

УДК 662.739

МЕХАНИЗМ ПОДАВЛЕНИЯ ОКСИДОВ СЕРЫ В ПРОДУКТАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ТЕРМОЛИЗА УГЛЕЙ ПРИ ИХ СЖИГАНИИ В СМЕСИ С ДИСПЕРГИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНОЙ

© 2020 г. Г. В. Кузнецов^{1,*}, С. А. Янковский^{1,**}, А. А. Толокольников^{1,***}, И. В. Чередник^{1,****}

¹ Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия

*e-mail: kuznetsovgy@tpu.ru

**e-mail: jankovsky@tpu.ru

***e-mail: anton.tolokolnikov1@gmail.com

****e-mail: ilya.cherednik@gmail.com

Поступила в редакцию 10.01.2020 г.

После доработки 23.01.2020 г.

Принята к публикации 10.02.2020 г.

Выполнены экспериментальные исследования процессов термического разложения смесей измельченных углей и древесины в диапазоне температур от 400 до 1000°C. По результатам экспериментов подтверждена возможность использования в качестве добавки, снижающей выход оксидов серы, древесины в составе смесевых топлив на основе каменного угля для сжигания в энергетических котлах большой и малой энергетики. При снижении не более чем на 9% энергетических характеристик (теплоты сгорания) таких смесевых топлив по сравнению с достаточно широко используемым однородным углем марки Т достигается существенное улучшение экологических параметров при сжигании смеси угля и древесины. Показано, что значительный синергетический эффект по секвестированию оксидов серы достигается при формировании сульфатов кальция и алюминия в золе смесевых топлив вследствие совместного термического разложения частиц угля и древесины при долях древесной компоненты в смеси от 10 до 50%.

Ключевые слова: уголь, древесная биомасса, смесевое топливо, термическое разложение, горение, элементный состав, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S002311772003007X

ВВЕДЕНИЕ

В связи с негативными прогнозами по запасам нефти и газа, которые могут обеспечить работу энергетических комплексов мирового сообщества [1], все большее значение приобретает уголь, разведанных запасов которого хватит более чем на 200 лет [2]. Но сжигание углей (как каменных, так и бурых) приводит к выбросам в атмосферу больших объемов антропогенных оксидов, в первую очередь серы, азота и углерода [3], в связи с чем актуальна задача модернизации технологий сжигания топлив на угольных электростанциях с целью снижения массы антропогенных оксидов, выбрасываемых тепловыми электростанциями [4]. Одним из наиболее перспективных решений таких задач, как показали исследования [5–8], является сжигание углей совместно с другими веществами или материалами в составе композитных (или смесевых) топлив. Наиболее известны к настоящему времени технологии сжигания водоугольных [5] и органоводоугольных [6] топлив, а

также смесей углей с биомассой (в первую очередь, с древесиной) [7, 8].

Но, несмотря на многочисленные попытки (в том числе и удачные) совместного сжигания различных видов биомассы с углем [9–15], пока нет теории, которую можно было бы использовать при проведении опытно-конструкторских работ по созданию котельных установок большой или малой энергетики, работающих на топливной смеси угля с древесиной. Также пока не установлены механизмы секвестирования антропогенных оксидов, образующихся при совместном сжигании последних с измельченной древесиной.

Следует отметить, что, несмотря на то что в качестве биотоплива или компонентов смесевых топлив на основе угля могут использоваться самые различные виды биомассы (початки кукурузы [9], мандариновая цедрa [10], рисовая шелуха [11], отходы переработки оливок [12], кактусы [13] и многие другие), наибольшие перспективы имеет древесина, в первую очередь отходы деревообработки [14, 15]. Поэтому наиболее целесообразно

