

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i2.02>

Key aspects of the efficiency of the technology for cleaning waste gases of thermal power plants from SO₂, NO_x, CO₂ and practical recommendations for its implementation

N.K. Dosmukhamedov^{1*}, E.E. Zholdasbay¹, Yu.B. Icheva²

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Zhezkazgan University named after O.A. Baikonurov, Zhezkazgan, Kazakhstan

*Corresponding author: nurdos@bk.ru

Abstract. In this paper, based on the results obtained, a general assessment of the integrated waste gas treatment technology of the TPP was carried out in terms of its technological and environmental - economic efficiency. The principal possibility of implementing the technology of cleaning waste gases from SO₂ and NO_x in a continuous mode is shown. When using the developed technology, the sulfur distribution in the gases obtained after purification is ~ 5%, and the main part 95% is captured by the carbonate melt of alkali metals (Na, K, Li). Extraction of NO_x into the melt is ~ 60%. Thus, already at the stage of chemical absorption of waste gases, favorable prerequisites are created for deep purification of gases from sulfur and toxic nitrogen compounds. An assessment of the economic efficiency of using the developed technology for burning coals with and without a high sulfur content has been carried out. A comparative analysis of the results of the cost of coal without sulfur with the cost of coal with a high sulfur content showed a significant economic effect, formed due to the difference in the cost of coal without sulfur and high sulfur content. Recommendations have been issued in relation to the conditions of small boiler plants operating on coal combustion, which will optimize the organization of the technology and use it in continuous operation.

Keywords: waste gas, coal, regeneration, sulfur dioxide, chemical absorption, nitrogen oxide.

1. Введение

Сложившееся на мировом топливно-ресурсном рынке положение, связанное с санкциями, наложенными на Россию, привело к большому дефициту энергоносителей. В связи с практическим отсутствием экспорта газа из России, страны Европейского союза, представляющие огромный рынок потребления топлива, столкнулись с новыми технологическими и экономическими вызовами. Сегодня многие страны вынужденно расконсервировали предприятия, работающие на сжигании угля, с целью покрытия дефицита топлива. Это усугубило потребление угля не только во всем мире, но и в Казахстане, что очередной раз доказывает большие преимущества угля в качестве дешевого топлива, перед другими видами топлива, несмотря на негативные последствия, получаемые от его сжигания.

В мировой практике все чаще высказывается мнение о модернизации существующих ТЭЦ, работающих на сжигании угля, и их возможном расширении, как одного из самых доступных и дешевых видов топлива [1-12]. Интересным представляется использование в качестве альтернативы, вместо высокозольных углей, высококачественных, малозольных углей. Однако это требует решения ряда проблем, и в первую очередь, проблемы утилизации высокого содержания в них серы, которое сдерживает широкое их применение. Загрязнение воздуха диоксидами серы является одной из наиболее серьезных проблем. Отсутствие надежной системы очистки

дымовых газов и использование старых методов улавливания SO₂ и других вредных загрязнителей атмосферы привели к возрастанию их концентраций в выбросах выше предельно допустимых норм. По данным статистики, из всего количества источников выбросов загрязняющих веществ, имеющихся в республике, очистными сооружениями оборудовано всего лишь около 10% источников [13].

Разработка и внедрение достаточно надежной высокоэффективной системы очистки отходящих газов от SO₂ позволило бы не только вовлечь в производство высококалорийные, низкзолельные угли с повышенным содержанием серы, но и значительно снизить стоимость электроэнергии для населения и суммарные выбросы вредных веществ в окружающую среду.

Очистка отходящих газов от сернистого ангидрида, выбрасываемой крупными предприятиями цветной, черной металлургии, нефтяной и химической отрасли, включая ТЭЦ республики, работающих на сжигании угля, является одной из важнейших и актуальных задач. Положительные результаты ранее выполненных нами комплексных системных научных исследований [14-16] показали принципиальную возможность очистки отходящих газов ТЭЦ от SO₂, NO_x и CO₂.

В настоящей работе на основании полученных результатов проведена общая оценка комплексной технологии очистки отходящих газов ТЭЦ с точки зрения ее технологической и эколого-экономической эффективности.

