

на правах рукописи

**Буваков Константин Владимирович**

**СВОЙСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО  
К ТЕХНОЛОГИЯМ ТОПЛИВОСЖИГАНИЯ**

05.14.14. – тепловые электрические станции,  
их энергетические системы и агрегаты

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Томский политехнический университет»

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

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Лебедев В.М.

кандидат технических наук Захарова Л.Г.

Ведущая организация: Региональный Центр управления энергосбережением  
(г. Томск)

Защита состоится «25» мая 2007 года в 15 часов на заседании диссертационного совета К 212.269.04 в Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 4, ауд. 406.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «24» апреля 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Заворин А.С.

**Актуальность работы** определяется ее соответствием современным тенденциям в развитии топливно-энергетического комплекса России, а именно направленностью на сокращение техногенной нагрузки угольных тепловых электростанций на окружающую среду, включая вопросы ограничения выбросов вредных газообразных веществ, ликвидации разливов при повреждениях элементов мазутного хозяйства и хранения нефтепродуктов, расширения сферы утилизации золовых отходов от сжигания углей. По своей актуальности тема диссертации, объекты исследования и полученные результаты имеют большое значение не только для теплоэнергетики, но и для других отраслей деятельности, использующих различные технологии сжигания твердого топлива.

Работа выполнялась в соответствии с основными направлениями научной деятельности Томского политехнического университета («Разработка эффективных технологий и материалов на основе природного и техногенного сырья», «Разработка методов и средств повышения надежности и эффективности эксплуатации энергетических объектов») и в продолжение исследований, выполненных ранее в ТПУ в соответствии с научно-техническими программами «Исследование и освоение сжигания канско-ачинских углей на электростанциях КАТЭКа», «Сибирь», «Экологически чистая энергетика».

В настоящей работе поставлена **цель** изучения сорбционных свойств минеральных сорбентов применительно к условиям топливосжигания и получения на этой основе технологических параметров процессов газоочистки.

Исходя из указанной цели определены следующие **задачи** исследований:

- выявление в структуре угля и его золы (уноса) минералогических компонентов, являющихся аналогами или подобием известных материалов с сорбентными свойствами;
- экспериментальное исследование сорбционной способности золы (уноса) относительно оксидов азота и серы в условиях, приближенных к технологии сжигания угля на ТЭС;
- экспериментальное тестирование сорбционной способности таких крупнотоннажных техногенных отходов как зола от сжигания энергетических углей и углистый аргиллит относительно нефтепродуктов;
- сравнение сорбционных характеристик исследованных техногенных отходов и природного цеолита как широко апробированного и универсального сорбента;
- обоснование технических параметров и рекомендаций для исследованных минеральных сорбентов в технологиях топливосжигания.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

- получены физико-химические характеристики золы от сжигания энергетических углей, в том числе классификационные признаки морфологических типов частиц уноса, совокупность которых расширяет основания для новых сфер утилизации этого вида техногенных отходов;
- впервые получены экспериментальные данные о кинетике сорбции оксидов азота и диоксида серы золой (уносом) из потока газовой среды, приближенной по составу к дымовым газам энергетических котлов, и о

сорбционных свойствах золы в зависимости от ее состава и концентрации сорбируемых газов;

– охарактеризована сорбционная способность золы (уноса) и углистого аргиллита из отвальных пород горно-шахтных выработок относительно нефтепродуктов в сравнении с цеолитом клиноптилолитового типа как эффективным природным сорбентом;

– на уровне изобретения предложено техническое решение по использованию золы для частичной очистки дымовых газов от токсичных оксидов, реализующее научные результаты исследований.

**Практическая значимость** диссертационной работы определяется тем, что:

– полученные результаты лабораторных исследований пригодны для использования в качестве расчетных технологических параметров устройств сорбентной очистки в системах газоудаления котельных установок и топливного хозяйства тепловых электростанций;

– результаты экспериментального тестирования сорбционной способности минеральных отходов энергетического и угледобывающего производств создают предпосылки для расширения сферы и наращивания масштабов вторичного использования техногенного сырья;

– отдельные рекомендации, технические решения и сорбционные эффекты подтверждены в натуральных условиях экспериментальной эксплуатации опытных установок на Иркутской ТЭЦ-6 и Новоиркутской ТЭЦ;

– материалы выполненных исследований используются в учебном процессе по специальности «котло- и реакторостроение» в Томском политехническом университете (включены в лекционный курс по дисциплине «Методы защиты окружающей среды», в тематику выпускных квалификационных работ и учебно-исследовательской работы студентов).

**Достоверность результатов** проведенных исследований, обоснованность научных положений и выводов обеспечиваются: применением различных физико-химических методов с высокой разрешающей способностью, в том числе рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской флюоресцентометрии, электронного зондирования, электронно-растровой микроскопии; сочетанием апробированных, включая стандартизованные, и оригинальных методик экспериментальных исследований; применением методов статистической обработки экспериментальных результатов и анализом погрешностей эксперимента.

Часть инструментальных исследований выполнена на оборудовании институтов Уральского отделения РАН в период научной стажировки диссертанта в Уральском Всероссийском теплотехническом НИИ (Урал ВТИ) в рамках Федеральной целевой программы «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки» по направлению «Поддержка обучения и стажировок наиболее способных студентов и аспирантов в российских научных школах мирового уровня».

Полученные в диссертации экспериментальные результаты и их толкование не противоречат фундаментальным физическим положениям, удовлетворительно коррелируют с данными других авторов.

***На защиту выносятся:***

– результаты исследования состава и строения, структуры и поверхности, морфологических типов частиц золы от сжигания энергетических углей как основа для выявления аналогов известных материалов с сорбентными свойствами;

– результаты экспериментального исследования сорбционной способности техногенных отходов относительно компонентов дымовых газов котлов и нефтепродуктов топливного хозяйства ТЭС;

– рекомендации по использованию исследованных минеральных сорбентов в технологиях топливосжигания.

***Апробация работы***

Результаты исследований, включенных в диссертационную работу доведены до научной общественности и специалистов на V, VI и VIII научно-технических конференциях «Энергетика: экология, надежность, безопасность» (Томск, 1999 – 2002 гг.), на V областной и VI, VII, VIII, X международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 1999 – 2004 гг.), на III научно-технической конференции «Минеральная часть топлива, шлакование, загрязнение и очистка котлов» (Челябинск, 2001 г.), на региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Техника. Инновации» (Новосибирск, 2001 г.), на II семинаре вузов Сибири и Дальнего востока по теплофизике и теплоэнергетике (Томск, 2001 г.), на международной конференции «Сопряженные задачи механики, информатики и экологии» (Томск, 2004 г.), на научных семинарах кафедры парогенераторостроения и парогенераторных установок Томского политехнического университета (1999 – 2007гг.).

