

КУПРЮНИН АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА
ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ
КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК**

05.14.14. – Тепловые электрические станции (тепловая часть)

*Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Томск – 1998

Работа выполнена в Томском политехническом университете

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Заворин А.С.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Басин А.С.
кандидат технических наук, профессор
Лебедев В.М.

Ведущая организация: **АО ЭиЭ «Иркутскэнерго»**

Защита состоится 28 октября 1998 г. в 15 часов на заседании диссертационного Совета К 063.80.06 по присуждению ученой степени кандидата наук в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

**Ученый секретарь
диссертационного совета**

А.С. Заворин

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

В настоящее время в практике очень широко используются технологические методы снижения выхода оксидов азота из топочных устройств, основанные на воздействии на механизмы образования.

Реконструкция действующего оборудования, однако, не снимает всех вопросов по оздоровлению экологической обстановки. Эта задача может быть решена за счет очистки уходящих газов, причем в оптимальном сочетании эффективных технологий подготовки топлива, его сжигания и методов очистки дымовых газов. Одним из перспективных направлений в очистке дымовых газов являются сорбционные методы, основанные на поглощении оксидов азота различными сорбентами. Наиболее приемлемыми в данном случае можно рассматривать природные цеолиты, которые обладают очень развитой внутренней поверхностью и способны адсорбировать многие вредные компоненты газовой смеси.

Цель работы

Целью настоящей работы является изучение термофизических свойств природного цеолита и параметров адсорбции оксидов азота из потока газовой среды для применения в качестве сорбента при разработке технологических схем очистки дымовых газов энергетических котлов.

В соответствии с поставленной целью в работе рассмотрен и решен ряд задач, основными из которых являются:

- определение фазового состава минерального сырья, его структурных свойств, влагоемкости и термостойкости;
- экспериментальное исследование кинетики адсорбции и десорбции (регенерации), а также изотермических процессов адсорбции оксидов азота природным цеолитом;
- исследование сорбционных взаимодействий оксидов азота с движущимися в потоке дымовых газов взвешенными частицами сорбента;
- проведение испытаний опытно-промышленной установки с целью сравнения лабораторных и промышленных результатов исследований и оценка применимости; рассматриваемого метода очистки дымовых газов.

Научная новизна.

1. Определен количественный состав фазовых составляющих цеолит-содержащего минерального сырья Холинского месторождения Бурятии.
2. Проведенный дифференциально-термический анализ проб минерального сырья позволил оценить термофизические преобразования цеолита под воздействием высокотемпературной обработки, которые накладывают определенные ограничения на используемые диапазон температур при термической активации и фракционный состав сорбента.
3. С помощью разработанных методик исследования на специально созданных лабораторных установках проведен ряд экспериментов по адсорбции оксидов азота природным цеолитом из потока газовой среды, приближенной по составу к дымовым газам энергетических котлов, в результате чего получены физические характеристики кинетики взаимодействия сорбента с молекулами NO_x .
4. Получены данные о сорбционных свойствах цеолита при различных параметрах газовой среды (температуре, концентрации NO_x), а также при разных физических состояниях сорбент (температуре активации, фракционном составе).

Автор защищает

1. Результаты экспериментальных исследований термофизических свойств природного цеолита и параметров адсорбции оксидов азота.
2. Рекомендации к практической реализации и вариант технологической схемы очистки дымовых газов с использованием природного сорбента.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечены: использованием в экспериментальных исследованиях общепризнанных методов замера параметров; тщательным и многократным измерением; удовлетворительным совпадением лабораторных экспериментальных результатов с данными теоретических расчетов, а также с опытными данными, полученными на действующем котельном оборудовании.

Практическая ценность.

1. Разработаны технологические параметры для практической реализации способа очистки дымовых газов от оксидов азота с использованием природного цеолита (оптимальная температура и размеры частиц, температура дегидратации

сорбента, величина адсорбции в зависимости от концентрации сорбируемого вещества в газовой фазе, скорость адсорбции и регенерации).

2. Предложен вариант схемы промышленной установки для очистки дымовых газов от оксидов азота с безотходным использованием сорбента и паровой утилизацией оксидов азота, элементы которой опробованы в составе опытно-промышленной установки.

3. Результаты работы используются в учебном процессе в курсе «ТЭС, АЭС и охрана окружающей среды», курсовом и дипломном проектировании.

Апробация работы.

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались: на научно-техническом семинаре «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (Томск, 1994, 1996 гг.); на областных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 1995, 1996 и 1997 гг.); на Второй научно-технической конференции «Минеральная часть топлива, шлакование, загрязнение и очистка котлов» (Челябинск, 1996 г.); на международной конференции «Сопряженные задачи механики и экологии» (Томск, 1996 г.); на Первом международном научном симпозиуме «Молодежь и проблемы геологии» (Томск, 1996 г.); на научных семинарах кафедры парогенераторостроения и парогенераторных установок Томского политехнического университета (1994-1998 гг.).