2. Результаты исследований

Технологическая часть. На основании проведенных опытно-промышленных испытаний показана принципиальная возможность осуществления технологии очистки отходящих газов от SO_2 и NO_x в непрерывном режиме. При этом общий механизм технологии очистки отходящих газов можно представить протеканием взаимосвязанных между собой двух процессов – химической абсорбции газов карбонатным расплавом щелочных металлов и регенерации карбонатно-сульфатного расплава природным газом.

Принципиальным представляется решение о проведении процесса химической абсорбции отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов и дальнейшей регенерации карбонатно-сульфатного расплава путем восстановления природным газом в одном агрегате. Полученные положительные результаты доказывают возможность осуществления технологии по принятому решению, что в дальнейшем значительно снизит материальные и энергозатраты на внедрение технологии в производство.

При организации общей концепции технологии для утилизации CO_2 из газов, полученных после очистки от серы и соединений азота, предлагается непрерывный процесс электролиза жидкого карбоната лития с получением товарного биотоплива – чистого CO .

Экологическая составляющая технологии. Использование процесса химической абсорбции отходящих газов карбонатным расплавом щелочных металлов значительно сокращает выбросы серы в атмосферу. Анализ результатов балансовых опытов показывает, что при существующей технологии сжигания угля 69% серы концентрируется в выбрасываемых в атмосферу газах и 31% от общего ее содержания переходит в золу. Токсичные соединения азота практически полностью переходят в газы и выбрасываются в атмосферу. При использовании разработанной технологии распределение серы в газах, полученных после очистки, составляет ~ 5%, а основная часть – 95% улавливается карбонатным расплавом щелочных металлов (Na, K, Li). Извлечение NO_x в расплав составляет ~ 60%. Таким образом, уже на стадии химической абсорбции отходящих газов создаются благоприятные предпосылки для глубокой очистки газов от серы и токсичных соединений азота.

При использовании разработанной технологии вносится значительный вклад и в экономическую составляющую технологии. Так, в результате регенерации карбонатно-сульфатного расплава путем восстановления его природным газом дополнительно извлекается элементарная сера в виде товарного продукта. Наряду с этим, дальнейшая переработка очищенных от серы и азота газов путем электролиза расплавленного карбоната лития обеспечивает возможность получения чистого биотоплива в виде CO и чистого кислорода.

Таким образом, внедрение разработанной технологии вносит существенные положительные доминанты в экологическую часть процесса сжигания угля на малых и крупных ТЭЦ, работающих на сжигании угля. Несмотря на усиливающие тенденции перехода на альтернативные виды топлива, Еврокомиссией принято решение о снижении субсидий на их развитие ввиду дороговизны. В связи с этим можно полагать, что в будущем уголь, как

первичный дешевый источник топлива, будет оставаться важнейшей составляющей мировой энергетики.

Экономическая часть. Использование высококалорийных углей с высоким содержанием серы в настоящее время сдерживается из-за отсутствия высокоэффективной технологии очистки отходящих газов от сернистого ангидрида. В этой связи интегрирование разработанной технологии глубокой очистки отходящих газов от сернистого ангидрида в действующие технологические линии ТЭЦ позволит вовлечь в производство угли с высоким содержанием серы. При этом достигается значительный экономический и социальный эффект за счет снижения стоимости угля и отпускной цены выработанной электроэнергии для населения.

Для проведения оценки экономической эффективности использования разработанной технологии нами проведены расчеты по сжиганию углей с высоким содержанием серы и без нее. Технологические расчеты проведены с учетом расхода дополнительного количества угля, необходимого для получения CO , требуемого для регенерации карбонатно-сульфатного расплава. Стоимость угля, не содержащего серы, принята равной 50\$ США. Тогда, для расхода угля 100 т/ч, стоимость его составит 5000\$ США.

Сравнительный анализ результатов стоимости угля без серы со стоимостью углей с высоким содержанием серы показывает получение значительного экономического эффекта, формирующегося за счет разницы в стоимости углей без серы и высоким содержанием серы (таблица 1).

