

Исследование влияния выхода сернистого ангидрида и хлорсодержащих компонентов на токсичность продуктов сгорания газомазутного котла в условиях сжигания непроектного топлива

М.С. Иваницкий

В технологии производства мазутов низшие фракции переработки нефти образуют крекинговые остатки. В определенных условиях смешивание в пропорциях крекинговых остатков и качественного топочного мазута позволяет получать крекинг-мазут для использования в паровых энергетических котлах тепловых электрических станций. Крекинг-мазут в таких обстоятельствах характеризуется резервным топливом, доля применения которого в общем топливном балансе электростанции определяется промышленными экспериментами для каждого котлоагрегата индивидуально с целью обеспечения экологических показателей функционирования энергоблока.

В работе представлены результаты исследования по возможному применению низкосернистого крекинг-мазута с содержанием хлористых солей не менее 4,886 мг/кг в качестве основного топлива газомазутного котла БКЗ-420-140 ГМ. Оценены возможности улучшения экологических показателей функционирования котлов, сжигающих крекинг-мазут. Определено содержание хлористого водорода и сернистого ангидрида в уходящих газах котла в зависимости от диапазона изменения коэффициента избытка воздуха на выходе из топочной камеры. Рассчитаны максимальные приземные концентрации сернистого ангидрида и хлористого водорода в продуктах сгорания крекинг-мазута на различных режимах работы котла. Установлены значения годового выброса хлористых компонентов в окружающую среду. Выполнен анализ механизмов обеспечения предельно допустимых выбросов хлористого водорода и сернистого ангидрида в условиях полной нагрузки котла.

Отмечено, что снижение содержания свободного хлора в уходящих газах котлов, сжигающих крекинг-мазут, способствует значительному сокращению возможности образования канцерогенных полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, один из которых принят Организацией объединенных наций в качестве международного токсического эквивалента.

Внедрение технологий защиты окружающей среды на действующих электростанциях связано с большими финансовыми затратами и длительными сроками возврата капиталовложений вследствие низкого уровня тарифной платы за выбросы токсичных соединений в атмосферу. Изменения, внесенные в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации с начала 2015 г. предусматривают разработку для отраслей народного хозяйства справочников наилучших доступных технологий, использование которых на действующих и вновь строящихся тепловых электростанциях будет способствовать повышению экологической безопасности эксплуатации энергоблоков. Отдельно предполагается возможность освобождения от экологических платежей для генерирующих предприятий, активно внедряющих природоохранные мероприятия.

Ключевые слова: хлорсодержащие компоненты, горение, крекинг-мазут, сернистый ангидрид.

Studying the Effect the Yield of Sulfur Dioxide and Chlorine-Containing Components on the Toxicity of Combustion Products from a Gas-and-Oil-Fired Boiler Operating on Off-Design Fuel

M.S. Ivanitskiy

In the fuel oil production technology, the lower fractions from the petroleum refining process form cracking residues. Under certain conditions, cracked fuel oil suitable for use in steam power-generating boilers at thermal power plants can be obtained by mixing cracking residues and high-quality furnace fuel in appropriate proportions. In such circumstances cracked fuel oil is characterized as a backup fuel, the fraction of which in a power plant's total fuel balance is determined by full-scale experiments individually for each boiler unit to ensure the permissible environmental indicators of the power unit operation.

The paper presents the results from a study aimed at determining possible use of low-sulfur cracked fuel oil with a content of chloride salts no less than 4.886 mg/kg as the primary fuel for a BKZ-420-140 GM gas-and-oil-fired boiler. The possibilities of improving the environmental performance of boilers burning cracked fuel oil are evaluated. The contents of hydrogen chloride and sulfur dioxide in the boiler flue gases are determined depending on the excess air coefficient variation range at the combustion chamber outlet. The maximum ground-level concentrations of sulfur dioxide and hydrogen chloride in the cracked fuel oil combustion products in different boiler operation modes are calculated. The annual quantities of chloride components emitted into the environment are determined. The mechanisms through

which the amounts of hydrogen chloride and sulfur dioxide emitted into the environment can be kept within the permissible limits during boiler operation at full load are analyzed.

It is pointed out that decreasing the content of free chlorine in the flue gases from boilers burning cracked fuel oil is a measure that helps to reduce significantly the possibility of generating carcinogenic polychlorinated dibenzo-*n*-dioxins and dibenzofurans, one of which has been adopted by the United Nations as the international toxic equivalent.

