# Лекция 4

# 3. СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКИСЛОВ СЕРЫ И АЗОТА

Сера является одним из главных токсичных компонентов, содержа­щихся в органических топливах и оказывающих сущест­венное влияние на окружающую среду в районе распо­ложения ТЭС.

Уменьшение выбросов соединений серы в атмо­сферу ведут по трем направлениям:

* очистка нефтяного топлива от серы на нефтеперера­батывающих заводах;
* переработка топлива на ТЭС до его сжигания;
* очистка дымовых газов от окислов серы.

## 3.1. УДАЛЕНИЕ СЕРЫ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ

Для выделения се­ры из топлива до сжигания его топливо либо подверга­ется воздействию высоких температур, либо этот процесс сочетается с воздействием химических веществ.

При переработке нефти подавляющая часть сернистых соединений (70—90%) концентрируется в высококипящих фракциях и остаточных продуктах, входящих в состав мазута.

Удаление серы из нефтяных топлив можно осущест­вить гидроочисткой. При этом обра­зуется сероводород H2S, который затем улавливается.

Процесс протекает при температуре 300—450°С и давлении до 10 МПа в присутствии катализаторов - окислов молибдена, кобальта и никеля.

Гидроочистка дистиллятных фракций в настоящее время достаточно хорошо разработана и экономически эффективна.

Процесс гидроочистки остаточных нефте­продуктов осложнен тем, что присутствующие в них металлоорганические соединения отравляют дорогостоящие катализаторы и уменьшают длительность кампании в связи с необходимостью частой замены катализатора.

К тому же при очистке резко возрастает расход водорода. Поэтому возни­кает необходимость в сооружении установок для его генерации. Это ведет к существен­ному удорожанию процесса.

Снижение серы в котельном топливе с 2,5 до 0,5% приводит к удвоению его стоимо­сти и поэтому оказывается целесообразным только в случаях, когда это особенно необходимо (например, для ТЭЦ некоторых крупных городов при высокой фоно­вой загазованности).

## 3.2. ПЕРЕРАБОТКА СЕРНИСТЫХ ТОПЛИВ ПЕРЕД СЖИГАНИЕМ НА ТЭС

***Твердое топливо***

Сера в этом топливе содержится в трех формах:

* в виде включений колчедана FeS2,
* серы, входящей в состав молекул орга­нической массы топлива,
* сульфатной (в солях кальция и щелочных металлов).

В результате обогащения угля можно удалить только колчеданную серу, используя большую ее плотность (около 5 т/м3) по сравнению с остальной массой угля (около 2 т/м3). Этот процесс дает ощутимый эффект, если колчеданная сера составляет значительную величину и вкрапления колчедана достаточно крупны.

Колчеданную и органическую серу можно удалить путем гидротермического процесса, который заключается в обработке измельченного топлива в автоклавах при давлении 1,75 МПа и темпе­ратуре около 300°С щелочными растворами, содержащи­ми гидраты окисей натрия и калия. Полученный при этом уголь с малым содержанием серы от­деляется от жидкости центрифугированием и затем су­шится.

*Связывание серы в кипящем, слое.*

Топливо может сжигаться в кипящем слое частиц размолотого извест­няка, в которые погружены поверхности нагрева котла. Подобный способ сжи­гания может использоваться для жидкого, твердого и газового топлив, содержащих серу. При температуре около 900°С происходит диссоциация СаСОз на СО2 и СаО. СаО вступает в реакцию с серой, образуя CaS04 - сульфат кальция. Очистка топли­ва от серы при этом может составлять около 90%.

Часть кипящего слоя, поглотившего серу топлива, по­дается на регенерацию.

Наряду с опреде­ленными преимуществами этот способ имеет существен­ные недостатки: требуются создание принципиально новых конструкций котлов, организации установок для приго­товления фракций известняка, создание установок по ре­генерации сернистых соединений кальция, улавливание твердых частиц, уносимых из кипящего слоя, пневмо­транспорт абразивных материалов и др.

***Жидкое топливо.***

Снижение сернистости можно осуществить, подвер­гая его воздействию высоких температур

* с использова­нием окислителей (газификация)
* или без них (пиро­лиз).

Процесс газификации осуществляется в услови­ях высоких температур (900—1000°С) при ограниченном доступе кислорода.

