

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ ПУТЕМ ДОБАВКИ ТВЕРДЫХ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

В.М. Кислов^{1*}, Ю.Ю. Цветкова¹, М.В. Цветков¹, Е.Н. Пилипенко¹, М.В. Салганская^{1,2}

¹ИПХФ РАН, 142432, РФ, г. Черноголовка, просп. академика Семенова, 1

²МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, РФ, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

Дата поступления:

10 августа 2020

Принято на печать:

21 сентября 2020

Доступно онлайн:

29 сентября 2020

УДК: 628.5+662.7

АННОТАЦИЯ

Выполнен термодинамический анализ поглощения серосодержащих веществ щелочными и щелочноземельными сорбентами в условиях, характерных для фильтрационного горения твердых топлив. Расчётами установлено, что наиболее пригодным для десульфурации являются кальцийсодержащие сорбенты. Эксперименты показали, что добавка к газифицируемому сернистому углю до 50% мрамора позволяет повысить содержание серы в золе в три раза по сравнению с золой исходного угля.

Ключевые слова: экология, газификация, фильтрационное горение, сернистые угли, десульфурация, сорбенты.

Введение

Сера содержится во всех видах твердых топлив, но если содержание серы в торфе обычно не превышает 1.2%, то в углях и сланцах оно может достигать 12-14% [1, 2]. При горении серосодержащих топлив сера выделяется в виде H_2S , CO , S и SO_2 , загрязняя окружающую среду и вызывая коррозию металлических конструкций, поэтому при выборе твердого топлива количество серы в нем является одним из решающих факторов.

В связи с ужесточением требований к экологической чистоте продуктов сгорания твердых топлив необходима разработка новых и усовершенствование уже имеющихся методов очистки газов от вредных веществ. В данное время для очистки дымовых газов используются дорогостоящие системы, в которых для нейтрализации кислых примесей в дымовых газах широко использу-

ются различные материалы, содержащие оксиды, гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Основная идея метода поглощения серосодержащих газов, рассматриваемого в данной работе, заключается в добавлении щелочного сорбента к шихте, загружаемой в противоточный реактор-газификатор фильтрационного горения. Ранее было показано, что добавка кальцийсодержащих сорбентов в газифицируемый материал, позволяет улавливать до 80% содержащихся в нем соединения хлора [4, 5]. Образующиеся при этом образующиеся хлориды щелочных и щелочноземельных металлов остаются в зольном остатке и экологической опасности не представляют. Характерное для фильтрационного горения формирование внутри реактора пространственно разделенных зон создаёт благоприятные условия для поглощения/нейтрализации соединений серы. В верх-

*Ответственный автор
E-mail: vmkislov@icp.ac.ru (В.М. Кислов).

ней зоне температура невысока и создаются условия, когда пары воды и сероводород частично конденсируются на холодной поверхности свежезагруженных частиц шихты. Образующаяся сероводородная кислота может при этом нейтрализоваться минеральными компонентами шихты, в том числе специально добавленными щелочными сорбентами. В зонах пиролиза и сушки поток газа фильтруется через шихту, обеспечивая взаимодействие потока газа с поверхностью сорбента. Образовавшийся при нейтрализации серосодержащих газов сульфат металла преимущественно выгружается вместе с золой из нижней части реактора. Таким образом, поглощение выделяющихся при пиролизе серосодержащих газов щелочными сорбентами в зоне сушки и нагревания помогает в существенной мере снизить содержание сераорганических загрязнителей в продукт-газе и, в конечном счёте, в дымовых газах.

Целью данной работы является обоснование с помощью термодинамических расчетов выбора щелочных сорбентов и экспериментальное изучение закономерностей поглощения серосодержащих соединений карбонатом кальция в режиме фильтрационного горения в реакторе периодического действия.

Термодинамические расчеты

В условиях шахтного газификатора сульфаты и сульфиды металлов, образующиеся в зонах сушки и пиролиза, проходят зону горения, где сульфиды окисляются преимущественно до сульфатов, а сульфаты металлов могут частично или полностью разложиться до оксида металла, оксида серы (IV) и кислорода.

Выбор щелочного сорбента для нейтрализации серосодержащих газов в процессе противоточной газификации серосодержащего топлива должен соответствовать следующим критериям: высокая реакционная способность реагирующего сорбента с серосодержащими газами, прочное связывание серы в виде сульфата или сульфида металла, отсутствие токсичности у продуктов нейтрализации, сорбент должен быть легкодоступен и недорог.

