

Разработка эффективной технологии снижения загрязненности дымовых газов тепловых электростанций угольной генерации

ИСМАГИЛОВ Зинфер Ришатович

Директор Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, чл. -корр. РАН,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: ismagilovzr@iccms.sbras.ru, тел.: +7 (3842) 36-55-51

ТАЙЛАКОВ Олег Владимирович

Первый проректор КузГТУ, доктор техн. наук, профессор,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: tov@kuzstu.ru, тел.: +7 (3842) 58-33-83

ТЕРЯЕВА Татьяна Николаевна

Профессор кафедры Углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды КузГТУ, доктор техн. наук, профессор,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: teryaeva-12@mail.ru, тел.: +7 (3842) 39-69-38

ХЯМЯЛЯЙНЕН Вениамин Анатольевич

Заведующий кафедрой Теоретической и геотехнической механики КузГТУ, доктор техн. наук, профессор, 650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: vah@kuzstu.ru, тел.: +7 (3842) 39-69-86

МУРКО Василий Иванович

Директор НПЦ «Сибэкотехника», доктор техн. наук, профессор,
654079, г. Новокузнецк, Россия,
e-mail: sib_eco@kuz.ru, тел.: +7 (3843) 74-38-19

ЛАЗАРЕНКО Сергей Николаевич

Ведущий эксперт ОРУМС КузГТУ, доктор техн. наук, 650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: s.lazarenko2009@mail.ru, тел.: +7 (3842) 39-69-25

БОГОМОЛОВ Александр Романович

Заведующий кафедрой Теплоэнергетики КузГТУ, доктор техн. наук, профессор, 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: barom@kuzstu.ru, тел.: +7 (3842) 39-69-55

ГРИГАШКИНА Светлана Ивановна

Начальник ОРУМС КузГТУ, канд. экон. наук, доцент, 650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: grigashkina_si@mail.ru, тел.: +7 (3842) 58-19-26

ШИКИНА Надежда Васильевна

Ведущий инженер Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, Россия,
e-mail: Shikina@catalysis.ru, тел.: +7 (3833) 30-77-53

МИХАЙЛОВА Екатерина Сергеевна

Инженер Института углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: e_s_mihaylova@mail.ru, тел.: +7 (3842) 36-55-51

В статье представлены результаты исследований, направленных на разработку комплексной технологии очистки дымовых газов тепловых электростанций, работающих на угольном топливе, от оксидов серы и азота, а также ртути. Определено, что перспективными методами для удаления этих загрязняющих веществ из дымовых выбросов электростанций угольной генерации являются сероочистка на стадии горения угольного топлива за счет введения серопоглощающих агентов в зону горения, а также каталитическая и сорбционная очистка газовых выбросов. Выполнен анализ проб образцов массивных катализаторов сотовой структуры на основе порошка железомарганцевых конкреций, показавший высокую степень перспективности их применения. Установлено, что наиболее эффективными серопоглощающими агентами на стадии горения угля являются природные минералы: магнетит, кальцит и доломит.

Ключевые слова: угольное топливо, дымовые газы, катализаторы, серопоглощающие агенты, оксиды серы, оксиды азота, абсорбция.

Важным условием успешного развития угольной энергетики в России является повышение экологической эффективности электростанций, работающих на угольном топливе. Ожидаемое увеличение доли угля в топливно-энергетическом балансе России предполагает рост количества тепло — и электростанций, а также котельных, использующих уголь в качестве энергетического сырья, что предопределяет необходимость разработки эффективных технологий экологически чистого использования угольного топлива, обеспечивающего, в частности, близкое к нулю содержание оксидов серы и азота в дымовых выбросах. Работы в этом направлении активно развиваются в Кузбасском государственном техническом университете имени Т. Ф. Горбачева и в том числе — в рамках проекта «Разработка эффективной технологии снижения содержания оксидов серы и азота, а также ртути в дымовых газах тепловых электростанций угольной генерации», выполняемого при поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг.». В рамках проекта, в котором также принимают участие Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Институт углехимии и химического материало-

* Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», по Соглашению № 14.583.21.0004 о предоставлении субсидии от 16 июля 2014 г. Уникальный идентификатор научных исследований (проекта) RFMEF158314X0004.

ведения СО РАН и зарубежный партнер — Шаньдунский научно-технический университет (Китайская Народная Республика), будет разработана и испытана в полупромышленных условиях пилотная установка по очистке газовых выбросов угольных электростанций. Потенциальными потребителями ожидаемых результатов работ по проекту являются предприятия топливно-энергетического комплекса России.

