в некоторых случаях и более) топлива и поэтому она малоэффективна. Применяемый на ТЭС Украины уголь практически невозможно обессерить за счет пенной флотации в связи с тем, что около 70 % серного колчедана вкраплено в него в виде мелких включений размером 10÷30 мкм [4]. Для их раскрытия необходимо внедрение специальных технологий тонкого размола топлива.

Из вышеприведенного следует, что в настоящее время в энергетике Украины создалась кризисная экологическая ситуация, рациональным выходом из которой наряду со строительством новых энергоблоков может стать реконструкция действующих тепловых электростанций с целью максимально возможного использования передовых технологий углеобогащения, эффективного сжигания твердых отечественных топлив улучшенного качества, высокоэффективной сероочистки дымовых газов, а также освоение альтернативных источников энергии и энергосбережение.

## 1.2. Нормирование выбросов диоксидов серы

Масштабы антропогенных выбросов сернистых соединений в биосферу и их негативное воздействие на среду обитания человека вызывает серьезную озабоченность во всем мире. Поэтому во всех промышленно развитых странах проводится последовательная и достаточно жесткая законодательная политика в природоохранной сфере. Законодательные акты направлены на регламентацию нормативных величин предельно допустимых концентраций (ПДК) и предельно допустимых выбросов (ПДВ). По пути совершенствования природоохранного законодательства идут все развитые страны мира. В странах ЕС технологический норматив допустимых выбросов оксидов серы для тепловых электростанций составляет 200÷400 мг/м<sup>3</sup>.

Международные договоры об охране атмосферного воздуха, подписанные Украиной, например «Протокол о сокращении выбросов серы и их трансграничных потоков», предусматривают снижение Украиной общих выбросов SO<sub>2</sub> на 40 % по отношению к выбросам 1980 года. Эти договоры требуют принятия крайне низких значений предельно допустимых выбросов в окружающую среду таких вредных веществ, как оксидов азота и серы, тяжелых металлов и стойких органических веществ. В соответствии с этим безотлагательной является разработка стратегии и долгосрочных программ в области защиты окружающей среды от вредных выбросов предприятиями энергетики.

В соответствии с приказом Министерства охраны окружающей природной среды Украины (ныне Министерство экологии и природных ресурсов Украины) от 22 октября 2008 года № 541 «Об утверждении экологических нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ из теплосиловых установок, номинальная тепловая мощность которых превышает 50 МВт» массовые концентрации диоксида серы при сжигании твердого, жидкого и газообразного топлив не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.1÷1.3.



Таблица 1.1 – Текущие технологические нормативы допустимых выбросов диоксида серы для существующих тепловых установок,  $P > 50$  МВт

Вид топлива	Технологический норматив, мг/м <sup>3</sup>
Твердое: Антрацит (А) и тощий уголь марки (Т) при: сжигании в циркулирующем кипящем слое (ЦКС) факельном сжигании	400 3400
Тощий уголь марки (Т)	4500
Каменный уголь марок (Д, Г, Ж, К)	5100
Бурый уголь марки (Б)	5100
Жидкое	3100
Газообразное: общий случай	35
серосодержащий газ	800

Для котельных установок, получивших лицензию до 7 января 2013 г. и пущенных в эксплуатацию до 7 января 2014 г., а также для котельных установок, которые будут действовать после 01.01.2016 г., предельные значения удельных выбросов сернистого ангидрида принимаются в соответствии с табл. 1.2.

Таблица 1.2 – Предельные концентрации сернистого ангидрида

Вид топлива	Тепловая мощность установки, $P$ , МВт	Технологический норматив, мг/м <sup>3</sup>
Твердое	$50 < P \leq 100$	400
	$100 < P \leq 300$	250
	$P > 300$	200
Биомасса	$50 < P \leq 100$	200
	$100 < P \leq 300$	200
	$P > 300$	200
Торф	$50 < P \leq 100$	300
	$100 < P \leq 300$	300
	$P > 300$	200
Жидкое	$50 < P \leq 100$	350
	$100 < P \leq 300$	250
	$P > 300$	200

Таблица 1.3 – Перспективные технологические нормативы допустимых выбросов диоксида серы для модернизированных теплосиловых установок

Вид топлива	Тепловая мощность установки, $P$ , МВт	Технологический норматив, мг/м <sup>3</sup>
Твердое	$50 < P \leq 100$	2000
	$100 < P \leq 500$	2000 – 400 (линейное уменьшение)
	$P > 500$	400
Жидкое	$50 < P \leq 300$	1700
	$300 < P \leq 500$	1700 – 400 (линейное уменьшение)
	$P > 500$	400
Газообразное: общий случай сжиженный газ серосодержащий газ	$P > 500$	35
		5
		800

В случае сжигания твердого топлива украинских месторождений, если вышеуказанные нормативы не могут быть обеспечены из-за характеристик топлива, допускается:

- для теплосиловых установок, мощность которых не превышает 300 МВт, концентрация диоксида серы в уходящих газах не должна превышать 300 мг/м<sup>3</sup> или эффективность десульфуризации должна быть не менее 92 %;

- для теплосиловых установок, мощность которых превышает 300 МВт, концентрация диоксида серы в уходящих газах не должна превышать 400 мг/м<sup>3</sup> или эффективность десульфуризации должна быть не менее 95 %.

Если теплосиловая установка, которая потребляет твердое или жидкое топливо, работала до 31.12.2015 года не более 2000 часов в год, а с 01.01.2016 года – будет работать не более 1500 часов в год, то устанавливается технологический норматив допустимого выброса диоксида серы на уровне 800 мг/м<sup>3</sup>.

В соответствии с приказом Министерства охраны окружающей природной среды Украины (ныне Министерство экологии и природных ресурсов Украины) от 13 октября 2009 года № 540 «Об утвержде-

нии технологических нормативов допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из котельных, работающих на лузге подсолнечника», установлены нормативы, приведенные в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Текущие технологические нормативы допустимых выбросов диоксида серы для существующих, новых и модернизированных теплосиловых установок

Вид топлива	Технологический норматив, мг/м <sup>3</sup>
Лузга подсолнечника	250

Необходимо отметить, что значения нормативов, представленных в табл. 1.1÷1.4, являются значительно более высокими по сравнению с европейскими, где, например, для котлов тепловой мощностью более 300 МВт концентрация диоксида серы не должна превышать 200 мг/м<sup>3</sup>. Это обусловлено целым рядом факторов, характерных в настоящее время для предприятий украинской тепловой энергетики: непроектными пиково-маневренными режимами работы ТЭС; устарелостью и изношенностью оборудования; формой собственности энергогенерирующих предприятий, подавляющее большинство которых являются акционерными обществами, где государству принадлежит лишь миноритарная часть акций, а для владельцев большинства акций дорогостоящие технологии защиты окружающей среды, в том числе и сероочистки, не всегда являются приоритетным направлением развития предприятий; отсутствием жесткого контроля со стороны государства за обязательным применением штрафных санкций за нарушение экологических показателей работы предприятий; экономической и социальной политикой в отношении цен на производимые электроэнергию и тепло и многими другими факторами. Поэтому отечественные нормативы приближены к реальной способности Украины в настоящее время обеспечить снижение выбросов оксидов серы. В будущем эти нормативы будут пересматриваться по мере внедрения в

энергетическую отрасль новых технологий сероочистки как составной части мероприятий, направленных на защиту окружающей среды.

Учитывая, что в энергетике Украины планируется широкое использование отечественного твердого топлива с высоким содержанием серы, обеспечение приведенных в табл. 1.1÷1.4 ПДВ и их дальнейшее снижение невозможно без применения современных технологий сероочистки.

### **1.3. Основные технологические подходы к снижению выбросов соединений серы объектами теплоэнергетики**

В сложившейся в энергетике Украины ситуации для решения проблемы снижения выбросов сернистых соединений (в условиях незначительных инвестиций) предполагается внедрение следующих мероприятий [2,5]:

- осуществлять реконструкцию существующих и разработку новых котлов, обеспечивающих экологически безопасные технологии сжигания топлив ухудшенного качества и шламов (циркулирующий кипящий слой, внутрицикловая газификация);

- внедрять на старых классических паротурбинных ТЭС установки обогащения угля в системах пылеподготовки с целью удаления пирита  $\text{FeS}_2$  и снижения зольности до 16÷18 %;

- оснащать ТЭС, эксплуатируемые в базовых режимах, малозатратными технологиями сероочистки дымовых газов (сухой, мокро-сухой и т.п.) и, по мере возможности, более дорогими технологиями, как, например, мокрой известняковой.

Реализация всех этих мероприятий позволит снизить выбросы  $\text{SO}_2$  по сравнению с существующими почти на 80 %.

Следует отметить, что в Украине уже частично осуществлялись и осуществляются вышеуказанные мероприятия [2,5]. Например, при реконструкции Добротворской ТЭС внедряется первая в Украине мокрая известняковая сероочистка дымовых газов; проводились предвари-

тельные исследования на Славянской ТЭС, направленные на изучение возможности внедрения технологии электронно-лучевой очистки дымовых газов от  $SO_2$ ,  $NO_x$  и пыли; был разработан проект комплексной очистки дымовых газов от  $SO_2$ ,  $NO_x$  озонно-аммонийным способом для Луганской ТЭС; был разработан рабочий проект сухой сероочистки для Камыш-Бурунской ТЭЦ.

Из вышеизложенного следует, что решение задач охраны окружающей среды в тепловой энергетике требует внедрения комплекса мероприятий по сероочистке при сжигании органических топлив. В общем случае снижение выбросов соединений серы в биосферу может быть осуществлено в рамках следующих основных технологических подходов:

- очистка твердых и жидких топлив от серы (десульфуризация) на специализированных предприятиях до их сжигания;
- связывание и удаление сернистых соединений в процессах газификации и сжигания топлив;
- использование топлив с низким содержанием серы при неблагоприятных метеорологических условиях;
- сероочистка дымовых газов.

Подробному освещению этих технологических подходов посвящены следующие разделы данного учебного пособия.

## РАЗДЕЛ 2

### ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ ДО ИХ СЖИГАНИЯ В ОБЪЕКТАХ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

Основным достоинством этого технологического подхода к снижению выбросов соединений серы в биосферу является его независимость от режимов работы котельных агрегатов. Обессеривание топлив может быть осуществлено на углеобогатительных фабриках или на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) до их сжигания. Методы очистки топлив от сернистых соединений зависят от вида топлива, его сернистости и требуемой глубины обессеривания.

#### 2.1. Очистка от серы твердых топлив. Обогащение угля

Этот технологический подход к сероочистке является весьма эффективным, так как позволяет в зависимости от сернистости топлива уменьшить выбросы  $SO_2$  в окружающую среду на 20÷30 % [7]. Он может быть реализован путем обогащения угля на углеобогатительных фабриках с использованием физических и химических методов. Физические методы очистки основаны на различии относительной плотности минеральных примесей и горючих составляющих топлива, а также их поверхностных и магнитных свойств. В основу химических методов положены химические реакции, которые позволяют селективно удалять сернистые соединения, содержащиеся в угле.

Как известно, сера в твердом топливе содержится в трех формах: колчеданная  $FeS_2$ , органическая и сульфатная. Органическая сера, входящая в состав органической массы топлива, и сульфатная сера, находящаяся в топливе в виде сернокислых солей кальция и щелочных металлов, не могут быть удалены физическими методами обогащения. При этом следует отметить, что доля сульфатной серы по отношению к

общему ее содержанию в твердом топливе невелика. В связи с этим в результате физических методов обогащения угля от него может быть отделена только колчеданная сера. Эффективность обогащения угля существенно зависит от процентного содержания колчеданной серы в нем, равномерности ее распределения и необходимой степени измельчения угля. Извлечение серного колчедана (пирита) из угля основано на использовании его физических свойств.

Колчедан представляет собой минерал золотисто-желтого цвета кристаллического строения, плотность которого составляет  $4,85 \div 5,1 \text{ кг/м}^3$ . По сравнению с горючей массой угля, плотность колчедана в 2,5 раза выше. Обычно достаточно большое содержание колчеданной серы наблюдается в бурых углях типа подмосковного марки 2Б (40÷60 % от общего содержания серы) и в некоторых каменных углях.

### ***2.1.1. Физические методы обогащения***

Наиболее простым эффективным методом очистки углей от серы является процесс пенной флотации, использующий различия в плотностях и поверхностных свойствах частиц угля и колчедана [8,9]. С помощью пенной флотации можно удалить от 80 до 90 % колчеданной серы. Предварительно размолотый уголь до частиц размером (крупностью)  $0,2 \div 0,5 \text{ мм}$  с целью освобождения колчедана от топлива, суспензию измельченного угля и минерального вещества вспенивают в специальных установках в присутствии воды, воздуха и небольших добавок реагента, способствующего созданию мелких воздушных пузырьков. Схема процесса пенной флотации представлена на рис. 2.1.

Пенная флотация осуществляется следующим образом. Пузырьки воздуха подхватывают гидрофобные (плохо смачиваемые водой) более легкие частицы угля и выносят их в верхнюю часть флотатора, где они удаляются в виде обессеренного концентрата. Гидрофильные (хорошо смачиваемые водой) и более тяжелые частицы колчедана и минеральных веществ опускаются в нижнюю часть флотатора, откуда их, как отходы (так называемые «хвосты»), затем удаляют. Пирит в дальнейшем используется как сырье для производства серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

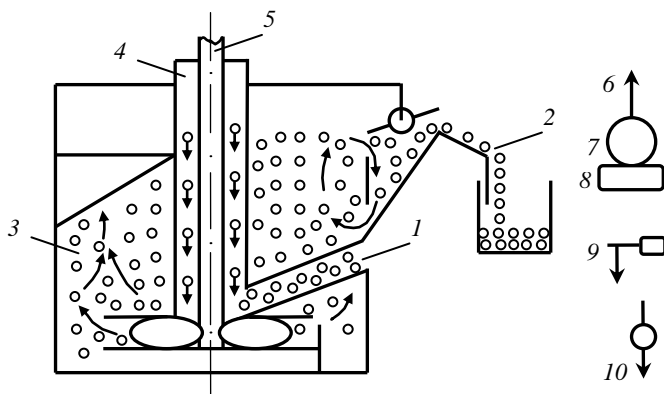


Рисунок 2.1 – Процесс пенной флотации:

1 – загрузка угля; 2 – выход концентрата; 3 – выход «хвостов»; 4 – вход воздуха; 5 – вал нагнетателя; 6 – пена; 7 – воздух; 8 – уголь; 9 – минеральные частицы; 10 – серный коллоидан

Достоинствами такого метода сероочистки угля являются:

- возможность уменьшения содержания серы в топливе на 10÷30 % и, соответственно, снижения в результате его сжигания в котлах выбросов  $\text{SO}_2$  в окружающую среду [9];

- снижение интенсивности абразивного износа мельниц котельных установок в результате размола ими уже обогащенного топлива, а также поверхностей нагрева котлов;

- снижение точки росы дымовых газов;
- увеличение теплоты сгорания твердого топлива;
- уменьшение затрат на сероочистку дымовых газов;
- возможность использования коллоидана в качестве сырья для производства серной кислоты.

К недостаткам рассмотренного метода сероочистки угля относятся:

- потеря части топлива с отходами («хвостами») обогащения (15÷35 %);



- неэффективность применения для углей с низким содержанием пирита и с малыми размерами его включений;
- большие площади шламоотвалов (отходов, «хвостов») на углеобогачительных фабриках.

Для извлечения из угля колчеданной и органической серы могут быть применены и другие, более сложные и дорогостоящие методы, а именно: масляная агломерация, электростатическая и магнитная очистка.

Метод масляной агломерации заключается в использовании несмешивающихся с водой жидкостей (углеводородов), с помощью которых смачиваются и агрегируются угольные частицы. При этом хорошо смачиваемые водой мелкие минеральные частицы остаются в суспензии, а более крупные частицы (агрегаты) отделяются. Как отмечается в [8], несмотря на перспективность, этот метод пока не используется в промышленных масштабах.

Электростатическая и магнитная очистки применяются в том случае, когда пирит в угле находится в виде мелких включений (0,075 мм) [8], так как метод пенной флотации в этом случае не эффективен.

Электростатическая очистка [10] основана на различии электрофизических свойств разделяемых материалов, таких как электропроводность и способность к электризации трением (трибоэлектрический эффект). При контакте с заряженным электродом частицы обогащаемого материала приобретают одноименный заряд. При этом электропроводные частицы отталкиваются от электрода, а частицы диэлектриков не изменяют свою траекторию движения. Наиболее эффективно процесс электростатической сепарации проходит при размерах частиц не более 5 мм.

Магнитная очистка основана на разделении парамагнитных (слабомагнитных) и ферромагнитных (сильномагнитных) частиц от диамагнитных (немагнитных). Серный колчедан  $\text{FeS}_2$  обладает ферромагнитными свойствами. Технология магнитной сепарации включает предварительную обработку (измельчение, грохочение, магнетирующий обжиг и другие виды обработки). Обогащение частиц размером (крупностью) 3÷5 мм проводится сухим способом, а частиц мельче 3 мм – мокрым.

Результаты многочисленных исследований показали, что эффективность электростатического и магнитного методов достаточно высока и составляет 37÷68 %, но при этом происходит значительная потеря угля.

В Украине до недавнего времени основной технологией углеобогащения являлась пенная флотация. Такая технология достаточно эффективна для снижения зольности топлива (на 65 %), но малоэффективна для улавливания пиритной серы. Это обусловлено, как указывалось ранее, тем, что включения пирита в украинских углях имеют размер 10÷30 мкм и раскрытие их возможно лишь при тонком размоле. Такой размол осуществляется в системе пылеподготовки при факельном сжигании топлива в котельных установках. Поэтому предлагается применять высокоградиентную криомагнитную сепарацию пирита и минеральных составляющих угля непосредственно на ТЭС перед сжиганием пылеугольного топлива в котлах [4]. Так как эффективность магнитной сепарации существенно зависит от величины магнитной силы, то для ее получения необходимы высокие значения магнитной индукции и градиента магнитного поля. Электромагниты обладают низкой магнитной индукцией (не более 1,2 Тл) и не могут эффективно использоваться для улавливания парамагнитных (слабомагнитных) веществ, какими являются минеральные составляющие угля. В связи с этим предлагается в качестве источника магнитного поля использовать сверхпроводниковые соленоиды, охлаждаемые до температуры  $-269^{\circ}\text{C}$  жидким гелием. При этом сила тока составляет сотни ампер и величина магнитной индукции достигает 5÷9 Тл, то есть напряженность магнитного поля может быть увеличена в 5÷10 раз по сравнению с самым мощным электромагнитом. При замыкании начала и конца соленоида специальным сверхпроводящим ключом и поддержании температуры жидкого гелия на заданном уровне ток циркулирует без существенного потребления электроэнергии (расходуется лишь на ожигение гелия). Вследствие этого расход электроэнергии и масса криомагнита в 25÷30 раз меньше аналогичных параметров электромагнита. Для повышения градиента магнитного поля с целью увеличения количества магнитных полюсов зона сепарации заполнена магнитными матрицами: сетками, шарами, рифлеными пластинами. Сепарация пирита и минеральных составляющих угля может быть мокрой и сухой. Принципиальная схема криомагнитного сепаратора приведена на рис. 2.2.

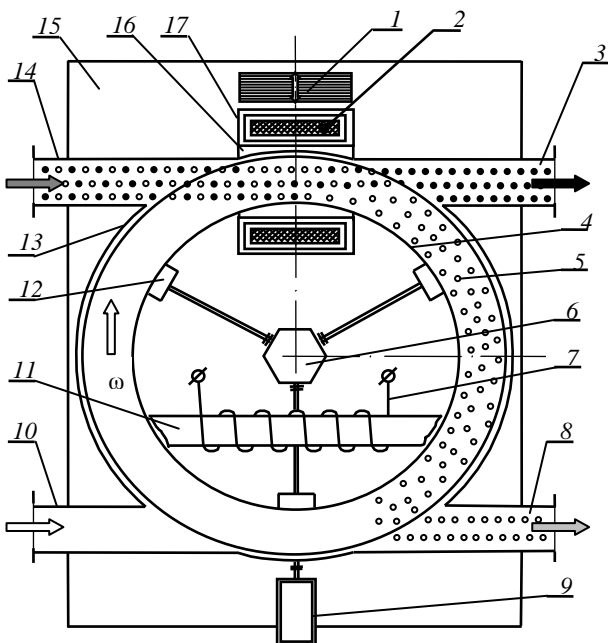


Рисунок 2.2 – Схема криомагнитного сепаратора сухого обогащения:  
 ••• – угольные частицы; о о о – пиритные частицы;

1 – магнитный противовес; 2 – сверхпроводящий соленоид; 3 – выход обогащенной фракции; 4 – ротор; 5 – ферромагнитный сетчатый наполнитель; 6 – редуктор; 7 – компенсирующая обмотка; 8 – выход магнитной фракции; 9 – электропривод; 10 – трубопровод подачи воздуха для удаления магнитной фракции; 11 – магнитный шунт; 12 – приводной ролик (13 шт.); 13 – статор; 14 – трубопровод, подающий пылеугольное топливо; 15 – основание криомагнитного сепаратора; 16 – горизонтальный сквозной канал; 17 – гелиевый криостат

Процесс сухой сепарации пирита и минеральных частиц осуществляется следующим образом. Пылевоздушная смесь подается через трубопровод 14 на вращающийся ротор 4 в верхней части сепаратора, в которой в криомагнитной системе 1, 2, 16, 17 создается максимальное значение магнитного поля. Криомагнитная система состоит из сверхпроводящего соленоида 2 со сквозными горизонтальными каналами 16, микрокриогенной системы для

термостатирования экранов криостата 17, гелиевого микромножителя для поддержания необходимого уровня жидкого гелия. Ротор представляет собой колесо с ферромагнитными матрицами, состоящими из кассет, заполненных сетками с ромбическими отверстиями. Немагнитная фракция (очищенный уголь) проходит через трубопровод 3 и подается потребителю. Магнитная фракция (пирит и минеральные составляющие топлива) улавливается матрицами и транспортируется ротором в нижнюю часть сепаратора, в которой магнитное поле имеет небольшую величину. С помощью воздуха, подаваемого в трубопровод 10, магнитная фракция поступает в бункер отходов.

Достоинствами этого метода являются:

- высокая степень сероочистки (до 65÷90 % от исходного количества серы в топливе);
- существенное снижение зольности топлива (на 35÷60 %) и соответствующее повышение удельной теплоты сгорания угля (на 15÷35 %);
- относительно небольшие эксплуатационные затраты, в том числе и на электроэнергию;
- простота конструкции;
- возможность обогащения шламов.

К недостаткам этого метода можно отнести появление на ТЭС технологий, связанных с постоянным накоплением отходов, и магнитных полей высокой напряженности, крайне вредных для обслуживающего персонала.

### ***2.1.2. Химические методы обогащения***

Химические методы очистки основаны на разрушении сернистых соединений, входящих в состав органической массы углей. К ним можно отнести гидротермическое обессеривание угля, очистку угля от органической и колчеданной серы с применением различных растворителей.

Гидротермическое обессеривание углей [7] заключается в обработке измельченного топлива в автоклавах при давлении 1,75 МПа и температуре 225÷350 °С щелочными растворами, содержащими гидраты окисей натрия и кальция. В результате такого процесса почти полностью обессеренный уголь отделяется от жидкости, сушится и пода-

ется потребителю. Жидкость, содержащая сульфиды натрия и кальция, регенерируется углекислотой с образованием сероводорода, который используется для получения элементарной серы.

В качестве примера очистки угля от органической серы можно привести метод SRC (solvent refined coal), разработанный в США [11]. В соответствии с этим методом уголь растворяется в специальном растворителе при температуре 450 °С и давлении 1,4 МПа в присутствии водорода. При этом органическая сера в виде сероводорода  $H_2S$  удаляется, а растворитель после регенерации возвращается в цикл сероочистки. Остаточная сера в топливе не превышает 1 %.

Согласно исследованиям, наиболее эффективные процессы обогащения угля обеспечивают извлечение более 95 % колчеданной серы и более 50 % органической серы [8]. Однако, отделение угля от жидкости и его сушка являются достаточно дорогостоящими операциями.

## **2.2. Очистка от серы жидкого топлива**

Сера в нефти содержится в виде сложных полигетероциклических соединений, которые химически малоактивны и обладают высокой стабильностью. Поэтому эти соединения трудно поддаются разрушению кислотами или щелочами.

Обессеривание мазута может быть осуществлено на нефтеперерабатывающих заводах прямым и косвенным методами.

Для очистки дизельного топлива от серосодержащих соединений (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов и других) нефтеперерабатывающая промышленность использует химические и физико-химические методы. К химическим методам относятся очистка серной кислотой и гидроочистка, к физико-химическим методам – адсорбционные и абсорбционные способы очистки.

### ***2.2.1. Методы обессеривания мазута***

Метод прямого обессеривания мазута состоит в том, что нефтяной остаток, образующийся в технологическом процессе перегонки нефти,

подвергается каталитической гидрообработке при давлениях 10÷15 МПа и температурах 300÷450 °С без предварительного отделения легких фракций. В качестве катализаторов используются окислы молибдена, кобальта, никеля, которые, как правило, наносятся на окисноалюминиевую основу.

Технологическая схема прямого процесса обессеривания тяжелых нефтяных остатков приведена на рис. 2.3 [7].

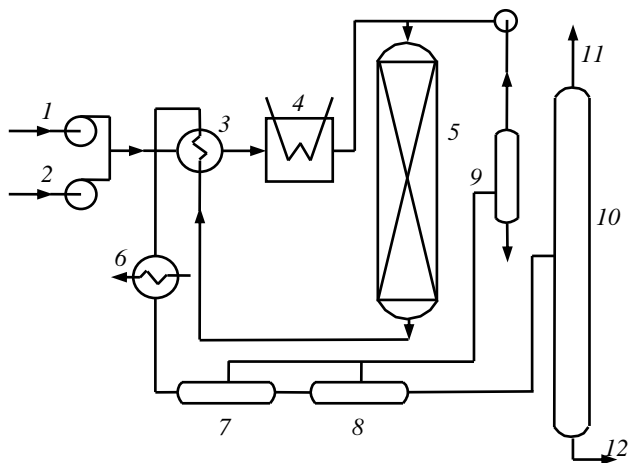


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема обессеривания тяжелых фракций нефти на нефтеперерабатывающих заводах:

1 – тяжелая фракция нефти; 2 – водород; 3 – теплообменник; 4 – печь; 5 – реактор; 6 – охладитель; 7, 8 – сепараторы водорода; 9 – абсорбер сероводорода; 10 – отгонная колонна; 11 – газообразное топливо; 12 – котельное топливо с пониженным содержанием серы

Тяжелые фракции нефтяных остатков совместно с газом, насыщенным водородом, подаются в теплообменник 3 под давлением 10÷15 МПа и подогреваются газообразными продуктами, выходящими из реактора 5. После этого фракции нагреваются в печи 4 до температуры 360÷420 °С и поступают в реактор 5, в котором в присутствии катализатора водород вступает во взаимодействие с сероорганическими

соединениями нефти с образованием различных углеводородов и сероводорода  $H_2S$ , который улавливается в абсорбере 9 и используется для получения товарной серы или серной кислоты.

Продукты реакции после реактора охлаждаются в теплообменнике 3 и охладителе 6 и проходят последовательно через сепараторы высокого 7 и низкого 8 давлений. Водород, очищенный от сероводорода в абсорбере 9, возвращается в цикл гидроочистки, а жидкие обессеренные продукты поступают в отгонную колонну 10 и подаются потребителю. В процессе гидрокрекинга образуется некоторое количество легких газообразных и жидких углеводородов, которые отгоняются паром в отгонной колонне и используются в качестве топлива для внутреннего потребления.

Процесс гидроочистки осложняется тем, что наличие в нефтяных остатках тяжелых металлов, таких как ванадий, никель, железо и других металлов, а также асфальтенов, способствует отравлению катализаторов, снижая их активность и вызывая тем самым необходимость частой их замены. Кроме того, этот процесс требует применения дорогостоящего водорода.

Достоинствами этого метода являются:

- высокая степень сероочистки нефтяного топлива, позволяющая существенно снизить выбросы  $SO_2$  в окружающую среду;
- возможность значительного уменьшения выбросов соединений ванадия;
- снижение температуры точки росы уходящих газов котельных установок и исключение низкотемпературной серноокислотной коррозии их поверхностей нагрева;
- возможность получения товарной продукции в виде элементарной серы или серной кислоты.

К недостаткам этого метода можно отнести:

- высокую стоимость сероочистки (снижение содержания серы в котельном топливе с 2,5 до 0,5 % приводит к его удорожанию почти в 2 раза [7, 12]);
- относительно большие капиталовложения в процесс нефтепереработки;

- частую замену дорогостоящих катализаторов.

Установки прямой сероочистки производительностью  $6\div 10$  Мт/г эксплуатируются в Японии, США, Мексике, Венесуэле и в других странах.

В процессах косвенного обессеривания мазута осуществляется отделение легких компонентов ( $10\div 30$  %) от тяжелых фракций путем вакуумной перегонки или селективной экстракции. После обессеривания легких компонентов путем гидроочистки они смешиваются с тяжелыми фракциями. В результате этого получается малосернистое котельное топливо (с содержанием серы менее 1 % по массе). Технология этого способа достаточно хорошо отработана и не вызывает технических трудностей. Установки производительностью до 18 Мт/г широко используются в Японии и странах района Карибского моря.

### ***2.2.2. Методы очистки дизельного топлива***

Как уже отмечалось, существуют химические и физико-химические методы сероочистки дизельного топлива.

К химическим методам относится метод очистки дизельного топлива серной кислотой. Этот метод состоит в том, что дизельное топливо смешивают с небольшим количеством серной кислоты ( $90\div 93\%$ ) при обычной температуре. В результате химических реакций получается очищенный продукт и, так называемый, кислый гудрон, в который переходят нежелательные примеси.

К достоинствам этого метода можно отнести возможность использования кислого гудрона для производства в дальнейшем серной кислоты.

К недостаткам этого метода относится необходимость наличия большого количества реагентов и сложного технологического оборудования.

Наиболее широко распространенным химическим методом является технология очистки дизельного топлива с помощью гидроочистки. Эта технология заключается в воздействии водорода на очищаемое топливо в присутствии алюмо-кобальт-молибденовых катализаторов. При гидроочистке водород взаимодействует с сернистыми, азотистыми и кислородосодержащими соединениями, образуя сероводород, аммиак и воду.



Недостатками этой технологии являются:

- высокие температуры ( $380\div 420$  °С) и давления (до 4 МПа), большие энергоёмкость и стоимость (15÷150 млн. долл. США);
- большая техногенная нагрузка на экосистему вследствие значительных выбросов вредных веществ в атмосферу и сточные воды.

Адсорбционные и абсорбционные методы сероочистки дизельного топлива относятся к физико-химическим методам.

Адсорбционные методы очистки заключаются в том, что серосодержащие компоненты дизельного топлива взаимодействуют с адсорбентами (отбеливающими глинами или силикогелем). При этом адсорбируются сернистые, кислородосодержащие, азотистые соединения, а также смолы, которые удаляются из очищаемого топлива. Недостатком этого метода является только частично возможное восстановление адсорбентов.

Абсорбционные методы очистки заключаются в селективном (избирательном) растворении отдельных серосодержащих компонентов дизельного топлива. В качестве селективных растворителей применяются нитробензол, фурфурол, жидкая двуокись серы, дихлорэтиловый эфир и другие. К недостаткам этого метода можно отнести потери растворителей вследствие невозможности их восстановления.

В настоящее время активно разрабатываются новые методы очистки дизельного топлива от серосодержащих соединений, в частности, с использованием мембранных элементов.

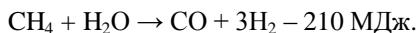
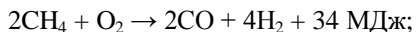
### РАЗДЕЛ 3

## СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ПУТЕМ ГАЗИФИКАЦИИ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ

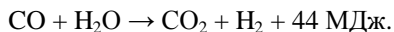
Газификация жидких и твердых топлив является одним из перспективных направлений снижения выбросов сернистых соединений в окружающую среду. Процесс газификации осуществляется в специальных газогенераторах при высоких температурах ( $900\div 1300$  °С) и давлениях около  $0,5\div 10,0$  МПа в условиях ограниченного количества кислорода  $O_2$  как окислителя, находящегося в различных газообразных веществах [7,11,12].

Существует большое разнообразие способов газификации, однако они осуществляются по типовым химическим реакциям.

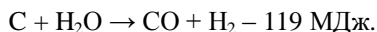
При газификации жидких топлив в условиях высокотемпературного технологического процесса происходит расщепление сложных углеводородных соединений на элементарные с последующим окислением последних по таким реакциям:



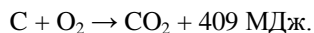
В процессе газификации газообразные продукты реагируют между собой:



При газификации твердых топлив происходит окисление углерода в соответствии с реакциями:



Часть углерода сгорает полностью



Углекислый газ, реагируя с раскаленным углеродом, образует оксид углерода



Так как в процессах газификации в качестве окислителя могут использоваться чистый кислород, воздух, водяной пар и их сочетания, то и теплота сгорания генераторного газа  $\text{CO}$  колеблется в широких пределах. При воздушном дутье удельная теплота сгорания генераторного газа составляет около  $4,5 \div 5,0 \text{ МДж/м}^3$ ; при паровоздушном дутье –  $11,0 \div 12,0 \text{ МДж/м}^3$ ; при парокислородном дутье –  $15,0 \div 16,5 \text{ МДж/м}^3$ .

В результате газификации  $70 \div 72 \%$  удельной теплоты сгорания топлива переходит в удельную теплоту сгорания генераторного газа,  $23 \div 26 \%$  составляет физическая теплота продуктов газификации, остальная часть теряется в окружающую среду.

С точки зрения снижения выбросов сернистых соединений процессы газификации экономически выгодны, так как сера, находящаяся в топливе, не окисляется до  $\text{SO}_2$ , а преобразуется в сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ , переработка которого в элементарную серу, обычно осуществляемая в абсорбционных аппаратах с помощью моно- и диэтанола при температурах  $30 \div 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , является достаточно простой и рентабельной. Это обусловлено тем, что улавливание сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  происходит более эффективно, чем улавливание оксидов серы  $\text{SO}_2$ .

### 3.1. Газификация сернистого мазута

В настоящее время разработано несколько промышленных способов газификации жидких топлив. В качестве примера рассмотрим установку для газификации сернистого мазута, разработанную в Институте высоких температур (г. Москва, Россия) [13]. Принципиальная

технологическая схема такой установки, предназначенной для газификации мазута на ТЭС, приведена на рис. 3.1.

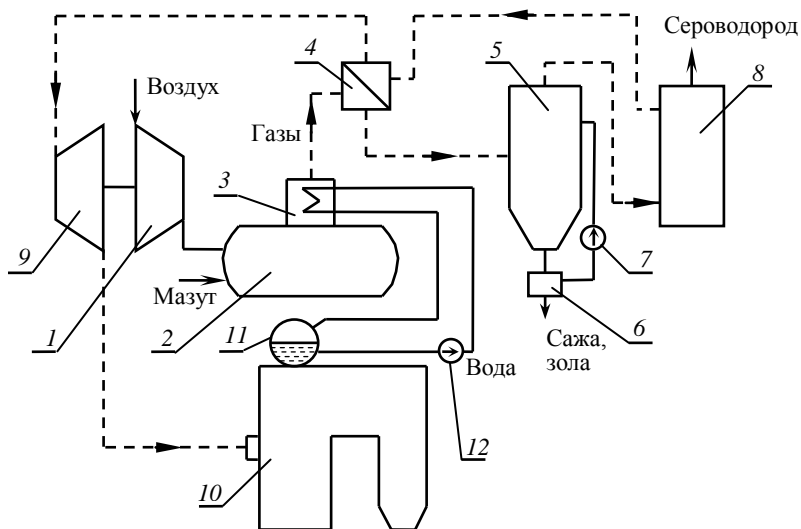


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема установки для газификации мазута:

1 – компрессор; 2 – реактор-газификатор; 3 – котел-утилизатор; 4 – газогазовый теплообменник; 5 – скруббер для мокрой очистки от сажи и золы; 6 – освежитель промывочной воды; 7 – циркуляционный насос; 8 – система очистки от сероводорода; 9 – газовая турбина; 10 – котел ТЭС; 11 – барабан котла; 12 – циркуляционный насос котловой воды

Процесс газификации проходит следующим образом. Воздух, используемый в качестве окислителя, из компрессора 1 с параметрами  $P = 0,8$  МПа,  $t = 300$  °С и коэффициентом избытка  $\alpha = 0,4 \pm 0,45$  подается в реактор-газификатор 2, куда также поступает подогретый и мелко распыленный с помощью форсунок мазут. В реакторе в результате частичного сжигания мазута осуществляется его газификация, при этом температура газов достигает 1300 °С. Из реактора газы поступают в котел-утилизатор 3, где они нагревают котловую воду и охлаждаются до

500÷550 °С. Для предупреждения сажистых отложений на поверхностях нагрева котла-утилизатора скорость движения продуктов газификации поддерживается в диапазоне 20÷40 м/с. Чтобы исключить сероводородную коррозию, поверхности нагрева выполняются из легированной стали 1Х18Н9Т. Далее газы дополнительно охлаждаются в газогазовом теплообменнике 4 до 200 °С, нагревая очищенные от сероводорода продукты газификации от 100 °С до 300 °С. Охлажденные таким образом газы направляются на очистку от золы и сажи в скруббер 5. После этого газы подаются в систему очистки от сероводорода 8, представляющую собой абсорбер, орошаемый щелочным реагентом. Очищенный от сероводорода и нагретый в газогазовом теплообменнике до 300 °С газ с давлением 0,45 МПа поступает в качестве рабочего вещества в газовую турбину 9, откуда после расширения до атмосферного давления и охлаждения до 160 °С подается в горелки котла ТЭС 10. Уловленные в скруббере 5 сажа и другие твердые частицы подаются на повторную газификацию вместе с исходным мазутом.

Сероводород с концентрацией 30÷50 % используется для производства элементарной серы. Зола мазута содержит ванадий, который представляет собой ценное сырье для производства катализаторов. Продукты газификации содержат 20÷22 % СО, 15÷17 % Н<sub>2</sub>, 2,5÷3,0 % СО<sub>2</sub>, 58,0÷62,5 % N<sub>2</sub>. Так как продукты газификации сильно балластированы азотом воздуха, то их удельная теплота сгорания недостаточно высока и составляет 4,5÷5,0 МДж/м<sup>3</sup>.

Капитальные затраты на сооружение такой установки газификации составляют около 30 % от основных капиталовложений в строительство ТЭС. Общие потери теплоты в результате процесса газификации составляют 3÷7 % теплоты исходного газифицируемого топлива.

При комплексном энерготехнологическом использовании топлива, в результате которого получают химическое сырье и очищенное от сернистых соединений энергетическое топливо, применяется также метод предварительного пиролиза сырой нефти и тяжелых нефтепродуктов (мазута) с последующей газификацией нефтяного кокса. Пиролиз осуществляется путем нагрева топлива до 700÷1000 °С без доступа окислителя. При этом возможны различные способы пиролиза: пиролиз в подвижном или неподвижном слое твердого теплоносителя (кварцит,

нефтяной кокс) или жидкого теплоносителя (расплав солей, шлак); пиролиз в потоке перегретого пара; пиролиз в потоке кислорода.

Экономически целесообразным является пиролиз в слое твердого или жидкого теплоносителя, так как остальные способы требуют больших расходов пара и кислорода. Такой способ пиролиза мазута разработан в Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского (г. Москва, Россия).

В процессе пиролиза мазут при непосредственном контакте с твердым теплоносителем нагревается до  $760\pm 920$  °С. Продуктами пиролиза являются: горючий газ, кокс, жидкие смолы, легкие фракции (бензол и другие). Горючий газ после очистки от сернистых соединений используется в качестве энергетического топлива, а остальные продукты – в качестве сырья для химических производств.

## **3.2. Газификация твердого топлива**

В последнее время во многих странах возросло внимание к газификации углей в связи с разработкой парогазовых установок ТЭС, которые по технико-экономическим и экологическим показателям являются более эффективными по сравнению с паротурбинными. Разработано большое количество вариантов технологий процесса газификации углей: в плотном слое, в кипящем слое, во взвешенном состоянии, под давлением, подземная газификация угольного пласта.

### ***3.2.1. Технология газификации угля в плотном слое***

Технологический процесс газификации угля в плотном слое был разработан в ФРГ (технология фирмы «Лурги») и широко используется во многих промышленных установках в разных странах. Принципиальная схема газогенератора для газификации угля по технологии «Лурги» приведена на рис. 3.2. [13].

Процесс газификации осуществляется следующим образом. Сырой уголь дробится, классифицируется по фракционному составу и при необходимости сушится. После этого уголь подается в газогенератор

через периодически работающий шлюз 2 и с помощью распределителя 3 создается равномерный по сечению шахты слой.

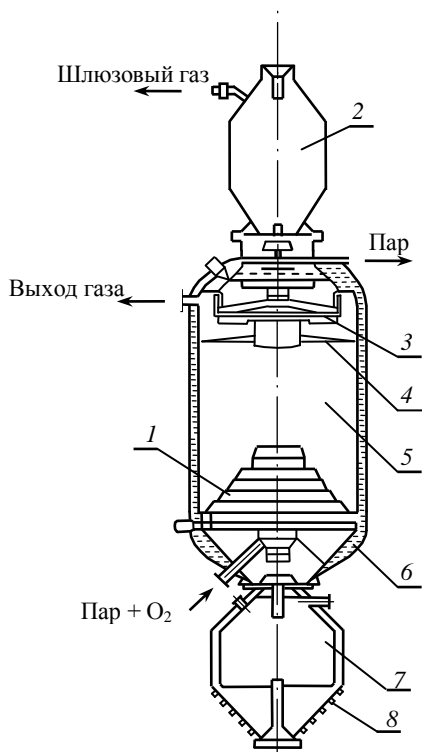


Рисунок 3.2 – Газогенератор для газификации угля по технологии «Лурги»:

1 – колосниковая решетка; 2 – угольный шлюз; 3 – распределитель угля; 4 – мешалка; 5 – зона газификации (реактор); 6 – система испарительного водяного охлаждения (водяная рубашка); 7 – зольный шлюз; 8 – подогреватель пара

Газификация осуществляется в реакторе 5 при давлении 2,5 МПа и парокислородном дутье, которое подается через вращающуюся колосниковую решетку 1. Находящийся на решетке слой золы обеспечивает равномерное распределение, подогрев газифицирующего агента (смесь

пара и кислорода) до  $600\div 700$  °С за счет частичного сгорания остаточного кокса и защиту решетки от перегрева. Уголь сначала подсушивается, затем подвергается полукоксованию и газифицируется. Генераторный газ с удельной теплотой сгорания  $15,0\div 16,5$  МДж/м<sup>3</sup> подсушивается движущимся вниз слоем угля и покидает газогенератор. Зола периодически удаляется через зольный шлюз 7. Для защиты от перегрева газификационной зоны применяется система испарительного водяного охлаждения 6. Для извлечения серы из H<sub>2</sub>S используется карбонат кальция.

Газогенераторы слоевого типа относятся к числу наиболее освоенных в промышленности. Однако технология «Лурги» обладает рядом недостатков, таких как: необходимость дозированной по периметру сечения генератора загрузки кускового топлива различного фракционного состава; ограничение применяемого топлива по спекаемости (используется неспекающийся или слабоспекающийся уголь); ограниченный объем газификатора и сравнительно низкая производительность; большая инертность в изменении мощности; значительный вынос твердых частиц из реактора.

### ***3.2.2. Технология газификации угля в кипящем слое***

Технологический процесс газификации угля в кипящем слое свободен от недостатков технологии процесса газификации угля в плотном слое. Подробный обзор разработок газификаторов с кипящим слоем, широко распространенных в США и ряде западноевропейских стран, приведен в [13]. Это технологии таких концернов и фирм, как «Вестингауз», «Бинклер», «Агломерейтинг АШ», «У-газ», «Синтейн» и других. В качестве примера рассмотрим технологическую схему процесса газификации угля в кипящем слое, разработанную в концерне «Вестингауз» (США) и приведенную на рис. 3.3.



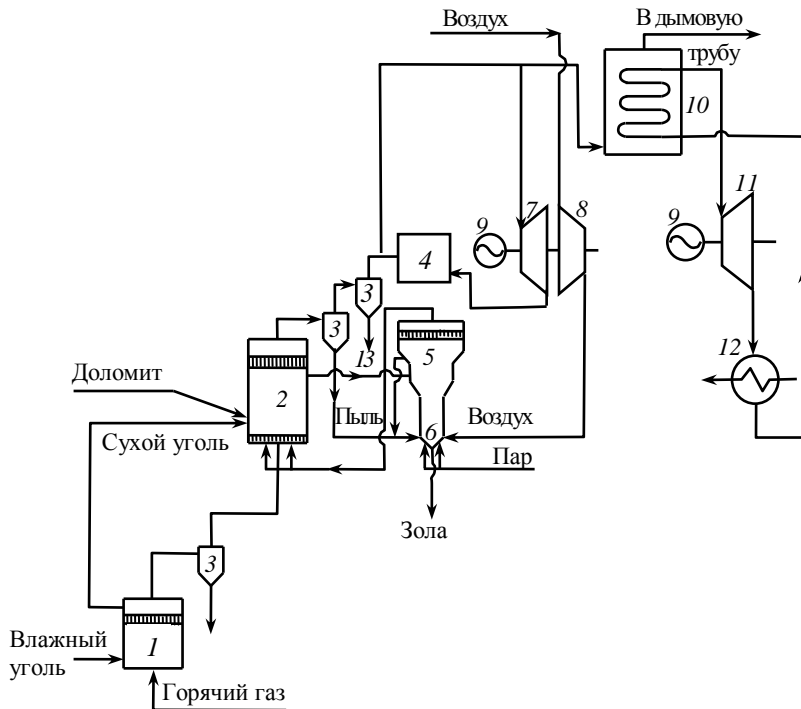


Рисунок 3.3 – Схема технологического процесса газификации угля в парогазовой установке «Вестингауз»:

1 – сушка угля; 2 – дегазация и обессеривание; 3 – циклоны; 4 – топка; 5 – газификация; 6 – сжигание; 7 – газовая турбина; 8 – компрессор; 9 – электрогенераторы; 10 – паровой котел; 11 – паровая турбина; 12 – конденсатор; 13 – кокс

Газификация угля осуществляется в многоступенчатом кипящем слое при давлении от 1 до 3 МПа. Измельченный уголь размером  $0\div 4$  мм сушится в аппарате кипящего слоя 1 горячим газом. Далее уголь подается во второй аппарат кипящего слоя 2, в котором происходит его полукоксование и частичная газификация (пиролиз) при

температуре 720÷950 °С за счет продувания горячим низкосортным газом, получаемым в аппарате 3, кипящего слоя 5, 6. В аппарат 2 вводится также измельченный и отожженный доломит для связывания сернистых соединений. Циркуляция коксовых и доломитовых частиц осуществляется за счет подъемной трубы, установленной в средней части газогенератора. В аппарате 3 кипящего слоя происходит газификация и частичное сжигание кокса, при температуре около 1160 °С, поступающего из аппарата 2, и летучей пыли, уловленной в циклоне 3. Для организации этих процессов в аппарат 3 подаются пар и воздух. Генераторный газ, очищенный от H<sub>2</sub>S и твердых частиц, используется в газотурбинной установке 7,8 и в котле 10 для выработки пара. Степень связывания серы в кипящем слое составляет 90÷92 %.