***Публикации***

По результатам диссертационной работы опубликованы 17 работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых изданиях, 1 описание изобретения.

***Объем и структура диссертации***

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы (173 наименований) и приложения. Работа содержит 159 страниц текста, 20 таблиц и 39 рисунков.

***Личный вклад автора*** состоит: в непосредственном участии во всех исследованиях, включая разработку методик экспериментов, анализ и обобщение результатов, в единоличном проведении обработки и оценки погрешности экспериментальных результатов. В постановке задач работы, обсуждении основных положений, результатов и выводов принимал участие научный руководитель к.т.н. А.С. Заворин. Консультации по методикам исследований оказывали сотрудники кафедры парогенераторостроения и парогенераторных установок к.т.н. А.А. Купрюнин, инженер В.И. Николаева, с.н.с. Урал ВТИ к.х.н. В.Е. Гладков.

С целью расширения экспериментальной базы для обобщений в соответствующих разделах работы привлечены с необходимыми ссылками данные, полученные ранее Завориным А.С. и Красильниковой Л.Г. (минералофазовый состав фракций, выделенных из канско-ачинских углей), Купрюниным А.А. (сорбция газов цеолитом).

### ***Основное содержание работы***

***Во введении*** обоснована актуальность темы, сформулирована цель работы.

***В первой главе*** проведен анализ сведений о свойствах сорбентных материалов, в основу которых положены определяющие классификационные признаки. Приведенные сведения систематизированы для крупных групп сорбентов в зависимости от их происхождения и от механизма проявления сорбционной способности. Охарактеризованы особенности использования отдельных сорбентов. По итогам рассмотрения опыта использования различных сорбентов для очистки газовых сред от вредных составляющих и для очистки грунтов и водоемов от нефтесодержащих веществ сформулированы задачи исследований, соответствующие поставленной цели работы.

***Во второй главе*** по материалам опубликованных работ с результатами исследования сорбционных процессов систематизированы основные закономерности и количественные характеристики, которые можно использовать в качестве технологических параметров при применении сорбентных материалов. Показано, что несмотря на хорошую изученность физико-химических явлений, использование большинства уравнений, описывающих сорбционные процессы, требует нахождения разного рода констант только экспериментальным путем. Сформулированы общие требования к содержанию экспериментов в рамках настоящей работы.

***В третьей главе*** рассматриваются методические положения экспериментальных методов исследований, приводится описание лабораторной установки и подготовки образцов для физических методов исследования, методика измерений; рассмотрены основные аналитические зависимости для обработки экспериментальных данных.

В качестве основных методов исследования фазового состава, структуры и морфологии золых остатков от сжигания угля, позволяющих выполнить поставленную задачу, выбраны физические методы с высокой разрешающей способностью – электронно-растровая микроскопия, рентгено-фазовый анализ, рентгено-флуоресцентный и электронно-зондовый анализы. Для исследований сорбционных свойств сорбента в газовых средах использовали установку, созданную в Томском политехническом университете и позволяющую проводить эксперименты по изучению адсорбции токсичных веществ различными сыпучими сорбентами в потоке с газовой средой, а также при неподвижном слое сорбента. Основные рабочие узлы установки представлены на рисунках 1 и 2.

Для осуществления опыта с неподвижным слоем сорбента использовали адсорбер, в качестве которого выступает реакционная колонка РК (рис. 1), изготовленная из нержавеющей стали, что обеспечивает ее стойкость к агрессивным средам. Герметичность колонки обеспечивается фланцевыми соеди-

нениями 2 с медными прокладками 3. Включение РК в контур осуществляется посредством подводящего 5 и отводящего 4 штуцеров. Штуцера резьбовым соединением связаны с диффузионными колпачками 6, которые обеспечивают равномерное распределение газов по слою сорбента 8, размещенного на сетке 7, и препятствуют выносу частиц в контур. Для нагрева РК используется электронагреватель 10, выполненный в виде обмотки из нихромовой проволоки с регулирующим устройством, благодаря которому можно выходить на необходимый уровень температуры.

В качестве кинетического параметра адсорбции  $\gamma$  использовано отношение количества адсорбированных токсичных оксидов на единицу сорбента  $A$  (мг/г), определяемого через равные промежутки времени в течение эксперимента, к равновесному значению  $A_\infty$  (мг/г), называемому предельной величиной адсорбции:

$$\gamma = \frac{A}{A_\infty}. \quad (1)$$

Величины  $A$  и  $A_\infty$  определяются по формуле:  $A = \frac{\Delta C \cdot V_2}{m_c}$ , где  $\Delta C$  – изменение концентрации оксидов за счет адсорбции, мг/м<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем газа в экспериментальной установке при нормальных условиях, м<sup>3</sup>;  $m_c$  – масса сорбента в реакционной колонке, г.

Для оценки влияния температуры дегидратации сорбента на сорбционные свойства использована формула:

$$A_o = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $C_o$  и  $C$  – начальная и равновесная концентрации токсинов в газах, мг/м<sup>3</sup>.

Для вычисления параметров адсорбции в зависимости от фракционного состава использована функциональная зависимость среднего диаметра частиц сорбента к величине  $K=f(\delta_{cp})$ , где  $K$  – безразмерная величина, прямо пропорциональная произведению величины адсорбции  $A$  (мг/г) на массу сорбента  $m_c$  (г) и обратно пропорциональная произведению концентрации токсинов  $C$  (мг/м<sup>3</sup>) на объем газов  $V_2$  (м<sup>3</sup>), и определяемая из уравнения:

$$K = \frac{A \cdot m_c}{C \cdot V_2}. \quad (3)$$

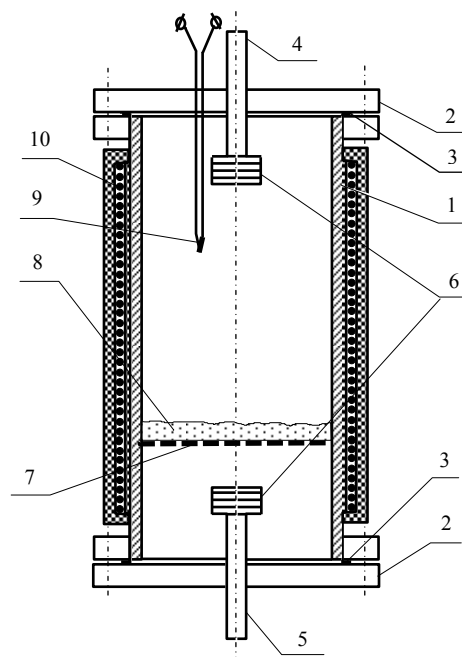


Рис. 1. Реакционная колонка. 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – прокладка; 4 – патрубок отвода газов; 5 – патрубок подвода газов; 6 – диффузионный колпачок; 7 – решетка; 8 – слой сорбента; 9 – термонапар; 10 – обмотка нагревателя