Наиболее перспективными методами для удаления загрязняющих веществ из дымовых выбросов угольной генерации являются сероочистка на стадии горения угольного топлива за счет введения серопоглощающих агентов (СПА) в зону горения, а также каталитическая [1, 2] и сорбционная [3] очистка газовых выбросов электростанций от оксидов серы и азота. Участниками проекта разработаны экспериментальный стенд, предназначенный для исследования процессов очистки газовых выбросов, а также методика приготовления блоков массивных катализаторов сотовой структуры на основе порошка железомарганцевых конкреций, используемого для процессов восстановления диоксида серы синтез-газом и/или метаном до элементарной серы из дымовых газов тепловых электростанций. С применением этого подхода приготовлена и испытана лабораторная партия блочных катализаторов с различной геометрической конфигурацией (рис. 1).

Анализ проб образцов массивных катализаторов сотовой структуры на основе порошка железомарганцевых конкреций показал, что они характеризуются высокой дисперсностью активных компонентов, прочностью и развитой пористой структурой (рис. 2).

Установлено, что перспективными способами нейтрализации диоксида серы в дымовых газах является селективное каталитическое восстановление SO_2 метаном или синтез-газом в присутствии в качестве активного компонента каталитической системы оксидов переходных металлов (индивидуальных, смешанных и сложных): Cu, Fe, Mn, Co, Cr и Ni. Активными компонентами в реакции селективного каталитического восстановления NO_x являются благородные металлы — Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, оксиды V, Cr, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cu, Mo, Nb, W и различные их комбинации, нанесенные на блочные сотовые носители [4-6]. При этом для выбора параметров дополнительной сорбционной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота применяется численное моделирование процессов абсорбции SO_x и NO_x с использованием полученных в эксперименте констант равновесия наиболее эффективных пар абсорбент-абсорбтив.

В рамках проекта выполнена оценка эффективности действия элементов серопоглощающих агентов на процесс связывания серы в процессе горения различных видов угольного топлива с использованием методов химической термодинамики. Сущность этого подхода заключается в снижении содержания оксидов серы в дымовых газах за счет ввода СПА в зону горения топлива и его последующего взаимодействия с серой или серосодержащими веществами, образовавшимися в процессе горения, с образованием новых твердофазных серосодержащих веществ. При этом часть образовавшихся твердофазных серосодержащих веществ выпадает в шлаковую воронку котла и удаляется из него вместе с золошлаковыми отходами, а часть — в виде пылевидных частиц уносится из котла с дымовыми газами