Достоинствами процесса газификации в кипящем слое являются гибкость к переменным нагрузкам (25÷150 % от номинальной) и высокая степень сероочистки.

Недостатками такого способа являются ограничение по рабочей температуре ниже температуры размягчения золы и относительно большие габариты газогенераторов.

### ***3.2.3. Технология газификации угля во взвешенном состоянии***

С целью повышения эффективности сероочистки и обеспечения более полной газификации угля в ФРГ, США и других странах разработаны процессы газификации угля во взвешенном состоянии (режим пневмотранспорта). При этом оказывается возможным осуществлять газификацию при повышенной температуре (более 1500 °С) в реакторах небольшого объема. В связи с высоким температурным уровнем процесса осуществляется жидкое шлакоудаление. Реакторы со взвешенным потоком могут работать на угле любого типа, однако для достижения высокой степени газификации углерода требуется его тонкое измельчение (пылеприготовление).

Технологический процесс газификации угля во взвешенном потоке с использованием паровоздушного дутья, разработанный фирмой «Крупп-Копперс» (ФРГ), приведен на рис. 3.4.

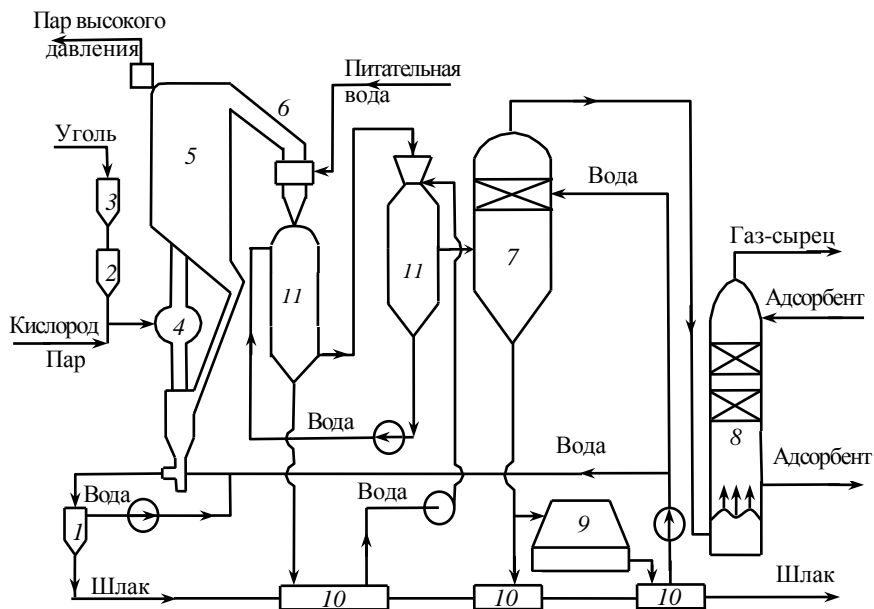


Рисунок 3.4 – Схема технологического процесса газификации угля «Крупп-Копперс»:

1 – шлакоохладитель; 2 – питатель; 3 – бункер; 4 – газогенератор; 5 – котле-утилизатор; 6 – скруббер Вентури; 7 – охладитель сырого газа; 8 – адсорбционная колонна; 9 – градирня; 10 – емкости для охлаждения шлака и твердых частиц; 11 - каплеуловители

Угольная пыль фракцией менее 75 мкм сушится дымовыми газами до остаточной влажности 2÷5 % и потоком азота в качестве пневмотранспорта подается в бункер 3 и затем питателем 2 в газогенератор 4. Процесс газификации осуществляется при паровоздушном дутье под давлением 0,3÷0,4 МПа и при температуре 1500÷1900 °С. Жидкий шлак стекает по стенкам газогенератора вниз и охлаждается водой в емкости 10.

Генераторный газ охлаждается в котле-утилизаторе 5 до температуры, лежащей ниже температуры размягчения золы. Далее газ после очистки от твердых частиц в скруббере Вентури 6 подается в охлади-

тель 7 и в адсорбционную колонну 8. В качестве адсорбента используется известняк. Очищенный от сернистых соединений  $\text{H}_2\text{S}$  газ-сырец с удельной теплотой сгорания  $11 \div 12$  МДж/м<sup>3</sup> направляется потребителю. Степень сероочистки достигает 90 %.

Основными достоинствами приведенного способа газификации являются:

- высокая степень использования теплоты сгорания угля;
- КПД, определенный как отношение теплоты сгорания полученного газа к теплоте сгорания угля, составляет 72 % (с учетом производства пара КПД повышается до 82 %);
- небольшие габариты газификатора;
- высокая удельная производительность;
- высокая степень маневренности, управляемости и автоматизации;
- возможность газифицировать широкую гамму марок углей, включая низкосортные угли с повышенной зольностью и шламы.

К недостаткам можно отнести:

- большие трудозатраты на подготовку топлива;
- необходимость утилизации теплоты генераторного газа;
- неблагоприятные условия теплообмена в связи с прямоточным движением угля и газифицирующего агента.

В заключение следует отметить, что в настоящее время во многих странах мира ведутся поиски принципиально новых высокоэффективных методов использования углей (особенно низкосортных) в энергетических установках. В этом плане наиболее перспективным направлением является разработка, создание и внедрение парогазовых установок с внутрицикловой газификацией. КПД таких установок может превышать 50 %. При этом они обеспечивают минимальное воздействие на окружающую среду.

Обобщая газификацию топлив как один из методов снижения выбросов сернистых соединений, следует отметить ее достоинства и недостатки. Достоинства метода:

- высокая степень очистки от сернистых соединений (до  $90 \div 95$  %);
- очистка продуктов газификации от сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) является более эффективной и рентабельной по сравнению с очисткой от оксидов серы ( $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ );

- повышенное давление приводит к более интенсивному растворению  $H_2S$  и требует небольших объемов аппаратуры для сероочистки продуктов газификации;

- в связи с малым объемом и относительно низкой удельной теплотой сгорания генераторного газа, что приводит к невысокому температурному уровню в топочной камере котла при его сжигании, можно существенно уменьшить и генерацию оксидов азота  $NO_x$ , что также важно с точки зрения влияния на окружающую среду;

- получение товарной продукции в виде элементарной серы и ванадия частично компенсирует затраты на переработку топлива;

- возможность создания высокоэкономичных парогазовых установок.

Тем не менее, газификация топлив имеет и свои недостатки. Внедрение установок газификации на действующих ТЭС затруднено в связи:

- с необходимостью наличия на ТЭС дополнительных площадей;

- с появлением на ТЭС специфических процессов производства серы и обработки продуктов, содержащих сажу, соединения ванадия и других металлов;

- с усложнением вопросов техники безопасности и надежности эксплуатации аппаратов, в которых такие токсичные газы, как сероводород и окись углерода, находятся под избыточным давлением;

- с достаточно высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

### **3.3. Очистка газогенераторных газов от сероводорода**

В генераторных газах сера содержится в основном в виде сероводорода  $H_2S$  и лишь небольшое количество серы содержится в виде  $SO_2$ . Сероводород, как примесь, содержится также в природном газе, в нефтяном и коксовом газах. Газы, содержащие сероводород, очень коррозионно активны. Поэтому они должны быть очищены от сероводорода перед использованием в котельных агрегатах в качестве топлива.

Существуют различные хемосорбционные методы очистки газов от сероводорода: вакуум-карбонатный; фосфатный; мышьяково-щелочной; железо-содовый; щелочно-гидрохиноновый; этаноламинный [10]. Они отличаются применяемыми для очистки абсорбентами, их стоимостью, технологическими схемами и степенью абсорбции, которая колеблется от 85 до 99 %. Общим является тот факт, что для осуществления эффективного процесса абсорбции температура газов должна быть снижена до 20÷40 °С.

В качестве примера приведем процесс очистки газогенераторного газа от сероводорода моноэтаноламином. Абсорбция сероводорода моноэтаноламином происходит при температуре 25÷40 °С. При этом используется 15÷20 % водный раствор моноэтаноламина, который стабилен, обладает высокой поглотительной способностью на единицу массы растворителя, высокой реакционной способностью и достаточно легко подвергается регенерации.

Технологическая схема очистки генераторных газов от сероводорода представлена на рис. 3.5 [12].

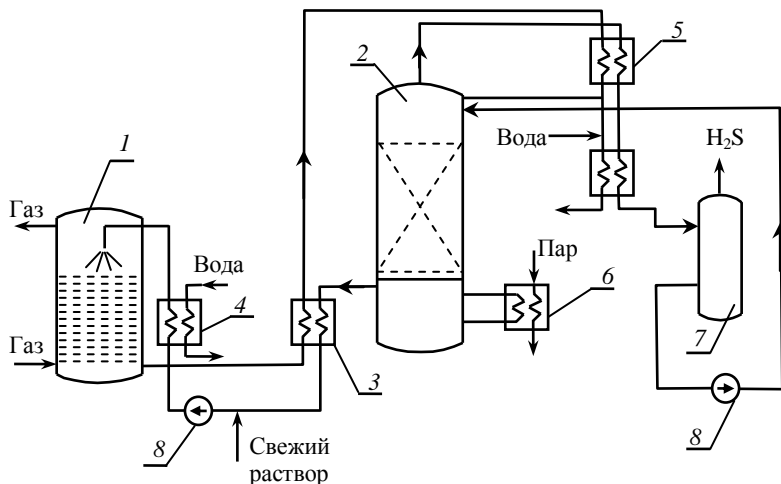


Рисунок 3.5 – Схема очистки генераторных газов от сероводорода:

1 – абсорбер; 2 – отгонная колонна (десорбер); 3 – теплообменник; 4 – холодильник; 5 – конденсатор; 6 – паровой подогреватель; 7 – сепаратор; 8 – насосы

В процессе очистки газов в абсорбере 1 раствором моноэтаноламина поглощается сероводород и некоторое количество диоксида углерода  $\text{CO}_2$  при температурах  $25 \div 40$  °С. После этого раствор направляется в отгонную колонну 2, где осуществляется его регенерация при кипении в нижней части колонны за счет подогрева паром в теплообменнике 6 до температуры, превышающей 105 °С. Регенерированный раствор моноэтаноламина снова подается в абсорбер, а сероводород, пройдя сепаратор 7, поступает на переработку. Так как в процессе регенерации часть раствора моноэтаноламина теряется, то осуществляется подпитка свежим раствором.

Достоинствами метода являются:

- высокая степень очистки, достигающая  $96 \div 98$  %;
- хорошая рентабельность, в связи с достаточно высоким содержанием сероводорода в газах;
- простота технологической схемы очистки;
- небольшие потери моноэтаноламина.

К недостаткам метода можно отнести:

- относительно высокую стоимость моноэтаноламина (2,3 дол. США за 1 кг);
- дополнительные тепловые потери, в связи с необходимостью охлаждения генераторного газа до температур  $25 \div 40$  °С.

## РАЗДЕЛ 4

### СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ СЕРЫ ПУТЕМ СЖИГАНИЯ ТОПЛИВА В КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВКАХ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

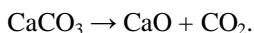
Применение кипящего слоя для сжигания сернистых топлив (жидких и твердых) позволяет существенно (до 90 %) снизить выбросы оксидов серы и азота в окружающую среду. При организации этой технологии сжигания для любого вида топлива используются дробленые материалы размером 3÷5 мм, в качестве которых могут применяться зола, керамика, известняк, корунд и другие зернистые вещества. Эти вещества, смешанные с дробленным углем (1,5÷6,0 мм) или другим видом топлива, образуют кипящий слой при подаче определенного количества воздуха через беспровальную решетку в нижней части топки котла.

При сжигании сернистых топлив в качестве зернистого инертного материала часто используется дробленый известняк  $\text{CaCO}_3$ , который служит адсорбентом для связывания серы. Как правило, содержание горючих веществ в кипящем слое не превышает 1 % по массе. За счет существенной интенсификации теплообмена при такой технологии сжигания топлива процесс горения осуществляется при относительно низком температурном уровне (760÷980 °С). По этой причине, несмотря на то, что процесс сгорания топлива протекает с высокой эффективностью, существенно уменьшается возможность генерации термических оксидов азота. Существует большое разнообразие вариантов технологических процессов сжигания топлива в кипящем слое, которые отличаются друг от друга в зависимости от типа топлива, давления в котле, наличия системы регенерации оксида кальция и других факторов.



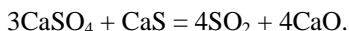


Процесс сероочистки осуществляется следующим образом. Кусковый известняк подается в дробилку 1 измельчается и классифицируется с помощью системы сит по фракциям. Частицы с размером около 5 мм подаются пневмотранспортом в кипящий слой, а более мелкие частицы удаляются во избежание их выноса из слоя дымовыми газами. С помощью воздуходувки под беспровальную решетку 4 подается воздух 15, необходимый для организации процесса горения и создания в топке кипящего слоя высотой 1,0÷1,2 м. В кипящий слой подается мазут 5, который сжигается при температуре 850 °С, для регулирования которой служат размещенные в топке котла теплообменные поверхности 7. При этой температуре происходит диссоциация известняка на оксид кальция и диоксид углерода по реакции



Оксид кальция вступает в реакцию с серой мазута с образованием в восстановительной зоне сульфида кальция  $\text{CaSO}_3$ , а в окислительной – сульфата кальция  $\text{CaSO}_4$ . При температурах, лежащих выше диапазона 850÷900 °С, степень поглощения серы топлива снижается в связи с термическим разложением сернистых соединений кальция. Часть кипящего слоя непрерывно удаляется из топки через переливное устройство 6 в бункер 8, из которого после очистки в циклонах 17 подается в регенератор 9.

Регенерация оксида кальция осуществляется в аппарате с кипящим слоем 9, под беспровальную решетку которого подаются продукты сгорания мазута 16, обеспечивающие в слое температуру в диапазоне 1000÷1100 °С. При этом протекает следующая реакция:



Выходящие из реактора газообразные продукты 12, которые содержат около 10 %  $\text{SO}_2$ , после очистки от твердых частиц используют

ся для производства товарной продукции: серной кислоты или элементарной серы.

Регенерированный оксид кальция из бункера *14* пневмотранспортом подается в циклоны *10* для очистки от мелких фракций и возвращается в топку котла. Для восполнения потерь оксида кальция в процессе его регенерации в кипящий слой добавляется свежий известняк.

Достоинствами приведенного метода снижения выбросов оксидов серы являются:

- высокая степень очистки, около 90÷95 %;
- простота технологии;
- отсутствие кислых сред и повышенного давления не требует для изготовления аппаратов дорогостоящих материалов;
- невысокая стоимость известняка;
- возможность одновременного снижения выбросов оксидов серы и азота.

К недостаткам метода можно отнести:

- необходимость разработки принципиально новых конструкций котельных агрегатов для сжигания топлива в кипящем слое, отличных от традиционных;
- применение дополнительных устройств для подготовки известняка и, в связи с этим, необходимость увеличения производственных площадей;
- появление многочисленных технологических операций, не свойственных ТЭС;
- повышенный пылеунос требует создания развитой системы очистки от твердых частиц;
- возникают проблемы с использованием товарной продукции;
- усложняются процессы улавливания соединений ванадия, смешанных с оксидом кальция;
- ограниченность применения метода сероочистки на уже действующих ТЭС.

## **4.2. Сжигание твердого топлива в кипящем слое**

Технология сжигания твердого топлива может быть осуществлена в пузырьковом кипящем слое (аналогично вышеприведенной технологии сжигания мазута), в циркулирующем кипящем слое (ЦКС), в пузырьковом кипящем слое под давлением (КСД), в циркулирующем кипящем слое под давлением (ЦКСД). При этом с повышением давления эффективность связывания сернистых соединений может быть выше 95 % [9].

Первые котельные агрегаты промышленного назначения с пузырьковым кипящим слоем для сжигания угля были разработаны в конце 70-х годов во Франции, Германии, Великобритании, США, Финляндии, Китае. В настоящее время в мире эксплуатируется более 100 котлов такого типа [9].

В середине 70-х годов начались разработки технологий сжигания твердого топлива в ЦКС [14]. По сравнению с пузырьковым кипящим слоем в них обеспечивается более высокая эффективность использования топлива, повышается маневренность котлов за счет разделения зон горения топлива и теплообмена, сжигание топлива возможно при более низких значениях коэффициентов избытка воздуха, сероочистка осуществляется при меньших мольных отношениях  $S_a/S$ .

В настоящее время котельные агрегаты с ЦКС различной паропроизводительности разрабатываются многими зарубежными фирмами, такими как «Лурги-Леньес-Бабкою», «Штейнмюллер», «ЕВТ» (Германия), «Альстрем» (Финляндия), «Студвик» (Швеция), «Стейн-индустри» (Франция), «АББ» (Швеция-Швейцария), «Мицубиси» (Япония), «Рафако», «Факоп» (Польша), «Тлумаче» (Словакия) и другими.

По способу организации многократной циркуляции топливных частиц котельные агрегаты подразделяются на котлы ЦКС с выносными циклонами и на котлы ЦКС с жалюзийными сепараторами. Следует отметить, что котлы ЦКС с жалюзийными сепараторами обладают рядом преимуществ по сравнению с котлами ЦКС с выносными циклонами, а именно: простотой конструкции, компактностью, маневренностью, высокой эффективностью сжигания топлива и теплообмена, возможностью при реконструкции ТЭС размещения котлов ЦКС в ячейках демонтированных котлов других типов.

### 4.2.1. Технология ЦКС с выносными циклонами

В качестве примера котла с выносными циклонами приведена принципиальная схема котельного агрегата ЦКС системы «Пирофлору» [14] (рис. 4.2.).

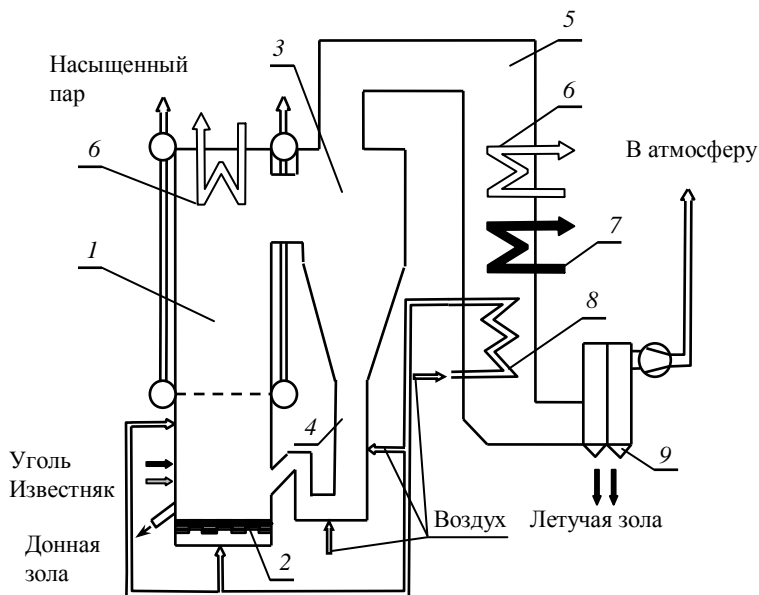


Рисунок 4.2 – Принципиальная схема котельного агрегата ЦКС с выносными циклонами системы «Пирофлору»:

1 – экранированная топка; 2 – решетка кипящего слоя; 3 – циклон; 4 – тракт рециркуляции золы; 5 – конвективная шахта; 6 – пароперегреватель; 7 – экономайзер; 8 – воздухоподогреватель; 9 – электрофильтр

Конструктивно котел ЦКС состоит из топочной камеры 1, горячих циклонов 3 и конвективных поверхностей нагрева. Нижняя часть топки футерована, верхняя выполнена из вертикальных мембранных

экранов. В верхней части топки расположены ширмы. Циклоны не охлаждаются. В конвективной части установлены воздухоподогреватель 8, экономайзер 7 и пароперегреватель 6.

В процессе эксплуатации измельченные твердое топливо и известняк размером  $0\div 6$  мм подаются в нижнюю часть топки. Под решетку 2 подается первичный воздух. Вторичный воздух подается в верхнюю часть топки с целью дожигания частиц топлива. В циклоне происходит улавливание коксозоловых частиц и возврат их в нижнюю часть топки. Продукты сгорания топлива поступают в конвективную часть котла 5 и после золоочистки в электрофильтре 9 отводятся в атмосферу.

Технологические и экологические показатели процесса сжигания твердых топлив в ЦКС системы «Пирофлор» следующие: возможность сжигания бурых и каменных углей, антрацита, торфа, древесной щепы, лингитов с зольностью до 70 % и теплотой сгорания от 4,0 до 32 МДж/м<sup>3</sup> при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 1,1\div 1,15$ ; температурный диапазон в топке составляет 850÷910 °С; выбросы оксидов серы составляют менее 400 мг/м<sup>3</sup>, оксидов азота – менее 200 мг/м<sup>3</sup>; степень связывания оксидов серы при  $Ca/S = 2,0$ , составляет не менее 90 %.

Достоинствами технологии сжигания твердых топлив в ЦКС системы «Пирофлор» являются:

- высокая степень сероочистки;
- относительная простота, компактность;
- возможность снижения выбросов NO<sub>x</sub>;
- возможность использования различных видов топлива с высокой зольностью;
- невысокие значения коэффициентов избытка воздуха.

К недостаткам метода сжигания следует отнести:

- узкий диапазон регулирования мощности котла (от 50 до 110 % от номинальной мощности);
- повышенный износ ширмовых поверхностей нагрева;
- невозможность установки котлов ЦКС при реконструкции ТЭС в ячейках демонтированных котлов других типов в связи с большими габаритами конвективной шахты и выносных циклонов.

#### 4.2.2. Технология ЦКС с жалюзийными сепараторами

При необходимости устранения в процессе реконструкции существующих ТЭС последнего из вышеприведенных недостатков ЦКС с выносными циклонами рекомендуется применять котельные агрегаты ЦКС с жалюзийными сепараторами, предложенными шведской фирмой «Студвик». Принципиальная схема такого котла, разработанного фирмой «Бабкок-Вилкокс» (США) по лицензии фирмы «Студвик», приведена на рис. 4.3. [14].

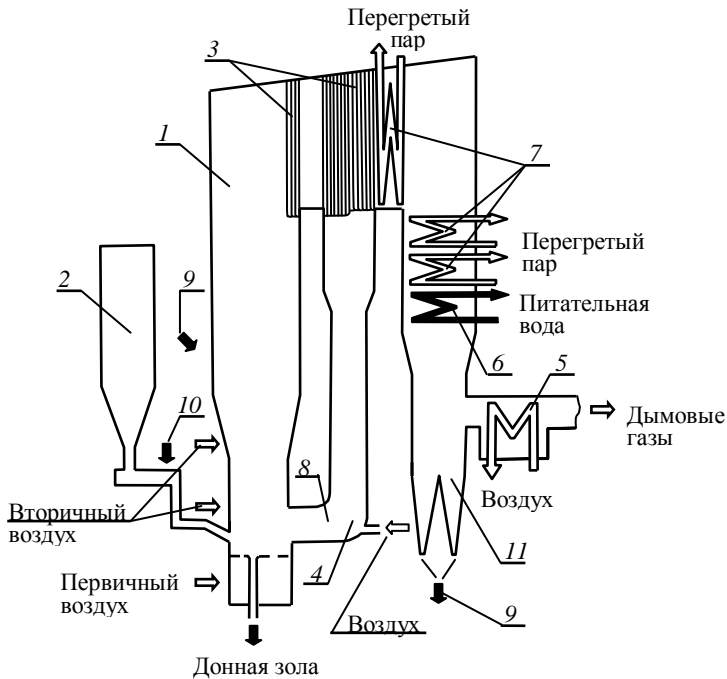


Рисунок 4.3 – Принципиальная схема котлоагрегата ЦКС с жалюзийным пылеотделителем фирмы «Бабкок-Вилкокс»:

1 – топка; 2 – бункер угля; 3 – швеллерковые сепараторы; 4 – L-клапан; 5 – воздухоподогреватель; 6 – экономайзер; 7 – ступени пароперегревателя; 8 – рециркуляция золы; 9 – рециркуляция летучей золы; 10 – сорбент; 11 – мультициклон

Технологические и экологические показатели процесса сжигания твердых топлив в ЦКС такого типа такие же, как и в котлах ЦКС других систем. Однако котлы с жалюзийными сепараторами более компактны и могут успешно внедряться при реконструкции ТЭС Украины.

#### 4.2.3. Технология сжигания топлива в кипящем слое под давлением

Повышение степени сероочистки более, чем на 90 %, может быть достигнуто в котлах с кипящим слоем под избыточным давлением. Примером такой технологии является разработка фирмы «Бабкок-Вилкокс» (США) для ТЭС «Тидд» компании «Огайо-Пауэр» [14], принципиальная схема которой представлена на рис. 4.4.

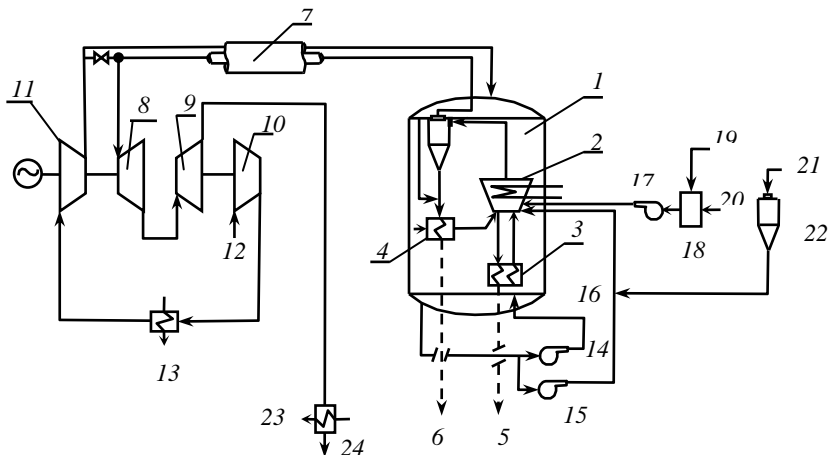


Рисунок 4.4 – Схема сжигания твердого топлива в кипящем слое под давлением на ТЭС «Тидд»:

1 – корпус с избыточным давлением; 2 – котел; 3 – охладитель донной золы; 4 – охладитель уловленной в циклонах золы; 5 – донная зола в силос; 6 – зола из циклонов и дымовые газы в охладитель; 7 – коаксиальный трубопровод; 8 – газовая турбина высокого давления; 9 – газовая турбина низкого давления; 10 – компрессор низкого давления; 11 – компрессор высокого давления; 12 – вход воздуха; 13 – промежуточный воздухоподогреватель; 14 – вспомогательный компрессор для подачи воздуха в кипящий слой; 15 – компрессор для подачи воздуха в систему ввода сорбента / топлива;



16 – воздух, охлаждающий донную золу; 17 – топливный насос; 18 – бак смеси; 19 – вода; 20 – уголь; 21 – сорбент; 22 – шлюз; 23 – экономайзер; 24 – дымовые газы

Котел с пузырьковым кипящим слоем 2 помещен в корпус 1, в котором создается избыточное давление около 1,0 МПа. В кипящий слой подается насосом 17 водоугольная суспензия, приготовленная в баке 18. Для связывания сернистых соединений используется доломит, который вводится в котел через шлюзовую систему 22 с помощью воздуха, подаваемого компрессором 15. Продукты сгорания топлива с давлением 1,0 МПа и температурой 830 °С после очистки от крупных частиц в циклонах поступают в ГТУ 8, 9 мощностью около 16 МВт и затем в водяной экономайзер 23. После охлаждения они удаляются в атмосферу. Эффективность сероочистки в такой установке превышает 95 %.

### **4.3. Использование топлив с переменным содержанием серы**

Это направление по снижению выбросов соединений серы в биосферу в ряде стран рассматривается как одно из наиболее простых и малозатратных. Использование топлив с переменным содержанием серы или метод так называемой непостоянно действующей технологии нашел применение на электростанциях США. Этот метод состоит в том, что при благоприятных метеорологических условиях на электростанции сжигаются сернистые и высокосернистые топлива. Отвод продуктов сгорания таких топлив в окружающую среду осуществляется посредством высоких дымовых труб. Обеспечение нормативных значений выбросов окислов серы в приземном слое атмосферы достигается за счет рассеивания продуктов сгорания в зоне расположения станции на большой высоте. При неблагоприятных метеорологических условиях на электростанции используется малосернистое топливо либо снижается нагрузка. Например, разработанный в электрокомпании TVA (США) метод SDEL (Sulfur Dioxide Emission Limitation Programm), внедренный на электростанции «Парадайз» [11], по оценке специалистов обеспечивает примерно в 10 раз меньшие капитальные

затраты и в 13 раз меньше эксплуатационные расходы по сравнению со скрубберным методом сероочистки дымовых газов. Метод SDEL предусматривает развитую систему мониторинга окружающей среды в зоне расположения ТЭС. В эту систему входят непрерывный сбор и компьютерная обработка информации о концентрации вредных веществ, получаемая с помощью вертолетов и специальных метеорологических зондов.

Однако всесторонний анализ опыта применения метода SDEL показал, что широкое его применение в промышленно развитых районах с большой фоновой концентрацией оксидов серы вряд ли возможно.

К недостаткам этого метода следует отнести следующее:

- необходимость развитой системы мониторинга в районе электростанции с привлечением аэростатов, вертолетов, беспилотных летательных аппаратов или специальных зондов, оснащенных аппаратурой и компьютерной техникой;
- невозможность его применения в промышленно развитых районах с большой фоновой концентрацией оксидов серы. Это ограничивает его реализацию в других энергокомпаниях США и в других зарубежных странах.

## РАЗДЕЛ 5

### ТЕХНОЛОГИИ СЕРООЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЭС

#### 5.1. Общие сведения

В настоящее время известно более 60 модификаций различных технологий очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы.

Обычно методы сероочистки принято классифицировать по трем основным признакам:

- по агрегатному состоянию реагентов, применяемых для связывания  $SO_2$ ;

- по наличию или отсутствию регенерации реагентов;

- по утилизации конечного продукта процесса сероочистки.

По первому признаку все методы сероочистки газов подразделяются на три основные группы: мокрые, сухие и мокросухие (полусухие); по второму – на циклические и нециклические; по третьему – на технологии с получением товарной продукции и без него.

Мокрые методы основаны на промывке газов растворами поглотителей в абсорберах различных типов и конструкций. Сухие – на поглощении  $SO_2$  твердыми сорбентами. При этом либо газы фильтруются через слой зернистого поглотителя, либо в газы вводится диспергированный твердый поглотитель, реагирующий с  $SO_2$  во взвешенном состоянии. В последнем случае методы очистки называются сухими аддитивными. Мокросухие методы предусматривают ввод водо-известковой суспензии в верхнюю часть топки или в газоход котла, в результате чего конечный продукт очистки получается сухим.

Циклические методы позволяют уменьшить расход реагентов и количество не утилизируемых отходов. Получение товарной продукции в процессе сероочистки в виде элементарной серы, серной кислоты,

строительных материалов и минеральных удобрений позволяет частично компенсировать затраты на десульфуризацию дымовых газов.

Отдельными направлениями в сероочистке дымовых газов являются каталитические и электронно-лучевые методы, которые могут быть как мокрыми, так и сухими.

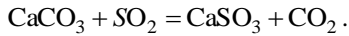
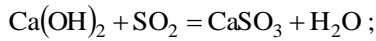
При выборе технологии сероочистки дымовых газов для конкретного случая следует учитывать ряд факторов:

- возможность снижения удельных выбросов  $\text{SO}_2$  до значений, не превышающих предельно допустимые выбросы;
- степень изученности и отработки технологии;
- наличие и стоимость реагентов;
- наличие рынка сбыта того или иного утилизируемого конечного продукта;
- размеры капиталовложений и эксплуатационных расходов на сероочистку;
- возможность и степень загрязнения окружающей среды исходными реагентами, промежуточными и конечными продуктами;
- возможность и степень коррозионно-эрозионного износа элементов оборудования, а также засорения их промежуточными и конечными продуктами процесса сероочистки.

## **5.2. Описание технологий применения различных методов сероочистки дымовых газов ТЭС и их сравнительная оценка**

### ***5.2.1. Мокрые известняковые (известковые) методы***

Эти методы наиболее хорошо отработаны в промышленных условиях и получили широкое применение в мировой энергетике (всего в мире работают свыше 600 таких технологических установок) [15,16]. Они основаны на промывке дымовых газов известковой  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или известняковой  $\text{CaCO}_3$  водной суспензией соответственно по реакциям



Промывка осуществляется чаще всего в противоточных полых распылительных абсорберах, или иначе скрубберах, (реже – в насадочных) по одно- или двухступенчатой схемам с окислением или без окисления сульфита кальция  $\text{CaSO}_3$  в сульфат кальция  $\text{CaSO}_4$ .

Упрощенная принципиальная односкрубберная схема установки сероочистки рассматриваемым методом по технологии немецкой фирмы «Бишофф» приведена на рис.5.1. [17].

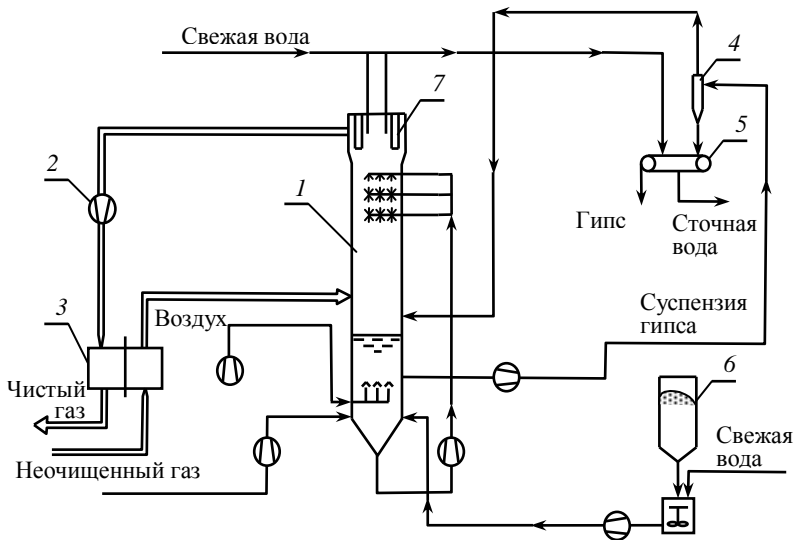


Рисунок 5.1– Принципиальная схема установки сероулавливания по технологии фирмы «Бишофф»:

1 – скруббер (абсорбер); 2 – дымосос; 3 – теплообменник; 4 – гидроциклон;  
5 – вакуум-фильтр; 6 – расходный бункер известняка; 7 – каплеуловитель

Сероочистка дымовых газов осуществляется водной суспензией известняка или извести, распыляемой в противоточном скруббере 1. Очищенные от диоксида серы дымовые газы проходят через каплеуловитель 7, расположенный в верхней части скруббера, и с помощью дымососа 2 отводятся из аппарата. Для исключения конденсации водяных паров в газоотводящем тракте и улучшения условий рассеивания газов в атмосфере они подогреваются в теплообменнике 3 до температуры  $100\pm 120$  °С.

Промывочная суспензия постоянно циркулирует в скруббере. Распыление суспензии осуществляется с помощью сопел, выполненных в виде полых конусов, расположенных в три яруса.

В нижней части скруббера (под зоной входа газов в него) расположена зона окисления. Принудительное окисление сульфита кальция в сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – гипс) позволяет значительно улучшить процесс обезвоживания твердой фазы до концентраций 90 % и более по сравнению с нерегулируемой кристаллизацией сульфата кальция в естественных условиях (обезвоживание твердой фазы не превышает 60 %). Это дает возможность предотвратить отложения в скруббере и повысить надежность сероочистки.

По мере накопления кристаллов гипса промывочная суспензия отбирается из скруббера и направляется в установку для его обезвоживания.

Регенерация промывочной жидкости осуществляется путем добавления свежей суспензии. Кроме системы воздушного окисления в скруббере отсутствуют другие встроенные элементы или мешалки. Такая технология сероочистки известняковым методом была внедрена впервые в Европе в 1977 г. на ТЭС мощностью 720 МВт фирмой «Нордвестдойче Крафтверк АГ» (Германия).

На рис. 5.2 приведена принципиальная схема двухскрубберной технологии сероулавливания рассматриваемым методом, реализованная в опытно-промышленной установке на Губкинской ТЭЦ (Россия) [17,18]. По этой технологии дымовые газы последовательно промываются в двух скрубберах с последующей обработкой отработанной суспензии с целью получения товарного высокопрочного гипса (на рис. 5.2 представлена только схема отделения абсорбции (см. раздел 6.3)).

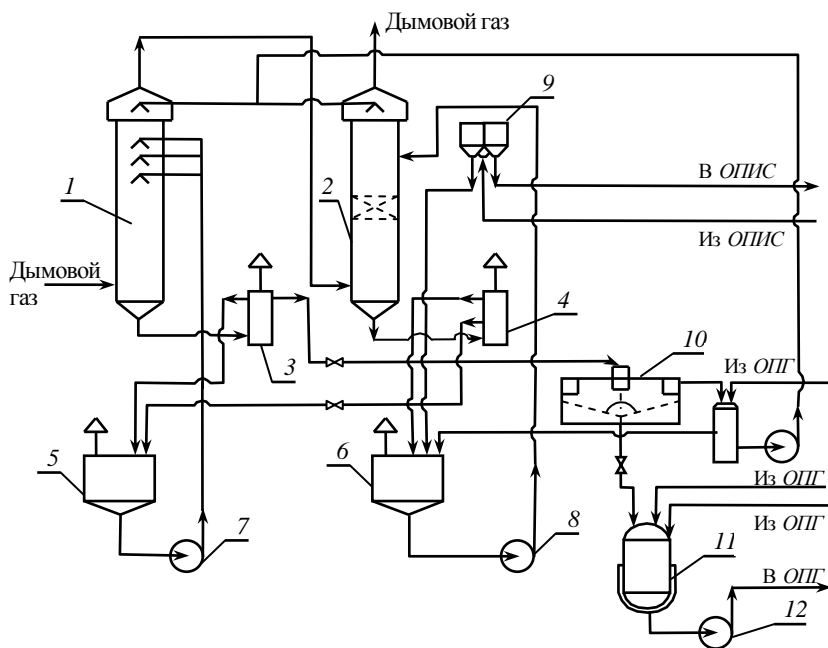


Рисунок 5.2 – Технологическая схема отделения абсорбции опытно-промышленной сероулавливающей установки Губкинской ТЭЦ;

*ОПИС* – отделение подготовки известняковой суспензии; *ОПГ* – отделение производства гипса; 1 – распылительный скруббер; 2 – насадочный скруббер; 3, 4 – гидрозатворы; 5, 6 – циркуляционные сборники; 7, 8 – циркуляционные насосы; 9 – дозатор; 10 – сгуститель; 11 – сборник пульпы; 12, 14 – насосы

Улавливание диоксида серы осуществляется последовательно в обоих скрубберах: в первом – до 15 % общего количества при низких значениях  $pH$  рабочего раствора; во втором – остальная часть при более высоких значениях  $pH$ . Первый скруббер – распылительный противоточный, второй – колонного типа, насадочный.

В первом скруббере происходит полное окисление сульфита кальция в сульфат кальция, для чего в него подается катализатор – сульфат

марганца. При вводе катализатора непосредственно в цикл абсорбции нет необходимости в дополнительном узле для окисления сульфита кальция в сульфат кальция.

Работа установки осуществляется следующим образом.

Дымовые газы, охлажденные до 78 °С, подаются в установку дымососом, проходят абсорбционную систему и после предварительного подогрева до 100÷120 °С удаляются в атмосферу. Абсорбционная система состоит из скрубберов 1 и 2 с каплеуловителями, гидрозатворов 3 и 4, циркуляционных сборников 5 и 6 с мешалками и циркуляционных насосов 7 и 8, обеспечивающих замкнутый цикл поглотительной суспензии. Свежая суспензия из отделения подготовки *ОПИС* вводится в циркуляционный сборник 6 второго скруббера через дозатор 9. Часть суспензии, в состав которой входят сульфит, сульфат и карбонат кальция, из цикла второй абсорбции выводится самотеком через гидрозатвор 4 в циркуляционный сборник 5 первой ступени в количестве, соответствующем количеству поглощающегося в ней диоксида серы. Другая часть суспензии, содержащей двуводные кристаллы сульфата кальция и уловленную золу, выводится самотеком через гидрозатвор 3 из цикла первой ступени в количестве, соответствующем количеству диоксида серы, поглощенному в первой и второй ступенях абсорбции, и поступает в сгуститель 10.

Пульпа при достижении требуемой плотности выводится из сгустителя 10 в сборник 11 и затем насосом 12 подается в отделение производства гипса *ОПГ*. В сборник 11 подаются также малеиновая кислота и суспензия портландцемента в дозах, необходимых для производства гипса. Осветленный раствор из сгустителя 10 возвращается в цикл абсорбции первой и второй ступеней. Некоторая часть его используется для приготовления свежей известняковой суспензии.

Общая степень очистки газов от  $\text{SO}_2$  составляет 95 %.

Многочисленные разновидности технологии мокрого известнякового метода были в разное время разработаны фирмами «Бабкок-Вилькок» (США), «Дойче Бабкок», «Энерги унд Ферфаренс-техник», «Маннесман



Анлагенбау АГ», «Гези», «Штайн-Мюллер», «Тиссен» (все – Германия), институтами «Гипрогазоочистка», «НИИОГАЗ» и «ВТИ» (все – Россия).

Основными достоинствами технологий мокрых известняково-известковых методов очистки дымовых газов ТЭС являются:

- высокая степень улавливания  $SO_2$  (до 95÷98 %);
- наличие подходящих известняков практически в каждом регионе;
- исходный реагент, промежуточные соединения и получаемый конечный продукт – двухводный гипс – нейтральны;
- расход реагента близок к стехиометрическому соотношению  $Ca/S = 1,02 ÷ 1,05$ ;
- простота технологий;
- относительно низкая стоимость реагента;
- отсутствие элементов, находящихся под высоким давлением или вакуумом.

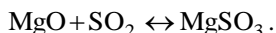
К недостаткам этих методов можно отнести:

- высокие капитальные затраты и эксплуатационные расходы (по различным оценкам увеличение стоимости вырабатываемой электрической и тепловой энергии на ТЭС, обусловленное сероочисткой газов, составляет 15÷25 %);
- значительное количество отходов в виде пульпы или золошлаков, содержащих гипс;
- большие площади и объемы, занимаемые оборудованием;
- неудобство работы с жидкостями;
- высокая коррозионная активность рабочей суспензии и образование отложений твердой фазы в абсорберах;
- необходимость снижения температуры газов перед абсорбцией до 70÷80 °С;
- необходимость подогрева очищенных дымовых газов перед эвакуацией их в окружающую среду.

Рассматриваемые технологии целесообразно применять только в случаях, когда требуется высокая степень очистки дымовых газов, а все другие факторы имеют второстепенное значение.

## 5.2.2. Мокрые магнезитовые циклические методы

Технологии мокрых магнезитовых циклических методов основаны на промывке дымовых газов магнезитовой суспензией, в состав которой входят оксид, сульфит и сульфат магния [7]. Диоксид серы при этом реагирует с оксидом магния с образованием сульфита магния:



Сульфит магния выпадает из пересыщенного раствора в виде крупных кристаллов, которые содержат шесть молекул кристаллизационной воды ( $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Эти кристаллы после отделения от раствора сушатся и направляются в печь для регенерации оксида магния, где происходит термическое разложение сульфита магния:



Регенерированный оксид магния возвращается в цикл, а диоксид серы отделяется от других газообразных продуктов и используется для производства товарной продукции – серной кислоты.

Один из вариантов принципиальной схемы магнезитовой циклической сероочистки дымовых газов [7] приведен на рис. 5.3.

Технологический процесс сероочистки при использовании этого метода осуществляется следующим образом.

Дымовые газы из котельного агрегата без предварительного охлаждения после золоулавливания с высокой степенью очистки в 1 направляются с помощью дымососа 2 в скруббер 3. В нем осуществляется нейтрализация диоксида серы раствором сульфита и сульфата магния, в котором во взвешенном состоянии находятся кристаллы сульфита магния, частицы золы и оксид магния.

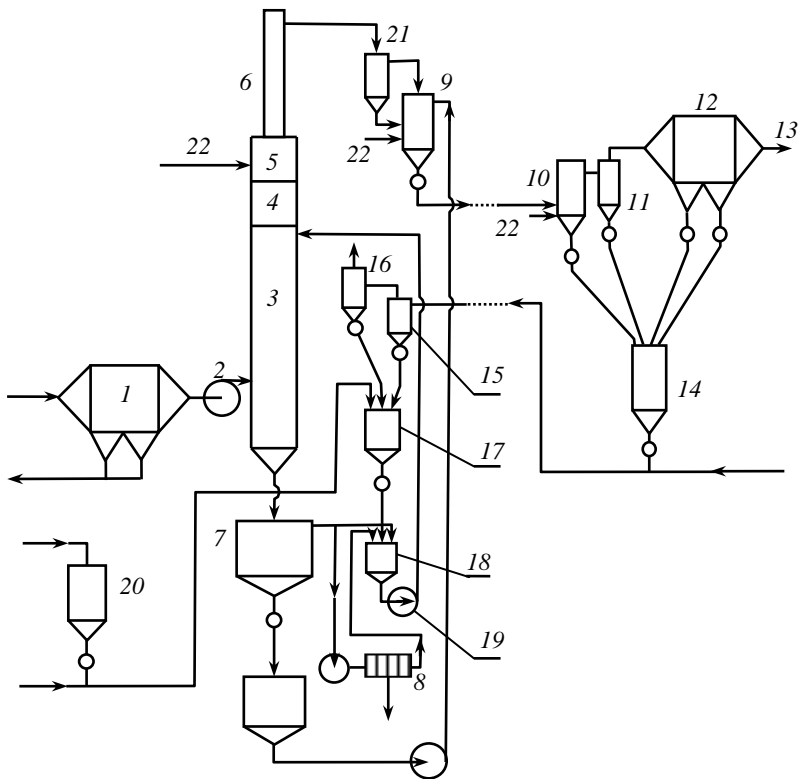


Рисунок 5.3 – Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов от диоксида серы магнезитовым методом:

1 – золоуловитель; 2 – дымосос; 3 – скруббер; 4 – брызгоуловитель; 5 – подогреватель; 6 – дымовая труба; 7 – сгуститель; 8 – фильтр; 9 – сушилка-гранулятор; 10 – печь; 11 – механический пылеотделитель; 12 – электрофильтр; 13 – газы на сернокислотный завод; 14 – силос оборотной окиси магния; 15 – циклон пневмотранспортной линии; 16 – рукавный фильтр; 17 – емкость для приготовления суспензии окиси магния; 18 – сборник; 19 – насос циркулирующего раствора; 20 – бункер свежей окиси магния; 21 – рукавный фильтр для очистки сушильного агента; 22 – подвод теплоты

Очищенные дымовые газы после прохождения через брызгоуловитель 4 подогреваются до температуры  $100\div 120$  °С в подогревателе 5 за счет подвода теплоты 22 и удаляются в окружающую среду с помощью дымовой трубы 6. К жидкости, вытекающей вначале из скруббера в сгуститель 7 (с целью удаления кристаллов сульфита магния) и далее в сборник циркуляционного раствора 18, добавляется свежая суспензия оксида магния для нейтрализации кислых соединений. После нейтрализации жидкость насосом подается снова на орошение скруббера. По мере накопления в орошающей жидкости кристаллов сульфита и сульфата магния часть ее выводится из цикла и подается в фильтр 8, в котором осуществляется отделение кристаллов сульфита и сульфата магния от жидкости. Осветленная таким образом жидкость направляется в сборник 18 и насосом возвращается в цикл орошения.