Публикации.

По результатам выполненных исследований опубликованы тезисы 8 докладов и 5 статей.

Личное участие автора.

Автором выполнены работы по созданию экспериментальных стендов. Разработана и освоена методика проведения экспериментов, создано программное обеспечение для проведения опытов и обработки полученных данных, проведены эксперименты, результаты которых представлены в данной работе. В анализе структурных свойств и фазовых превращений природного цеолитового сырья, в разработке экспериментальных стендов, в постановке задачи исследования, обсуждении методики экспериментов и полученных результатов наряду с научным руководителем принимали участие с.н.с. А.А. Макеев, с.н.с. Л.Л. Любимова.

Объем работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 101 наименование. Общий объем диссертации составляет 169 страниц текста, включая 42 рисунка и графиков, 21 таблицу.

Содержание работы

Во введении показана актуальность работы, дана общая характеристика ее направленности.

В первой главе рассматривается современное состояние исследований и опыта использования сорбентов в газоочистке.

Приведенный литературный обзор о сорбционных процессах позволяет сделать заключение о достаточно хорошей изученности физических явлений, происходящих при адсорбции газов различными сорбентами. Но, несмотря на это, большинство уравнений, описывающих адсорбцию, сводится к определению разного рода констант, которые находятся только опытным путем.

Поэтому важным этапом в разработке технологического оборудования для очистки дымовых газов топливосжигающих устройств от оксидов азота является проведение ряда опытов на экспериментальных установках, позволяющих оценить сорбционно-десорбционную способность природного цеолита по оксидам азота.

На основе анализа опубликованного в литературе теоретического и экспериментального материала поставлена задача настоящего исследования.

Во второй главе изложены результаты физико-химического изучения структуры и термофизических свойств природного цеолитового материала как объекта экспериментальных исследований методами рентгеноструктурного, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов. В результате выявлена минералогическая природа цеолитсодержащего материала Холинского месторождения Бурятии, определен количественный состав фазовых составляющих минерального сырья, который включает 40% цеолита в виде твердого раствора гейландит-клиноптилолита (62.5 : 37.5%); 36% полевого шпата, состоящего из трех минеральных разновидностей щелочных полевых шпатов; 24% низкотемпературного β - кварца и скрытокристаллического низкодисперсного каолинита. На основании этого сформулированы основные условия для

экспериментов, включая подготовку цеолита, заключающуюся в термической обработке размолотого минерала при температуре 400°C, а также некоторые требования к фракционному составу сорбента при использовании его в качестве сорбирующего агента применительно к котельным установкам.

В третьей главе рассматриваются методические основы экспериментальных исследований. Приводится описание лабораторных стендов, реализующих экспериментальную базу для проектирования устройств газоочистки. Первый стенд представляет собой замкнутую систему циркуляции газовой среды через неподвижный слой размолотого природного цеолитового материала. Второй стенд выполнен в виде прямоточной системы реакционных колон, по которым движется мелкая фракция распыленного в потоке газовой среды сорбента. Газовая среда в обоих случаях по составу приближена к дымовым газам паровых котлов ТЭС и синтезируется методом порционного смешения следующих газовых компонент: CO_2 , N_2 , H_2O и NO_x . Оксиды азота NO_x при этом включают NO и NO_2 и производятся химическим путем на основе реакции между сульфатом железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и нитритом натрия (NaNO_2). Изменение концентрации оксидов азота в газовой среде за счет их поглощения цеолитом фиксируется колориметрическим методом с использованием реактива Грисса-Илосвая.

В главе также рассмотрены основные аналитические зависимости для обработки экспериментальных данных.

В четвертой главе приводится описание лабораторных экспериментальных исследований сорбционных свойств природного цеолита по отношению к оксидам азота. В экспериментальном стенде с неподвижным сорбентом газовая среда пропусклась через слой дегидратированного цеолита 8 (рис. I) массой 5 г, загруженного в реакционную колонку. При этом происходило поглощение оксидов азота сорбентом. Масса сорбента определялась экспериментально исходя из максимального использования его эффективной поверхности методом постепенного уменьшения слоя насыпки частиц размером 0.375-0.6 мм на сетке 7 и контроля количества поглощаемого вещества.

Очищаемый газ подавался через патрубок 5 в нижнюю часть реакционной колонки и при помощи диффузионного колпачка 6 и сетки 7 распределялся равномерно по всему слою цеолита.

Температура газов внутри колонки при адсорбции составляла 100°С. Количество газа колебалось в пределах 0.109-0.105 м³ (при нормальных условиях), с учетом падения давления в системе при отборе проб газов. Отбор проб производился в начале эксперимента после смешивания газов и равномерного диффузионного распределения оксидов азота в газе-носителе, и далее через каждые три минуты в течение 30 минут.