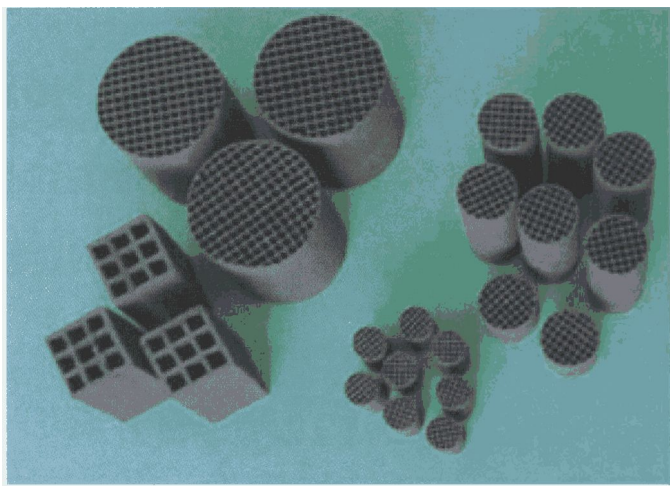


Рис. 1 Фотографии блоков сотовой структуры на основе железомарганцевых конкреций

Fig. 1. Photographs of cell FMN-based structure blocks

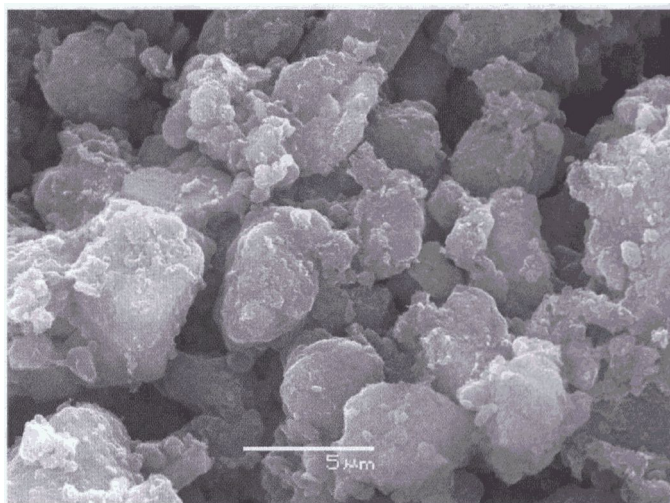


Рис. 2. Пористая структура блоков (снимок получен с помощью сканирующего электронного микроскопа)

Fig. 2. Porous block structure (the picture is taken using the scanning electronic microscope)

и улавливается системой пылегазоочистки. Известно, что при химических реакциях взаимодействия, протекающих в зоне горения угольного топлива, при соблюдении внешних условий (давление, температура, состав вещества в системе), соответствующих состоянию равновесия, и достаточном времени такого взаимодействия, химическое реагирование находящихся в пространстве топки веществ обеспечивает требуемый (расчетный) состав продуктов горения. Необходимое время пребывания реагирующих веществ при горении различных видов угольного топлива обеспечивается рациональным выбором технологии сжигания и ведением топочного процесса [7, 8]. Для реакций горения, протекающих в топочных устройствах, основным показателем взаимодействия различных веществ между собой является термодинамический потенциал (энергия Гиббса). Зависимость энергии Гиббса от содержания каждого компонента позволяет свести задачу расчета состава смеси к задаче линейного программирования. При этом в качестве ограничений используются уравнения сохранения энергии для каждого вещества. С использованием этого подхода в рамках проекта разработаны алгоритм и компьютерная программа расчета состава продуктов

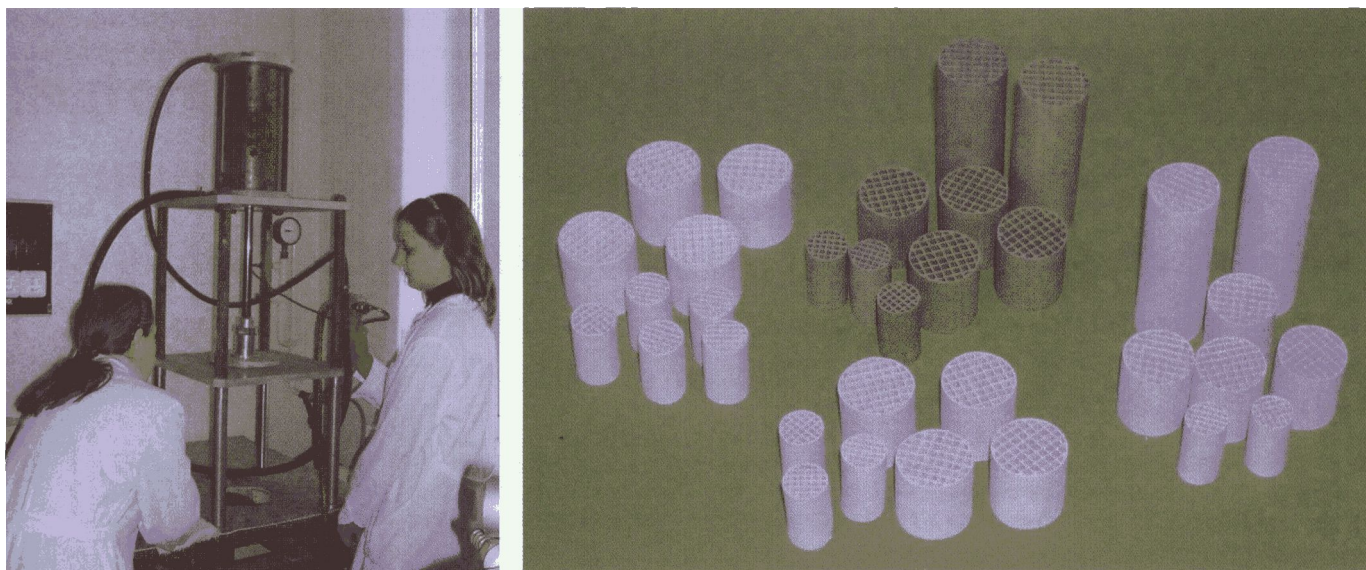


Рис. 3. Изготовление блочных носителей: а — формование блоков на пневмопрессе; б — носители различной химической природы
Fig 3. Manufacturing of block carriers: a — block formation using the pneumatic press; b — carriers of the different chemical nature