В результате образуется газ, горючими ком­понентами которого являются метан, окись углерода и водород. Из серы при этом образуется сероводород, который является более актив­ным веществом по сравнению с SO2 и должен быть уда­лен перед подачей газа в топку котла.

Пиролиз мазута происходит при его нагревании до температуры 700—1000°С без доступа окислителя. Пиролиз мазута по методу ЭНИН происходит при непосредственного контакте распыленного мазута с теплоносителем, находящимся либо в непо­движном, либо в движущемся состоянии.

В качестве теплоносителя используются твердые ве­щества в мелкозернистом и пылевидном состоянии: квар­цит, нефтяной кокс, а также водяной пар.

При высокоскоростном пиролизе мазут нагревается при контакте с теплоносителем за 0,02—0,40 с до темпе­ратуры 760—920°С. Образующийся горючий газ с те­плотой сгорания 11,7 МДж/м3 очища­ется от сернистых соединений и используется в качестве чистого топлива.

Жидкие конденсирующиеся смолопродукты разделяются при охлаждении на легкие и тяжелые фракции. Легкие фракции (бензол и др.) используются в качестве химического сырья, а тяжелые подвергаются повторному пиролизу.

Для пиролиза мазута, сырой нефти и тяжелых нефтя­ных остатков может также использоваться жидкий те­плоноситель - расплавы солей, шлака и др.

***Горючие газы***

При термической переработке топлива сера топлива переходит в газ большей частью
в виде сероводо­рода. Очистка газа от сероводорода обычно осуществ­ляется абсорбцией. Эффективными абсорбентоми являются моно- и диэтаноламин. На практике чаще применяется моноэтаноламин, так как он стабилен и обладает более активными свойствами.

Стоимость этаноламинов высока, однако их потери в процессе невелики.

Извлечение сероводорода и попутно некоторого количества двуокиси углерода из газа моноэтаноламином происходит в противоточном абсорбере, в котором сорбент насыща­ется H2S и СО2. Отработанный сорбент направляется в отгонную колонну, в которой регенерация раствора производится водяным паром, образующимся в резуль­тате кипения раствора в нижней части колонны. Эффек­тивность очистки газа от сероводорода при подобном способе достигает 99%.

Абсорбция сероводорода может быть также проведе­на растворами солей щелочных металлов в противоточном абсорбере. Раствор регене­рируется продувкой сжатым воздухом. Подача воздуха приводит к понижению концентрации сероводорода в растворе.

Некоторые преимущества имеет вакуумный вариант процесса. Полнота извлечения составляет около 90%.

Имеются и другие способы мокрой очистки газов от серо­водорода

Несмотря на простоту и эффективность мокрых ме­тодов очистки от сероводорода, все они связаны с охлаждением газа до температуры 30°С, что вызывает дополнительные тепловые потери.

Некоторые перспективы имеют сухие методы очистки при высокой температуре газа. Для этого может быть использована, например, железная руда. При контакте с сероводородом гидроокись железа переходит в сульфиды железа. Обра­зующиеся ферросульфиды затем регенерируются в про­цессе выжигания в присутствии водяного пара с образова­нием элементарной серы.

Содержание серово­дорода в горючем газе сравнительно велико, а его улав­ливание происходит более эффективно, чем SO2, боль­шинство способов очистки газов от H2S являются рента­бельными.

## 3.3. ОЧИСТКА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ОТ ОКИСЛОВ СЕРЫ

После сжигания топлив почти вся сера находится в дымовых газах в форме окислов SО2 и SO3.

В мокрых скрубберах вода поглощает существенную часть SO3 и в очень малой степени SO2.

Чтобы усилить поглощение SO2 необходимо при­менять более эффективные поглотители - водные рас­творы или взвеси веществ, переводящие окислы серы в сульфаты и сульфиты.

Все способы улавли­вания окислов серы из дымовых газов разделяют на способы

* с использованием улавливаемой серы
* без ее использования.

Первые являются более сложными и дороги­ми, их применение экономически оправдано при повышенных концентрациях окислов серы.

*Очистка известью или известняком* - наиболее разработанный процес­с, реализованным в Англия, США, Япо­ния и др.