Таблица 1. Расчет экономической эффективности разработанной технологии от сжигания углей с высоким содержанием серы

Содержание серы в угле, % вес.	Расход угля, 100 т/ч		Экономический эффект, \$ США
	Цена угля без серы, \$ США	Цена угля с серой, \$ США	
0,5	5000	3531,5	1468,5
1,0	5000	3566,5	1433,5
1,5	5000	3598,0	1402,0
2,0	5000	3629,5	1370,5
2,5	5000	3661,0	1339,0
3,0	5000	3696,0	1304,0
3,5	5000	3727,5	1272,5
4,0	5000	3759,0	1241,0
4,5	5000	3790,5	1209,5
5,0	5000	3825,5	1174,5
5,0	5000	3857,0	1143,0
6,0	5000	3888,5	1111,5

3. Выводы

Рекомендации по осуществлению технологии в промышленных условиях.

Положительные результаты и успешная эксплуатация опытно-промышленной пилотной установки для очистки отходящих газов от сернистого ангидрида, соединений азота и дальнейшей регенерации карбонатно-сульфатного расплава путем восстановления природным газом доказали принципиальную возможность использования технологии в промышленных условиях.

Применительно к условиям небольших котельных установок, работающих на сжигании угля, к практической реализации технологии предлагается ряд рекомендаций, которые позволят оптимизировать организацию технологии и использовать ее в непрерывном режиме работы.

1) *Необходимо устанавливать установку после цикла-на.* Это позволит устранить недостатки, которые имели место в условиях проведения опытно-промышленных испытаний. Во-первых, выбранная производственная площадка не совсем удачна с точки зрения технической безопасности: размещение на малой площадке реактора, основного оборудования, баллонов с газом и др. ограничивает обслуживание установки и повышает безопасность обслуживающего персонала. Во-вторых, поступающий в реактор отходящий газ имел высокую температуру (~ 120°C) и содержал значительное количество пыли, что затрудняло работу дымососа и газового счетчика.

2) *Необходимо обеспечение гибкой системы подачи отходящих газов и монооксида углерода в реактор.* Подача отходящих газов в реактор и монооксида углерода в реактор должна осуществляться независимо друг от друга. Организация самостоятельной последовательной системы подачи газов позволит гибко регулировать их расход и поддерживать оптимальный их уровень. В условиях проведенных опытно-промышленных испытаний монооксид углерода подавался из баллона. При организации непрерывной работы технологии потребуются сжигание дополнительного количества угля для получения, требуемого в процессе регенерации карбонатно-сульфатного расплава монооксида углерода. Это потребует налаживания технологических режимов процесса сжигания угля и отладки системы подачи монооксида углерода в реактор. В этой связи выбор производственной площадки рядом с циклоном представляется наиболее целесообразным.

3) *Необходимо обеспечение системы непрерывного контроля состава отходящих газов,* получаемых в процессе сжигания угля, после процесса химической абсорбции и регенерации карбонатно-сульфатных расплавов.

4) *Необходимо отработать узел получения элементарной серы из отходящих газов,* получаемых после регенерации карбонатно-сульфатных расплавов монооксида углерода.

5) *Для обеспечения длительной непрерывной эксплуатации реактора необходимо изготовление его из титана.*

Во избежание проблем с изолирующими огнеупорными материалами и выбросом большого количества СО в атмосферу необходимо жесткое соблюдение требований техники безопасности по герметичности соединений в катодной ячейке.

Финансирование

Исследования проводились в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2020-2022 годы по приоритетному направлению «Рациональное использование природных ресурсов, в том числе водных ресурсов, геологии, переработки, новых материалов и технологий, безопасных изделий и конструкций» проекта № AP08856384 «Разработка новой высокотехнологичной технологии утилизации SO₂ и CO₂ из отходящих газов ТЭЦ и металлургических предприятий с получением товарных продуктов».

