



## ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НОРМАТИВА ПО ОКСИДАМ СЕРЫ ДЛЯ КОТЛОВ ТЭС

А.М. Грибков

Казанский государственный энергетический университет,

Г. Казань, Россия

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6805-2451>, [GribkovAlMi@mail.ru](mailto:GribkovAlMi@mail.ru)

**Резюме:** Тепловые электростанции (ТЭС) сжигают более 30 % добываемого топлива, причем это топливо наименее качественное. Это, как правило, или высокозольный или высоковлажный, зачастую высокосернистый уголь, или отходы от переработки нефти и попутный нефтяной газ. Если на станции основным топливом является природный газ, то для создания запаса топлива все равно сооружаются мазутные хозяйства. Но даже если газомазутная ТЭС использует в своем топливном балансе лишь незначительную долю мазута, допустимое экологическое воздействие рассчитывается на максимальное использование наиболее грязного топлива, т.е. мазута. Таким образом ТЭС являются или действующими или потенциальными источниками выбросов оксидов серы. **ЦЕЛЬ.** Разработка способов уменьшения выбросов серы без установки в тракте уходящих газов специального сероочистного оборудования. В ряде случаев это возможно, если использовать поглощательную способность щелочных компонентов золы твердого топлива или дозирования гашеной извести в мазут при контроле допустимого выброса твердых частиц при отсутствии золоуловителей на газомазутных котлах. Разработанная **МЕТОДИКА** позволят проследить всю цепочку необходимых действий исходя из состава топлива до выбора основных параметров предлагаемых методов. **РЕЗУЛЬТАТЫ.** Предложены формулы для расчета необходимой степени очистки продуктов сгорания. Предложены методы уменьшения выбросов оксидов серы при использовании отечественного оборудования для пылеугольных котлов. Предложено решение для уменьшения выбросов оксидов для котлов, сжигающих мазут, и не имеющих золоуловителей.

**Ключевые слова:** оксиды серы, котлы, зольность топлива, мазут, щелочные добавки, топка, выбросы твердых частиц, дымовая труба.

**Для цитирования:** Грибков А.М. Обеспечение технологического норматива по оксидам серы для котлов ТЭС // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2020. Т. 22. № 6. С. 164-175. doi:10.30724/1998-9903-2020-22-6-164-175.

## PROVIDING OF TECHNOLOGICAL NORM ON OXIDES OF SULPHUR FOR STEAM BOILERS AT THERMAL POWER STATIONS

A.M. Gribkov

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6805-2451>, [GribkovAlMi@mail.ru](mailto:GribkovAlMi@mail.ru)

**Abstract:** Thermal power plants (TPPs) burn more than 30% of the produced fuel. Also this fuel is worst in quality. This is usually either high-ash or high-moisture, often high-sulfur coal, or waste from oil refining and associated petroleum gas. If the main fuel at the plant is natural gas, then fuel oil farms are still being built to create a fuel reserve. But even if a gas-oil plant uses only a small part of fuel oil in its fuel balance, the permissible environmental impact is calculated on the maximum use of the dirtiest fuel, i.e. fuel oil. Thus, thermal power plants are either active or potential sources of nitrogen oxide emissions. **PURPOSE.** Development of methods for decreasing sulfur emissions without installing special desulphurization equipment in the exhaust gas path. In

*some cases, this is possible if the absorption capacity of the alkaline components of solid fuel ash or the dosing of slaked lime into fuel oil is used to control the permissible emission of solid particles in the absence of ash collectors on gas-and-oil boilers. The developed METHODOLOGY will allow us to trace the entire chain of necessary actions based on the fuel composition before selecting the main parameters of the proposed methods. RESULTS. The formulas for calculating the required degree of purification of combustion products are proposed. Methods decrease sulfur oxides emissions in domestic equipment using for pulverized coal boilers. Solution allows to decrease oxide emissions for boilers that burn fuel oil and do not have ash traps.*

**Keywords:** sulfur oxides, boilers, fuel ash content, fuel oil, alkaline additives, fire-chamber, solid particle emissions, smoke stack.

**For citation:** Gribkov AM. Providing of technological norm on oxides of sulphur for steam boilers at thermal power stations. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2020;22(6):164-175. doi:10.30724/1998-9903-2020-22-6-164-175.

### Введение

Диоксид серы образуется в топках котлов при сгорании серосодержащего топлива. Сера, входящая в состав топлива, достаточно хорошо горит с выделением тепла, и в топке вся сгорает. Количество образовавшихся оксидов серы легко определяется по реакции горения серы и практически не зависит от режима работы котла. Применяемые на ТЭС методы позволяют обеспечить надежный приборный контроль текущего содержания серы в топливе, что позволяет контролировать выброс оксидов серы.

Диоксид серы, это ядовитый газ, при вдыхании которого в концентрации в воздухе более  $0,5 \text{ мг/м}^3$  в течение более 20 минут, с применением специальных методов исследований, в организме человека могут быть найдены экспериментально подтверждаемые изменения. Такая концентрация установлена в Российской Федерации (РФ) как предельно допустимая (ПДК) для зоны проживания людей. Диоксид серы приводит также к разрушению в организме витаминов В1 и В12. Но наиболее чувствительными к присутствию оксидов серы в воздухе являются растения. Для хвойных пород ПДК установлена на уровне  $0,35 \text{ мг/м}^3$ . Большинство людей субъективно такую концентрацию не ощущает. Для рабочей зоны ПДК в РФ составляет  $10 \text{ мг/м}^3$ , т.е. в 20 раз выше.

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) концентрация  $0,5 \text{ мг/м}^3$  допустима не более 10 минут. В противном случае у людей, страдающих астматическими заболеваниями при выполнении физических нагрузок, наблюдаются проблемы с дыханием и респираторные симптомы. Это не относится к рабочей зоне, т.к. предполагается, что люди, с такими заболеваниями на производстве не работают.

Более сложным является определение ПДК за более длительный промежуток времени, за который приняты сутки. По мере накопления статистического материала, его обработки и анализа, менялись и рекомендации ВОЗ. В 1987 г за среднесуточное ПДК было принято значение  $0,125 \text{ мг/м}^3$ , в 2000 г. –  $0,05 \text{ мг/м}^3$ , а в 2005 г. –  $0,02 \text{ мг/м}^3$ . При длительном нахождении в зоне высоких концентраций могут развиваться хронические болезни, связанные с органами дыхания, что подтверждается статистическими показателями смертности. В РФ среднесуточная ПДК =  $0,05 \text{ мг/м}^3$ .