Естественными кандидатами в сорбенты являются оксиды, гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Для того чтобы оценить их поведение в условиях реактора-газификатора проведены термодинамические расчёты, которые помогут оценить стабильность сульфидов и сульфатов соответствующих металлов в условиях прохождения высокотемпературной зоны горения.

Расчеты состава и свойств термодинамически равновесного состояния многокомпонентных систем выполнены с

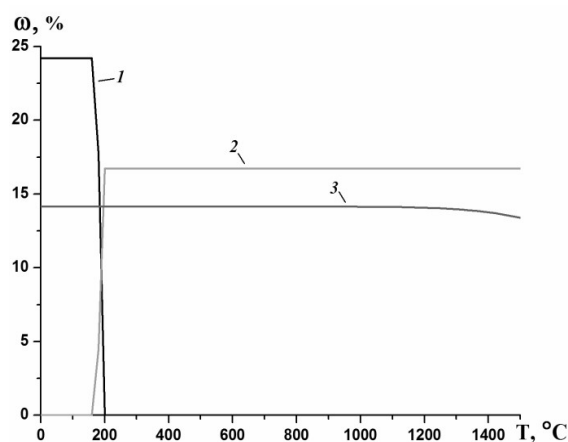


Рис. 1. Зависимость концентраций веществ от температуры для смеси $MgSO_4+H_2$ (восстановительная атмосфера). Представлены концентрации веществ, содержащих Mg и/или S: 1 – $Mg(OH)_2$ (тв.), 2 – MgO (тв.), 3 – H_2S (газ)

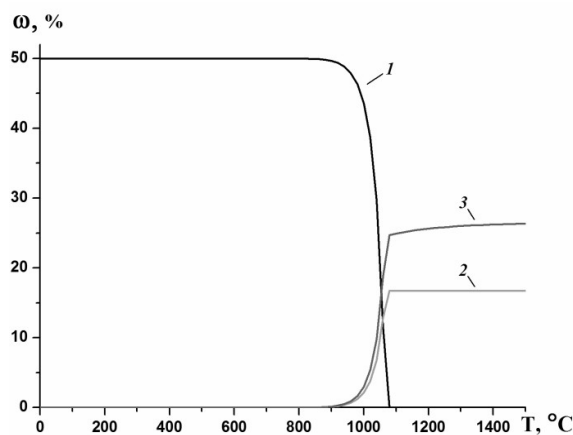


Рис. 2. Зависимость концентраций веществ от температуры для смеси $MgSO_4+O_2$ (окислительная атмосфера). Представлены концентрации веществ, содержащих Mg и/или S: 1 – $MgSO_4$ (тв.), 2 – MgO (тв.), 3 – SO_2 (газ)

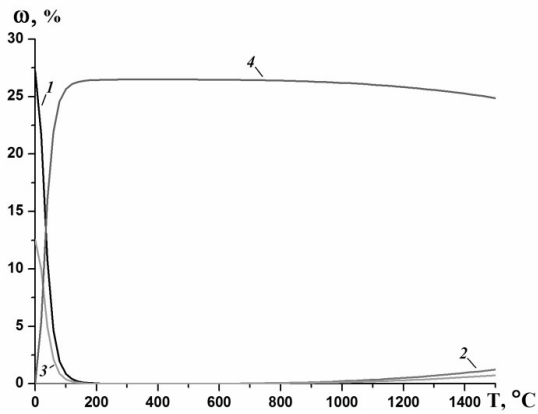


Рис. 3. Зависимость концентраций веществ от температуры для смеси $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2$ (восстановительная атмосфера). Представлены концентрации веществ, содержащих Ca и/или S: 1 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (тв.), 2 – CaO (тв.), 3 – H_2S (газ), 4 – CaS (тв.)

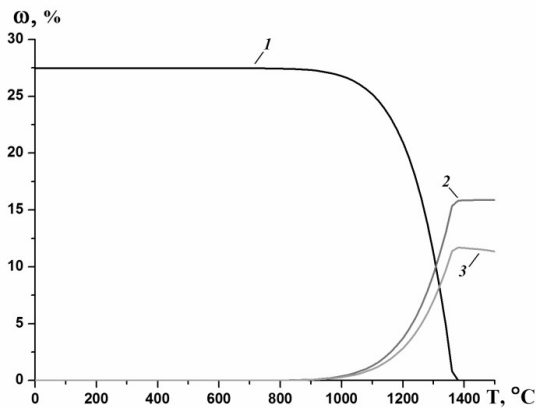


Рис. 4. Зависимость концентраций веществ от температуры для смеси $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ (восстановительная атмосфера). Представлены концентрации веществ, содержащих Na и/или S: 1 – Na_2S (тв.), 2 – Na (газ), 3 – H_2S (газ)

использованием программы Terra [6]. Равновесия были рассчитаны при атмосферном давлении (0.1 МПа) в диапазоне температур 0–1500 °С, характерных для газификации в фильтрационном режиме.