Таблица 1. Теплота сгорания, влажность, зольность и выход летучих веществ

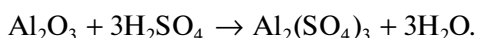
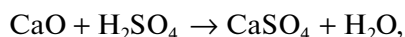
Топливо	Влага, W^a	Зольность, A^d	Выход летучих, V^{daf}	Теплота сгорания, Q , МДж/кг	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^{daf}	O^{daf}
	мас. %				% на daf				
Древесина (сосна)	5.4	0.3	80.3	21.7	58.9	6.9	—	—	34.2
Уголь марки Т	5.5	18.4	25.6	25.7	84.3	6.4	2.9	0.4	6.0

ны работы по исследованию процессов совместного пиролиза и последующего горения измельченных углей и древесины в условиях, соответствующих топкам паровых и водогрейных котлов.

Ранее установлено [16, 17], что при пиролизе смесей каменного угля марок Д, Т и опилок сосны, а также бурого угля марок 2Б, 3Б и той же древесины существенно (более чем в 2 раза при концентрации древесины в смеси 25%) снижается доля оксидов серы в газообразных продуктах пиролиза.

В [17] были сформулированы две гипотезы о возможных механизмах подавления выхода оксидов серы в газообразных продуктах пиролиза таких смесей в результате термохимического взаимодействия промежуточных продуктов термического разложения угля и древесины.

Одна из них — это когда снижение выхода оксидов серы происходит за счет их взаимодействия с парами воды (в результате образуется серная кислота) и последующими реакциями паров кислоты с оксидами металлов минеральной части углей при высоких температурах:



Цель настоящей работы — экспериментальная проверка возможности секвестрирования оксидов серы, образующихся при термическом разложении углей, в результате их взаимодействия с парами воды, выделяющимися при нагреве и термическом разложении древесины в условиях высоких температур, с образованием паров серной кислоты и ее последующем взаимодействии с оксидами минеральной части углей (CaO , Al_2O_3 и др.) с образованием солей, остающихся в твердых продуктах сгорания углей и не выбрасываемых с дымовыми газами котельных установок в атмосферу.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И МАТЕРИАЛЫ

В качестве базовой компоненты исследованных в дальнейшем смесевых твердых топлив был выбран тощий (месторождение “Алардинское”) энергетический уголь, используемый в котлоаг-

регатах большой и малой энергетики. Второй компонентой исследованных смесевых топлив была измельченная древесина отходов переработки сосны (ООО Дзержинский ЛПК, Томск). Эксперименты проводили в условиях влажности воздуха 75%, при температуре окружающей среды 20°C и давлении 101.4 кПа.

Проведение экспериментальных исследований начинали с подготовки навесок исходных топлив и смесей на их основе. Крупные куски угля предварительно размалывали в шаровой барабанной мельнице до мелкодисперсного состояния. В состав мельницы входили трехлитровый керамический барабан, помольные шары того же материала и специализированные валки. Подготовленные топлива после измельчения при помощи сит (ГОСТ Р 51568-99) просеивали (со средним размером частиц менее 80 мкм).

Отходы переработки древесины (сосновые опилки) предварительно очищали от крупных включений (кора, сучки, ветки), образующихся при пилении. Навески биомассы готовили с использованием древесины одного происхождения (отходы одной смены лесопиления). Навески опилок древесины готовили с помощью просеивания через сито размером 200 мкм.

Частицы угольной и древесной компонент, прошедшие через сита, смешивали при разных объемных концентрациях древесины в смеси с углем марки Т в компонентном соотношении, %: 10/90; 25/75; 50/50. Готовую смесь помещали в оцинкованный барабан планетарной мельницы *Pulverisette 6* с шарообразными мелющими телами диаметром 5 мм в массовом соотношении, равном по массе. Процесс смешения осуществляли при скорости вращения 500 об./мин не более 7 мин [17]. После этого определяли технические характеристики топлив (калорийность, зольность, влажность и выход летучих). Результаты проведенного технического анализа (для исходных компонент угля Т и древесины), а также элементные составы исследованных угля и древесины, определенные с помощью анализатора элементного состава *Euro EA 3000* (на горючую массу), представлены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Анализ элементного состава древесной и угольной золы, полученной при термическом разложении (температура среды 800°C), проводили с помощью прибора *iCAP Duo, Thermo Scientific*. Оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой позволяет проводить качественный, полуколичественный и количественный элементный анализ. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Разработана экспериментальная установка для исследований процессов термического разложения топлив и смесей на их основе в различных газовых средах, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

Экспериментальные исследования термического разложения смесевых топлив проводили в следующем порядке.