В рекомендациях ВОЗ учитывается также то, что уровень ПДК зависит от социально-экономических условий. Поэтому он принимается для каждой страны отдельно. Целью ПДК является продление жизни людей. Поэтому в каждой стране принимается решение куда вкладывать средства в первую очередь. Зачастую, особенно для развивающихся стран, оказывается, что вложение средств в медицину дает больший прирост срока жизни, чем более глубокая очистка выбросов. Не могут долго жить даже в чистом воздухе бедные и больные люди. Поэтому уровни ПДК в  $0,125$  и  $0,05 \text{ мг/м}^3$  устанавливаются ВОЗ как промежуточные показатели ПП1 и ПП2 [1].

В большинстве стран мира проводятся работы по уменьшению выбросов оксидов серы в атмосферу, так как они влияют на все компоненты природной среды и наносят значительный ущерб народному хозяйству [2]. Так, например, в США выброс диоксидов серы с 16,35 млн. т. в 2000 г. снизился до 2,2 млн. т. в 2019 г. В России, где промышленная производство намного меньше американского, в 2018 г. было выброшено 3,7 млн. т. [3]. Причина этого в отсутствии очистки продуктов сгорания от диоксида серы на большинстве топливосжигающих установок.

Оксиды серы (в котлах при высоких температурах в небольших количествах образуется и триоксид серы) это не только загрязнитель воздуха, но и примесь, приводящее к ускорению низкотемпературной сернокислотной коррозии котлов. Причем корродировать могут не только конвективные поверхности теплообмена, но и трубы подового экрана во время стоянки котла [4].

В настоящее время в РФ приняты такие нормативы по концентрациям оксидов серы в продуктах сгорания котлов, обеспечение которых для преобладающего количества видов топлива без специальных мероприятий выполнить невозможно.

Законом N219-ФЗ от 2014 г. установлено, что кроме обеспечения норматива качества окружающей среды, а именно ПДК на уровне дыхания, предприятия должны будут выполнять и технологические нормативы выбросов. Технологический норматив – это норматив допустимых выбросов в расчете на единицу выпускаемой продукции. Технологические нормативы устанавливаются с применением технологических показателей. Одним из технологических показателей на ТЭС являются концентрации вредных веществ в продуктах сгорания котлов. Технологические нормативы устанавливаются комплексным экологическим разрешением на основании справочников по наилучшим доступным технологиям. В России такой справочник вышел в свет в 2017 г.\*<sup>1</sup>.

При этом технологические нормативы не обязаны обеспечивать нормативы допустимого воздействия на окружающую среду. (ст. 21, п. 2). «Соблюдение нормативов допустимого воздействия на окружающую среду, за исключением технологических нормативов и технических нормативов, должно обеспечивать соблюдение нормативов качества окружающей среды». Т.е. теперь, даже если норматив качества окружающей среды выполняется, технологический норматив должен выполняться независимо от него. Если раньше проблема соблюдения нормативов качества окружающей среды решалась наиболее дешевым способом – установкой высоких дымовых труб, то теперь потребуются значительно большие затраты для очистки дымовых газов. Это требование остается в силе и в том случае, если приземные концентрации от выбросов ТЭС ниже ПДК.

В то же время системы очистки уходящих газов от оксидов серы в настоящее время в РФ не выпускаются. Однако за счет предлагаемых в статье методов проблему можно несколько смягчить.

#### Определение необходимой степени поглощения SO<sub>2</sub>

Наибольшие допустимые значения концентраций оксидов серы в уходящих газах котлов в пересчете на сухой газ при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha = 1,40$ , температуре  $t = 0^\circ\text{C}$  и давлении  $p = 760$  мм рт. ст. для котельных установок, введенных на Российских ТЭС до 31 декабря 2000 г., для твердых и жидких видов топлива приведены в табл. 1, [5].

Таблица 1

Допустимые значения концентраций оксидов серы для котельных установок, введенных до 31 декабря 2000 г

Паропроизводительность котла, т/ч	Приведенное содержание серы $S_{пр}$ , %·кг/МДж	Массовая концентрация SO <sub>x</sub> в дымовых газах при $\alpha = 1,4$ , мг/м <sup>3</sup>
До 420	0,045 и менее более 0,045	2000 3400
400 и более	0,045 и менее более 0,045	2000 3000

Для котельных установок для твердых и жидких видов топлива, вводимых на российских ТЭС с 1 января 2001 г., допустимые значения концентраций оксидов серы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Допустимые значения концентраций оксидов серы для котельных установок, введенных с 1 января 2001 г

Паропроизводительность котла, т/ч	Приведенное содержание серы $S_{пр}$ , %·кг/МДж	Массовая концентрация SO <sub>x</sub> в дымовых газах при $\alpha = 1,4$ , мг/м <sup>3</sup>

\*<sup>1</sup> ИТС 38-2017. Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям, М. – Бюро НДТ, 2017, 271 с.

до 320	0,045 и менее более 0,045	1200 1400
320-400	0,045 и менее более 0,045	950 1050
400 и более	-	700

Как видно из таблиц, допустимая концентрация оксидов серы для котлов производительностью 400 т/ч и более уменьшена с 3000 до 700 мг/м<sup>3</sup>. Однако на этих котлах, введенных с 1 января 2001 г., никаких дополнительных устройств по снижению этих концентраций, реализовано не было, в результате энергетика к этому оказалась недостаточно подготовлена.

Россия ставит перед собой задачу гармонизации экологических стандартов со стандартами стран ЕС. Поэтому приведем значения концентраций SO<sub>2</sub> в этих странах [6]. Предельные концентрации сернистого ангидрида для установок, пущенных в эксплуатацию до 7 января 2014 г. составляют: для твердого топлива при тепловой мощности котла  $Q_T = 50-100$  МВт SO<sub>x</sub> = 400 мг/м<sup>3</sup>, для  $Q_T = 100-300$  МВт SO<sub>x</sub> = 250 мг/м<sup>3</sup>, для  $Q_T = >300$  МВт SO<sub>x</sub> = 200 мг/м<sup>3</sup>. Для жидкого топлива при  $Q_T = 50-100$  МВт SO<sub>x</sub> = 350 мг/м<sup>3</sup>, при  $Q_T = >100$  МВт SO<sub>x</sub> принимается такой же, как для твердого топлива.