Кристаллы сульфита магния сушатся в сушилке-грануляторе 9 за счет подвода теплоты 22 и далее подаются на регенерацию в печь 10, где при температуре  $900\div 1000$  °С происходит разложение сульфита магния на  $MgO$  и  $SO_2$ . Концентрация  $SO_2$  в газе, выходящем из печи, составляет около 10 %. Далее этот газ охлаждается, очищается от пыли оксида магния и сернокислотного тумана в пылеотделителе 11 и электрофильтре 12 и поступает на переработку в серную кислоту 98 % концентрации. Оксид магния охлаждается до 120 °С воздухом и возвращается в цикл сероочистки 15. При этом потери его составляют  $5\div 10$  %, для восполнения которых необходимо вводить свежий оксид магния в емкость 17.

К достоинствам технологий циклических магнезитовых методов очистки дымовых газов ТЭС относятся:

- возможность очистки дымовых газов без предварительного их охлаждения;
- достижение высокой степени очистки (до  $90\div 96$  %);
- небольшие расходы реагента, обусловленные его регенерацией и возвращением в цикл;
- циркулирующие растворы имеют слабокислую реакцию, что позволяет обойтись без использования дорогостоящих материалов;
- получение товарного продукта в виде газа, содержащего  $10\div 19$  %

SO<sub>2</sub>, используемого в производстве серной кислоты контактным способом, что частично компенсирует затраты на сероочистку дымовых газов;

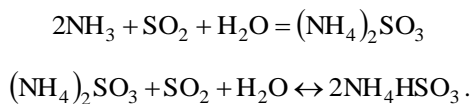
- относительно невысокая стоимость реагента;
- обжиг кристаллов сульфита магния может быть произведен за пределами электростанции.

Основные недостатки магнезитовых технологий:

- сложность технологической схемы;
- многочисленные операции с твердыми веществами (кристаллами сульфита, оксидом магния, золой) вызывают абразивный износ аппаратуры и коммуникаций, а также пылеобразование;
- если доля окисления сульфита магния в сульфат превысит 10 %, то усложняется процесс регенерации оксида магния, так как в этом случае требуется более высокая температура обжига (1200÷1300 °С) или применение восстановителей сульфата в сульфит магния (кокса, метана, углерода и других).

### ***5.2.3. Мокрые аммиачно-циклические методы***

В сероулавливающих установках, работающих по технологиям, реализующим этот метод, в качестве поглотителя SO<sub>2</sub> используется сульфит-бисульфитный раствор аммония [7,17,19,20]. При промывке очищаемых дымовых газов сульфит-бисульфитным раствором диоксид серы реагирует с сульфитом аммония с образованием бисульфита:



Реакция протекает при относительно низкой температуре. Поэтому перед абсорбером дымовые газы охлаждаются до 30÷35 °С.

Один из вариантов технологий очистки дымовых газов по аммиачно-циклическому методу, реализованный, в частности, на Дорогобужской ТЭЦ (Россия), представлен на рис. 5.4.

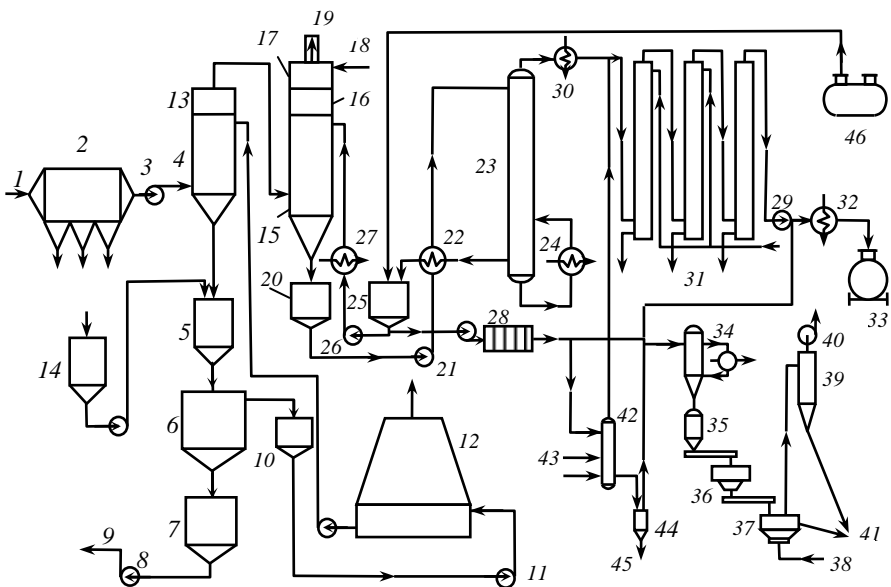


Рисунок 5.4 – Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы аммиачно-циклическим методом [7]:

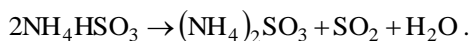
1 – дымовые газы; 2 – электрофильтр; 3 – дымосос; 4 – скруббер; 5 – нейтрализатор; 6 – сгуститель; 7, 10 – приемник; 8, 11, 21, 26 – насосы; 9 – золоотвал; 12 – градирня; 13 – брызгоуловитель; 14 – установка приготовления известкового молока; 15 – абсорбер; 16 – электрофильтр; 17 – подогреватель; 18 – подвод теплоты; 19 – дымовая труба; 20, 25 – сборники; 22 – теплообменник; 23 – десорбционная колонна; 24 – испаритель; 27 – холодильник; 28, 44 – фильтры; 29 – вакуум-насос; 30 – конденсатор-холодильник; 31 – три башни с насадкой; 32 – испаритель; 33, 46 – цистерны; 34 – выпарной аппарат; 35 – кристаллизатор; 36 – центрифуга; 37 – сушилка; 38 – воздух; 39 – пылеуловитель; 40 – вентилятор; 41 – мешки; 42 – аппарат для обработки тиосульфата кислоты; 43 – серная кислота; 45 – сера

Суть технологии состоит в следующем. Дымовые газы ТЭС 1 после предварительной очистки от летучей золы в электрофильтре 2 дымососом 3 подаются в скруббер 4, в котором на керамической насадке из колец Рашига они охлаждаются до 30 °С орошающей водой. При этом водяные пары, входящие в состав дымовых газов, конденсируются, а вода приобретает кислую реакцию в связи с тем, что в ней растворяется некоторое количество SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> и NO<sub>x</sub>.

Для повышения pH в нейтрализатор 5 подается известковое молоко из установки для его приготовления 14. Нейтральная пульпа поступает в отстойник 6, из которого шлам через приемник 7 насосом 8 удаляется в золоотвал 9, а осветленная жидкость подается в приемник 10, охлаждается в градирне 12 и возвращается в скруббер 4.

Охлажденные дымовые газы, проходя через брызгоуловитель 13, подаются в скруббер барботажного типа 15 для поглощения диоксида серы. Очищенные газы направляются в электрофильтр 16, где происходит улавливание брызг раствора и тумана аммонийных солей, а затем после подогрева до 100÷120 °С в подогревателе 17 за счет подвода теплоты 18 через дымовую трубу 19 выбрасываются в окружающую среду.

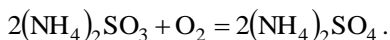
Раствор сульфит-бисульфита аммония, насыщенный SO<sub>2</sub>, с температурой 40 °С направляется в сборник 20, а затем насосом 21 подается в теплообменник 22 для подогрева до 80 °С. Далее раствор подается в десорбционную колонну 23 на регенерацию за счет его нагрева до 97 °С паром, подаваемым в испаритель 24. В колонне поддерживается давление (вакуум) около 0,05 МПа. В этих условиях происходит регенерация раствора по реакции



Регенерированный в десорбере раствор, охлаждается до 60 °С в теплообменнике 22 и поступает в сборник 25. Основная часть его после охлаждения в холодильнике 27 возвращается в скруббер 15 для очистки газов от SO<sub>2</sub>, а небольшая часть освобождается от золы в фильтре 28 и поступает в систему выпарки сульфата аммония.

Влажный диоксид серы, выделенный в процессе регенерации в десорбционной колонне, поступает в конденсатор-холодильник 30, в котором водяные пары конденсируются, а SO<sub>2</sub> осушается в башнях с насадкой 31 концентрированной серной кислотой. Далее диоксид серы ожигается в испарителе 32 и с температурой -10 °С в цистернах 33 поставляется потребителю.

Относительно простая технология сероочистки дымовых газов усложняется различными побочными процессами. Сульфит-бисульфит аммония, содержащийся в рабочем растворе, частично окисляется в сульфат за счет кислорода, имеющегося в дымовых газах:



Так как сульфат аммония, накапливающийся в рабочем растворе, не принимает участия в поглощении SO<sub>2</sub> из дымовых газов, то часть раствора выводится из цикла и направляется в выпарной аппарат 34, где за счет теплоты пара при давлении 0,022 МПа происходит его упаривание. Кристаллы сульфата аммония отделяются от маточного раствора в кристаллизаторе 35 и центрифуге 36, сушатся в сушилке с кипящим слоем 37 калориферным воздухом. Сульфат аммония пакуется в мешки 41 и используется в качестве удобрения. Сушильный агент после очистки от пыли в циклоне 39 вентилятором 40 удаляется в атмосферу. Для восполнения потерь в раствор добавляется свежий аммиак.

Еще одним побочным, нежелательным процессом, усложняющим сероочистку дымовых газов, является образование тиосульфата аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Если содержание тиосульфата превышает 0,15 моль/л, то необходимо на выпарку выводить дополнительное количество рабочего раствора и, соответственно, добавлять в систему свежий аммиак. Для вывода тиосульфата часть раствора обрабатывается серной кислотой 43 в аппарате 42. При этом сульфит, бисульфит и тиосульфат аммония превращаются в сульфат с образованием SO<sub>2</sub> и элементарной серы. Раствор сульфата аммония подается на выпарку 34, сера фильтруется в фильтре 44 и используется как товарный продукт, а SO<sub>2</sub> направляется в систему осушки 31.



Достоинства технологий аммиачно-циклических методов следующие:

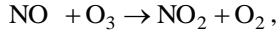
- высокая степень очистки – 90÷92 %;
- отсутствие операций с твердыми частицами в цикле абсорбции и регенерации раствора;
- получение товарной продукции в виде сжиженного диоксида серы и сульфата аммония, что существенно компенсирует затраты на сероочистку.

Недостатки этих технологий такие:

- необходимость предварительного охлаждения очищаемых газов, что требует больших расходов воды;
- необходимость нейтрализации воды с кислой реакцией;
- высокая стоимость аммиака;
- большие удельные капитальные затраты и эксплуатационные расходы;
- большой расход теплоты на регенерацию раствора, выпарку и сушку сульфата аммония (около 10 % топлива, идущего на выработку теплоты и электроэнергии);
- наличие вторичных вредных выбросов: утечки аммиака и диоксида серы, дурно пахнущие выбросы воздуха из градирен и сушильного агента после сушки сульфата аммония;
- большие площади, требуемые для размещения оборудования, зданий и коммуникаций;
- необходимость подогрева очищенных дымовых газов перед выбросом их в окружающую среду;
- наличие побочных процессов образования сульфатов аммония и тиосульфатов приводит к увеличению расхода аммиака.

#### ***5.2.4. Мокрые озонно-аммонийные методы***

Технологии, реализующие эти методы, предназначены для одновременной очистки дымовых газов ТЭС от оксидов азота  $\text{NO}_x$  и оксидов серы  $\text{SO}_2$ . Суть химического процесса заключается в окислении оксида азота  $\text{NO}$  в газовой фазе озоном  $\text{O}_3$  до диоксида по реакции:



после чего дымовые газы орошаются раствором аммиака в двухступенчатом скоростном реакторе (абсорбер Вентури) [17,19,21-23]. Высокая реакционность озона и аммиака обуславливает эффективное поглощение  $\text{NO}_x$  раствором за время его контакта с газами, составляющее около 1 с. При этом степень очистки дымовых газов от  $\text{NO}_x$  растет с увеличением соотношения концентраций  $\text{O}_3/\text{NO}$  (рис. 5.5).

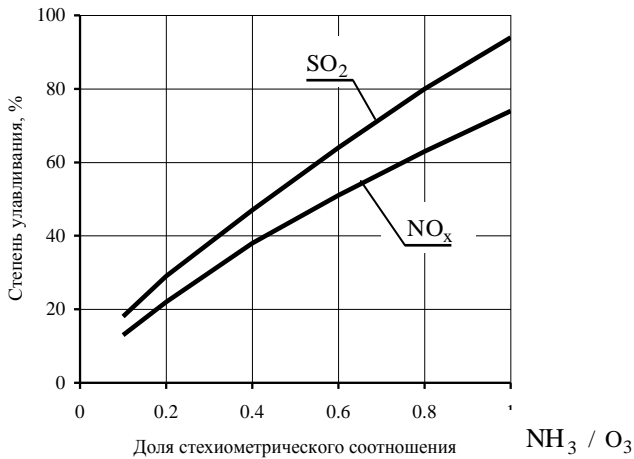


Рисунок 5.5 – Зависимость степени улавливания  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  от доли стехиометрического соотношения соответственно  $\text{NH}_3$  и  $\text{O}_3$

При времени контакта озона с дымовыми газами менее пяти секунд диоксид серы  $\text{SO}_2$  не окисляется озоном в газовой фазе. Однако при орошении газов раствором аммиака взаимодействие озона с образовавшимися  $\text{NO}_2$  и  $\text{HSO}_3$  способствует улавливанию диоксида серы, вследствие чего достигается высокая степень очистки газов от  $\text{SO}_2$  (рис. 5.5). В качестве поглотительного раствора используется

аммиачная вода или водные растворы сухих, более удобных в эксплуатации, аммонийсодержащих сорбентов – отходов производства мочевины и диаммония фосфата.

Принципиальная технологическая схема установки одновременной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота озон-аммонийным методом приведена на рис. 5.6.

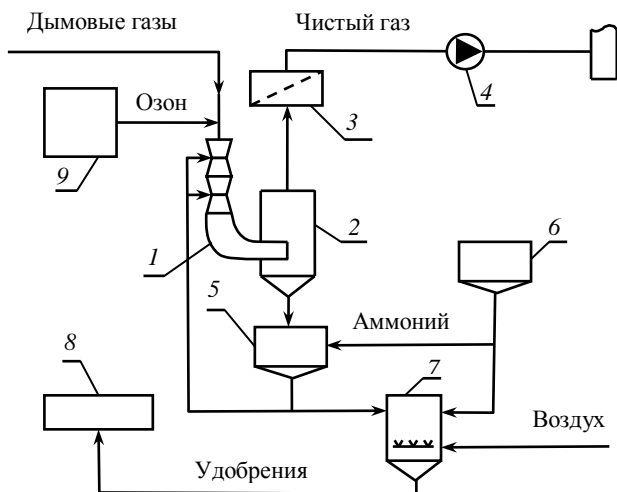


Рисунок 5.6 – Принципиальная технологическая схема установки одновременной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота:

- 1 – скруббер; 2 – каплеуловитель; 3 – подогреватель; 4 – дымосос;  
 5 – циркуляционная емкость; 6 – емкость аммонийного раствора;  
 7 – реактор; 8 – узел подготовки удобрений; 9 – озонатор

Дымовые газы от котла после золоочистки смешиваются с озонированным воздухом (генерация озона осуществляется в озонаторе 9) и направляются в абсорбер 1, представляющим собой два последовательно установленных коагулятора Вентури. С помощью форсунок,

расположенных в конфузорах труб Вентури, в абсорбер вводится поглотительный раствор.

При орошении газов поглотительным раствором происходят сложные физико-химические процессы в газовой и жидкой фазах, в результате чего дымовые газы очищаются в абсорбере от оксидов серы и азота. Очищенные газы освобождаются от капельной влаги в центробежном каплеуловителе 2 и дымососом 4 после нагрева в подогревателе 3 удаляются через дымовую трубу в окружающую среду. Каплеуловитель 2 орошается поглотительным раствором или технической водой.

Отработанный поглотительный раствор самотеком поступает в циркуляционную емкость 5, в которой осуществляется его нейтрализация аммиачной водой, подаваемой из емкости 6.

Нейтрализованный поглотительный раствор циркуляционным насосом подается к форсункам абсорбера и каплеуловителя, замыкая цикл очистки дымовых газов. Для компенсации потерь раствора в емкость 5 подается техническая вода.

При достижении определенной концентрации сульфита и бисульфита в поглотительном растворе часть его отводится из циркуляционного контура в реактор-окислитель 7, где сульфиты и бисульфиты окисляются до сульфатов атмосферным воздухом, образуя жидкие удобрения.

Далее удобрения сушатся и складываются в узле 8. Готовые удобрения поставляются потребителям.

К основным достоинствам технологий мокрых озонно-аммонийных методов следует отнести:

- одновременную очистку газов в одном оборудовании от  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$ , что существенно уменьшает площади под газоочистку и капитальные затраты по сравнению с другими мокрыми технологиями;
- достижение высокой степени очистки газов (от оксидов серы – до 90 %, от оксидов азота – до 75 %);
- получение товарного продукта в виде эффективного комплексного аммонийного удобрения, содержащего некоторое количество макро- и микроэлементов;
- отсутствие сточных вод.

Недостатками технологий озонно-аммонийных методов являются:

- большие затраты электрической энергии на подготовку воздуха и выработку озона: соответственно около 45 и 50 % от общего расхода энергии. Энергоемкость метода оценивается в  $6,0 \div 6,5$  % от эквивалентной мощности энергоблока (с учетом энергозатрат на сушку и выпарку удобрений);
- возможность появления вторичных выбросов в виде утечек аммиака;
- необходимость охлаждения газов перед абсорбером до  $75 \div 80$  °С и последующего их подогрева после очистки перед сбросом в дымовую трубу.

### ***5.2.5. Мокрые аммонийно-карбамидные методы***

Технологии, реализующие эти методы, основаны на взаимодействии диоксида серы с аминоксодержащим реагентом. Для нейтрализации  $SO_x$  используются продукты термического разложения карбамида, в результате контакта которых с  $SO_x$  в насадочном скруббере обеспечивается практически полное связывание  $SO_2$  с образованием раствора сульфит-бисульфитных солей аммония [24].

Технологическая схема установки очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы аммонийно-карбамидным методом приведена на рис. 5.7.

Левая часть технологической схемы на рис. 5.7 (поз. 1, 3, 6, 11) представляет собой схему подготовки высокотемпературных дымовых газов с заданным содержанием  $SO_2$  и к собственно технологии сероочистки дымовых газов не имеет отношения, в связи с чем, здесь не рассматривается.

Процесс сероочистки протекает следующим образом. В газоход 2, где температура дымовых газов составляет  $600 \div 800$  °С, вводится 10 % водный раствор карбамида с помощью форсунки 5. Удельный расход раствора определяется исходя из расхода дымовых газов и содержания  $SO_2$  в них. В среднем расход карбамида составляет около 0,008 кг на  $1 \text{ м}^3$  продуктов сгорания (при нормальных условиях) при среднем со-

держании  $\text{SO}_2$  около  $0,02 \text{ г/м}^3$ . Раствор подается навстречу потоку газов. Диаметр капле раствора составляет  $230\div 300 \text{ мкм}$ . После охлаждения в газоходе 2 продукты сгорания с температурой  $180\div 200 \text{ }^\circ\text{C}$  поступают в насадочный скруббер 7. В начальный период работы установки скруббер орошается водой из емкости 8. При этом температура газов снижается до  $70\div 90 \text{ }^\circ\text{C}$ , при которой в скруббере протекают процессы нейтрализации оксидов серы и растворения аммонийных солей:

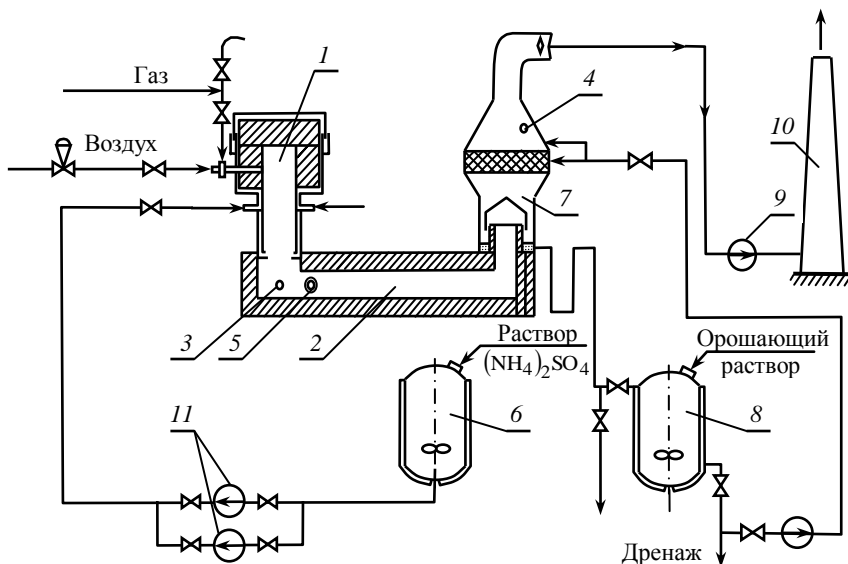
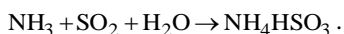
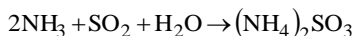


Рисунок 5.7 – Технологическая схема установки для очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы аммонийно-карбамидным методом:

1 – циклонный реактор; 2 – газоход; 3, 4 – пробоотборные точки; 5 – форсунка; 6 – емкость с раствором сульфата аммония; 7 – насадочный скруббер; 8 – емкость с орошающим раствором; 9 – дымосос; 10 – дымовая труба; 11 – насосы

После скруббера раствор с температурой  $60\div 80$  °С подается в емкость 8, после чего насосом 11 возвращается в цикл. Насыщение раствора происходит за счет его многократной циркуляции в качестве орошающей жидкости. По мере увеличения содержания солей эффективность поглощения повышается. Очищенные дымовые газы с температурой  $70\div 90$  °С сбрасываются дымососом 9 в дымовую трубу 10.

Степень очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  составляет  $90\div 95$  %, от  $\text{NO}_x$  –  $20\div 30$  %. Содержание аммиака в очищенных газах остается в количестве  $8\div 16$  мг/м<sup>3</sup>.

К достоинствам технологий аммонийно-карбамидных методов очистки дымовых газов ТЭС можно отнести:

- высокую степень очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  и частичную очистку от  $\text{NO}_x$  ;
- отсутствие необходимости предварительного охлаждения газов перед скруббером и последующего подогрева перед дымовой трубой;
- относительную простоту технологической схемы.

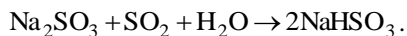
К недостаткам этих технологий относятся:

- недостаточная отработанность технологий для их широкого применения;
- загрязнение окружающей среды вторичными загрязнителями (аммиак, дренажи).

### ***5.2.6. Мокрые двухциклические щелочные методы***

В основу этих методов положен скрубберный процесс очистки дымовых газов от диоксида серы осветленным раствором солей натрия или аммиака с последующей обработкой известью или известняком [11]. Упрощенная принципиальная технологическая схема, реализующая эти методы, представлена на рис. 5.8 (натриевый вариант).

Очищенные дымовые газы подаются в противоточный распылительный скруббер 2, куда сверху с помощью форсунок подается поглощающий раствор. Для натриевого варианта процесса в скруббере протекает реакция



Отработанный раствор выводится из скруббера в реактор 3, куда подается также водный раствор извести, приготовленный в смешительном баке 1. В реакторе протекает реакция

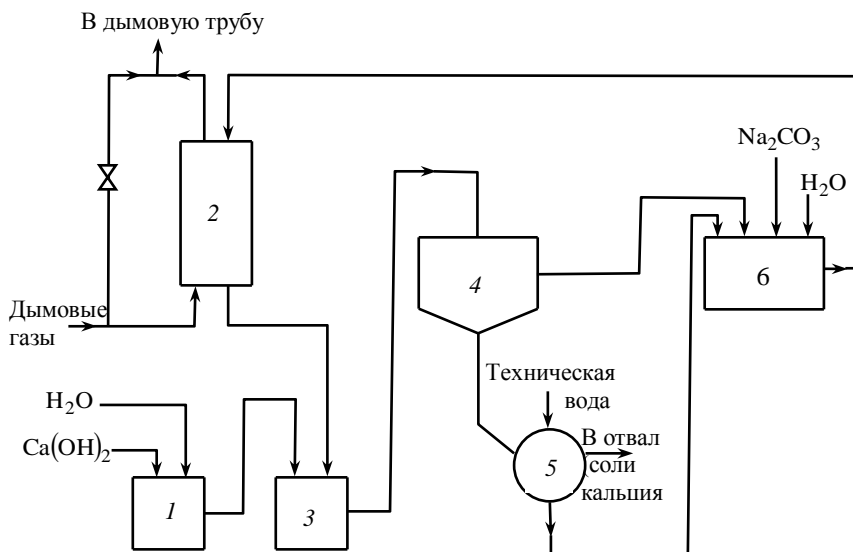
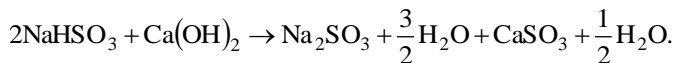


Рисунок 5.8 – Технологическая схема двухциклического щелочного скрубберного процесса очистки дымовых газов ТЭС от окислов серы:

1 – смешительный бак; 2 – скруббер; 3 – реактор; 4 – отстойник; 5 – вакуумный фильтр; 6 – сливной бак

После реактора раствор поступает в отстойник 4, из которого осветленный щелочной раствор подается в сливной бак 6, а шлак поступает в вакуумный фильтр 5 для отделения солей кальция и вывода их в отвал. Осветленный щелочной раствор из сливного бака 6 снова подается к форсункам абсорбера. В сливной бак осуществляется также



подпитка путем подачи воды и соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с целью восполнения потерь раствора.

Степень очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  может достигать 90-99 %.

Достоинства технологий очистки дымовых газов ТЭС двухциклическими щелочными методами следующие:

- высокая степень очистки газов;
- сравнительно низкая стоимость (капиталовложения и эксплуатация);
- малая склонность к образованию твердых отложений в скруббере за счет слабых растворов солей натрия или аммония;
- возможность одновременного снижения выбросов твердых частиц.

Недостатками этих методов являются следующие факторы:

- сода является дорогостоящим и дефицитным реагентом;
- необходимость удаления и захоронения большого количества бросового шлама;
- наличие сульфита кальция в щелочном растворе может привести к образованию твердых отложений на поверхностях оборудования;
- циркулирующие жидкости коррозионно-активны и требуют применения коррозионно-стойких материалов для изготовления аппаратуры.

### ***5.2.7. Мокрый содово-циклический метод***

Этот метод был разработан и нашел применение в США, где известен как метод «Welman-Lord».

Принципиально этот метод аналогичен аммиачно-циклическому, описанному в подразделе 5.2.3, только в качестве поглотителя вместо солей аммония используются соли натрия, которые более прочно связывают  $\text{SO}_2$  [7].

В основу метода положена химическая реакция



При этом не требуется предварительного охлаждения дымовых газов, как это было в аммиачно-циклическом методе.

При нагревании бисульфита натрия в отгонной колонне вышеприведенная реакция идет в обратном направлении, то есть происходит регенерация сульфита натрия:



На рис. 5.9 представлена принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов ТЭС мокрым содово-циклическим методом.

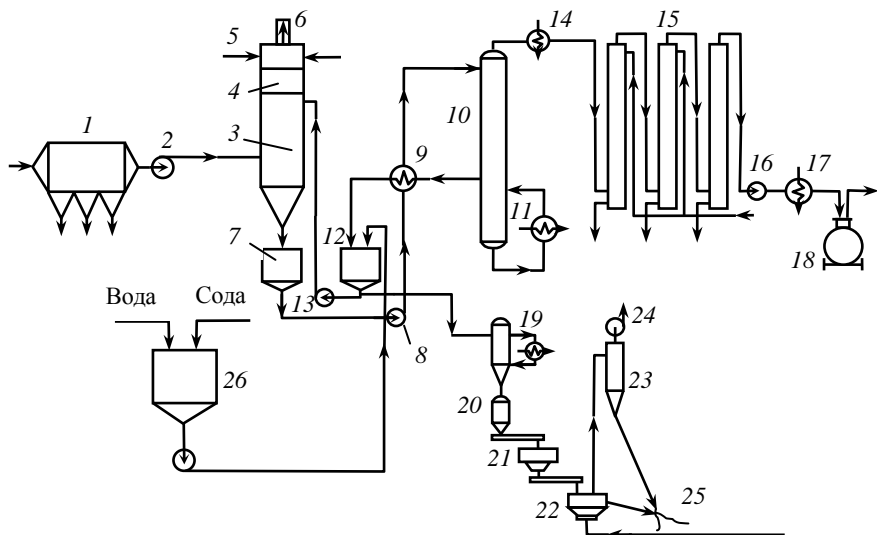


Рисунок 5.9 – Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы содово-циклическим методом [7]:

1 – золоуловитель; 2 – дымосос; 3 – скруббер; 4 – брызгоуловитель; 5 – подогреватель газов; 6 – дымовая труба; 7 – сборник раствора; 8 – насос; 9 – теплообменник; 10 – отгонная колонна; 11 – кипятильник; 12 – сборник регенерированного раствора; 13 – циркуляционный насос; 14 – конденсатор-холодильник; 15 – башни; 16 – вакуум-насос; 17 – цистерна; 18 – выпарной аппарат; 19 – выпарной аппарат; 20 – кристаллизатор; 21 – центрифуга; 22 – сушилка; 23 – пылеуловитель; 24 – вентилятор; 25 – кристаллы сульфата натрия; 26 – узел подготовки раствора соды

Технологический процесс сероочистки в этом случае происходит следующим образом.

Дымовые газы подвергаются очистке от твердых частиц в золоуловителе 1 и дымососом 2 подаются в скруббер 3, в верхнюю часть которого насосом 13 подается поглощающий раствор сульфита натрия. В абсорбере происходит поглощение  $\text{SO}_2$ , и очищенные дымовые газы, проходя через брызгоуловитель 4 и подогреватель 5, удаляются через дымовую трубу 6 в атмосферу. Насыщенный диоксидом серы раствор бисульфита натрия поступает в сборник раствора 7 и насосом 8 подается в теплообменник 9, где подогревается за счет теплоты регенерированного раствора и направляется в отгонную колонну 10. В отгонной колонне за счет теплоты пара, подаваемого в кипятильник 11, происходит регенерация сульфита натрия с выделением  $\text{SO}_2$  в газообразном виде. Регенерированный раствор поступает в сборник 12 и подается в систему орошения скруббера, замыкая цикл сероочистки.

Диоксид серы очищается от водяных паров в конденсаторе-холодильнике 14 и поступает в башни с насадкой 15, где осушается путем орошения крепкой серной кислотой. Далее  $\text{SO}_2$  сжижается в конденсаторе 17 и в цистернах 18 транспортируется потребителям.

В процессе сероочистки газов сульфит натрия окисляется до сульфата натрия, который не участвует в связывании диоксида серы, поэтому часть раствора выводится из цикла орошения скруббера и выпаривается в выпарном аппарате 19. Сульфат натрия кристаллизуется в кристаллизаторе 20, отделяется от раствора в центрифуге 21, сушится в сушилке 22 и поступает потребителю или в золоотвал. Для замещения выведенного из процесса сульфата натрия в орошающий раствор добавляется эквивалентное количество соды  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  из узла подготовки 26 в сборник 12. Сушильный агент после пылеочистки в пылеуловителе 23 вентилятором 24 удаляется в атмосферу.

Основными достоинствами технологии содово-циклического метода являются:

- высокая степень очистки газов от  $\text{SO}_2$ , превышающая 90 %;
- высокое качество товарного продукта (100 % отсутствие диоксида серы);

- отсутствие необходимости предварительного охлаждения дымовых газов;

- отсутствие потери реагента с уходящими газами и соответствующего загрязнения атмосферы, поскольку соли натрия имеют практически нулевую упругость паров над раствором;

- более высокая степень очистки по сравнению с аммиачно-циклическим методом, особенно при относительно низкой концентрации  $\text{SO}_2$  в дымовых газах;

- простота и надежность процесса;

- более простые технологии складирования и дозирования соды, чем аммиака.

Недостатками этого метода являются:

- высокая стоимость соды;

- значительное энергопотребление (3÷6 % от мощности энергоблока);

- большой выход недефицитного сульфата натрия невысокой чистоты, что ограничивает масштабы его использования;

- циркулирующие жидкости коррозионно-активны, поэтому для изготовления аппаратуры требуются коррозионно-стойкие материалы;

- необходимость подогрева газов перед их выбросом в атмосферу;

- оборудование занимает большую площадь.

Необходимо отметить, что опыта очистки дымовых газов ТЭС мокрым содово-циклическим методом в Украине нет.

### ***5.2.8. Мокрый циклический парогазовый метод***

Технология, реализующая мокрый циклический метод, разработана в Рижском политехническом институте [25] и опробована на опытно-промышленной установке на Рижском фарфоровом заводе [26]. В рассматриваемой технологии, в отличие от всех рассмотренных выше технологий, в качестве поглотителя  $\text{SO}_2$  используется вода. Принципиальная схема установки десульфуризации дымовых газов по парогазовой технологии представлена на рис. 5.10.

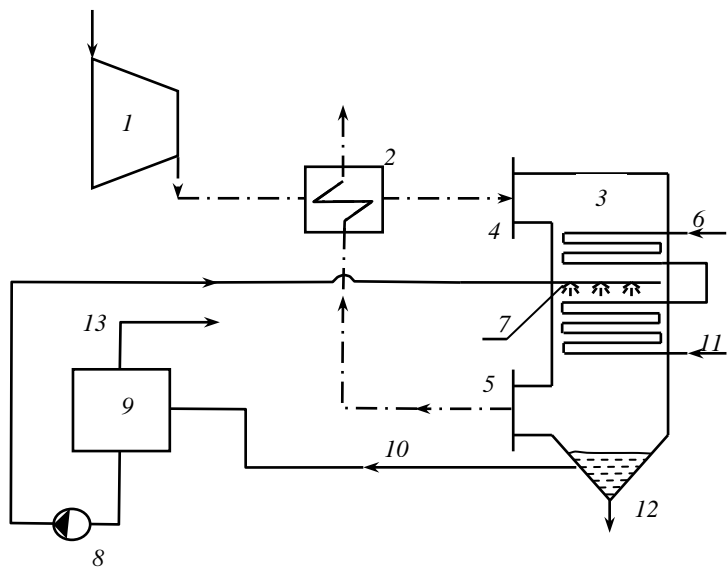


Рисунок 5.10 – Принципиальная схема мокрой циклической парогазовой установки:

1 – компрессор; 2 – теплообменник; 3 – КТАН; 4 – входной патрубок; 5 – выходной патрубок; 6 – неорошаемый трубный пакет; 7 – форсунки распылителя; 8 – насос; 9 – десорбционная колонна; 10 – трубопровод; 11 – активная насадка (орошаемый трубный пакет); 12 – дренажный трубопровод; 13 – отводящий трубопровод (на химическую переработку)

Установка работает следующим образом.

Дымовые газы, очищенные от золы, с температурой около  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  поступают в компрессор 1, где сжимаются до необходимого давления около до  $0,4\text{ МПа}$ . При политропном сжатии газов до  $0,4\text{ МПа}$  температура газов повышается до  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После сжатия газы частично охлаждаются в теплообменнике для подогрева очищенных газов 2 до температуры, превышающей температуру мокрого термометра. Далее газы поступают в корпус 3 контактного теплообменника с активной насадкой (КТАН) через входной патрубок 4. Теплообменник состоит

из двух частей. В верхней части корпуса размещен неорошаемый трубный пакет 6, под которым встроен распылитель орошающей жидкости 7, далее по ходу газов в корпусе размещена орошаемая теплообменная поверхность (активная насадка) 11.

Сначала газы поступают в неорошаемый трубный пакет, где охлаждаются до  $100\div 110$  °С (чем ниже температура газов, тем эффективнее процесс абсорбции).

В зоне орошения протекают процессы более глубокого охлаждения дымовых газов и абсорбции отдельных компонентов, в частности,  $\text{SO}_2$ . Газы смешиваются с орошающей жидкостью, температура которой повышается до 50 °С, и попадают в активную насадку 11, где охлаждаются до  $20\div 25$  °С.

При такой низкой температуре и повышенном давлении (0,4 МПа) поглотительная способность воды возрастает многократно (например, при  $P = 0,4$  МПа и  $t = 20$  °С эффективность очистки увеличивается в 10 раз по сравнению с таковой при  $P = 0,1$  МПа и  $t = 70$  °С). По расчетам авторов метода это позволяет достичь степени очистки газов от диоксида серы близкой к 100 %.

Контур орошающей жидкости включает насос 8, десорбционную колонну 9, форсунки 7 и трубопровод отработанной жидкости 10.

Очищенные газы с температурой  $20\div 25$  °С поступают через выходной патрубок 5 в теплообменник 2, где подогреваются до температуры, обеспечивающей низкую относительную влажность, и выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу.

Орошающая жидкость и конденсат, выделившийся из парогазового потока, собираются в нижней части корпуса, откуда поступают в десорбционную колонну 9, в которой вследствие снижения давления происходит вскипание воды и выделение из нее поглощенных в КТАНе газов. Эти газы отводятся трубопроводом 13 на химическую переработку.

Из нижней части десорбционной колонны 9 насосом 8 орошающая жидкость подается в распылитель 7 и цикл замыкается. Остатки воды со шламом отводятся по трубопроводу 12 в дренаж.

Охлаждающая вода, подогретая в КТАНе, может использоваться для нужд теплоснабжения. Ее температура на выходе из теплообменной поверхности насадки *II* близка к температуре мокрого термометра очищаемых газов. Например, при атмосферном давлении в КТАНе она составляет около 60 °С. При давлении 0,4 МПа максимальная температура воды в трубах находится на уровне 90÷100 °С. В неорошаемой части теплообменника *б* она подогревается до температуры, необходимой для нужд потребителя. Таким образом, парогазовая установка для очистки дымовых газов от SO<sub>2</sub> является также эффективным утилизатором теплоты уходящих газов.

К достоинствам технологии циклического парогазового метода очистки дымовых газов ТЭС можно отнести:

- отсутствие необходимости применения химикатов для поглощения SO<sub>2</sub>, что снижает загрязнение окружающей среды, создает более комфортные условия работы для обслуживающего персонала и уменьшает стоимость очистки;

- достижение высокой степени очистки;

- получение товарного продукта – диоксида серы;

- простота технологической схемы и небольшое количество оборудования;

- исключение из газового тракта дымососа;

- уменьшенные габариты оборудования, обусловленные повышенным давлением газов (кроме компрессора);

- возможность эффективного использования физической теплоты охлаждаемых и очищаемых газов и значительного количества скрытой теплоты конденсации водяных паров, содержащихся в продуктах сгорания.

К недостаткам технологии, реализующей этот метод, следует отнести:

- большой расход электроэнергии на привод и большие габариты компрессора, работающего при относительно высоких температурах;

- возможность эрозионного износа проточной части компрессора остаточной после очистки газов золой;

- необходимость очистки уловленного  $\text{SO}_2$  от водяных паров и других газовых компонентов;
- возможность коррозии теплообменника 11, корпуса КТана и трубопроводов, орошаемых подкисленной водой.

### 5.2.9. Мокрый метод комплексной очистки дымовых газов от золы, оксидов серы и азота

Этот метод был реализован на ТЭЦ г. Габрово (Болгария) в 1993 году [27].

В основу метода положено улавливание золы и поглощение оксидов серы и азота водой в пенном скоростном абсорбере за счет высокой интенсивности массообменных процессов, протекающих в динамическом двухфазном (пенном) слое.

Технологическая схема реализации этого метода представлена на рис. 5.11.

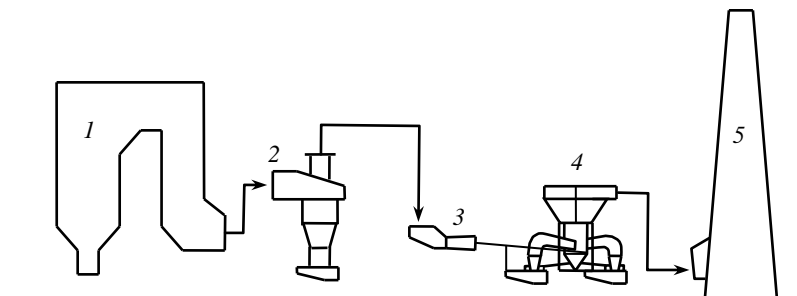


Рисунок 5.11 – Система очистки дымовых газов ТЭЦ от твердых включений и кислых компонентов:

1 – котел; 2 – ступень сухой очистки дымовых газов; 3 – дымосос;  
4 – ступень мокрой очистки дымовых газов; 5 – дымовая труба



Дымовые газы ТЭЦ поступают в установку АПСШ-10 (абсорбер пенный скоростной Шехтмана), где происходит последовательная трехступенчатая их очистка от золы и оксидов серы и азота.

В первой ступени очистки, где использован принцип ударно-инерционного осаждения, запыленный газовый поток проходит над поверхностью жидкости и меняет направление движения, очищаясь от крупнодисперсной фракции пыли.

Во второй ступени очистки газы проходят через слой вспененной жидкости, где за счет скоростной пенной абсорбции происходит очистка газов от мелкодисперсной фракции пыли и вредных газообразных компонентов.

В третьей ступени очистки происходит улавливание загрязненной жидкости из газового потока за счет центробежной сепарации. Уловленная зола в виде пульпы выводится из аппарата в канал гидрозолоудаления. Очищенные в аппарате АПСШ-10 дымовые газы дымососом сбрасываются в дымовую трубу.

Авторы этого метода отмечают его высокую эффективность очистки газов: от золы – 99,2÷99,6 %; от диоксида серы – 60÷86 %; от оксидов азота – 40÷60 %, хотя не указывают, как определялась степень очистки газов по указанным компонентам.

К достоинствам рассматриваемой технологии, реализующей метод комплексной очистки дымовых газов ТЭС, можно отнести:

- возможность очистки дымовых газов от твердых взвешенных частиц,  $SO_2$  и  $NO_x$  в одном аппарате;
- высокую степень очистки газов от твердых взвешенных частиц и достаточно приемлемую в ряде случаев степень очистки от  $SO_2$  и  $NO_x$ ;
- использование воды в качестве поглотителя;
- небольшое количество требуемого оборудования.

Недостатками этой технологии являются:

- отсутствие способов обработки отработанной воды с целью удаления из нее растворенных вредных компонентов;
- необходимость подогрева газов после очистки перед сбросом в дымовую трубу.

### ***5.2.10. Мокросухой метод десульфуризации дымовых газов на основе распылительной абсорбции***

Технология, реализующая мокросухой метод десульфуризации дымовых газов ТЭС на основе распылительной абсорбции, была разработана датской фирмой «Ниро-Атомайзер» и получила практическое использование в ряде стран мира (США, Австрии, Франции, Швеции, Германии).

Суть этого метода заключается в следующем.

Дымовые газы после очистки от золы подаются в прямоточный мокросухой абсорбер, куда подается также тонко диспергированная водная суспензия реагента. Большая поверхность контакта мелких капель суспензии с дымовыми газами, содержащими диоксид серы, обеспечивает быстрое его поглощение [17,19,28,29]. При дальнейшем движении газов в абсорбере вода испаряется, а сульфиты в сухом виде вместе с оставшимися частицами золы улавливаются в рукавном фильтре или в электрофильтре. Рукавный фильтр в установках распылительной абсорбции предпочтительнее, так как в формирующемся на поверхности рукавов слое непрореагировавшего сорбента дополнительно улавливается до 15 % первоначального количества  $SO_2$ . После отделения пыли дымовые газы дымососом отводятся через дымовую трубу в атмосферу.

Время контакта дымовых газов с сорбентом в абсорбере сравнительно мало. Поэтому в качестве сорбента применяются вещества активно реагирующие с  $SO_2$ . Чаще всего применяют известь. В этом случае суммарная степень очистки газов (с учетом улавливания в фильтре) составляет 80÷85 % при отношении  $CaO/SO_2 < 1,5$  % [16].

Возможно также применение более дорогих и более эффективных сорбентов – карбонатов или гидроксидов натрия и калия.

Температура газов перед абсорбером равна температуре уходящих из котла газов и составляет 120÷200 °С.

Принципиальная технологическая схема установки очистки дымовых газов, сооруженной на одной из ТЭС России и работающей на основе метода распылительной абсорбции [19], приведена на рис. 5.12.

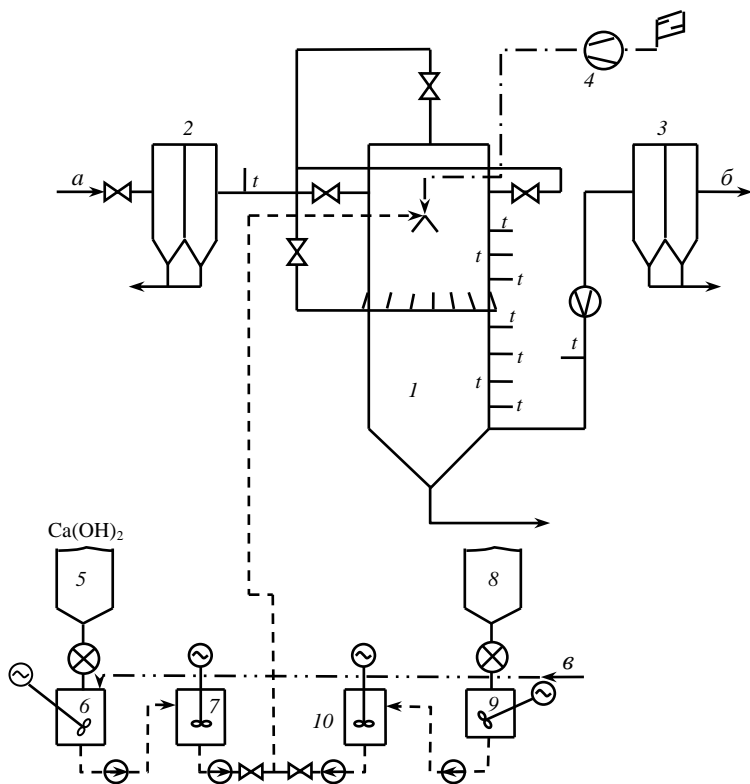


Рисунок 5.12 – Принципиальная схема установки, работающей на основе мокросухой известковой технологии:

*a* – вход дымовых газов; *б* – к дымососу; *в* – ввод технической воды; *t* – места измерения температуры; *1* – скруббер; *2* – золоуловитель; *3* – пылеуловитель; *4* – компрессор; *5* – бункер извести; *6* – бак приготовления суспензии; *7* – расходный бак суспензии; *8* – бункер щелочи; *9* – бак приготовления раствора; *10* – расходный бак раствора

В этой установке предусмотрена возможность использования как извести  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , так и щелочей  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$ .