При проведении эксперимента с подвижным слоем сорбента установлен специальный рабочий участок (РУ) (рис. 2) Включение реакционных колонн в газовый тракт экспериментальной установки осуществляется посредством подводящего и отводящего штуцеров 13 и 5. Штуцера резьбовым соединением связаны со смесителем и с циклоном 2, который обеспечивает отделение крупной фракции сорбента от газов. Циклон представляет собой двухступенчатую систему сепарации. В качестве первой ступени предусмотрена центробежная очистка за счет закручивающегося потока, создаваемого в кольцевом зазоре между внешним 2 и внутренним 3 цилиндрами. Очищаемый газ с более мелкими частицами поступает на вторую ступень сепарации, которая выполнена в виде жалюзийного сепаратора 4. Опыты проводят при постоянной температуре с изменением концентрации токсинов, периодически добавляя в бункер сорбент.

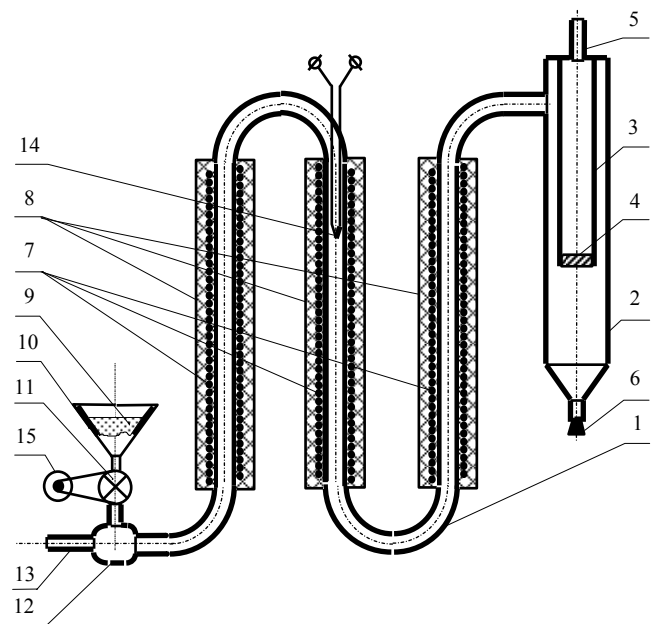


Рис. 2. Рабочий участок экспериментальной установки. 1 – реакционные колонны; 2 – корпус сепаратора; 3 – внутренний цилиндр сепаратора; 4 – жалюзийный сепаратор; 5 – патрубок выхода газов; 6 – заглушка; 7 – электронагреватель; 8 – изоляция; 9 – сорбент; 10 – бункер; 11 – зубчатый питатель; 12 – смеситель;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

Для описания результатов эксперимента использована функциональная зависимость  $A=f(C)$ , где величина адсорбции  $A$  определяется по уравнению:

$$A = \frac{(C_n - C_k) \cdot G_{газ}}{G_c} \quad (4)$$

где  $C_n$  и  $C_k$  – соответственно начальная и конечная концентрации токсичных оксидов в газовой смеси, мг/м<sup>3</sup>;  $G_c$  – расход сорбента, г/с;  $G_{газ}$  – расход газа, м<sup>3</sup>/с.

Для тестирования сорбционной способности сыпучих сорбентов по отношению к нефтепродуктам и оценки их эффективности использована величина относительной сорбции, характеризующая отношение массы нефтепродукта, связанного сорбентом, к массе самого сорбента.

**В четвертой главе** приводится описание инструментальных и лабораторных экспериментальных исследований минералогических макрокомпонентов неорганической части углей, морфологических особенностей золы (уноса), сорбционных свойств минеральных сорбентов по отношению к оксидам азота, диоксиду серы, нефтепродуктам, и анализ полученных результатов.

Разновидности спектров характеристического излучения при электронно-зондовом сканировании образцов канско-ачинского угля (КАУ), представлены на рис. 3. Величина интенсивности рефлексов при графическом изображении по



длине линии сканирования представлена в единицах концентрации, выраженной в мас. % и рассчитанной из уравнения:

$$C = C_o \cdot \frac{I}{I_o} \cdot 100 \cdot \alpha, \quad (5)$$

где  $I$  и  $I_o$  – интенсивности характеристического излучения, исправленные на величину фона образца и эталона, полученные в одинаковых условиях съемки,  $C$  и  $C_o$  – концентрации элементов в составе образца и эталона, а  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий поглощение характеристического  $K_\alpha$ -излучения за счет эффекта «матрицы». Использование в качестве эталона сложных минералов, в совокупности близких по химическому составу к золе, позволило считать  $\alpha \sim 1$ .

Статистическое распределение дифракционных максимумов характеристического излучения (рис. 3, а) выявляет несколько минеральных образований. Железо присутствует в виде пирита, сидерита и как компонент органо-минеральных соединений. В качестве такого рода компонентов определяются также до 0.2...0.3 мас. % S,  $\leq 1.5...2.5$  мас. % Ca, 0.005...0.1 мас. % K,  $\leq 0.05...0.07$  мас. % Al, а также Na. Заметную часть внешних минеральных образований составляют силикатные и алюмосиликатные формы, в том числе кварц ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) и разнообразные глинистые минералы.

Результаты, полученные при электронно-зондовом сканировании выборочных образцов довольно крупных частиц угля, коррелируют с данными, полученными для классифицированной пофракционно угольной пыли другими методами. Такое исследование выполнено с соавторами с привлечением ранее полученных и сопоставимых результатов исследования исходной минеральной части КАУ во фракциях с повышенной плотностью.

В итоге рассмотрения результатов исследований минералогических форм в составе КАУ установлено, что в угольных частицах присутствуют разнообразные минералы, у которых достоверно установлены сорбентные свойства. К ним относятся слюды, полевые шпаты, глинистые минералы, карбонаты и др. Очевидно, что в некоторых технологиях и режимах сжигания углей, когда не достигается полного разрушения структуры этих минеральных включений, продукты их физико-химических превращений могут оставаться носителями сорбентных свойств.

Примеры экспозиции при электронно-зондовой микроскопии золы представлены вариантами микрофотографий на рис. 4, 5, 6. Частицы в составе золы неоднородны как по форме, так и по состоянию поверхности, причем эта неоднородность сохраняется в различных группах размерных фракций. Тем не менее, всю совокупность частиц можно разделить на следующие типы: сфероиды различного диаметра, образовавшиеся в результате затвердевания расплавленных частиц, взвешенных в потоке дымовых газов (фиксируются несколько типов в зависимости от состава); непроплавленные и частично оплавленные.