The introduction of environment protection technologies at existing power plants involves high financial costs and long payback periods due to rather low charge rates for emissions of toxic compounds into the atmosphere. The amendments made to the Federal law "About Environmental Protection" and certain legislative acts of the Russian Federation stipulate, from the beginning of 2015, the development of handbooks on the best available technologies for the national economy sectors, the use of which at existing and newly built thermal power plants will contribute to making the operation of power units safer for the environment. As a separate measure, the possibility of exempting power-generating enterprises actively implementing environmental protection measures from environmental charges is considered.

Key words: chlorine-containing components, combustion, cracked fuel oil, sulfur dioxide.

В процессе генерации теплоты и электрической энергии на тепловых электрических станциях (ТЭС) сжигается различное углеводородное топливо. В последнее время в связи с ростом цен на топливо для сжигания используются непроектные виды углей и мазутов. В процессе получения мазутов в нефтепереработке низшие фракции образуют крекинговые остатки. Подмешивание в определенных пропорциях в такие мазуты качественного топочного продукта позволяет производить крекинг-мазут, пригодный для сжигания в котлах. Крекинг-мазут в данных обстоятельствах является резервным топливом, доля замещения основного топлива крекинг-мазутом определяется экспериментальным путем для каждого конкретного котла с учетом экологических нормативов. Сжигание мазута в котлах сопровождается выбросами в атмосферу оксидов серы (SO_2 , SO_3), азота (NO , NO_2), углерода (CO , CO_2), мазутной золы и твердых частиц. Горение крекинг-мазутов, содержащих хлористые соли, приводит к образованию хлорсодержащих компонентов в дымовых газах. Хлористые соединения в продуктах сгорания мазута представлены в основном хлористым водородом (HCl) и, незначительно, свободным хлором. Хлористый водород является бесцветным газом. Он сильно токсичен, в значительных концентрациях вызывает некроз слизистых оболочек органов дыхания. Среднесуточная предельно допустимая концентрация (ПДК) HCl в воздухе атмосферы составляет $0,015 \text{ мг/м}^3$, максимально разовая концентрация равна $0,05 \text{ мг/м}^3$. Использование скрубберов обеспечивает практически полное удаление хлористого водорода из уходящих газов [1, 2].

Использование на тепловых электростанциях крекинг-мазута в качестве основного топлива требует соблюдения ПДК HCl в районе расположения ТЭС и для случаев рассеивания токсичных выбросов в условиях плотной городской застройки. Особо опасно наличие хлорсодержащих компонентов в дымовых газах в силу образования полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов, наиболее токсичным среди которых является 2-, 3-, 7-, 8-тетрахлордибензо-*n*-диоксин ($\text{C}_{12}\text{O}_2\text{C}_{14}$), принятый Организацией объединенных наций (ООН) в качестве международного токсического эквивалента (International Toxicity Equivalent). Пре-

дельно допустимая концентрация $\text{C}_{12}\text{O}_2\text{C}_{14}$ в атмосферном воздухе составляет $0,5 \text{ пг/м}^3$ [1].

Для определения возможности полного перехода электростанции на сжигание крекинг-мазута с целью обеспечения предельно допустимых выбросов (ПДВ) в отношении сернистого ангидрида (SO_2) и хлористых соединений в окружающую среду проанализированы режимы работы газомазутного котла БКЗ-420-140 ГМ, установленного на Волжской ТЭЦ-2 ООО «ЛУКОЙЛ - Волгоградэнерго».

Содержание оксидов серы в дымовых газах в процессе сжигания мазута без учета задержки в установке сероочистки рассчитывается по формуле [3]

$$C_{\text{SO}_2} = 2 \cdot 10^{-2} \frac{S^p}{V_{\text{с.г}}}, \quad (1)$$

здесь S^p — содержание серы в крекинг-мазуте на рабочую массу, %; $V_{\text{с.г}}$ — выход сухих дымовых газов на 1 кг сгоревшего крекинг-мазута, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Расчетное определение концентрации сернистого ангидрида проведено с учетом 5 % задержки SO_2 на конвективных поверхностях нагрева котла и связывания летучей мазутной золой.

