

УДК 662.61

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА УЛАВЛИВАНИЯ CO₂ ЗОЛОЙ УНОСА ТЭС В ПОТОКЕ С ГАЗОВОЗДУШНОЙ СРЕДОЙ

Чефарин Д.О., Шулепов А.С., студенты гр. ТЭб-172, ТЭб-171 IV курс,
 Полтавец А.В., аспирант ТЭа-201, Богомолов А.Р., зав кафедрой ТЭ,
 Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
 г. Кемерово

В процессе работы теплоэнергетических предприятий и энергетических установок, вырабатывающих тепловую и электрическую энергию, образуются загрязняющие атмосферу вещества. В соответствии с Парижским Соглашением (2015), регулирующим меры по снижению содержания углекислого газа в атмосфере с 2020 года с целью удержать рост глобальной средней температуры «намного ниже» 2 °С. Оксиды углерода, которые содержатся в уходящих дымовых газах, попадая в окружающую среду, оказывают негативное влияние, как на экологию, так и на здоровье населения. Разнообразие композиционных материалов, которые применяют в качестве адсорбентов CO₂, непрерывно растет в связи с расширением областей их применения. Окислы щелочных и щелочноземельных металлов давно используются для адсорбции углекислого газа, но, преимущественно, являются адсорбентами разового использования, так как карбонаты и гидроксиды, образующиеся при адсорбции, разлагаются при высоких температурах и регенерация их экономически не выгодна. Однако имеются металлы, карбонаты и гидроксиды которых разлагаются при более низких температурах, поэтому сорбенты на основе окислов этих металлов могут быть легко регенерированы. Наряду с этим, разработка адсорбентов с высокой емкостью и эффективностью поглощения, специфичностью, подходящих для многократного использования с периодической регенерацией является актуальной до настоящего времени.

В данной работе проведены исследования по способности и эффективности улавливания углекислого газа золой уноса ТЭС, которая включает в себя оксиды металлов и неметаллов и представляет собой комплексное соединение этих оксидов. Типичный оксидный состав золы уноса при сжигании угля марки Д представлен в табл. 1, в частности, на Кемеровской ГРЭС.

Таблица 1

Оксид	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Масс, %	1,29	2,05	20,79	57,49	3,45	2,28	5,18	1,06	6,41

Одни из первых работ по изучению адсорбции различных газов на окислах металлов были проведены А. Бентоном [1]. Гарнером [2]. Химическое взаимодействие CO₂ с окислами металлов и регенерация адсорбентов путем термической диссоциации получающихся карбонатов подтверждается

термодинамическими расчетами [3]. Важной характеристикой рекомендуемых к применению адсорбентов в технологическом процессе является количество газа, которое в состоянии поглотить 1 г адсорбента при определенной температуре и давлении.

Выполненные авторами [4] расчеты химического взаимодействия показывают, что в процессе хемосорбции CO_2 на окислах металлов может быть достигнуто повышение адсорбционной емкости в 10 – 100 раз по сравнению с физической адсорбцией. Отмечено, что высокой адсорбционной способностью должны обладать наиболее легкие окислы. На адсорбционную способность окислов металлов углекислого газа оказывают влияние следующие факторы: способ предварительной обработки оксида металла; стехиометрическое соотношение обратимых реакций с получением карбоната металла при взаимодействии оксида металла парами воды и CO_2 , например, по уравнению (1) и (2); способ получения оксида металла и др. Результаты расчета и эксперимента [3, 5] при хемосорбции CO_2 на окислах металлов представлены в табл. 2. Здесь представлены найденные из литературных источников оксиды металлов и присутствующие в золе уноса.

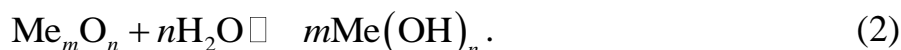
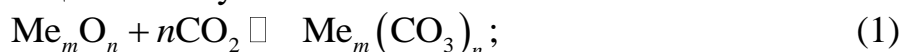


Таблица 2

Оксид	Адсорбционная емкость оксида, мг/г	
	Расчет	Эксперимент
Al_2O_3	1295	750
MgO	1092	1000
Fe_2O_3	830	132
TiO_2	1102	39