Не менее 20 мас. % золowego уноса приходится на магнитные частицы, образовавшиеся при затвердевании из расплавленного состояния. Остальная часть уноса представлена алюмосиликатными частицами сферической формы, а также непроплавленными.

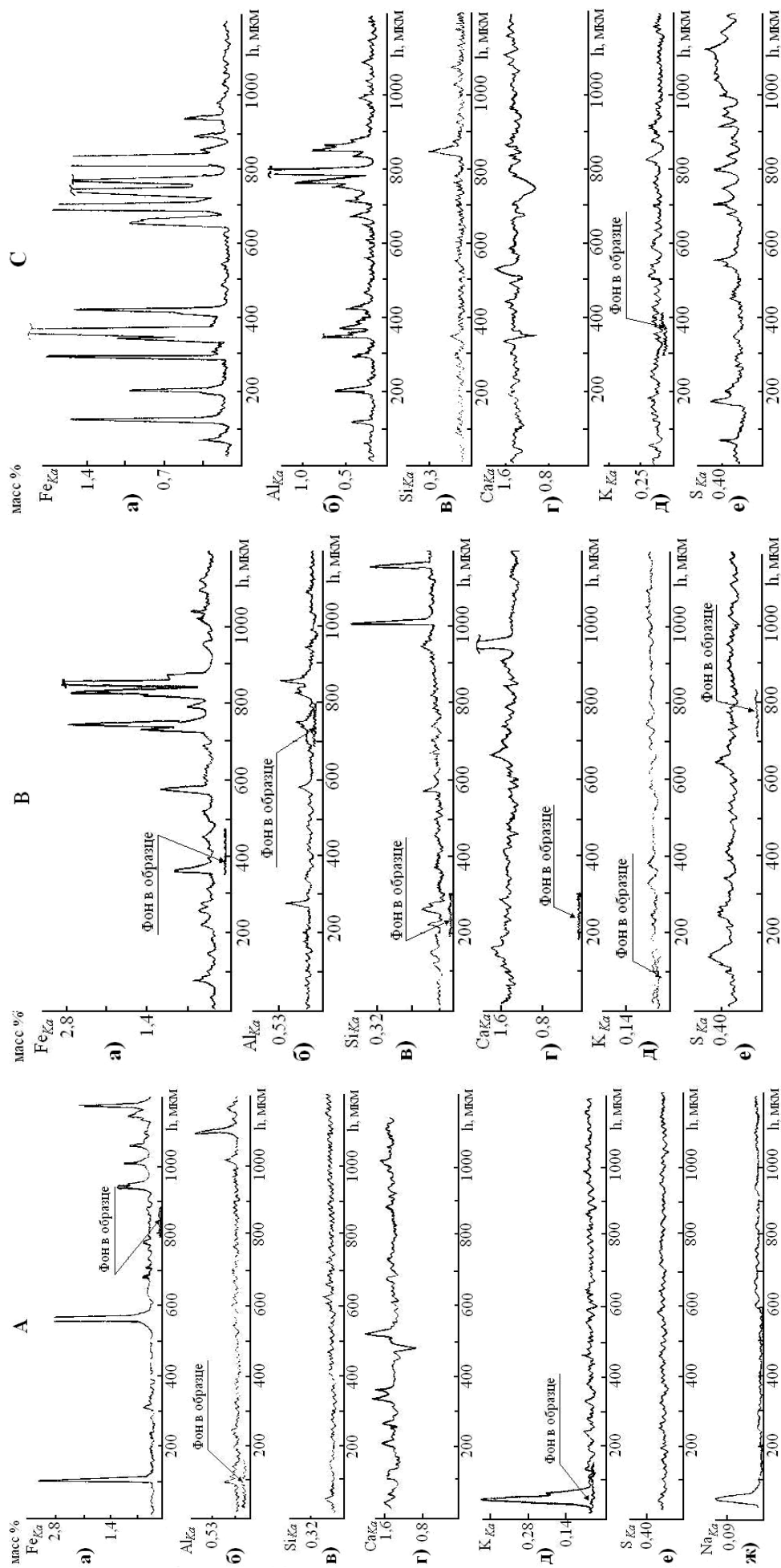


Рис. 3. Типичные зависимости характеристического  $K_{\alpha}$ -излучения элементов по длине линии сканирования: а) Fe; б) Al; в) Si; г) Ca; д) K; е) S; ж) Na; А, В, С – обозначения образцов

Наибольшую долю магнитной фракции составляют сфероидальные частицы I типа, в фазовом составе которых преобладают магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) в смеси с гематитом ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) либо твердый раствор  $(\text{Fe}_{3-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ . Присутствие последнего обнаруживается по смещению дифракционных максимумов в область малых углов отражения. При этом химический состав частиц представлен в основном оксидами железа, алюминия и кремния, тогда как суммарное содержание других оксидов находится на уровне 3...5 мас. %. Структура таких частиц (рис. 4) сложена дендритными кристаллами с развитыми осями второго и третьего порядка, распределенными в стекловидной матрице, близкой по своему составу к фаялиту ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ).

При травлении частиц в 0.1 N растворе плавиковой кислоты стеклообразная матрица растворяется, и первичные кристаллы хорошо наблюдаются в поверхностном слое. С увеличением времени травления количество растворенного стекла увеличивается, а частицы распадаются на отдельные составляющие их дендритные кристаллы, представленные смесью фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

II тип сфероидальных частиц (рис. 5) также относится к магнитной фракции и характеризуется тем, что независимо от фазового состава объема их поверхность покрыта тонкой оболочкой на основе железа с незначительным содержанием серы. Наличие оболочки может быть связано с расслоением расплава на два – сульфидный и силикатный, в определенных пропорциях не смешивающихся при температурах 700...800 °C. Эта версия находит подтверждения сведениями о высокой текучести сульфидных расплавов, образующихся в частично выплавляющихся системах на основе силикатов.

Сфероидальные частицы III типа не обладают выраженными магнитными свойствами и в основе представляют собой алюмосиликатные образования, которые объемно являются сплошными либо полыми. В ряде случаев внутри полых сфероидов находятся более мелкие сплошные сферы (рис. 6, а). Подобные «включенные» микросферы, находящиеся в общей оболочке внешнего сфероиды, наблюдаются при сжигании разных углей и при других топочных технологиях. Судя по распределению элементов (рис. 6, б–е), алюмосиликатная основа оболочки полых сфероидов содержит также Ca, Fe, K. Основными минералогическими составляющими оболочек являются стеклофаза, муллит, мелкие включения кварца, примеси гематита и продуктов распада полевых шпатов.