Удельный выход сухих уходящих газов в результате сжигания 1 кг крекинг-мазута с учетом влияния их температуры рассчитывается по формуле [3]

$$V_{\text{с.г}} = \left[V_{\text{г}}^0 + 1,0161(\alpha - 1)V_{\text{в}}^0 - V_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right] \frac{t_{\text{yx}} + 273}{273}, \quad (2)$$

где α — коэффициент избытка воздуха в топочной камере; $V_{\text{г}}^0$ — теоретический объем дымовых газов, образующихся при сжигании 1 кг крекинг-мазута, $\text{м}^3/\text{кг}$; $V_{\text{в}}^0$ — теоретический объем воздуха, необходимый для сжигания 1 кг крекинг-мазута, $\text{м}^3/\text{кг}$; $V_{\text{H}_2\text{O}}^0$ — объем водяных паров, выделяющихся в процессе сжигания 1 кг мазута, $\text{м}^3/\text{кг}$; t_{yx} — температура уходящих газов, $^{\circ}\text{C}$.

Массовый выход хлористых соединений в продуктах сгорания крекинг-мазута определяется по выражению

$$M_{\text{Cl}^d} = BC_{\text{Cl}^d}. \quad (3)$$

Здесь B — расход мазута, кг/с ; C_{Cl^d} — содержание хлористых соединений в топливе, мг/кг .

Топливный состав крекинг-мазута СТО 001 48599-023—2010, %: W = 3,0; A = 0,3; S = 1,2; C = 81,2; H = 11,1; O+N = 3,2. Приведенный крекинг-мазут по содержанию серы относится к мазутам низкосернистого класса. Содержание хлористых солей в крекинг-мазуте составляет не менее 4,886 мг/кг.

Далее представлена физико-химическая характеристика крекинг-мазута:

| | |
|---|--------|
| Температура начала кипения, °С | 236 |
| Температура текучести, °С | 25 |
| Массовая доля серы, % | 1,17 |
| Содержание хлористых солей, мг/дм ³ | 4,7 |
| Зольность сульфатная, % | 0,025 |
| Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с | 418,27 |
| Плотность, кг/м ³ | 961,9 |
| Теплотворная способность, МДж/кг | 41,22 |

Содержание SO₂ в уходящих газах котлов зависит от концентрации серы и сероводорода в исходном топливе. Снижение выхода SO₂ в продуктах сгорания до нормативного уровня основано на использовании технологических методов обработки выбросов. Наибольшее распространение за рубежом получили мокрый и сухой известняковые способы сероочистки, реализуемые на стадии охлаждения продуктов сгорания. Эффективность таких технологий удаления серы составляет до 80...95 % [4]. В России на тепловых электростанциях до сих пор отсутствуют установки сероочистки, что не позволяет соблюдать санитарно-гигиенические нормы в отношении выбросов SO₂. Обеспечение предельно допустимых выбросов хлористых соединений в этом случае может достигаться только за счет рассеивания гетерогенных выбросов в воздушном бассейне. Внедрение природоохранных технологий на действующих ТЭС связано с высокими капитальными вложениями, длительными сроками окупаемости мероприятий и низкими нормативами платы за негативное воздействие на окружающую среду. Изменения, внесенные в Федеральный закон «Об охране окружающей среды» и отдельные законодательные акты Российской Федерации с начала 2015 г., предусматривают разработку справочников наилучших доступных технологий (НДТ) для отраслей народного хозяйства, внедрение которых на действующих и вновь строящихся ТЭС и

котельных позволит обеспечить нормативный уровень выбросов (НУВ) от котлоагрегатов [2, 5—6].

Расчетные концентрации сернистого ангидрида и хлористых соединений в дымовых газах котла БКЗ-420-140 ГМ без учета задержки в системе газоочистки представлены в табл. 1.

На рис. 1 представлен график изменения концентрации сернистого ангидрида в уходящих газах котла БКЗ-420-140 ГМ в зависимости от коэффициента избытка воздуха на выходе из топочной камеры. Анализ рис. 1 показывает, что для рассмотренных вариантов сжигания крекинг-мазута в результате повышения коэффициента избытка воздуха с 1,03 до 1,13 концентрация SO₂ в дымовых газах сокращается на 9,3% и составляет 1487 мг/м³. Увеличение коэффициента избытка воздуха на 1 % приводит к уменьшению содержания SO₂ в уходящих газах на 1,05 %. Максимальная концентрация SO₂ для значения $\alpha = 1,03$ составляет 1640 мг/м³.