Состав атмосферы в условиях шахтного газификатора меняется от восстановительной в зонах пиролиза и сушки к окислительной атмосфере в зоне охлаждения. Для того чтобы оценить влияние окислительного/восстановительного характера среды, расчеты были выполнены для систем, состоящих из С, Н, О, S, Me (Me = Na, K, Mg, Ca, Ba). В расчетах использовали массовое со-

отношение $\text{Me}_x\text{SO}_4/\text{H}_2=1$ или $\text{Me}_x\text{SO}_4/\text{O}_2=1$ соответствующее восстановительной или окислительной среде. Основные результаты расчётов представлены на рис. 1–4.

Равновесие для сульфата магния в восстановительной среде во всем температурном диапазоне полностью смещается в сторону образования сероводорода, а магний при невысоких температурах находится в форме $\text{Mg}(\text{OH})_2$, после дальнейшего повышения температуры (выше ~200 °С) гидроксид магния разлагается на оксид магния и воду.

Однако, в окислительной атмосфере сульфат магния довольно устойчив вплоть до температуры ~900°С, выше которой начинает разлагаться на оксид магния, диоксид серы и кислород. Таким образом, магний не подходит на роль поглотителя серосодержащих соединений в противоточном газификаторе, так как в восстановительной зоне соединения магния не будут реагировать с серосодержащими газами, а в окислительной зоне при высоких температурах, характерных для фильтрационного горения, соединения магния и серы будут разлагаться.

Расчёты показали, что сорбенты на основе кальция, натрия, бария и калия в условиях фильтрационного горения более пригодны для нейтрализации серосодержащих соединений. Как следует из результатов, представленных на рис. 3, при использовании кальцийсодержащих сорбентов в восстановительной атмосфере при температуре до 100 °С сера находится в форме сероводорода и сульфида кальция, то есть происходят конкурирующие реакции поглощения серосодержащих газов, так и выделение сероводорода. При повышении температуры выше 100°С равновесие сильно смещается в сторону образования сульфида кальция и будет происходить только нейтрализации серосодержащих газов. При температурах выше ~1200 °С сероводород снова появляется в незначительных количествах, его концентрация линейно растёт с повышением температуры, а кальций переходит из сульфида в оксид.

В окислительной атмосфере при температуре до 1200 °С будет преобладать твердый сульфат кальция, после чего с повышением температуры резко увеличивается скорость его разложения, и сера

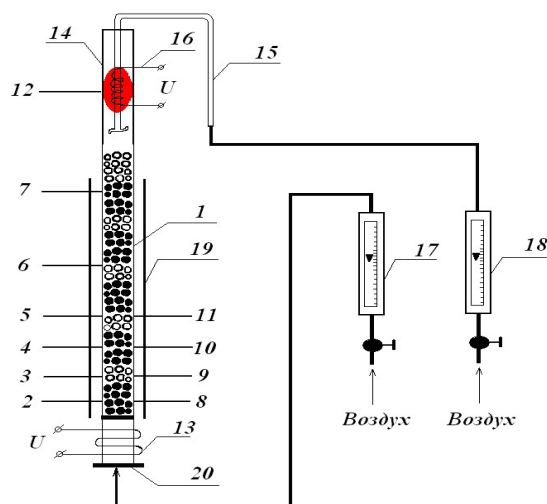


Рис. 5. Схема кварцевого реактора: 1 – реактор, 2-12 – термопары, 13 инициатор с нагревающей спиралью, 14 – дожигатель продукт-газа, 15 – воздухопровод дожигателя, 16 – электроспираль поджига продукт-газа, 17, 18 – ротаметры, 19 – теплоотражающий экран, 20 – нижний фланец

переходит в газовую фазу в форме SO_2 [7].

Вычисления, проведённые для бария, показывают, что он ведёт себя сходно с кальцием, однако температура, при которой сера начинает из сульфида бария переходить в сероводород несколько выше – примерно $1450\text{ }^\circ\text{C}$.

