

Использование известняковых отходов для очистки дымовых газов котлов от диоксида серы

С.П. Высоцкий^а, С.К. Рудько^б

^аАДИ ДонНТУ, ^бДонТЭП

Аннотация — Приведен обзор структуры известняковых отходов в Украине, которые могут быть использованы в качестве сорбента для сухого метода очистки дымовых газов котлов от диоксида серы. Определены основные параметры и получены аналитические выражения процесса очистки в зависимости от отношения Ca/S . Показано, что использование печи кипящего слоя позволяет внедрить технологию очистки дымовых газов с затратами 17 грн на 1 кВт мощности.

Ключевые слова: известняковые отходы, печь кипящего слоя, сухая очистка дымовых газов, диоксид серы, сорбент.

В Украине сложилась неблагоприятная экологическая ситуация, вызванная загрязнением воздушного бассейна продуктами сжигания твердого топлива, в первую очередь, загрязнением выбросами диоксида серы. Это обусловлено как социально-экономическими условиями в нашей стране, так и отсутствием действенных мер по стимулированию природоохранной деятельности. Так, например, при существующих нормативах платежей за выбросы загрязняющих веществ изменение стоимости произведенного 1 кВт·ч электроэнергии составляет ~0,1 коп, что не превышает 1 % его стоимости.

Применение широко используемых в мировой практике технологий очистки газов сопряжено с необходимостью использования больших инвестиций. Так, для блоков 300 МВт по данным ФРГ [1, 3] необходимые инвестиции при внедрении полусухой технологии очистки газов, имеющей КПД очистки газов 0,88, составляет 25-35 млн евро., а для мокрой технологии, имеющей КПД очистки газов 0,95, 30-50 млн. евро.

При существующей в нашей стране инвестиционной политике, когда кредиты выдаются под проценты до 20 % годовых, длительности строительства до 3-х лет и, соответственно, времени возврата кредитов 2 года, указанная величина инвестиций увеличивается почти в 2,5 раза.

Учитывая изложенные обстоятельства, применение широко апробированных технологий очистки газов представляется проблематичным. Перспективным решением вопросов снижения выбросов диоксида серы является внедрение упрощенных технологий очистки газов с использованием отходов карбоната кальция и извести.

Карбонат кальция является одним из наиболее распространенных минералов, он образует громадные толщи известняков, реже встречается в виде кристаллических масс мрамора. Запасы известняков на Украине довольно значительные, но к сожалению расположение его месторождений является неравномерным по территории.

Имеется множество мощных месторождений на юго-западе Украины (Тернопольская, Хмельницкая, Винницкая области), в Крыму запасы карбонатных пород составляют 3,3 млн. т, в Волынской, Житомирской и Сумской областях – по 30-50 млн. т, в Запорожской и Кировоградской областях – по 0,5-1,0 млн. т, а в Киевской, Полтавской и Черкасской областях карбонатное сырье не выявлено.

Карбонатное сырье добывается в Украине в основном для черной металлургии, сахарной промышленности, химической промышленности, стройиндустрии и сельского хозяйства. Почти на всех производствах по добыче карбонатного сырья имеются отходы. Особенно значительные отходы известняка имеются на предприятиях, связанных с добычей и переработкой карбонатного сырья для черной металлургии и сахарной промышленности.

При добыче карбонатного сырья для предприятий черной металлургии в отходы представляют собой фракции от 0-10 до 0-25 мм. В отход идет около 15 % общего объема переработки, что составляет около 6,0 млн. т ежегодно.

Все сырье для сахарной промышленности сосредоточено в юго-западном экономическом районе. При дроблении и обогащении известняка в отходы идет фракция до 20 мм. Ее текущий выход составляет до

2 млн. т/год, остальное перерабатывается на известняковую муку. При добыче мела для содового производства в отход идет фракция до 40 мм. На практике используется около 30 % годового выхода отходов мела.

Большое количество месторождений известняка забалансировано для добычи и обжига при производстве извести. В настоящее время отходы перерабатываются на щебень и известняковую муку для известкования почв.