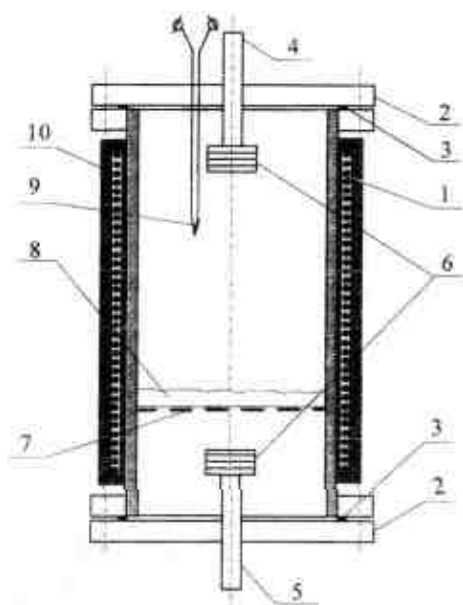


Рис. 1. Реакционная колонка 1 - корпус; 2 - крышка; 3 - прокладка; 4 - патрубок отвода газов; 5 - патрубок подвода газов; 6 - диффузионный колпачок; 7 - решетка; 8 - слой сорбента; 9 - термопара; 10 - обмотка нагревателя.

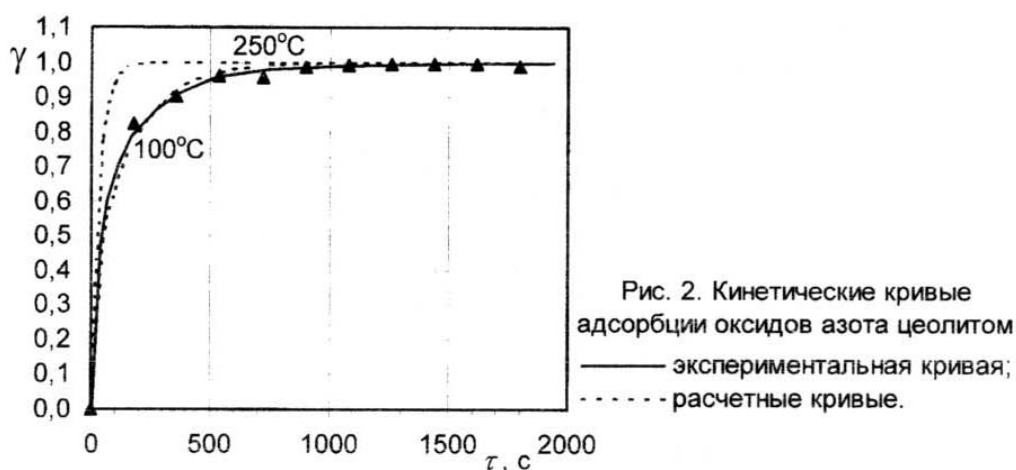
После насыщения слоя сорбента (в конце эксперимента с одной постоянной температурой) проводилась его регенерация сухим горячим воздухом с температурой 400°С, нагреваемым в реакционной колонке при помощи электронагревателя 10 и поступающим в установку через осушающую емкость с силикагелем. Отбор проб производился через каждые пять минут в течение 60 минут. Возможность регенерации (десорбции) объясняется физическим характером процессов адсорбции полярных молекул цеолитами.

В качестве кинетического параметра адсорбции γ использовано отношение количества адсорбированных оксидов азота на единицу сорбента A , мг/г, определяемого через равные промежутки времени в течение эксперимента, к равновесному значению A_{∞} , мг/г, называемому предельной величиной адсорбции, при котором количество компонентов адсорбирующихся цеолитом равно количеству десорбирующихся:

$$\gamma = \frac{A}{A_{\infty}} = \varphi(\tau), \quad (1)$$

Величины A и A^∞ в данном случае определяются по формуле: $A = \frac{\Delta C \cdot V_z}{m_{\text{ц}}}$,

где ΔC - изменение концентрации оксидов азота за счет адсорбции, мг/м³; V_z - объем газа в экспериментальной установке при нормальных условиях, м³; $m_{\text{ц}}$ — масса сорбента в реакционной колонке, г.



Исследования кинетики адсорбции показали (рис. 2), что процесс поглощения идет более интенсивно в начальный момент времени (~50 секунд), в течении которого адсорбируется основная часть оксидов азота, что отражается линейным, почти вертикальным подъемом кривой, а по истечении четырех минут процесс практически завершается.

Для оценки достоверности экспериментальных исследований важным представляется промежуток времени, за которое система достигнет адсорбционного равновесия. Для проводимых исследований это время составляет ~21 минуту (рис. 2). При увеличении исходной концентрации оксидов азота в газовой среде, адсорбируемых цеолитом в течение заданного промежутка времени при постоянной температуре, наблюдается повышение предельной величины адсорбции, что наглядно можно представить в виде изотермы адсорбции (рис. 3). Повышение же температуры газов в данном случае, напротив, уменьшает адсорбцию, что происходит, возможно, за счет смещения сорбционного равновесия в сторону десорбции. Выбор температуры для исследований (100 и 250°C) основан на диапазоне температур уходящих газов топливосжигающих устройств, наиболее часто имеющих место в практике.