Достоинства сероулавливающих установок, работающих на основе метода распылительной абсорбции, следующие:

- отсутствие сточных вод и, следовательно, систем переработки жидких отходов;
- более высокая, чем при мокрой очистке, температура газов на выходе, что позволяет отказаться от их подогрева перед сбросом в дымовую трубу;
- простота технологической схемы и компактность установки, что делает ее наименее капиталоемкой, а значит и наиболее дешевой, из всех ранее рассмотренных;
- относительно высокая степень очистки газов от  $\text{SO}_2$ , достаточная для обеспечения нормативных показателей выбросов в атмосферу при сжигании малосернистых топлив.

Недостатки этого метода:

- необходимость использования в качестве реагента извести – более дорогого и дефицитного материала, чем известняк;
- трудности утилизации уловленных продуктов газоочистки (отходом является химически активный сульфит кальция, требующий для его складирования специальных шламоотвалов или дополнительного обжига с доокислением до химически нейтрального гипса);
- сложность конструкции узла тонкого распыла суспензии.

Фирмой «Бабкок-Вилькокс» (США) была разработана упрощенная технология мокросухой сероочистки дымовых газов, называемая «холодной очисткой» [16]. Суть ее заключается в вводе сорбента в газопоток между воздухоподогревателем и золоуловителем. В качестве сорбента в этой технологии применяется известь или известь с добавкой  $\text{NaOH}$  (сода) в количестве, обеспечивающем молярное соотношение  $\text{Na}/\text{Ca} \approx 0,2$ . При этом известняковые сорбенты являются совершенно неактивными в области температур  $60\div 175$  °С, обычных для этой технологии.

Известь вводится в газопоток в виде мелкодисперсной суспензии, гидроксид или карбонат натрия растворяется в воде, также впрыскива-

емой в газоход с целью увлажнения газов и приближения их температуры к адиабатической температуре насыщения.

Добавка соединений натрия увеличивает степень использования извести, удерживая, по-видимому, из-за своей гигроскопической природы влагу вблизи частиц. Кроме того, соединения натрия прямо связывают некоторое количество  $\text{SO}_2$ .

Для того, чтобы добавляемая вода полностью испарялась, необходима большая длина газохода для обеспечения достаточного времени пребывания газов в нем.

Эффективность удаления  $\text{SO}_2$  при превышении температуры газов после увлажнения на  $11\div 17^\circ\text{C}$  над температурой насыщения составляет  $50\div 70\%$ .

Основным достоинством этой технологии является отсутствие необходимости сооружения распылительной башни-сушилки. Недостатки метода те же, что и для обычной мокросухой технологии.

В результате сероочистки получается сухой продукт, в котором нет свободного оксида кальция, но есть сульфит кальция, химически активный при хранении в отвалах.

### ***5.2.11. Мокросухой метод с регенерацией сорбента***

Этот метод разработан в Институте высоких температур (ИВТ, Россия) [15] и основан на применении в качестве сорбентов карбонатов или гидроксидов щелочных металлов: натрия или калия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ). Основным преимуществом щелочных металлов (условно  $\text{Me}$ ) перед кальцием и магнием является их значительно большая химическая активность, что приводит к более эффективной десульфуризации дымовых газов. Кроме того, все эти вещества хорошо растворимы в воде, что облегчает реализацию способа.

Один из вариантов технологической схемы сероочистки дымовых газов ТЭС по этому методу представлен на рис 5.13.

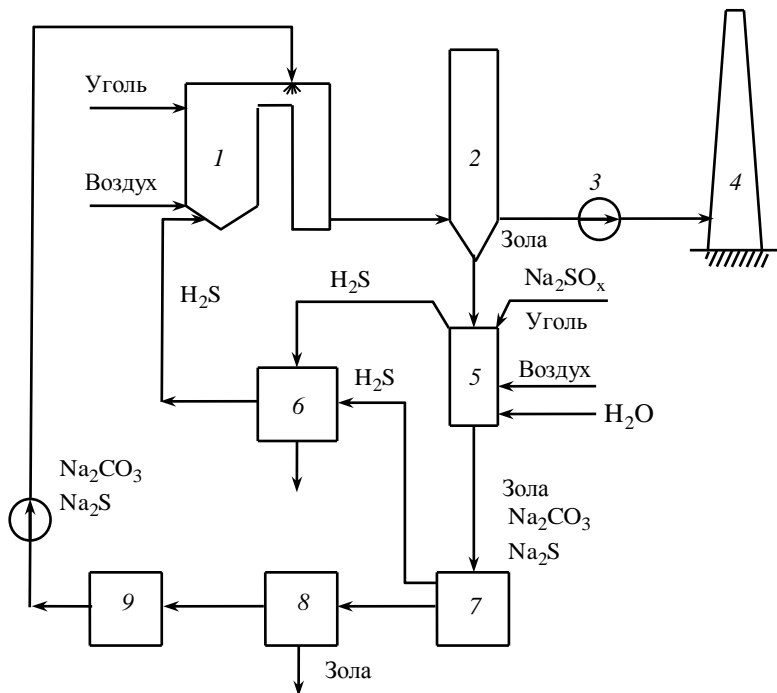
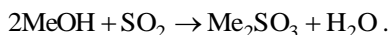
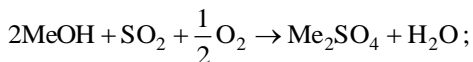
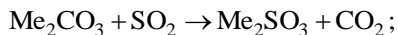
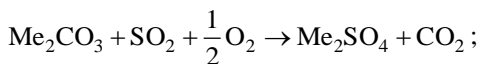


Рисунок 5.13 – Технологическая схема сероочистки дымовых газов ТЭС на основе метода с регенерацией отработанного сорбента в аппарате шахтного типа:

1 – котел; 2 – электрофильтр; 3 – дымосос; 4 – дымовая труба; 5 – реактор-регенератор сорбента; 6 – узел переработки  $H_2S$  в твердую серу; 7 – экстрактор; 8 – центрифуга; 9 – расходная емкость

Любой из перечисленных выше сорбентов в виде близкого к насыщению водного раствора (или в виде сухого порошка, что сложнее) вводится с помощью центробежной форсунки в газопод котла, где температура газов ниже температуры плавления сорбента ( $350\div 600\text{ }^\circ\text{C}$ ). В этом диапазоне температур достаточно быстро испа-

ряется вода из капель и достигается активное взаимодействие щелочей Me с диоксидом серы с образованием сульфатов и сульфитов:

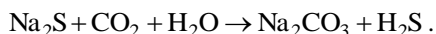
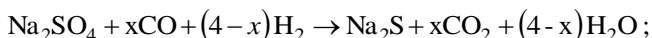


Сухие продукты реакций (сульфат и сульфит) вместе с золой отделяются от дымовых газов в пылеулавливающей системе, например, в электрофильтре.

По данным исследований достаточно интенсивный массообмен между щелочным сорбентом и дымовыми газами (улавливание  $\text{SO}_2$ ) достигается при тонине распыливания, характеризуемой медианным диаметром капель,  $100 \div 150$  мкм. При 30 % концентрации исходного щелочного раствора и высыхании капель их диаметр уменьшается до  $50 \div 70$  мкм. Частицы таких размеров эффективно улавливаются не только в электрофильтрах, но и в батарейных циклонах.

При вводе в относительно низкотемпературный газопровод соединения щелочных металлов химически не взаимодействуют с летучей золой, а образуют с ней простую механическую смесь.

Выведенный из дымовых газов сорбент, вместе с золой из бункера электрофильтра 2 поступает в реактор 5, куда подается уголь, а также воздух и водяной пар для газификации угля. Продукты газификации, как более активные, играют роль восстановителей. В реакторе-регенераторе сорбента 5, представляющим собой шахтную печь специальной конструкции, протекают реакции типа:



Все вещества, содержащие натрий (калий), находятся в жидкой фазе, а остальные – в газообразной.

Дымовые газы направляются в аппарат 6 для переработки  $\text{H}_2\text{S}$  в товарную серу, например, по методу Клауса [30], а оттуда – на дожигание в топку котла. Жидкая фаза из реактора 5 стекает в экстрактор 7, где соединения натрия (калия) переходят в раствор, а зола отделяется в центрифуге 8. Из расходной емкости 9 восстановленный сорбент (раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с остатками  $\text{Na}_2\text{S}$ ) вновь подается в газоход котла для связывания  $\text{SO}_2$ .

Рассмотренный метод безотходной десульфуризации дымовых газов близок к так называемому горячему карбонатному методу, разработанному в США [31]. Основное его отличие заключается в регенерации сорбента: при карбонатном способе восстановителем служит кокс, а в методе ИВТ – уголь либо продукты его газификации.

Следует отметить, что регенерация сорбента может осуществляться и в других типах регенераторов. Например, в регенераторе с плавающей камерой и предварительной очисткой сорбента от золы (восстановителем служат продукты газификации угля, получаемые в отдельном газогенераторе) или в высокопроизводительном регенераторе циклонного типа [32].

К основным достоинствам рассматриваемого метода с регенерацией сорбента относятся:

- высокая степень очистки дымовых газов от диоксида серы – до 95 % и выше;
- малый расход сорбента ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SO}_2 = 1,12 \div 1,15$ ), что уменьшает расход энергии на перекачку его раствора;
- регенерация и многократное использование сорбента;
- утилизация продуктов сероочистки – производство дефицитной товарной серы, что несколько компенсирует затраты на сероочистку;
- отсутствие необходимости в предварительном охлаждении и последующем подогреве дымовых газов;
- простота технологии и оборудования собственно сероочистки (отсутствие громоздких абсорберов, так как процесс десульфуризации газов происходит в газоходах котлов и прочее).

Недостатки этого метода:



- использование дефицитных и дорогих щелочных сорбентов;
- сложность и громоздкость оборудования для регенерации сорбента и переработки  $\text{H}_2\text{S}$  в твердую серу;
- возможность вторичного загрязнения атмосферы за счет утечек  $\text{H}_2\text{S}$ .

### *5.2.12. Сухой метод сероочистки дымовых газов*

Существует две технологии, реализующие сухой метод сероочистки:

- фильтрация очищаемых газов через слой зернистого адсорбента в специальных адсорберах;
- ввод тонкоизмельченного порошкообразного сорбента непосредственно в газовый тракт котла в зону, где температура близка к оптимальной с точки зрения поглощения  $\text{SO}_2$ .

Первая технология не нашла широкого применения для десульфуризации дымовых газов по причине необходимости прокачки больших объемов газов с малым содержанием поглощаемого компонента, что требует больших затрат энергии.

Вторая технология, получившая название «сухая аддитивная», применяется на ряде зарубежных электростанций.

В качестве сорбента принципиально могут использоваться различные материалы, активные компоненты которых реагируют с диоксидом и триоксидом серы с образованием сульфитов и сульфатов, отделяемых потом от дымовых газов в золоулавливающих устройствах.

Однако на практике применяется только известняк –  $\text{CaCO}_3$  как наиболее распространенный и наиболее дешевый. При вводе порошка известняка в газоход котла происходит его обжиг с образованием негашеной извести ( $\text{CaO}$ ), которая затем связывает  $\text{SO}_2$ . Степень очистки газов от  $\text{SO}_2$  зависит от многих факторов: от сорта известняка, от степени его использования, от температуры в зоне ввода известняка, от продолжительности взаимодействия частиц известняка с диоксидом серы, от равномерности распределения частиц в поперечном сечении газохода и других факторов.

Расчетным путем установлено, что при температурах выше  $1240^\circ\text{C}$  негашеная известь практически не реагирует с  $\text{SO}_2$  [17,33]. При температурах ниже  $960^\circ\text{C}$  равновесная с  $\text{CaO}$  концентрация  $\text{SO}_2$

становится ниже  $1 \cdot 10^{-4} \%$  и при дальнейшем снижении температуры уменьшается незначительно.

На основании этих данных можно сделать вывод, что температурный диапазон эффективности CaO находится в пределах между 960 и 1240 °С.

Отмеченные обстоятельства обуславливают низкую степень очистки дымовых газов от  $SO_2$  сухой аддитивной технологией при инъекции известняка, составляющей 30÷40 % при соотношении  $CaO/SO_2 = 2,5 \div 3,0$ . Уменьшение этого соотношения приводит к снижению степени очистки, что видно на рис. 5.14 [16].

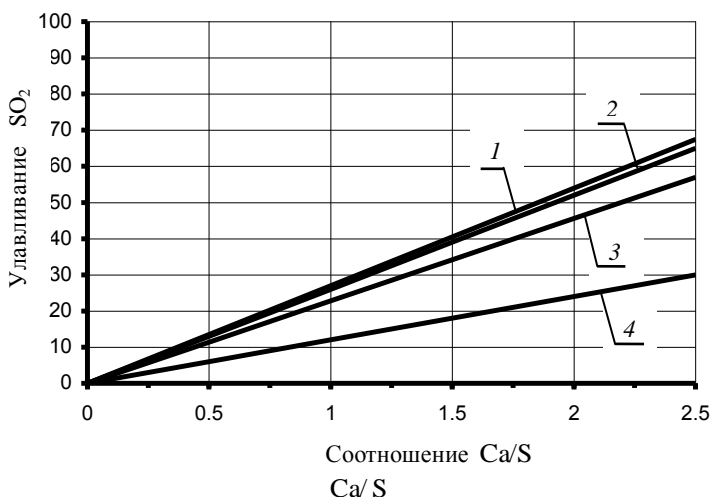
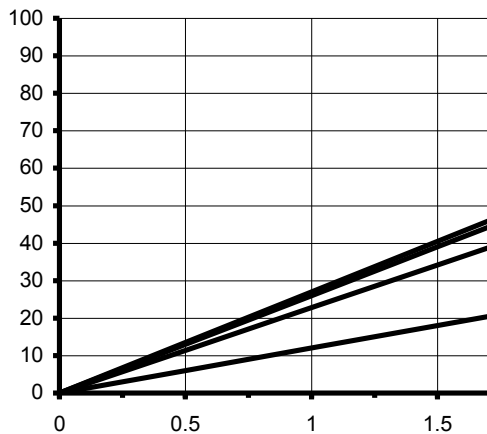


Рисунок 5.14 – Влияние вида  
при сжигании угля с  
и вводе сорбента

1 – известь «лигно»; 2 – кальциевая известь  
4 – известняк

Из этого же рисунка следует, что различные сорта известии позволяют увели



Аналогичные данные приведены также в [34], рис. 5,15. Они основаны на экспериментальных исследованиях, проведенных на промышленных котлах с циклонной топкой (ТЭС «Lakeside») и с тангенциальной топкой (ТЭС «Hennepin») при инъекции в топку гашеной извести. При этом отмечается достигнутая рекордная степень сероочистки – 81 % при использовании усовершенствованного сорбента в количестве  $Ca/S = 2,59$  (сорбент – известь, содержащая вещества, облегчающие сульфацию). Как отмечалось выше, степень очистки сухой аддитивной технологии в значительной мере зависит от тонины помола известняка.

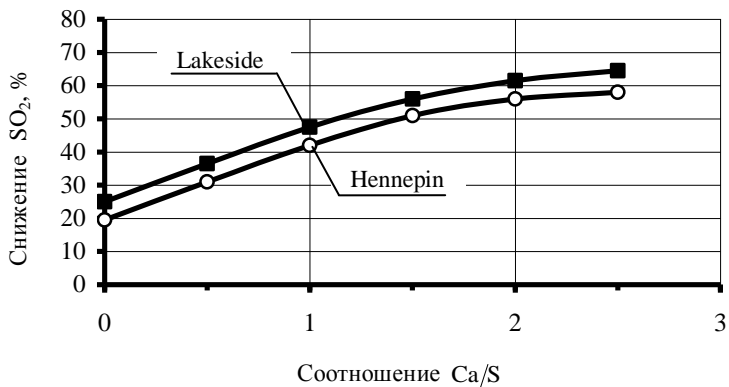


Рисунок 5.15 – зависимость снижения выбросов  $SO_2$  от  $Ca/S$ :

■ – Lakeside; ○ – Hennepin

На рис. 5.16 представлены такие же зависимости, полученные в результате проведенных экспериментальных исследований фирмой «Бабкок-Вилькокс» (США) [16]. В качестве сорбента для технологии сухой аддитивной десульфуризации дымовых газов был использован доломит ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ). В этом случае температурный диапазон, в котором  $MgO$  эффективно поглощает  $SO_2$ , находится между  $650^\circ C$  и

840 °С. Реакция между  $MgO$  и  $SO_2$  происходит и при температурах ниже 650 °С, но скорость реакции при понижении температуры снижается. Тем не менее, расширение температурного диапазона эффективного поглощения  $SO_2$  увеличивает и время реагирования, а, следовательно, повышается общая степень очистки.

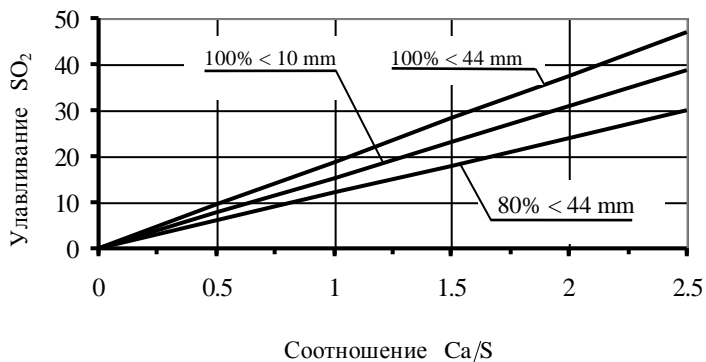


Рисунок 5.16 – Влияние тонины помола известняка на улавливание  $SO_2$  при сжигании угля с 1,6 % серы и вводе сорбента на отметке 55,2 м

Следует отметить, что по данным [16] гашенные извести образуют гораздо большие отложения на трубах поверхностей нагрева котла, чем грубо размолотый известняк.

### 5.2.13. Метод сухой известняковой аддитивной очистки дымовых газов в низкотемпературной зоне с последующим увлажнением

Этот полусухой метод был разработан финской фирмой «Тампелла» в 1986 г. и опробован в промышленных условиях, после чего внедрен на ряде ТЭС. Технология, реализующая этот метод, получила название «Лифак» [16,35].

В соответствии с этим методом улавливание диоксида серы осуществляется в два этапа. В первой стадии процесса диоксид серы связывается тонко размолотым известняком, вдуваемым в верхнюю часть топки котла, где температура газов составляет  $1000\div 1200$  °С. Под воздействием высокой температуры карбонат кальция разлагается на оксид кальция и диоксид углерода. Часть образовавшегося оксида кальция реагирует с  $SO_2$ , образуя сульфит кальция, окисляющийся затем в сульфат. Эти реакции происходят в диапазоне температур  $800\div 1200$  °С.

Во второй стадии процесса дымовые газы с температурой около 125 °С вместе с летучей золой и продуктами реакций первой стадии поступают в активационный реактор, на входе которого впрыскивается мелкодиспергированная вода. При контакте с водой неразложившийся в высокотемпературных газоходах известняк преобразуется в гидроксид кальция, реагирующий с диоксидом серы с образованием сульфита кальция. Окисление последнего в сульфат во второй стадии практически не происходит.

Принципиальная схема технологии «Лифак» представлена на рис. 5.17.

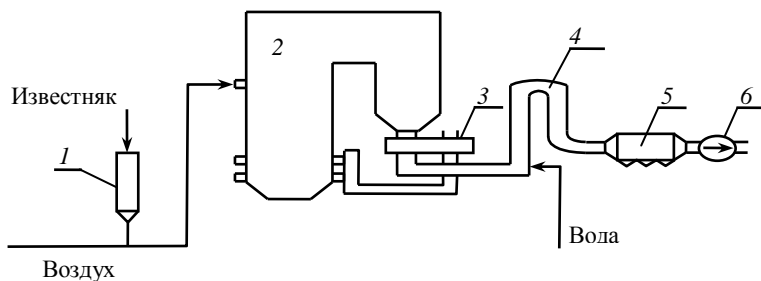


Рисунок 5.17 – Схема сухой аддитивной очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы по технологии «Лифак»:

1 – бункер известняка; 2 – котел; 3 – теплообменник; 4 – активационный реактор; 5 – золоуловитель; 6 – дымосос

После второй стадии продукты реакции, состоящие из сульфита и сульфата кальция, а также непрореагировавшие оксид и гидроксид кальция в сухом виде вместе с летучей золой улавливаются в электрофилтре. Эффективность сероочистки дымовых газов по технологии «Лифак» зависит от молярного отношения  $\text{Ca}/\text{S}$ , влагосодержания дымовых газов и их температуры в реакторе. Чем ближе эта температура к температуре насыщения водяных паров, тем эффективнее при прочих равных условиях улавливание диоксида серы (рис. 5.18). При разности температур дымовых газов на выходе из активационного реактора и точки росы  $\Delta t = 5 \div 10^\circ\text{C}$  и отношении  $\text{Ca}/\text{S} = 3,0$  степень очистки достигает  $90 \div 93\%$ .

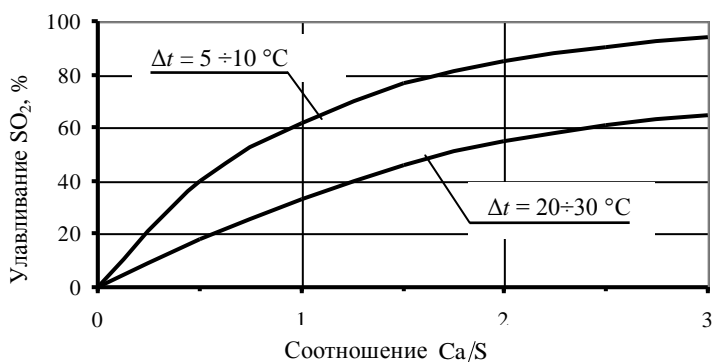


Рисунок 5.18 – Эффективность сероулавливания по технологии «Лифак» при различном соотношении  $\text{Ca}/\text{S}$

Рекомендуемая тонкость распыливания воды характеризуется медианным диаметром капель, составляющим 100 мкм.

После активационного реактора, во избежание конденсации паров в электрофилтре, дымовые газы подогреваются до  $85 \div 90^\circ\text{C}$ .

Близкой к технологии «Лифак» по сути реализуемого метода и эффективности применения является технология «LIDS», разработанная фирмой «Бабкок-Вилькокс» (США) и опробованная в промышленных условиях [16]. Зависимость степени очистки по технологии «LIDS» от отношения  $Ca/S$  и степени увлажнения дымовых газов представлена на рис. 5.19.

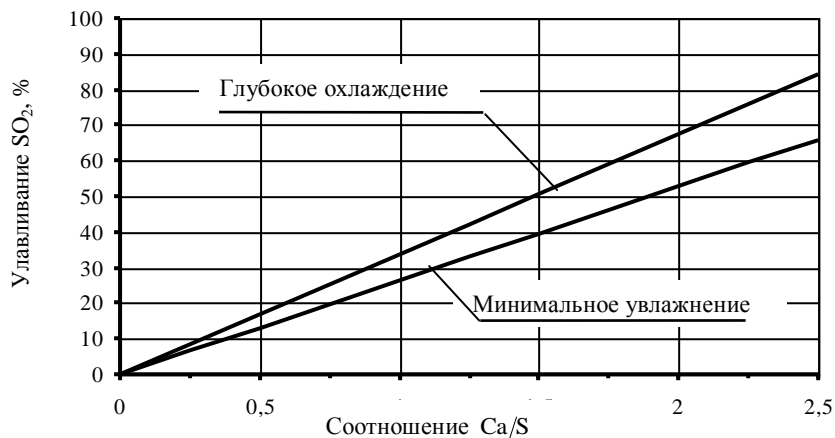


Рисунок 5.19 – Влияние соотношения  $Ca/S$  и увлажнения дымовых газов ТЭС на степень улавливания  $SO_2$  по технологии «LIDS»:

Глубокое охлаждение – при температуре дымовых газов  $\sim 83^\circ C$  ( $145 F$ );

Минимальное увлажнение – при температуре дымовых газов  $\sim 135^\circ C$  ( $275 F$ )

Новой перспективной технологией, реализующей полусухой метод десульфуризации газов, является технология НИД (новая интегрированная десульфуризация), предложенная компанией «Альстом Пауэр Стован» [36]. Принципиальная схема этой технологии приведена на рис. 5.20.

Эта технология обеспечивает высокую степень улавливания диоксида серы (до 95 %). В этой технологии применено смачивание частиц сорбента водой в специальном миксере (увлажнителе) 4, куда подаются продукты десульфуризации и свежая известь (содержание воды

составляет 5÷10 %). Особенностью данной технологии является существенное увеличение поверхности реагирования, что позволяет компенсировать небольшое время пребывания дымовых газов между местом ввода сорбента и попаданием в золоуловитель.

Достоинством этой технологии являются низкие капитальные затраты (50÷70 долл/кВт).

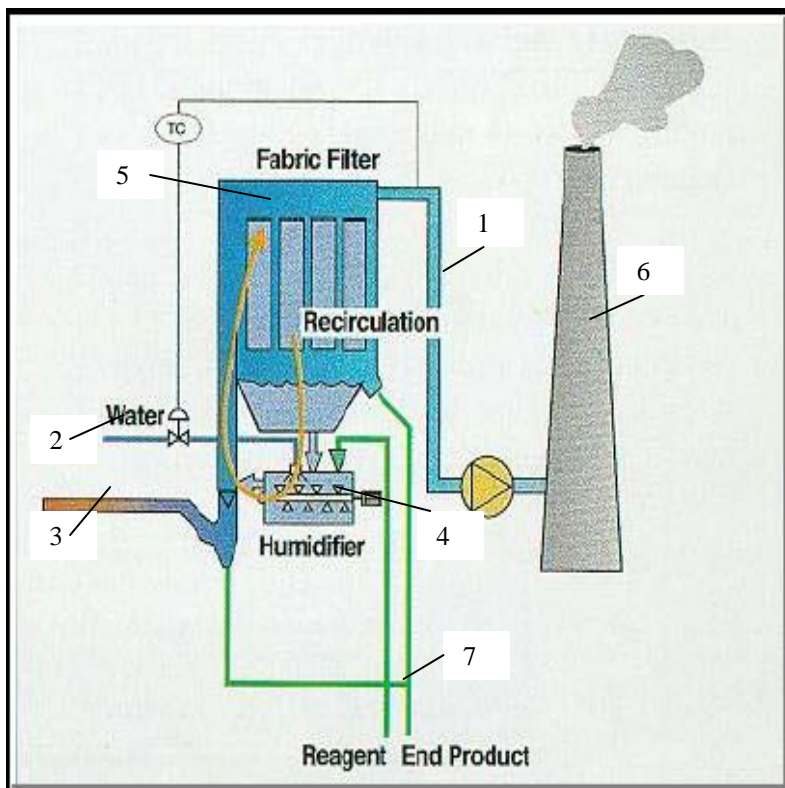


Рисунок 5.20 – Схема технологии НИД

1 – дымовые газы от котла; 2 – вода; 3 – известь; 4 – увлажнитель (гаситель); 5 – рукавный фильтр или электрофильтр; 6 – дымовая труба; 7 – конечный продукт



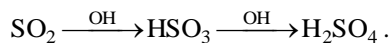
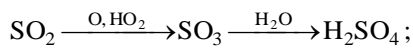
#### ***5.2.14. Электронно-лучевой (радиационно-химический) метод одновременной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота***

Впервые разработка электронно-лучевого метода одновременной очистки дымовых газов от оксидов серы  $\text{SO}_2$  и азота  $\text{NO}_x$  была начата в 70-х гг. прошлого столетия в Японии [37] и затем в Германии [28]. В основе этого метода лежит получение в газах небольших количеств активных компонентов (атомов и радикалов типа  $\text{O}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  и др.), которые вступают в реакции с  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$ , превращая их в пары серной и азотной кислот. Активные компоненты образуются при воздействии на макрокомпоненты дымовых газов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) потока быстрых электронов. При добавлении в облучаемые газы аммиака происходит связывание паров серной и азотной кислот в твердые соли аммония, которые удаляются из газов с помощью пылеуловителей.

Физико-химические процессы с участием  $\text{SO}_2$ , протекающие в газах при облучении электронами, изучены еще недостаточно. Считается, что к удалению  $\text{SO}_2$  приводят три группы реакций:

- а) газофазные, индуцированные ионизирующим излучением;
- б) гетерогенные, индуцированные ионизирующим излучением;
- в) термические, обусловленные взаимодействием  $\text{SO}_2$  с аммиаком  $\text{NH}_3$ .

Первая группа реакций (газофазных) может быть представлена цепочкой реакций, ведущих к образованию паров серной кислоты:



Реакции протекают с большой скоростью.

Для второй группы реакций (гетерогенных) также быстротекущих, необходимо наличие в газах аэрозолей, которые могут формироваться различными путями. Наиболее вероятным механизмом образования

аэрозольных частиц считается взаимодействие радикалов  $\text{HSO}_3$ , образующихся в приведенных выше газофазных реакциях, с  $\text{SO}_2$  и  $\text{OH}$ .

Третья группа реакций – термический процесс связывания  $\text{SO}_2$  аммиаком  $\text{NH}_3$ , не зависит от форм облучения и характеризуется значительно меньшей скоростью, чем скорость гетерогенного процесса.

Таким образом, определяющую роль при электронно-лучевой очистке газов от  $\text{SO}_2$  играет гетерогенный процесс формирования аэрозольных частиц, на поверхности или внутри которых протекают химические реакции связывания  $\text{SO}_2$  и  $\text{NH}_3$  в соли аммония [37]. Иницируется этот процесс облучением газов, в результате которого происходит образование радикалов  $\text{HSO}_3$  и  $\text{HSO}_5$ , которые в дальнейшем кластеризуются, зарождавая цепочку гетерогенных реакций с  $\text{SO}_2$  и  $\text{NH}_3$ .

Процесс очистки газов осуществляется в реакторе при температуре  $80\div 100$  °С. Электронно-лучевая очистка дымовых газов от  $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$  может осуществляться как по сухой, так и по мокрой технологиям. Принципиальная технологическая схема установки, работающей по технологии, реализующей сухой вариант очистки дымовых газов, представлена на рис. 5.21.

Эта установка была разработана в Энергетическом институте (Россия) [37].

Дымовые газы после очистки от золы в электрофильтре 1 охлаждаются и конденсируются в теплообменнике 2, а затем смешиваются с аммиаком с смесителем 3. Далее в реакторе 6 газы облучаются потоком быстрых электронов, генерируемых ускорителем 5. Образующиеся в газах твердые соли аммония отделяются в фильтре 7, после чего дымовые газы удаляются в атмосферу, а соли аммония – в гранулятор 9 и далее потребителю. Производительность установки по газам –  $10 \text{ тыс. м}^3$ .

Температура газов в реакторе –  $70\div 100$  °С; расход аммиака –  $10\div 22$  кг/ч; степень очистки газов от  $\text{SO}_2$  –  $80\div 90$  %.

Степень улавливания диоксида серы не зависит от интенсивности облучения. Значительное количество  $\text{SO}_2$  улавливается даже при отсут-

ствии облучения, благодаря реакции  $\text{SO}_2$  с аммиаком. Однако при повышении температуры газов от  $65\text{ }^\circ\text{C}$  до  $88\text{ }^\circ\text{C}$  без облучения степень улавливания  $\text{SO}_2$  практически линейно снижается с 60 до 10 %.

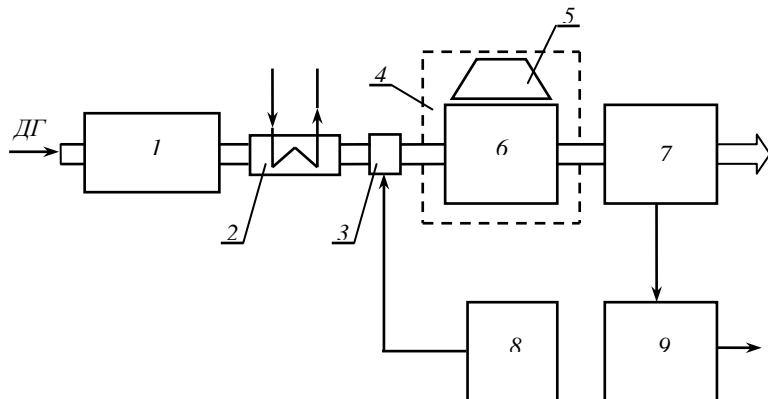


Рисунок 5.21 – Принципиальная технологическая схема установки электронно-лучевой очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы и азота:

*ДГ* – дымовые газы; 1 – электрофильтр; 2 – теплообменник; 3 – смеситель; 4 – радиационная защита; 5 – ускоритель электронов; 6 – реактор; 7 – фильтр; 8 – узел хранения, подготовки и подачи аммиака; 9 – гранулятор смеси сульфата и нитрата аммония

Добавление к газам водяного пара увеличивает степень улавливания.

Мокрый вариант электронно-лучевой технологии очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  и золы разрабатывается и исследуется НИПИ «Энергосталь» (г. Харьков, Украина) [38]. Мокрый вариант отличается от сухого тем, что предварительная очистка газов от золы (пылеуноса) осуществляется в мокром пылеуловителе (скруббере Вентури). Вследствие этого дымовые газы перед поступлением в реактор дополнительно увлажняются, что при сравнимой степени очистки позволяет уменьшить энергозатраты на облучение. Для очистки газов от образовавшихся в

реакторе сульфатов и нитратов аммония также используется мокрый пылеуловитель.

Для реализации этой технологии в НИПИ «Энергосталь» совместно с научными организациями-соавторами был разработан рабочий проект демонстрационной опытно-промышленной установки «ЭЛО» производительностью 100 тыс. м<sup>3</sup>/ч очищаемых газов, применительно к котлу № 9 Славянской ТЭС (Украина) [38]. Принципиальная схема этой установки представлена на рис. 5.22.

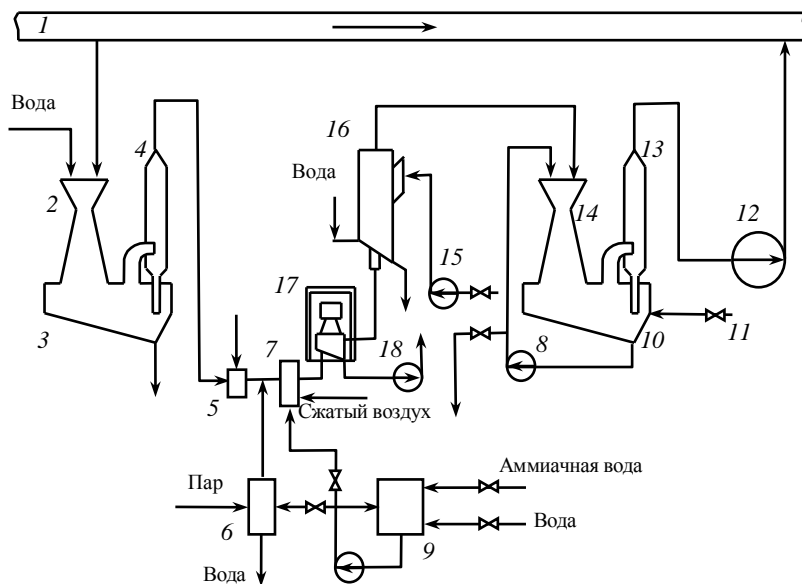


Рисунок 5.22 – Принципиальная схема электронно-лучевой установки очистки дымовых газов, разработанная для Славянской ТЭС:

1 – боров котла; 2 – труба Вентури; 3, 10 – бак-каплеуловитель; 4, 13 – каплеуловитель; 5 – топка; 6 – десорбер аммиака; 7 – инжектор аммиачной воды; 8 – насос циркуляционный; 9 – бак аммиачной воды; 11 – подпитка; 12, 15 – дымососы; 14 – труба Вентури регулируемая; 16 – аппарат «Вихрь»; 17 – электронно-лучевая ступень ЭЛО; 18 – насос откачки раствора

Дымовые газы с температурой 80-95 °С из боровая 1 котла специальным дымососом подаются в установку. Проходя через отделение предочистки газов, включающее трубу Вентури 2, бак-каплеуловитель 3 и каплеуловитель 4, газы очищаются от твердых частиц. Вода при этом сбрасывается в систему гидрозолоудаления. В случае необходимости газы могут быть подогреты до заданной температуры в топке 5. В очищенные дымовые газы подается необходимое количество аммиачно-паровой смеси из десорбера аммиака 6 или из инжектора 7 путем пневмораспыла аммиачной воды. При этом аммиачная вода подается насосом из бака 9. После смешения с аммиаком газы поступают в электронно-лучевое отделение (ЭЛО) 17, где в реакционной камере происходит их облучение быстрыми электронами. Улавливание выпавших в реакционной камере осадков осуществляется в системе смыва, откуда насосом 18 они подаются в систему оборотного цикла отделения улавливания солей сульфатов и нитратов аммония (СНА), состоящее из пылеуловителя Вентури 14, каплеуловителя 13, бака-каплеуловителя 10 и циркуляционной системы трубы Вентури, включающей циркуляционный насос 8 и устройство подпитки 11. Из ЭЛО газы поступают в аппарат предочистки «Вихрь» 16, вторичное дугье в котором создается дымососом 15. Частицы, осевшие на дне этого аппарата, смываются и также подаются в систему оборотного цикла отделения улавливания солей СНА. В это же отделение подаются дымовые газы из аппарата 16. При достижении массовой концентрации солей около 25 %, часть раствора выводится из системы на грануляцию. Очищенные дымовые газы дымососом 12 выбрасываются в дымовую трубу. Расход аммиачной воды (25 %-й раствор) на десорбер составляет 1,2 м<sup>3</sup>/ч. Ожидаемая степень очистки газов: от SO<sub>2</sub> – до 80 %; от NO<sub>x</sub> – до 75 %.

Сравнивая сухой и мокрый варианты метода ЭЛО, можно отметить:

- сухой вариант исключает работу с жидкостями, что упрощает эксплуатацию установки, при этом нет химически загрязненных сточных вод;
- в случае применения сухого варианта проще технологическая схема и меньше количество оборудования;

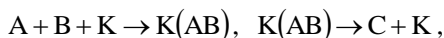
- мокрый вариант позволяет снизить энергозатраты на облучение газов и уменьшить возможность зарастания оборудования солями, что повышает надежность установки.

И сухой и мокрый варианты метода ЭЛО требуют устройства радиационной защиты ускорителя электронов и реактора. В обоих вариантах не исключены утечки аммиака.

### ***5.2.15. Каталитические методы совместной очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы и азота***

Суть каталитических процессов газоочистки заключается в конверсии подлежащих обезвреживанию оксидов серы и азота в другие продукты в присутствии специальных катализаторов. При этом катализаторы не вызывают изменения энергетического уровня молекул взаимодействующих веществ и смещения равновесия реакций. Они увеличивают скорость реакций.

Схема реакции типа  $A + B \rightarrow C$  в присутствии катализатора  $K$  имеет следующий вид:



где  $K(AB)$  – активированное промежуточное соединение на поверхности катализатора.

Увеличение скорости реакции связано с понижением энергии активации реакции взаимодействия веществ в присутствии катализатора. Ускоряющее действие катализатора определяется его активностью

$$A = \frac{K_k}{K},$$

где  $K_k$  – константа скорости реакции в присутствии катализатора;  $K$  – константа скорости обычной реакции.

В соответствии с законом Аррениуса

$$K_k = K_0 \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right),$$

где  $E_k$  – энергия активации в присутствии катализатора;

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где  $E$  – энергия активации в отсутствие катализатора.

Тогда

$$A = \frac{K_0 \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right)}{K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} = \exp(\Delta E/RT),$$

где  $\Delta E = E - E_k$ .

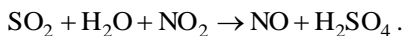
Активность катализатора зависит от температуры реакции, структуры катализатора, содержания в нем промоторов, давления, объемного расхода, концентрации и молекулярных масс исходных веществ и продуктов реакции.

Масса и свойства катализатора в процессе его эксплуатации теоретически не должны претерпевать никаких изменений. Однако на практике они подвергаются постепенной дезактивации (деструкции) за счет химических факторов (отравление каталитическими ядами, имеющимися в газах, недостаточная селективность, возможность образования нелетучих веществ и т.п.), а также за счет физических факторов (механическое истирание, спекание, агрегатирование и т.п.). В связи с этим к катализаторам предъявляются следующие требования: высокая активность и теплопроводность, стойкость к механическим и термическим нагрузкам, низкая стоимость, низкие температуры зажигания, геометрические характеристики, обеспечивающие невысокие гидравлические сопротивления движущихся газов, и т.п.

Катализаторы, удовлетворяющие этим требованиям, найти довольно трудно и поэтому они обычно подбираются опытным путем. Высокой активностью характеризуются катализаторы на основе благородных металлов (платины, палладия, родия, серебра и др.). Менее активными, но и более дешевыми, являются катализаторы на основе

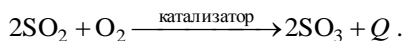
оксидов марганца, меди, кобальта, ванадия, а также оксиды, активированные благородными металлами в количестве 1÷1,5 %.

Технологии каталитической очистки дымовых газов от диоксида серы основаны на принципе окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  в присутствии катализаторов с последующей отмывкой газов сильно концентрированной серной кислотой. Возможны два варианта очистки. В первом варианте в дымовые газы, содержащие диоксид серы и оксиды азота, дополнительно вводится  $\text{NO}_2$ . При температуре около  $140^\circ\text{C}$  и отношении  $\text{NO}_2/\text{SO}_2 \geq 2/1$  протекает следующая реакция:



Серная кислота находится в парообразном состоянии. Дымовые газы с парами серной кислоты поступают на стадию окисления  $\text{NO}$  в  $\text{N}_2\text{O}_3$  за счет кислорода подаваемого воздуха, а затем из них отмываются пары  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{N}_2\text{O}_3$  80 % серной кислотой, в результате чего получается нитрозилсерная кислота. В результате продувания этой кислоты воздухом, из нее выделяются  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Основная часть серной кислоты используется для отмывания дымовых газов, а избыток составляет товарную продукцию. Часть продувочного воздуха с  $\text{NO}_2$  подается на очистку дымовых газов, а остаток растворяется в воде, в результате чего получается  $\text{HNO}_3$ . Данная технология обеспечивает степень очистки дымовых газов от  $\text{SO}_x$  до 95 %, а от  $\text{NO}_x$  – до 75 %. В качестве товарной продукции получается серная кислота 80 % концентрации и азотная кислота 50 % концентрации.

Во втором варианте сероочистки дымовые газы, очищенные на 99 % от золы, при температуре  $450^\circ\text{C}$  подаются в реактор, в котором в присутствии катализатора  $\text{SO}_2$  окисляется в  $\text{SO}_3$  кислородом, находящемся в дымовых газах:





Конвертированные газы охлаждаются до 230 °С, промываются в насадочном абсорбере холодной серной кислотой. При этом газы охлаждаются, а кислота нагревается. Нагретая кислота охлаждается в холодильнике, а сернокислотный туман улавливается в волокнистом фильтре. Очищенные дымовые газы выбрасываются через дымовую трубу в атмосферу. Степень очистки газов от SO<sub>2</sub> составляет 95÷98 %. Товарным продуктом приведенного процесса является серная кислота 80 % концентрации.

Примером такой технологии, реализующей описанный каталитический метод, является технология, разработанная фирмой «Монсанто» (рис. 5.23) [39].

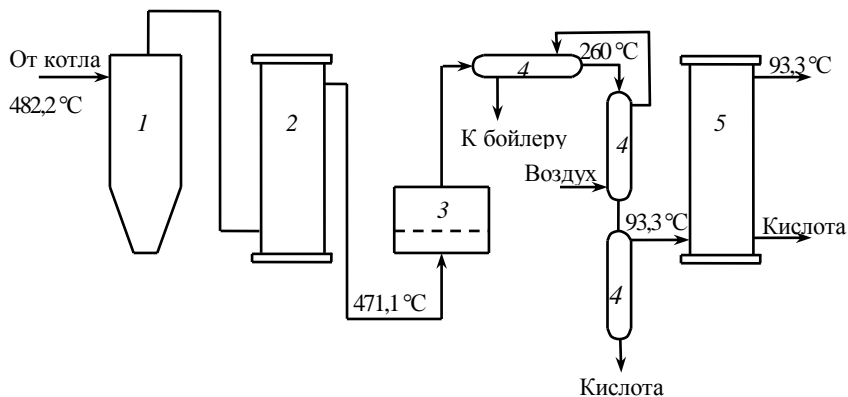


Рисунок 5.23 – Принципиальная технологическая схема каталитического процесса окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub> :

1 – циклон; 2 – электрофильтр; 3 – контактный аппарат; 4 – теплообменник; 5 – туманоуловитель

В этой технологической схеме применяется ванадиевый катализатор.

В результате такой технологии очистки из дымовых газов может быть удалена практически вся летучая зола, 90 %  $\text{SO}_2$  и получена серная кислота 80 % концентрации.

Другим (альтернативным) методом каталитического окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  является метод, разработанный в Технологическом институте г. Токио (Япония) [39].

Схема технологического процесса, реализующего этот метод, представлена на рис. 5.24.

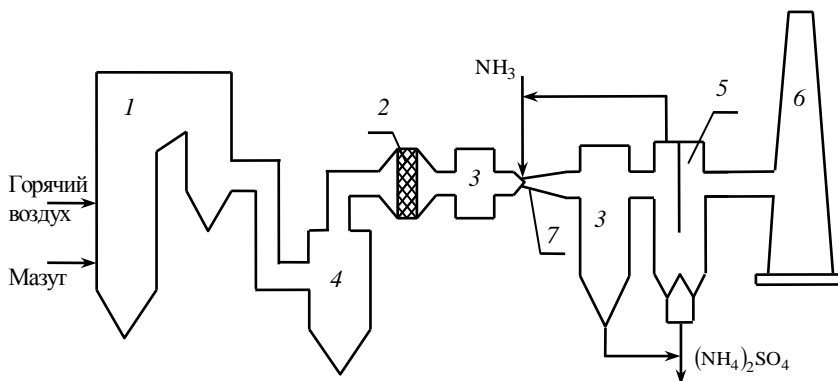


Рисунок 5.24 – Схема процесса Киюра – ТИТ (Япония):

1 – котел; 2 – контактный аппарат; 3 – теплообменник; 4 – высокотемпературный пылеуловитель (электрофильтр или циклон); 5 – рукавный фильтр (электрофильтр); 6 – дымовая труба; 7 – смеситель Вентури

В этом процессе вместо отмывки серной кислотой (как в предыдущем методе) в конвертированные на трехслойном ванадиевом катализаторе дымовые газы вводится аммиак. Образующийся при этом сульфат аммония улавливается в электрофильтре, а обезвреженные газы удаляются через дымовую трубу в окружающую среду. Степень конверсии составляет 91÷93 % и обеспечивается высокая степень чистоты сульфата аммония.

Кроме рассмотренных выше, эффективным вариантом метода каталитического окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  является метод WSA-2, разработанный датской фирмой «Haldor Topsoe A/S» [15,40]. В технологическом процессе, реализующим этот метод, получение серной кислоты осуществляется контактным способом. Процесс включает в себя следующие стадии:

- окисление:  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} 2\text{SO}_3$ ;
- гидратация:  $\text{SO}_3 (\text{газ}) + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{пар})$ ;
- конденсация:  $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{пар}) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{жидкость})$ .