Тигель с топливной навеской помещали в специальную камеру, которая продувалась инертным газом (аргоном) и нагревалась в терморегулируемой камере. При проведении эксперимента непрерывно проводили анализ газов для контроля отсутствия кислорода, результаты фиксировались на персональном компьютере. Непрерывно при проведении эксперимента также фиксировали температуру в терморегулируемой камере и температуру в камере с инертной средой.

На экспериментальной установке исследовали процессы термического разложения навесок (массой до 20 г) смеси измельченного угля марки Т и отходов лесопиления (сосновые опилки) в диапазоне температур до 1000°C (рис. 1).

Экспериментальные исследования провели при изменении концентрации древесной компоненты от 10 до 50% в инертной среде (аргон) с определением состава твердых продуктов термического разложения и концентраций компонент.

Анализ элементного состава зольных остатков всех исследованных смесевых топлив проводили с помощью прибора элементного анализа *X-Supreme 8000* (анализатор химического состава, предназначенный для выполнения широкого спектра прикладных и аналитических задач), который позволяет определять содержания химических элементов от натрия Na (11) до урана U (92) в твердых пробах, жидкостях, порошках, гранулах и т.д. в диапазоне концентраций от 1 ppm до 100%).

Результаты экспериментального определения содержания основных представляющих интерес элементов (кальция, алюминия и серы) в золе угля Т и в золе смесей угля Т и древесины представлены на рис. 2–4.

Из рис. 2 следует, что увеличение концентрации древесной компоненты от 10 до 50% приво-

Таблица 2. Результаты экспериментальных исследований по определению элементного состава золы древесной и угольной компонент

№	Элемент	Древесина, %	Уголь Т, %
1	Al	3.84526	21.9689
2	Ba	6.32501	0.79771
3	Ca	48.7758	18.4551
4	Cd	0.00011	0.00024
5	Co	0.00303	0.01551
6	Cr	3.1352	0.03117
7	Cu	0.02687	0.15758
8	Fe	3.43015	9.81725
9	K	18.9313	5.15332
10	La	0.01065	0.00582
11	Li	0.00245	0.17863
12	Mg	9.19803	0.97389
13	Mn	2.2722	0.13214
14	Mo	0.00312	0.00174
15	Na	0.41948	1.0522
16	Nb	—	0.01767
17	Ni	0.57351	0.14437
18	P	0.70132	0.26574
19	Pb	0.00238	0.044
20	Sc	—	0.00162
21	Si	1.54575	38.0161
22	Sr	0.58334	0.52365
23	Ti	0.05233	1.87927
24	V	0.00232	0.03646
25	Y	0.00309	0.00695
26	Yb	—	0.00095
27	Zn	0.15294	0.14878
28	Zr	0.00433	0.17325

дит к увеличению концентрации Ca в золе смесевых топлив почти в 2 раза при температуре до 400°C и в 1.4 раза при температуре 800°C по отношению к содержанию кальция в золе однородного угля Т. Концентрация кальция в твердых продуктах термического разложения древесины значительно больше чем у угля, поэтому при термическом разложении смесевых топлив с увеличением древесной компоненты соответственно растет и доля кальция в золе. Ранее [17] была сформулирована гипотеза, что в диапазоне температур от 400 до 600°C при термическом разложении смеси древесины и угля образующиеся оксиды серы вступают в химическое взаимодействие с нагретыми до высоких температур парами воды (связанная влага) — образуются пары серной кислоты. При физико-химическом взаимо-

