

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛАВЛИВАНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ПРИ СЖИГАНИИ ВЫСОКОЗОЛЬНОГО ЭКИБАСТУЗСКОГО УГЛЯ В ЦИРКУЛИРУЮЩЕМ КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Авторы: Сулейменов К.А., Амренов А.Б.

Организация: Частное учреждение «Nazarbayev University Research and Innovation System», г. Нур-Султан, Казахстан

Угольные тепловые электростанции производят более 80% всей электроэнергии, вырабатываемые всеми электростанциями Казахстана, и являются основой электроэнергетика страны. Основным топливом казахстанских угольных ТЭС являются высокочольные Экибастузские угли, доля использования которых на угольных ТЭС составляет около 90%. Энергетический Экибастузский каменный уголь относится к низкосортному углю.

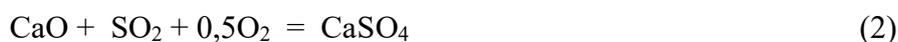
Все угольные электростанции Казахстана оснащены котлами с традиционным пылеугольным (факельным) сжиганием угля. В целом можно отметить, что данная технология отвечает одному из важнейших требований, предъявляемые к топочной технике, а именно высокой эффективности сжигания твердого топлива. Но в условиях повышения требований, связанных с обеспечением защиты окружающей среды, и в частности атмосферы от вредных газовых выбросов диоксида серы (SO_2) и оксидов азота (NO_x), возникают проблемы и сложности по достижению требуемых экологических параметров в традиционной пылеугольной технологии. Если, по оксидам азота вопросы снижения эмиссии NO_x можно частично обеспечить за счет режимных мероприятий, изменения аэродинамики пылеугольных горелок и факела, то снижение эмиссии диоксида серы - SO_2 за счет таких мероприятий невозможно, т.к. при температурах достигаемых при горении угля в топке котла 1200-1500°C (в зависимости от типа угля) практически 100% содержащейся в угле серы, переходит в SO_2 .

Анализ существующих технологий сжигания показывает, что одним из перспективных направлений в решении проблемы сжигания низкосортных углей (многозольных, высоковлажных, высокосернистых, с неблагоприятной минеральной частью), включая вопросы решения экологических проблем, связанных со сжиганием органического твердого топлива, является сжигание таких углей в топках с циркулирующим кипящим слоем (ЦКС).

В данном сообщении представлены некоторые результаты исследований по связыванию диоксида серы активными сорбентами золы угля и подаваемым в топку

известняком при сжигании высокозольных Экибастузских углей в экспериментальной установке ЦКС.

Известно, что диоксиды серы при определенных условиях связываются с различными щелочными соединениями и их растворами, и выводятся из процесса в твердом виде для дальнейшего использования или захоронения. Наиболее дешевыми и доступными сорбентами для связывания диоксида серы являются известняк, состоящий, в основном из карбоната кальция - CaCO_3 . Не рассматривая последовательность и термодинамическую вероятность прохождения всех реакций взаимодействия CaCO_3 с SO_2 можно отметить, что при определенных температурных условиях в окислительной атмосфере в топке, конечными реакциями будут:



Исследованиями [1] установлено, что диссоциация карбоната кальция (реакция 1) начинается уже при 700°C , в результате чего взаимодействие оксида кальция и сернистого ангидрида возможно уже при температуре выше 700°C , а температура разложения образовавшегося сульфата кальция - CaSO_4 (реакция 2) равна 960°C . Таким образом, термодинамические исследования показывают, что, осуществляя процесс сжигания угля в кипящем слое в температурном диапазоне $700\text{-}960^\circ\text{C}$ в окислительной атмосфере можно с достаточной точностью прогнозировать возможность прохождения реакция связывания диоксида серы с оксидом кальция. В то же время следует отметить, что термодинамические исследования позволяют определять вероятность той или иной химической реакции, но не позволяют определить наиболее оптимальные для процесса десульфурации условия в реальных топочных устройствах, в связи, с чем необходимо проведение экспериментальных исследований на таких установках. При этом необходимо отметить тот факт, что рабочий температурный диапазон работы топок с ЦКС составляет $850\text{-}950^\circ\text{C}$ в зависимости от типа сжигаемого угля. Это весьма положительно скажется на прохождении процесса десульфурации в топке ЦКС.