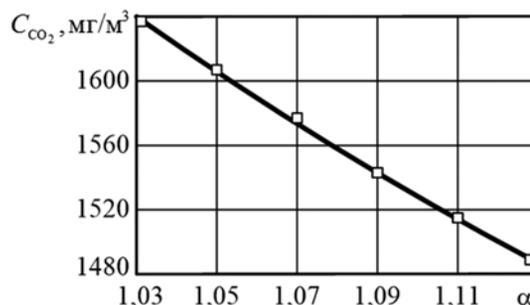


Рис. 1. Изменение концентрации сернистого ангидрида в уходящих газах котла БКЗ-420-140 ГМ в зависимости от коэффициента избытка воздуха на выходе из топочной камеры

Зависимость массового выхода хлористых соединений в продуктах сгорания крекинг-мазута от относительной нагрузки котла БКЗ-420-140 ГМ представлена на рис. 2. Максимальный выход хлористых компонентов наблюдается для номинального режима работы котла и составляет 36,05 мг/с, минимальный выход хлористых соединений равен 10,8 мг/с. Годовые выбросы хлористых компонентов для приведенных режимов работы равны 571,032 и 171,389 кг/год соответственно. Расчетные значения выбросов хлористых соединений для котла БКЗ-420-140 ГМ на различных режимах работы приведены в табл. 2.

Таблица 1

Концентрация сернистого ангидрида и хлористых соединений в дымовых газах парового котла БКЗ-420-140 ГМ

| Параметр | Котел БКЗ-420-140 ГМ | | | | | |
|--|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Крекинговый мазут | | | | | |
| Марка мазута | | | | | | |
| Коэффициент избытка воздуха | 1,03 | 1,05 | 1,07 | 1,09 | 1,11 | 1,13 |
| Объем сухих продуктов сгорания, м ³ / кг | 14,63 | 14,93 | 15,24 | 15,53 | 15,83 | 16,14 |
| Концентрация сернистого ангидрида, мг/м ³ | 1640 | 1608 | 1575 | 1545 | 1516 | 1487 |
| Удельный выход сернистого ангидрида, мг/МДж | 39,8 | 39,0 | 38,2 | 37,5 | 36,8 | 36,1 |
| Концентрация хлористых соединений, мг/м ³ | 0,334 | 0,327 | 0,321 | 0,315 | 0,309 | 0,303 |

Таблица 2

Выбросы хлористых соединений от парового котла БКЗ-420-140 ГМ на различных нагрузках

| Режим | Параметр | | |
|----------------------|---|---|--|
| | Массовый расход сухих продуктов сгорания, м ³ /с | Массовый выход хлористых соединений, мг/с | Годовой выброс хлористых соединений, кг/год* |
| 0,3D _{ном} | 33,41 | 10,82 | 171,389 |
| 0,5D _{ном} | 55,68 | 18,03 | 285,516 |
| 0,75D _{ном} | 83,52 | 27,04 | 428,314 |
| D _{ном} | 111,36 | 36,05 | 571,032 |

* Рассчитано из условия годовой загрузки котла 4400 ч.

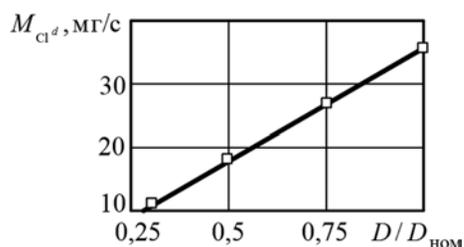


Рис. 2. Зависимость массового выхода хлористых соединений в продуктах сгорания крекинг-мазута от относительной нагрузки котла БКЗ-420-140 ГМ

ПДК Cl_2 в воздухе атмосферы равна 0,03 мг/м³, максимальная разовая концентрация составляет 0,1 мг/м³. Удельный выброс хлористых компонентов от котла БКЗ-420-140ГМ равен 0,119 мг/МДж, что соответствует концентрации в продуктах сгорания 0,334 мг/м³ для номинального режима работы энергоустановки. Минимальная концентрация хлористых соединений равна 0,303 мг/м³, наблюдается для условия $\alpha = 1,03$. Для приведенного содержания хлористых компонентов в продуктах сгорания соблюдение ПДК в воздухе атмосферы возможно только за счет рассеивания газообразных выбросов с помощью дымовой трубы. Расчеты показывают, что максимальная приземная концентрация хлористых соединений в воздухе не превышает 3 мкг/м³. В результате рассеивания выбросов SO_2 достигается концентрация, равная 0,02 мг/м³. Для обеспечения ПДВ в отношении SO_2 требуется не менее 70 %-ная очистка продуктов сгорания, либо замещение доли крекинг-мазута более энергоэкологичным топливом. Необходимо отметить, что дополнительной мерой сокращения выбросов SO_2 в окружающую среду может служить очистка крекинг-мазута от соединений серы на стадии подготовки топлива к сжиганию, глубина удаления серы не менее 0,4 %.