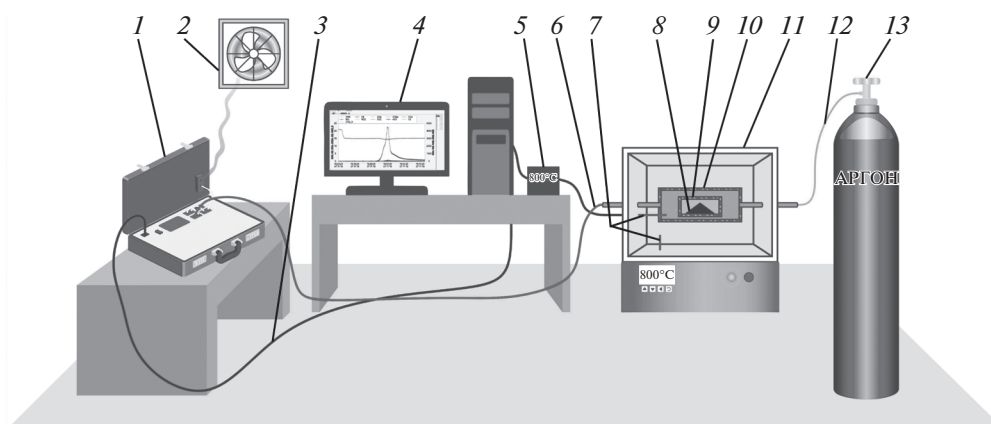


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки по определению газофазных и твердых продуктов термического разложения топливных смесей: 1 – газоанализатор, 2 – вытяжка, 3 – линия связи газоанализатора с персональным компьютером, 4 – персональный компьютер, 5 – модуль связи компьютера с термопарами, 6 – линия транспорта газов к газоанализатору, 7 – термопары, 8 – топливная навеска, 9 – камера с топливной навеской, 10 – камера с нагреваемой инертной средой, 11 – камера с регулируемой температурой, 12 – магистраль подачи инертного газа, 13 – баллон с инертным газом (аргон).

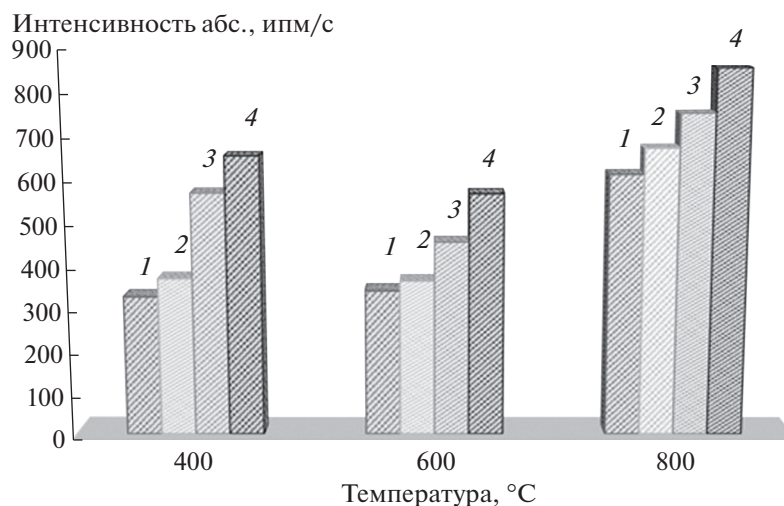


Рис. 2. Изменение концентрации кальция в золе угля Т и смесей угля Т и древесины при температурах 400, 600, 800 °C в среде аргона: 1 – уголь 100%; 2 – уголь 90% + древесина 10%; 3 – уголь 75% + древесина 25%; 4 – уголь 50% + древесина 50%.

действию последних с оксидами кальция происходит формирование солей кальция. Анализ содержания алюминия в золе смесей древесины и угля (рис. 3) позволяет сделать вывод, что происходит рост концентрации алюминия в золе смесей.