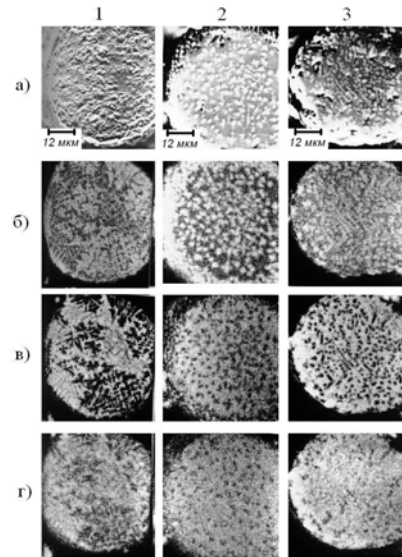


Рис. 4. Распределение элементов в структуре сфероидов I типа: 1, 2, 3 – варианты примеров экспозиции; а – отраженный поток электронов; б, в, г – характеристическое  $K_{\alpha}$ -излучение соответственно Fe, Si, Al

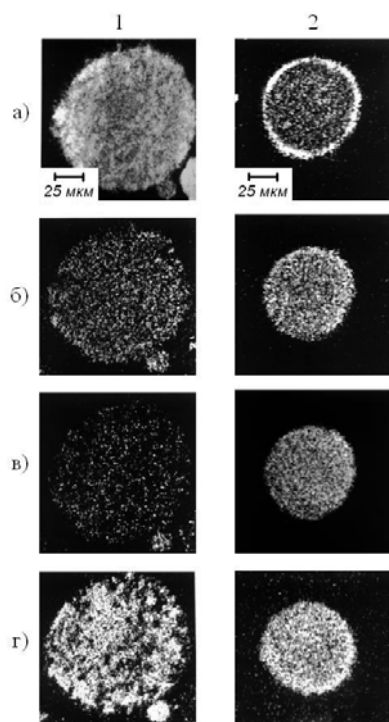


Рис. 5. Распределение элементов в структуре сфероидов II типа: 1, 2 – варианты примеров; а, б, в, г – характеристическое  $K_{\alpha}$ -излучение соответственно Fe, Al, Ca, Si

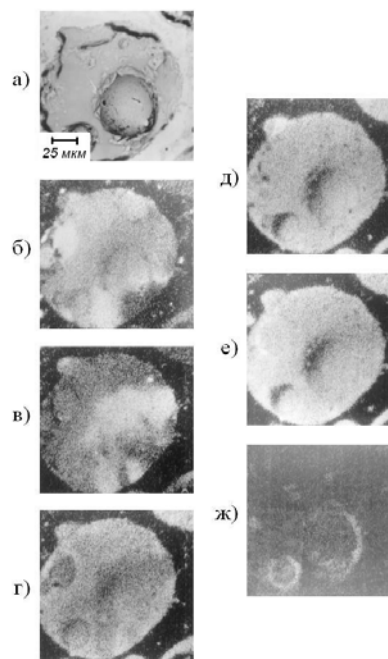


Рис. 6. Распределение элементов в структуре сфероидов III типа: а – отраженный поток электронов; б, в, г, д, е, ж – характеристическое  $K_{\alpha}$ -излучение соответственно Ca, Fe, K, Al, Si, S

Очевидно, что на формирование фазового состава полых сфероидов помимо специфики минеральной части исходных пылеугольных частиц влияют уровень и распределение температуры в топочной камере, а также продолжительность пребывания частиц в зоне высоких температур, которая определяется аэродинамическими факторами ведения топочного процесса.

Можно констатировать, что примененный комплекс методов исследования позволил установить в составе золы, уловленной в системах газоочистки действующих котельных установок, несколько разновидностей частиц, имеющие общие признаки строения с известными минеральными сорбентами.

С целью определения количественных зависимостей, характеризующих скорость адсорбции молекул оксидов азота и диоксида серы золой (уносом), выполнены эксперименты на лабораторной установке с адсорбером (см. рис. 1).

Суть опытов заключалась в следующем. Токсичные оксиды пропускались через неподвижный слой дегидратированной золы 8 (рис. 1) массой 10 г, загруженной в реакционную колонку. Оптимальная масса сорбента определялась опытным путем постепенного уменьшения слоя с размером частиц 0.35 мм на сетке 7. При уменьшении размера фракции наблюдался вынос частиц в контур экспериментальной установки, что приводило к забиванию трубной системы установки. 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 золы.

Температура газов внутри колонки при адсорбции составляла 150 °С. В опытах фиксировались изменения содержания токсинов в газе-носителе, количество которого колебалось в пределах 0.109...0.105 м<sup>3</sup> (при нормальных

условиях) с учетом падения давления в системе при отборе проб газов. Отбор проб производился тремя последовательно соединенными газовыми пипетками в начале эксперимента после смешивания газов и равномерного диффузионного распределения токсичного оксида в газе-носителе и далее через каждые три минуты в течение 24 минут.

Результаты исследований представлены на рисунке 7.

Из рисунка 7 видно, что процесс поглощения идет более интенсивно в период времени 3...9 мин., в течение которого адсорбируется основная часть оксидов азота и диоксида серы, что отражается линейным подъемом кривых, а по истечении 21...24 мин. процесс практически завершается.

Для выявления зависимости влияния температуры дегидратации сорбента на сорбционные свойства исследованиям были подвергнуты пять проб золы одного фракционного состава, предварительно дегидратированные при температурах 150, 250, 350, 450 и 550°C. При этом параметры газовой среды (температура, давление и начальная концентрация оксидов азота) не изменялись. Результаты исследований представлены на рисунке 8 и показывают, что обезвоживание золы отражается в падении сорбционной способности. Это говорит о том, что при меньших температурах дегидратации золы появляются условия для дополнительных водородных связей адсорбента (золы) с адсорбатом ( $\text{NO}_x$ ).

Для исследований параметров адсорбции уноса в зависимости от фракционного состава использованы пробы, содержащие частицы размером: 0.35, 0.25, 0.20, 0.15, 0.1 мм и подготовленные при одинаковых условиях. Результаты экспериментов, которые проводились при неизменных параметрах газовой среды, представленные на рисунке 9, связывают средний диаметр частицы  $\delta$  с параметром  $K$  (3).