горения суспензионного угольного топлива при условии введения в топочное пространство различных веществ в качестве СПА. Для формирования исходных данных использовалось модельное топливо с различными веществами в качестве серопоглощающих агентов, и затем рассчитывались конечные (итоговые) химические составы продуктов сгорания. Модельное топливо представляло собой водоугольную суспензию, содержащую 40 % воды и 60 % угля (по массе). Входящие в состав суспензии реагенты-пластификаторы условно считались компонентами угля. Количество СПА, вводимого в топку, выбиралось исходя из условий поддержания стехиометрического соотношения для реакции взаимодействия СПА и сернистого газа (SO_2). В качестве СПА в расчетах использовались CaCO_3 (кальцит), MgCO_3 (магнезит), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (доломит), Zn (металлический цинк), а также шлаковая фаза (Ca_2SiO_4 и CaSiO_3). В численных экспериментах установлено, что наиболее эффективными СПА являются природные минералы: магнезит, кальцит, доломит.

В дальнейшем при выполнении проекта будет разработана лабораторная установка для приготовления катализаторов на основе меди, хрома и Cu-ZSM-5, а также методика приготовления блочных носителей. Установка предполагает приготовление блочных катализаторов методом пропитки в избытке пропиточного раствора или методом ионного обмена. В качестве носителей будут использованы алюмосиликатные, титанооксидные, алюмооксидные и цирконийоксидные блоки сотовой структуры (рис. 3).

Кроме того, будет изготовлен экспериментальный стенд для исследования процессов приготовления суспензий с использованием серопоглощающих агентов, позволяющий проводить структурно-реологические и теплофизические измерения при сжигании различных топлив с контролем расхода и давления топлива, распыляющего агента и дутьевого воздуха, температуры горения, а также состава дымовых газов.

Предполагается, что разрабатываемая технология очистки газовых выбросов угольных электростанций от оксидов серы и азота, а также ртути, прежде всего, будет внедрена

на угольных ТЭЦ и ГРЭС Кемеровской области для снижения техногенной нагрузки на окружающую среду.

Список литературы

1. Разработка новых катализаторов и совершенствование каталитических способов очистки отходящих газов печей Ванюкова и взвешенной плавки / З. Р. Исмагилов, С. Р. Хайрулин, С. А. Яшник и др. // Катализ в промышленности. 2008. Спецвыпуск. С. 73-79.
2. Структурированные катализаторы на основе природных материалов для восстановления диоксида серы / Н. В. Шикина, С. А. Яшник, С. Р. Хайрулин и др. / Материалы Восьмого международного симпозиума «Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия». Алматы, 17-19 сентября 2014. С. 63.
3. Разработка и исследование адсорбентов на основе рудных материалов для очистки дымовых газов ТЭС от диоксида серы / Н. В. Шикина, С. Р. Хайрулин, В. В. Кузнецов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. № 23. С. 199-208.
4. Исследование природы активных центров переходных металлов на блочных алюмосиликатных носителях / А. А. Гаврилова, Н. В. Шикина, С. А. Яшник и др. / Сб. тезисов докладов III Конференции молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». Кемерово, 24-25 апреля 2014. С. 13.
5. Структурные, текстурные и морфологические свойства оксидных наноструктурированных катализаторов блочного типа / А. А. Гаврилова, Н. В. Шикина, З. Р. Исмагилов и др. / Труды IV Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии». Омск, 12-18 мая 2014. С. 187.
6. Особенности формирования оксидных структур в одно — и двухкомпонентных катализаторах на основе алюмосиликатных блоков / А. А. Гаврилова, Н. В. Шикина, С. А. Яшник и др. / Сб. тезисов докладов Международного российско-казахстанского симпозиума «Углехимия и экология Кузбасса». Кемерово, 5-8 октября 2014. С. 22.

7. Сенчуrowa Ю. А., Мурко В. И., Федяев В. И., Дзюба Д. А., Пузырев Е. М. Результаты исследований распыления водугольного топлива пневмомеханическими форсунками // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312. № 4. С. 37-39.