Начиная с 2016 г. эти нормы составляют: для твердого топлива при тепловой мощности котла  $Q_T = 50-100$  МВт SO<sub>x</sub> = 400 мг/м<sup>3</sup>, для  $Q_T = 100-300$  МВт SO<sub>x</sub> = 200 мг/м<sup>3</sup>, для  $Q_T = >300$  МВт SO<sub>x</sub> = 150 мг/м<sup>3</sup> (для котлов с циркулирующим кипящим слоем 200 мг/м<sup>3</sup>). Для жидкого топлива при  $Q_T = 50-100$  МВт SO<sub>x</sub> = 350 мг/м<sup>3</sup>, при  $Q_T = >100$  МВт SO<sub>x</sub> принимается такой же, как для твердого топлива.

В странах ЕС нормативным для твердого топлива считается содержание кислорода в продуктах сгорания O<sub>2</sub> = 6 %, (так же, как и в РФ), но для мазута нормативным является избыток воздуха O<sub>2</sub> = 3 %. Для сравнения с нормативами российских ТЭС при сжигании мазута после пересчета на O<sub>2</sub> = 6 % вместо 400 будет 333 мг/м<sup>3</sup>, а вместо 200 – 167 мг/м<sup>3</sup>. Тепловые 50 МВт примерно соответствуют производительности котла 70 т/ч, 300 МВт – 420 т/ч, 500 МВт – 700 т/ч.

Массовая концентрация при нормальных условиях, которая будет создаваться в продуктах сгорания, зависит только от сернистости топлива, объема продуктов сгорания одного килограмма топлива и избытка воздуха в продуктах сгорания. Так, например, из [7] имеем табл. 3.

Таблица 3

## Необходимая степень очистки газов от оксидов серы

№ п/п	Бассейн, месторождение	Марка, класс	S <sup>p</sup> , %	V <sub>Г</sub> <sup>0</sup> , м <sup>3</sup> /кг	C <sub>SO<sub>2</sub></sub> <sup>α=1,4</sup> , мг/м <sup>3</sup>	η <sub>SO<sub>2</sub></sub> <sup>'</sup>	η <sub>SO<sub>2</sub></sub> %
1	2	3	4	5	6	7	8
1 (2)	Донецкий	Д, отсев	3,4	4,98	9754	0,1	92,0
2 (30)	Кузнецкий	Г, промпродукт	0,6	5,35	1602	0,1	51,4
3 (48)	Карагандинский	Р, отсев	0,7	4,78	2092	0,1	62,8
4 (54)	Экибастузский	СС, Р	0,7	4,56	2193	0,02	67,4
5 (61)	Подмосковный	2Б, Р	2,5	2,47	14459	0,1	94,6
6 (63)	Печерский	Д, отсев	2,5	4,50	7936	0,1	90,2
7 (68)	Кизеловский	Г, промпродукт	7,2	5,29	19443	0,1	96,0
8 (88)	Назаровское*	2Б, Р	0,4	4,34	1317	0,2	33,6
9 (89)	Березовское*	2Б, Р	0,2	5,03	821	0,5	-
10 (138)	Южно-Сахалинский	3Б, Р	0,5	3,97	1799	0,1	56,8
11 (143)	Ленинград-сланец	Сланец	1,3	2,39	7770	0,8	55,0
12 (1)	Мазут-100	Низкосернистый	0,39	11,76	474	0,02	-
13 (4)	Мазут-100	Высоко-сернистый	2,55	11,22	3247	0,02	78,0
14 (13)	Попутный газ	Ярино-Пермь	1,1**	13,90***	1634	0	57,2

\* - Канско-Ачинский бассейн

\*\* - объемная доля сероводорода (H<sub>2</sub>S)

\*\*\* - размерность м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

В столбце 1 кроме номера текущей позиции указан еще номер топлива из [7]: по табл. 1 для твердых топлив, по табл. III, для мазута и по табл. IV для газа. Столбцы 2, 3, 4 заполнены также по данным этих таблиц. Столбец 5 (теоретический объем сухих продуктов сгорания при нормальных условиях) заполнен по данным табл. XII из [7].

В столбце 6 рассчитываем концентрацию оксидов серы в продуктах сгорания этого топлива при стандартном избытке воздуха. Все вычисления делаем на один кг топлива. Зная сернистость топлива (столбец 4), находим массовое содержание серы в нем.  $M_S = 10 \cdot S^P$  г/м<sup>3</sup>. Учитывая, что реакция горения серы  $S + O_2 = SO_2$  (образованием серного ангидрида пренебрегаем ввиду его малых количеств) видим, что  $SO_2$  получается в два раза больше, чем серы, т.е. при сгорании одного кг S образуется два кг  $SO_2$ , т.е.  $M_{SO_2} = 20 \cdot S^P$  г/м<sup>3</sup>. Далее несложно получить, что концентрация оксидов серы в продуктах сгорания  $C_{SO_2}^{\alpha=1,4}$ , мг/м<sup>3</sup>, равна

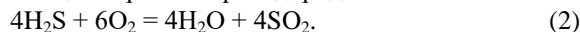
$$C_{SO_2}^{\alpha=1,4} = 14285 \cdot \left( \frac{S^P}{V_r^0} \right). \quad (1)$$

В формуле (1)  $S^P$  – сернистость топлива на рабочую массу подставляется в %,  $V_r^0$  теоретический объем продуктов сгорания, в м<sup>3</sup>/кг.

Более 20 % генерирующих мощностей тепловых электростанций в Европейской части России и более 80 % генерирующих мощностей в Восточной части России используют уголь. Всего на угле работают более 70 тепловых электростанций (интернет-ресурс <https://ru.wikipedia.org/wiki/>).

Немного по-другому рассчитывается эта величина для попутного газа. Здесь присутствие серы отмечается в виде сероводорода  $H_2S$  в процентах по объему. Объемная доля  $H_2S$  в строке 14 табл. 3 составляет 1,1 % или 0,011 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Плотность сероводорода составляет  $\rho_{H_2S} = 1,539$  кг/м<sup>3</sup>.