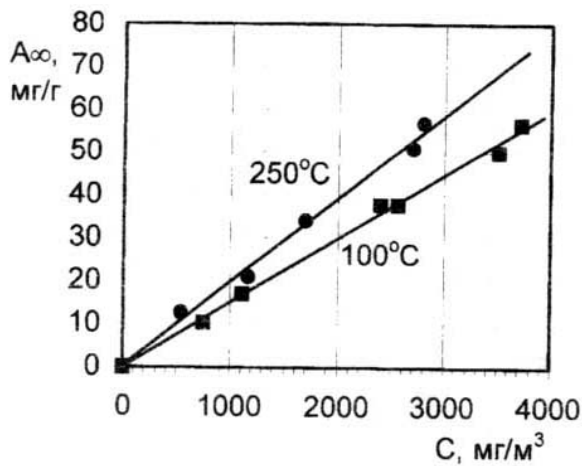


Рис. 3. Изотермы адсорбции оксидов азота цеолитом, дегидратированным при 400°C

Область исследуемых концентраций, представленная на рис. 3, базируется, во-первых, на существующих в настоящее время выбросах NO_x (до 2000 mg/m^3) и, во-вторых, на конструктивных особенностях экспериментальной установки, которые не позволяют ограничиться определенным минимальным интервалом концентраций оксидов азота. Но даже этот интервал лежит в области низких концентраций,

т.е. значительно меньших, чем состояние насыщения для данного газа. Это отражается в линейном характере изотерм адсорбции; в данном случае справедливо уравнение Ленгмюра:

$$A \approx A_m \cdot K \cdot C \quad (2)$$

где A_m - молекулярное заполнение адсорбента, г/г; C - концентрация вещества в объеме, г/см³:

$$C = \frac{C_a}{k} \text{ (линейная область Генри)}, \quad (3)$$

где C_a - концентрация адсорбированного вещества, г/см³; k - константа равновесия (константа Генри); K - константа равновесия адсорбции.

Полученные изотермы адсорбции позволяют производить расчеты кинетики адсорбции. Скорость адсорбции оксидов азота цеолитом определяется из уравнения:

$$\gamma = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cdot \exp\left(-\mu_n^2 \frac{D_e \cdot \tau}{r^2}\right), \quad (4)$$

где r - радиус частиц сорбента, см; B_n - коэффициенты, определяемые из уравнения:

$$B_n = \frac{6Bi^2}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi)}, \quad (5)$$

где μ_n - корни характеристического уравнения:

$$tg\mu = \frac{\mu}{1 - Bi}, \quad (6)$$

$$Bi = \frac{\beta r}{D},$$

коэффициент массообмена β , отнесенный к единице объема слоя, c^{-1} :

$$\beta = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{A}{\tau}, \quad (7)$$

где A - величина адсорбции, г/г, достигнутая за время τ , с; C_0 - исходная концентрация вещества в газовой смеси, г/см³; коэффициент диффузии на единицу сечения пористого тела D' :

$$D' = D \frac{\varepsilon}{k_2^2}, \text{ см}^2/\text{с}, \quad (8)$$

где $\varepsilon = \frac{d' - \delta}{d'}$ - пористость сорбента и $k_2 = l/d$ коэффициент извилистости каналов, δ , d' - кажущийся и истинный удельные веса сорбента, г/см³, l - истинная длина каналов, см; d - диаметр частицы, см; D - коэффициент диффузии, см²/с:

$$D = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left(\frac{RT}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{pN_A\sigma_\Sigma} \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{M_i}}, \quad (9)$$

p - давление, мм рт. ст.; σ_Σ - сумма радиусов молекул газов в смеси, см; N_A - постоянная Авогадро; M - молекулярный вес; n - количество газовых составляющих в смеси; R - универсальная газовая постоянная; коэффициент Генри Γ :

$$\Gamma = \frac{A\delta}{C_0}. \quad (10)$$

Расчетная кривая кинетики адсорбции при температуре 100°C практически повторяет профиль экспериментальной кривой (максимальное расхождение составляет 1.8%, рис. 2), что говорит о достаточной точности экспериментальных исследований, а также о приемлемости основных расчетных зависимостей. С этой точки зрения расчетным путем можно оценить изменение сорбционной активности природных цеолитов при изменяющихся параметрах газовой среды. Так, при увеличении температуры газов до 250°C и при неизменных остальных параметрах

(давлении газов и концентрации NO_x) скорость адсорбции резко возрастает (рис. 2). Это можно объяснить увеличением эффективного коэффициента диффузии D_e , значительно превалирующего над изменением коэффициентов B_n и μ_n , зависящих от величины адсорбции, которая при повышении температуры среды падает (рис. 3). Это также связано с повышением скорости, но в данном случае - скорости десорбции. Таким образом, при повышении температуры происходит рост скорости адсорбции-десорбции, причем адсорбционное равновесие смещается в сторону десорбции.