Из таблицы видно, что расчетные значения и данные эксперимента по адсорбционной емкости удовлетворительно согласуются при хемосорбции углекислого газа оксидом магния и незначительно меньшей степени – оксидом алюминия. Экспериментальные данные для оксидов железа и титана значительно ниже расчетных. Можно предположить, что теория адсорбции недостаточно разработана и представление о емкости поглощения углекислого газа и водяного пара оксидом металла для математического описания процесса сорбции, необходимо переосмыслить. Необходимо учитывать дополнительные факторы, влияющие на поглощение. Отметим, что кроме адсорбционной способности единицей массы оксидов металлов, в большей степени может играть роль удельная поверхность пористых оксидов металлов, а также комплексные соединения оксидов, искусственно полученные в процессе их образования, а также взаимное влияние этих оксидов друг на друга. При отсутствии данных по фазовому составу золы уноса и по взаимному влиянию этих

оксидов на адсорбционную эффективность углекислого газа, будем использовать результаты экспериментов по адсорбционной емкости из табл. 2.

Согласно [3] изобарно-изотермические потенциалы ΔG^0 и константы равновесия обратимых реакций k_p (1) и (2) при различных температурах рассчитывались по общему уравнению (1):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + \Delta c_p^0 \left[(T - 298,15) - T \ln \frac{T}{298,15} \right], \quad (3)$$

$$\ln k_p = \frac{\Delta G_T^0}{1,986T}, \quad (4)$$

где ΔH^0 , ΔS^0 и Δc_p^0 – тепловой эффект, кал/моль, изменение энтропии, кал/(моль·К) и изменение теплоемкости, кал/(моль·К) при протекании реакций в стандартных условиях (298,15К); T – температура, К. Полученные по формуле (4) значения k_p численно равны парциальному давлению углекислого газа и паров воды в соответствующей системе при данной температуре. В расчетах авторы [3] использовали стандартные значения термодинамических функций из [6, 7]. Отметим, что отрицательные значения величины ΔG^0 для реакций (1) свидетельствуют о том, что данная реакция для конкретного оксида металла при температуре 25°C может протекать слева направо и что при этой температуре возможно поглощение углекислого газа окисью металла. Авторы [3] представили результаты расчетов равновесия реакций углекислого газа и паров воды с окислами различных по свойствам металлов, которые представлены в табл. 3, относящихся к оксидам в золе уноса (см. табл. 1).

Таблица 3

Парциальное давление углекислого газа и паров воды в реакциях разложения карбонатов и гидроокисей металлов [3]

Реакция	Парциальное давление, (атм)/Па, при температуре, °С			
	25	100	200	300
$\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$	$3,2 \cdot 10^{-9} /$ $3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5} /$ 1,1	$1,1 \cdot 10^{-2} /$ $1,1 \cdot 10^{+3}$	0,99 / $1,0 \cdot 10^{+5}$
$\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{FeCO}_3$	$5,9 \cdot 10^{-8} /$ $6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4} /$ 12	$7,1 \cdot 10^{-2} /$ $7,2 \cdot 10^{+3}$	4,6 / $4,7 \cdot 10^{+5}$
$\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,7 \cdot 10^{-4} /$ $4,8 \cdot 10^{+1}$	$9,1 \cdot 10^{-2} /$ $9,2 \cdot 10^{+3}$	7,53 / $7,6 \cdot 10^{+5}$	134 / $1,4 \cdot 10^{+7}$

В работе для исследования адсорбционной активности улавливания углекислого газа оксидами металлов предложен композитный материал, который искусственно образован из минеральной части при сжигании пылеугольного топлива на тепловых электростанциях в камерных топках – золе уноса.

Золой уноса состоит преимущественно из сферических стекловидных частиц фракционного состава, преимущественно, от 0 до 250 мкм, которая обладает пуццолановыми свойствами и гидравлической активностью [8].

В эксперименте использовали три фракционных класса золы уноса: 0-50; 50-80 и 100-160 мкм. Средний диаметр d каждого класса составляет 25, 65 и 130 мкм, соответственно.

Газо-воздушная смесь (углекислота + воздух) подавалась с концентрацией углекислоты 1,8% об. и 2,1% об. Таким образом, объемная доля r_i углекислого газа составляла $1,8 \cdot 10^{-2}$, либо $2,1 \cdot 10^{-2}$. Парциальное давление p_i при этом определяли по зависимости:

$$p_i = r_i p, \quad (5)$$

где p – общее давление газо-воздушной смеси, 10^5 Па.