В качестве катализатора используются оксиды благородных металлов, сформированные в виде шариков или колец. Катализатор стоек к пыли, соединениям галогенов и водяным парам.

Дымовые газы после очистки в электрофильтре (допускается остаточное содержание пыли в газах не более  $5 \text{ мг/м}^3$ ) подогреваются за счет сжигания дополнительного топлива до  $400\div 420^\circ\text{C}$  и направляется в конвертор  $\text{SO}_2$ , где происходит окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ . Далее газы проходят через выносной газо-газовый теплообменник, где охлаждаются до температуры на  $10\div 15^\circ\text{C}$  превышающей их точку росы ( $240^\circ\text{C}$ ) и направляются в холодильник-конденсатор. В холодильнике-конденсаторе газы охлаждаются атмосферным воздухом, причем  $\text{SO}_3$  гидратируется водяными парами, содержащимися в газах, а образующаяся при этом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  конденсируется. В качестве теплообменной поверхности используются стеклянные трубы. Очищенные газы покидают холодильник-конденсатор с температурой около  $100^\circ\text{C}$  и сбрасываются в дымовую трубу. Остаточное содержание  $\text{SO}_3$  в них не превышает  $10 \text{ мг/м}^3$ . Воздух нагревается в конденсаторе до  $180\div 190^\circ\text{C}$  и дополнительно в газо-газовом теплообменнике, после чего направляется в топку котла.

Степень очистки газов от диоксида серы составляет  $95\div 98\%$ . Товарным продуктом является концентрированная серная кислота ( $93\div 94\%$ ).

При необходимости установка WSA-2, реализующая технологию каталитической очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы по описываемому методу, хорошо комплектуется с установкой СКВ (DENOX) для очистки дымовых газов от оксидов азота, причем оба процесса (WSA-2 и СКВ) техноло-

гически связываются в единую установку SNOX [41]. Технологическая схема SNOX, представлена на рис. 5.25.

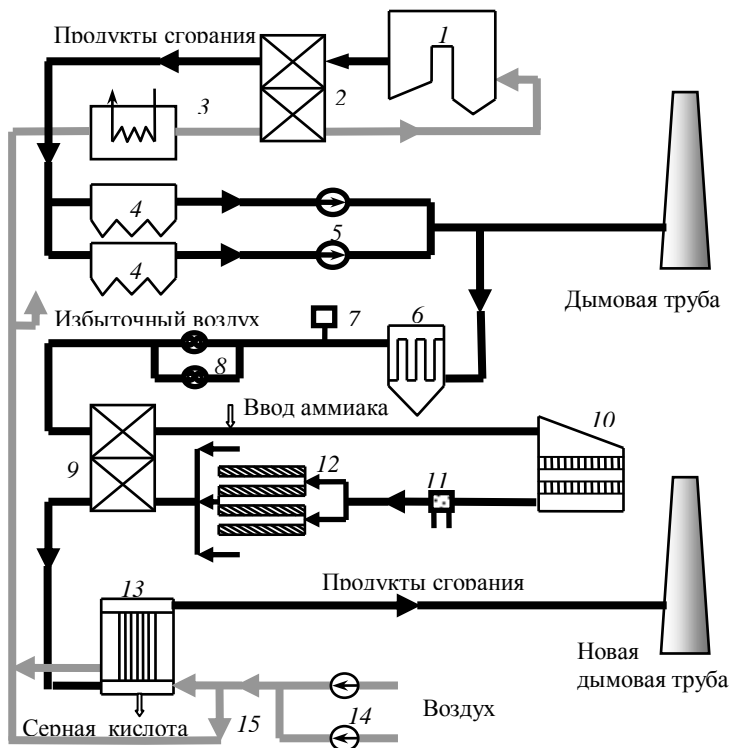


Рисунок 5.25 – Принципиальная схема установки газоочистки, работающей по методу SNOX:

1 – котел; 2 – воздухоподогреватель; 3 – финишный охладитель; 4 – электрофильтры; 5 – дымососы; дополнительное оборудование: 6 – тканевый фильтр; 7 – подогретый воздух от пусковых горелок; 8 – вентиляторы; 9 – газо-газовый регенеративный теплообменник; 10 – реактор восстановления  $\text{NO}_x$ ; 11 – паровой подогреватель газов; 12 – реактор доокисления  $\text{SO}_2$ ; 13 – доохладитель газов–

конденсатор кислоты; 14 – вентиляторы подачи воздуха в котел; 15 – байпас доохладителя установки

Каталитическая технология SNOX внедрена на ТЭС «Нефо» в Дании, расход дымовых газов составляет 950 тыс. м<sup>3</sup>/ч, температура уходящих газов составляет 110 °С, содержание серы в угле составляет 1,6 %.

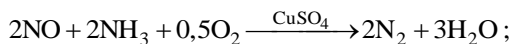
Процесс восстановления оксидов азота происходит следующим образом. Дымовые газы с температурой 300÷400 °С выходят из котла 1, охлаждаются в воздухоподогревателе 2 до 190÷200 °С и проходят очистку от золы в тканевом фильтре 6 со степенью золоулавливания 99,99 %. Затем газы подогреваются в газо-газовом теплообменнике 9 до 385 °С, смешиваются с аммиаком ( $\text{NH}_3/\text{NO}_x \leq 1,04$ ) и подаются в каталитический реактор 10, где происходит восстановление 93÷95 %  $\text{NO}_x$ . После этого дымовые газы подогреваются перегретым паром в подогревателе 11 до 510 °С и с температурой 410 °С поступают в каталитический реактор сероочистки 12. Далее процесс сероочистки ничем не отличается от технологии WSA-2, описанной выше.

При применении технологической схемы SNOX стоимость производства электроэнергии увеличивается на 7÷7,5 долл/(МВт·ч). Без учета продажи серной кислоты, при содержании серы в угле 4 % и стоимости  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 долл/т, издержки уменьшаются на 2,7 долл/(МВт·ч).

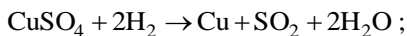
Эффективность сероочистки практически не зависит от сернистости топлива в пределах 0,5÷2,8 %.

Достоин рассмотрения также и каталитический метод одновременной очистки дымовых газов от  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ . В качестве катализатора применяется оксид меди  $\text{CuO}$ , нанесенный на оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Процесс осуществляется по следующим реакциям:

- поглощение оксидов



- регенерация катализатора



В состав технологической схемы процесса, реализующей этот каталитический метод сероочистки, входит реактор с двумя параллельно расположенными каналами для прохождения дымовых газов, заполненными катализатором. Процесс очистки осуществляется следующим образом. Дымовые газы с температурой около 390 °С подаются в один канал реактора, в котором диоксид серы взаимодействует с CuO с образованием CuSO<sub>4</sub>. Затем в канал вводится аммиак. Сульфат меди и, в меньшей степени, оксид меди служат катализаторами процесса восстановления NO<sub>x</sub> аммиаком.

После насыщения первого канала реактора CuSO<sub>4</sub> дымовые газы подаются во второй канал реактора. Первый канал подвергается регенерации: молекулярный водород восстанавливает сульфат меди до меди, при этом выделившийся SO<sub>2</sub> используется в сернокислотном производстве. После окисления меди в оксид меди реактор готов к работе. Во избежание взрыва в промежутках между стадиями поглощения и регенерации реактор продувается паром до полного удаления дымовых газов и водорода.

Установка, реализующая этот метод, может использоваться только для поглощения диоксида серы (при этом не вводится аммиак) или только для восстановления NO<sub>x</sub> (при этом опускается стадия регенерации CuO). Эффективность установки 90 % одновременного удаления SO<sub>x</sub> и NO<sub>x</sub>.

Достоинства последнего описанного каталитического метода следующие:

- высокая степень очистки;

- возможность одновременной очистки дымовых газов от  $\text{SO}_x$  и  $\text{NO}_x$ ;

- относительно недорогой катализатор;
- не требуется предварительное охлаждение дымовых газов;
- возможность получения товарной продукции в виде серной кислоты.

К недостаткам этого метода относятся:

- высокий температурный уровень процесса очистки;
- необходимость очистки газов от золы;
- необходимость применения водорода.

Таким образом, на основании анализа выше изложенных методов каталитической очистки дымовых газов от оксидов серы и азота можно сделать общие выводы о достоинствах и недостатках каталитических технологий в целом.

Достоинства каталитических технологий:

- высокая степень очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  (до 95÷98 %); а в случае применения технологии SNOX степень очистки газов от  $\text{NO}_x$  достигает 95 %;

- низкие эксплуатационные расходы;
- отсутствие дополнительных отходов;
- возможность получения товарного продукта в виде серной кислоты или удобрений высокой чистоты.

К недостаткам каталитических технологий можно отнести:

- большие капитальные затраты;
- высокий температурный уровень процессов золоочистки;
- методы эффективны при большой концентрации  $\text{SO}_2$  в дымовых газах.

### ***5.2.16. Адсорбционно-каталитические угольные методы десульфуризации дымовых газов***

Отдельную группу методов десульфуризации дымовых газов ТЭС составляют адсорбционно-каталитические методы с использованием в качестве адсорбента и катализатора различных углей или продуктов их переработки. В качестве адсорбентов используются: низкосортный уголь, активированный уголь, полукокс и коксы, полученные из разного сырья по различным технологиям.

Данные об эффективности очистки дымовых газов от  $\text{SO}_2$  некоторыми сорбентами приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1 – Удерживающая способность (извлечение  $\text{SO}_2$  %) торфов и коксов при адсорбции  $\text{SO}_2$  из топочных газов

Продолжительность процесса, с	Температура, °С			Продолжительность процесса, с	Температура, °С		
	80	120	160		80	120	160
Активированный уголь				Торфяной кокс (два поколения)			
13	60	45	35	13	100	100	100
5,6	10	20	15				
3,8	10–5	10–5	10–5				
Торфяной кокс (три поколения)				Окислительный кокс			
13	70	65	57	5,6	97	94	75
				3,8	90	73	65

Примечания: 1) данные получены на экспериментальной установке;  
2) активированный уголь получен из каменного угля при 50 % окислении.

Ниже рассмотрены некоторые из адсорбционно-каталитических угольных методов.

### 1. Метод «Рейнлюфт»

Метод «Рейнлюфт» был разработан в Германии и основан на применении в качестве адсорбента полукокса, который получают вакуумным пиролизом торфа (так называемый «Рейнлюфт»-процесс [39,42]). Принципиальная технологическая схема метода представлена на рис. 5.26.



Очищенные газы подаются в нижнюю часть адсорбера *1* при температуре выше точки росы серной кислоты (около  $150\div 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Содержащийся в газах диоксид серы окисляется в триоксид на катализаторе – низкотемпературном полукоксе и активированном угле.

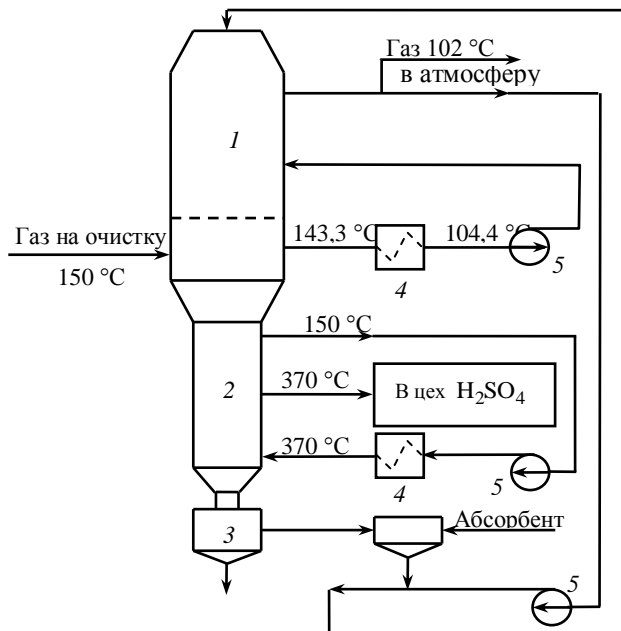


Рисунок 5.26 – Принципиальная технологическая схема, реализующая метод «Рейнлюфт»:

*1* – адсорбер; *2* – регенератор; *3* – вибросито; *4* – теплообменники; *5* – дымососы

Триоксид серы в присутствии паров воды адсорбируется на полукоксе и угле в виде серной кислоты. Газы выводятся из нижней части адсорбера в точке, лежащей несколько выше входа, проходят через теплообменники, где охлаждаются до  $104\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и возвращаются в адсорбер.

Температура очищенных газов, выходящих из адсорбера, несколько превышает 100 °С. Часть их используется для организации пневмотранспорта свежих порций адсорбента в верхнюю часть адсорбера 1. Отработанный адсорбент, насыщенный серной кислотой, из нижней части адсорбера 1 поступает в отделение десорбции (регенератор 2). Здесь его нагревают до 370÷420 °С в теплообменнике 4 посторонним источником теплоты. При этой температуре серная кислота диссоциирует на SO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O. Триоксид серы взаимодействует с углеродом, в результате чего образуются CO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> (до 10÷15 %), часть которого направляется в сернокислотную установку для получения контактной серной кислоты.

Адсорбент после отделения мелких фракций на вибросите 3 и добавки свежей порции, восполняющей потери, с помощью дымососа 5 возвращается в адсорбер 1.

Метод «Рейнлюфт» отрабатывался на опытно-промышленной установке с расходом очищенных газов 34000 м<sup>3</sup>/ч с последующим улавливанием пылеуноса в электрофильтре и прошел испытания на двух промышленных установках мощностью 110 МВт.

Эффективность очистки газов от SO<sub>2</sub> изменялась от 45 до 96 % при изменении массовой скорости газов от 330 до 86 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч).

Согласно расчетам удельные капиталовложения при этом методе составляют 16,5долл/кВт, а эксплуатационные расходы – от 2,48 до 2,75 долл/т топлива (мазута) при мощности электростанции 800 МВт и степени очистки газов от SO<sub>2</sub> – 90 %.

Таким образом, при использовании полукокса в качестве адсорбента в продуктах регенерации кроме SO<sub>2</sub> появляется некоторое количество сероводорода и сероорганических соединений, а при использовании только активированного угля возрастают эксплуатационные расходы.

## **2. Метод «Сульфацид» («Лурги»)**

Метод «Сульфацид» был разработан немецкой фирмой «Лурги». Он основан на каталитическом окислении диоксида серы в триоксид с по-

следующим получением серной кислоты [39,42]. Принципиальная технологическая схема этого метода представлена на рис. 5.27.

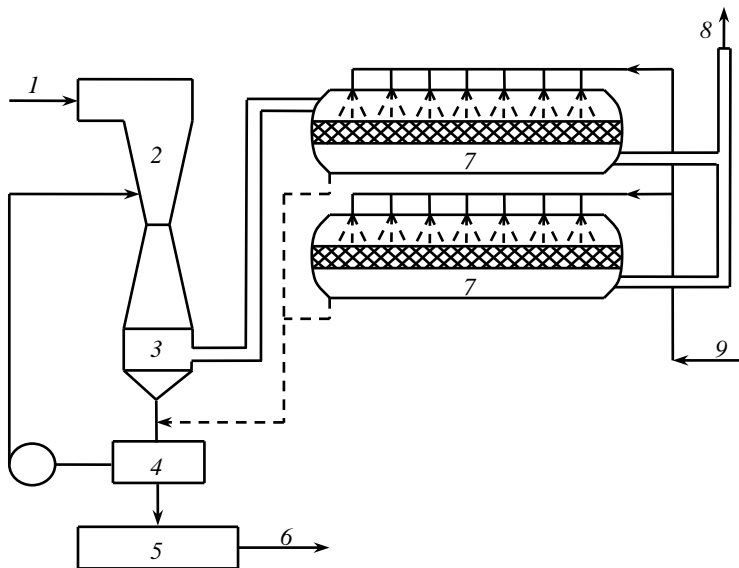


Рисунок 5.27 – Принципиальная технологическая схема газоочистки, реализующая метод «Сульфацид»:

1 – вход запыленных дымовых газов с ТЭС; 2 – скруббер Вентури; 3 – брызгоуловитель; 4 – сборник кислоты; 5 – аппаратура для дополнительной переработки кислоты упаркой или расщеплением; 6 – конечный продукт – кондиционная серная кислота; 7 – реакторы; 8 – очищенный газ в дымовую трубу; 9 – подача свежей воды

Согласно этой технологии, запыленные дымовые газы 1, содержащие диоксид серы, подаются в скруббер Вентури, орошаемый 10÷20 % серной кислотой, вследствие чего их температура снижается до 60÷70 °С. Затем газ поступает в реакционные камеры 7, где в атмосфере, насыщенной водяным паром, на углесодержащих катализаторах происходит мокрый каталитиче-

ский процесс взаимодействия диоксида серы с кислородом и водой с образованием серной кислоты. Адсорбированная катализатором кислота вымывается водой и в виде 10÷20 % серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) подается в сборник циркуляционной кислоты 4 скруббера Вентури. Дымовые газы после реакционных аппаратов выбрасываются в дымовую трубу. В скруббере Вентури серная кислота концентрируется до 40 %, после чего направляется в аппаратуру для последующей концентрации методом упаривания 5. Этим методом улавливается 95 % диоксида серы.

Капиталовложения на установку очистки дымовых газов ТЭС мощностью 120 МВт по методу «Сульфацид» составляют 14,6 долл/кВт, а эксплуатационные расходы – 1,54 долл/т мазута. Такие установки работают в Германии и в Голландии.

### **3. Метод очистки дымовых газов от диоксида серы движущимся сорбентом [39,42].**

Принципиальная технологическая схема этого метода представлена на рис. 5.28.

Запыленные продукты сгорания, содержащие  $SO_2$ , пропускаются через реактор 1 с движущимся слоем кокса 2. Слой адсорбента в виде кокса имеет высоту 3 м, ширину 1 м при толщине 1 м. Адсорбент-кокс непрерывно с регулируемой скоростью выводится из реактора по трубе 3 через дозатор 4, подхватывается гидравлической струей от насоса 12 и по трубе 5 подается на вибросито 6, откуда регенерированный катализатор-адсорбент возвращается в реактор 1, а раствор слабой серной кислоты поступает в гидроциклон 7. В гидроциклоне слабая серная кислота отделяется от шлама, который выводится из цикла, и с помощью насоса 12 циркулирует в системе.

Движущийся по трубе 3 адсорбент, насыщенный серной кислотой, промывается встречным потоком воды, поступающей из трубопровода 9 через холодильник кислоты 11 и трубопровод 10. Образующаяся при промывке серная кислота после охлаждения в холодильнике 11 через трубопровод 8 отводится на склад. Очищенные газы отводятся из реактора к дымовой трубе.

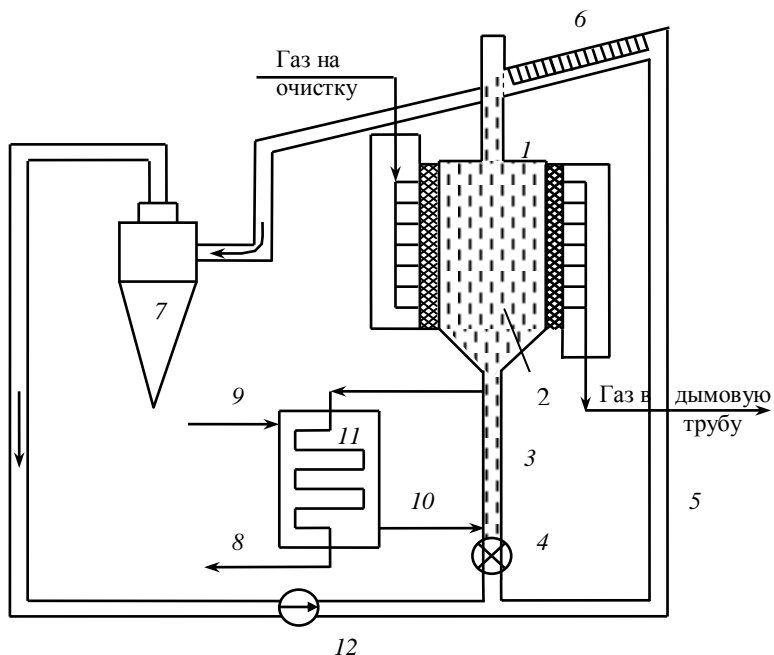


Рисунок 5.28 – Принципиальная технологическая схема адсорбции  $\text{SO}_2$  движущимся адсорбентом:

1 – адсорбер; 2 – адсорбент–кокс; 3 – труба спуска адсорбента; 4 – дозатор; 5 – труба подачи адсорбента на вибросито; 6 – вибросито; 7 – гидроциклон; 8 – выход серной кислоты; 9 – вход воды; 10 – вход воды в систему; 11 – холодильник кислоты; 12 – насос

Этот метод был опробован на опытно-промышленной установке при очистке  $2000 \text{ м}_n^3/\text{ч}$  дымовых газов от котла с каменноугольной топкой. Содержание  $\text{SO}_2$  в газах составляло 0,1 %, концентрация летучей золы –  $1500 \div 1900 \text{ мг}/\text{м}^3$ . Температура газов перед реактором состав-

ляла 120÷200 °С. Время пребывания газов в реакторе равно 4 с. Этим способом можно удалять из газов почти 100 % SO<sub>2</sub> [39].

Степень очистки и аэродинамическое сопротивление реактора могут регулироваться изменением толщины слоя адсорбента в реакторе и скорости движения газов.

При апробации метода было установлено, что при исходной запыленности газов 1500÷1900 мг/м<sup>3</sup> через 15÷20 часов происходило забивание слоя, однако содержание пыли и золы в очищенных газах при этом не превышало 50÷100 мг/м<sup>3</sup>.

Основными достоинствами адсорбционно-каталитических угольных методов очистки являются:

- высокая степень очистки дымовых газов от SO<sub>2</sub>;
- получение товарной серной кислоты;
- умеренные капитальные и эксплуатационные расходы;
- возможность сероочистки запыленных газов без предварительной или последующей пылеочистки;
- относительная простота технологических схем и оборудования;
- возможность использования в качестве адсорбента для сероочистки продуктов сгорания коксового газа, кокса или полукокса, имеющихся в достаточном количестве на коксохимических заводах;
- регенерация и многократное использование адсорбента.

К недостаткам этих рассмотренных методов можно отнести:

- низкую температуру и высокую влажность очищенных газов, что требует дополнительного нагрева их посторонними источниками тепла перед сбросом в дымовую трубу;

- работу с коррозионно-агрессивными жидкостями (серной кислотой различных концентраций), что требует применения коррозионно-стойких конструкционных материалов и повышенных требований к охране труда.

### **5.3. Выбор технологии сероочистки дымовых газов**

Анализ приведенных в подразделе 5.2 разрабатываемых и применяемых в промышленности технологий сероочистки дымовых газов показал, что универсальной технологии не существует. Поэтому при выборе технологии для каждого конкретного случая следует учитывать такие критерии, как:

- концентрация  $\text{SO}_2$  в газах;
- требуемая степень очистки;
- наличие сорбентов;
- наличие производственных площадей для дополнительного оборудования;
- возможность использования товарной продукции и утилизации отходов и другие критерии.

Однако существуют и некоторые общие тенденции:

- дорогие и сложные мокрые системы сероочистки, а также технологии с получением товарного продукта ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{S}_2$ ) тем целесообразнее применять, чем выше серосодержание газов;
- при умеренном и небольшом серосодержании газов целесообразно применять более простые и более дешевые технологии, если они обеспечивают требуемые санитарные нормы выбросов;
- если на конкретном предприятии имеются отходы или побочные продукты, которые можно использовать в качестве сорбента (например, аммиачная вода, карбамид, кокс, известь и другие продукты), то следует рассмотреть возможность использования одного из рассмотренных в подразделе 5.2 методов.

Для ориентировочной оценки технологий сероочистки дымовых газов ТЭС можно руководствоваться их технико-экономическими показателями, приведенными в некоторых источниках информации. В табл. 5.2 представлены технико-экономические показатели, приведенные в [17]. Здесь следует отметить, что в данном источнике информации к сухой аддитивной очистке газов относится и технология «Лифак», то есть сухая аддитивная очистка с увлажнением газов в

низкотемпературной зоне, в связи с чем в табл. 5.2 показана высокая степень очистки (верхний предел).

Таблица 5.2 – Сравнительные технико-экономические показатели технологий сероочистки дымовых газов

Показатель	Сухая аддитивная очистка	Распылительная абсорбция	Мокрая известняковая очистка	Аммиачно-циклическая технология	Магнетитовая технология	Озонно-аммиачная очистка
Эффективность газоочистки, % : по диоксиду <b>серы</b> , по оксидам <b>азота</b> ,	50÷90	80÷90	80÷92	90÷92	90÷92	80÷90
	–	–	–	–	–	70÷80
Сырье: тип	Известняк	Известь	Известняк	Аммиак	Магнетит	Аммиак
стоимость, долл/т	3,5÷5	15÷25	3,5÷5	100	–	100
продукт очистки	Золошлаковая смесь	Золошлаковая смесь	Гипс	Сжиженный SO <sub>2</sub> , сульфат аммония	Серная кислота	Сульфат аммония
Удельные капитальные затраты, долл/кВт	10÷15	30÷40	70÷80	100	80	50
Энергозатраты, % от эквивалентной мощности котла	1÷2	1,5÷2,5	3÷5	6÷10	5÷7	4÷6



Технико-экономические показатели нескольких, наиболее часто применяемых, технологий сероочистки газов по оценке американских фирм [43], представлены на рис. 5.29.

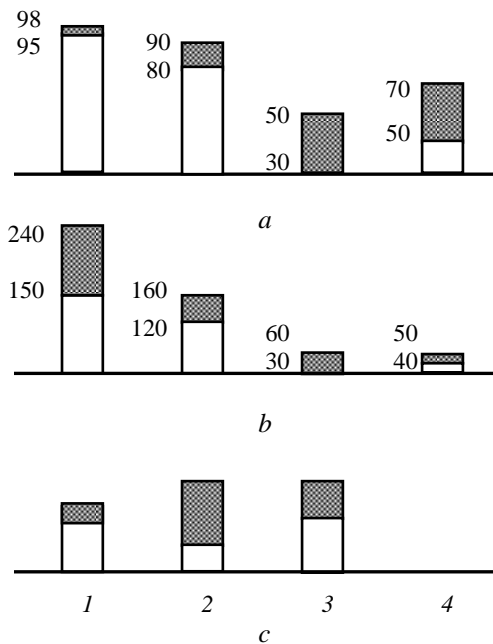


Рисунок 5.29 – Технико-экономические показатели технологий сероочистки дымовых газов ТЭС (по данным американских фирм [29]):

*a* – эффективность связывания SO<sub>2</sub>, %; *b* – удельные капитальные затраты, долл/кВт;  
*c* – стоимость удаления 1 тонны SO<sub>2</sub>, долл/т SO<sub>2</sub>

Заштрихован диапазон изменения параметра:

1 – мокрая известняковая технология,  $S^P = 2,0\%$ ; 2 – мокросухая технология,  $S^P = 0,5\div 2,0\%$ ; 3 – сухая технология с подачей в топку известняка и после-

дующим увлажнением газов,  $S^P = 0,5 \div 1,0 \%$ ; 4 – упрощенная мокросухая технология,  $S^P = 0,3 \div 0,8 \%$

## РАЗДЕЛ 6

### ПРОБЛЕМА ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СЕРОВОДОРОДОМ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

#### 6.1. Актуальность проблемы

Сероводород (дигидросульфид) – это бесцветный газ с запахом тухлых яиц. Его химическая формула –  $H_2S$ . Сероводород тяжелее воздуха, растворим в воде, легко воспламеняется. Температура вспышки около  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Горит бледно-голубым пламенем. Пары образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Интервал взрываемости от 4 до 45 об. %. При контакте с металлами (особенно если в газе содержится влага) вызывает сильную коррозию.

Основными источниками выбросов сероводорода в атмосферу являются предприятия химической, нефтехимической, пищевой, металлургической промышленности. В частности, к ним относятся коксохимические, азототуковые предприятия, заводы по производству вискозного волокна, целлюлозы, древесноволокнистых плит. В высокой концентрации (до 18 %) обнаруживается в канализационной системе, из которой может проникать в жилые дома. Обладая плотностью большей, чем воздух, сероводород может скапливаться в низинах, подвалах, тоннелях.

Сероводород сильнодействующий нервно-токсичный яд. Относится ко второму классу опасности (высоко опасные для человека вещества). Порог ощущения запаха  $\text{H}_2\text{S}$  у человека соответствует концентрации в воздухе 1,4 - 2,3 мг/м<sup>3</sup>, значительный запах – при 4 мг/м<sup>3</sup>, тяжелый запах – при 7-11 мг/м<sup>3</sup>. Впрочем, запах сероводорода является крайне ненадежным органолептическим индикатором его присутствия в воздухе, так как сероводород обладает свойством парализовать обонятельный нерв. По этой причине человек просто перестает различать окружающие его ядовитые пары. Вещество раздражает глаза и дыхательные пути. Вдыхание газа может вызвать отек легких. Поэтому в производствах, где возможно попадание  $\text{H}_2\text{S}$  в атмосферу помещений, в которых работают люди, требуется автоматический контроль его содержания в воздухе, а при работе с газами или жидкостями, содержащими это вещество, специальная защита кожи, глаз и органов дыхания.

Первым симптомом острого отравления сероводородом служит, как уже указывалось, потеря обоняния. Во рту возникает сладковатый металлический привкус. При вдыхании сероводорода в значительных концентрациях из-за паралича обонятельного нерва, запах сероводорода почти сразу перестает ощущаться. Ядовитость сероводорода часто недооценивают и работы с ним ведут без соблюдения достаточных мер предосторожности. Между тем, уже 0,1 %  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе быстро вызывает тяжелое отравление вплоть до летального исхода. При более высокой концентрации однократное вдыхание может вызвать мгновенную смерть. При вдыхании этого газа в меньших дозах появляются головная боль, головокружение и тошнота. Иногда через некоторое время наступают внезапные обмороки. Вдыхание сероводорода может привести к коме, судорогам, отеку легких, мгновенному наступлению обморочного состояния или даже смерти от паралича дыхания (если пострадавший не был своевременно вынесен из отравленной атмосферы).

Противоядием служит, прежде всего, чистый воздух. Тяжело отравленным сероводородом дают вдыхать кислород. Иногда приходится применять искусственное дыхание.

Люди, работающие или живущие в непосредственной близости от заводов с сероводородными выбросами, испытывают так называемое хроническое отравление  $H_2S$ . При этом они начинают хуже себя чувствовать, испытывают головные боли, стремительно теряют вес, учащаются случаи обмороков, а во рту появляется привкус металла. Сероводород также отрицательно действует на зрение, поражая слизистую оболочку глаза и вызывая конъюнктивит, светобоязнь.

Повышенная опасность сероводорода для человека и окружающей среды делают очистку газовых выбросов от этого компонента особенно актуальной.

## **6.2. Нормирование концентраций сероводорода в уходящих газах в процессах химического производства**

Нормирование концентраций вредных веществ в газовых выбросах опирается на понятие качества окружающей среды. Так критерием качества атмосферного воздуха в ЕС считается уровень, установленный на основе научных знаний, с целью исключения, предотвращения или сокращения вредного воздействия на здоровье человека и окружающую среду в целом. В случае превышения установленных критериев качества атмосферного воздуха по каждому загрязняющему веществу он должен быть достигнут в течение заданного периода времени, после чего он не может быть превышен.

В основе требований Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) лежит охрана здоровья человека. Различные периоды усреднения концентрации загрязнителей отражают их потенциальное воздей-

ствии на здоровье человека. При этом загрязнители, на которые установлены нормативы с краткосрочным базисным периодом, оказывают быстрое воздействие на состояние здоровья, а те из них, которые имеют долговременный (годовой) отчетный период, связаны с хроническим вредным воздействием. В целях охраны здоровья ни один из стандартов не должен быть превышен. Чем выше концентрация, тем более ограниченным должен быть период воздействия на объект. Напротив, при более низкой концентрации загрязняющего вещества период воздействия может продлеваться.

В качестве показателя, применяемого при нормировании состава воздуха, используют величину предельно допустимой концентрации (ПДК) загрязняющего вещества. Под ПДК следует понимать такую концентрацию загрязнителя воздуха, которая при ежедневном воздействии на человеческий организм в течение длительного времени не вызовет у него каких-либо заболеваний или патологических изменений, обнаруживаемых современными методами исследования, а также не нарушит биологического оптимума для человека. ПДК – основная величина экологического нормирования содержания токсических веществ в природной среде. При установлении ПДК веществ в воздушном бассейне населенных мест или в воздухе рабочей зоны ориентируются на токсикологический показатель вредности или рефлекторную реакцию организма. При определении ПДК кроме влияния загрязняющего вещества на здоровье человека, должно учитываться также и его воздействие на растения, микроорганизмы, животных и природные сообщества. Таким образом, высшим показателем является экологическая предельно допустимая концентрация – пороговая концентрация, превышение которой приводит к отрицательным последствиям для экосистемы в целом.

Для различных объектов применяются различные нормативы ПДК. Различают следующие их виды.

- ПДК<sub>рз</sub>, которой обозначают предельно допустимую концентрацию вредного вещества в воздухе рабочей зоны. Рабочей зоной принято считать пространство высотой до двух метров над уровнем площадки или пола, где расположены места временного или постоянного пребывания рабочих. Концентрация веществ, ограниченная этим показателем, не должна вызывать у персонала отклонений от нормы в состоянии здоровья или заболеваний, которые можно обнаружить современными методами исследования. Человек должен оставаться здоровым вплоть до окончания стажа работы и в более отдаленные сроки, при условии, что воздух, содержащий небольшие концентрации потенциально вредных соединений, вдыхается им каждый трудовой день на протяжении 8 часов рабочего времени;

- ПДК<sub>пп</sub> – предельно допустимая концентрация вредного вещества на промышленном предприятии (на площадке предприятия), которую как правило, принимают равной 0,3 ПДК<sub>рз</sub>;

- ПДК<sub>пн</sub> – предельно допустимая концентрация вредного вещества в атмосферном воздухе населенного пункта для которого отдельно выделяют два значения – ПДК<sub>сс</sub> среднесуточное и ПДК<sub>мр</sub> максимальное разовое;

- ПДК<sub>мр</sub> – максимальная разовая концентрация токсического вещества в воздухе населенных мест, которая не должна вызывать рефлекторных реакций в человеческом организме (ощущение запаха, световой чувствительности глаз и пр.) при воздействии загрязнителя в течение 20 мин;

- ПДК<sub>сс</sub> – предельно допустимая среднесуточная концентрация вредного токсического вещества в воздухе населенных мест, которая в норме не оказывает вредного воздействия (общетоксического, канцерогенного и др.) в условиях круглосуточного вдыхания.

Единицы измерения ПДК – миллиграммы загрязнителя в 1 м<sup>3</sup> воздуха (мг/м<sup>3</sup>). То есть масса загрязнителя, найденного в объеме воздуха, отобранного в процессе анализа, деленная на величину этого объема,

приведенного к так называемым «нормальным условиям» – температуре 273 °К и давлению 101,3 кПа.

Для сероводорода ПДК<sub>рз</sub> составляет 10 мг/м<sup>3</sup>;

ПДК<sub>мп</sub> – 0,008 мг/м<sup>3</sup>.

С целью достижения норм ПДК в воздухе соответствующих объектов для организованных источников газовых выбросов разрабатываются нормативы предельно допустимых выбросов (ПДВ). ПДВ вредного (загрязняющего) вещества устанавливается для стационарного источника загрязнения атмосферного воздуха с учетом технических нормативов и фоновой концентрации атмосферного воздуха для того, чтобы выбросы из данного источника не приводили к превышению гигиенических и экологических нормативов качества атмосферного воздуха.

Величина ПДВ устанавливается индивидуально для каждого источника в зависимости от его высоты над окружающей территорией, фоновой концентрации загрязнителя, климатических условий и ряда других факторов. Нормативы ПДВ устанавливают как максимально допустимую концентрацию загрязнителя в сбрасываемом газе на обрете трубы, так и его предельный часовой массовый расход. Следует отметить, что предусмотренная ПДВ максимальная концентрация загрязнителя обычно значительно превышает ПДК, так как принимается с учетом того, что в результате рассеивания и перемешивания с воздухом норма будет достигнута только на площадке предприятия и в населенном пункте.

Наряду с ограничением выбросов с помощью ПДВ применяется и государственное регулирование. Так в соответствии с приказом № 309 от 27.06.2006 г. Министерства охраны окружающей природной среды Украины, в частности, для сероводорода предусмотрены следующие нормативы предельно допустимых выбросов: величина массового расхода – 50 г/час, предельно допустимые выбросы – 5 мг/м<sup>3</sup>.

*Контрольные вопросы*

*1. В чем суть экологической проблемы, связанной с выбросами в атмосферу продуктов деятельности предприятий химической, нефтехимической, пищевой, металлургической промышленности?*

*2. Для чего необходимо нормирование концентраций вредных веществ?*

*3. Что такое ПДК и ПДВ?*

## РАЗДЕЛ 7

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СЕРОВОДОРОДОМ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

#### 7.1. Теоретические основы абсорбционных процессов

Абсорбция является частным случаем сорбции. Википедия определяет ее следующим образом: «Абсорбция – поглощение сорбата всем объемом сорбента». Для рассматриваемого нами случая очистки газов это определение можно упростить, представив абсорбцию, как процесс сорбции (поглощения, растворения) газа жидкостью. Здесь следует отметить то, что растворяемый газ распределяется во всем объеме жидкости. В этом отличие абсорбции от адсорбции, при которой поглощенное вещество удерживается на поверхности, отделяющей конденсированный поглотитель (жидкость или твердое вещество) от газа.

Абсорбция является гетерогенным процессом, который характеризуется наличием видимой поверхности раздела между взаимодействующими средами, которые называют фазами. Жидкая фаза в этом про-



цессе – абсорбент, а газовая – абсорбтив (синонимы: абсорбат, абсорбируемый газ). Разделяющая их поверхность – поверхность раздела фаз.

В зависимости от наличия или отсутствия в абсорбенте компонента, способного химически связывать растворенный газ, различают физическую абсорбцию и хемосорбцию. При физической абсорбции поглощенный газ остается в жидкости в химически неизменном виде. При хемосорбции абсорбируемый компонент реагирует с активным компонентом жидкости и меняет свою химическую природу.

При очистке газов важным фактором является растворимость улавливаемого компонента в абсорбенте. Чем она выше, тем выше возможная степень очистки, больше емкость абсорбента и тем меньше его расход в процессе. Растворимость или газожидкостное равновесие зависит от температуры и давления сорбируемого газа, в широком диапазоне изменения которых эти зависимости носят достаточно сложный характер. Однако для относительно низких давлений растворимость удовлетворительно описывается законом Генри:

$$p = h C^* \quad (7.1)$$

где  $p$  – парциальное давление абсорбируемого компонента газа, Па;

$h$  – коэффициент Генри, Па·м<sup>3</sup>/моль;  $C^*$  – равновесная с газом концентрация компонента в жидкости, моль/м<sup>3</sup>.

Коэффициент Генри определяет зависимость растворимости от температуры и во многих случаях хорошо описывается следующим уравнением:

$$h = A + B/T \quad (7.2)$$

где  $A$ ,  $B$  – эмпирические коэффициенты,  $T$  – температура, К.

Согласно так называемой пленочной модели массопередачи [44,45], скорость абсорбции определяется диффузионным сопротивлением газовой и жидкой пленок, образующихся у поверхности раздела фаз. Эти пленки отличаются от общей массы соответствующих фаз отсутствием турбулентностей и конвективных токов в направлении

перпендикулярном поверхности раздела фаз, ввиду чего перенос абсорбируемого вещества через них осуществляется исключительно молекулярной диффузией. Гидродинамическая обстановка в газовой или жидкой фазе характеризуется толщиной соответствующей пленки, которая зависит от конструкции и размера аппарата, интенсивности перемешивания и физических свойств фаз.

Для физической абсорбции пленочная теория позволяет получить уравнение массопередачи:

$$r = \frac{N}{F} = k_{г.о} (p - p_{п}) = k_{ж.о} (C_{п} - C), \quad (7.3)$$

где  $r$  – скорость абсорбции, моль/с·м<sup>2</sup>;

$N$  – поток абсорбируемого вещества через поверхность раздела фаз, моль/с;

$F$  – площадь поверхности раздела фаз, м<sup>2</sup>;

$k_{г.о} = D_{г} \cdot / RT \delta_{г}$  – коэффициент массоотдачи в газовой фазе, моль/Па·с·м<sup>2</sup>;

$k_{ж.о} = D_{ж} / \delta_{ж}$  – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе, м/с;

$\delta_{г}$ ,  $\delta_{ж}$  – толщина газовой и жидкостной пленок, соответственно, м;  
 $D_{г}$ ,  $D_{ж}$  – коэффициенты диффузии абсорбируемого вещества в газе и жидкости, соответственно, м<sup>2</sup>/с;

$R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура, К;

$C$ ,  $C_{п}$  – концентрация абсорбируемого компонента в основной массе жидкости и на поверхности раздела фаз, соответственно, моль/м<sup>3</sup>;

$p$ ,  $p_{п}$  – парциальное давление абсорбируемого компонента газа в основной массе газа и на поверхности раздела фаз, соответственно, Па.

Однако применение уравнения (6.3) неудобно ввиду трудностей, связанных с определением концентраций на поверхности раздела фаз. Но, за исключением случая абсорбции среднерастворимого газа, не подчиняющегося закону Генри, есть возможность исключить эти величины. Полагая, что  $p_{п}$  и  $C_{п}$  всегда равновесны, можно получить:

$$r = k_{\Gamma}(p - p^*) = k_{\text{ж}}(C^* - C), \quad (7.4)$$

где  $k_{\Gamma} = \frac{1}{1/k_{\Gamma.0} + h/k_{\text{ж.0}}}$  – коэффициент массопередачи, отнесенный

к газовой фазе, моль/Па·с·м<sup>2</sup>;

$k_{\text{ж}} = \frac{1}{1/h \cdot k_{\Gamma.0} + 1/k_{\text{ж.0}}}$  – коэффициент массопередачи, отнесенный

к жидкой фазе, м/с;

$p^*$  – равновесное давление компонента над жидкостью  $p^* = hC$ , Па;

$C^*$  – равновесная с газом концентрация компонента в жидкости  
 $C^* = p/h$ , моль/м<sup>3</sup>;

$h$  – константа Генри, Па·м<sup>3</sup>/моль.

Разности  $(C^* - C)$  или  $(p - p^*)$  называют движущими силами абсорбции, при изменении которых вдоль пути фаз, расчет ведут по формуле:

$$r = k_{\Gamma} \Delta p = k_{\text{ж}} \Delta C, \quad (7.5)$$

где  $\Delta p$ ,  $\Delta C$  – средние значения движущей силы абсорбции вдоль поверхности взаимодействия фаз.

При условии, что расходы жидкой и газовой фаз при прохождении через аппарат меняются незначительно, можно показать, что среднюю движущую силу необходимо рассчитывать как среднелогарифмическую. Однако как среднелогарифмическую ее часто рассчитывают и в иных случаях.

Наибольшие трудности возникают при определении величины поверхности контакта фаз. В некоторых случаях, например, в лабораторных исследованиях со специально сконструированными аппаратами, имеющими фиксированную поверхность раздела фаз, есть возможность определить эту поверхность довольно точно. В промышленных же ап-

паратах значение активной межфазной поверхности зависит от ряда факторов, в том числе интенсивности орошения, вида насадки или типа тарелки и т.д. Если добавить, что геометрия контактного элемента сильно влияет на характер газового потока, от чего, в свою очередь, зависит интенсивность абсорбции, и учесть, что при взаимодействии газа с жидкостью могут образоваться капли и брызги или, то трудность определения истинной поверхности контакта станет очевидной.

Эти трудности могут быть преодолены путем исследования в лабораторных условиях аппаратов той же конструкции, что и планируется применить в промышленности. В этом случае количество поглощенного вещества обычно относят либо к объему аппарата (для аппаратов с непрерывным контактом фаз, например, насадочных), либо к площади поперечного сечения (для аппаратов со ступенчатым контактом фаз – тарельчатых). Такой прием лишает коэффициент массопередачи универсальности, но зато опытные данные, полученные таким путем, могут применяться при проектировании аппаратов той же конструкции, в тех же гидродинамических условиях, что и в лабораторном исследовании.

Следующим фактором, который определяет скорость массопередачи, является коэффициент массопередачи, который называют коэффициентом абсорбции. Обычно считают, что в случае хорошо растворимого газа сопротивление абсорбции (величина, обратная коэффициенту массоотдачи) сосредоточено в газовой фазе, а в случае плохо растворимого газа – в жидкой. Поскольку понятия хорошо или плохо растворимый газ являются нечеткими, то последняя фраза может служить критерием растворимости.

Коэффициенты  $k_g$  или  $k_{ж}$  обычно определяются экспериментально для каждого случая абсорбции в функции, главным образом, температуры, скорости газа и жидкости, а также способа создания межфазной поверхности и т.п. Сказанное выше относительно коэффициентов  $k_g$  и  $k_{ж}$  в полной мере справедливо для случаев, когда абсорбтив и абсорбент не

вступают в химические реакции ни в газе, ни в жидкости. Химические реакции оказывают существенное влияние на скорость абсорбции.

В процессах хемосорбции химическая реакция в жидкой фазе оказывает значительное влияние не только на коэффициент массопередачи, но и на вид кинетического уравнения. Вытекающий из известных моделей общий вид зависимости скорости абсорбции с химической реакцией в жидкой фазе от факторов этого процесса весьма сложен и представляет, главным образом теоретический интерес.

Рассмотрим несколько важных для практики случаев, когда газ  $A$  реагирует с растворенным в жидкости реагентом  $B$  по реакции  $A + zB = \text{продукты реакции}$ , где  $z$  – количество молей компонента  $B$ , реагирующее с одним молем газа  $A$ .

Для абсорбции с необратимой реакцией первого порядка с использованием пленочной модели С. Хатта [46] показал, что, если  $C \neq 0$ , то при хемосорбции, отсутствует пропорциональность между скоростью и движущей силой абсорбции. Однако, в частности, при  $D_A k_1 / k_{ж,о}^2 \gg 1$ , где  $k_1$  – константа скорости реакции первого порядка абсорбируемый газ не попадает в жидкость в непрореагировавшем состоянии, следовательно,  $C_A = 0$  и

$$r = C_A^* \sqrt{D_B k_1} . \quad (7.6)$$

В последнем случае толщина пленки или значение коэффициента массоотдачи в жидкости не влияют на скорость абсорбции, она полностью определяется кинетикой химической реакции. Здесь следует обратить внимание на то, что речь идет о скорости абсорбции, отнесенной к межфазной поверхности. Последняя сама по себе является функцией гидродинамических условий. Поэтому независимость скорости абсорбции от скорости газа и плотности орошения может наблюдаться только в аппаратах с фиксированной поверхностью раздела фаз.

Следует отметить, что уравнение (7.6) применимо и в случае реакции второго порядка, когда  $zC_B \gg C_A^*$ . В этом случае принимается  $k_1 = k_2 C_B$ .