Реакция горения сероводорода:



Из реакции видно, что при сгорании 1 кг  $H_2S$  образуется 1,882 кг  $SO_2$ . При сгорании одного м<sup>3</sup> газообразного топлива образуется 13,9 м<sup>3</sup> продуктов сгорания при  $\alpha = 1$  и при нормальных условиях. В результате получаем формулу для расчета  $C_{SO_2}^{\alpha=1,4}$ , мг/м<sup>3</sup>.

$$C_{SO_2}^{\alpha=1,4} = 20653 \cdot \left( \frac{H_2S}{V_r^0} \right), \quad (3)$$

где  $H_2S$  подставляется в %,  $V_r^0$  в м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Часть оксидов серы может поглощаться золой топлива [8]. Эта величина учтена в столбце 7,  $\eta'_{SO_2}$ . Здесь приведены данные для котлов с сухим шлакоудалением. При жидком шлакоудалении эти значения в 3-4 раза меньше.

Учитывая, что часть диоксида серы поглощается собственной золой топлива, получаем формулу для определения степени очистки дымовых газов от оксидов серы,  $\eta_{SO_2}$

, %, когда будет обеспечиваться заданный норматив  $C_{SO_2}^H$ , мг/м<sup>3</sup>,

$$\eta_{SO_2} = 100 \cdot \left( 1 - \frac{C_{SO_2}^H}{C_{SO_2}^{\alpha=1,4} \cdot (1 - \eta'_{SO_2})} \right). \quad (4)$$

Подставляя в качестве нормативного значения  $SO_x$ , мг/м<sup>3</sup> из табл. 2, а для котлов производительностью 400 т/ч и более это  $C_{SO_2}^H = SO_x = 700$  мг/м<sup>3</sup>, и рассчитывая по формуле (4), заполняем столбец 8. Как видно из табл. 3, без очистки от оксидов серы могут быть обеспечены требуемые концентрации только при сжигании низкосернистого мазута и Березовского угля Канско-Ачинского бассейна. При этом максимально допустимой сернистостью мазута является 0,57 %. Если сжигается мазут с сернистостью 2,55 %, то, для обеспечения непревышения допустимой концентрации оксидов серы в продуктах сгорания он должен сжигаться одновременно с природным газом в соотношении не более 22 % по тепловыделению.

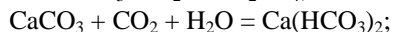
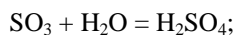
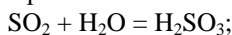
Это же условие будет выполняться, если сжигать смесь Березовского и Назаровского углей в соотношении 24 к 76 % соответственно.

### Сероочистка уходящих газов в мировой практике

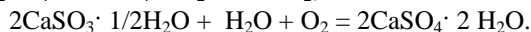
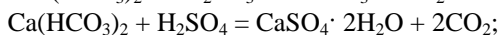
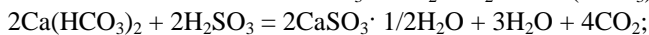
Сероочистка дымовых газов в зарубежных технически развитых странах мира, в отличие от России, развита широко. Подавляющее большинство котлов, сжигающих мазут или твердое топливо оборудованы системами сероочистки. В большинстве случаев (примерно 80 %) применяются мокрые скрубберы, с использованием известняка. Это обусловлено их высокой эффективностью по удалению  $\text{SO}_2$  и высокой надежностью. Немалую роль играет и то, что известняк доступен в больших количествах и он дешевле, чем прочие сорбенты. Побочными продуктами являются либо гипс, либо сульфит/сульфат кальция, в зависимости от режима окисления. Если гипс продается, то эксплуатационные расходы снижаются. Все новые котлы, топливо которых содержит серу, оборудуются устройствам сероочистки уходящих дымовых газов.

Суть такого процесса заключается в организации прохождения дымовых газов через объем, густо заполненный как можно более мелкими каплями водо–известняковой суспензии. Эта технология основана на связывании диоксида и триоксида серы с образованием сульфита кальция, который доокисляется до двухводного сульфата (гипса).

При этом имеют место следующие реакции:



(5)



Принципиальная схема мокрой известняковой очистки показана на рис. 1, [9].

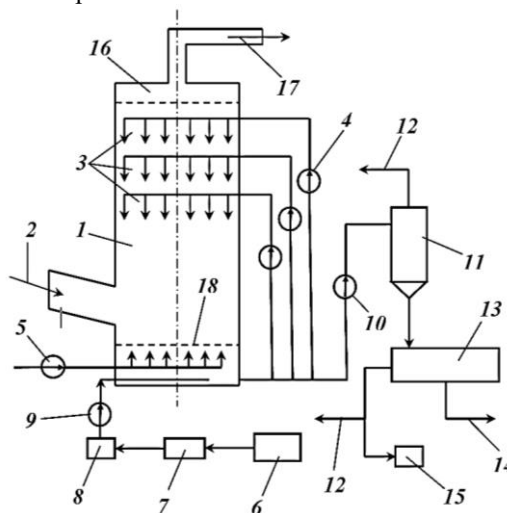


Рис. 1. Принципиальная схема мокрой известняковой очистки:

1 – абсорбер; 2 – вход дымовых газов; 3 – оросительное устройство; 4 – насосы циркуляции известняковой суспензии; 5 – вентилятор подачи воздуха; 6 – склад известняка; 7 – дробилки мельницы для известняка; 8 – узел приготовления суспензии; 9 – насос подачи суспензии; 10 – насос отвода части суспензии из цикла; 11 – разделитель твердой и жидкой фаз; 12 – возврат жидкой фазы в абсорбер; 13 – узел обезвоживания гипса; 14 – выход готового гипса; 15 – очистка сточной воды; 16 – сепарационное устройство; 17 – выход очищенных газов; 18 – верхний уровень известняковой суспензии

Основная часть оксидов серы при сгорании топлива получается в виде сернистого ангидрида  $\text{SO}_2$  (95-96%), остальная часть в виде серного ангидрида  $\text{SO}_3$ . Серный ангидрид хорошо растворим в воде (жадно поглощается), с образованием серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а сернистый растворяется значительно хуже с образованием неустойчивой сернистой кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Образующийся гидрокарбонат кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  реагирует с сернистой и серной кислотой с образованием двухводного  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или полуводного  $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  гипса. Полуводный гипс с помощью продувки воздухом доокисляется до двухводного гипса.