8. Экологические аспекты вихревой технологии сжигания суспензионного угольного топлива / Н. В. Журавлева, В. И. Мурко, В. И. Федяев и др. // Экология и промышленность России. 2009. № 1. С. 6-9.

ECOLOGY

UDC 662.61:66.071.9:66.074.3 © Collective authors, 2015
ISSN 0041-5790 (Print) • ISSN 2412-8333 (Online) • Ugol' — Russian Coal Journal, 2015, № 9, pp. 57-60

Title

DEVELOPMENT OF EFFICIENT TECHNOLOGY OF REDUCTION IN IMPURITY OF THE COAL HEAT POWER PLANT STACK GASSES

Authors

Ismagilov Z. R.^{1,2}, Taylakov O. V.², Teryaeva T. N.², Khamyalaynen V. A.², Murko V. I.³, Lazarenko S. N.², Bogomolov A. R.^{2,4}, Grigashkina S. I.², Shikina N. V.⁴, Mikhaylova E. S.¹

¹ Institute of Coal Chemical and Material Science of Siberian Branch Russian Academy of Science, Kemerovo, 650000, Russian Federation

² T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation

³ Scientific and Production Center "Sibekotekhnika", Novokuznetsk, 654079, Russian Federation

⁴ Institute of Catalysis named after G. K. Boreskov of Siberian Branch Russian Academy of Science, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

Authors' Information

Ismagilov Z. R., Correspondent Member of the Russian Academy of Science, Director, e-mail: ismagilovzr@iccms.sbras.ru, tel.: +7 (3842) 36-55-51

Taylakov O. V., Doctor of Engineering Sciences, Professor, First Vice-Rector, e-mail: tov@kuzstu.ru, tel.: +7 (3842) 58-33-83

Teryaeva T. N., Doctor of Engineering Sciences, Professor of Department of Coal Chemistry, Plastic Materials and Environmental Engineering Protection, e-mail: teryaeva-12@mail.ru, tel.: +7 (3842) 39-69-38

Khamyalaynen V. A., Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of Department of Theoretical Mechanics and Geotechnical Mechanics, e-mail: vah@kuzstu.ru, tel.: +7 (3842) 39-69-86

Murko V. I., Doctor of Engineering Sciences, Professor, Director, e-mail: sib_eco@kuz.ru, tel.: +7 (3843) 74-38-19

Lazarenko S. N., Doctor of Engineering Sciences, Leading Expert, Department of System Development and Simulation (DSDM), e-mail: s.lazarenko2009@mail.ru, tel.: +7 (3842) 39-69-25

Bogomolov A. R., Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of Department of Heat Power Engineering, e-mail: barom@kuzstu.ru, tel.: +7 (3842) 39-69-55

Grigashkina S. I., Ph. D. (Economic), Associate Professor, Chief of Department of System Development and Simulation (DSDM), e-mail: grigashkina_si@mail.ru, tel.: +7 (3842) 58-19-26

Shikina N. V., Leading Engineer, e-mail: Shikina@catalysis.ru, tel.: +7 (3833) 30-77-53

Mikhaylova E. S., Engineer of the Institute, e-mail: e_s_mihaylova@mail.ru, tel.: +7 (3842) 36-55-51

Abstract

The work is written under the auspices of the state represented by the Ministry of Education and Science of Russia within the framework of realization of the Federal target programme "Research and Development by Priority Directions of Development of the Scientific and Technological Complex of Russia for the period from 2014 to 2020".

The article lists the results of the research focused on development of the integrated technology of purification of coal heat power plant stack emissions from sulfur and nitrogen oxides, and from mercury. It is determined that perspective methods for removal of these polluting substances from the coal plant stack emissions shall be desulfurization at the coal fuel burning stage due to introduction of sulfur absorbing agents in the burning area, and also catalytic and sorption purification of gas emissions.

The paper analyses the samples of tick cell structure FMN powder-based catalysts, which have shown a high degree of perspectivity of their application. It is established that the most efficient sulfur absorbing agents at the coal burning stage are the natural minerals magnesite, calcite and dolomite.

Figures:

Fig. 1. Photographs of cell FMN-based structure blocks

Fig. 2. Porous block structure (the picture is taken using the scanning electronic microscope)

Fig. 3. Manufacturing of block carriers: a — block formation using the pneumatic press; b — carriers of the different chemical nature

Keywords

Coal Fuel, Stack Gases, Catalysts, Sulfur-absorbing Agents, Sulfur Oxides, Nitrogen Oxides, Absorption.