Сульфаты натрия и калия в восстановительной зоне стабильны до температуры $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$. Выше этой температуры равновесие начинает смещаться в сторону выделения сероводорода. В окислительной атмосфере сульфаты натрия и калия стабильны во всем рассматриваемом температурном интервале. Однако, сохраняя химическую идентичность, эти сульфаты возгоняются и, таким образом, вместо того, чтобы выводить серу с золой могут накапливаться в зоне пиролиза. Кроме того, следует учитывать, что сульфаты натрия и калия имеют относительно низкие температуры плавления ($883\text{ }^\circ\text{C}$ и $1069\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно), что может привести к нарушению фильтрации газа и, соответственно, нарушению структуры фронта горения. Сульфаты кальция и бария являются более тугоплавкими соединениями, поэтому использование соединений кальция и бария накладывает меньше ограничений на температуру в реакторе.

Таким образом, термодинамический анализ показывает, что, с учетом технологических особенностей, наиболее подходя-

щими являются сорбенты на основе бария и, в несколько меньшей степени, кальция. Однако токсичность соединений бария и их высокая стоимость делает предпочтительными сорбенты для нейтрализации серосодержащих газов на основе кальция. Поэтому экспериментальное исследование проведено с кальцийсодержащими сорбентами.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в кварцевом реакторе периодического действия диаметром 45 мм (рис. 5).

После прогрева электроспиралью (2) нижней части реактора, в него начинали подавать воздух, что приводило к формированию волны горения, распространяющейся снизу вверх. Расход воздуха в реактор во время эксперимента поддерживался постоянным, удельный расход воздуха составлял $550\text{ м}^3/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$. Образующиеся продукты газификации, состоящие из смол пиролиза и газообразных продуктов, сжигали в верхней части реактора (14), для чего в нее подавали дополнительное количество воздуха. В ходе экспериментов температуру измеряли у стенки реактора с помощью хромель-алюмелевых термопар в пяти сечениях реактора.

В качестве твердой добавки использовали частицы мрамора (CaCO_3 , фракция

3-7 мм), способные реагировать с соединениями серы. Загрузка газифицируемого материала осуществлялась небольшими порциями послойно: вначале загружали порцию угля, затем – порцию мрамора, в результате чего в реакторе было загружено 8-10 чередующихся слоев угля и мрамора.

В ходе эксперимента периодически осуществляли отбор проб газообразных продуктов. Отбор проб осуществляли с помощью проточных стеклянных ампул. Анализ газообразных продуктов осуществляли с помощью хроматографа Хроматэк Кристалл-5000.2.

Образующуюся после сгорания угля золу и прокаленные частицы мрамора взвешивали, затем золу вместе с частицами мрамора растирали в ступке и отдавали на анализ.

Элементный анализ угля, твердых и жидких продуктов проводили методом сжигания в потоке кислорода на CHNS/O элементном анализаторе «Vario MICRO cube». Химический состав зольного остатка, а также мрамора, используемого в экспериментах, получали посредством анализа на сканирующем электронном микроскопе Zeiss LEO SUPRA 25. Зольный остаток угля предварительно готовили по ГОСТ Р 55661-2013. Анализ газообразных продуктов осуществляли с помощью хроматографа Хроматэк Кристалл-5000.2. Содержание серы в газообразных продуктах определяли из массового баланса по разности.

Результаты и обсуждение

Элементный анализ Тульского угля показал следующий состав (масс.%): С - 42.62%, Н - 3.82%, О - 23.13%, N - 0.78%, S - 2.70%, зольность - 26.95%. Состав образующейся из него смолы: С - 75.36%, Н - 6.76%, О - 10.70%, N - 1.17%, S - 2.90%, зольность - 3.11%. Выход смолы составляет приблизительно 8% от массы угля.

При использовании частиц мрамора из-за затрат энергии на разложение карбоната кальция температура горения, измеренная у стенки реактора, снижалась с 910 до 750 °С. Массовая скорость горения при увеличении доли мрамора линейно снижалась с 0.142 (уголь без добавок) до

0.130 г/с (уголь с добавкой 50% мрамора).

С увеличением содержания мрамора доля CO и H₂ линейно снижается (CO с 21.8% до 13.7% , H₂ с 4.7 до 2.8%), а CO₂ – увеличивается с 8.5 до 18.6%, теплота сгорания газообразных продуктов снижается с 3.6 до 2.2 МДж/м³.