Из рисунка 9 видно, что увеличение размера частиц золы ведет к возрастанию сорбционной способности оксидов азота, а по отношению к диоксиду серы – к уменьшению сорбционной способности. Эти результаты свидетельствуют о том, что при сорбции оксидов азота и диоксида серы золой действуют различные механизмы сорбционного процесса. Для поглощения диоксида серы

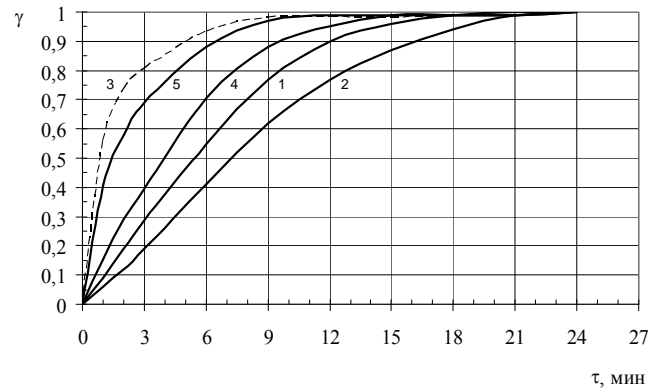


Рис. 7. Кинетические кривые адсорбции оксидов азота (1 – золой (уносом) кузнецкого угля, 2 – золой (уносом) КАУ, 3 – природным цеолитом; диоксида серы (4 – золой (уносом) кузнецкого угля, 5 – золой (уносом) КАУ)

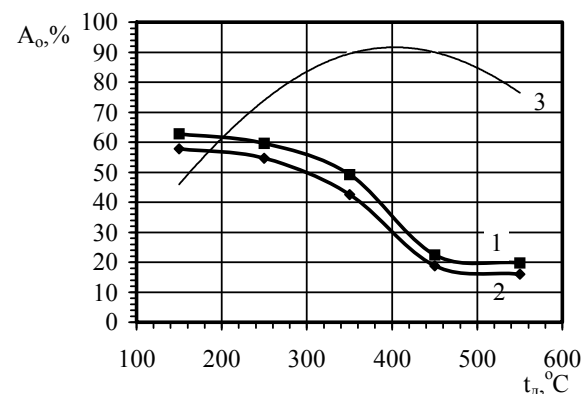


Рис. 8. Зависимость сорбционной способности золы (уноса) от температуры ее дегидратации: 1 – зола кузнецкого угля; 2 – зола канско-ачинского угля; 3 – природный цеолит

наиболее важно увеличение удельной поверхности сорбента, достигаемое уменьшением размера частиц, что свидетельствует о химической природе взаимодействия или хемосорбции. Для поглощения оксидов азота, наоборот, сорбция возрастает при увеличении размера частиц. Это означает, что процесс идет за счет физического взаимодействия в порах, возможности для которого возрастают по мере увеличения количества крупных частиц, у которых более развита внутрипоровая структура, чем у мелких.

Экспериментальные исследования сорбционных взаимодействий частиц золы, движущихся в потоке газовой среды, проводились на лабораторной установке с рабочим участком в виде реакционных колонн (см. рис. 2).

Газовая среда в течение экспериментов имела следующий процентный состав: в опытах по сорбции оксидов азота  $O_2$  – в пределах 5...18 %,  $N_2$  – 60...67 %, а  $H_2O$  – 2 %, оставшуюся часть объема составлял диоксид углерода, при этом концентрация  $NO_x$  в течение опытов изменялась в диапазоне 0...1750 мг/м<sup>3</sup>; в опытах по сорбции диоксида серы  $O_2$  – 4...5.7 %,  $N_2$  – 75...78 %,  $RO_2$  – 16.3...18 %,  $H_2O$  – 3 %, а концентрация  $SO_2$  в течение опытов изменялась в диапазоне 0...5500 мг/м<sup>3</sup>. В смесителе 12 (рис. 2) происходило смешение газов и сорбента с размерами частиц от 23 до 350 мкм, равномерно мелкими порциями поступающего из бункера 10 через питатель 11. Уменьшение размера частиц за пределы указанного диапазона приводило к снижению сыпучести зернистого материала и забиванию зубчатого механизма питателя. Увеличение же размера частиц вызывало оседание их в нижних коленах реакционных колонн 1. Расход газов, приведенный к нормальным условиям, составлял  $4 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с. Образовавшаяся пылегазовая смесь продвигалась по реакционным колоннам, где происходило поглощение токсинов золой.

Отбор проб газов производился тремя последовательно соединенными газовыми пипетками до и после ввода золы (уноса) в газовую среду.

В результате экспериментов и расчетов на алгоритмическом языке FORTRAN получены изотермы адсорбции оксидов азота и диоксида серы золой при температуре газовой среды 150 °С. Изотермы приведены на рисунках 10 и 11 в виде функциональной зависимости (4).

По приведенным изотермам адсорбции можно видеть, что сорбционная способность золы (уноса) сильно зависит от концентрации поглощаемых оксидов в газе. Наряду с этой закономерностью, общей для всех исследованных сорбентов как в процессах поглощения оксидов азота, так и диоксида серы, установлены и другие особенности. Во-первых, в диапазоне концентрации  $NO_x$ , характерном для котельных установок, зола от сжигания углей в 3...5 раз менее эффективна по

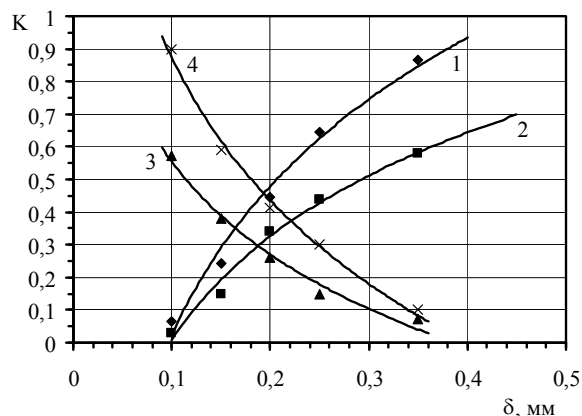


Рис. 9. Зависимость параметра адсорбции от диаметра частицы: относительно оксидов азота (1 – зола (унос) кузнецкого угля, 2 – зола (унос) КАУ); относительно диоксида серы (3 – зола (унос) кузнецкого угля, 4 – зола (унос) КАУ)

сравнению с дегидратированным природным цеолитом. Во-вторых, зола кузнецкого и канско-ачинского углей проявляет различия в сорбционной способности относительно токсичных оксидов, что объясняется известными отличиями в составе. В-третьих, зола КАУ, которая из-за высокого содержания свободного оксида кальция обладает высокой склонностью к взаимодействию с оксидами серы дымовых газов, все же проявляет в этом процессе разную сорбционную способность в зависимости от способа сжигания. Это объясняется более тонкодисперсным составом уноса из топок с жидким шлакоудалением по сравнению с топками с твердым шлакоудалением, что, в свою очередь, определяется закономерностями шлакообразования при существенно разных температурных условиях топочного процесса.