В нашей стране исследована работа опытно-промыш­ленной установки по очистке дымовых газов известковым способом.

Метод основан на следующих реакциях:

 Са(ОН)2 + SO2 = СаSO3 + Н20; (3.1)

 известь

 или СаСО3 + SO2 = СаSO3 + СO2. (3.2)
 известняк

В результате этих реакций получается сульфит каль­ция, частично окисляющийся в сульфат.

Чаще всего продукты нейтрализации не используются и на­правляются в отвал.

Принципиальная схема одного из вариантов известкового метода приведена на рис.З.З.



*Рис.3.3.* Схема известкового метода: 1 - абсорбер; 2 - фильтр: 3 *-* отстойник; 4 - аэра­тор; 5 *-* шламовый насос; 6 - воздуходувка; 7 - речная вода; 8 - известковое молоко; 10 - сброс шлама; 11 - сброс очищенной воды в реку

Суспензию известняка готовят в специаль­ной установке, хотя подмешивание известняка в топливо может проводиться перед его размолом. Однакопри этом возникает опасность образования отложений на по­верхностях нагрева.

При всех мокрых способах очистки дымовых газов от окислов серы температуры уходящих газов понижаются со 130-170 до 30-50°С. При такой температуре удаляемых газов резко ухудшается рассеивание остаточных вредностей в атмосфере, так как дымовые газы слабо поднимаются над устьем дымовой трубы.

Для повышения температуры удаляемых в атмосферу газов предусмотрена установка те­плообменника. Подогрев обычно осуществляется жидким или газовым топливом. Количество затрачивае­мой при этом теплоты составляет около 3% теплоты топ­лива, расходуемого на котел.

Наиболее вероятной областью использования отхо­дов сероулавливающих установок, работающих по изве­стняковому способу, является их переработка на строи­тельные материалы. Однако обезвоживание и сушка отходов являются дорогостоящими операциями.

Применяются также *сульфитный, аммиачно-циклический и магнезитовый* методы очистки.

**При сухих методах** сероочистки в качестве адсорбен­та применяются окиси алюминия, марганца, железа, ка­лия, активированный уголь.

Принцип метода очистки дымо­вых газов окисью марганца. Эту окись получают путем обработки сульфата марган­ца аммиаком по реакции

 МnSO4+2NН3+Н20+O2 ⇔ MnO2+(NH4)2SO4 (3.3)

Тонко размолотую окись марганца подают в дымо­вые газы, где реагирует с SO2 с образованием сульфата марганца. Часть выделенного в пылеуловителях абсор­бента возвращают на очистку дымовых газов, другую - на регенерацию. Образующийся при регенерации суль­фат аммония может использоваться в качестве удобре­ния. Степень очистки по этому способу составляет около 90%.

Вследствие больших потерь абсорбента эксплуатаци­онные затраты при сухих способах очистки обычно ока­зываются выше, чем при мокрых.

В настоящее время накоплен значительный опыт по очистке дымовых газов от SO2, однако все известные методы являются сложными и до­рогими и необходимо дальнейшее их совершенствование.

Выбор типа сероулавливающей установки должен производиться на основании технико-экономического расчета.

В табл. 3.1 приведены ориентировочные данные по экономической оценке различных способов очистки топ­лива (мазута) и дымовых газов от серы. При этом конечное содержание серы в котель­ном топливе принято на уровне 0,5%.

*Таблица 3.1*

**Экономическое сравнение различных способов снижения SO2**

|  |  |
| --- | --- |
| Метод снижения выбросов серы | Затраты на 1 т мазута, руб. |
| Эксплуа­тацион­ные | Капиталь­ные | Расчет­ные | На устра­нение кор­розии |
| Гидрокрекинг мазута в кипящем слое | 7,8 | 32,7 | 12,7 | - |
| Гидроочистка вакуумного газойля с гидрокрекингом гудрона | 6,9 | 31,7 | 11,6 | - |
| Гидроочистка вакуумного газойля и термоконтактный крекинг | 4,1 | 30,0 | 8,6 | - |
| Газификация мазута с трикалийфосфатной очисткой | 1,4 | 16,7 | 3,9 | - |
| Очистка дымовых газов магнезитовым способом | 1,7 | 16,6 | 4,2 | 2,0 |