В Крымской и Одесской областях в широких масштабах идет разработка пиллиного камня. При распиловке около 50 % идет в отходы, что составляет около 4 млн. м³. Эти отходы используются для получения щебня, бутового камня, извести, известняковой муки. Однако в целом используется не более 30 % общего выхода отходов пиллиного производства. На данный момент только на территории Донбаса накопилось 150 млн. т карбонатных отходов, которые занимают площадь около 50 га.

Для переработки вышеуказанных отходов может быть использована печь кипящего слоя (КС), разработанная НПП «Кальцит» и работающая в режиме струйного псевдоожижения. Сырьем для неё служат карбонатные породы фракции 3-12 мм, причем требования к известнякам по химическому составу, балластным примесям и др. существенно менее жесткие, чем для флюсовых металлургических известняков.

В печи производится низкотемпературный обжиг известняка ($t=930-970^{\circ}\text{C}$) с коэффициентом избытка воздуха $\sim 1,05$ вследствие чего образования окислов азота (NO_x) не происходит, а интенсивное перемешивание частиц известняка, воздуха и газа (смещение и горение газа происходит непосредственно в печи) исключает выбросы угарного газа (CO). Единственным существенным недостатком печи является повышенное пылеобразование, связанное с интенсивным движением и истиранием частиц.

Производительность печи КС 200 т извести в сутки, в том числе 50 т/сут кусковой извести класса 3-12 мм и 150-170 т/сут извести класса 0-1 мм. Известь класса 3-12 мм выгружаемой из печи в режиме плотного движущегося слоя через переточное устройство гравитационного типа, а известь класса 0-1 мм выносится из печи вместе с дымовыми газами, вследствие чего возникает необходимость устройства специального пылеочистного оборудования.

Получаемая в печи обожженная известь имеет следующие характеристики:

размер зерна	1-3 мкм
радиус пор	2640 Å
общую пористость	52,25 %
удельную плотность	1250 кг/м ³
твердость	2-3 по шкале Мооса
суммарный объем пор	0,3127 10 ³
суммарная поверхность пор	853,81 м ² /кг
длительность гашения водой	0,5-1,0 мин.

Известь указанного состава является высокоактивной по отношению к веществам, способным вступать с ней в реакцию.

Учитывая то, что ТЭС является крупным потребителем извести для обработки воды, используемой для подпитки циркуляционной системы и приготовления подпиточной воды котлов, применение указанного решения позволяет комплексно решать проблему как очистки газов, так и очистки воды. При этом шлам, получаемый после осветлителей, после соответствующего обезвоживания направляется также на обжиг. Это позволяет решать проблему сброса взвешенных веществ и предотвращения загрязнения водоемов.

Полученная после обжига известняка известь является более активным веществом по сравнению с известняком, что позволяет повысить степень очистки газов от диоксида серы.

С дымовыми газами из обжиговой печи выносится около 75 % высокореакционной извести и 25 % комовой извести. Последняя используется в технологии водоподготовки.

При этом при использовании аэромеши реализуется относительно простой и недорогостоящий аддитивный метод удаления диоксида серы из дымовых газов. В данной работе определена возможность использования этой извести в качестве реагента для очистки отходящих газов применительно к Зуевской ТЭС. На указанной ТЭС установлено четыре пылеугольных котла ТПП-312А паропроизводительностью 950 т/час. Расход топлива при максимальной нагрузке котла составляет 135 т/ч, ресурс работы котла – 6000 ч/год.

В котлах сжигается топливо со следующими характеристиками:

Низшая теплота сгорания,	$Q_{\text{н}}^{\text{r}}$	= 4200 ккал/кг
Зольность на рабочую массу,	A_{r}	= 30 %
Сернистость на рабочую массу,	S_{r}	= 1,60 %