Для более эффективного регулирования выбросов SO_2 и хлорсодержащих компонентов в воздушный бассейн от ТЭС необходимо применение высокоэффективных газоочистных установок, основанных на мокром способе функционирования, что подтверждается результатами, приведенными на рис. 2.

Сокращение концентрации свободного хлора в дымовых газах котлов, сжигающих крекинг-мазут, позволяет значительно снизить риск образования в продуктах сгорания канцерогенных полихлорированных дифензо-*n*-диоксинов и дифензофуранов.

Соблюдение норм ПДВ хлорсодержащих компонентов в окружающую среду связано с внедрением способов по технологической обработке продуктов сгорания крекинг-мазута на стадии охлаждения. Отметим, что обеспечение нормативных удельных выбросов SO_2 в процессе сжигания крекинг-мазута осуществимо лишь в условиях ограничения доли замещения основного топлива. Важным обстоятельством в этом случае является необходимость повышения температуры уходящих газов для предотвращения интенсификации процессов сернокислотной коррозии конвективных поверхностей нагрева и внутренней поверхности ствола дымовой трубы. Нормативные удельные выбросы SO_2 в данных условиях соответствуют режимам нагрузки котла не более 0,3D_{ном} с учетом ограничений параметров, указанных в режимной карте котлоагрегата.

Литература

1. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л.: Химия, 1987.
2. Чугаева А.Н., Тумановский А.Г., Котлер В.Р. и др. Нормирование выбросов загрязняющих веществ в атмосферу для предприятий тепловой энергетики // Электрические станции. 2014. № 1. С. 50—55.
3. Липов Ю.М., Самойлов Ю.Ф., Виленский Т.В. Компоновка и тепловой расчет парового котла. М.: Энергоатомиздат, 1988.
4. Аничков С.Н., Глебов В.П. Экология энергетики. М.: Изд-во МЭИ, 2003.
5. Иваницкий М.С., Грига А.Д. Перевод пылеугольных котлов на сжигание природного газа для сокращения выбросов бенз(а)пирена в воздушный бассейн // Вестник МЭИ. 2015. № 2. С. 79—82.
6. Иваницкий М.С. Суммарная агрессивность газовых выбросов пылеугольных котлов, обусловленная компонентами неполного сгорания // Энергосбережение и водоподготовка. 2015. № 5 (97). С. 70—75.

References

1. **Grushko Ya.M.** Vrednye Neorganicheskie Soedineniya v Promyshlennykh Vybrosakh v Atmosferu. L.: Himiya, 1987. (in Russian).
2. **Chugaeva A.N., Tumanovskiy A.G., Kotler V.R. i dr.** Normirovanie Vybrosov Zagryaznyayushchikh Veshchestv v Atmosferu dlya Predpriyatiy Teplovooy Energetiki // Elektricheskie Stantsii. 2014;1:50—55. (in Russian).
3. **Lipov Yu.M., Samoylov Yu.F., Vilenskiy T.V.** Komponovka i Teplovooy Raschet Parovogo Kotla. M.: Energoatomizdat, 1988. (in Russian).
4. **Anichkov S.N., Glebov V.P.** Ekologiya Energetiki. M.: Izd-vo MPEI, 2003. (in Russian).
5. **Ivanitskiy M.S., Griga A.D.** Perevod Pyleugol'nykh Kotlov na Szhiganiye Prirodnogo Gaza dlya Sokrashcheniya Vybrosov Benz(A)Pirena v Vozdushnyy Basseyn // Vestnik MPEI. 2015;2:79—82. (in Russian).

6. **Ivanitskiy M.S.** Summarnaya Agressivnost' Gazovykh Vybrosov Pyleugol'nykh Kotlov, Obuslovlennaya Komponentami Nepolnogo Sgoraniya // Energoberezhenie i Vodopodgotovka. 2015;5(97):70—75. (in Russian).

Сведения об авторе

Иваницкий Максим Сергеевич — кандидат технических наук, доцент кафедры теплоэнергетики и тепло-техники филиала НИУ «МЭИ» в г. Волжском, e-mail: mseiv@yandex.ru

Information about author

Ivanitskiy Maksim S. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Power Engineering and Heat Engineering Dept., The Branch of NRU MPEI in Volzhskiy, e-mail: mseiv@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 17.03.2016