Дальнейшее повышение температуры будет увеличивать количество десорбированных компонентов, что лежит в основе регенерации использованного сорбента. Но, как отмечалось выше, максимальная температура ограничена - до 400°C . Для исследования десорбции (регенерации) при указанной температуре в качестве кинетического параметра использовано отношение количества десорбированных оксидов азота A_d , мг/г, определяемых через равные промежутки времени в течение эксперимента, к предельной величине адсорбции A_∞ , мг/г. Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 4 в виде кинетической зависимости:

$$\gamma_d = 1 - \frac{A_d}{A_\infty} = f(\tau). \quad (11)$$

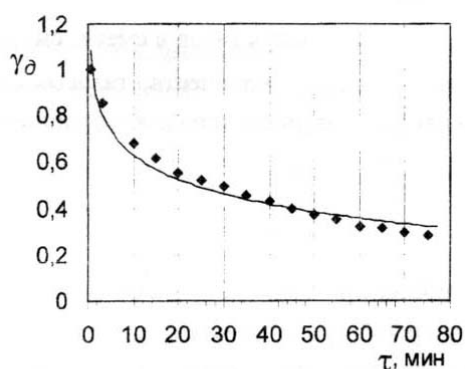


Рис. 4. Кинетическая кривая десорбции оксидов азота из цеолита при температуре 400°C

В отличие от адсорбции, регенерация - процесс достаточно длительный. Это, возможно, связано с затратами времени на разрыв связей адсорбата (NO_x) с поверхностью сорбента. И если процесс адсорбции заканчивается уже при 3 минутах для 250°C , то регенерация даже при более высокой температуре 400°C за 80 минут протекает не в полной мере. Практически же время десорбции можно ограничить 20 минутами, в течении которых происходит

наиболее интенсивное удаление адсорбированных компонентов, которое составляет 48 %, что, учитывая только частичное заполнение микропор цеолита

при адсорбции в условиях низких концентраций, вполне может быть основанием много циклового использования рассматриваемого сорбента в процессах очистки дымовых газов от оксидов азота.

Для исследования сорбционной способности цеолита, подготовленного при пониженных относительно 400°C температурах, зачастую имеющих место при эксплуатации энергетического оборудования, и проверки данных дифференциально-термического анализа путем сорбционного опробования цеолита, дегидратированного при повышенной температуре, сорбционными исследованиям были подвергнуты 4 пробы цеолита одного фракционного состава, дегидратированные при температурах 200, 300, 400 и 500°C. При этом параметры газовой среды (температура, давление и начальная концентрация NO_x) не изменялись. Результаты исследований представлены на рис. 5 в виде зависимости $A_0 = f(t_d)$, где A_0 - относительная величина адсорбции, %:

$$A_0 = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 ,$$

здесь, C_0 и C - начальная и равновесная концентрации NO_x в газах, мг/м.

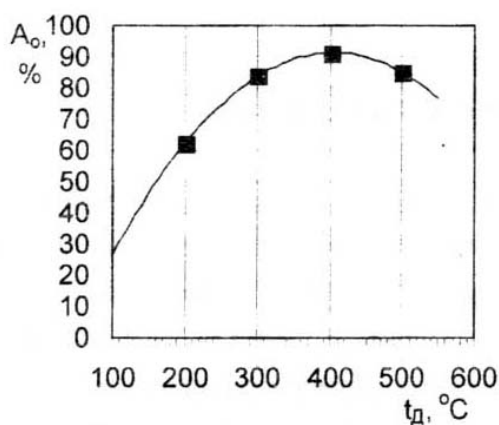


Рис. 4.4. Зависимость сорбционной способности цеолита от температуры его дегидратации

Поведение сорбента в заданных условиях закономерно, т.е. снижение температуры дегидратации ведет к неполному обезвоживанию цеолита, что и отражается в падении сорбционной способности относительно максимального значения, равного 91% для полностью дегидратированного сорбента при температуре 400°C.

Увеличение же температуры дегидратации, по данным дифференциально-термического анализа, ведет к разрушению кристаллической решетки цеолита, что также отрицательно сказывается на сорбционной способности.

Дробление цеолитсодержащей горной породы является необходимым этапом подготовки сорбента для процессов очистки дымовых газов. В результате данной операции размеры получаемых частиц находятся в очень широких пределах, в

частности, размеры частиц исследуемого минерального сырья лежат в диапазоне $\sim 0,01 \div 2,5$ мм. В этой связи целесообразно проведение экспериментальных исследований по адсорбции оксидов азота природным цеолитом различного фракционного состава.