Степень связывания диоксида серы подаваемым в топку известняком зависит не только от мольного отношения Ca/S , гранулометрического состава известняка и режимных факторов, но и от таких его характеристик как: пористость, чистота, механическая прочность и т.д. При сжигании высокозольного Экибастузского угля процесс связывания SO_2 активными сорбентами золы существенно усложняется, так как помимо указанных выше характеристик известняка, влияющих на процесс связывания диоксида серы, на этот процесс накладываются следующие факторы: собственно процесс горения угольной частицы с соответствующими изменениями температуры угольной

частицы; изменениями концентрации кислорода на поверхности угольной частицы или внутри частицы в зоне контакта образовавшегося SO_2 с активными сорбентами золы; характеристики образующегося коксозольного остатка, также определяющих процесс десульфурации. К ним можно отнести: фракционный состав угля и образующейся золы; содержание серы угля; исходная зольность угля; минеральный и фазовый состав золы; абразивные и растрескивающиеся свойства золы; наличие элементов в золе со свойствами катализаторов; мольное отношение Ca/S в золе угля; температура слоя; избыток воздуха и т.д.

Исследования по связыванию диоксида серы, проводились стендовой установке ЦКС созданной в лаборатории «Чистые угольные технологии» Назарбаев Университета. Технологическая схема установки ЦКС и описание работы приведены в статье «Экспериментальные установки лаборатории «Чистые угольные технологии» Назарбаев-Университет» опубликованной в данном сборнике тезисов.

Для проведения исследований по сжиганию угля в режиме ЦКС с разреза «Богатырь» были поставлены 4 партии Экибастузского угля зольностью на рабочую массу равным: 37,9%; 45,3%; 61,9% и углистая порода (соответствует характеристикам отходов углеобогащения) складированная в отвалах зольностью 68,2%. Путем смешивания угля зольностью 37,9% и 61,9% была получена дополнительная партия угля зольностью 47,2%. Смешиванием углистой породы зольностью $A^p=68,2\%$ и золы, полученной ранее от сжигания этого угля в ЦКС, получена партия угольной породы с $A^r=79\%$.

Фракционный состав сжигаемых углей – 0-8 мм. В таблице 1 приведены основные характеристики исследованных углей, необходимые для расчета степени улавливания SO_2 .

Таблица 1

Характеристики исследованных углей

Содержание золы	A^r	%	37,91	45,31	47,22	61,87	68,23	78,96
Содержание серы	S^r	%	0,63	0,61	0,64	0,55	0,76	0,49
Теоретич. необх. кол-во воздуха	V^o $\alpha=1,0$	нм ³ /кг	5,15	3,99	3,59	2,55	2,09	1,44
Теоретич. объем дымовых газов	V^o_r при $\alpha=1,0$	нм ³ /кг	5,68	2,13	1,98	3,00	2,45	1,72
Калорийность	Q^p_n	ккал/кг	4719	3668	3326	2356	1933	1326
Темп-ра горения	Тадиаб	°С	1660	1051	1031	1508	1471	1348
Теоретич. кол-во образовавш. SO_2	M_{so2}	мг/кг	12662	12136	12807	10900	15184	9870
Теоретич. конц.	C_{so2}	мг/ нм ³	2228	5690	6484	3637	6204	5732

SO ₂ при полн. сжигании	$\alpha=1,0$							
Теоретич. конц. SO ₂ при полн. сжигании	$C_{SO_2}, \alpha=1,4$	мг/ нм ³	1628	1269	1454	2702	4603	4278
Соотношение Ca/S в угле	Kca/S	-	0,75	1,88	1,57	0,95	5,70	3,05

Анализ имеющихся данных показывает, что процесс десульфурации известняком наиболее полно (наблюдаемый минимум концентрации SO₂ в дымовых газах) происходит при температуре слоя на уровне 840-870°C. Следует отметить, что такие температуры являются рабочими температурами большинства топок с ЦКС, т.к. при этом обеспечивается необходимая эффективность выгорания угля и обеспечивается безшлаковочная работа слоя. Так как, температура реагирующего известняка незначительно отличается от температуры слоя, можно отметить, что оптимальная температура для связывания SO₂ подаваемым известняком составляет 840-870°C. Так как, процесс связывания диоксида серы активными сорбентами золы происходят на поверхности или внутри горячей угольной частицы, то температурный уровень осуществляемого процесса связывания SO₂ существенно отличается от общей температуры слоя. Известно, что температура горячей угольной частицы в слое превышает наблюдаемую температуру слоя от нескольких градусов до нескольких десятков или даже сотен градусов, в зависимости, как от условий горения угольной частицы, так и от типа сжигаемого угля.

Таким образом, при сжигании высокозольного Экибастузского угля оптимальная температура десульфурации, должна существенно отличаться от оптимальной при улавливании SO₂ известняком и изменяться в сторону ее уменьшения.