Проведен анализ содержания серы в золе угля, древесины, а также в золе смесей этих двух компонент. Наиболее интересные результаты приведены на рис. 4 – увеличение концентрации древесной компоненты в смеси приводит к увеличению содержания серы в золе. Экспериментально установлено, что при температурах от 400 до 600 °C увеличивается содержание серы в золе смесевых топлив до 34%, при температуре 800 °C массовая доля серы растет в золе смеси, по сравне-

нию с золой угля Т, на 23%. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что компоненты серы выпадают в твердый (зольный) остаток после завершения термического разложения смеси.

Для подтверждения гипотезы [17] по секвестированию оксидов серы при высокотемпературном термическом разложении смесевых топлив на основе каменного угля марки Т и отходов переработки древесины (сосновые опилки) провели рентгенофазовый анализ составов золы основных компонент и золы смесевых топлив, сформированных на их основе (соединения сульфатов), на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S с вертикальным высокоточным гониометром. Резуль-

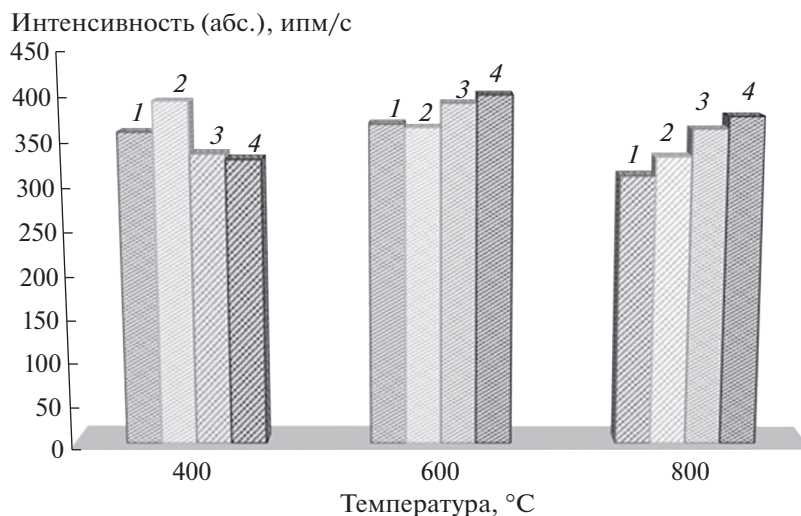


Рис. 3. Изменение концентрации алюминия в золе угля Т и смесей угля Т и древесины при 400, 600, 800°C в среде аргона: 1 – уголь 100%; 2 – уголь 90% + древесина 10%; 3 – уголь 75% + древесина 25%; 4 – Уголь 50% + древесина 50%.

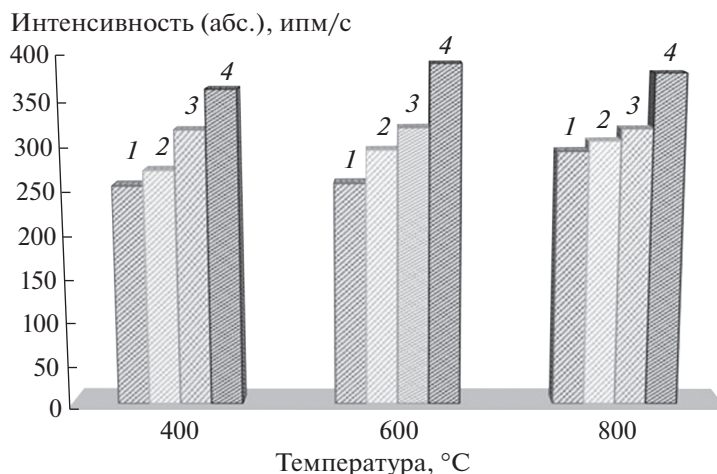


Рис. 4. Изменение концентрации серы в золе угля Т и смесей угля Т и древесины при 400, 600, 800°C в среде аргона: 1 – уголь 100%; 2 – уголь 90% + древесина 10%; 3 – уголь 75% + древесина 25%; 4 – уголь 50% + древесина 50%.