Для исследований были использованы 3 пробы размолотого цеолитового материала, содержащего следующие группы по размерам частиц: $0,375 \div 0,6$ мм, $0,6 \div 1,0$ мм, $1,0 \div 2,5$ мм, подготовленные при одинаковых условиях. В результате получена зависимость среднего диаметра частицы d от параметра K , который представляет собой безразмерную величину, прямо пропорциональную произведению величины адсорбции A , мг/г, на массу сорбента $m_{\text{ср}}$ г, и обратно пропорциональную произведению концентрации оксидов азота C , мг/м³ на объем газов $V_{\text{г}}$, м³:

$$K = \frac{A \cdot m_{\text{ср}}}{C \cdot V_{\text{г}}} \quad (12)$$

В данном случае уменьшение размера негранулированной частицы ведет к возрастанию сорбционной способности, причем по степенному закону, так как величину адсорбции, входящую в уравнение (12), можно описать эмпирическим уравнением Г. Фрейндлиха:

$$A = kC^{1/n}, \quad (13)$$

где k и $1/n$ - константы при заданных условиях, которые зависят от природы адсорбента и адсорбата.

Экспериментальные исследования сорбционных взаимодействий частиц цеолита с оксидами азота в потоке газовой среды проводились на экспериментальном стенде с движущимся сорбентом. В смесителе 12 рабочего участка установки (рис. 6) происходило смешение газовой среды и дегидратированного при температуре 400°C сорбента с размерами частиц от 75 до 150 мкм, равномерно мелкими порциями поступающего из бункера 10 через питатель 11. За счет постоянного числа оборотов шестерни питателя расход цеолита оставался постоянным в течении всех опытов и был равен 0.03 г/с. При этом расход газов, приведенный к нормальным условиям, составлял - $5,33 \cdot 10^{-4}$ м³/с. Образовавшаяся пыле-газовая смесь продвигалась по реакционным колоннам, где происходило поглощение оксидов азота цеолитом. Использование фракционного состава

указанного диапазона позволило повысить сорбционную способность движущегося сорбента на 15% по сравнению с неподвижным слоем.

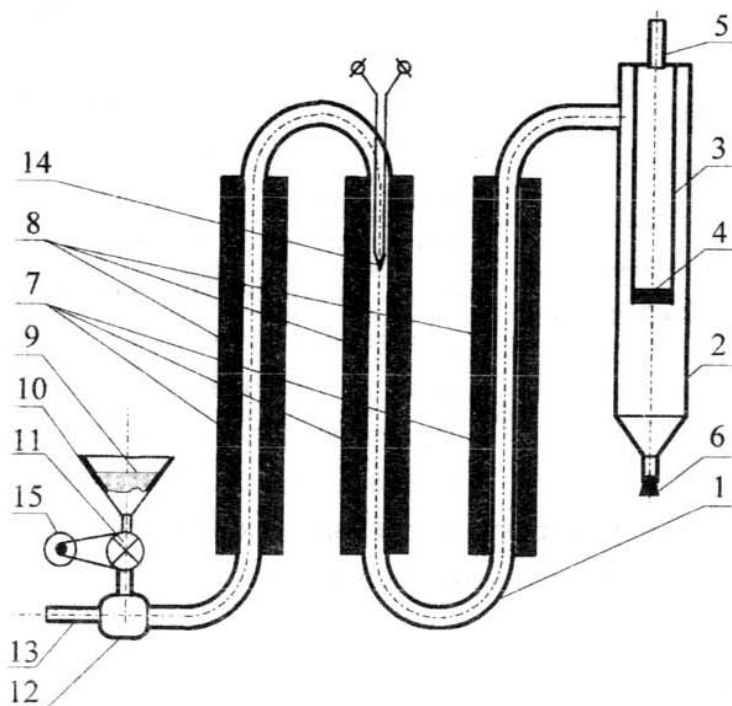


Рис. 6. Рабочий участок И экспериментальной установки
1- реакционные колонны; 2- корпус сепаратора; 3- внутренний цилиндр сепаратора; 4-жалюзийный сепаратор; 5-патрубок выхода газов; 6-заглушка; 7-электро-нагреватель; 8-изоляция; 9- сорбент; 10-бункер; 11- зубчатый питатель; 12- смеситель; 13- патрубок входа газов; 14- термопара; 15- двигатель электропривода.

Расчет времени реагирования сорбента с газами в газоочистной установке произведен с использованием программы для ЭВМ на алгоритмическом языке FORTRAN, основанной на решении системы обыкновенных дифференциальных уравнений движения твердой частицы в потоке газов с использованием метода Рунге-Кутты:

$$\frac{dx}{dt} = u,$$

$$\frac{du}{dt} = \frac{18\mu_g}{\rho_h \delta^2} (u_g - u) \pm g$$

Здесь: u - скорость движения частицы, м/с; u_g - скорость газов, м/с; μ_g - вязкость газов, Па·с; ρ_h - плотность частицы, кг/м³; δ — диаметр частицы, м; g -ускорение свободного падения; знак «-» означает движение частицы сорбента в восходящем потоке газов, а «+» - в нисходящем. Плотность частицы в данном случае увеличивается с течением времени на величину поглощаемых оксидов азота.