Литература / References

- [1] Pikalov, E.S. (2015). *Processi i apparati zaschiti okrujayuschei sredi. Mehanicheskie i fizicheskie metodi ochistki promishlennih vibrosov v atmosferu i gidrosferu. Uchebnoe posobie. Vladimir: Izd-vo VIGU*
- [2] Tomás-Alonso, F. (2005). A New Perspective about Recovering SO₂ Offgas in Coal Power Plants: Energy Saving. Part I. Regenerable Wet Methods. *Energy sources*, 11(27), 1035-1041. <https://doi.org/10.1080/00908310490479114>
- [3] Nolan, P. (2000). Flue Gas Desulfurization Technologies for Coal-Fired Power Plants. *Coal-Tech International Conference. Indonesia, Jakarta*
- [4] Yosim, S.J., Grantham, L.F., Mckenzie, D.E., Stegmann, G.C. (1973). *Advances in Chemistry Series. American Chemical Society*, 127, 174
- [5] Mcillroy, R.A., Atwood, G.A., Major, C.J. (1973). *Environmental Science & Technology*, 7, 1022
- [6] Kaplan, V., Wachtel, E. & Lubomirsky, I. (2013). Carbonate melt regeneration for efficient capture of SO₂ from coal combustion. *The Royal Society of Chemistry (RSC) Advances* 3, 15842-15849
- [7] Yamauchi, M., et al. (2006). Lithium carbonate-metal oxide mixtures and its application for a CO₂ absorbent. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114 (1331), 648-650
- [8] Hutson, N. D., Krzyzyska, R. & Srivastava, R.K. (2008). Simultaneous Removal of SO₂, NO_x, and Hg from Coal Flue Gas Using a NaClO₂-Enhanced Wet Scrubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(16), 5825–31. <https://doi.org/10.1021/ie800339p>.
- [9] Ibrahim, H., Okasha, A.Y., Elatrash, M.S. & Al-Meshragi, M.A. (2012). Investigation of SO₂ and NO_x Emissions from Khoms Power Stations in Libya. *International Conference on Environmental, Biomedical and Biotechnology, Singapore*, 191–95
- [10] Lubomirsky, I., Kaplan, V. (2014). Apparatus and method for removing sulfur dioxide from flue gases. *US Patent*, 8,852,540
- [11] Zhitao, H., Tianyu, Z., Junming, W., D. Jingming, Yangbo D. & Xinxiang, P. (2020). A novel method for simultaneous removal of NO and SO₂ from marine exhaust gas via in-site combination of ozone oxidation and wet scrubbing absorption. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8 (943), 1–22
- [12] Taimarov, M.A., Ahmetova, R.B., Sungatullin, P.G., Chikliaev, D. E. & Chikliaev, E.G. (2016). Formation and methods for reducing nitrogen oxides in boilers TG-104 with direct-vortex burners and peripheral gas supply. *Energy Problems*, 9-10, 83–90
- [13] Postanovlenie Pravitelstva Respubliki Kazakhstan. (2011). O vnesenii izmeneniya v postanovlenie «O Strategicheskome plane Ministerstva ohrani okrujayuschei sredi Respubliki Kazakhstan na 2011-2015 godi». §1741
- [14] Dosmuhamedov, N.K., Simbinov, M.D., Joldasbai, E.E. & Kaplan, V.A. (2018). Oпитно-promishlennii ispitaniya tehnologii glubokoi ochistki othodyaschih gazov TES karbonatnim rasplavom shelochnih metallov. *Gornii Jurnal Kazahstana*, 4, 34-40
- [15] Dosmuhamedov, N.K., Egizekov, M.G., Joldasbai, E.E., Kurmanseitov, M.B. & Argin, A.A. (2021). Behavior of nox during purification of exhaust gases of tpp carbonate

melt of alkaline metals. *International journal of applied and fundamental research*, 1, 30-34
[16] Dosmukhamedov, N., Kaplan, V. (2021). Flue gas purification from SO₂ and NO_x using molten mixture of

alkali metal carbonates. *International journal of coal preparation and utilization*, 3004-3015.
<https://doi.org/10.1080/19392699.2021.1931147>