таты экспериментальных исследований приведены на рис. 5, 6.

Анализ рис. 5 позволяет оценить влияние древесной компоненты на формирование сульфата кальция в золе смесевых топлив. Установлено, что увеличение доли древесины до 50% приводит к существенному росту концентрации сульфата кальция в золе смеси в диапазоне температур от 400 до 1000°C по сравнению с содержанием этой соли в золе однородного угля. Видно, что при более низких температурах до (400°C) прирост формирования CaSO_4 составил до 57% по отношению к однородному углю, в диапазоне температур 600–1000°C – до 39%. Из полученных результатов следует, что формирование солей кальция осуществляется во всем интервале температур, соответствующих термическому разложению смесе-

вых топлив. Наиболее интенсивное образование сульфата кальция происходит при температурах менее 600°C.

Аналогичный анализ выполнен для оценки изменения содержания сульфата алюминия в золе смесей угля и древесины с ростом доли второй компоненты в смеси. Из рис. 6 видно, что концентрация сульфата алюминия в золе смесевых топлив также увеличивается с ростом концентрации древесной компоненты. С увеличением температуры от 400 до 1000°C прирост $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ составил в среднем до 50% при максимальной концентрации древесины в исходном смесевом топливе. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что увеличение концентрации древесной компоненты до 50% в смесевых топливах на основе каменного угля марки Т и отходов лесо-

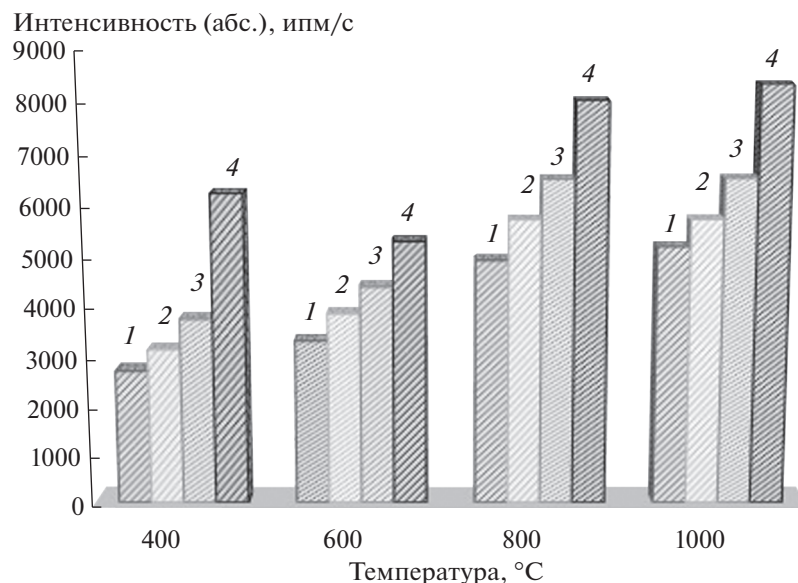


Рис. 5. Изменение содержания сульфата кальция с ростом доли древесины в золе смесей угля Т и древесины при пиролизе в инертной среде: 1 – уголь 100%; 2 – уголь 90% + древесина 10%; 3 – уголь 75% + древесина 25%; 4 – уголь 50% + древесина 50%.