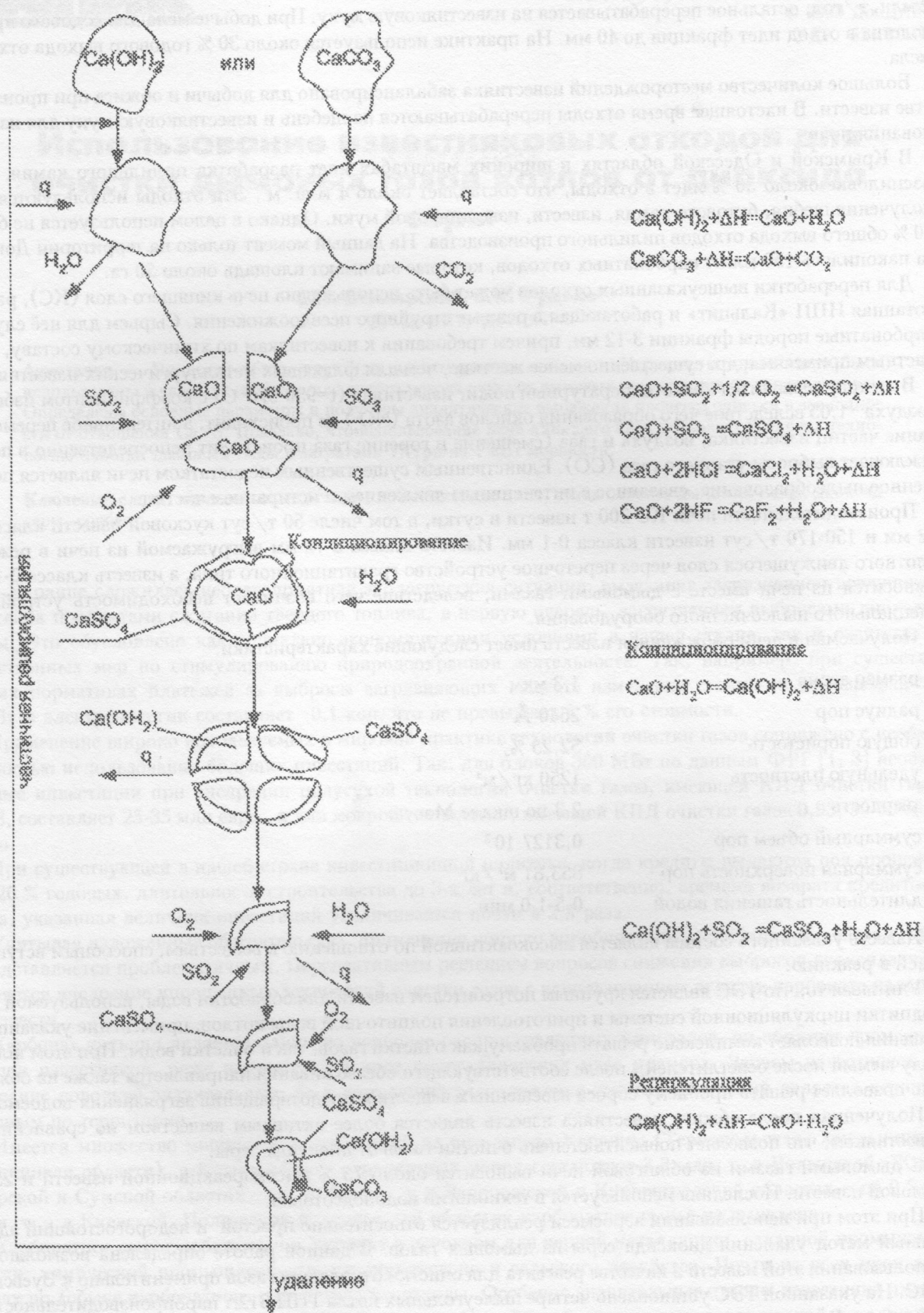


Рисунок 1. Схема десульфуризации дымовых газов

Таблица 1. Техничко-экономические показатели предлагаемого процесса сероочистки

№ пп	Техничко-экономические показатели	Значение
1	Количество очищаемых дымовых газов, тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$	1180
2	Время работы котла, ч/год	6000
3	Эффективность очистки дымовых газов от диоксида серы, %:	
	расчетная (ожидаемая)	65
	минимальная	50
	максимальная	80
4	Эффективность очистки дымовых газов от твердых частиц, %	98
5	Потребность в сырье (отходы известняка), тыс. т/год	90
6	Стоимость сырья, млн. грн/год	1,26
7	Стоимость оборудования, млн. грн	2,5
8	Количество уловленного диоксида серы:	
	т/ч	2,8
	тыс. т/год	16,8
9	Количество уловленных твердых отходов:	
	т/ч	52,0
	тыс. т/год	312,3
10	Предотвращенный ущерб окружающей среде, млн. грн/год	1,4
	за счет сокращения выбросов оксидов серы	1,3
	за счет сокращения выбросов золы	0,008
11	Количество производимого продукта, тыс. т/год	12,6
12	Стоимость производимого продукта (извести), млн. грн/год	1,9
13	Затраты, вызванные увеличением количества складироваемых отходов, млн. грн/год	0,02
12	Капитальные затраты, млн. грн	3,0
13	Эксплуатационные расходы, млн. грн/год	4,5
14	Приведенные затраты, млн. грн/год	5,0
15	Удельные затраты на 1 т уловленного диоксида серы:	
	капитальные затраты, грн	178
	эксплуатационные расходы, грн/год	269
	приведенные затраты, грн/год	296
16	Удельные затраты на 1000 нм^3 очищаемых дымовых газов:	
	капитальные затраты, грн	0,42
	эксплуатационные расходы, грн/год	0,64
	приведенные затраты, грн/год	0,70
17	Удельные затраты на 1 кВт мощности:	
	капитальные затраты, грн	10
	эксплуатационные расходы, грн/год	15
	приведенные затраты, грн/год	17