На рисунке 1 приведены зависимости степени улавливания SO₂ при сжигании Экибастузского угля различной зольности от температуры слоя. Как видно из рисунка, максимальное значение степени улавливания диоксида серы - η_{SO_2} золой угля зольностью 37,9% и 41,7, наблюдается при 750-770°C, для более высокозольных углей ($A^p=61,8\%$) оптимальная температура не столь ярко выражена, а для углистой породы с $A^p=61,8\%$ оптимум не наблюдается и с уменьшением температуры слоя η_{SO_2} увеличивается. При температуре слоя порядка 800°C степень улавливания SO₂ в зависимости от зольности угля составляет 60-90%. При этом, наибольшая степень улавливания SO₂ наблюдается у углистой породы зольностью 68,2%

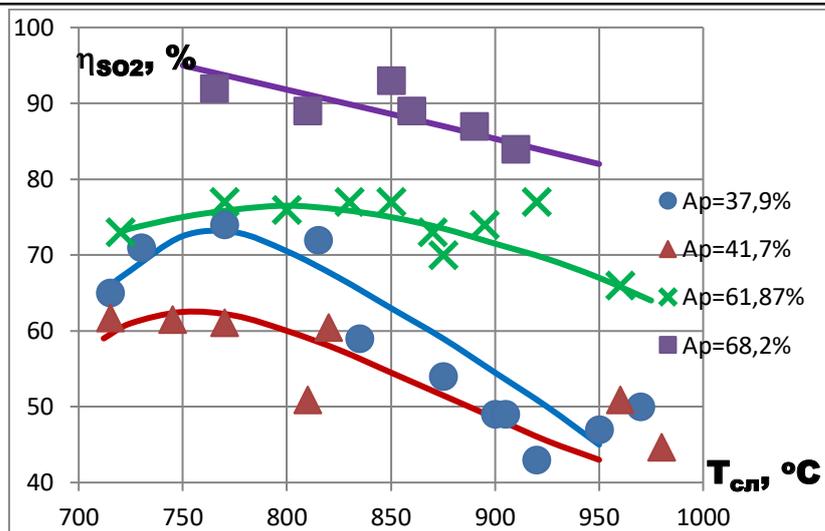


Рис. 1 Зависимость степени улавливания SO_2 золой Экибастузского угля от температуры слоя без добавки известняка

Также были проведены опыты по влиянию подачи известняка в слой при сжигании угля зольностью $A^p=41,7\%$. Как видно из рисунка 1 оптимальная температура при сжигании чистого угля с мольным соотношением $Ca/S=0,88$ составляла $750-770^\circ C$, при этом максимальное значение $\eta_{SO_2}=65\%$. Подаче этого же угля в смеси с известняком в количестве 5%, при этом $Ca/S=3,63$, произошло увеличение η_{SO_2} до 85%, оптимальная температура составила $825-830^\circ C$. Увеличение содержания известняка в смеси до 10% с соответствующим увеличением Ca/S до 6,65 привело к незначительному росту η_{SO_2} – до 87%, при той же оптимальной температуре $825-830^\circ C$.

Анализ полученных данных с точки зрения степени использования окиси кальция (η_{CaO}) показал, что степень использования кальция в исследованном диапазоне температур составляет 45 – 65%. В целом можно отметить, что степень использования активных сорбентов золы с увеличением зольности угля уменьшается, но в тоже время степень улавливания диоксида серы возрастает, что связано со значительным увеличением количества окиси кальция.

Но наблюдаемое явление снижения η_{CaO} с увеличением зольности угля, можно объяснить меньшей разработкой пор, при повышении зольности, т.к. доля возгоняемых и выгораемых компонентов (внутренняя влага, углерод, кислород, водород, азот, сера) уменьшается. При этом доступная поверхность активного сорбента для диффундирующей на нее диоксида серы, уменьшается. Также, с увеличением зольности угля наблюдается упрочнение зольного остатка угольной частицы. Поэтому она менее подвержена разрушению в процессе ее горения, и, следовательно, большая часть активных сорбентов золы находится внутри составляющих зольного остатка. В этом случае, доступ к ним,

образовавшегося при горении SO_2 резко ухудшается, что вызывает увеличение доли сорбента, не прореагировавшего с диоксидом серы. Но следует отметить, что и в этом случае количество доступного для реагирования CaO , достаточно для обеспечения требуемых степеней очистки газов от диоксида серы, даже при температурах, превышающих оптимальную для улавливания серы золой высокозольного угля.

Литература

1. Рейд. Основные факторы процесса поглощения двуокиси серы известняком и доломитом. Труды американского общества инженеров механиков. Энергетические машины и установки. 1970. т.92, № 1, с.15-22.