References

1. Ismagilov Z. R., Khayrulin S. R., Yashnik S. A., et al. Development of new catalysts and improvement of the catalyst techniques of purification of the Vanyukov furnace effluent gases and flash smelting [Razrabotka novykh katalizatorov i sovershenstvovanie kataliticheskikh sposobov oчитki otkhodyashchikh gazov pechey Vanyukova i vzveshennoy plavki]. *Kataliz v promyshlennosti — Industrial Catalysis*, 2008, Special issue, pp. 73-79.
2. Shikina N. V., Yashnik S. A., Khayrulin S. R., et al. The structured catalysts based on natural materials for sulfur dioxide recovery. Documents of the 8-th International symposium "Physics and Chemistry of Carbon Materials, Nanoengineering" [Strukturirovannye katalizatory na osnove prirodnikh materialov dlya vosstanovleniya doksida sery. Materialy 8-go mezhdunarodnogo simpoziuma "Fizika i khimiya uglerodnikh materialov, nanoinzheneriya"]. Almaty, September, 17-19, 2014. p. 63.
3. Shikina N. V., Khayrulin S. R., Kuznetsov V. V., et al. Development and research of the ore material-based adsorbing agents for stack emission purification from the sulphur dioxide [Razrabotka i issledovanie adsorbentov na osnove rudnykh materialov dlya oчитki dymovykh gazov TES ot dioksida sery]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya — Chemistry in the Interests of Sustainable Development*, 2015, No. 23, pp. 199-208.
4. Gavrilova A. A., Shikina N. V., Yashnik S. A., et al. Study of the Nature of the Transition Metal Active Centers Using the Block Aluminosilicate Carriers [Issledovanie prirody aktivnykh tsentrov perekhodnykh metallov na blochnykh aliumosilikatnykh nositelyakh]. *Sb. tezisev dokladov III Konferentsii molodykh uchennykh "Aktual'nye voprosy uglekhimii i khimicheskogo materialovedeniya" — Book of abstracts of the 3d Conference of Young Scientists "Vital Questions of the Coal Chemistry and Chemical Materialogy"*. Kemerovo, April, 24-25, 2014, p. 13.
5. Gavrilova A. A., Shikina N. V., Ismagilov Z. R., et al. Structural, Textural and Morphological Properties of the Block-type Oxidized Nanostructured Catalysts [Strukturnye, tekturnye i morfologicheskie svoystva oksidnykh nanostrukturirovannykh katalizatorov blochnogo tipa]. *Trudy IV Vserossiyskoy nauchnoy molodezhnoy shkoly — konferentsii "Khimiya pod znakom sigma: issledovaniya, innovatsii, tekhnologii"* — *Proceedings of the 4-th All-Russia Scientific Youth School — Conference "Chemistry under Sigma Sign: Researches, Innovations, Technologies"*, Omsk, May, 12-18, 2014, p. 187.
6. Gavrilova A. A., Shikina N. V., Yashnik S. A., et al. Features of the oxide structure formation in single and two-component aluminosilicate block-based catalysts [Osobennosti formirovaniya oksidnykh struktur v odno — i dvukhkomponentnykh katalizatorakh na osnove aliumosilikatnykh blokov]. *Sb. tezisev dokladov Mezhdunarodnogo Rossiysko-Kazakhstanskogo simpoziuma "Uglekhiymiya i ekologiya Kuzbassa" — Book of abstracts of the International Russian — The Kazakhstan Symposium "Coal Chemistry and Ecology of Kuzbass"*. Kemerovo, October, 5-8, 2014, p. 22.
7. Senchurova Y. A., Murko V. I., Fedyaev V. I., Dzyuba D. A., Puzyrev E. M. Results of the investigation of water-coal fuel dispersion using compressed air spray [Rezultaty issledovaniy raspyleniya vodougol'nogo topliva pnevmomekhanicheskimi forsunkami]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta — News of the Tomsk Technological university*, 2008, V. 312, No. 4, pp. 37-39.
8. Zhuravleva N. V., Murko V. I., Fedyaev V. I., et al. Ecological aspects of vortical technology of the suspension coal fuel burning [Ekologicheskie aspekty vikhrevoy tekhnologii szhiganiya suspenzionnogo ugol'nogo topliva]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii — Ecology and Industry of Russia*, 2009, No. 1, pp. 6-9.