Для часто встречающегося на практике случая, когда реакция растворенного газа с активным компонентом раствора  $B$  необратима  $C^* = 0$  и имеет второй порядок с константой скорости  $k_2$ , коэффициенты диффузии газа  $A$  и реагента  $B$  в жидкости не сильно разнятся между собой, и скорость реакции весьма высока<sup>2</sup>, получено следующее решение [47]:

$$r = k_{ж.о} \left( C_A^* + \frac{C_B}{Z} \right). \quad (7.7)$$

В теории хемосорбции случай, удовлетворяющий этому условию, называют абсорбцией с «мгновенной» необратимой реакцией.

Важный частный случай имеет место при  $zC_A^* \ll C_B$ .

При этом скорость абсорбции выражается в виде

$$r = k_{ж.о} \frac{C_B}{z}. \quad (7.8)$$

То есть скорость абсорбции не зависит от  $C_A^*$  и, следовательно, парциального давления газа  $A$ .

Процесс обратный абсорбции называется десорбцией и заключается в переводе растворенного в жидкости газа в газовую фазу. Десорбция применяется в циклических схемах газоочистки для регенерации абсорбента (поглотителя).

При десорбции концентрация растворенного газа в массе жидкости больше, чем у ее поверхности. При этом парциальное давление

---

<sup>2</sup> Формально это условие выполняется, если  $\sqrt{D_A k_2 C_B / k_{ж.о}^2} > 100 \left( 1 + C_B / z \cdot C_A^* \right)$

газа, соответствующее условиям равновесия с основной массой жидкости, выше его парциального давления у поверхности и при определенных условиях может быть даже больше общего давления у поверхности. Если разность между общим давлением у поверхности и давлением, равновесным с жидкостью, велика (то есть, велика степень пересыщения), то внутри жидкости образуются пузырьки, и большое количество газа будет выделяться, диффундируя к поверхности этих пузырьков. Такой процесс сильно отличается от процессов абсорбции, рассмотренных выше, где величина поверхности контакта фаз определялась исключительно внешними факторами, а не самим абсорбционным процессом. Количественная теория пузырьковой десорбции в настоящее время отсутствует.

При умеренной степени пересыщения пузырьки не образуются, и газ десорбируется в результате диффузии к уже существующей поверхности, как это происходит и при абсорбции. Здесь снова следует отметить, что в настоящее время нет способа предсказать максимально допустимую степень пересыщения, при которой не происходит образования пузырьков. Однако ясно, что когда величина парциального давления, равновесного с массой жидкости, станет ниже общего давления у поверхности, образования пузырьков уже не будет. При этих условиях дальнейшая десорбция будет происходить лишь путем диффузии к обычной поверхности, определяемой внешними факторами. Этот вид десорбционного процесса можно анализировать теми же методами, которые используются для рассмотрения абсорбции, то есть для десорбции из перемешиваемой жидкости справедливо выражение (7.4).

В случае десорбции с химической реакцией растворенный газ образуется, а не потребляется. Используя применительно к десорбции те же аргументы, что и при обсуждении проблем абсорбции, можно показать, что при достаточно высокой скорости химической реакции скорость десорбции оказывается существенно выше, чем она была бы при отсутствии реакции, а масса жидкости будет находиться в равновесии.

Если условия равновесия в массе жидкости не обеспечиваются, то скорость процесса выражается уравнением для физической десорбции.

Из приведенного выше краткого изложения видно, что в теоретическом плане процессы абсорбции и десорбции, сопровождающиеся химической реакцией в жидкости, достаточно полно и подробно разработаны для случая необратимой реакции.

## **7.2. Основные технологические методы очистки уходящих газов от сероводорода в коксохимическом и азотном производствах**

Задача очистки газа от сероводорода возникает во многих производствах, однако, наибольшее разнообразие методов ее решения можно отнести к коксохимическому и азотному производствам.

Для очистки газа обычно применяют три типа технологических процессов:

- адсорбция твердым веществом;
- химическое превращение в другое вещество;
- абсорбция жидкостью.

Химическое превращение в другое вещество как самостоятельный технологический процесс не используется, оно следует за адсорбцией на поверхности твердого вещества или абсорбцией жидкостью.

Учитывая специфику данного учебного пособия, здесь будут рассмотрены только различные варианты реализации третьего типа процессов, которые широко представлены в литературе.

Очистка газов от сероводорода осуществляется как физической абсорбцией, так и хемосорбционными методами. К первой группе относятся процессы с применением метанола и воды [48,49], а также



ацетона, пропилен карбоната, глицерин ацетата, N-метилпирромидона и т.п. [50,51].

Основным (достоинством) отличием процессов с перечисленными абсорбентами является отсутствие химического взаимодействия между уловленным сероводородом и абсорбентом. Вследствие этого регенерация поглотителя может осуществляться только за счет понижения давления над ним до атмосферного.

К недостаткам следует отнести:

- высокую летучесть абсорбента, что вызывает необходимость отмывки от него газа с последующей регенерацией промывной воды;
- необходимость вести очистку под повышенным давлением.

Кроме того, как показано в [52], степень очистки газа физической абсорбцией растет с ростом концентрации сероводорода, и при содержании  $H_2S$  менее 1 % ее применение становится неэффективным.

Хемосорбционные методы представлены, прежде всего, различными окислительными процессами, сущность которых заключается в окислении абсорбированного сероводорода до элементарной серы, причем окисление может протекать как в присутствии катализатора (гетерогенного [49] или гомогенного [53]), так и без него. В качестве окислителей и катализаторов применяют водные взвеси или растворы: политионов [54], оксида железа [55,56], тиоарсенатов [57], органических катализаторов [58], перманганата калия и бихромата натрия или калия.

Несмотря на значительные различия в способах реализации, аппаратуре и масштабах использования, сущность этих процессов может быть представлена общей схемой. Сероводород из газа абсорбируется щелочным компонентом поглотителя, в качестве которого используют карбонаты щелочных металлов или гидроксид аммония. Образовавшийся сульфид далее окисляется либо непосредственно в процессе абсорбции веществом – переносчиком кислорода, либо на стадии регенерации поглотителя – кислородом воздуха в присутствии катализатора.

Рассмотренная группа процессов имеет следующие недостатки:

- абсорбент является ядом, что в ряде случаев недопустимо;

- сероводород окисляется до серы и не может быть возвращен в производственный цикл.

Эти недостатки не свойственны абсорбционным методам, где в качестве активного компонента поглотительного раствора используются карбонаты калия или натрия, а также гидроксид аммония или этаноламины.

На возможность использования растворов соды и поташа в качестве абсорбентов для очистки газов указывал еще в 1868 г. Д.И. Менделеев в книге “Основы химии производства светильного газа”. Практическое осуществление метод впервые получил 1921 г. [59], причем сероводород не использовали, а при регенерации выдували из содового раствора в атмосферу. Позже была введена паровая регенерация, и сероводород стали использовать для получения серной кислоты. Предложено много вариантов реализации содо-поташного способа. Различия заключаются, в основном, в давлении в абсорбере, которое может быть атмосферным [60] или повышенным, вплоть до 10 МПа, температуре абсорбции, изменяющейся от комнатной до  $60\div 80$  °С и давлении и температуре регенерации, которую проводят как под вакуумом, так и при давлении и температурах от 60 °С до  $120\div 140$  °С.

Наибольшую известность получил вакуум-карбонатный процесс, разработанный фирмой “Копперс” [61] и позже воспроизведенный Харьковским углехимическим институтом (УХИН) для целей очистки коксового газа. В качестве абсорбента по этому методу применяют 5 %-ный раствор соды или  $15\div 20$  % -ный раствор поташа. Подлежащий очистке газ направляют в скрубберы, снабженные деревянной хордовой насадкой, где он орошается поглотительным раствором, подаваемым в колонну с температурой  $37\div 45$  °С. Насыщенный поглотительный раствор подогревается в системе конденсаторов, рекуперативных теплообменников и подогревателей до  $65\div 75$  °С и поступает в регенераторы. В регенераторах поддерживается небольшой вакуум:  $0,018\div 0,020$  МПа. Раствор подается на одну из верхних тарелок и сте-

кает вниз. Сквозь раствор барботирует пар, образующийся в выносном кипяильнике регенератора. Пары из регенераторов вместе с выделившимся сероводородом отсасываются через конденсаторы вакуум-насосом и дальше направляются на переработку, а регенерированный раствор охлаждают и возвращают в скруббер.

По процессу, разработанному УХИН, концентрация сероводорода в исходном газе  $19,5 \text{ г/м}^3$ , в очищенном  $1,3 \text{ г/м}^3$ . Аналогичные показатели имеют и зарубежные установки. Обращает на себя внимание относительно высокая концентрация сероводорода в очищенном газе, однако это объясняется повышенной его концентрацией в регенерированном растворе. В некруговых процессах (без регенерации) при применении раствора, не содержащего сероводород, может быть достигнута более глубокая очистка.

В процессе щелочной очистки газа от сероводорода абсорбентом в той или иной степени поглощаются и другие кислые компоненты очищаемого газа. Таким компонентом в топочных газах является диоксид углерода. Его абсорбция является нежелательной, так как приводит к неоправданному расходованию активного компонента поглотителя, снижению его емкости по очищаемому компоненту. Угольная кислота, как более сильная, вытесняет сероводородную из раствора. Селективность процесса по сероводороду в значительной степени зависит от конструкции скрубберов. Установлено, что в аппаратах с малым временем контакта селективность выше. Поэтому аппараты с переливными тарелками (колпачковые, ситчатые и т.п.) в данном случае мало пригодны. Лучшие показатели обеспечивают насадочные абсорберы. Рекомендуют также форсуночные, пленочные и другие аппараты.

Найдена связь между температурой ведения газоочистки и ее селективностью по сероводороду. В частности, в литературе имеются данные о повышении селективности по сероводороду при общем падении скорости абсорбции с ростом температуры. В то же время усиливается коррозия конструкций из углеродистых сталей. Оптимальная температура зависит от давления очищаемого газа и колеблется в интервале

40÷120 °С. Для систем, работающих при давлении, близком к атмосферному, эта температура составляет 40÷60 °С.

Значительный объем исследований посвящен созданию этаноламиновых способов очистки газа от сероводорода, среди которых наиболее широко распространен в промышленности процесс, использующий моноэтаноламин [48,49,61]. Этот процесс считается идеальным для очистки природного, нефтезаводского и синтез-газа, содержащего сероводород и диоксид углерода в качестве подлежащих удалению примесей. В коксохимии этаноламиновые процессы менее пригодны, так как амины образуют нерегенерируемые соединения с некоторыми из веществ, содержащихся в газе.

Присутствие в каменноугольных газах аммиака привело к изучению возможности использования последнего для очистки этих газов от кислых компонентов. Первый из таких процессов – промывка газов необходимым количеством водного аммиака с целью полного поглощения всего содержащегося в газе сероводорода и диоксида углерода – не нашел широкого применения, так как для достаточно глубокого извлечения диоксида углерода требовалась циркуляция больших объемов жидкости и значительные затраты теплоты на регенерацию раствора. Многочисленные последующие попытки также были неудачными, пока в 30-е годы не было найдено, что в определенных условиях аммиачный раствор может селективно абсорбировать сероводород. В 50-е годы XX века, в основном в ФРГ [62,63], был запущен ряд таких установок. Условно их можно подразделить на циркуляционные, с частичной циркуляцией и без нее. Последний способ основан на одновременной конденсации аммиака и воды из коксового газа и растворении в конденсате сероводорода. При обычном ведении процесса в этом конденсате растворяется 15÷20 % сероводорода и значительная часть диоксида углерода, однако, если перед обычными аммиачными скрубберами поставить дополнительный, где обеспечивается высокая относительная скорость газа и жидкости, то степень абсорбции сероводорода существенно растёт, а диоксида углерода – падает. Следует, од-

нако, отметить, что и в этом случае не удается достичь полной очистки газа от сероводорода и его приходится “дочищать” другими методами.

В качестве абсорберов в аммиачных установках селективной очистки газов от сероводорода применяют аппараты с хордовой насадкой, колпачковые тарелки, тарелки Киттеля, распыливающие абсорберы и другие аппараты, обеспечивающие высокие относительные скорости и интенсивный контакт газа и жидкости, а также время контактирования не более 5 с.

Установлено, что по степени извлечения сероводорода тарельчатые и распыливающие абсорберы имеют преимущества перед насадочными. Наилучший результат дают рифленные тарелки Киттеля со спиральным потоком и распыливающий абсорбер. Последний, однако, имеет значительно больший, в сравнении с тарельчатым, объем. Тарельчатые и распыливающий абсорберы обеспечивали хорошую селективность по сероводороду: мольное отношение  $\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2$  составляло  $6 \div 10$ , причем повышение температуры отрицательно влияло на селективность. Интересно, что селективность содовых и поташных абсорбентов по отношению к сероводороду, наоборот, растет с повышением температуры. Это указывает на различную природу химических реакций сероводорода и диоксида углерода с рассматриваемыми абсорбентами.

Степень извлечения сероводорода аммиачным абсорбентом при начальной концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  порядка  $10 \div 15 \text{ г/м}^3$  составляла  $60 \div 80 \%$ . Относительно невысокая степень извлечения сероводорода определяется высокой (не менее  $1 \text{ г/дм}^3$ ) концентрацией этого компонента в регенерированном растворе. Существенно, что с ростом концентрации диоксида углерода в абсорбенте степень извлечения сероводорода сильно снижается. Это позволяет предположить, что аммиачные конденсаты, образующиеся в содовом производстве на стадиях конденсации и охлаждения газа дистилляции и имеющие отношение  $\text{NH}_3 / \text{CO}_2$  порядка  $2,5$ , вряд ли могут быть хорошими поглотителями сероводорода.

Значительный интерес представляют исследования по абсорбции сероводорода растворами щелочей и соды при наличии в газе и жидкости аммиака [62]. Так, при абсорбции сероводорода водными растворами едкого натра, хлорида натрия и кальцинированной соды из газа, содержащего сероводород 9,7÷50,5 частей на миллион, аммиака 20,6÷65,4 частей на миллион и диоксида углерода до 220 частей на миллион, было установлено, что:

- наличие в газовой смеси сероводорода снижает эффективность абсорбции других компонентов;
- для всех исследованных абсорбентов имеет место химическая реакция аммиака с сероводородом, приводящая к увеличению интенсивности их поглощения;
- эффективность удаления сероводорода существенным образом зависит от наличия и концентрации аммиака в газовой смеси, увеличиваясь с ростом последней, причем эффект особенно велик для абсорбции раствором едкого натра;
- эффективность поглощения сероводорода содовым раствором достаточно высока.

Важным моментом является то обстоятельство, что, как следует из литературных данных, продукты реакции щелочей и карбонатов щелочных металлов с сероводородом в достаточно широком диапазоне концентраций не ухудшают существенным образом параметры процесса очистки газа от сероводорода [64,65]. В патенте Польши (ПНР) [66] описывается способ очистки газа раствором, содержащим гидроксид, гидросульфид и сульфид натрия. Оптимальным является отношение последних двух компонентов менее 20. Из патента не очевидно, как можно говорить о присутствии в растворе гидросульфида натрия при избытке щелочи, однако, существенным остается применение продуктов реакции гидроксида натрия с сероводородом для очистки газов от последнего.

С точки зрения разработки системы газоочистки является интересным, что хлориды натрия и кальция активизируют абсорбцию сероводо-

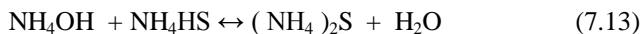
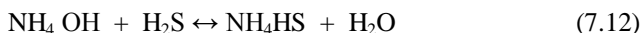
рода щелочными абсорбентами [67,68]. Так, показано, что эффективная очистка может осуществляться раствором, содержащим 0,005÷2 моль/дм<sup>3</sup> аммиака и 2÷6 моль/дм<sup>3</sup> хлорида кальция.

Анализ литературных источников позволяет сделать вывод, что для очистки газов от сероводорода наиболее перспективными являются щелочные методы, использующие едкий натр, карбонат натрия, водный аммиак или их смесь. Абсорбенты могут быть активированы хлоридами натрия или кальция.

### **7.3. Химизм процесса абсорбции сероводорода и газожидкостное равновесие процессов очистки**

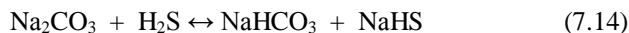
Поскольку химические реакции оказывают существенное влияние на кинетику хемосорбции, остановимся подробнее на химизме сорбции сероводорода щелочными абсорбентами.

В системе, содержащей аммиак, это реакции:



Считается доказанным, что реакции (7.10) и (7.13) протекают весьма слабо и в большинстве случаев в растворе сероводорода присутствуют только ионы  $\text{HS}^-$ . Так, даже при  $\text{pH} = 12$  содержание иона сульфида не превышает 0,1 % [69]. В аммиачных растворах, где  $\text{pH} < 12$ , эта величина еще ниже.

Взаимодействие кальцинированной соды с сероводородом определяется следующими реакциями:





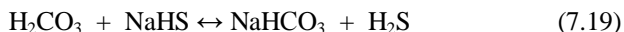
По указанным выше причинам реакция (7.15) протекает в весьма малой степени.

Реакции (7.14), (7.15) здесь приведены из монографии [62]. Однако уравнения этих реакций не отражают механизма процесса. Действительно, все участвующие в реакции соединения хорошо диссоциируют в воде. Поэтому реакции, очевидно, носят ионный характер. После растворения сероводорода в воде он диссоциирует на ионы по схеме:



Роль карбоната натрия заключается только в поддержании высокого значения pH и соответственно в связывании ионов водорода по реакции (7.17).

В топочных газах в значительных количествах содержится диоксид углерода, который гидратируется в водных растворах и в виде угольной кислоты может вступать в химические реакции с аммиаком и сероводородом. В частности, угольная кислота как более сильная, чем сероводородная, может вытеснять последнюю из солей:



С точки зрения очистки газа от сероводорода реакции щелочного агента с диоксидом углерода являются побочными и приводят к непроизводительному расходу абсорбента, снижению движущей силы процесса абсорбции. Вопросы селективности абсорбента по сероводороду связаны с равновесием и кинетикой приведенных выше химических реакций. Анализ растворимости в системе  $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3-\text{NaHS}-\text{H}_2\text{O}$ , выполненный по термодинамическим данным и данным об ионизации [70], показывает, что растворимость сероводо-



рода примерно втрое выше растворимости диоксида углерода. Иными словами, в равновесных условиях и при равенстве концентраций сероводорода и диоксида углерода в газе карбонат натрия будет расходоваться в большей степени на связывание сероводорода.

Повышения селективности абсорбента, содержащего карбонат натрия по отношению к сероводороду можно достичь за счет правильного выбора времени контакта газа. Дело в том, что реакция диоксида углерода с раствором карбоната натрия протекает через сравнительно медленную стадию гидратации. Сероводород же вступает в реакцию (7.14) непосредственно. Эта реакция протекает в ионной форме, и скорость ее весьма высока.

Если сравнивать скорости реакций, определяющих скорость абсорбции в системах, содержащих аммиак, то и здесь считают [71], что реакция связывания сероводорода, протекающая в ионной форме, идет быстрее, чем молекулярная реакция взаимодействия аммиака с диоксидом углерода.

При относительно небольших концентрациях сероводорода в воде газожидкостное равновесие достаточно хорошо подчиняется закону Генри. Для расчета равновесного давления сероводорода над его водным раствором можно рекомендовать следующее уравнение:

$$\lg P_{\text{H}_2\text{S}} = 7,062 - \frac{779}{T} + \lg C_{\text{H}_2\text{S}}, \quad (7.20)$$

где  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  – давление паров сероводорода, Па;  $C_{\text{H}_2\text{S}}$  – концентрация сероводорода, г/дм<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К.

Кстати, по уравнению (7.20) легко подсчитать, что концентрации 50 мг сероводорода на 1 м<sup>3</sup> газа (норма ПДВ) соответствует его концентрация в жидкости при 20 °С всего 10<sup>-4</sup> г/дм<sup>3</sup>.

Для расчета равновесного давления сероводорода в системе аммиак – сероводород – вода рекомендуется формула

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = S(S + Z) / [K(A - S - Z)], \quad (7.21)$$

где  $A$  – общая мольная концентрация аммиака, моль/дм<sup>3</sup>;  $S$  – общая мольная концентрация сероводорода, моль/л;  $Z$  – мольная концентрация эквивалентов других аммиачных солей, присутствующих в растворе;  $K$  – константа, которую рассчитывают по уравнению

$$\lg K = a + 0,089 I \quad (7.22)$$

Величина коэффициента  $a$  зависит от температуры и авторами [51] дается в табличной форме, которая, впрочем, с ошибкой, не превышающей 2 %, аппроксимируется уравнением

$$a = -2,698 - 0,0272 t, \quad (7.23)$$

где  $t$  – температура, °С.

Коэффициент  $I$  в уравнении (7.22) представляет собой ионную силу раствора:

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2, \quad (7.24)$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -того иона, моль/дм<sup>3</sup>;  $Z_i$  – валентность этого иона электролита.

Для водных растворов, содержащих только аммиак и сероводород,  $I = S$  (ионная сила равна общей концентрации сероводорода).

Подсчеты по формулам (7.21)–(7.24) для концентрации сероводорода в газе 50 мг/м<sup>3</sup> (парциальное давление  $P_{\text{H}_2\text{S}} \approx 3,3$  Па) дают равновесную концентрацию сероводорода в растворе, содержащем 2 моль/дм<sup>3</sup> аммиака при 20 °С – 2 г/дм<sup>3</sup> (0,06 моль/дм<sup>3</sup>). Как видно из этих данных, для промывки газов содового производства необходимо иметь поглотительные растворы, практически не содержащие сероводорода, то есть циклическая газоочистка с регенерацией поглотительного раствора исключается.

Описанной выше процедурой расчета равновесного давления сероводорода можно пользоваться и тогда, когда раствор, кроме аммиака и сероводорода, содержит диоксид углерода.

Для расчета парциального давления сероводорода в системе сероводород – карбонат натрия гидрокарбонат и гидросульфид натрия – вода предложено несколько уравнений. Так, для раствора карбоната натрия 0,5 моль/дм<sup>3</sup> и температуры 20÷60 °С

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = 720 (t + 48) C^{3,04}, \quad (7.25)$$

где  $t$  – температура, °С;  $C$  – концентрация сероводорода, моль/дм<sup>3</sup>.  
Для раствора произвольной концентрации

$$P_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{NaHCO}_3] \cdot [\text{NaHS}]}{[\text{Na}_2\text{CO}_3] \cdot \lg K_1}, \quad (7.26)$$

где  $\lg K_1 = 546,32 / T - 5,28$ ;  $T$  – температура, К

Следует отметить, что расчеты по уравнениям (7.25) и (7.26) дают довольно большие расхождения, однако, для ориентировочного определения значений равновесного давления сероводорода их можно использовать.

## **7.4. Очистка уходящих газов от сероводорода в процессах производства кальцинированной соды**

### ***7.4.1. Кинетика абсорбции и физико-химические особенности процесса очистки газов от сероводорода***

Для достижения высокой степени очистки и снижения энергозатрат очистку уходящих газов от любых загрязнителей, в том числе и от сероводорода, целесообразно выполнять нециклическим (без регенерации поглотителя) методом с использованием технологических жидкостей, образующихся в технологическом процессе, который является источником очищаемого газового выброса. Ниже такой подход рассмотрен на примере производства кальцинированной соды.

В качестве абсорбентов для поглощения сероводорода подходят жидкости, имеющие высокую щелочность и не содержащие сероводорода и гидросульфидов. В содовом производстве этим требованиям отвечает, применяемый на стадии очистки сырья раствор, содержащий  $75\div 80 \text{ кг/м}^3$  карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и  $310 \text{ кг/м}^3$  поваренной соли ( $\text{NaCl}$ ) (далее содо-соляной раствор). Подходящими являются также конденсаты из холодильников технологических газов, в частности,  $50 \text{ кг/м}^3$  водного раствора карбоната натрия и  $15 \text{ кг/м}^3$  аммиака ( $\text{NH}_3$ ), далее содо-аммиачный раствор. На некоторых предприятиях имеется возможность использовать щелочной отход хлорного производства – так называемый «каталит»: раствор, содержащий хлорид натрия и едкий натр.

Для применения в промышленной установке для очистки газов от сероводорода были рекомендованы провальные дырчатые контактные элементы (тарелки), хорошо зарекомендовавшие себя в содовом производстве, простые и дешевые в изготовлении. Приведенные ниже данные по кинетике абсорбции получены на тарелке, которая представляла собой диск из нержавеющей стали X18H10T толщиной 1 мм, перфорированный круглыми отверстиями диаметром 10 мм. Свободное сечение тарелки (отношение суммарного сечения отверстий к площади тарелки) составляло 16 %. Данные относятся к температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Выяснилось, что скорость абсорбции сероводорода не зависит от колебаний концентрации диоксида углерода и аммиака в газе, по крайней мере, при незначительной величине этих колебаний, имеющей место в производственных условиях. Поэтому при изучении кинетики абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  в качестве абсорбтива (очищаемого газа) использовали газовую смесь, имитирующую производственный газ, и содержащую  $\text{CO}_2$  с объемной долей 1,2–1,5 %, аммиак с массовой концентрацией 220–440  $\text{мг/м}^3$  и различные концентрации сероводорода.

Влияние парциального давления сероводорода в газе на скорость абсорбции при постоянных скорости газа и плотности орошения (отношении объемного расхода абсорбента к площади поперечного сечения абсорбера), равных 1,1 м/с и  $1,0 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ , соответственно, для со-

до-аммиачного раствора представлено на рис. 7.1, а для содо-соляного – на рис. 7.2.

Скорость абсорбции при применении содо-аммиачного абсорбента прямо пропорциональна парциальному давлению  $H_2S$  в газовой смеси. Следовательно, согласно пленочной теории массообмена, кинетику

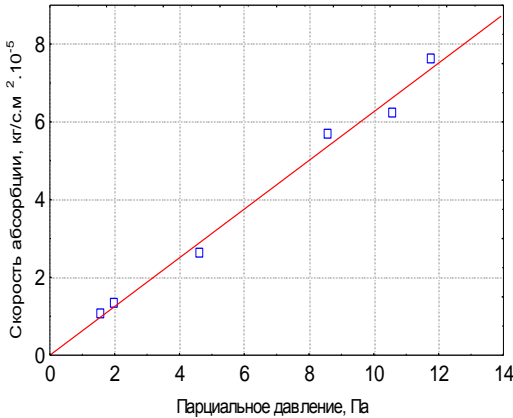


Рисунок 7.1 – Зависимость скорости абсорбции от парциального давления  $H_2S$  для содо-аммиачного раствора

физической абсорбции можно представлять уравнением вида (7.3)

При абсорбции сероводорода содо-соляным раствором так же, как и для рассмотренного выше случая, зависимость скорости абсорбции от парциального давления носит линейный характер, однако

прямая

пропорциональность, очевидно, отсутствует. Показанные на рис. 7.2 границы доверительного интервала свидетельствуют о том, что возможность экспериментальной ошибки исключена. Отсутствие пропорциональности, а также в несколько раз более низкая скорость абсорбции содо-соляным раствором в сравнении с содо-аммиачным (см. рис. 7.1 и 7.2) позволяют предполагать наличие существенного сопротивления абсорбции со стороны жидкости.

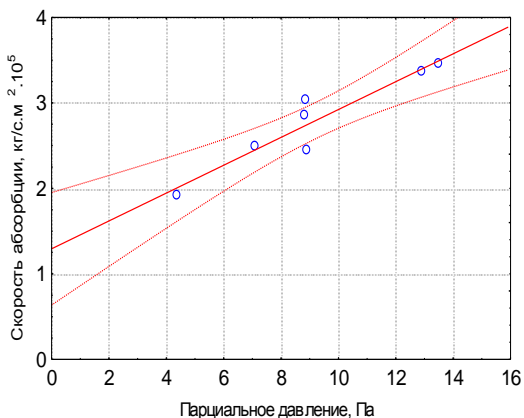


Рисунок 7.2 – Зависимость скорости абсорбции от парциального давления  $H_2S$  для содо-соляного раствора

Строго говоря, отсутствие прямой пропорциональности между скоростью абсорбции сероводорода содо-соляным раствором и движущей силой процесса требует описывать кинетику абсорбции уравнением типа (7.7). Однако это приводит к существенному усложнению расчетов аппаратуры. Поэтому можно

считать целесообразной жертву точности (в пределах 15 %) в пользу простоты и вычислять коэффициент массопередачи по обычной формуле методики первичной обработки результатов эксперимента:

$$k_T = G/F(p_i - p_i^*)$$

Влияние скорости газа и плотности орошения на коэффициент массопередачи принято [72] выражать в виде степенной функции вида

$$K = aw^bL^c, \tag{7.27}$$

где  $w$  – скорость газа в полном сечении абсорбера, м/с;

$L$  – плотность орошения, кг/м<sup>2</sup>·с;

$a$ ,  $b$  и  $c$  – коэффициенты.

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  уравнения (7.27), полученные в результате лабораторных и промышленных исследований для диапазона  $0,5 < w < 1,6$  м/с и  $0,5 < L < 1,6$  кг/м<sup>2</sup>·с приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1 – Значения коэффициентов уравнения (7.27)

Вид абсорбента	Коэффициенты уравнения		
	$a \cdot 10^6$	$b$	$c$
Содо-аммиачный раствор	4,0	2,075	0,345
Содо-соляной раствор	2,3	0,806	1,66

Как видно из нее, уравнение (7.27) дает незначительную расчетную ошибку и может служить для определения коэффициента массопередачи, например, при математическом моделировании процесса очистки газа от сероводорода.

Для расчетов вручную могут быть рекомендованы графики, приведенные на рис. 7.3 и 7.4. Точки на этих графиках представляют опытные данные. Из графиков видно хорошее совпадение эксперимента с расчетом.

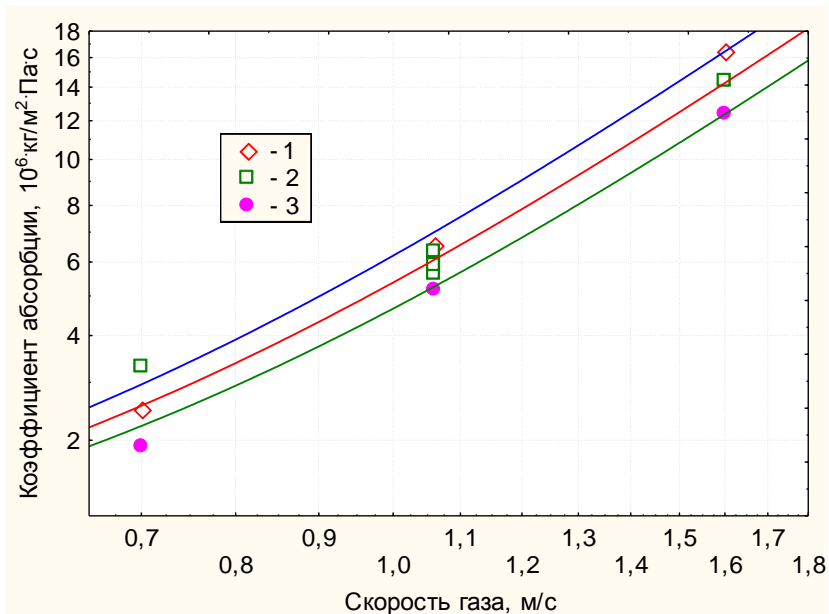


Рисунок 7.3 – Зависимость коэффициента абсорбции сероводорода от скорости газа при плотности орошения:

1 – 1,6 кг/м<sup>2</sup>·с; 2 – 1,06 кг/м<sup>2</sup>·с; 3 – 0,7 кг/м<sup>2</sup>·с для содо-аммиачного раствора

Как видно из графиков рис. 7.3 и 7.4, при увеличении скорости газа скорость абсорбции H<sub>2</sub>S возрастает. Для содо-аммиачного абсорбента увеличение скорости газа от 0,75 до 1,6 м/с дает рост коэффициента массопередачи в 5 раз. При использовании в качестве абсорбента содо-соляного раствора увеличение коэффициента массопередачи с ростом скорости газа менее интенсивно. Так, рост скорости в том же диапазоне, что и для содо-аммиачного раствора, приводит к увеличению скорости абсорбции всего в 2 раза.

Влияние плотности орошения на коэффициент массопередачи можно охарактеризовать следующими цифрами. Трехкратное увеличение плотности орошения содо-аммиачным раствором приводит к увеличению скорости абсорбции на 20 %, а при применении содо-соляного абсорбента такое же увеличение плотности орошения увеличивает скорость абсорбции в 6 раз.



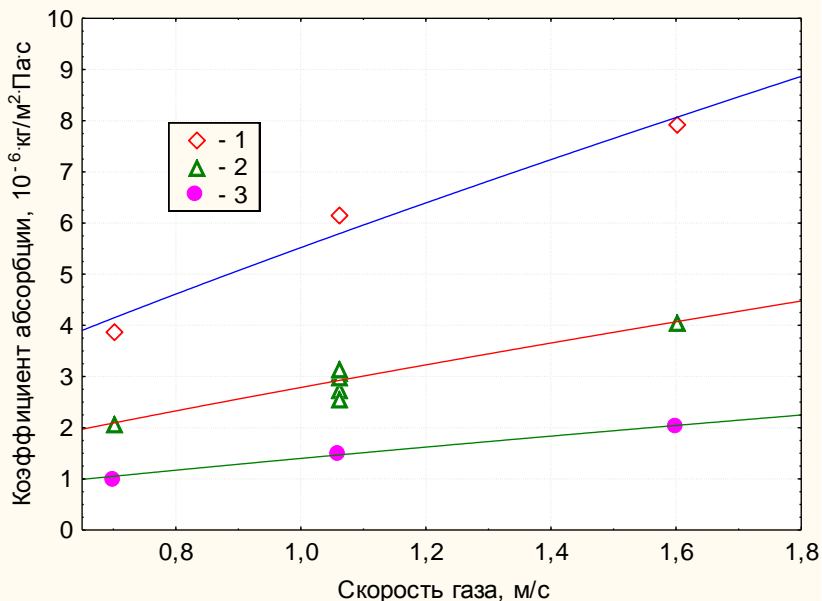


Рисунок 7.4 – Зависимость коэффициента абсорбции сероводорода от скорости газа при плотности орошения:

1 – 1,6 кг/м<sup>2</sup> с, 2 – 1,06 кг/м<sup>2</sup> с, 3 – 0,7 кг/м<sup>2</sup> с для содо-соляного раствора

Принято считать, что, если величина плотности орошения оказывает значительное влияние на интенсивность абсорбции, то сопротивление абсорбции определяется жидкостной пленкой. Если же определяющим является влияние расхода газа, то сопротивление абсорбции сосредоточено в газе. Если такой подход к анализу данных по массопередаче верен, то результаты, представленные на рис. 7.3 и 7.4 подтверждают сделанный выше вывод о том, что скорость абсорбции сероводорода определяется газовой пленкой в случае абсорбции содо-аммиачным раствором и жидкостной – при абсорбции содо-соляным раствором.

**Химическая емкость абсорбента.** Обычно емкость абсорбционного раствора по улавливаемому компоненту определяют по данным о газожидкостном равновесии. К сожалению, данные для систем содо-

соляной раствор – сероводород и содо-аммиачный раствор – сероводород не отличаются полнотой и надежностью. Имеется еще одно обстоятельство, снижающее в рассматриваемом случае точность определения емкости абсорбента. Дело в том, что газ, подвергающийся очистке от сероводорода представляет собой газовую смесь воздуха с небольшими примесями  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Кислород воздуха может окислять сероводород до элементарной серы и тем самым увеличивать емкость абсорбента по уловленному сероводороду. Учитывая эти обстоятельства, количество сероводорода, которое может быть поглощено каждым из исследуемых абсорбентов, необходимо определять экспериментально.

Эксперимент заключался в нахождении зависимости скорости абсорбции сероводорода на одной ступени контакта от начальной концентрации сероводорода в абсорбенте при скорости газа 1 м/с, плотности орошения  $0,001 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$ , температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  и парциальном давлении сероводорода в газе  $9 \pm 1 \text{ Па}$ . Было найдено, что при использовании содо-аммиачного абсорбента, не содержащего  $\text{H}_2\text{S}$ , скорость абсорбции высокая (почти в 3 раза выше, чем для содо-соляного раствора), но быстро падает с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{S}$ , и при концентрации  $0,062 \text{ кг}/\text{м}^3$  абсорбция прекращается. Скорость абсорбции сероводорода содо-соляным раствором, не содержащим сероводорода, относительно низкая, однако с увеличением концентрации сероводорода в растворе снижается во много раз медленнее, чем при использовании содо-аммиачного абсорбента, и при концентрации сероводорода в орошающей жидкости всего  $0,037 \text{ кг}/\text{м}^3$  скорости абсорбции обоими абсорбентами оказываются равными. Прекращение абсорбции сероводорода содо-соляным абсорбентом наступает при концентрации сероводорода в растворе  $0,33 \text{ кг}/\text{м}^3$ , то есть емкость содо-соляного раствора более чем в 5 раз превышает этот показатель абсорбции содо-аммиачной жидкостью.

Выяснилось также, что зависимость скорости абсорбции от концентрации носит линейный характер. Это указывает на то, что для систем сероводород – содо-соляной раствор и сероводород – содо-аммиачный раствор в исследованном концентрационном диапазоне закон Генри со-

блюдается удовлетворительно. Были получены следующие уравнения для расчета равновесного давления сероводорода над раствором:

$$\text{содо-аммиачным} \quad p_{\text{H}_2\text{S}} = 145 \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}; \quad (7.28)$$

$$\text{содо-соляным} \quad p_{\text{H}_2\text{S}} = 27,3 \cdot C_{\text{H}_2\text{S}}, \quad (7.29)$$

где  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  – парциальное давление сероводорода над раствором, Па;

$C_{\text{H}_2\text{S}}$  – концентрация сероводорода в растворе, г/дм<sup>3</sup>.

Уравнения (7.28) и (7.29) могут быть использованы при расчете абсорбера для улавливания сероводорода.

**Селективность абсорбции сероводорода.** В процессе очистки газов от сероводорода, наряду с собственно абсорбцией  $\text{H}_2\text{S}$ , как уже указывалось выше, протекает абсорбция (или десорбция) других компонентов, в частности, аммиака и диоксида углерода. Сорбция этих компонентов оказывает существенное влияние на технологическую схему и режим работы газоочистки. Так, при применении содо-аммиачного абсорбента следует ожидать десорбции аммиака из абсорбента. Поэтому потребуются принимать меры для улавливания  $\text{NH}_3$ . Сам аммиак активен по отношению к сероводороду, то есть вступает с ним в химическое взаимодействие и таким образом оказывает влияние на параметры очистки. Диоксид углерода так же, как и сероводород, улавливается абсорбентом, и это приводит к перерасходу последнего.

Расчет десорбции аммиака из содо-аммиачного абсорбента и абсорбции содо-соляным абсорбентом не представляет трудностей, так как в этом направлении накоплен большой опыт и имеется обширная литература (см. например [73,74])

Расчет абсорбции диоксида углерода значительно сложнее. Это хемосорбционный процесс, скорость которого контролируется жидкостной пленкой. Наличие аммиака в газе или жидкости оказывает значительное влияние на кинетику процесса. Ситуация осложняется тем, что процессы абсорбции диоксида углерода и сероводорода про-

текают одновременно, хемосорбентом для них является одно и то же вещество, и важно подобрать условия, в которых это вещество тратилось бы преимущественно на сероводород.

При абсорбции сероводорода из сбросного газа аммиачно-содовым раствором наблюдается десорбция диоксида углерода, причем скорость десорбции пропорциональна скорости газа и не зависит от плотности орошения. Характерно, что объемная доля диоксида углерода в газе, выходящем из аппарата, не зависит от гидродинамических условий и составляет 1,6 %. По-видимому, эта концентрация является близкой к равновесной.

Таким же образом ведет себя и аммиак. Скорость его десорбции также не зависит от скорости газа и плотности орошения, а его концентрация в газе на выходе из аппарата практически не меняется при изменении гидродинамических условий. Концентрация аммиака в выходящем газе составляет 2,2 %. Расчет по данным статьи [75] показывает, что отличие этой величины от равновесной не превышает 5 %. Таким образом, при использовании содо-аммиачного абсорбента активный компонент расходуется только на реакцию с сероводородом, и если перерасход аммиака и имеется, то это происходит вследствие его «выдувания» из раствора.

Скорость абсорбции диоксида углерода содо-соляным абсорбентом почти линейно нарастает с увеличением скорости газа, причем абсорбция его происходит несколько быстрее, чем абсорбция сероводорода. Это отчетливо видно на рис. 7.5, где представлена зависимость относительной скорости абсорбции от скорости газа.

Видно, что относительная скорость абсорбции незначительно снижается с увеличением скорости газа. Величина плотности орошения не влияет на

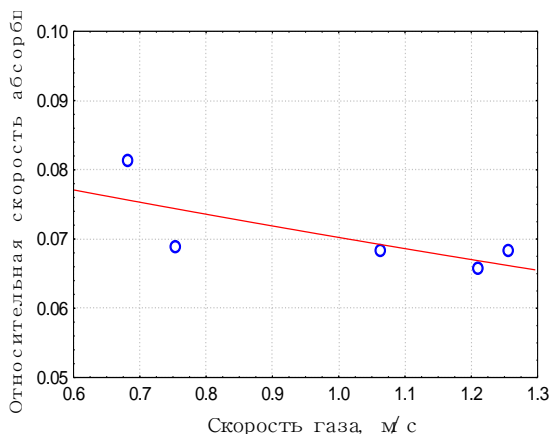


Рисунок 7.5 – Зависимость отношения скоростей абсорбции сероводорода и диоксида углерода

скорость абсорбции диоксида углерода, а относительная скорость абсорбции сероводорода с увеличением плотности орошения растет.

Такую зависимость между скоростью газа и плотностью орошения, с одной стороны, и скоростью абсорбции  $\text{CO}_2$  содо-соляным раствором, с другой, легко объяснить,

если учесть, что скорость абсорбции диоксида углерода содовым раствором определяется скоростью химической реакции гидратации, протекающей в объеме жидкости. Поэтому скорость абсорбции будет тем больше, чем больше задержка жидкости на тарелке. Последняя для провальной тарелки, как известно, определяется, в основном, скоростью газа и в широких пределах мало зависит от плотности орошения.

Таким образом, для снижения потерь соды на реакцию с диоксидом углерода необходимо работать при минимальной скорости газа, соответствующей началу образования пенного слоя на тарелке, и при возможно большей плотности орошения.

Что касается аммиака, то этот газ содо-соляным раствором не абсорбируется и концентрация его в газе не меняется.

Рассмотрим влияние конструктивных особенностей контактного элемента (тарелки) на кинетику улавливания  $\text{H}_2\text{S}$

На рис. 7.6 приведена зависимость скорости абсорбции  $H_2S$  и  $CO_2$  содо-соляным раствором от свободного сечения тарелки (использовались тарелки с отверстиями  $\varnothing 10$  мм и свободным сечением: тарелка I

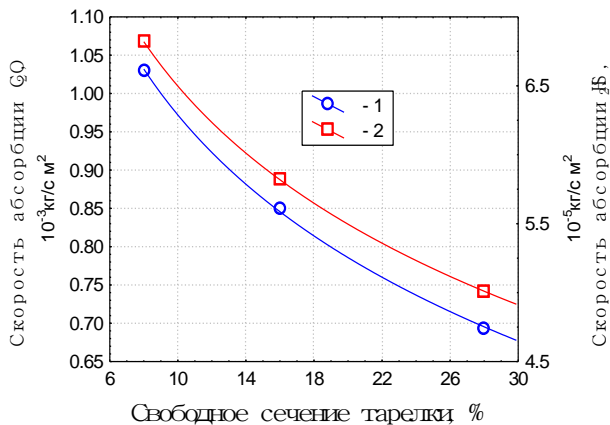


Рисунок 7.6 – Зависимость скорости абсорбции диоксида углерода – 1 и сероводорода – 2 от свободного сечения тарелки

– 8 %, тарелка II – 16 %, тарелка III – 28 %). Из графика видно, что скорость абсорбции сероводорода, так же как и скорость абсорбции диоксида углерода, падает с увеличением свободного сечения, хотя причины такого поведения могут быть различными.

Скорость абсорбции диоксида углерода падает из-за уменьшения задержки жидкости на тарелке, а сероводорода – из-за уменьшения скорости газа в отверстиях и ухудшения перемешивания жидкости. Зависимость относительной скорости абсорбции от свободного сечения тарелки имеет незначительную тенденцию к увеличению, однако изменение невелико, и для целей практики эту зависимость можно игнорировать. Таким образом, при проектировании абсорбера для очистки газа от сероводорода следует выбирать тарелки с максимальным свободным сечением, так как при прочих равных они обеспечивают минимальное гидравлическое сопротивление аппарата.

Опыты с тарелкой со свободным сечением 16 % и диаметром отверстий 14 мм показали, что увеличение размера отверстий не оказывает влияния на скорости абсорбции диоксида углерода и сероводорода.

На рис. 7.7 представлены зависимости скоростей абсорбции сероводорода и диоксида углерода от высоты перелива.

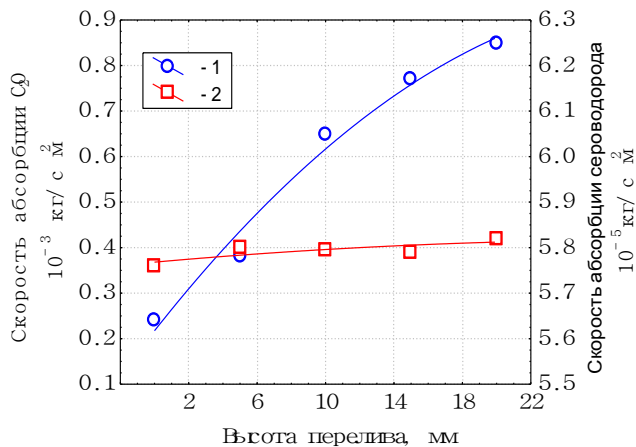


Рисунок 7.7 – Зависимость скоростей абсорбции диоксида углерода – 1 и сероводорода – 2 от высоты перелива

рода и диоксида углерода от высоты перелива.

Видно, что скорость абсорбции диоксида углерода пропорционально возрастает с увеличением высоты перелива, скорость же абсорбции сероводорода

меняется мало.

Очевидно, что

относительная скорость абсорбции падает с увеличением высоты слоя пены на тарелке. Таким образом, для уменьшения расхода соды на абсорбцию CO<sub>2</sub> следует работать с минимальными уровнями пены на тарелке.

#### **7.4.2 Технологическая установка очистки уходящих газов от сероводорода в содовом производстве**

Экспериментальная технологическая установка очистки газа от сероводорода была изготовлена в одном из цехов содового завода и работала на заводских жидкостях и газах. На этой установке отрабатывался режим очистки газа различными абсорбентами, выполнялась коррекция формул для расчета коэффициента абсорбции сероводорода, полученных в результате лабораторных исследований. Оценка величин коэффициента абсорбции осуществлялась решением так

называемой обратной задачи, то есть подбора такого значения коэффициента абсорбции, при котором в численном эксперименте на математической модели абсорбера степень очистки газа с заданной точностью совпадала бы с величиной найденной в эксперименте. Вопрос математического моделирования абсорбера для улавливания сероводорода рассмотрен в главе 9.