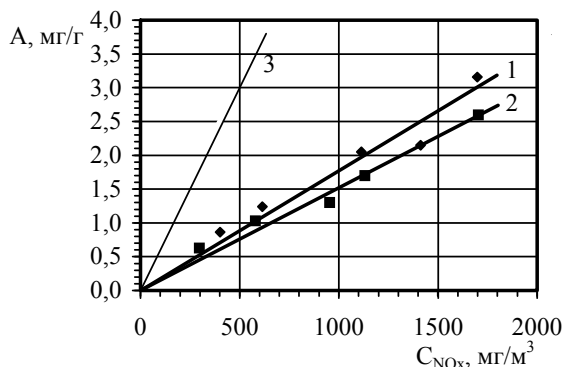


Рис. 10. Изотермы адсорбции оксидов азота уносом при температуре газовой среды 150 °C: 1 – золой кузнецкого угля; 2 – золой канско-ачинского угля; 3 – природным цеолитом

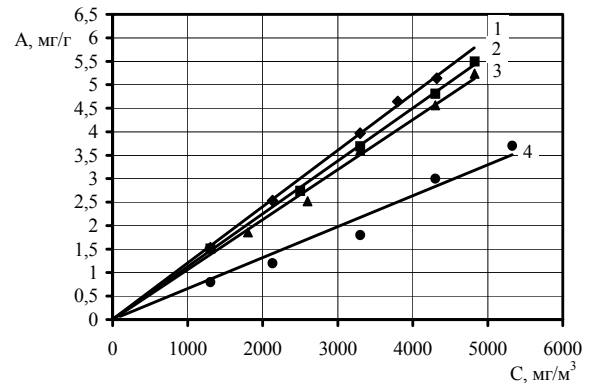


Рис. 11. Изотермы адсорбции диоксида серы уносом канско-ачинского угля при  $t = 150$  °C: 1 – зола после I поля электрофильтра (котел с ЖШУ); 2 – зола после II поля (котел с ЖШУ); 3 – зола после III поля (котел с ЖШУ); 4 – зола после IV поля (котел с ТШУ)

Для тестирования сорбционной способности относительно нефтепродуктов использовали по две навески (вторая дублирующая) из проб дегидратированных сорбентов – зола (унос) кузнецкого угля, зола (унос) КАУ, углистый аргиллит и природный цеолит. Размер частиц для каждой пробы сорбентов составлял 0.023, 0.053, 0.080, 0.150 и 0.350 мм.

Главной характеристикой при сорбции является вязкость нефтепродукта, поэтому для сокращения длительности опытов тестирование проводилось относительно нефти, т.к. вязкость ее ниже по сравнению с мазутом. Кроме того такой выбор сорбируемой среды определялся возможностью сравнить результаты экспериментов с результатами, полученными другими авторами. Соотношение сорбционных характеристик при поглощении нефти, мазута и других нефтепродуктов пропорционально их вязкости.

На рисунке 12 показаны зависимости поглощения нефти одним граммом сорбента с разными размерами частиц.

Полученные зависимости позволяют задавать весовое соотношение для каждого сорбента с учетом его фракционного состава. Здесь следует отметить, что минеральные сорбенты, основа которых сложена преимущественно силикатами (цеолит, углистый аргиллит, зола от сжигания кузнецких углей – в порядке убывания этого признака) характеризуются одинаковой тенденцией изменения

сорбционной способности в зависимости от размера частиц. Она уменьшается по мере увеличения размера частиц, что говорит о поверхностном характере поглощения нефтепродукта этими сорбентами. Зола КАУ показывает явно противоположную тенденцию, и это объясняется повышенными капиллярными свойствами так называемой «мягкой золы», образующейся после преобразования «внутренней» составляющей минеральной части.

На практике унос КАУ наиболее эффективно использовать с размером частиц от 0,35 мм, а унос кузнецкого угля и углистый аргиллит – от 0,05 мм, рассеивая их на загрязненную поверхность. При этом для сохранения наибольшей емкости подготовленных минеральных сорбентов перспективно применение технологии расфасовки в вакуумированные пакеты.

Наиболее совместимым с закономерностями сорбции в технологиях пылеугольного сжигания котельных установок является ввод сорбента в поток дымовых газов за котлом. В связи с тем, что исследованные разновидности золы (уноса) характеризуются разной эффективностью сорбции токсичных оксидов, более предпочтительно для денитрации дымовых газов топливосжигающих устройств использовать унос кузнецкого угля, а для десульфуризации – унос КАУ. Необходимо учитывать условия подготовки сорбентов, поэтому целесообразно использовать золу (унос) углей с оптимальным фракционным составом (для очистки от  $\text{NO}_x$  – 0,2...0,35 мм, от  $\text{SO}_2$  – 0,1...0,2 мм).

Учитывая дополнительную нагрузку на систему золоулавливания, применение сорбентной очистки требует предварительных расчетов и может рассматриваться как средство повышения экологических характеристик тепловой электростанции в дополнение к существующим технологическим методам подавления и минимизации вредных выбросов.

Для оптимального фракционного состава найдены количественные соотношения, которые необходимо использовать в расчетах технологии частичной очистки газов.

**В приложении** приведены программы обработки экспериментальных данных; вычисления погрешностей экспериментальных исследований; материалы о практическом использовании результатов.

### **Выводы**

1. В минералогическом составе выделяемой из угля неорганической массы представлены каолинит с примесями сидерита, кальцит и глинистые минералы типа монтмориллонита и гидрослюд, у которых достоверно установлены сорбентные свойства.

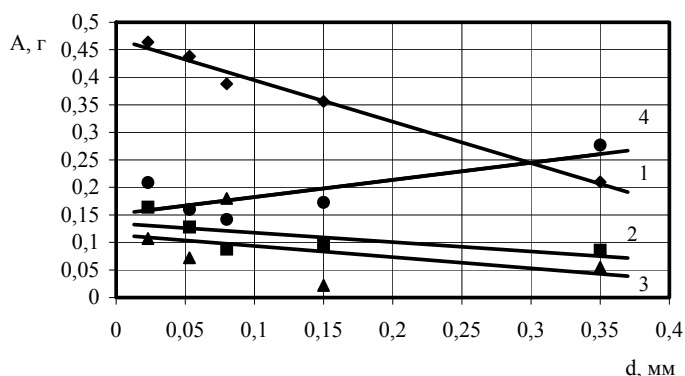


Рис. 12. Зависимость величины поглощения нефти одним граммом сорбента с разными размерами частиц. 1 – природный цеолит; 2 – углистый аргиллит; 3 – зола (унос) кузнецкого угля; 4 – зола (унос) канско-ачинского угля



2. Морфология золы характеризует унос как неоднородный по структуре частиц, по строению и составу их поверхности. Примененный комплекс методов исследования позволил установить в составе уноса, уловленного в системах газоочистки котельных установок, несколько разновидностей частиц: проплавленные и непроплавленные алюмосиликатные осколочной формы; железистые, относящиеся к магнитным фракциям с высокой плотностью; полые алюмосиликатные сфероиды, в том числе имеющие общие признаки строения с известными минеральными сорбентами.