Тогда парциальное давление углекислого газа в газо-воздушной смеси составит $1,8 \cdot 10^{+3}$ и $2,1 \cdot 10^{+3}$ Па.

Воздух, подаваемый на смешение с углекислым газом, имел температуру 25°C и относительную влажность $\phi = 20\%$. Из [9] давление насыщенных водяных паров при температуре 25°C равно $0,0323$ кгс/см² ($3168,63$ Па). Тогда парциальное давление паров при относительной влажности воздуха $0,2$ составит $p_i = 634$ Па.

Из табл. 3 видно, что при температуре 25°C равновесие всех реакций сдвинуто в сторону поглощения CO_2 и H_2O окислами металлов магния и железа с образованием соответствующих карбонатов и гидроокисей. При этой температуре термодинамически однозначно поглощение CO_2 окислами магния и железа и паров воды.

При стехиометрическом соотношении компонентов хемосорбция возможна до остаточного давления углекислого газа $3,2 \cdot 10^{-4}$ Па для MgO , $6,0 \cdot 10^{-3}$ Па для FeO , а для паров воды хемосорбция оксидом железа до остаточного давления 48 Па.

При температуре 100°C равновесное давление CO_2 в данной системе составляет для MgO $1,1$ Па, а для FeO – 12 Па. Следовательно, при этой температуре окись магния и окись железа могут поглощать углекислый газ, если его парциальное давление в очищаемом газе будет более 12 Па, и наоборот, карбонат магния и железа будет разлагаться, если из системы производить откачку до парциального давления углекислого газа, меньшего этих величин.

При температуре 200°C равновесное давление углекислого газа составляет для оксида железа 7200 Па, следовательно, при этой температуре в данной системе будет происходить разложение карбоната железа.

Таким образом, термическое разложение карбонатов и гидроокисей указанных металлов, регенерация адсорбентов возможна при температуре $200\text{-}250^\circ\text{C}$ в вакууме 10^{-2} атм.

Таким образом, в качестве недорогого и эффективного адсорбента углекислого газа может быть рекомендована зола уноса угольных электростанций.

Химический анализ золы показывает (табл. 1), что содержащиеся в ней окислы металлов обладают адсорбционной способностью по отношению к

СО₂. В связи с этим, было проведено исследование процесса улавливания СО₂ золой уноса.

На рис. 1 представлена схема установки для улавливания (адсорбции) диоксида углерода в потоке мелкодисперсного адсорбента.