В результате экспериментов были получены изотермы адсорбции оксидов азота цеолитом, приведенные на рис. 7 в виде функциональной зависимости $A = f(C)$.

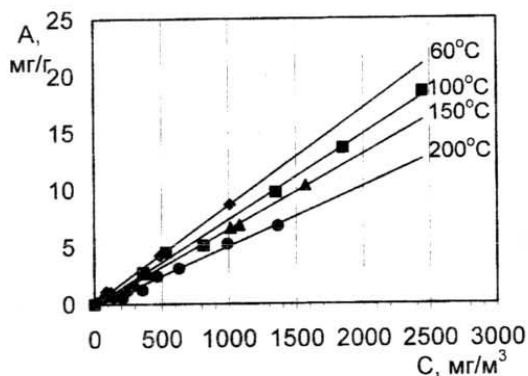


Рис. 7. Изотермы адсорбции оксидов азота цеолитом

Из приведенных изотерм адсорбции оксидов азота в газе и в области низких концентраций имеет линейную зависимость, что согласуется с литературными данными. При увеличении температуры газов сорбционная способность цеолита падает. Исходя из этого, оптимальным местом установки

газоочистного оборудования в газовом тракте котла является область между дымососом и золоуловителем, где эффективная поверхность сорбента не будет засоряться пылью.

Экспериментальные данные о сорбционных свойствах природного цеолита, полученные с использованием двух лабораторных стендов, представляют собой основные свойства сорбента, необходимые при разработке технологических схем очистки дымовых газов котельных установок и их практической реализации при эксплуатации энергетического оборудования.

В пятой главе освещены конструктивные особенности опытно-промышленной установки (ОПУ) очистки дымовых газов сорбентами, описана методика проведения экспериментов и приведены в сравнении с лабораторными исследованиями результаты проведенных испытаний. Тестовые испытания ОПУ проводились с использованием природного цеолитового материала Холинского месторождения, дегидратированного при температуре 150°C. Отмечено, что при достаточно низком дозировании цеолита в поток дымовых газов (50 г/м³) и малом времени реагирования, которое из расчета на усредненный диаметр частицы 0.5 мм составляет 2.32 секунды, происходит заметное снижение концентрации оксидов азота, достигающее 8.6%, и уменьшение содержания диоксида серы до 12.5% (без учета присосов воздуха по тракту ОПУ). Приведенные к избытку воздуха эти величины соответственно составляют 6.88% и 9.96%.

Повышение сорбционной активности цеолита до 100% в условиях эксплуатации рекомендуемого очистного оборудования возможно за счет увеличения температуры дегидратации сорбента до 350 ÷ 400°C и увеличения его объемного расхода с пониженным фракционным составом.

В приложении к диссертации помещен вспомогательный материал, где приведены характеристики основных цеолитовых месторождений России; программы обработки экспериментальных данных, расчета кинетики адсорбции и времени реагирования сорбента с газами в газоочистной установке; расчетные значения объемного расхода цеолитового сорбента для полной денитрации уходящих газов ТЭС; расчет ожидаемого экономического эффекта от использования сорбентной очистки дымовых газов паровых котлов; справка об использовании результатов исследований в промышленной эксплуатации энергетического оборудования.

ВЫВОДЫ:

1. Термическая активация размолотого минерала позволяет достигать полного удаления адсорбированной влаги, составляющей 4% от общей массы, путем нагрева при температуре 400°C. Оптимальный фракционный состав минерального сырья при этом, обеспечивающий равномерное и эффективное удаление влаги по всему объему зерен с сохранением кристаллической решетки цеолита, должен быть ограничен размерами не выше 500 мкм.

2. Адсорбция оксидов азота природным цеолитом указанного фракционного состава из потока газовой среды протекает за время около 50 секунд более чем на 50%, полное же время поглощения зависит от температуры газов, повышение которой ведет с одной стороны к сокращению времени на достижение предельной адсорбции, а, с другой стороны, - к снижению количества поглощаемого вещества.

3. Процесс адсорбции на цеолитах сильно зависит от исходной концентрации поглощаемых оксидов азота в газе-носителе, повышение которой ведет к явному увеличению сорбционной активности.

4. Дегидратированный при температуре 400°C природный цеолит способен поглощать до 91% оксидов азота, но эта величина не является абсолютным пределом, а может изменяться в зависимости от способа реализации процесса очистки газов от NO_x , времени контакта и массовой доли сорбента в газах, а также размера частиц цеолита.