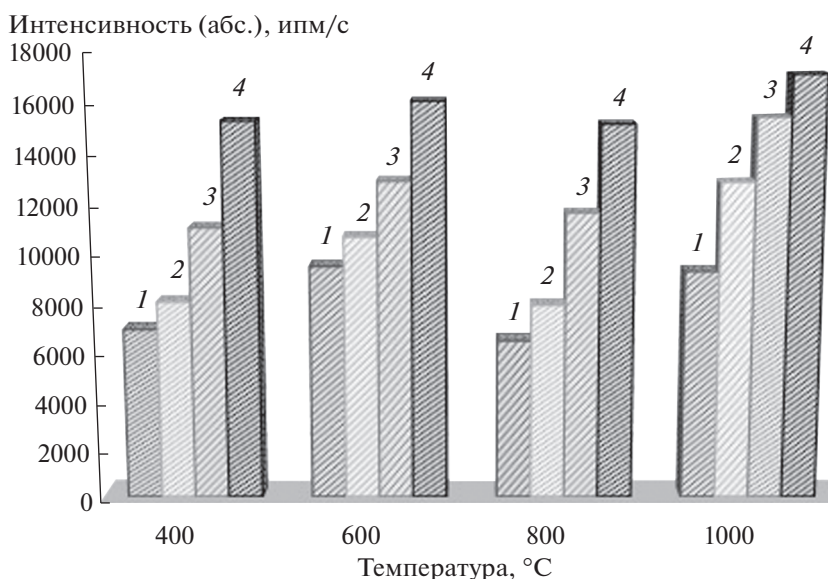


Рис. 6. Изменение содержания сульфата алюминия с ростом доли древесины в золе смесей угля Т и древесины при пиролизе в инертной среде: 1 – уголь 100%; 2 – уголь 90% + древесина 10%; 3 – уголь 75% + древесина 25%; 4 – уголь 50% + древесина 50%.

пиления (древесных опилок) приводит к значительному увеличению концентрации солей алюминия в зольном остатке при высокотемпературном термическом разложении исследуемых топливных смесей. На основании результатов выполненных экспериментальных исследований можно сделать вывод о механизме секвестирования оксидов серы при совместном термическом разложении измельченного угля и древесины. При нагреве последней происходит интенсивное испарение внутрипоровой влаги (в естественном

состоянии древесина достаточно влажная). При достижении температур, соответствующих интервалу термического разложения древесины, происходит выход связанной влаги. Параллельно происходит процесс пиролиза органической части угля с образованием летучих, углерода кокса и выходом минеральной части (оксидов металлов). При повышении температуры летучих образуются оксиды серы, которые вступают в химическое взаимодействие с нагретыми до высоких температур парами воды – образуются пары серной

кислоты. Последние взаимодействуют с оксидами металлов (в рассматриваемом случае это СаО и Al₂O₃) с образованием солей этих металлов – сульфатов. Кальций – основной элемент, инициирующий образование сульфата, так как его концентрация в твердых продуктах термического разложения и угля, и древесины велика (табл. 2). Остальные металлы, скорее всего, также тормозят процесс выхода оксидов серы, но их влияние существенно менее масштабно в связи с малыми (относительно) концентрациями оксидов железа, магния, титана и других в неорганической части углей. Кальций является и основной частью древесной золы.

Результаты проведенных экспериментальных исследований дают основание и для еще одного важного вывода.

Для многих территорий, расположенных вблизи угольных тепловых электростанций, достаточно типичны такие формы негативного воздействия последних на окружающую среду, как кислотные дожди [18]. Введение в состав углей, сжигаемых в топках паровых котлов, древесных опилок приведет к существенному снижению выхода паров серной кислоты в продуктах сгорания и соответственно к снижению интенсивности антропогенного воздействия работающих на угле тепловых электростанций на окружающую среду.