Установка работает следующим образом: дымовые газы после золоуловителя попадают в абсорбер. Сюда же насосом 9 подается известняковая суспензия – смесь известняковой пыли тониной помола известняка 75–150 мкм с водой при концентрации не

более 15 % во избежание засорения абсорберов. Известняк также частично растворяется в воде. Нижняя часть абсорбера заполнена известняковой суспензией. В верхней части абсорбера находится состоящее из нескольких ярусов оросительное устройство, основными элементами которого являются разбрызгивающие форсунки и подающие к ним суспензию трубопроводы.

В связи с малой растворимостью известняка в воде, применяется высокая интенсивность орошения, достигающая до 22 л/м<sup>3</sup>, а суспензия с помощью насосов 4 циркулирует в абсорбере многократно. Для доокисления сульфита кальция в двухводный гипс вентилятором 5 подается воздух. В верхней части абсорбера находится сепарационное устройство, предотвращающее унос крупных капель с дымовыми газами.

Насосом 10 обеспечивается непрерывная продувка абсорбера, позволяющая обеспечить допустимое содержание карбоната кальция в воде и уменьшение скорости образования отложений в корпусе абсорбера. Продувочная суспензия поступает в разделитель твердой и жидкой фаз 11, например в гидроциклоны. Жидкая фаза возвращается в абсорбер, а твердая подается в узел обезвоживания гипса 13. Обезвоживание гипса происходит в вакуумных фильтрах. В зависимости от режима работы установки фильтрат также может возвращаться в абсорбер, линия 12, или через очистное устройство 15 сбрасываться в окружающую среду. Обезвоженный гипс подается на склад готовой продукции, 14.

Данный способ может обеспечить очистку дымовых газов от оксидов серы с эффективностью до 95 %. Преимуществом данного способа перед большинством других является его экологическая безопасность, т.к. и реагент, и отходы нейтральны и плохо растворимы в воде.

Одним из положительных факторов данного способа является практически полное удаление SO<sub>3</sub>, что снижает вероятность низкотемпературной коррозии следующих по ходу элементов газоздушного тракта и допускает некоторое снижение температуры уходящих дымовых газов, что повышает КПД котла.

Наибольшие трудности возникают из-за необходимости периодической остановки сероулавливающей установки для очистки аппаратуры от кристаллических отложений CaSO<sub>3</sub> и брызгоуловителей от отложений, содержащихся в каплях взвешенных веществ.

Основываясь на опыте США, необходимыми условиями этого способа является практически удвоение площади, занимаемой энергоблоком, увеличение его стоимости на 20–25 % и удорожание производства электроэнергии примерно на 10–15 %. И это при налаженном и отработанном производстве систем сероочисток в своей стране. Применительно к России все выглядит более сложным: необходимы или дополнительные расходы на разработку, освоение и собственное производство данного вида оборудования, или коммерческие наценки на его закупку за рубежом, в том числе с возможностью неожиданного применения санкций и прекращения поставок запасных частей.

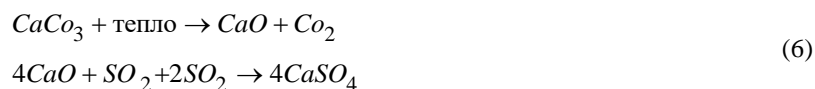
#### **Возможности по уменьшению выбросов оксидов серы в России**

Без специальных мероприятий по уменьшению выбросов оксидов серы нормы, приведенные в табл. 2 обеспечить невозможно. Сложилась ситуация, когда нормы приняты, а для их выполнения своего специального газоочистного оборудования нет, поэтому приходится платить за импорт. Находящиеся в периоде освоения сероочистки на Троицкой и на Черепетской ГРЭС этоодна производства КНР, другая - *NiD*-технология фирмы «Альстом».

Однако в ряде случаев могут быть применены более дешевые технологии с использованием возможностей отечественного оборудования. Так, например, разработана сухая известняковая технология, основана на подаче в верхнюю часть топки размолотого известняка [9].

Подача сорбента в топку рассматривается как один из способов наилучшей доступной технологии сжигания топлива с малыми вредными выбросам [10].

Реакции удаления SO<sub>2</sub> при подаче размолотого известняка топку следующие:



Реакции идут при температурах газов в интервале 980–1230°C и около 540°C. В результате реакции образуется безводный гипс. Его температура плавления 1450°C, поэтому он практически не участвует в шлаковании ширм, но увеличивает занос конвективных поверхностей нагрева. Как и во всех сухих технологиях, указанная реакция

проходит только на поверхности твердого вещества, поэтому здесь важна тонина помола реагента.

Свободная окись кальция реагирует в первую очередь с триоксидом серы  $SO_3$ , который в небольших количествах также образуется в топке и является причиной повышенной сернокислотной коррозии. Это уменьшает концентрацию  $SO_3$ , что приводит к снижению температуры точки росы и позволяет уменьшить температуру уходящих газов с повышением КПД котла.

Недостатком этого варианта является то, что в топке нужно соорудить систему для равномерного распределения известняковой пыли по сечению топки, что является сложной задачей. Эти устройства должны будут находиться в зоне высоких температур и потребуются специальные меры по их охлаждению.

Разработан также способ ввода щелочных сорбентов в газоходы. Он практически не требует дополнительного оборудования и затраты в этом случае меньше, чем при скрубберной сероочистке, но и эффективность его меньше [11]. Эти способы имеют эффективность улавливания  $SO_2$  от 40 до 60 % [12].

В котельных установках сжигания топлива в кипящем слое известь или известняк добавляют непосредственно в топливо и вводят в псевдоожиженный слой. Эти добавки поддерживают естественную способность щелочной золы связывать  $SO_2$ . В этом случае степень улавливания  $SO_2$  составляет более 90 %<sup>\*2</sup>.