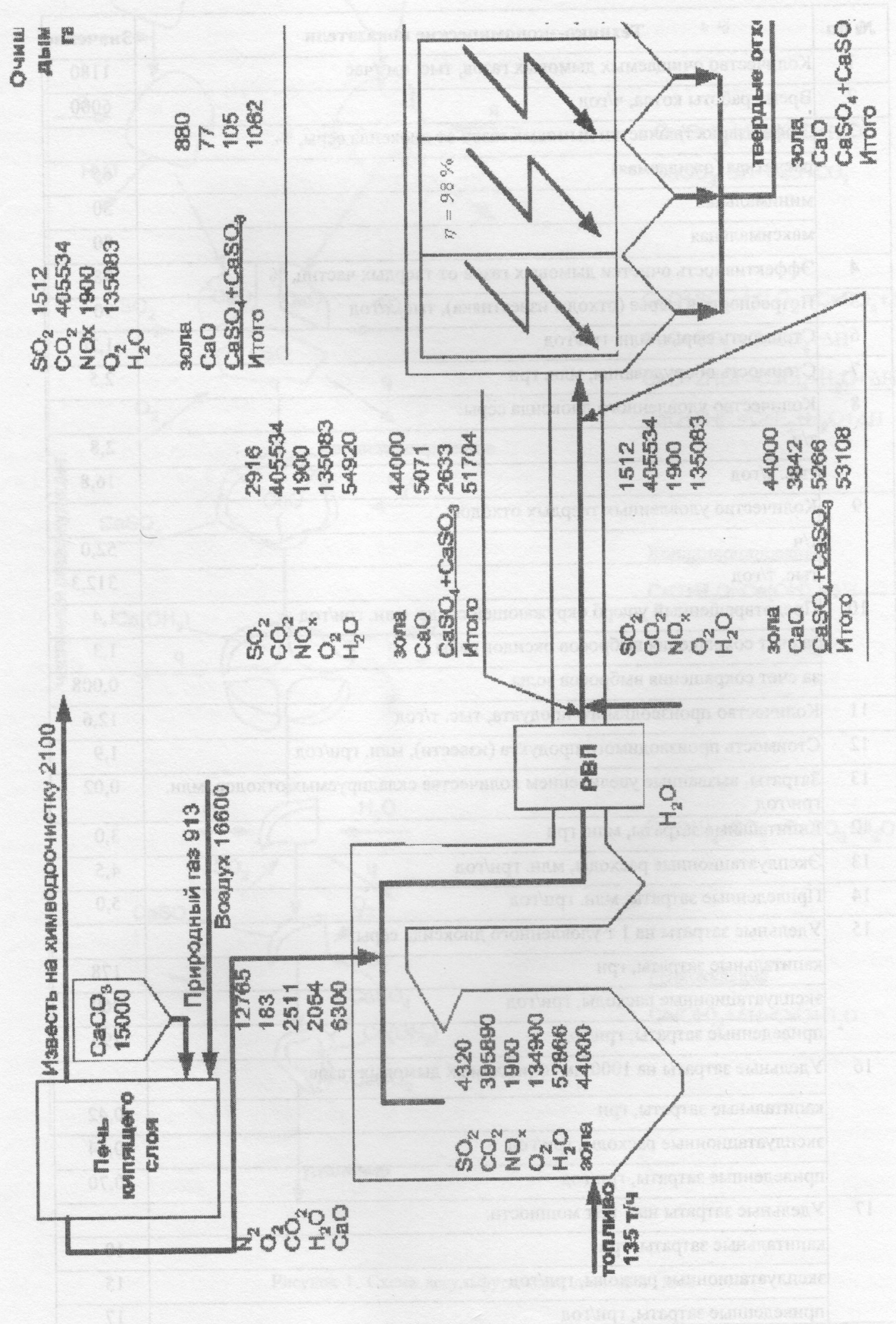


Рисунок 2. Схема материальных потоков предлагаемой системы очистки, кг/час