Для иллюстрации методики корректировки уравнения для расчета коэффициента массопередачи на рис. 7.8 приведена корреляция значений коэффициентов массопередачи, полученных на лабораторной и опытной установке по очистке воздуха от сероводорода.

Как видно из графика, между значениями коэффициента массопередачи,

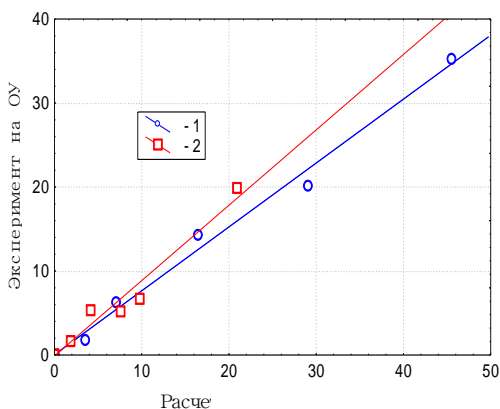


Рисунок 7.8 – Корреляция значений коэффициентов массопередачи, полученных на лабораторной и опытной установках: 1 – содо-аммиачный абсорбент; 2 – содо-соляной

рассчитанными по результатам лабораторных опытов и полученными в заводских опытах, корреляция достоверная (уровень значимости более 95 %), однако значения коэффициента массопередачи на опытной установке, как и следовало ожидать, ниже, чем на лабораторной (для содо-аммиачного абсорбента в среднем в 1,32

раза, для содо-соляного – в 1,11 раза). Причины снижения коэффициентов массопередачи при увеличении масштабов



аммиачного, так и содо-соляного абсорбентов примерно одинаковы. Поскольку, как оказалось содо-соляной абсорбент обеспечивает очистку не худшую, чем содо-аммиачный, и, кроме того, не загрязняет очищаемый газ аммиаком, в дальнейшем опыты проводили только с содо-соляным абсорбентом.

Зависимость степени очистки от скорости газа приведена на рис. 7.9, из которого видно, что расчет и эксперимент удовлетворительно совпадают. Причем, если при скоростях менее 2 м/с экспериментальные

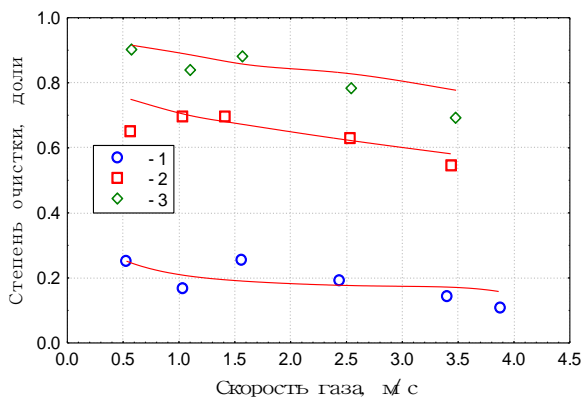


Рисунок 7.9 – Зависимость степени очистки газа от его скорости. Линии - расчет, точки – эксперимент при плотности орошения, кг/м<sup>2</sup>·с: 1 – 0,54; 2 – 1,45; 3 – 2,08

Этот эффект можно объяснить увеличением брызгоуноса при больших скоростях газа и продольным перемешиванием жидкости. В целом же расчет аппарата можно считать удовлетворительным и при повышенных скоростях газа. Из рис. 7.9 также видно, что очистка существенно интенсифицируется при увеличении плотности орошения жидкостью, причем достаточная для достижения норм ПДВ степень очистки (по-

ные точки достаточно равномерно разбросаны относительно расчетных кривых, то при больших скоростях экспериментальная степень очистки оказывается ниже расчетной.

Расхождение начинается при тем меньшей скорости газа, чем выше плотность орошения.

рядка 70 %) достигается при высоких значениях этого параметра. В этих условиях для экономии абсорбента была бы целесообразна его рециркуляция. При этом на орошение аппарата очистки будет подаваться абсорбент, содержащий сероводород.

При определении допустимой степени рециркуляции в качестве абсорбентов использовали содо-соляной раствор и раствор каустика с концентрацией 15 кг/м<sup>3</sup>. Скорость газа в полном сечении аппарата составляла  $2,5 \pm 0,2$  м/с, плотность орошения –  $1,5 \pm 0,2$  и  $2 \pm 0,2$  кг/м<sup>2</sup>·с, а концентрация сероводорода в газе –  $170 \pm 15$  мг/м<sup>3</sup> при нормальных условиях, что соответствует мольной доле сероводорода в газе 0,01.

Зависимости степени очистки газа от концентрации H<sub>2</sub>S в абсорбенте, подававшемся на орошение аппарата, представлены на рис. 7.10, а и б.

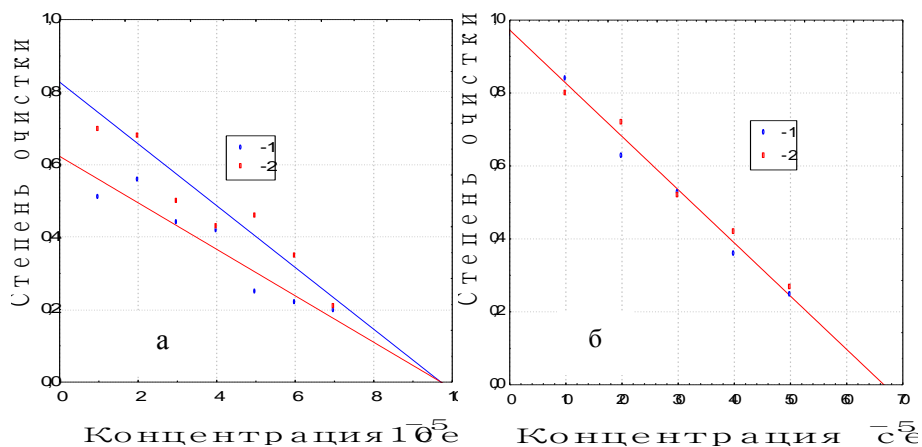


Рисунок 7.10 – Зависимость степени очистки от концентрации сероводорода в орошающей жидкости: а – содо-соляной абсорбент, б – раствор NaOH при плотности орошения 1–1,5 кг/м<sup>2</sup>·с; 2–2,0 кг/м<sup>2</sup>·с.

На графиках рис. 7.10 точки – эксперимент, линии – расчет по модели. При расчете улавливания сероводорода щелочью в соответствии

с результатами лабораторных опытов использовалось то же кинетическое уравнение (уравнение для расчета скорости абсорбции), что и для содо-аммиачного абсорбента. Графики показывают хорошее совпадение расчета и эксперимента, так как кинетические уравнения были скорректированы по данным эксперимента на опытной установке. Из графиков также видно, что плотность орошения практически не оказывает влияния на степень улавливания сероводорода щелочным раствором. Графики рис. 7.10 могут быть использованы для определения максимальной степени рециркуляции, обеспечивающей требуемую степень очистки газа.

Результаты заводских испытаний процесса очистки воздуха от сероводорода позволяют считать, что из двух рассмотренных поглотителей предпочтение следует отдать содо-соляному раствору (жидкости, используемой на стадии рассолоочистки содового производства). При одинаковом с содо-аммиачным раствором (флегма холодильника технологического газа) качестве очистки он не создает вторичного загрязнения газа аммиаком.

В основном аппарате – абсорбере – рекомендуется устанавливать 3÷4 дырчатые противоточные тарелки. С целью уменьшения задержки жидкости в аппарате и соответственно снижения расхода активного компонента на абсорбцию  $\text{CO}_2$  тарелки должны иметь свободное сечение порядка 25÷35 % и диаметр отверстий 60 мм. Скорость газа в аппарате необходимо выбирать так, чтобы обеспечить максимальную производительность при сравнительно небольшом сопротивлении и продольном перемешивании абсорбента за счет брызгоуноса. Этому соответствуют значения 2÷3 м/с. Рекомендуемое массовое соотношение жидкости к газу – не менее один к одному. При использовании в качестве абсорбента растворов щелочей, например, отработанного катализатора (отхода электрохимического производства каустика), выбор значения плотности орошения менее критичен. Его можно принять, руководствуясь соображениями равномерности орошения тарелок.

### *Контрольные вопросы*

- 1. В чем состоит суть процессов абсорбции, десорбции?*
- 2. Какие существуют технологические процессы очистки газа от сероводорода? Их достоинства и недостатки.*
- 3. В чем состоит преимущество хемосорбционных методов очистки газа от сероводорода?*
- 4. Какие абсорбенты применяются для очистки газа от сероводорода? Их достоинства и недостатки.*
- 5. В чем суть химизма процесса абсорбции сероводорода?*
- 6. Что такое газожидкостное равновесие процессов очистки?*
- 7. В чем состоят физико-химические особенности процесса очистки газов от сероводорода в содовом производстве?*

## **РАЗДЕЛ 8**

### **ПРОЦЕССЫ ОЧИСТКИ УХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ ДИСТИЛЛЕРНОЙ СУСПЕНЗИЕЙ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

#### **8.1. Процесс очистки газов от диоксида серы дистиллерной суспензией**

При разработке процесса абсорбционной очистки сбросных газов особое внимание уделяется выбору абсорбента. Весьма желательным, как уже указывалось в предыдущей главе, является использование какой-либо технологической жидкости из применяющихся в производстве источнике очищаемых газов. Такой подход экономически оправдан, так как позволяет избегать затрат на реагенты и их приго-

товление. Рассмотрим его на примере производства кальцинированной соды. На первый взгляд, выбор подходящих технологических жидкостей, которые могут служить абсорбентами в установке улавливания оксидов серы, кажется даже большим, чем это представлено в патенте [77]. Практически все жидкие среды и суспензии в этом производстве имеют щелочную реакцию и, следовательно, могут быть использованы для улавливания диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ). Однако при более внимательном рассмотрении оказывается, что попадание диоксида серы в любые жидкости, кроме дистиллерной суспензии, приводит к перерасходу извести или аммиака на стадии регенерации последнего из стоков. Причина в том, что  $\text{SO}_2$  образует с аммиаком нелетучее соединение и на регенерацию аммиака из него необходимо расходовать известь.

Таким образом, дистиллерная суспензия оказывается практически единственным абсорбентом в технологии производства соды, который может быть использован без увеличения расходов реагентов и энергетических ресурсов в нециклическом способе очистки газов от диоксида серы. Усредненный состав дистиллерной суспензии можно охарактеризовать следующими показателями:

массовая доля в светлой части дистиллерной суспензии, %

$\text{CaCl}_2$	–	9,21	$\text{CaSO}_4$	–	0,07
$\text{NaCl}$	–	5,42	$\text{H}_2\text{O}$	–	85,14
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	–	0,16	шлам	–	2,63

массовая доля в шламе дистиллерной суспензии, %

$\text{CaCO}_3$	–	59,58	$\text{MgO}$	–	5,50
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	–	17,41	$\text{SiO}_2$	–	7,22
$\text{CaSO}_4$	–	10,29			

Для применения в промышленной установке очистки газов от диоксида серы, так же, как и для установки очистки газов от сероводорода, были рекомендованы провальные дырчатые тарелки. Приведенные

ниже данные получены на той же опытной установке и тарелке, на которой исследовалась абсорбция сероводорода. Тарелка представляла собой диск из нержавеющей стали X18H10T толщиной 1 мм, перфорированный круглыми отверстиями диаметром 10 мм. Свободное сечение тарелки (отношение суммарного сечения отверстий к площади тарелки) составляло 16 %.

Влияние парциального давления  $\text{SO}_2$  на скорость абсорбции диоксида серы представлено на графике рис. 8.1. Данные для графика получены при скорости газа 1 м/с, плотности орошения  $0,002 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$ , массовой доле шлама в суспензии 2,63 % и температуре  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Как видно из этого рисунка, прямая пропорциональная зависимость между скоростью абсорбции и среднелогарифмическим парциальным давлением или движущей силой абсорбции (далее для краткости – парциальным давлением)  $\text{SO}_2$  в газовой смеси отсутствует. Однако на графике можно выделить 2 участка. На первом, когда парциальное давление не превышает 100 Па, пропорциональность между рассматриваемыми величинами просматривается, и этот участок можно аппроксимировать

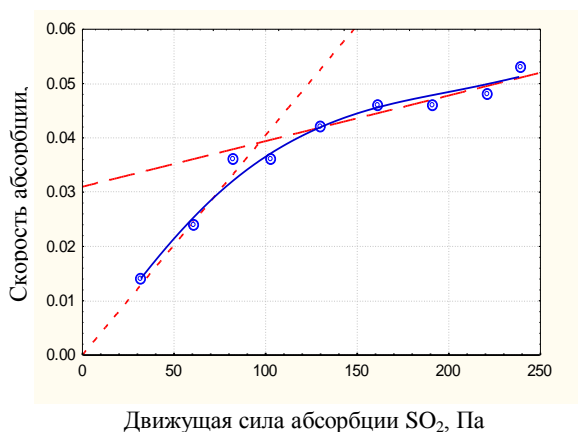


Рисунок 8.1 – Зависимость скорости абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией от среднелогарифмического парциального давления  $\text{SO}_2$  в газе

прямой линией (на графике штриховая линия). Второй участок соответствует парциальному давлению диоксида серы более 100 Па.

Этот участок также может быть аппроксимирован прямой линией (на рис. 8.1 штрихпунктирная линия), однако она

не проходит через начало координат. Такое поведение рассматриваемой зависимости свидетельствует о том, что в результате увеличения парциального давления  $\text{SO}_2$  в газе контроль над скоростью абсорбции переходит из одной стадии процесса к другой.

Для того чтобы разобраться в этом, следует обратить внимание на то, что, как показывают простые расчеты, именно при парциальном давлении в газе более 100–120 Па скорость абсорбции оказывается выше расхода растворенного гидроксида кальция, поступающего с орошающей жидкостью. При более высоких парциальных давлениях недостаток активного компонента – гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – восполняется за счет растворения этого вещества, содержащегося в шламе. Очевидно, что взаимодействие абсорбированного диоксида серы с уже растворенным  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  протекает много быстрее, чем процесс растворения последнего из шлама. Этим, по-видимому, и объясняется изменение наклона кривой зависимости скорости абсорбции от парциального давления  $\text{SO}_2$  при значении давления более 100 Па.

Это предположение подтверждается данными, представленными на рис. 8.2. Из рисунка видно, что при массовой доле шлама в суспензии, не превышающей 5 %, коэффициент массопередачи по  $\text{SO}_2$  растет практически пропорционально концентрации шлама, однако при массовой доле более 5 % рост замедляется.

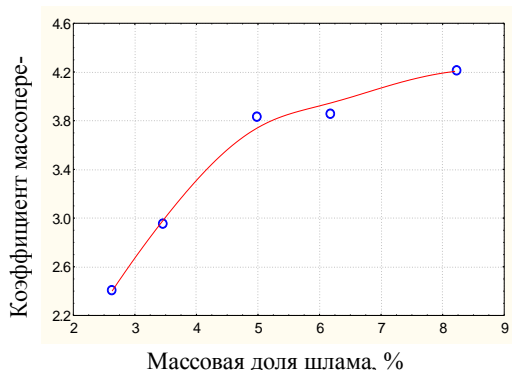


Рисунок 8.2 – Зависимость коэффициента массопередачи по  $\text{SO}_2$  от массовой доли шлама в дистиллерной суспензии

Рост скорости абсорбции в интервале концентраций шлама 2–5 % легко объяснить увеличением площади поверхности частиц извести и увеличением скорости их растворения, а снижение этого роста при концентрациях более

5 % – тем, что скорость растворения становится сопоставима со скоростью транспорта диоксида серы через газовую пленку и ее растворения в жидкости.

Таким образом, опыты с повышенной концентрацией шлама в дистиллерной суспензии подтверждают, что лимитирующей стадией процесса абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией при высоких концентрациях  $\text{SO}_2$  является скорость растворения извести.

Влияние скорости газа и плотности орошения на кинетику абсорбции диоксида серы представлено на рис. 8.3. Температура дистиллерной суспензии  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , концентрация в ней шлама 2,63 %. При малых парциальных давлениях диоксида серы в газе и соответственно малых скоростях абсорбции коэффициент массопередачи растет с увеличением скорости быстрее, чем при высоких парциальных давлениях  $\text{SO}_2$ . Такое поведение зависимости коэффициента массопередачи от скорости, с одной стороны, подтверждает положение о том, что лимитирующей стадией

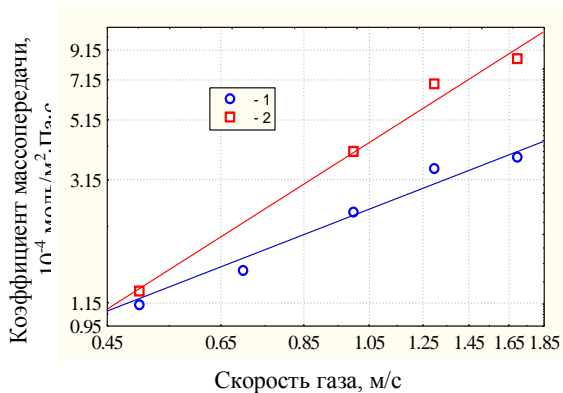


Рисунок 8.3 – Зависимость коэффициента массопередачи от скорости газа при исходном парциальном давлении  $\text{SO}_2$  в газе: 1 –  $250 \pm 270$  Па; 2 –  $90 \pm 102$  Па

процесса при больших скоростях абсорбции является скоростью растворения гидроксида кальция; с другой стороны, позволяет предположить, что при малых скоростях абсорбции лимитирующей стадией является массоотдача в газовой пленке.

Для того чтобы убедиться в этом, была выполнена



математическая обработка результатов эксперимента в виде уравнения (7.27) Результаты обработки представлены в табл. 8.1.

Таблица 8.1 – Значения коэффициентов уравнения (7.27) при различных парциальных давлениях  $\text{SO}_2$  в газе

Парциальное давление $\text{SO}_2$ , Па	Значение коэффициентов уравнения (7.27)		
	$a \cdot 10^4$	$b$	$c$
$250 < p_{\text{so}_2} < 270$	36,4	1,07	0,44
$90 < p_{\text{so}_2} < 102$	3,89	1,62	0

Из приведенных в ней данных видно, что при низких парциальных давлениях диоксида серы в газе коэффициент массопередачи пропорционален скорости газа в степени 1,62, а влияние плотности орошения незначительно. Это указывает на то, что кинетику массопередачи в этом концентрационном диапазоне определяет сопротивление в газовой пленке. Подтверждением тому является также близость значений коэффициентов уравнения (7.27) для абсорбции сероводорода содо-аммиачным раствором (см. табл. 7.1.) и диоксида серы – дистиллерной суспензией.

Влияние температуры на кинетику абсорбции  $\text{SO}_2$  незначительно. Значения коэффициента массопередачи колеблются в пределах ошибки эксперимента, и выраженной тенденции его изменения с изменением температуры нет. Отсутствие корреляции между температурой и коэффициентом массопередачи подтверждает и математическая обработка результатов эксперимента. Таким образом, можно утверждать, что в рассмотренном диапазоне температура не оказывает влияния на коэффициент массопередачи при абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией, а следовательно, кинетика процесса определяется диффузионными стадиями.

Как уже указывалось, газы, загрязненные диоксидом серы, как правило, являются продуктами сгорания органического топлива и содержат значительное количество диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ), который

так же, как  $\text{SO}_2$ , абсорбируется дистиллерной суспензией. Поэтому при проектировании установок очистки газов важно знать кинетику абсорбции  $\text{CO}_2$  и ее влияние на улавливание  $\text{SO}_2$ .

Абсорбция  $\text{CO}_2$  снижает абсорбционную емкость поглотителя. Впрочем, это в рассматриваемом процессе не является проблемой, так как, во-первых, на содовых заводах всегда имеется избыток дистиллерной суспензии по сравнению с потребностью для целей очистки газов; во-вторых, технология последующей утилизации дистиллерной суспензии предусматривает стадию карбонизации. Таким образом, в данном случае абсорбцию диоксида углерода из топочных газов можно рассматривать как положительный процесс. Тем не менее, его особенности должны быть известны при проектировании установки очистки газов.

В табл. 8.2. приведены данные о влиянии концентрации диоксида углерода в газе на коэффициент массопередачи диоксида серы. Данные получены при следующих условиях: скорость газа – 1 м/с; плотность орошения –  $0,002 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$ ; температура –  $60^\circ\text{C}$ .

Таблица 8.2 – Влияние абсорбции  $\text{CO}_2$  на кинетику абсорбции  $\text{SO}_2$

Парциальные давления, кПа		Коэффициент массопередачи по $\text{SO}_2$ , $10^{-4} \text{ моль}/\text{Па}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^2$	Скорость абсорбции $\text{CO}_2$ , $10^{-3} \cdot \text{моль}/\cdot\text{с}\cdot\text{м}^2$	Коэффициент массопередачи по $\text{CO}_2$ , $10^{-6} \text{ моль}/\text{Па}\cdot\text{с}\cdot\text{м}^2$
$\text{CO}_2$	$\text{SO}_2$			
5,23	0,25	2,61	6,65	1,28
8,13	0,26	2,28	6,57	0,91
10,2	0,26	2,42	13,4	1,32
12,3	0,25	2,38	14,6	1,22
15,1	0,25	2,55	17,3	1,14

Как видно из табл. 8.2, абсорбция  $\text{CO}_2$  не оказывает влияния на абсорбцию  $\text{SO}_2$ . Это не удивительно, так как угольная кислота значительно слабее сернистой и, следовательно, это вещество не может конкурировать с диоксидом серы в реакции с активным компонентом – гидроксид ионом. Из табл. 8.2 также ясно, что скорость абсорбции  $\text{CO}_2$  с точностью до

ошибки эксперимента пропорциональна парциальному давлению этого компонента в газе. Следовательно, интенсивность абсорбции диоксида углерода можно характеризовать коэффициентом массопередачи.

Влияние скорости газа, плотности орошения, парциального давления  $SO_2$  в газе и температуры на коэффициент массопередачи по  $CO_2$  отражено в табл. 8.3. В табл. 8.4 приведены результаты расчета коэффициентов линейной регрессии, отражающей зависимость коэффициента массопередачи по  $CO_2$  ( $k_{ГCO_2}$ ) от различных факторов. Значимое влияние (на уровне 95 %) на коэффициент массопередачи по  $CO_2$  оказывают только скорость газа и парциальное давление диоксида серы.

Таблица 8.3 – Влияние скорости газа, плотности орошения парциального давления  $SO_2$  в газе и температуры на коэффициент массопередачи по  $CO_2$

$w$ , м/с	$L \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·с	$p_{SO_2}$ , Па	$t$ , °С	$10^6 \cdot k_{ГCO_2}$ , моль/Па·с·м <sup>2</sup>
1,7	2,7	320	80	1,73
1,7	2,7	100	20	2,52
1,7	0,5	320	20	1,56
1,7	0,5	100	80	2,47
0,5	0,5	320	80	0,83
0,5	0,5	100	20	1,08
0,5	2,7	320	20	0,62
0,5	2,7	100	80	1,12

Таблица 8.4 – Коэффициенты регрессии

Переменная	Коэффициент линейной регрессии	Стандартная ошибка коэффициента	Уровень значимости, %
	0,928	0,268	95,0
$w$	0,964	0,124	99,5
$L \cdot 10^3$	0,00568	0,0679	6,2
$p_{SO_2}$	-0,00278	0,000679	97,4
$t$	0,00154	0,00249	42,0

Экспериментальные данные по влиянию значимых факторов на коэффициент массопередачи по  $\text{CO}_2$  были обработаны методами нелинейного оценивания. В результате получено следующее уравнение:

$$k_{\Gamma \text{CO}_2} = k_{0 \text{CO}_2} \left( \frac{w}{w_0} \right)^{a1} \left( \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{SO}_2,0}} \right)^{a2}, \quad (8.1)$$

где  $k_{\Gamma \text{CO}_2}$  – коэффициент массопередачи, моль/с·Па·м<sup>2</sup>;

$w$  – скорость газа в полном сечении аппарата, м/с;

$p_{\text{SO}_2}$  – парциальное давление диоксида серы, Па;

$k_{0 \text{CO}_2} = 1,21 \cdot 10^{-6}$  моль/с·Па·м<sup>2</sup>;  $w_0 = 1,0$  м/с;

$p_{\text{SO}_2,0} = 260$  Па;

$a1 = 0,686$ ;  $a2 = -0,379$ .

Влияние концентрации диоксида серы в газе на кинетику абсорбции диоксида углерода может быть обусловлено тем, что в диффузионной пленке жидкости основное количество гидроксида кальция расходуется на реакцию с диоксидом серы – ангидридом более сильной кислоты, и молекулы диоксида углерода должны проходить более длинный путь в пленке, прежде чем прореагируют с ионом кальция.

Выше было показано, что скорость абсорбции диоксида серы определяется скоростью растворения кальциевых соединений, находящихся в шламе дистиллерной суспензии. Последняя зависит как от количества ранее поглощенного диоксида серы, так и от pH, при котором протекает абсорбция. Существенным фактором для проектирования газоочистной установки, кроме скорости абсорбции, является также количество диоксида серы, которое может быть поглощено дистиллерной суспензией до равновесия с очищаемым газом, иначе говоря – емкость дистиллерной суспензии. Изучены дистиллерные суспензии, заводов, использующих для получения извести мел и известняк.

На рис. 8.4 «А» представлена кривая титрования 1 дм<sup>3</sup> дистиллерной суспензии завода, использующего мел, а на рис. 8.4 «В» – известняк.

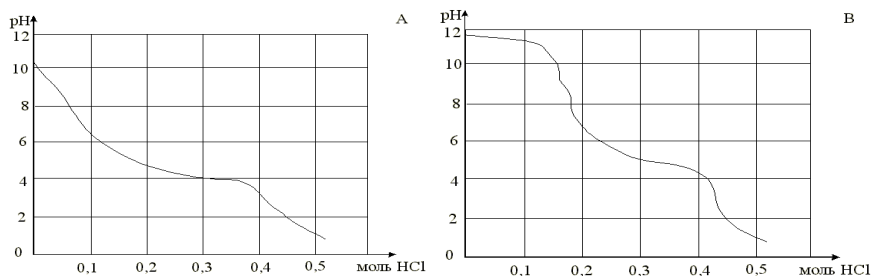


Рисунок 8.4 – Кривая титрования 1 дм<sup>3</sup> дистиллерной суспензии завода, использующего мел, (рис. А) и известняк (рис. В)

Как видно из рисунков, общий ход кривых титрования в целом совпадает. Имеются две «ступеньки» при pH 10–11 и 4–5, обусловленные титрованием гидроксида и карбоната кальция соответственно. Основные отличия рассматриваемых кривых заключаются в наклоне площадки, соответствующей титрованию гидроксида кальция (на рис. 8.4 «А» наклон больше) и форме кривой на переходе между площадками, соответствующими гидроксиду и карбонату кальция. На рис. 8.4 «А» этот участок более пологий, кроме того, на рис. 8.4 «В» имеется выраженная, хотя и небольшая «ступенька» при pH = 8,5, которая соответствует титрованию индивидуального вещества, возможно, оксида магния.

Указанные отличия кривых обусловлены тем, что в шламе дистиллерной суспензии завода, использующего мел, находится значительно больше трудно гидратируемых кальциевых соединений, чем в суспензии завода, работающего с известняком. Иными словами, кривые титрования свидетельствуют о более высоком качестве извести, получаемой из известняка.

Массовая доля диоксида серы в выбрасываемом после очистки газе обычно нормируется на основании расчетов рассеивания в зависимости от ряда параметров. Как правило, она составляет  $1,10^{-3} \div 3,10^{-3} \%$ .

Обработка экспериментальных данных, по определению, установившегося (равновесного) значения величины рН воды, сквозь которую предварительно пропускали воздух, содержащий диоксид серы, дает следующее уравнение для расчета величины рН:

$$\text{pH} = 2,23 - 0,633 \cdot \lg C, \quad (8.2)$$

где  $C$  – массовая доля диоксида серы в газовой смеси, %.

С помощью расчетов по уравнению (7.4) находим, что указанным выше нормативным концентрациям диоксида серы в газе соответствует рН абсорбента  $3,8 \div 4,1$ . Очевидно, что это то предельное значение, до которого может снизиться рН дистиллерной суспензии в процессе взаимодействия с газом, содержащим  $\text{SO}_2$ . По графикам рис. 8.4, получаем, что снижение рН дистиллерной суспензии до 4-х происходит при добавлении 0,36 моль соляной кислоты ( $\text{HCl}$ ) на 1  $\text{дм}^3$  дистиллерной суспензии завода работающего с мелом и 0,42 моль  $\text{HCl}$  на 1  $\text{дм}^3$  дистиллерной суспензии – с известняком. Эти количества соляной кислоты эквивалентны 0,18 и 0,21 моль (или 11,5 и 13,4 г)  $\text{SO}_2$  соответственно. Это и есть максимальная емкость рассмотренных дистиллерных суспензий по диоксиду серы.

В реальных условиях работы газоочистной установки, когда время контакта газа с дистиллерной суспензией ограничено, скорость растворения шлама может оказаться недостаточной и тогда не вся емкость может быть использована. Данные по скорости растворения твердой фазы дистиллерной суспензии при температуре  $80 \pm 0,5$  °С представлены на рис. 8.5 «А» для завода, использующего мел, на рис. 8.5 «В» – известняк. Характер кинетических кривых для обоих заводов практически одинаков.

Имеется область больших скоростей растворения ( I ), которая ограничена первыми 1–2 мин и область малых скоростей ( II ). Интересно, что скорость растворения шлама в этой последней области связана с наклоном кривой титрования. Так, на рис. 8.4 «А» крутизна

кривой титрования при  $\text{pH} = 6$  и  $8$  примерно одинакова и соответственно оди

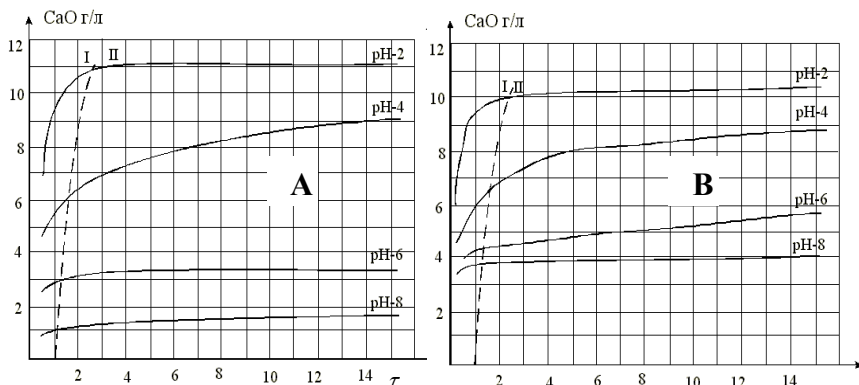


Рисунок 8.5 – Зависимость массы растворенного CaO от времени для суспензии завода, работающего с мелом (А) и с известняком (В)

наковы скорости растворения в области малых скоростей при этих значения  $\text{pH}$ .

На рис. 8.4 «В» кривая титрования при  $\text{pH} = 8$  проходит круче, чем при  $\text{pH} = 6$ . Соответственно разные и скорости растворения, причем если крутизна кривой титрования больше, то скорость растворения в области малых скоростей меньше. В этом легко убедиться, сопоставив кинетические кривые при  $\text{pH} = 6$  и  $4$  и соответствующие отрезки кривой титрования. Такой результат объясняется тем, что крутизна кривой титрования определяет количество вещества, переходящее в раствор при изменении  $\text{pH}$  на единицу. Чем меньше наклон, тем больше растворяется шлама, следовательно, круче кинетическая кривая.

Следует отметить, что в процессе очистки газа от кислых компонентов реально может быть использована только та часть шлама дистиллерной суспензии, которая успевает раствориться за  $1 \div 2$  мин. Обычно полагают, что на поверхности раздела фаз газ – жидкость устанавливается равновесие. Поскольку самой медленной стадией при поглощении диоксида серы дистиллерной суспензией является растворение шлама,

то такое равновесие будет существовать и между всем объемом газовой и жидкой фаз. Продолжая ранее выполненный в этом разделе расчет, по которому рН жидкости, находящейся в равновесии с очищаемым от  $\text{SO}_2$  газом, равно 4, по кинетической кривой при  $\text{pH} = 4$  находим, что за 2 мин в раствор переходит  $7,3 \text{ кг/м}^3 \text{ CaO}$ . Это эквивалентно уловленным  $8,3 \text{ кг/м}^3 \text{ SO}_2$ , что соответствует 62 % от максимальной химической емкости дистиллерной суспензии по этому компоненту.

## 8.2. Промышленные испытания опытной установки для очистки газов от диоксида серы

Заводские испытания являются заключительным этапом научной разработки. Испытания опытной установки для отработки процесса очистки топочных газов от диоксида серы с использованием дистиллерной суспензии содового производства проводились на одном из содовых заводов. Очистке подвергался газ из печей огневых кальцинаторов соды. Дистиллерная суспензия подавалась из цеха абсорбции – дистилляции – карбонизации (АДК).

Параметры газа:

расход	$3000 \div 3500 \text{ м}^3/\text{ч}$ ;
избыточное давление	$2,1 \div 2,2 \text{ кПа}$ ;
температура	$170 \div 205 \text{ }^\circ\text{C}$
скорость газа в свободном сечении аппарата	$2,1 \div 2,5 \text{ м/с}$ ;
массовая концентрация $\text{SO}_2$	$670 \div 840 \text{ мг/м}^3$ ;
объемная доля $\text{CO}_2$	$6,8 \div 8 \text{ \%}$ ;

На орощение опытного газоочистного аппарата подавали дистиллерную суспензию со следующими параметрами:

плотность орощения	$3,3 \div 4,7 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$ ;
температура	$82 \div 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
рН	$11,4 \div 11,6$ .



Опытный газоочистной аппарат был собран из чугунных царг диаметром 700 мм и имел общую высоту 11 м. В нем были установлены 5 контактных устройств (провальные дырчатые тарелки с диаметром отверстий 60 мм и долей свободного сечения  $0,22 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ). Под каждым контактным устройством располагался пробоотборник для жидкости, а над ним – гильза термометра сопротивления, причем таким образом, чтобы она всегда была в слое жидкости. Имелась возможность замера гидравлического сопротивления каждого контактного устройства.

Средние значения параметров потоков на выходе из газоочистного аппарата в процессе испытаний были следующие.

ГАЗ:

температура	$67 \div 72 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
вакуум	$0,9 \div 1,1 \text{ кПа}$ ;
массовая концентрация $\text{SO}_2$	$35 \div 64 \text{ мг/м}^3$ ;
степень очистки от $\text{SO}_2$	$92,3 \div 94,8 \%$ .

ЖИДКОСТЬ:

температура	$61 \div 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
pH	$11,2 \div 11,4$ .

Как видно из приведенных данных, на пилотном аппарате удалось достичь заданной нормами ПДВ степени очистки топочных газов от диоксида серы. Концентрация  $\text{SO}_2$  ни в одном замере не превышала  $70 \text{ мг/м}^3$ , что соответствует требованиям санитарных служб.

Сравнение результатов лабораторных опытов с работой пилотной установки выполнялось путем сопоставления среднего значения коэффициента массопередачи по диоксиду серы, имевшему место в заводских условиях и оказавшегося равным:  $k_r = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$  с коэффициентом рассчитанным по данным лабораторных опытов –  $14,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$ . Учитывая особенности исследуемой системы (лимитирующая стадия процесса – растворение гидроксида кальция), масштабный переход, то есть увеличение диаметра пилотного аппарата в сравнении с лабораторным более чем в 20 раз, и достаточно дале-

кую экстраполяцию данных лабораторных опытов, такое совпадение лабораторных данных с результатами работы опытного аппарата можно считать удовлетворительным. Однако для расчета промышленного аппарата коэффициент  $a$  из табл. 8.1 должен быть скорректирован с учетом результатов заводских испытаний, то есть уменьшен в 1,5 раза.

Оценивая конструктивные характеристики аппарата для абсорбционной очистки топочных газов от диоксида серы дистиллерной суспензией, можно отметить следующее: геометрические размеры контактного элемента (диаметр отверстий, шаг, доля свободного сечения) удовлетворяют требованиям ведения процесса абсорбции. Выбранные геометрические размеры тарелки обеспечивают хороший контакт между газом и жидкостью, о чем можно судить по степени очистки газа.

## **РАЗДЕЛ 9**

### **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АБСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ УХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ВРЕДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Математические модели процессов абсорбции и абсорбционных аппаратов обычно используются для решения двух типов задач – прямой или проектной и обратной или поверочной, Прямая (проектная) задача позволяет определить габариты аппарата и количество в нем контактных устройств. Обратная (поверочная) задача заключается в подборе таких значений параметров массообмена в аппарате, которые позволяли бы в численном эксперименте с моделью получить такие же результаты газоочистки, как и в работающем аппарате.

Ниже рассмотрены варианты решения обеих задач.

Математическая модель абсорбера для очистки газа от сероводорода разрабатывалась для решения второй из перечисленных выше задач – нахождения коэффициентов массопередачи при отработке на опытной установке режима очистки газа различными абсорбентами, Схема материальных потоков и обозначения, принятые в модели, представлены на рис. 9.1.

## 9.1. Математическое моделирование аппарата для очистки уходящих газов от сероводорода

При разработке математической модели были приняты следующие допущения:

- в пределах тарелки газ движется в режиме идеального вытеснения, а жидкость – в режиме идеального перемешивания;
- расходы газа и жидкости, а также давление по высоте аппарата меняются незначительно и принимаются постоянными.

Уравнение материального баланса тарелки по сероводороду представлено как убыль сероводорода в газе равна количеству сероводорода, абсорбированного жидкостью, или в математической форме:

$$G(y_i - y_{i-1}) = L(x_i - x_{i-1}), \quad (9.1)$$

где  $G$ ,  $L$  – мольные расходы газа и жидкости, соответственно, моль/с;  $y_i$ ,  $y_{i-1}$  – мольная доля сероводорода в газе на выходе и на входе в тарелку соответственно;

$x_i$ ,  $x_{i-1}$  – мольная доля сероводорода в жидкости на тарелке и на входе в нее соответственно.

Уравнение массопереноса сероводорода будет иметь вид:

$$G(y_{i-1} - y_i) = S \cdot k \cdot P \cdot \Delta y, \quad (9.2)$$

где  $S$  – сечение аппарата, м<sup>2</sup>;  $P$  – общее давление на тарелке, Па;  
 $\Delta y$  – средняя движущая сила абсорбции, мольные доли;

$k$  – коэффициент массопередачи, моль/с·Па·м<sup>2</sup>.

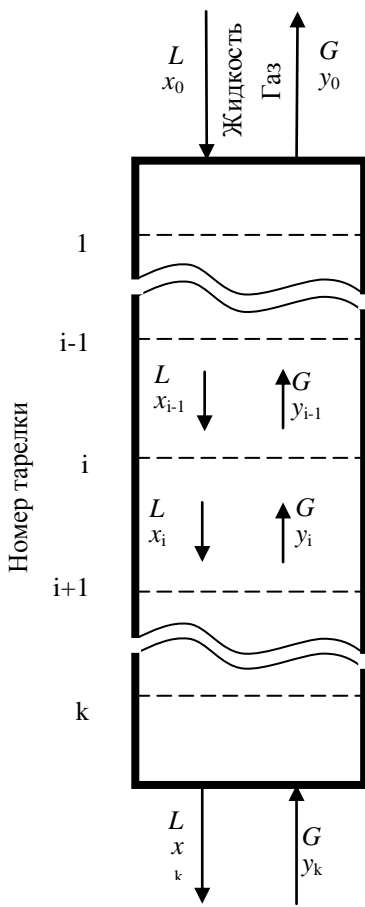


Рисунок 9.1 – Схема материальных потоков и обозначения

При принятых допущениях

$$\Delta y = \frac{y_{i-1} - y_i^*}{\ln \frac{y_{i-1} - y_i^*}{y_i - y_i^*}}, \quad (9.3)$$

где  $y_i^*$  – равновесная концентрация сероводорода в газе, мольные доли.

Для замыкания систему необходимо дополнить уравнением равновесия, связывающим  $y_i^*$  с  $x_i$ . Поскольку концентрации сероводорода в жидкости малы, то рассматриваемая система должна удовлетворительно следовать закону Генри. Экспериментально это показано в подразделе 7.1. Иными словами, связь  $y_i^*$  с  $x_i$  имеет вид:

$$y_i^* = H \cdot x_i, \quad (9.4)$$

где  $H$  – константа Генри.

Уравнения (9.1)÷(9.4) образуют систему алгебраических уравнений, позволяющих рассчитать процесс абсорбции сероводорода на  $i$ -той тарелке аппарата. Последовательным исключением переменных из этой системы можно получить:

$$y_i = a y_{i+1} + b x_{i+1}, \quad (9.5)$$

$$\text{где } a = \exp(-kSP/G); \quad (9.6)$$

$$b = H(1-a). \quad (9.7)$$

Решая уравнение (9.1) относительно  $x_i$  и подставляя в него уравнение (9.5), получим:

$$x_i = c y_{i+1} + d x_{i+1}, \quad (9.8)$$

где 
$$c = \frac{G}{L}(a-1); \quad (9.9)$$

$$d = 1 + GH(1-a)/L. \quad (9.10)$$

Математическая модель аппарата представляет собой систему, составленную из уравнений (9.5) и (9.8), записанных для каждой тарелки. Для опытного аппарата при 4-х тарелках уравнений будет всего 8. Для дальнейшего будет удобно получить аналитическое решение этой системы, связывающее параметры (расход, концентрация) материальных потоков на входе и на выходе из аппарата. При этом получим следующее уравнение:

$$y_0 = e y_4 + f x_4, \quad (9.11)$$

где 
$$e = (a^4 + 3a^2bc + 2abcd + b^2c^2 + bcd^2); \quad (9.12)$$

$$f = b(a^3 + 2abc + 2bcd + a^2d + ad^2 + d^3), \quad (9.13)$$

которое дополняет уравнение материального баланса сероводорода:

$$x_0 = x_4 - \frac{G}{L}(y_4 - y_0). \quad (9.14)$$

При проведении промышленного эксперимента на опытной установке по результатам химических анализов газа и жидкости определяют концентрации (мольные доли) сероводорода в жидкости и газах на входе –  $x_0$  и  $y_4$ , соответственно, и выходе  $x_4$  и  $y_0$ , соответственно. Также должны быть известны давление в аппарате  $p$ , а также площадь его поперечного сечения  $S$  для данного аппарата и постоянная Генри  $H$  – для системы, с которой проводится эксперимент. По этим данным в принципе можно рассчитать коэффициент массопередачи для одной тарелки, используя уравнения (9.11) и (9.14). Однако такой расчет будет достаточно сложен, так как придется решать уравнение четвертой степени, корни которого обычно находят численными методами. Другой путь решения задачи состоит в разработке номограммы, свя-

ывающей полученные при обследовании аппарата значения  $x_0$ ,  $x_4$ ,  $y_0$ ,  $y_4$ ,  $G$ ,  $L$  и коэффициент  $a$ . Но такая номограмма была бы слишком сложной. Для упрощения номограммы было бы полезно объединить величины  $x_0$ ,  $x_4$ ,  $y_0$  и  $y_4$  в один комплекс. Это относительно просто сделать для случая, когда расход абсорбента значительно превосходит расход газа, то есть отношение  $G/L$  стремится к нулю. Из уравнений (9.9) и (9.10) легко видеть, что

$$\lim_{G/L \rightarrow 0} c = 0; \quad (9.15)$$

$$\lim_{G/L \rightarrow 0} d = 1. \quad (9.16)$$

Величины коэффициентов  $a$  и  $b$  от  $G/L$  не зависят. С учетом (9.15) и (9.16) из уравнений (8.12) и (8.13) находим:

$$\lim_{G/L \rightarrow 0} e = a^4; \quad (9.17)$$

$$\lim_{G/L \rightarrow 0} f = b(a^3 + a^2 + a + 1) = H(1-a)(a^3 + a^2 + a + 1) = H(1-a^4); \quad (9.18)$$

$$\lim_{G/L \rightarrow 0} y_0 = a^4 y_4 + H(1-a^4) \cdot x_4 = a^4(y_4 - y_4^*) + y_4^*. \quad (9.19)$$

Уравнение (9.19) позволяет достаточно просто по результатам эксперимента найти величину  $a$ :

$$a^4 = \frac{y_0 - y_4^*}{y_4 - y_4^*} = \frac{y_0 - Hx_4}{y_4 - Hx_4}, \quad (9.20)$$

а по ней – коэффициент массопередачи, решив уравнение (8.6) относительно  $k$ .

Для того чтобы выбрать конкретные экспериментальные условия, при которых уравнением (9.20) можно пользоваться для расчета коэффициента массопередачи с достаточной для промышленного экспери-

мента точностью, необходимо задаться допустимой ошибкой величины  $k$ , оценить соответствующую допустимую ошибку  $a^4$  и выбрать граничное значение отношения  $G/L$ , ниже которого уравнение (9.20) обеспечивает заданную точность расчета.

Будем считать допустимой ошибкой расчета величины коэффициента массопередачи 5 %. Такая ошибка для опытов, проводимых в цехе действующего предприятия, значительно меньше ошибок, вызванных невозможностью поддерживать стабильный режим, ошибок измерений и химических анализов, которые, как показывает опыт, в сумме достигают 20 % и более. Расчеты показывают, что при сочетании параметров, имеющем место при абсорбции сероводорода из воздуха в опытном аппарате (например, при  $G = 10$  моль/с,  $S = 0,385$  м<sup>2</sup>,  $H = 5,43$  моль/моль  $P = 50000$  Па), такой точности можно достичь только при  $G/L < 0,001$ , что далеко выходит за рамки соотношений газ/жидкость, исследованных в лабораторном эксперименте.

Ошибку расчета по уравнению (9.20) при  $G/L > 0,001$  можно уменьшить, искусственно видоизменив его:

$$a^4 = \frac{y_0 - 0,5H(x_4 + x_0)}{y_4 - Hx_4}. \quad (9.21)$$

Уравнение (9.21) позволяет достичь удовлетворительной точности расчета при значениях  $G/L$ , достигающих 0,01.

Следует отметить, что расчет величины  $a$  по уравнению (9.21), как, впрочем, и по (9.20), имеет систематическую ошибку – значения этого коэффициента оказываются заниженными. Чтобы избежать этой ошибки при обработке результатов заводского эксперимента, рекомендуется следующая процедура.

1. Нулевое приближение величины  $a$  рассчитывается по экспериментальным значениям  $x_0, x_4, y_0, y_4$  с использованием уравнения (9.21).



2. Далее подстановкой найденного значения  $a$  в уравнения (9.7), (9.12) и (9.13) определяются величины  $b$ ,  $c$  и  $d$ , а по ним из уравнения (9.11) определяют  $y_0$ .

3. Если расчетное значение  $y_0$  отличается от экспериментального на величину менее 5 % (точность химического анализа), то по величине  $a$ , пользуясь формулой (9.6), рассчитывается коэффициент массопередачи.

4. Если ошибка превышает указанную величину и, если  $y_0$ , рассчитанное по (9.11), превышает экспериментальное значение, то значение  $a$  корректируют в сторону увеличения, а если  $y_0$  меньше экспериментального, то значение  $a$  корректируют в сторону уменьшения.

