

Повышение эффективности десульфуризации дымовых газов известковым молоком на основе анолита

О.Л. Дариенко

Автомобильно-дорожный институт Государственного высшего учебного заведения «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка

Аннотация: В статье отражены результаты исследований повышения эффективности десульфуризации на отечественных ТЭС. Сокращение выбросов диоксида серы за счет использования пересыщенных водных растворов при растворении негашеной извести анолитом позволит снизить выбросы в атмосферу в среднем до 1042,48 т/год на один энергоблок мощностью 300 МВт.

Ключевые слова: эмиссия, десульфуризация, оксид серы, энергоблок, анолит, католит, активация, растворимость, электрохимическая обработка, газовая смесь.

Процесс непрерывного антропогенного воздействия на окружающую среду является одной из основных причин нарушения экологического баланса и, как следствие, возникновения напряженной экологической обстановки в промышленных регионах. Среди проблем природоохранного направления наибольшую озабоченность вызывает проблема предотвращения эмиссии дымовых газов оксидов серы объектами теплоэнергетики. Последствия долговременной недооценки масштабов загрязнения и отсутствие действенных механизмов стимулирования природоохранных мероприятий в данной отрасли обусловили необходимость внедрения высокоэффективных установок десульфуризации газовых выбросов и совершенствования технологических процессов газоочистки [1, 2].

При этом достижение практических результатов возможно за счет повышения эффективности работы десульфуризационных установок (далее ДСУ) с применением в качестве абсорбента известкового молока, приготовленного на основе анолита.

Предварительная электрохимическая обработка воды существенным образом влияет на ее растворяющую способность по отношению к гашеной

известии. При этом наблюдается увеличение растворимости известии по мере снижения значения рН растворителя. Существенным образом это увеличение наблюдается в анолите при $\text{pH} < 2$ – более чем в 5 раз по сравнению с нейтральной водой.

Установлено, что существует возможность существенного увеличения растворимости малорастворимых оснований в воде за счет использования в качестве растворителя анолита, характеризуемого достаточно низким водородным показателем (менее 3 ед. рН) [3, 4].

Рассмотрение полученного результата применительно к процессам десульфуризации дымовых газов ТЭС открывает потенциальные возможности повышения эффективности использования суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за счет образования растворов, содержащих повышенную концентрацию ионов Ca^{2+} . Такой прием представляется наиболее эффективным в технологиях мокрой и мокро-сухой очистки газов от диоксида серы [5, 10].

Следует отметить, что повышения растворимости малорастворимых оснований в воде можно добиться и без использования анолита. В качестве растворителя возможно применение кислотных растворов. При использовании для этих целей соляной кислоты образуется раствор, содержащий ионы Ca^{2+} практически любой желаемой концентрации. Однако в этом случае продукты десульфуризации дымовых газов ТЭС будут загрязнены хлоридом кальция, что резко снизит их товарную ценность как полуфабриката [6, 7].

Экспериментальная проверка эффективности использования перенасыщенных растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в анолите в качестве поглотителей диоксида серы выполнена на экспериментальной лабораторной установке. Очистке подвергали модельную смесь воздуха и диоксида серы при содержании последнего в смеси 0,30 % об., что соответствует его реальной

концентрации в дымовых газах отечественных ТЭС при их работе на донецких углях марки АШ. В эксперименте использовали водопроводную воду следующего химического состава, мг/л: сульфат-ионы 228,0; фтор 0,4; суммарный остаточный хлор 2,03; свободный остаточный хлор 0,08; нитрат-ионы 7,4; хлориды 84,0; медь 0,06; алюминий 0,04; сухой остаток 894,0; ионы HCO_3^- - 3,5 мгэкв/дм³. Жесткость воды общая 9,1 мгэкв/дм³; окисляемость 6,76 мг/л, рН 7,8. Температура воды 18⁰С.

Расход газовой смеси составлял 0,4 м³/ч. Емкость абсорбера 400 мл. Эффективность десульфуризации газовой смеси определяли по формуле:

$$\eta = \frac{[\text{SO}_2]_{\text{вх}} - [\text{SO}_2]_{\text{вых}}}{[\text{SO}_2]_{\text{вх}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $[\text{SO}_2]_{\text{вх}}$ и $[\text{SO}_2]_{\text{вых}}$ – концентрации диоксида серы в газовой смеси на входе в абсорбер и выходе из него, г/м³.

