



Цель работы

Экспериментальное исследование закономерностей поглощения серосодержащих газов кальцийсодержащими сорбентами при фильтрационном горении углей Подмосквовного угольного бассейна.

Характеристика топлива

Сернистый бурый уголь Подмосквовного бассейна (Тульский уголь Кимовского разреза): элементный состав: (% масс.): С – 42.57; О – 23.13; Н – 3.82; N – 0.78; S – 2.70; влажность 8%, выход летучих продуктов 27%, выход кокса 38%, зольность 27%. Минеральная часть золы угля, полученной по ГОСТ Р 55661–2013, в пересчете на оксиды состояла из: 46.0% Al₂O₃, 32.3% SiO₂, 2.1% CaO, 18.8% Fe₂O₃, содержание прочих компонентов в сумме составляло 0.8%.

Условия эксперимента

Эксперименты по исследованию нейтрализации серосодержащих газов с помощью добавок кальцийсодержащих сорбентов проводили в лабораторном вертикальном кварцевом реакторе периодического действия диаметром 45 мм (рис. 1). После прогрева нижней части реактора 1 электроспиралью 9, в него начинали подавать воздух, что приводило к формированию волны горения, распространяющейся снизу вверх. Удельный расход воздуха в реактор во время эксперимента поддерживали постоянным – 550 м³/(ч·м²). При использовании в качестве твердой добавки инертного теплоносителя, фарфоровые кольца после сгорания отделяли от золы угля, после чего золу взвешивали и анализировали. При использовании в качестве твердой добавки частиц мрамора анализировали размолотые в ступке вместе частицы извести и золы.

Результаты и обсуждения

При использовании инертного теплоносителя температура горения по оси реактора растет с 1270°C (для угля без добавок) до 1400°C (для 50% добавки инертного материала), что связано с аккумулярованием тепла фарфоровыми кольцами (рис. 2). Массовая скорость горения угля во всех экспериментах линейно снижалась при увеличении доли негорючего материала с 0.142 г/с (уголь без добавок) до 0.130 г/с (уголь с добавкой 50% негорючей компоненты). При сжигании бурого угля без минеральных добавок доля серы в золе составляет 12% от начального содержания серы в угле. Это объясняется наличием в золе исходного угля небольшого количества кальция (2.1% в пересчете на CaO) в форме CaCO₃, который реагирует с сероводородом с образованием сульфида кальция или с диоксидом серы и кислородом с образованием сульфата кальция, последний при температурах эксперимента (910–1270°C) практически не разлагается. Высокое содержание железа в угле (18.8% в пересчете на Fe₂O₃) не оказывает влияния на поглощение серы из серосодержащего продукт-газа, так как при температурах выше 600°C сульфаты железа неустойчивы. Добавление к твердым продуктам сгорания, полученным при сжигании смеси Тульского угля с мрамором в массовом соотношении 1:1, разбавленной соляной кислоты привело к выделению сероводорода. Это показывает, что одним из соединений серы в золе является сульфид кальция. Добавка инертного теплоносителя приводит к снижению долей углерода и серы, переходящих из угля в твердые продукты сгорания (рис. 4). По-видимому, это происходит из-за того, что небольшое увеличение температуры и некоторое снижение скорости горения (то есть зольный остаток находился несколько дольше при более высокой температуре) способствует более полному выгоранию углерода, окислению сульфида кальция и частичному разложению сульфата кальция.

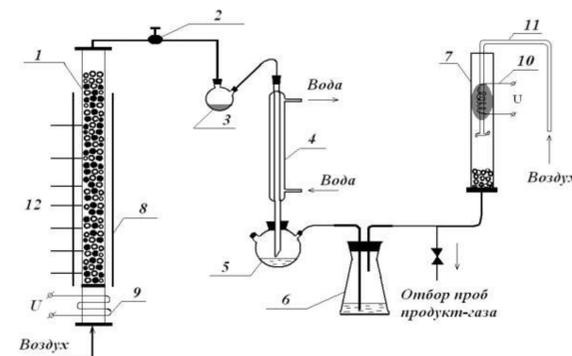


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки. 1 – реактор, 2 – смолоотделитель, 3 – двугорлая колба, 4 – водяной хододильник, 5 – трехгорлая колба, 6 – барботажная колба с 10% водным раствором Na₂CO₃, 7 – газовая горелка, 8 – теплоотражающий экран, 9 и 10 – электроспирали; 11 – трубка подачи воздуха, 12 – термопары.