Мы предлагаем вводить известняк вместе с топливом также и для котлов с факельным сжиганием топлива. Известняк нужно подавать в уголь перед дробилками. Затем дробленка поступает в мельницы, где известняк размалывается в пыль вместе с углем. При таком способе ввода для протекания химических реакций используется весь объем топки. И если известняковый компонент обеспечить такой же, как для Березовского угля (строка 9 табл. 3), то можно будет также получить 50 % поглощения оксидов серы зольным содержанием топлива.

Добавка известняка в уголь позволяет увеличить щелочность золы и тем самым повысить поглощение золой оксидов серы. Если взять за образец Березовский уголь, зола которого обеспечивает 50%-ное поглощение сернистого ангидрида, то у него зольность  $A^P = 4,7\%$ , сернистость  $S^P = 0,2\%$ , содержание в золе свободной окиси кальция  $CaO = 42\%$ .

Такое высокое содержание оксида кальция свидетельствует о том, что зола для этого топлива это на 75% состоит из известняка  $CaCO_3$ , у которого при термическом разложении в  $CaO$  переходит 56% массы.

В реакциях связывания оксидов серы участвует  $CaO$ . Весь кальций, который находится в топливе, составляет часть зольности этого топлива. Учитываем также то, что количество щелочных компонент для эффективного обессеривания дымовых газов должно быть пропорционально сернистости топлива. Тогда можно в первом приближении принять, что для обеспечения 50% связывания оксидов серы при сжигании угля нужно обеспечить щелочной комплекс  $A^P \cdot CaO/S^P = 0,047 \cdot 0,42/0,002 = 9,87$ , подсчитанный по характеристикам Березовского угля. Для других топлив этот комплекс подсчитан в столбце 6 табл. 4.

Так, например, если сжигается кузнецкий уголь, у которого  $A^P = 28,7\%$ , сернистость  $S^P = 0,6\%$ , содержание в золе свободной окиси кальция  $CaO = 5,8\%$  комплекс  $A^P \cdot CaO/S^P = 2,774$ . Повысить щелочной комплекс можно путем добавки в топливо известняка  $CaCO_3$ . Реакция диссоциации известняка в топке  $CaCO_3 = CaO + CO_2$  показывает, что для получения 1 кг  $CaO$  необходимо 1,786 кг  $CaCO_3$ .

Обозначим отношение молекулярных масс  $K_M = CaO/CaCO_3 = 0,56$ , а комплекс  $A^P \cdot CaO/S^P = K$  (столбец 6 табл. 4) получим уравнение для определения необходимой доли известняка для получения степени улавливания 50 %.

$$x = \frac{A^P S^P}{K_M} \left( \frac{9,87}{K} - 1 \right) \quad (7)$$

где  $A^P$ ,  $S^P$ , и  $x$  - в долях от единицы.

Для кузнецкого угля получаем  $x = 0,0763$ . Таким образом для создания условий связывания оксидов серы золой, близких к условиям Березовского угля, нужно в кузнецкий уголь добавлять еще известняк в количестве 7,63 % от расхода топлива. В результате

<sup>\*2</sup>Справочник по наилучшим доступным технологиям для крупных топливосжигающих установок (пер. с англ.). М.: ОАО ЭНИН, 2009, 649 с.



зольность топлива увеличивается до 36,3 %, т.е. на 26 %. Примерно на 7 % снизится теплотворная способность топлива.

Для некоторых углей это также может сказаться на шлаковании топки. Увеличивается нагрузка на золоуловители и на систему золоудаления. За счет повышения сопротивления газового тракта увеличится и расход электроэнергии на дымососы.

Таблица 4

## Щелочной комплекс топлив

№ п/п	Бассейн, месторождение	Марка, класс	A <sup>p</sup> , %	CaO %	$\frac{A^p \cdot CaO}{S^p}$
1	2	3	4	5	6
1 (2)	Донецкий	Д, отсев	27,8	2,0	0,164
2 (30)	Кузнецкий	Г, промпродукт	28,7	5,8	2,774
3 (48)	Карагандинский	Р, отсев	34,6	3,1	1,532
4 (54)	Экибастузский	СС, Р	36,9	1,1	0,580
5 (61)	Подмосковный	2Б, Р	30,6	4,1	0,502
6 (63)	Печерский	Д, отсев	28,8	6,9	0,795
7 (68)	Кизеловский	Г, промпродукт	32,0	3,7	0,164
8 (88)	*Назаровское	2Б, Р	7,9	35,0	6,912
9 (89)	*Березовское	2Б, Р	4,7	42,0	9,870
9 (138)	Южно-Сахалинский	3Б, Р	25,6	5,0	2,560
10 (143)	Ленинград-сланец	Сланец	48,2	50,4	18,69

Это дополнительная нагрузка на станцию. Существенно увеличивается расход электроэнергии на подготовку топлива. Может потребоваться установка более мощных двигателей для привода дробилок и мельниц или снижение номинальной нагрузки котла на 7 %. Если необходимо поглощать более 50%SO<sub>2</sub>, то нужно будет еще увеличить количество добавляемого известняка.

В качестве некоторой компенсации можно ожидать увеличения излучательной способности газов в топке за счет увеличения доли трехатомных газов, что приведет к некоторому уменьшению температуры газов на выходе из топки. Также снижается вероятность низкотемпературной коррозии в элементах котла, что позволяет уменьшить температуру уходящих газов и повысить КПД котла.

Эффективность использования известняка при этом не так высока. Его придется подавать в 5,64 раза больше теоретически необходимого, чтобы получить 50 %-ное поглощение SO<sub>2</sub>, но и стоимость его достаточно низкая. К тому же техническая реализация такого способа не должна вызывать серьезных затруднений.

**Уменьшение выбросов оксидов серы при сжигании мазута**

В настоящее время мазут в РФ сжигается в небольших количествах. Всего на трех станциях мазут является основным видом топлива, это Мурманская ТЭЦ, Светловская ГРЭС- 2 и Ярославская ТЭЦ-3. Но на многих станциях мазут является резервным топливом.

Отсутствие золоуловителей на котлах, сжигающих мазут и не имеющих золоуловителей, до настоящего времени рассматривалось как непреодолимое препятствие для ввода твердых щелочных компонентов в топку котла. Однако, учитывая тот факт, что оксиды серы и твердые частицы не обладают свойством суммации вредного воздействия, можно рассчитать допустимый выброс твердых частиц при отсутствии золоуловителя.