Эксперименты показали, что добавка до 50% масс. частиц мрамора к газифицируемому сернистому углю позволяет увеличить долю серы, оставшуюся в твердых продуктах сгорания в три раза (с 12 до 37%). Достигнутое нами содержание серы в твердых продуктах сгорания при добавке 50% мрамора не является предельным, и может быть повышено путем увеличения доли вводимого мрамора. Однако, увеличивать количество мрамора газифицируемом материале выше 40-50% масс. нецелесообразно из-за сильного снижения КПД газификации. Более целесообразным способом увеличения доли поглощенной серы представляется увеличение поверхности реагирования за счет уменьшения размера частиц и поиск более реакционноспособного сорбента.

Заключение

Анализ термодинамических расчетов показали, что наиболее пригодным щелочным сорбентом для нейтрализации серосодержащих соединений являются сорбенты на основе кальция. Сорбент добавляется непосредственно в газифицируемую шихту, поэтому в предлагаемом способе поглощения серосодержащих газов не требуется никакого дополнительного оборудования, а также используются дешевые и доступные сорбенты, и следовательно, он является перспективным для использования в теплоэнергетике. Установлено, что добавка до 50% масс. мрамора к газифицируемому сернистому углю позволяет увеличить долю серы, переходящей в золу, с 12 до 37%.

Измерения элементного состава горючих материалов и образующихся продуктов горения выполнены в АЦКП ИПХФ РАН.

Благодарность

Работа выполнена по теме Государственного задания 0089-2019-0018, № государственной регистрации АААА-А19-119022690098-3 и при финансовой поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума РАН №15.

Литература

- [1]. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. // И.В. Августевич, Т.М. Броновец, Г.С. Головин, Е.И. Сидорук, Л.В. Шуляковская - М.: НТК «Трек», 2008. -368 с.
- [2]. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования / Под общ. ред. В.М. Щадова, -М.: НТК «Трек», 2007, -292 с.
- [3]. Блохин А.И., Зарецкий М.И., Стельмах Г.П., Эйвазов Т.С. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М.: Наука, 2001, -192 с.
- [4]. Цветков М.В., Зайченко А.Ю., Жирнов А.А. Поглощение HCl кальцийсодержащими сорбентами в реакторе фильтрационного горения непрерывного действия // Теоретические основы химической технологии – 2013. – Т. 47. № 5. – С. 589-593. DOI: 10.7868/S0040357113040179. (Tsvetkov M.V., Zaichenko A.Y., Zhirnov A.A. Absorption of HCl by calcium-based sorbents during filtration combustion in a continuous reactor //Theoretical Foundations of Chemical Engineering – 2013. – Т. 47. №. 5. – С. 608-611).
- [5]. Цветков М.В., Полианчик Е.В., Зайченко А.Ю. Нейтрализация HCl щелочными сорбентами при газификации хлорсодержащего топлива в режиме фильтрационного горения // Теоретические основы химической технологии – 2018. – Т. 52. № 5. – С. 573-582. DOI: 10.1134/S0040357118040139. (Tsvetkov M.V., Polianczyk E.V., Zaichenko A.Y.

HCl Neutralization by Alkaline Sorbents in the Gasification of Chloride-Containing Fuel in the Filtration Combustion Mode // Theoretical Foundations of Chemical Engineering – 2018. – Т. 52. №. 5. – С. 837-845).

- [6]. Трусов Б.Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Инж. журнал: наука и инновации – 2012. № 1. – С. 21. DOI: 10.18698/2308-6033-2012-1-31. Trusov B.G. // Eng. Journal: Science and Innovation – 2012. N 1. – С. 21. DOI: 10.18698/2308-6033-2012-1-31.
- [7]. Jia X., Wang Q., Cen K., Chen L. An experimental study of CaSO₄ decomposition during coal pyrolysis // Fuel – 2016. – V. 163. – P. 157. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.054>.

Sulfur compounds neutralization at filtration combustion of sulfur coals by addition of calcium-based materials

V.M. Kislov^{1*}, Yu.Yu. Tsvetkova¹, M.V. Tsvetkov¹, E.N. Pilipenko¹, M.V. Salganskaya^{1,2}

¹IPCP RAS, 142432, Russia, Chernogolovka, Academician Semenov avenue 1
²Lomonosov Moscow State University, 119991, Russia, Moscow, Leninskiye Gory

ABSTRACT

The thermodynamic analysis of absorption sulfur-containing substances by alkaline and alkaline-earth element was made under the conditions characteristic of filtration combustion of solid fuels. It is established that the most suitable for desulfurization are calcium-based sorbents. The experiments showed that the addition of up to 50% of marble to gasified sulfur coal allows to increase the sulfur content in ash by three times compared to the original.

Keywords: ecology, gasification, filtration combustion, sulfur coals, desulfurization, sorbents.