ЖЭС шығатын газдарды SO₂, NO_x, CO₂ тазарту технологиясының тиімділігінің негізгі аспектілері және оны жүзеге асыру бойынша практикалық ұсыныстар

Н.Қ. Досмұхамедов^{1*}, Е.Е. Жолдасбай¹, Ю.Б. Ичева²

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²О.А. Байқоңыров атындағы Жезқазған университеті, Жезқазған, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: nurdos@bk.ru

Андатпа. Осы жұмыста алынған нәтижелер негізінде ЖЭО-ның технологиялық және экологиялық-экономикалық тиімділігі тұрғысынан шығатын газдарды тазартудың кешенді технологиясына жалпы бағалау жүргізілді. Шығарылатын газдарды SO₂ және NO_x-тен үздіксіз режимде тазарту технологиясын жүзеге асыру мүмкіндігі көрсетілген. Жасақталған технологияны қолдана отырып, тазартудан кейін алынған газдарда күкірттің бөлініп таралуы ~ 5% құрайды, ал негізгі бөлігі 95% сілтілі металдардың карбонатты балқымасымен (Na, K, Li) ұсталады. Балқымаға NO_x бөліп алу ~ 60% құрайды. Осылайша, шығарылатын газдарды химиялық абсорбциялау кезеңінде газдарды күкірт пен улы азот қосылыстарынан терең тазарту үшін қолайлы алғышарттар жасалады. Құрамында күкірті жоғары және күкірті жоқ көмірді жағу бойынша жасақталған технологияны пайдаланудың экономикалық тиімділігіне бағалау жүргізілді. Құрамында күкірті жоғары көмірдің құнымен күкірті жоқ көмір құнының нәтижелерін салыстырмалы талдауы, құрамында күкірті жоқ көмір құнының және құрамында күкірті жоғары көмір құнының айырмасы болуы есебінен қалыптасатын елеулі экономикалық тиімділік алынғанын көрсетті. Көмір жағумен жұмыс істейтін шағын қазандық қондырғыларының жағдайларына қатысты технологияны ұйымдастыруды оңтайландыруға және оны үздіксіз жұмыс режимінде пайдалануға мүмкіндік беретін ұсыныстар берілді.

Негізгі сөздер: шығатын газ, көмір, регенерация, күкіртті ангидрит, химиялық абсорбция, азот оксиді.

Ключевые аспекты эффективности технологии очистки отходящих газов ТЭЦ от SO₂, NO_x, CO₂ и практические рекомендации по ее реализации

Н.К. Досмұхамедов^{1*}, Е.Е. Жолдасбай¹, Ю.Б. Ичева²

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Жезказганский университет имени О.А. Байконурова, Жезказган, Казахстан

*Автор для корреспонденции: nurdos@bk.ru

Аннотация. В настоящей работе на основании полученных результатов проведена общая оценка комплексной технологии очистки отходящих газов ТЭЦ с точки зрения ее технологической и эколого-экономической эффективности. Показана принципиальная возможность осуществления технологии очистки отходящих газов от SO₂ и NO_x в непрерывном режиме. При использовании разработанной технологии распределение серы в газах, полученных после очистки, составляет ~ 5%, а основная часть 95% улавливается карбонатным расплавом щелочных металлов (Na, K, Li). Извлечение NO_x в расплав составляет ~ 60%. Таким образом, уже на стадии химической абсорбции отходящих газов создаются благоприятные предпосылки для глубокой очистки газов от серы и токсичных соединений азота. Проведена оценка экономической эффективности использования разработанной технологии по сжиганию углей с высоким содержанием серы и без нее. Сравнительный анализ результатов стоимости угля без серы со стоимостью углей с высоким содержанием серы показал получение значительного экономического эффекта, формирующегося за счет разницы в стоимости углей без серы и высоким содержанием серы. Выданы рекомендаций применительно к условиям небольших котельных установок, работающих на сжигании угля, которые позволят оптимизировать организацию технологии и использовать ее в непрерывном режиме работы.

Ключевые слова: отходящий газ, уголь, регенерация, сернистый ангидрит, химическая абсорбция, оксид азота.