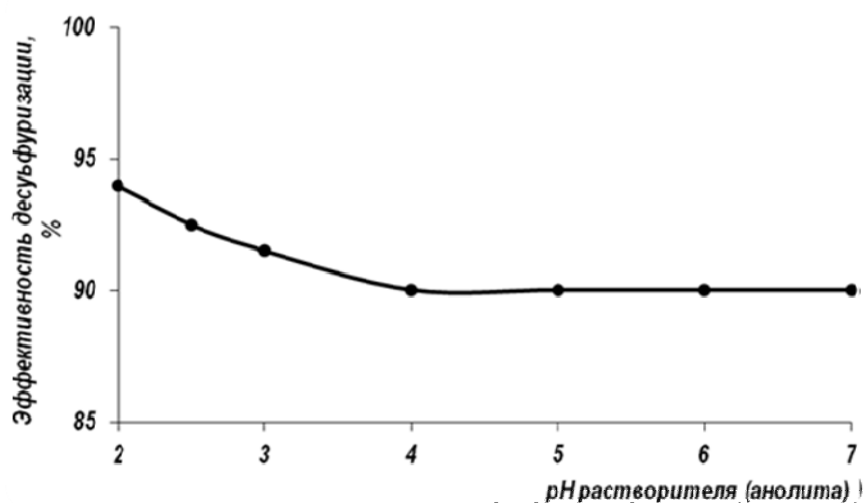


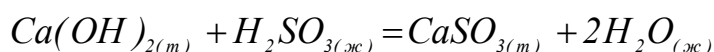
Рис. 1 - Влияние pH растворителя гашеной извести на эффективность десульфуризации газа пересыщенным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Результаты исследований представлены на рис. 1, который

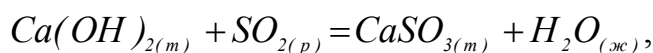
иллюстрирует, что раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в анолите по сравнению с раствором в необработанной воде является более эффективным поглотителем диоксида серы при $\text{pH}_{\text{АН}} \leq 3$. При этом повышение степени улавливания диоксида серы пересыщенным раствором гашеной извести в анолите по сравнению с ее раствором в нейтральной воде объясняется более высокой концентрацией ионов Ca^{2+} .

Позитивную роль повышенной концентрации этих ионов в поглотительном рабочем растворе ДСУ можно проанализировать на примере технологии полусухой очистки (распылительной абсорбции) [4]. Капля диспергированного в реакторе перенасыщенного раствора гашеной извести содержит твердые частицы $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{T})}$ (основной абсорбент диоксида серы) и растворенные молекулы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в виде ионов Ca^{2+} и OH^- . Поскольку растворимость гидроксида кальция невелика, то концентрация ионов $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{H}_2\text{O}}$ в рабочем растворе находится в пределах $10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л.

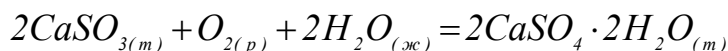
При контакте капли поглотительного раствора с очищаемыми дымовыми газами происходит растворение диоксида серы в жидкости, при этом некоторая его доля в виде молекул $\text{SO}_{2(\text{p})}$ остается в массе раствора, а другая часть сначала взаимодействует с водой. Будучи слабым электролитом, образовавшаяся сернистая кислота в основной своей массе существует в жидкости в молекулярном виде. Важно отметить, что именно эти молекулы химически взаимодействуют со взвешенными частицами гашеной извести по реакции



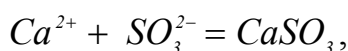
Кроме того, возможно самопроизвольное взаимодействие частиц гашеной извести с растворенными молекулами диоксида серы:



а также доокисление части сульфита кальция до сульфата растворенным кислородом с образованием кристаллогидрата:



Небольшая часть молекул $H_2SO_{3(ж)}$ ступенчато диссоциирует, в результате чего капля диспергированного поглотительного раствора содержит ионы HSO_3^- и SO_3^{2-} . Поэтому количество катионов Ca^{2+} в поглотительном растворе обуславливает связывание перечисленных анионов в малорастворимые сульфиты и сульфаты кальция по реакциям:



Протекание всех перечисленных реакций способствует максимально возможному связыванию серосодержащих компонентов поглотительного раствора в малорастворимые соли. В результате в поглотительном рабочем растворе ДСУ растворяются новые порции SO_2 , содержащиеся в очищаемых дымовых газах, что способствует повышению эффективности газоочистки.

Однако подобного эффекта можно достичь только при достаточно высокой скорости протекания всех вышеуказанных процессов. С учетом высокой скорости перемещения дымовых газов и малой продолжительности их пребывания в абсорбере необходимая скорость и полнота протекания процессов достигается резким повышением концентрации катионов Ca^{2+} в перенасыщенном растворе $Ca(OH)_2$ за счет предварительного растворения извести не в обычной нейтральной воде, а в анолите при сравнительно низком исходном уровне рН.

Приготовление пересыщенного раствора $Ca(OH)_2$ в анолите при низком исходном значении рН позволяет повысить концентрацию ионов

Ca^{2+} в 3 – 4 раза и тем самым во столько же раз ускорить реакции, что объясняет повышение эффективности десульфуризации газов.