5. Регенерация отработанного сорбента протекает достаточно интенсивно в воздушной среде при температуре 350 ÷ 400°C и за время 20 минут составляет 48%. Увеличение времени регенерации способствует большему удалению

адсорбированных веществ, но не оправдывает себя с точки зрения меньшей эффективности при больших временных затратах.

6. На основании результатов промышленных испытаний получены расчетные параметры полного поглощения NO_x при оптимальных объемном расходе, фракционном составе и температуре подготовки сорбента для заданного промежутка времени, а также предложена технология очистки дымовых газов с безотходным использованием сорбента и паровой утилизацией оксидов азота с эффективностью 83%.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

1. Экспериментальное определение Селективной сорбционной способности природного цеолита Холинского месторождения / Л.С. Заворин, Л.А. Макеев, О.И. Будилов, А.А. Купрюнин. - В кн.: Энергетика: экология, надежность, безопасность: Тезисы докладов научно-технического семинара. - Томск: Изд. ТПУ, 1994, с. 53.
2. Купрюнин А.А. Исследование сорбционных свойств природного цеолита по оксидам азота. - В кн.: Тезисы докладов Областной научно-практической конференции молодежи и студентов по техническим наукам и высоким технологиям. - Томск: Изд. ТПУ, 1995, с. 56.
3. Оценка сорбционных свойств природного цеолита применительно к очистке дымовых газов паровых котлов от оксидов азота / О.И. Будилов, В.П. Сеннов, А.С. Заворин, А.А. Макеев, А.А. Купрюнин. - В кн.: Повышение эффективности производства и использования энергии в условиях Сибири: Тезисы докладов Региональной научно-технической конференции. - Иркутск: ИГТУ. 1995, - с. 118.
4. Купрюнин А.А., Альков Д.А. Перспективность использования природных сорбентов при очистке дымовых газов паровых котлов от оксидов азота. - В кн.; Тезисы докладов Всероссийской научной геологической конференции имени М.А. Усова.- Томск: ТПУ, 1996, с. 81 - 82.
5. Купрюнин А.А. Перспективное направление в области очистки дымовых газов паровых котлов с использованием природных сорбентов. - В кн.: Тезисы докладов 2-й областной научно-практической конференции молодежи и студентов

«Современные техника и технологии». - Томск: Изд. ТПУ, 1996, с. 19.

6. О сорбентных свойствах минеральных компонентов при сжигании топлива / А.С. Заворин, О.И. Будилов, А.А. Купрюнин, Л.Л. Любимова. - В кн.: Минеральная часть топлива, шлакование, загрязнение и очистка котлов: Сб. тезисов докладов Второй научно-технической конференции, т. 1, - Челябинск: Урал ВТИ, 1996, с. 37 - 48.

7. Заворин А.С., Купрюнин А.А. Очистка воздуха от оксидов азота минеральными сорбентами. - В кн.: Сопряженные задачи механики и экологии: Материалы Международной конференции. Томск: Изд. ТГУ, 1996, с. 100- 103.

8. Купрюнин А.А. Экспериментальный стенд для очистки газовых сред от оксидов азота циркулирующим сорбентом. - В кн.: Энергетика: Экология, надежность, безопасность: Тезисы докладов научно-технического семинара. - Томск: Изд. ТПУ, 1996. с. 69.

9. Экспериментальные исследования термофизических свойств природных цеолитов в процессах адсорбции оксидов азота / А.С. Заворин, А.А. Купрюнин, А.А. Макеев, Л.Л. Любимова. - В кн.: Теплоэнергетика: экономичность, надежность, экология: Сб. статей, посвященный 100-летию ТПУ.-Томск: Изд. ТПУ, 1997, с. 23-25.

10. Результаты тестовых испытаний опытно-промышленной установки сорбентной очистки дымовых газов от оксидов азота / О.И. Будилов, В.П. Сеннов, А.А. Купрюнин. - В кн.: Теплоэнергетика: экономичность, надежность, экология: Сб. статей, посвященный 100-летию ТПУ. - Томск: Изд. ТПУ, 1997, с. 26 - 28.

11. Купрюнин А.А. Структурные свойства природного цеолита. - В кн.: Теплоэнергетика: экономичность, надежность, экология: Сб. статей, посвященный 100-летию ТПУ. - Томск: Изд. ТПУ, 1997, с. 28 - 30.

12. Купрюнин А.А. Экспериментальное обоснование параметров устройств сорбентной очистки дымовых газов ТЭС. - В кн.: Современные техника и технологии: Труды 3-й областной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск: Изд. ТПУ, 1997, с. 43 - 44.

13. Купрюнин А.А., Ярославцев А.А. Использование минералов при очистке дымовых газов от токсичных соединений. - В кн.: Молодежь и наука - третье тысячелетие: Молодежь и проблемы геологии. Тезисы докладов первого

международного научного симпозиума в рамках Международного научного конгресса студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск: Изд. ТПУ, 1997, с. 197 - 198.