При этом необходимо учитывать, что повышенная влажность древесины, исследуемой в качестве добавки к углю, – это фактор, приводящий к росту концентрации паров воды при нагреве и пиролизе древесины. Последние стимулируют образование паров серной кислоты в широком диапазоне изменения температур с поглощением оксидов серы и последующее более интенсивное взаимодействие этих паров с оксидами металлов, поэтому сушка диспергированной древесины перед ее сжиганием в смеси с углем нецелесообразна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований установлено, что при совместном термическом разложении смесей частиц тощего угля и древесины происходит увеличение концентрации серы, кальция и алюминия в золе смесей с увеличением доли древесной компоненты в смеси по отношению к однородному углю. Кроме того, установлено существенное увеличение (по сравнению с однородным углем) концентрации сульфатов кальция и алюминия (до 50%) при совместном пиролизе угля и древесины в диапазоне температур от 400 до 1000°C. Полученные результаты позволяют обосновать высокую достоверность сформулированной ранее гипотезы о механизме секвестирования оксидов серы, образую-

щихся при термическом разложении углей, в результате взаимодействия с газообразными продуктами пиролиза древесины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18–29–24099/18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Key World energy statistics / *Dr. Fatih Birol* // International Energy Agency (IEA), 2019. URL: <https://www.connaissancedesenergies.org/> (дата обращения: 06.12.2019).
2. *Nobre C., Alves O., Longo A., Vilarinho C., Gonçalves M.* // *Bioresource Technol.* 2019. V. 285. 121325.
3. *Munir S., Nimmo W., Gibbs B.M.* // *Fuel.* 2011. V. 90. P. 126.
4. *Coal Information: Overview (2017 edition) / Energy Efficiency Indicators Highlights – 2017.*
5. *Kuznetsov G.V., Salomatov V.V., Syrodoy S.V.* // *Combustion, Explosion and Shock Waves.* 2015. V. 51. P. 409.
6. *Кузнецов Г.В., Стрижак П.А., Вершинина К.Ю.* // *ХТТ.* 2017. № 2. С. 30. [Solid Fuel Chem. 2017. vol. 51, no. 2, p. 95. DOI: 10.3103/S0361521917020112] <https://doi.org/10.7868/S0023117717020116>
7. *Няшина Г.С., Шлегель Н.С., Стрижак П.А.* // *Кокс и химия: научно-технический и производственный журнал.* 2017. № 4. С. 40.
8. *Riaza J., Gil M.V., Álvarez L., Pevida C., Pis J.J., Rubiera F.* // *Energy.* 2012. V. 4. P. 429.
9. *Sonobe T., Worasuwannarak N., Pipatmanomai S.* // *Fuel Proc. Technol.* 2008. V. 80. P. 1371.
10. *Yankovsky S.A., Tolokolnikov A.A., Cherednik I.V., Kuznetsov G.V.* // *J. Phys.: Conference Ser.* 2019. V. 1359.
11. *Chao C.Y., Kwong P.C., Wang J.H., Cheung C.W., Kendall G.* // *Bioresource Technol.* 2008. V. 99. P. 83.
12. *Cliffe K.R., Patumsawad S.* // *Waste Management.* 2001. V. 21. P. 49.
13. *Perez-Jeldres R., Flores M., Cornejo P., Gordon A., García Mauricio Flores X., Cornejo P.* // *Energy.* 2018. V. 145. P. 1.
14. *Robinson A.L., Junker H., Baxter L.L.* // *Energy Fuels.* 2002. V. 16. P. 343.
15. *Tabakaev R., Kanipa I., Astafev A., Dubinin Y., Yazykov N., Zavorin A., Yakovlev V.* // *Fuel.* 2019. V. 245. P. 29.
16. *Кузнецов Г.В., Янковский С.А.* // *Теплоэнергетика.* 2019. № 2. С. 70. [Thermal Engineering. 2019. vol. 66, no. 2, p. 133. <https://doi.org/10.1134/S0040601519020010>] <https://doi.org/10.1134/S0040363619020012>
17. *Янковский С.А., Кузнецов Г.В.* // *ХТТ.* 2019. № 1. С. 26. [Solid Fuel Chemistry. 2019. vol. 53, no. 1, p. 22. <https://doi.org/10.3103/S0361521919010087>] <https://doi.org/10.1134/S0023117719010080>
18. *Winstanley D., Lackey R.T., Warnick V.L., Malanchuk J.* // *Environmental Sci. & Policy.* 1998. V. 1. P. 51.