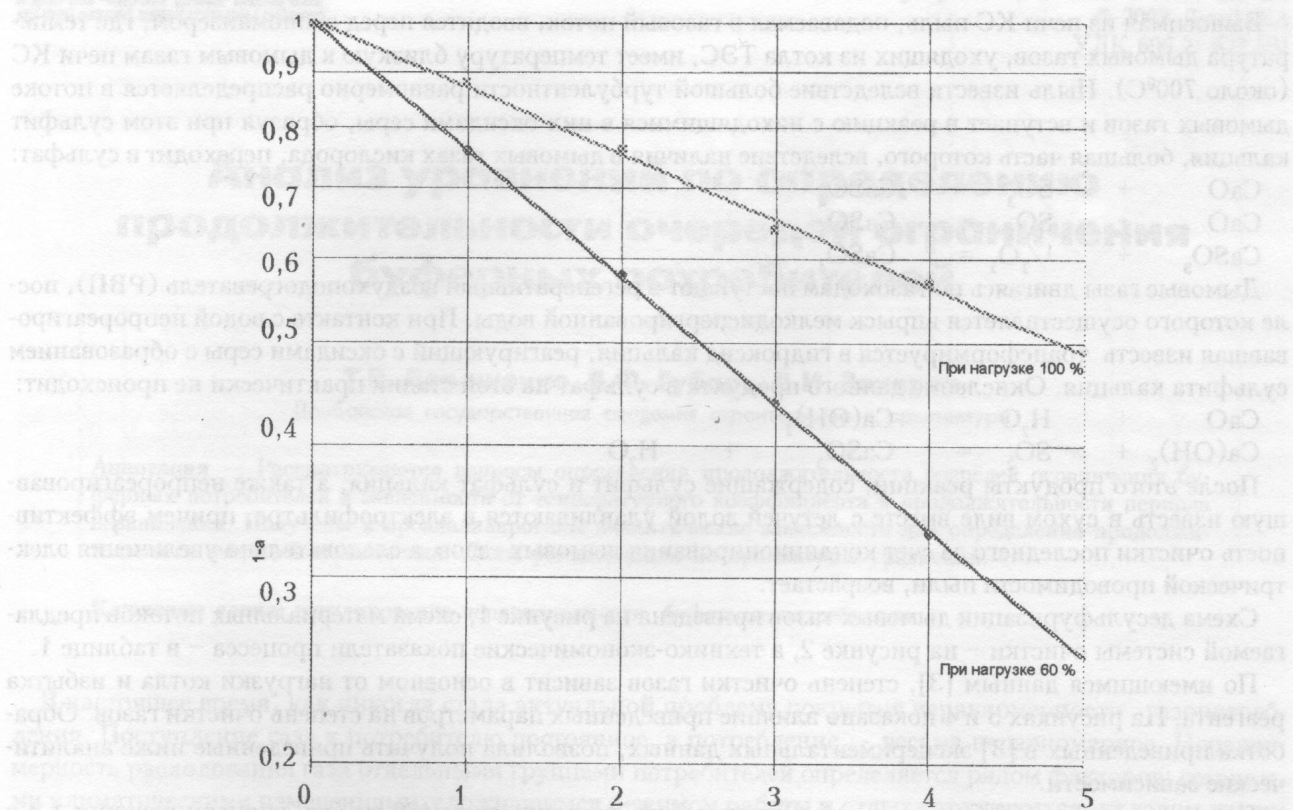


Рисунок 3. Зависимость степени очистки газа от избытка известняка при различных нагрузках блока