3. Тестирование сорбционной способности сорбентов с разными размерами частиц относительно нефтепродуктов показывает, что соотношение поглощения цеолитом нефти в среднем составляет 3.6:1, углистым аргиллитом – 6:1, золой кузнецкого угля – 15:1 и золой канско-ачинского угля – 4:1.

4. Экспериментальные данные о сорбционных свойствах золы (уноса), полученные с использованием лабораторного стенда, представляют собой комплекс информативных данных о технологических показателях поведения сорбента как в неподвижном состоянии при движущейся газовой среде, так и при условиях реагирования в потоке. При неподвижном слое сорбента оценены: кинетика адсорбции оксидов азота и серы (более 50 % токсинов, разбавленных газом-носителем, по составу приближенным к дымовым газам паровых котлов, поглощаются сорбентами, за промежуток времени, составляющий от 1.5 до 7 минут); сорбционная активность уноса в зависимости от условий его подготовки; влияние размера частиц сорбента на количество поглощаемых токсинов.

5. Сорбционная способность уноса меньше, чем у цеолита, но при этом является существенной и составляет, например, по изотермам адсорбции около 60 %. Следует отметить также, что эффективность адсорбции отличается еще меньше: 62 % для золы при 91 % для цеолита. Приведенные цифры свидетельствуют о возможности применения золы (уноса) для сорбентной очистки дымовых газов топливосжигающих устройств, что при правильной организации процесса дозирования золы в поток дымовых газов может принести значительное понижение концентрации токсичных оксидов.

6. Выработанные рекомендации по технологическому применению минеральных сорбентов для ликвидации загрязнителей (токсичных оксидов и разливов нефтепродуктов) позволяют использовать их не только в энергетической, но и в других производственных отраслях.

***Основное содержание работы отражено в следующих публикациях:***

1. Купрюнин А.А., Буваков К.В. Перспективность использования золы уноса в качестве сорбента при очистке дымовых газов паровых котлов от оксидов азота и серы. – Материалы докладов пятой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность». – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – С. 197-198.

2. Курганов А.К., Купрюнин А.А., Буваков К.В. Улучшение экологических характеристик ТЭС за счет вторичного использования золовых отходов. – Труды пятой областной научно-практической конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 1999. – С. 14-16.

3. Буваков К.В., Купрюнин А.А. Экспериментальные исследования сорбционных свойств золы уноса. – Труды шестой международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – С. 29-31.

4. Buvakov K.V., Kupryunin A.A. Experimental Researches of Sorption Properties of Carry – over Ashes. – The sixth International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists. “Modern Techniques and Technology” (ММТ’ 2000) February 28–March 3, 2000. – Tomsk, Tomsk Polytechnic University, Russia. – P. 46-49.

5. Буваков К.В., Купрюнин А.А. Использование золы уноса от котлов с твердым шлакоудалением в качестве сорбента при очистке дымовых газов от оксидов азота. – Материалы шестой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность». – Томск: Изд-во ТПУ, 2000. – Т. 1. – С. 218-220.

6. Буваков К.В., Купрюнин А.А. Экспериментальные исследования сорбционных свойств золы уноса от котлов с ТШУ при денитрификации отходящих газов. – Труды седьмой международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – Т. 1. – С. 95-97.

7. Buvakov K.V., Kupryunin A.A. Experimental Investigations of Carry-over Ash Sorption Properties from Boiler with Waste Gas Denitrification. – The seventh International Scientific and Practical Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists. “Modern Techniques and Technology” (ММТ’ 2001) – February 26 – March, 2001. – Tomsk Polytechnic University, Russia. P. 18-20.

8. Буваков К.В., Купрюнин А.А. Свойства золы уноса от сжигания твердых топлив в процессах очистки дымовых газов от оксидов азота. – Труды третьей научно-практической конференции «Минеральная часть топлива, шлакование, загрязнение и очистка котлов». – Челябинск, 2001. – Т. 2. – С. 159-163.

9. Буваков К.В., Купрюнин А.А. Исследование сорбционных свойств золы уноса после сжигания канско-ачинских и кузнецких углей относительно оксидов азота. – Труды региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Техника. Инновации.» – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2001. – Часть 2. – С. 113-114.

10. Буваков К.В., Купрюнин А.А. Экспериментальные исследования сорбентных свойств золы уноса после сжигания в котлах с ЖШУ канско-ачинских и кузнецких углей при денитрификации дымовых газов. // Известия Томского политехнического университета. – Изд-во ТПУ, 2002. – Т. 305. – Вып. 2. – С. 166-170.

11. Буваков К.В., Гладков В.Е., Купрюнин А.А. Результаты исследований распределения химических элементов в структуре канско-ачинского угля на микроуровне. – Труды восьмой международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд. ТПУ, 2002. – Т. 1. – С. 73-75.

12. Буваков К.В., Купрюнин А.А., Лихачев А.Н. Экспериментальное исследование сорбционных свойств золы уноса после сжигания в котлах иршабородинского угля относительно диоксида серы. – Труды восьмой Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: экология, надежность, безопасность». – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – Т. 1.– С. 172-175.

13. Буваков К.В., Мелимук В.В., Пинчук Ю.Ю. Исследование топлива, получаемого на основе цеолитовой технологии утилизации нефтеразливов. – Труды восьмой международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск: Изд. ТПУ, 2004. – Т. 1. – С. 45-46.

14. Буваков К.В., Мелимук В.В., Пинчук Ю.Ю. Теплотехнические свойства продукта, получаемого на основе цеолитовой технологии утилизации нефтеразливов, для применения его в качестве топлива. – Труды международной конференции «Сопряженные задачи механики, информатики и экологии». – Томск: ТГУ, 2004. – С. 41-42.

15. Идентификация минеральных макрокомпонентов неорганической части канско-ачинских углей / А.С. Заворин, К.В. Буваков, В.Е. Гладков, Л.Г. Красильникова // Известия Томского политехнического университета. – Изд-во ТПУ, 2006. – Т. 309. – № 4. – С. 123-129.

16. Буваков К.В., Заворин А.С., Гладков В.Е. Морфологические особенности золы от энергетического сжигания бурого угля // Известия Томского политехнического университета. – Изд-во ТПУ, 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 136-140.

17. Устройство для сорбентной очистки дымовых газов от оксидов азота / О.И. Будилов, А.С. Заворин, А.А. Купрюнин, К.В. Буваков // Патент РФ № 2166981. – Бюлл. изобр. № 15, 2001.

Подписано к печати 21.04.2007. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Плоская печать. Усл. печ. л. 1,16. Уч.- изд. л. 1,05. Тираж 100 экз. Заказ № 2077. Цена свободная. ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.08.94 .

Типография, 634034, Томск, пр. Ленина, 30.