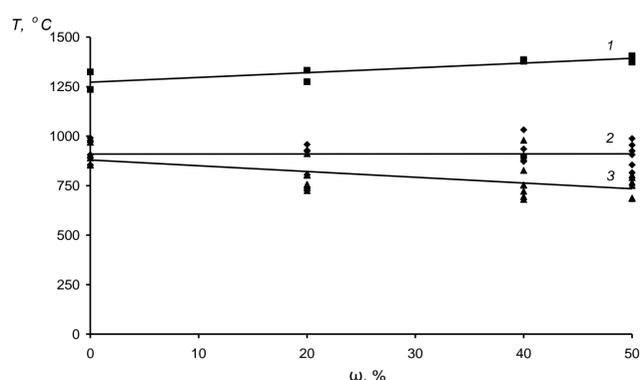


Рис. 2. Зависимости температуры горения угля от содержания твердых добавок. 1 – с инертным теплоносителем (по оси реактора), 2 – с инертным теплоносителем (стенки реактора), 3 – с мрамором (стенки реактора).

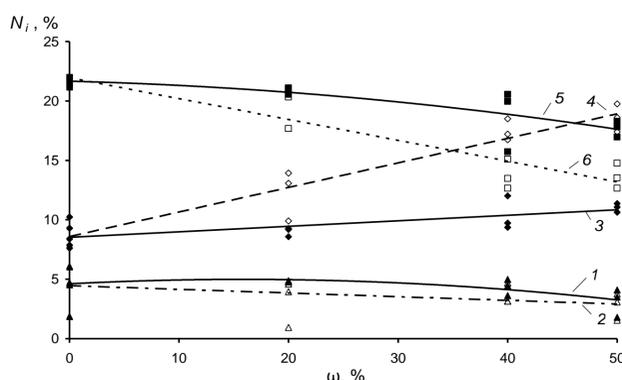


Рис. 3. Зависимости содержания газообразных продуктов от содержания твердых добавок (сплошные линии и заполненные точки – инертный теплоноситель, пунктирные линии и незаполненные точки – мрамор, 1 и 2 – H₂, 3 и 4 – CO₂, 5 и 6 – CO).

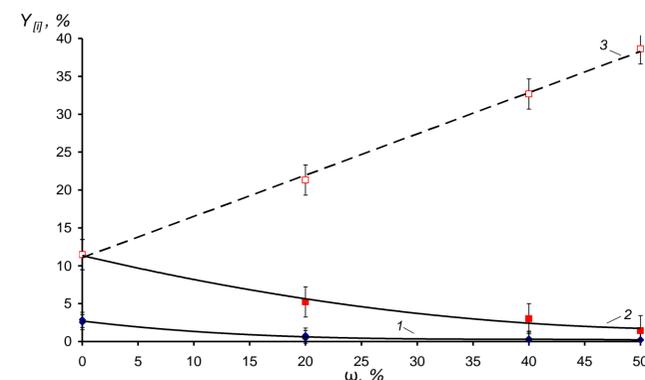


Рис. 4. Зависимости долей углерода и серы, переходящих в твердые продукты сгорания (в расчете на 1 кг угля), от содержания введенной твердой добавки: кольца Рашига: 1 – [C], 2 – [S]; мрамор: 3 – [S].

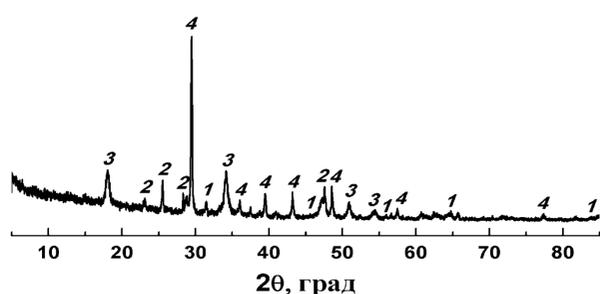


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ золы, полученной при сжигании смеси Тульского угля с мрамором (массовое соотношение 1:1): 1 – CaS, 2 – CaSO₄, 3 – Ca(OH)₂, 4 – CaCO₃.

Выводы:

Добавление к газифицируемому углю химически инертного наполнителя приводит к повышению температуры газификации и, следовательно, снижению содержания серы в золе с 12% от её исходного содержания в угле (без добавок) до 2% (при 50 мас% добавки) из-за разложения сульфата кальция и выгорания сульфида кальция.

Рентгенофазовый анализ золы, полученной при сжигании смеси Тульского угля с мрамором в массовом соотношении 1:1, показал наличие сульфата, сульфида, карбоната и гидроксида кальция.

Добавка 50 мас% мрамора ведет к увеличению доли серы, остающейся в зольном остатке с 12% до 37%. Доля серы, переходящая в пиролизную смолу, при этих условиях мало зависит от вида и количества добавки и составляет примерно 10%, доля серы переходящей в газообразные продукты, соответственно снижается с 78 до 53%.

Нейтрализация и удержание серы в твердых продуктах сгорания, равное 37% от исходного содержания серы в угле при добавке 50% мрамора, не является предельным. Увеличивать количество добавляемого мрамора выше 40-50 мас% нецелесообразно из-за сильного снижения теплоты сгорания газообразных продуктов и КПД газификации. Более перспективным представляется поиск добавки с большей площадью поверхности и/или высокой активностью (например, карбонат натрия или гидроксид кальция).