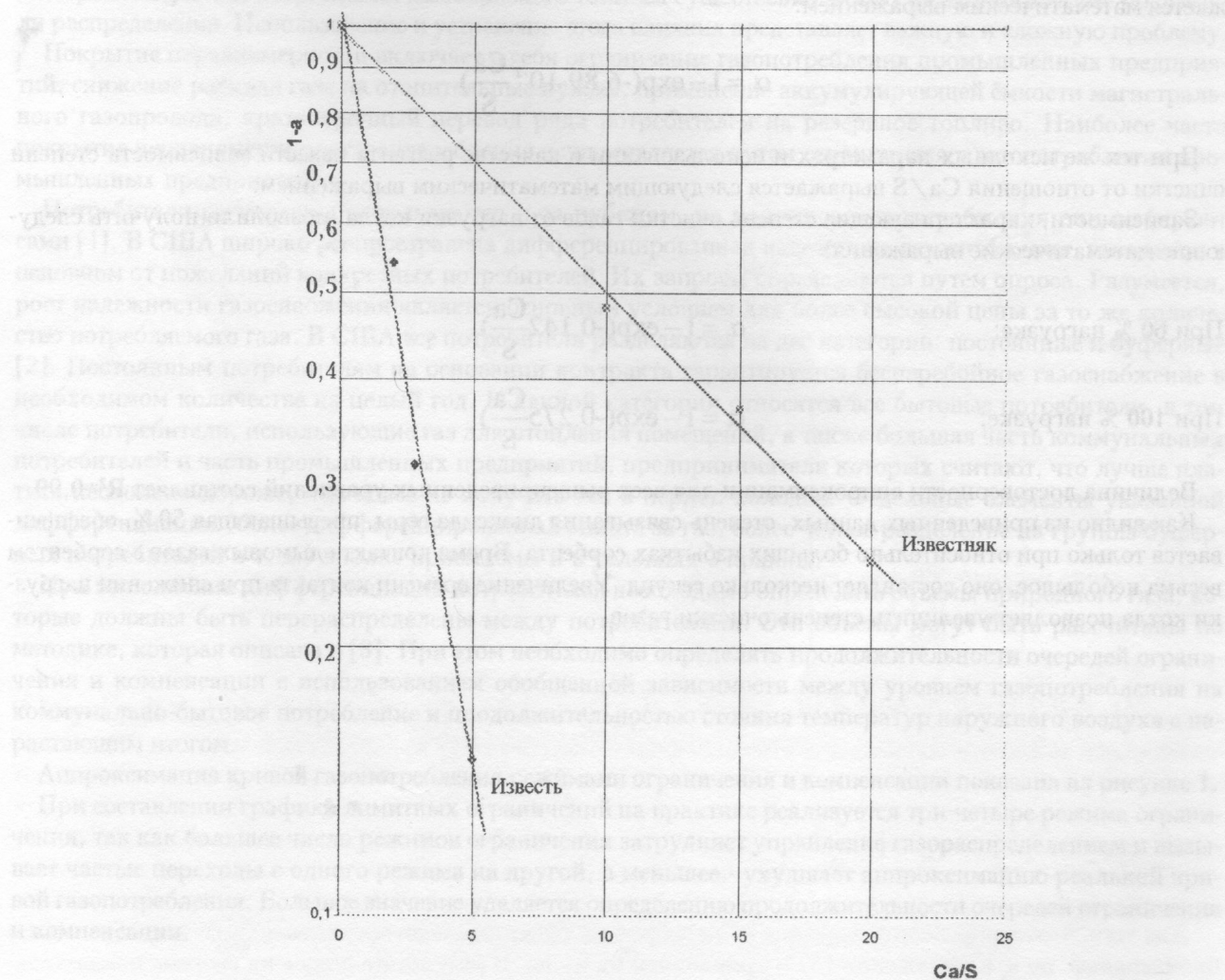
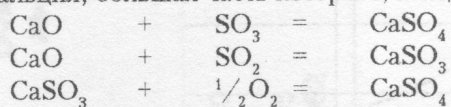
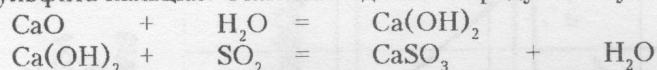