По сравнению с традиционной технологией приготовления поглотительного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на основе нейтральной воды (рН 7) [8] использование в качестве растворителя анолита с достаточно низким исходным значением рН приводит к повышению эффективности десульфуризации газовой смеси примерно на 2 – 4 %. Это значит, что вместо 10% - ного проскока SO_2 в атмосферу в случае использования традиционной технологии, разработанное техническое решение сокращает этот проскок до 6 – 8 %, то есть на 20 – 40 % по абсолютной величине, или в 1,6 – 1,8 раза.

Таким образом, ослабление вредного воздействия угольных котлоагрегатов на окружающую среду возможно путем сокращения выбросов SO_2 действующими или планируемыми к сооружению десульфуризационными установками, использующими поглотительные растворы в виде суспензий гашеной извести.

Допустимые выбросы SO_2 для котлоагрегатов ТЭС в Донбассе составляют 200 мг/м³. Сокращение этих выбросов за счет использования перенасыщенных водных растворов при растворении негашеной извести анолитом позволит снизить выбросы в атмосферу в среднем до 1042,48 т/год на один энергоблок мощностью 300 МВт.

Литература

1. Boyadjiev Chr., Doichinova M., Popova P. On the SO_2 problem in power engineering. Transaction of Academenergo, 2012. pp. 44-65.
 2. Ганичева Л.З. Анализ состояния атмосферного воздуха в промышленных городах Ростовской области // Инженерный вестник Дона, 2013, № 2, URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1701>.
 3. Базаянц Г.В., Дариенко О.Л., Медведева М.Ю. Регулирование
-

растворимости гашеной извести в воде // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: науково-виробничий збірник АДІ ДВНЗ «ДонНТУ». Горлівка: 2011. № 1(12). С. 159-166.

4. Базаянц Г.В., Дариенко О.Л. Выбросы парниковых газов десульфуризационными установками ТЭС // Энергетика та електрифікація. 2010. № 1. С. 9-13.

5. Vimal Ch.S. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels // RSC Advances. 2012. Vol. 3. pp. 759-783

6. Watts D.B., Dick W.A. Sustainable uses of FGD gypsum in agricultural systems: Introduction // Journal of Environmental Quality. 2014. Vol. 43. pp. 246-252.

7. Torbert H.A., D.B. Watts. Impact of flue gas desulfurization gypsum application on water quality in a Coastal Plain soil // Journal of Environmental Quality. 2014. Vol. 43. pp. 273-280

8. Dahlan I. Evaluation of various additives on the preparation of rice husk ash (RHA)/CaO-based sorbent for flue gas desulfurization at low temp // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol.161. pp. 570-574.

9. Россинская М.В., Россинский Н.П. Элементы экологического мониторинга, их краткая характеристика и влияние на качество окружающей природной среды и здоровье населения региона // Инженерный вестник Дона, 2012, № 1. URLivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2012/668.

10. Алиев Г.М. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов. М.: Металлургия, 2012. 544 с.

References

1. Boyadjiev Chr., Doichinova M., Popova P. On the SO₂ problem in power engineering. Transaction of Academenergo, 2012. pp. 44-65.



2. Ganicheva L.Z. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus). 2013. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2009/136/
3. Bazajanc G.V., Darienko O.L., Medvedeva M.Ju. Regulirovanie rastvorimosti gashenoj izvesti v vode [Regulation of Slaked Lime Solubility in Water]. Visti Avtomobil'no-dorozhn'ogo institutu: naukovо-virobnichij zbirnik ADI DVNZ «DonNTU». Gorlivka: 2011. № 1(12). pp. 159-166.
4. Bazajanc G.V., Darienko O.L. Vybroсы parnikovyh gazov desulfurizacionnymi ustanovkami TJeS [Emissions of greenhouse gases desulphurization installations of thermal power plants]. Energetika ta elektrifikacija. 2010. № 1. pp. 9-13.
5. Vimal Ch.S. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. RSC Advances. 2012. Vol. 3. pp. 759-783
6. Watts D.B., Dick W.A. Sustainable uses of FGD gypsum in agricultural systems: Introduction. Journal of Environmental Quality. 2014. Vol. 43. pp. 246-252.
7. Torbert H.A., D.B. Watts. Impact of flue gas desulfurization gypsum application on water quality in a Coastal Plain soil. Journal of Environmental Quality. 2014. Vol. 43. pp. 273-280
8. Dahlan I. Evaluation of various additives on the preparation of rice husk ash (RHA). CaO-based sorbent for flue gas desulfurization at low temp. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol.161. pp. 570-574.
9. Rossinskaja M.V., Rossinskij N.P. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus). 2012. № 1. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2012/668.
10. Aliev G.M. Tehnika pyleulavlivaniya i oчитki promyshlennyh gazov [Technics of catching of a dust and clearing of industrial gases]. M. Metallurgija. 2012. 544 p.