Процедура может быть реализована на ЭВМ. Для подбора величины  $a$  можно использовать метод «деления отрезка пополам».

## **9.2 Математическое моделирование процесса очистки уходящих газов от диоксида серы**

Очистка топочных газов от диоксида серы дистиллерной суспензией является процессом, в основе химизма которого лежит необратимая химическая реакция, приводящая к образованию осадка. При разработке математической модели аппарата для реализации этих процессов были приняты следующие допущения, которые позволили упростить расчет без значительного понижения точности.

Первое допущение связано с линеаризацией рабочей линии. Оно основано на том, что из-за относительно небольшой концентрации распределяемых компонентов в газе в первом приближении можно принять, что расход газа по высоте колонны не меняется.

Второе допущение касается вида уравнения массопередачи. Как это принято для барботажных тарелок, будем считать жидкость на тарелке полностью перемешанной, а газ – движущимся в режиме идеального вытеснения.

Третье допущение: общее давление в аппарате постоянно по всей высоте. Это не вносит большой ошибки, так как сопротивление провальных тарелок в ожидаемых режимах не превышает 500 Па. При этом общее сопротивление будет не более 5500 Па, то есть не более 5,5 % от атмосферного давления.

Схема материальных потоков, принятая в расчете, приведена на рис. 9.1. Построение математической модели аппарата для абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией в принципе не отличается от построения модели аппарата для абсорбции сероводорода. Поэтому уравнения рабочей линии (9.1) и кинетики процесса на  $i$ -той тарелке (9.2) отличий не имеют. Отличие имеется в формуле для расчета движущей силы процесса  $\Delta y$ , так как равновесное давление  $\text{SO}_2$  над дистиллерной суспензией равно нулю.

При принятых допущениях и обозначениях движущая сила абсорбции на одной тарелке

$$\Delta y = \frac{y_i - y_{i-1}}{\ln \frac{y_i}{y_{i-1}}}. \quad (9.22)$$

Из уравнения (9.2) после преобразований и подстановки в него (9.22) получим:

$$y_i = y_{i-1} \exp \frac{k_{\Gamma} SP}{G}. \quad (9.23)$$

При числе тарелок, равном  $n$ ,

$$\frac{y_k}{y_0} = \left( \exp \frac{k_{\Gamma} SP}{G} \right)^n = \left( \exp \frac{nk_{\Gamma} SP}{G} \right), \quad (9.24)$$

где  $G$  моль/с – мольный расход газа;

$y_i, y_{i-1}$  – мольная доля диоксида серы в газе на выходе и на входе в тарелку соответственно;

$y_k, y_0$  – мольная доля диоксида серы в газе на выходе и на входе в аппарат соответственно;

$S$  – площадь поперечного сечения аппарата,  $\text{м}^2$ ;

$P$  – общее давление на тарелке, Па;

$\Delta y$  – средняя движущая сила абсорбции, мольные доли;

$k$  – коэффициент массопередачи,  $\text{моль}/\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2$ .

Формула (9.24) позволяет рассчитать концентрацию оксида серы на выходе из аппарата с числом тарелок, равным  $n$ , она, собственно, и является его математической моделью. Сравнивая ее с математической моделью для улавливания из газа сероводорода, можно видеть, что равенство нулю равновесного давления улавливаемого газа приводит к существенному упрощению математической модели аппарата. Этой же формулой можно воспользоваться для расчета количества диоксида углерода, поглощенного из газа одновременно с диоксидом серы. Однако при этом значение коэффициента массопередачи  $k$  следует рассчитывать по формуле (8.1).

При абсорбции  $\text{SO}_2$  дистиллерной суспензией большая часть активного вещества –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – находится в твердой фазе. Как показано выше в разделе 8, это приводит к тому, что при относительно больших скоростях абсорбции растворение гидроксида кальция становится лимитирующей стадией. В принципе, уравнение (7.27) учитывает эту особенность процесса, если правильно выбрать коэффициенты из таблицы 7.1. Правда, при этом расчет числа тарелок по уравнению (9.24) усложняется, так как необходимо рассчитывать часть аппарата, где парциальное давление диоксида серы  $p_{\text{SO}_2}$  больше 100 Па, отдельно от части, где  $p_{\text{SO}_2}$  меньше этой величины.

Расчет можно упростить, если учесть, что, как показывает опыт и простые расчеты, уже на первой тарелке давление диоксида серы в газе падает ниже 100 Па. Поэтому, рассчитав одну тарелку из условия лимитирования массопередачи растворением гидроксида кальция,

остальные можно считать, полагая сопротивление газовой пленки лимитирующим.

Для того чтобы найти скорость абсорбции диоксида серы при условии, что определяющее влияние на нее оказывает скорость растворения шлама, рассмотрим следующий упрощенный механизм процесса. Диоксид серы диффундирует сквозь газовую пленку к поверхности жидкости, где вступает в реакцию с растворенным гидроксидом кальция. Последний поступает в зону реакции в результате растворения твердого вещества. Сопротивление переносу диоксида серы и гидроксида кальция в зону реакции отсутствует. Такая модель, безусловно, сильно упрощает реальный механизм процесса, который, скорее всего, включает гидратацию диоксида серы, диссоциацию сернистой кислоты, реакцию нейтрализации и, возможно, другие стадии. Однако, как будет показано ниже, даже на основании упрощенного механизма удастся построить удовлетворительную кинетическую модель.

Запишем уравнения скорости процесса, отнесенной к  $1 \text{ м}^2$  поперечного сечения аппарата для каждой стадии, отвечающей предложенному механизму процесса.

1. Скорость транспорта диоксида серы через газовую пленку

$$r_{\text{SO}_2} = k_{\text{Г}} (p_{\text{SO}_2} - p_{\text{SO}_2, \text{п}}), \quad (9.25)$$

где  $(p_{\text{SO}_2}, p_{\text{SO}_2, \text{п}})$ , – парциальные давления диоксида серы в основной массе газа и на поверхности массопередачи соответственно, Па.

2. Равновесие на поверхности массопередачи

$$p_{\text{SO}_2, \text{п}} = H \cdot c_{\text{SO}_2, \text{п}}, \quad (9.26)$$

где  $c_{\text{SO}_2, \text{п}}$  – концентрация диоксида серы в жидкости на поверхности массопередачи, моль/м<sup>3</sup>.

3. Скорость химической реакции:

$$r_{SO_2} = k_p c_{SO_2, п} \cdot c_{Ca(OH)_{2, п}}, \quad (9.27)$$

где  $k_p$  – константа скорости реакции, отнесенная к площади поперечного сечения аппарата, м<sup>4</sup>/моль·с;

$c_{Ca(OH)_{2, п}}$  – концентрация гидроксида кальция в зоне реакции, моль/м<sup>3</sup>.

4. Скорость растворения гидроксида кальция равна скорости абсорбции диоксида серы:

$$r_{SO_2} = r_{Ca(OH)_2} = k_S g_{шл} (c_{Ca(OH)_2} - c_{Ca(OH)_{2, п}}), \quad (9.28)$$

где  $k_S$  – константа скорости растворения шлама, отнесенная к поперечному сечению аппарата, моль/м<sup>2</sup>·с;

$g_{шл}$  – массовая доля шлама в дистиллерной суспензии;

$c_{Ca(OH)_2}$  – растворимость гидроксида кальция в дистиллерной суспензии, моль/м<sup>3</sup>.

Исключив из системы уравнений (8.25)÷(8.28) величины  $p_{SO_2, п}$  и  $c_{Ca(OH)_{2, п}}$  получим следующее уравнение:

$$r_{SO_2} = 0,5 \left( k_\Gamma p_{SO_2} + \frac{k_\Gamma k_S g_{шл} H}{k_p} + k_S g_{шл} c_{Ca(OH)_2} \right) - \sqrt{0,25 \left( k_\Gamma p_{SO_2} + \frac{k_\Gamma k_S g_{шл} H}{k_p} + k_S g_{шл} c_{Ca(OH)_2} \right)^2 - k_\Gamma k_S g_{шл} p_{SO_2} c_{Ca(OH)_2}}. \quad (9.29)$$

В полученном уравнении есть две величины:  $k_p$  и  $k_S$ , которые определены экспериментально. При 20 °С:  $k_p = 0,0113$  м<sup>4</sup>/моль·с и  $k_S = 0,59$  моль/м<sup>2</sup>·с. В расчете принято:  $c_{Ca(OH)_2} = 22$  моль/м<sup>3</sup> [70 с. 57],

$H = 56,6 \text{ Па}\cdot\text{м}^3/\text{моль}$  (рассчитано по данным справочника [78]). Значение  $k_{\Gamma}$  рассчитывали по формуле (7.27) с коэффициентами из табл. 7.1 (первая строка). Точность расчета скорости абсорбции по уравнению (9.29) характеризуется остаточной СКО –  $5,5\cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{м}^2\cdot\text{с}$  и коэффициентом корреляции эксперимента с расчетом 0,98.

Расчет при других температурах можно выполнять, учитывая, что, как показано выше, кинетика абсорбции диоксида серы дистиллерной суспензией не зависит от температуры. Поэтому допустимо принять, что произведение  $k_S c_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$  и комплекс  $\frac{k_S H}{k_p}$  не зависят от температуры

$$\text{и тогда } k_S c_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 12,9; \text{ а } \frac{k_S H}{k_p} = 2922. \quad (9.30)$$

Таким образом, расчетное уравнение для определения скорости абсорбции на первой по ходу газа тарелке будет иметь вид:

$$r_{\text{SO}_2} = 0,5k_{\Gamma} p_{\text{SO}_2} + g_{\text{шл}} (1461 \cdot k_{\Gamma} + 6,45) - \sqrt{[0,5 \cdot k_{\Gamma} p_{\text{SO}_2} + g_{\text{шл}} (1461 \cdot k_{\Gamma} + 6,45)]^2 - 12,9k_{\Gamma} k_S g_{\text{шл}}}. \quad (9.31)$$

Поскольку при определении  $p_{\text{SO}_2}$  надо знать парциальное давление диоксида серы на выходе из тарелки, а его можно рассчитать по уравнению материального баланса, лишь зная скорость абсорбции, уравнение (9.31) необходимо решать методом последовательных приближений.

Расчет и соответственно математическое моделирование процесса очистки газа от диоксида серы дистиллерной суспензией не ограничивается моделью процесса абсорбции. Дело в том, что по технологическим условиям суспензия подается в аппарат с температурой  $90\div 95 \text{ }^\circ\text{C}$ . Взаимодействуя с газом, она будет охлаждаться, а газ насыщаться влагой.

Обычно в расчете аналогичных аппаратов, где происходит испарение жидкости, контактирующей с горячим газом (например, сушилок,

башен для грануляции и т.п.) прибегают к совместному решению уравнений тепло- и массопереноса:

$$G c_{\Gamma} dt = \alpha_{\Gamma} (t_i - t) dS ; \quad (9.32)$$

$$G dx = k_{\Gamma} (x_i - x) dS , \quad (9.33)$$

где  $G$  – массовый расход газа кг/с;

$c_{\Gamma}$  – теплоемкость газа, кДж/кг град;

$t_i, t$  – температуры поверхности раздела газ-жидкость и основной массы газа, соответственно, °С;

$S$  – площадь поверхности контакта фаз, м<sup>2</sup>;

$x_i, x$  – влагосодержание газа, равновесного с жидкостью на поверхности раздела фаз и основной массы газа соответственно, кг/кг;

$\alpha_{\Gamma}$  – коэффициент теплоотдачи со стороны газовой фазы, Вт/м<sup>2</sup>·град;

$k_{\Gamma}$  – коэффициент массопередачи, кг/м<sup>2</sup>с.

При этом общая скорость переноса теплоты к жидкости с учетом теплоты конденсации составляет:

$$L c_{\Gamma} dt_{\Gamma} = [\alpha_{\Gamma} (t - t_i) + rk_{\Gamma} (x - x_i)] dS , \quad (9.34)$$

где  $r$  – теплота парообразования, кДж/кг;

$c_{\Gamma}$  – теплоемкость жидкости, кДж/кг град.

Несмотря на кажущуюся простоту уравнения (9.34), его интегрирование оказывается достаточно сложным из-за того, что величины  $t_i$  и  $x_i$  – неизвестны и к тому же функционально зависимы друг от друга. В результате к решению необходимо привлекать уравнение теплоотдачи в жидкой фазе, что приводит к достаточно сложной модели, решение которой рационально выполнять только с применением ЭВМ.

Интересный подход был предложен Меркелем и Хиршем [79] для процессов сушки, но нашел применение, главным образом при проектировании градирен. Ими было показано, что использование движущей силы, выраженной в единицах энтальпии, приводит к существен-

ному упрощению расчетов. Суть предложения сводилась к следующему. Уравнение (9.34) можно преобразовать к виду:

$$L c_{\Gamma} dt_{\Gamma} = k_{\Gamma} [\alpha_{\Gamma} c_{\Gamma} (t - t_i) / k_{\Gamma} c_{\Gamma} + r (x - x_i)] dS, \quad (9.35)$$

Отношение  $\alpha_{\Gamma} / k_{\Gamma} c_{\Gamma}$  в формуле (9.35) носит название психрометрический коэффициент и известно из теории «мокрого» термометра. Как показывают многочисленные опыты [44], для системы вода – воздух и близких к ней по физическим свойствам, например, вода – дымовые газы, дистиллерная суспензия – дымовые газы, значение указанного отношения близко к единице. Тогда уравнение (9.35) можно переписать следующим образом:

$$L c_{\Gamma} dt_{\Gamma} = k_{\Gamma} [(c_{\Gamma} t + rx) - (c_{\Gamma} t_i + r x_i)] dS. \quad (9.36)$$

Если учесть, что энтальпия влажного воздуха  $H_{\Gamma} = c_{\Gamma} t + rx$  и уравнение баланса энергии  $L c_{\Gamma} dt_{\Gamma} = G dH_{\Gamma}$ , то из уравнения (9.36) становится очевидным, что скорость обмена теплотой между жидкостью и газом пропорциональна разности энтальпий основной массы газа и газа, равновесного с охлаждающей жидкостью на поверхности раздела фаз с коэффициентом пропорциональности, равным  $k_{\Gamma}$ . То есть

$$G \frac{dH_{\Gamma}}{dS} = k_{\Gamma} (H_{\Gamma} - H_i). \quad (9.37)$$

Таким образом, упрощение модели достигается за счет того, что система (9.32), (9.33) заменяется одним уравнением (9.37). Тем не менее, рассмотренный выше подход не устраняет неопределенности относительно температуры жидкости и газа на поверхности раздела фаз и соответственно равновесной энтальпии газа. Для преодоления этой неопределенности по аналогии с массопередачей выразим общую движущую силу переноса энергии между газом и жидкостью в единицах энтальпии. То есть представим общую движущую силу как сумму отдельных движущих сил в газовой и жидкой фазах:



$$G dH_{\Gamma} = L dH_{\text{ж}} = L c_{\text{ж}} dt_{\text{ж}} = K_{\text{н}} (H^* - H_{\Gamma}) dS, \quad (9.38)$$

где  $H^*$  – энтальпия газа, равновесного с основной массой охлаждающей жидкости, кДж/кг, причем

$$H^* - H_{\Gamma} = (H_i - H_{\Gamma}) + (H^* - H_i); \quad (9.39)$$

$$\frac{1}{K_{\text{н}}} = \frac{1}{k_{\Gamma}} + \frac{H^* - H_i}{\alpha_{\text{ж}}(t_i - t_{\text{ж}})}, \quad (9.40)$$

где  $\alpha_{\text{ж}}$  – коэффициент теплоотдачи от поверхности раздела фаз в основную массу жидкости.

В работе [80] определено, что в зависимости от условий протекания процесса (отношения  $L/G$  и  $t_{\text{ж}}$ ) сопротивление переносу энтальпии со стороны жидкости, которое характеризуется величиной  $(1/\alpha_{\text{ж}}) \left[ (H^* - H_i) / (t_{\text{ж}} - t_i) \right]$  составляет 27÷46 % от общей величины сопротивления, причем эта доля снижается с ростом плотности орошения жидкостью и снижением температуры. Там же определено, что для насадочных колонн отношение  $\alpha_{\text{ж}}/k_{\Gamma}$  растет пропорционально  $L^{0,43}$ .

Таким образом, сопротивление переносу энергии со стороны жидкости достаточно велико и его нельзя игнорировать, а следовательно, пользоваться данными о массоотдаче в газовой фазе для расчета переноса энтальпии. Тем не менее, можно показать, что поскольку массопередача при абсорбции диоксида серы при  $p_{\text{SO}_2} < 100$  Па контролируется газовой пленкой, то коэффициент массопередачи, рассчитанный по уравнению (7.27), может быть легко пересчитан в величину  $K_{\text{н}}$  из уравнения (9.38). Действительно, результаты исследования массопередачи обобщались нами, исходя из обычного уравнения массопереноса:

$$G dx = k_{\Gamma} (p_{\text{н}}^* - p_{\text{н}}) dS, \quad (9.41)$$

где  $p_{\Pi}^*$  и  $p_{\Pi}$  – равновесное давление улавливаемого компонента над основной массой жидкости и его парциальное давление в газе соответственно, Па.

Влагосодержание газа  $x$  связано с его парциальным давлением известным [81] соотношением:

$$x = 0,622 p_{\Pi} / (p_{\text{общ}} - p_{\Pi}), \text{ где } p_{\text{общ}} - \text{общее давление.}$$

Учитывая, что в интервале температур 20÷50 °С давление  $p_{\Pi}$  не превышает 10 %  $p_{\text{общ}}$ , в первом приближении можно принять:  $x \cong 0,622 p_{\Pi} / p_{\text{общ}}$ . Тогда энтальпийную движущую силу можно выразить через парциальное давление водяного пара следующим образом:

$$H^* - H_{\Gamma} = c_{\Gamma}(t_{\text{ж}} - t_{\Gamma}) + 0,622 \cdot r (p_{\Pi}^* - p_{\Pi}) / p_{\text{общ}}. \quad (9.42)$$

Обычно при непосредственном контакте газа и жидкости значение  $(t_{\text{ж}} - t_{\Gamma})$  не превышает 20 °С, соответственно  $c_{\Gamma}(t_{\text{ж}} - t_{\Gamma}) > 5 \text{ кДж/кг}$ . В аналогичных температурных условиях значение  $0,622 \cdot r (p_{\Pi}^* - p_{\Pi}) / p_{\text{общ}}$  составляет около 100 кДж/кг, то есть величину, на два порядка большую. Поэтому членом  $c_{\Gamma}(t_{\text{ж}} - t_{\Gamma})$  в уравнении (9.42) можно пренебречь, тогда окончательно получим:

$$H^* - H_{\Gamma} \approx 0,622 \cdot r (p_{\Pi}^* - p_{\Pi}) / p_{\text{общ}}. \quad (9.43)$$

Теперь, подставив (9.43) в (9.38) и поделив (9.41) на результат подстановки, учитывая, что  $G dH_{\Gamma} = G r dx$ , получим:

$$K_{\Pi} = k_{\Gamma} p_{\text{общ}} / 0,622. \quad (9.44)$$

Следующий вопрос, после того, как определились с основным дифференциальным уравнением, описывающим процесс (уравнение (9.38) с коэффициентом  $K_{\Pi}$  из (9.44)), является вопрос о структуре

алгоритма расчета математической модели охлаждения дистиллерной жидкости в абсорбере.

Трудность заключается в том, что, во-первых, уравнение (9.38) – нелинейное, причем эта нелинейность определяется нелинейностью функции  $H^* = f(t_{\text{ж}})$ , и его необходимо решать численными методами; во-вторых, поскольку аппарат для очистки газа от диоксида серы является противоточным аппаратом, часть исходных данных для расчета задана на входе газа, а часть – на противоположном конце аппарата, на входе жидкости.

При расчете аппаратов со ступенчатым контактом фаз рекомендуют [82], введя ряд допущений, в частности, о линейности равновесной кривой на протяжении одной ступени контакта и/или об идеальном перемешивании жидкости на ней, свести задачу к замене дифференциального уравнения процесса системой алгебраических и решать эту систему методом итераций. При этом по технологическим, балансовым или иным соображениям назначают величины параметров жидкости и газа на входе газа в аппарат. Производят потарелочный расчет аппарата от первой тарелки, считая снизу, до последней. Полученные в расчете параметры жидкости сравнивают с заданными на входе жидкости в аппарат и, если расхождение рассчитанных и заданных параметров окажется слишком большим, исходные данные корректируют, и расчет повторяют. Так поступают до тех пор, пока расчет и задание не совпадут с заданной точностью.

Рассмотрим преобразование дифференциального уравнения (9.38) в систему алгебраических уравнений. Для этого примем, что в пределах одной тарелки жидкость полностью перемешана, а газ движется в поршневом режиме (идеальное вытеснение). Такая модель структуры потоков близка к реальной для крупноперфорированных противоточных тарелок, которые устанавливают в газоочиститель. Тогда уравнение (9.38) в пределах одного контактного устройства имеет аналитическое решение:

$$G(H_{\Gamma,i-1} - H_{\Gamma,i}) = K_H S (H_{\Gamma,i-1} - H_{\Gamma,i}) / \ln \left( \frac{H_{\Gamma,i-1} - H_i^*}{H_{\Gamma,i} - H_i^*} \right), \quad (9.45)$$

откуда:

$$H_{\Gamma,i} = \frac{H_{\Gamma,i-1} - H_i^*}{\exp\left(\frac{K_H S}{G}\right)} + H_i^*, \quad (9.46)$$

где  $i$  – номер тарелки.

Ниже описан алгоритм расчета математической модели аппарата, который пригоден не только для расчета теплообмена между очищаемым газом и дистиллерной суспензией, но и для любого процесса контактного охлаждения газа, содержащего один конденсирующийся компонент, например, водяной пар. Алгоритм предназначен для проектного или поверочного расчетов, а именно, определения числа контактных ступеней для достижения заданной степени охлаждения газа или определения степени охлаждения газа при заданном числе контактных ступеней и расходе охлаждающей жидкости.

Исходными данными для расчета являются:

ДЛЯ ГАЗА:

теплоемкость сухой части газа	$c_{\Gamma}$ , кДж/кг °С;
общее давление (абсолютное)	$P_{\text{общ}}$ , Па;
влажесодержание исходного газа сухой части	$x$ , кг/кг;
теплосодержание (энтальпия) газа	$H_{\Gamma,0}$ , кДж/кг,
или его температура	$t_{\Gamma,0}$ , °С;
расход газа	$G$ , кг/ч.

ДЛЯ ЖИДКОСТИ:

теплоемкость	$c_{\text{ж}}$ , кДж/кг °С;
нормальная температурная депрессия	$\Delta$ , °С;
температура жидкости	$t_{\text{ж}}$ , °С;
расход жидкости	$L$ , кг/ч.

В случае поверочного расчета дополнительно задается число контактных ступеней. Для проектного расчета в задание входит теплосодержание или температура выходящего газа.

Алгоритмом предусмотрена возможность задания эффективности контактного элемента по Мерфи [44]. В этом случае коэффициент массопередачи не вычисляется, и алгоритм реализует метод «теоретических тарелок» [83].

Как видно из набора исходных данных, при проведении проектного расчета для сечения аппарата, соответствующего входу газа, заданы или могут быть определены из материального баланса все параметры контактирующих сред. Поэтому расчет выполняется за один проход. При разработке алгоритма использован метод Эйлера [84]. Применительно к рассматриваемому случаю этот метод заключается в том, что по исходным данным и рассчитанной температуре охлаждающей жидкости, выходящей из аппарата, с использованием уравнений (9.46) и теплового баланса тарелки (уравнения рабочей линии) вычисляют параметры газа на выходе из первой, считая снизу, тарелки и жидкости на входе в нее. По этим данным рассчитывают следующую тарелку и продолжают расчет до тех пор, пока значение энтальпии газа на выходе из  $i$ -той тарелки не окажется ниже заданной величины для охлажденного газа. Расчет прекращается, а его результаты могут быть проиллюстрированы графиком в координатах: температура охлаждающей жидкости – теплосодержание газа, а также распечатаны в виде таблицы со значениями параметров газа и жидкости на каждой тарелке.

При проведении поверочного расчета задано число ступеней контакта, но неизвестна энтальпия выходящего газа. Поэтому нельзя рассчитать температуру выходящей из аппарата жидкости и провести расчет, как было описано выше. В этом случае расчет ведется итеративно. Задается нулевое приближение указанной температуры, и расчет ведут так же, как и при проектном расчете, однако, вычисления прекращаются после расчета последней тарелки, число которых в данном случае задано. Расчетное значение температуры дистиллерной

суспензии на входе в эту тарелку сравнивается с заданным и, если расхождение велико (в рассматриваемом алгоритме превышает  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), подбирают лучшее приближение температуры выходящей жидкости, и расчет повторяют. Подбор температуры выходящей жидкости выполняется методом деления отрезка пополам [84]. Вся процедура повторяется до тех пор, пока расчетное и заданное значения температуры жидкости на входе в аппарат не совпадут с указанной выше точностью. Результаты расчета оформляются так же, как и в предыдущем случае.

Рассмотрим подробней структуру алгоритма поверочного расчета, как более сложного. Вначале находят температуру равновесной, с приходящим газом, охлаждающей жидкости, то есть температуру мокрого термометра, выше которой охлаждающая жидкость не может быть нагрета данным газом. Расчет выполняется итеративно, то есть задают приближенное значение искомой температуры  $t_j$ , вычисляют соответствующее ей теплосодержание газа  $H_r$  и сравнивают с заданным. Если расхождение превышает  $1\text{ кДж / кг}$ , приближение корректируют, и расчет повторяют до достижения указанной точности. Поскольку интересующая нас температура находится в интервале  $0\div 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , первый расчет выполняют для температуры  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  в следующей последовательности. Используя заданное значение нормальной температурной депрессии  $\Delta$  для жидкости, подаваемой в газоочистной аппарат, рассчитывают температуру насыщенного пара чистой воды над раствором данной температуры. Используется формула Тищенко [83]. Для этого вычисляют вспомогательные величины:

$$a = 2510 + 2,538 \cdot t_j + 8,85\Delta / (2,538 - 0,0162\Delta); \quad (9.47)$$

$$b = 2510 \cdot t_j - 1209\Delta / (2,538 - 0,0162\Delta). \quad (9.48)$$

и собственно искомую температуру  $t_j^o$ :

$$t_j^o = a/2 - a^2/4 - b. \quad (9.49)$$

Рассчитывают парциальное давление водяного пара  $p_{\Pi}$  для этой температуры по формуле Ренкина  $P_{\Pi} = 10^{15,8817 - (2,42036 + 327,467/T_p)^2}$ , где  $T_p$  - температура в абсорбере, К, затем определяют теплосодержание водяного пара  $H_{\Pi}$  (используют методы расчета физико-химических величин из [85]) и собственно теплосодержание газа  $H_{\Gamma}$ :

$$H_{\Pi} = 2483,9 + 1,989 \cdot t_j - 6,6337 \cdot 10^{-5} p_{\Pi}; \quad (9.50)$$

$$H_{\Gamma} = c_{\Gamma} t_j + 0,8041 \cdot p_{\Pi} H_{\Pi} / (p_{\text{общ}} - p_{\Pi}) \cdot \rho_{\text{с.г}}. \quad (9.51)$$

где  $\rho_{\text{с.г}}$  - плотность сухой части газа, кг/м<sup>3</sup>.

Если рассчитанное значение  $H_{\Gamma}$  меньше заданного, к нулевому приближению температуры (при первой итерации - это 50 °С) добавляют 50 / 2 = 25 °С, если больше, - то эту же величину вычитают из  $t_j$ , получают новое приближение  $t_j$  и повторяют расчет  $H_{\Gamma}$ . Если и теперь  $H_{\Gamma}$  отличается от заданной величины,  $t_j$  опять изменяют, как было указано выше, но прибавляют или вычитают уже 25 / 2 = 12,5 °С. Так, делая на каждом шаге добавку пополам и корректируя  $t_j$ , если  $H_{\Gamma}$  меньше заданного, вверх, а если больше - вниз, и повторяя расчет  $H_{\Gamma}$ , добиваются равенства расчета и задания с точностью до единицы. Найденную в результате величину  $t_j$  считают равновесной с входящим газом, то есть  $t_j = t_0^*$ .

Теперь находят нулевое приближение температуры жидкости на выходе из газоочистного аппарата  $t_{\text{ж,о}}$ , в качестве которого используется среднеарифметическое значение температур жидкости, входящей

в аппарат  $t_{ж,n+1}$ , и найденной в предыдущем расчете  $t_0^*$ . Определяют также исходный шаг корректировки этой величины  $A = (t_0^* - t_{ж,n+1}) / 2$ . Затем находят теплосодержание газа, равновесного с охлаждающей жидкостью  $H_n^*$  при температуре  $t_{ж,n+1}$ , по формулам (9.47)÷(9.51) и теплосодержание газа, покидающего аппарат  $H_{г,n}$  – по уравнению рабочей линии:

$$H_{г,n} = c_{ж} L (t_{ж,n+1} - t_{ж,о}) / G + H_{г,о}. \quad (9.52)$$

Далее идет проверка допустимости нулевого приближения  $t_{ж,о}$  по условию совпадения знаков разностей  $H_{г,n} - H_{г,о}$  и  $H_n^* - H_{г,n}$ . Если условие выполняется, то расчет продолжают, если нет, то  $t_{ж,о}$  сразу уменьшают на величину  $A/2$ , и возвращаются к расчету  $H_{г,n}$  (формула (9.52)).

В случае совпадения знаков приведенных выше разностей начинают потарелочный расчет аппарата. По формулам (9.47)÷(9.51) находят теплосодержание газа, равновесного с жидкостью на данной тарелке,  $H_i^*$ , затем по формуле (9.46) – теплосодержание газа, покидающего тарелку  $H_{г,i}$ , температуру жидкости на входе в тарелку (по уравнению рабочей линии):

$$t_{ж,i} = t_{ж,о} + G(H_{г,i} - H_{г,о}) / c_{ж} L. \quad (9.53)$$

Расчет по формулам (9.46)÷(9.53) повторяют для каждой тарелки, пока их число не достигнет заданного для данного аппарата числа  $n$ . После этого проводят проверку знака и абсолютной величины разности расчетной температуры входящей жидкости  $t_{ж,n+1}$  и заданного ее значения. Если абсолютная величина этой разности меньше  $0,5$  °С, расчет прекращают и переходят к печати результатов, в противном



случае расчет повторяют со скорректированным значением  $t_{ж,о}$ . Корректировку осуществляют следующим образом:  $t_{ж,о}$  увеличивают на  $A/2$ , если указанная выше разность отрицательна, и уменьшают на эту же величину, если положительна. Перед началом каждой следующей итерации величину  $A$  заменяют на  $A/2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Протокол заседания Коллегии Министерства энергетики Украины от 24.12.1999 г.

2. Яцкевич С.В. Проблемы экологии в энергетике Украины и пути их решения – защита атмосферного воздуха от вредных выбросов ТЭС / С.В. Яцкевич, Ю.В. Струц, И.И. Ярошевская // Защита атмосферного воздуха от вредных выбросов ТЭС: первая американо-украинская конф., сент., 1996г.: сб. докл. – К., 1996. – С. 3.

3. Про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2009-2011 рр.: Національні доповіді у Києві 2011 р. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.menr.gov.ua/docs/activity-dopovidi/Final%20report%202009%202009%2010.pdf>.

4. Криомагнитная сепарация пылеугольного топлива – путь энергосбережения и улучшения экологических показателей работы ТЭС / Лаптиенко А.Я., Икономопуло В.П., Таранник Н.В. и др. – К.: Энергетика и электрификация. – 2004. – № 5. – С. 49-53.

5. Гусар Н.А. Некоторые мероприятия по уменьшению выбросов золы и окислов серы, наиболее целесообразные и возможные для применения в условиях ТЭС Украины / Н.А. Гусар, С.Г. Доманский, Л.П. Яриш и др. // Защита атмосферного воздуха от вредных выбросов ТЭС: первая американо-украинская конф., сент., 1996г.: сб. докл. – К., 1996. – С. 3.

6. Нестеренко Л.Л. Основы химии и физики горных ископаемых / Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев. – К.: Выssh. shk., 1987. – 359 с.

7. Энергетика и охрана окружающей среды. / В.И. Бабий, Н.Г. Залогин, Л.И. Кропп, Ю.М. Костиркич. – М.: Энергия, 1979. – 352 с.

8. Защита атмосферы от промышленных загрязнений : справочник в 2-х ч. – Ч. 1.; пер. с англ. под ред. Калверта С., Инглунда Г.М. – М.: Металлургия, 1988. – 758 с.

9. Веччи С.Д. Технологии очистки газов на ТЭС, сжигающих уголь / С.Д. Веччи, Д.Д. Воргол, Г.А. Кудлак // Сжигание топлив с минимальным воздействием на окружающую среду : междунар. семинар Бабкок-Вилкокс : – М : ВТИ, 1993.

10. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды / В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников – М.: Химия, 1989. – 512 с.

11. Скалкин Ф.В. Энергетика и окружающая среда / Ф.В. Скалкин, А.А. Канаев, И.З. Копп – Л.: Энергоиздат., 1981. – 280 с.

12. Рихтер Л.А. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС / Л.А. Рихтер, Э.П. Волков, В.Н. Покровский – М.: Энергоиздат, 1981. – 296 с.

13. Шилиянг Г.Д. Газификация угля / Г.Д. Шилиянг, Б.Бонн, У. Краус . – М.: Недра, 1986. – 175 с.

14. Корчевой Ю.П. Технология сжигания угля в циркулирующем кипящем слое / Ю.П. Корчевой, А.Ю. Майстренко, С.В. Яцкевич. – К., 1994. – 62 с.

15. Мостинский И.Л. О возможности очистки газов ТЭС от диоксидов серы щелочным регенерируемым сорбентом / И.Л. Мостинский, Я.М. Визель, Е.Е. Троцинский // Теплоэнергетика. – 1990. – №2. – С. 50–54.

16. Нолан П.С. Сероочистка дымовых газов на ТЭС / П.С. Нолан // Сжигание топлив с минимальным воздействием на окружающую среду : междунар. конф., июнь 1993г. : тезисы докл. – М., 1993. – 42 с.

17. Мадоян А.А. Сероулавливание на ТЭС / А.А. Мадоян, Г.В. Базаянц К.,: Техника, 1992. – 160 с.

18. Антощенко М.И. Об освоении опытно-экспериментальной сероулавливающей установки / М.И. Антощенко // Энергетик. – 1991. – №6. – С. 23–24.

19. Шмиголь И.Н. Применение сероулавливающих установок в России / И.Н. Шмиголь, Б.В. // Сжигание топлив с минимальным воздействием на окружающую среду : междунар. конф., июнь 1993г. : тезисы докл. – М., 1993. – 42 с.

20. Солдатенко В.Ф. Опытнo-промышленная установка по очистке дымовых газов от диоксида серы / В.Ф. Солдатенко, А.Н. Зуев, В.А. Кушнарeв // Энергетик. 1991. – №6. – С. 8–9.

21. Роль озона в окислительных реакциях при его взаимодействии с дымовыми газами ТЭС / В.А. Лозовский, С.С. Новоселов, В.А. Светличный и др. // Теплоэнергетика. – 1998. – №8. – С. 20–22.

22. Рыжиков В.А. Технология одновременной очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы и азота озono-аммиачным методом / В.А. Рыжиков, Ф.Д. Барзали // Электрические станции. – 1993. – №1. – С. 18–19.

23. Рыжиков В.А. Новая промышленная технология одновременной очистки дымовых газов ТЭС от оксидов серы и азота / В.А. Рыжиков, Ф.Д. Барзали // Защита атмосферного воздуха от вредных выбросов ТЭС: первая американо-украинская конф., сент., 1996г.: сб. докл. – К., 1996.

24. Кулиш О.Н. Очистка дымовых газов от оксидов серы с использованием продуктов термического разложения карбамида / С.А. Кужеватов, М.Н. Кузнецов // Промышленная теплоэнергетика. – 1995. – №2. – С. 44–46.

25. Парогазовая установка для очистки газов от вредных компонентов / И.Н. Ильин, Д.М. Блумберг, И.К. Вейденберг, и др. – а.с. СССР №1315005, кл. В 01 D 47/06, 53/18. – 1987.

26. Рекламный проспект ВДНХ Латвийской ССР. – Рига., 1983.

27. Штехман Б.В. Опыт внедрения системы очистки уходящих газов энергетических установок от золы, оксидов серы и азота / Б.В. Штехман // Экологическое строительство и образование : сб. науч. трудов МГСУ. – М. : МГСУ, 1994. – С. 102–105.

28. Авдакушин А.Б. Технологические схемы сероулавливающих установок для очистки дымовых газов ТЭС / А.Б. Авдакушин, Д.К. Буренков // Энергетическое строительство. – 1989. – №7. – С. 7–9.

29. Сухая очистка газов методом распылительной абсорбции. – М.: Экспресс-информация Информэнерго. – Серия: Теплотехника за рубежом. – 1980. – Вып.9. – С. 25–30.

30. Гриценко А.И. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений / А.И. Гриценко, А.И. Гасанин, Л.М. Зиновьева, В.И. Мулин. М.: Недра, 1985.

31. Laseke B.A. Status of flue gas desulfurization / B.A. Laseke, T.W. Dewitt // Chem. Eng. Progr. – 1979. – 75. – №2. – P. 37–50.
32. Позин М.Е. Технология минеральных солей / М.Е. Позин. Л. : Госхимиздат, 1961.
33. Рейд У.Т. Основные факторы процесса поглощения двуокиси серы известняком и доломитом / У.Т. Рейд // Энергетические машины и установки : Труды америк. общества инж.-мех. : 1970. – 92. – Серия А. – №1. – С. 15–22.
34. Пейн Р. Использование технологии многостадийного сжигания газа и инъекции сорбента для снижения эмиссии  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$  / Р. Пейн, Д. Моеда, Б. Фолсом // Защита атмосферного воздуха от вредных выбросов ТЭС: первая американо-украинская конф., сент., 1996г.: сб. докл. – К., 1996.
35. Namala S. LIFAK cuts  $\text{SO}_x$  in Finland / S. Namala // Modern power systems. – 1986. – 6. – №6. – P. 87–91.
36. Вольчин И.А. Технологии сухой и полусухой сероочистки дымовых газов угольных ТЭС / И.А. Вольчин, А.А. Ясинецкий // Энергетика та електрифікація : наук.-вироб. журн. – 2012. – №5. – С. 46-51.
37. Радиационно-химическая очистка отходящих газов тепловых электростанций от оксидов азота и серы / Г.Я. Герасимов, Т.С. Герасимова, И.П. Токмачева и др. // Химия высоких энергий. – 1991. – т. 25. – №2. – С. 99–104.
38. Разработка мокрого варианта технологии электронно-лучевой очистки дымовых газов ТЭС от  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  и золы / А.Л. Файнштейн, И.Н. Мешков, Р.А. Салимов и др. // Защита атмосферного воздуха от вредных выбросов ТЭС: первая американо-украинская конф., сент., 1996г.: сб. докл. – К., 1996. – С. 162–175.
39. Страус В. Промышленная очистка газов / В. Страус. – М.: Химия, 1981. – 616 с.
40. Мерер К.Е. Комплексный метод очистки дымовых газов / К.Е. Мерер, В.Р. Котляр // Электрические станции. – 1995. – № 6. – С. 48–52.
41. Электроэнергия из органических топлив / В.И. Горин, А.Ф. Дьяков, В.В. Дечаев, Г.Г. Ольховский // Теплоэнергетика, 1993. – №6. – С. 12–22.

42. Медунин Д.И. Утилизация отбросных сернистых газов. / Д.И. Медунин : обзор литерат. источн. за 1950–1970 гг. Свердловск : УНИХИМ, 1971. – 97 с.

43. Глебов В.П. Перспективные воздухоохраные технологи в энергетике России / В.П. Глебов // Защита атмосферного воздуха от вредных выбросов ТЭС: первая американо-украинская конф., сент., 1996г.: сб. докл. – К., 1996.– С. 45–55.

44. Шервуд Т., Пигфорд Р., Уилки Ч. Массопередача. – М.: Химия, 1982.– 696 с.

45. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. – М.: Химия, 1974. – 688 с.

46. Hatta S. Absorption studies in the light of the penetration theory // Technological Reports. Tohoku Imperial University. – 1932. – V. 10. – P. 119-128.

47. Hatta S. Absorption velocity of gases by liquids. I. Absorption of CO<sub>2</sub> by KOH solution. // Technological Reports. Tohoku Imperial University. – 1928. – V. 8. – P. 1-25.

48. Коуль А.Л., Розенфельд Ф.С. Очистка газа. – М.: Недра.– 1968.– 392 с.

49. Егоров Н.Н., Дмитриев М.М. и др. Очистка от серы коксовального и других горючих газов.– М.: Metallurgizdat. – 1960. – 342 с.

50. . Ильин Е.Н., Калмер С.Д. Переработка газа и газового конденсата.– М.: ВИНТИ. – 1969.– 86 с.

51. Kohet H.U., Thormann K. Селективная отмывка соединений серы из газовых смесей // Erdol u. Kohle.– 1964.– V. 16.– S. 96-99

52. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / Отв. ред. акад. Пармон В.Н. // Аналитический обзор, вып 40. Серия «Экология».– Новосибирск: СО РАН Инст. катализа, 1996.– 146 с.

53. Пат. Франция № 2626784 МКИ ВО1 D 53/56 53/36. Способ очистки газа, содержащего сероводород / Измаилов З, Замараев К., Хаирулин № 8.901.633 23.07.88; Опубл. 11.08.89.

54. Terres E., Buscher H., Matroff G. The reactions involved and the reaction velocities for the regeneration of the scrubbing solutions in the metal thionate processes for purifying coal gas from ammonia and hydrogen sulfide. A manganese sulfate process. // *Brennstoff-Chem.*– 1954.– V.35, № 9 – p.113–120.

55. Townsend L.G. Operation of the Manchester Liquid Purification Plant at Linacre, Liverpool. // *Inst. Gas Eng. Commun.*– 1953.– № 5.– P. 429-434.

56. Пат. 1719177 США. Gas purification. // Gollmar H.A. Koppers Co.; Оpubл: 2.07.1929.– 3 с.

57. Powell A.R. Removal of hydrogen sulfide from gas // *Chemical and Metallurgical Engineering.* – 1936. – V. 43.– P. 307-309.

58. Nicklin T., Brunner E. Hydrogen Sulfide removal by the Stretford Liquid purification process // *Institute of Gas Engineering Communication* – 1961.– P. 593-599.

59. Spozz F. W. Removal of hydrogen sulfide from gas by soda-potash mixture // *American Gas Association Proceedings.*– 1921.– V. 3.– P. 282-364.

60. Пат. 2242323 США, Очистка газа от сероводорода // Поцел А.Р. – Заявл. 28.03.40; Оpubл. 09.12.41.

61. Литвиненко М.С. Очистка коксового газа от сероводорода. – Харьков: *Металлургиздат*, 1959. – 307 с.

62. Страус В. Промышленная очистка газов. – М.: *Химия.*– 1981.– 625 с.

63. А.с. № 1333698 СССР. Способ очистки коксового газа от сероводорода./ Зелинский К.В. Оpubл. Бюл. № 32, 1987. – С. 49.

64. Пат. № 3471249 США. Способ удаления сероводорода. – Заявл. 02.02.65; Оpubл. 07.10.69.

65. Заявка ДЕ 3030435 ФРГ МКИ А1. Процесс многоступенчатой промывки отходящих газов от диоксида углерода, цианистого и сероводорода. заявл. 05.11.87, опубл. 12.12.88.

66. Патент № 127516 ПНР , Утилизация газов, содержащих сероводород и устройство для ее осуществления. – Заявл. 01.08.80; Оpubл. 14.06.86.
67. А.с. № 1115785 СССР. Способ очистки газа от сероводорода. / И.А. Таланин. Оpubл. Бюл. № 36, 1984. – С. 13.
68. А.с. № 837379 СССР. Способ очистки газа от сероводорода. / В.И. Смирнов. Оpubл. Бюл. № 12, 1981. – С. 45.
69. Справочник химика – М., Л.: Химия, 1965.– Т. 3. – С. 1005.
70. Badger E. H., Silver L. Thermodynamic analysis of solubility of gases in system  $H_2S-CO_2-Na_2CO_3-NaHCO_3-NaHS-H_2O$  // Journal of Society of Chemical Industry (London).– 1977.– V 57, № 1.– P. 110 - 114.
71. Очистка технологических газов./ Под общ. ред. Т.А. Семенов и И.Л. Лейтеса. – М.: Химия, 1969.– 392 с.
72. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е., Явления переноса. – М.: Химия, 1974.– 688 с.
73. Микулин Г.И., Поляков И.К. Дистилляция в производстве соды.– Л.: Госхимиздат,1956.– 348 с.
74. Крашенинников С.А., Беглов Б.М. Абсорбция аммиака водой // Известия ВУЗов СССР, серия: Химия и химическая технология. – 1962.– Т. 5, №1.– С.162-165.
75. Шабалин К.Н., Удинцева В.С. Упругость паров  $NH_3$  и  $CO_2$  в аммиачно-содовом производстве // Журнал прикладной химии. – 1930.– Т. 3, №2.– С. 165-190.
76. Рамм В.М. Абсорбция газов.– М.: Химия, 1976.– 656 с.
77. Выложенная заявка ФРГ № 3034844, МКИ В 01 D 53/34 Способ использования отходов производства по способу Сольве. / Steinmüller G. H. – Заявл. 16.09.80; Оpubл. 29.04.82
78. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник.– Л.: Химия, 1977. – 376 с.
79. Hirsch M. The hygroscopic properties of leather according to the investigation of Wilson, Daub and Kern. // Die Trockentechnik.– 1927.– V. 22.– P. 403-407.

80. Mc'Adams W.H., Pohlens J.B., John R.C. Transfer of heat and mass between air and water // Chemical Engineers progress.– 1949.–v.45.– p. 241-259.

81. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1969. – 472 с.

82. Заир-Бек Я.С., Смоляк В.Д. и др. Методика проектного расчета трубно-решетчатого абсорбера содового производства // Вопросы проектирования содовых заводов: Сб. науч. тр. НИОХИМ – Харьков: – 1971. – С. 66 - 79.

83. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии.– М.: Химия, 1973.– 752 с.

84. Калиткин Н.Н. Численные методы.– М.: Наука, 1978. – 512 с.

85. Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ.– М.: Химия, 1988. – 416 с.



Навчальне видання

ЄФІМОВ Олександр В'ячеславович  
ЦЕЙТЛІН Михайло Абрамович  
ГОНЧАРЕНКО Олександр Леонідович  
ГОРБАТЕНКО Володимир Якович  
ЄСИПЕНКО Тетяна Олексіївна  
РАЙКО Валентина Федорівна

**ТЕХНОЛОГІЧНІ МЕТОДИ ЗАХИСТУ  
НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА  
ВІД ВИКИДІВ ШКІДЛИВИХ З'ЄДНАНЬ  
В ЕНЕРГЕТИЦІ ТА ХІМІЧНОМУ ВИРОБНИЦТВІ**

Навчальний посібник

для студентів теплоенергетичних та хімічних спеціальностей,  
зокрема іноземних студентів

Російською мовою

Відповідальний за випуск проф. *Єфімов О.В.*