Рисунок 4. Зависимость степени очистки газа от соотношения Ca/S

Выносимая из печи КС пыль, подаваемая в газовый поток, вводится перед экономайзером, где температура дымовых газов, уходящих из котла ТЭС, имеет температуру близкую к дымовым газам печи КС (около 700°C). Пыль извести вследствие большой турбулентности равномерно распределяется в потоке дымовых газов и вступает в реакцию с находящимися в них оксидами серы, образуя при этом сульфит кальция, большая часть которого, вследствие наличия в дымовых газах кислорода, переходит в сульфат:



Дымовые газы двигаясь по газоходам поступают в регенеративный воздухоподогреватель (РВП), после которого осуществляется впрыск мелкодиспергированной воды. При контакте с водой непрореагировавшая известь трансформируется в гидроксид кальция, реагирующий с оксидами серы с образованием сульфита кальция. Окисление данного продукта в сульфат на этой стадии практически не происходит:



После этого продукты реакции, содержащие сульфит и сульфат кальция, а также непрореагировавшую известь в сухом виде вместе с летучей золой улавливаются в электрофильтре, причем эффективность очистки последнего за счет кондиционирования дымовых газов, а следовательно увеличения электрической проводимости пыли, возрастает.

Схема десульфуризации дымовых газов приведена на рисунке 1, схема материальных потоков предлагаемой системы очистки – на рисунке 2, а технико-экономические показатели процесса – в таблице 1.

По имеющимся данным [3], степень очистки газов зависит в основном от нагрузки котла и избытка реагента. На рисунках 3 и 4 показано влияние приведенных параметров на степень очистки газов. Обработка приведенных в [3] экспериментальных данных, позволила получить приведенные ниже аналитические зависимости.

При температуре 590°C, начальной концентрации диоксида серы 480 мг/кг, времени реакции 1 с и использовании известняка в качестве реагента зависимость степени очистки от отношения Ca/S выражается математическим выражением:

$$\alpha = 1 - \exp(-6,89 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Ca}}{\text{S}})$$

При тех же исходных параметрах и использовании в качестве реагента извести зависимость степени очистки от отношения Ca/S выражается следующим математическим выражением:

Зависимости, характеризующие степень очистки газов от нагрузки котла, позволили получить следующие математические выражения:

При 60 % нагрузке:

$$\alpha = 1 - \exp(-0,142 \frac{\text{Ca}}{\text{S}})$$

При 100 % нагрузке:

$$\alpha = 1 - \exp(-0,275 \frac{\text{Ca}}{\text{S}})$$

Величина достоверности аппроксимации для всех вышеприведенных уравнений составляет $R^2=0,99$.

Как видно из приведенных данных, степень связывания диоксида серы, превышающая 50 %, обеспечивается только при относительно больших избытках сорбента. Время контакта дымовых газов с сорбентом весьма небольшое, оно составляет несколько секунд. Увеличение времени контакта при снижении нагрузки котла позволяет увеличить степень очистки газов.