Рассмотрим это предложение на примере. Пусть на дымовую трубу высотой 250 м с диаметром устья 6 м подключены 4 котла ТГМ-84Б, паропроизводительностью  $D_0 = 420$  т/ч и сжигающих каждый по  $B = 33$  т/ч мазута сернистостью  $S^p = 2,55\%$ . Такой мазут относится к высокосернистым, табл. 4. Принимая температуру уходящих газов  $t_{yx} = 130$  °С и коэффициент избытка воздуха в дымовой трубе  $\alpha = 1,1$ , и учитывая, что  $V_{\Gamma}^0 = 11,22$  м<sup>3</sup>/кг, а теоретически необходимый объем воздуха для сгорания одного килограмма мазута  $V_B^0 = 10,44$  м<sup>3</sup>/кг, найдем расход дымовых газов от одного котла в устье дымовой трубы  $V_1 = 166$  м<sup>3</sup>/с и для трубы  $V = 664$  м<sup>3</sup>/с. При такой сернистости мазута каждый котел выбрасывает  $MSO_2 = 468$  г/с сернистого ангидрида.

Найдем возможный выброс твердых веществ  $M$ , г/с, для допускаемой приземной концентрации  $C_{доп} = 0,5$  мг/м<sup>3</sup> при температуре наружного воздуха  $t_b = 20$  °С [13]

$$M = \frac{c_{\text{доп}} H^2 \sqrt[3]{V \Delta t}}{A F m n}, \quad (8)$$

где  $H$  – высота дымовой трубы, м;  $\Delta t = t_{yx} - t_b = 130 - 20 = 110$  °С; коэффициент температурной стратификации  $A = 160$ ; при отсутствии очистки выбросов коэффициент осаждения примеси  $F = 3$ .

Коэффициент  $m$  найдем по формуле

$$m = \frac{1}{0,67 + 0,1\sqrt{f} + 0,34\sqrt[3]{f}}. \quad (9)$$

Коэффициент  $f$  в (9) найдем по формуле

$$f = 1000 \frac{w_0^2 D}{H^2 \Delta t}, \quad (10)$$

где  $w$  – скорость выхода газов из устья дымовой трубы, м/с;  $D$  – диаметр устья дымовой трубы. Принимая  $D = 6$  м, найдем  $w_0 = 23,48$  м/с.

Подставив принятые численные значения, получаем  $f = 0,993$ . Далее находим комплекс  $v_M$

$$v_M = 0,65 \sqrt[3]{\frac{V \Delta t}{H}}. \quad (11)$$

Подставив принятые численные значения, получаем  $v_M = 4,31$ . При  $v_M > 2 n = 1$ .

Подставив принятые численные значения, получаем  $M = 2705$  г/с или для одного котла  $M_1 = 676$  г/с. При зольности мазута 0,1% выброс мазутной золы составит 10 г/с. Тогда допустимый выброс твердых веществ за счет присадки извести составит  $M_{\text{ип}} = 666$  г/с.

Эффективным способом ввода щелочной присадки в топку, по-видимому, является, ввод гашеной извести в виде третьего компонента в составе водомазутной эмульсии. Учитывая малые размеры и массу частиц гашеной извести после кавитатора, можно ожидать, что и частицы безводного гипса будут иметь примерно такие же размеры, как и частицы мазутной золы, что обеспечит отсутствие их заметной сепарации в топке и газоходах. Ввод гашеной извести может осуществляться и по другим схемам дозирования присадок в мазут [14].

Реакция извести с оксидами серы может быть записана в виде



Полуводный гипс в топке переходит в безводный гипс  $\text{CaSO}_4$ . На основании этой реакции видим, что при расходе  $\text{CaSO}_4 = 676$  г/с может быть поглощаться 323 г/с  $\text{SO}_2$ , что составляет  $323/468 = 0,69$  или 69% от всех образовавшихся оксидов серы.

Потребный расход извести составит 1365 кг/ч, что составляет 4,1 % от расхода топлива. Это еще не полное решение для выполнения норматива по выбросу оксидов серы (для рассмотренного примера нужен кпд = 78%), но уже значительное приближение к нему.

Данный пример приведен для теоретических соотношений масс при реакциях взаимодействия. Реальную величину можно определить только при промышленных испытаниях. В [15] приведены данные промышленных испытаний по вводу в топку вместе с воздухом обезвоженного карбонатного шлама водоподготовки. Суммарная доля кальция и магния в этом шламе составляла 51,25 %. При вводе шлама в количестве 3 % от расхода топлива было получено уменьшение концентрации диоксидов серы в дымовых газах на 36 %. В нашем случае доля кальция в сорбенте составляет 54 %, а максимальное количество сорбента – 4,1 %. Если принять, что степень использования щелочных элементов окажется такой же, то в нашем случае можно ожидать реальной степени очистки 51,8 %.

Такой способ снижения выбросов оксидов серы может быть востребован при краткосрочных режимах сжигания мазута, когда нет необходимости сооружать дорогостоящую полномасштабную импортную сероочистку, рассчитанную на постоянное использование при максимальной нагрузке, и которая более 90 % времени будет бездействовать.

В том случае, если потребуются достижение необходимого кпд по улавливанию серы, перед дымососом можно установить, например, относительно недорогой прямоугольный сепаратор, разработанный для улавливания твердых частиц размером менее 10 мкм. При увеличении площади поперечного сечения газохода вдвое он сможет улавливать до 60% мелкой пыли [16]. В том случае, если, по каким-либо причинам, ввод извести не проводится, этот сепаратор может быть использован для улавливания мазутной золы с целью извлечения из нее пентоксида ванадия.

#### Заключение

Предложения, изложенные в настоящей работе, позволяют в некоторой степени снизить, а иногда и снять остроту создавшейся проблемы обеспечения допустимых концентраций оксидов серы в уходящих газах котлов и уменьшить зависимость от импортного оборудования. Однако для полного решения нужно организовать выпуск собственного газоочистного оборудования.

### Литература

1. Air Quality guidelines for particulate matter, Ozone, Nitrogen, Dioxide, Sulfur Dioxide. / Bulletin of the World Health Organization/1211 Geneva 27 Switzerland, 2005. 31 p.
2. Vallero D. Fundamentals of Air Pollution. 4th edition. Elsevier, 2014. 986 p.
3. Sulfur dioxide emissions United States 2019 | Statista / 2021, 5 с [Электронный ресурс]: [www.statista.com/statistics/501303/volume-of-sulfur-dioxide-emissions-us/](http://www.statista.com/statistics/501303/volume-of-sulfur-dioxide-emissions-us/).
4. Зройчиков Н.А., Грибков А.М., Перфильев А.О. и др. / Исследование влияния содержания серы в топливе на эффективность и экологическую безопасность работы котлов при сжигании непроектных видов топлива // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE) № 01-03. 2018. С. 103-117.
5. ГОСТ Р 55173-2012. Установки котельные. Общие технические требования. М.: ФГУП Стандартиформ, 2014, 20 с.
6. Directive 2010/75/EU of the European parliament and the council / Official Journal of the European Union, L 334/17, 2010, 103 p.
7. Тепловой расчет котлов (Нормативный метод). Под редакцией С.И. Мочана и др., С-Петербург, из-во РАО «ЕЭС России». 1998. 259 с.
8. РД 34.02.305-98. Методика определения валовых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от котельных установок ТЭС. М.: ПМБ ВТИ. 1999. 38 с.
9. Абрамов В.В. и др. Современные природоохранные технологии в электроэнергетике: Информационный сборник / под общей редакцией В.Я. Путилова. М.: Издательский дом МЭИ, 2007. 388 с.
10. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants // Joint Research Centre, 2016, 940 с.
11. Makansi J. Understand system effects when evaluating sorbent injection. Power. 1985. V. 129. № 6. pp. 35–39.
12. Котлер В.Р., Грачев С.П. Комбинированный метод снижения выбросов SO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> тепловых электростанций // Энергохозяйство за рубежом. 1991. № 6.с. 23-25.
13. Приказ Минприроды России от 06.06.2017 N 273 Об утверждении методов расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе (Зарегистрировано в Минюсте России 10.08.2017 N 47734), 2017. 81 с.
14. Зверева Э.Р., Фаррахов Т.М. Энергоресурсосберегающие технологии и аппараты ТЭС при работе на мазутах. Под ред. А.Г. Лаптева. М.: «Теплотехник», 2012. 180 с.
15. Зверева Э.Р., Дмитриев А.В., Шагеев М.Ф., Ахматвалиева Г.Р. Результаты промышленных испытаний карбонатной присадки к мазуту // Теплоэнергетика, 2017. №8. С. 50-56.
16. Дмитриев А.В., Зинуров В.Э., Дмитриева О.С., и др. Очистка газовых выбросов котельных установок от твердых частиц // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. 2020. Т. 22. №1. С. 3-9.

### Автор публикации

**Грибков Александр Михайлович** – канд. техн. наук, доцент кафедры Тепловые электрические станции, Казанский государственный энергетический университет.

### References

1. Air Quality guidelines for particulate matter. Ozone, Nitrogen, Dioxide, Sulfur Dioxide. / Bulletin of the World Health Organization/1211 Geneva 27 Switzerland, 2005, 31 p.
2. Vallero D. Fundamentals of Air Pollution. 4th edition. Elsevier. 2014. 986 p.
3. Sulfur dioxide emissions United States 2019 | Statista / 2021, P. 5 [Electronic resource]: [www.statista.com/statistics/501303/volume-of-sulfur-dioxide-emissions-us/](http://www.statista.com/statistics/501303/volume-of-sulfur-dioxide-emissions-us/).
4. Zroichikov NA, Gribkov AM, Perfiljev AO, et al. Study of the effect of sulfur content in fuel on efficiency and environmental safety of boiler operation in combustion of non-projected fuel. *Alternative Energy and Ecology* № 01-03(249-251). 2018;01-03(249-251):103-117.
5. GOSTR 55173-2012. The Boilerplants. *General technical requirements*. M.: FGUPStandartinform, 2014, 20 p.

6. Directive 2010/75/EU of the European parliament and the council. *Oficisl Journal of the European Union*. L 334/17. 2010.103 p.
7. *Thermal calculation of boilers* (Regulatory method). Edited by C.И. Mothjanet al., St. Petersburg, Publishing House RAO UES of Russia , 1998. 259 p.
8. RD 34.02.305-98. *Methodology for determining the gross emissions of pollutants into the atmosphere from boiler plants of TPPs*. M.: PMBALL-Union Heat Engineering Institute, 1999. 38 p.
9. Abramov B.B, et al. *Modern environmental technologies in the electric power industry: Information collection*. Under the general editorship B.Я. Putilov. M.: Publishing House Moscow Power Engineering Institute, 2007. 388 p.
10. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants. *Joint Research Centre*. 2016. 940 p.
11. Makansi J. *Understand system effects when evaluating sorbent injection*. *Power*. 1985;129(6):35–39.
12. Kotler VR, GrachovSP. The combined method of decrease emissionsSO<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>thermal power plants. *Energy management abroad*. 1991;6:23-25.
13. Order of the Ministry of Natural Resources of Russia from 06.06.2017 N 273 *About the approval of methods of calculations dispersion emissions of harmful (polluting) substances in atmospheric air* (Registered with the Ministry of Justice of Russia 0.08.2017 N 47734), 2017. 81 p.
14. Zvereva ER, Farrachov TM. Energy-saving technologies and devices of thermal power plants when working on fuel oil. Edited by. A.Г. Laptev. M.: Heat engineer. 2012. 180 p.
15. Zvereva ER, Dmitriev AV, Shageev MF and Akhmetvalieva GR. Results of Industrial Tests of Carbonate Additive to Fuel Oil. *Heat and power Engineering*. 2017;8:50-56.
16. Dmitriev AV, Sinurov БЭ, Dmitrieva OC, NguenVu L. Cleaning of gas emissions from boiler plants from solid particles. *News of Higher Educational Institutions. Energy Sector Problems* , 2020;22(1):pp. 3-9.

#### **Author of the publication**

*Aleksandr M. Gribkov* – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

**Получено**

**23 ноября 2020г.**

**Отредактировано**

**30 ноября 2020г.**

**Принято**

**4 декабря 2020г.**