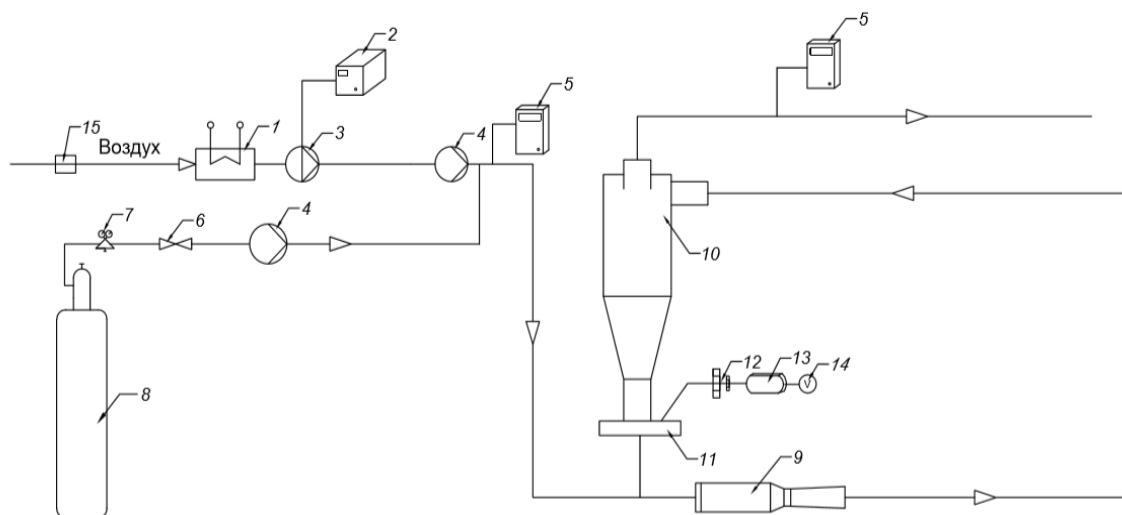


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки в потоке газо-воздушной среды:
1 – подогреватель воздуха; 2 – частотный преобразователь; 3 – воздуходувка; 4 – расходомер; 5 – газоанализатор; 6 – регулирующий вентиль; 7 – редуктор давления; 8 – баллон с углекислым газом; 9 – скруббер Вентури; 10 – циклон; 11 – спиральный дозатор; 12 – редуктор; 13 – электродвигатель; 14 – лабораторный автотрансформатор; 15 – психрометр

Работа на установке в потоке газо-воздушной среды осуществляется следующим образом. Поток воздуха подают с помощью воздуходувки 3, который проходит через стандартную диафрагму-расходомер 4, скруббер Вентури 9 и далее, через участок трубопровода определенной длины проходит в циклон 10 улавливания золы уноса, а очищенная газо-воздушная смесь направляется в окружающую среду. Температура воздуха регулируется с помощью подогревателя 1. Для получения модельного газа используют подачу СО₂ из баллона 8 через редуктор 7 и поплавковый расходомер 4. Газоанализаторы 5 показывают концентрацию модельного газа до подачи сухого адсорбента и после сорбции. Подачу СО₂ регулирует вентилем 6.

Методика измерения и исследования процесса поглощения компонентов из модельного газа включает в себя следующие этапы: 1. Перед проведением эксперимента проводится проверка действующего оборудования, измеряется температура и влажность воздуха; 2. Полученная рассевом зола по фракциям 0 – 50, 50 – 80, 100 – 160 мкм массой 400 г помещается в бункер дозатора 11 для подачи ее на вход в трубу Вентури; 3. Предварительная выдержка образцов золы уноса (адсорбента) перед каждой серией экспериментов в сушильном шкафу при температуре 200°С; 4. Производится продувка установки воздуходувкой с целью удаления остатков золы после предыдущего опыта; 5. Запуск воздуходувки и подача СО₂ из баллона в систему; 6. Про-

ведение замеров концентрации с помощью газоанализатора без подачи золы через спиральный дозатор; 7. Запуск спирального дозатора; 8. Показатели значений CO_2 фиксируются газоанализатором при помощи видеорегистрации на протяжении всего времени проведения эксперимента до состояния насыщения адсорбента углекислым газом (равенство концентрации CO_2 перед дозатором и после циклона); 9. Останов оборудования, выключение приборов, очистка дозатора и трубопроводов, взвешивание адсорбента.

Изменение концентрации CO_2 в составе модельного газа, при использовании золы уноса фракции 0–50, 50–80, 100–160 мкм отображено на рис. 2, 3 и 4.

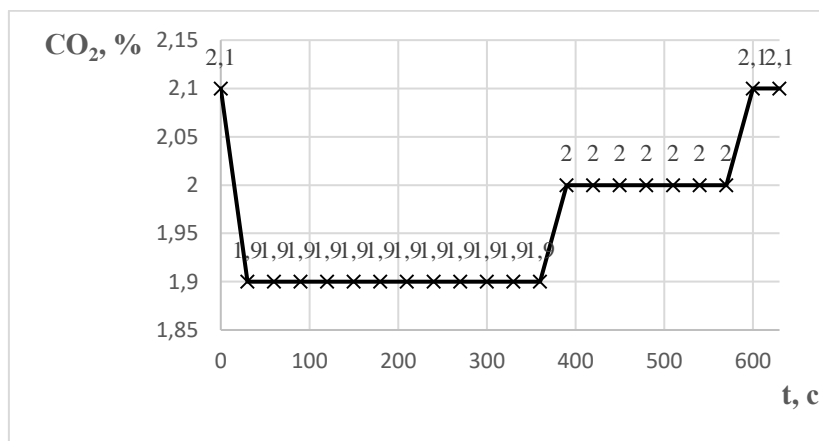


Рисунок 2 – Изменение концентрации CO_2 в воздушно-углекислотной среде при контакте в спутном потоке с золой уноса класса 0–50 мкм

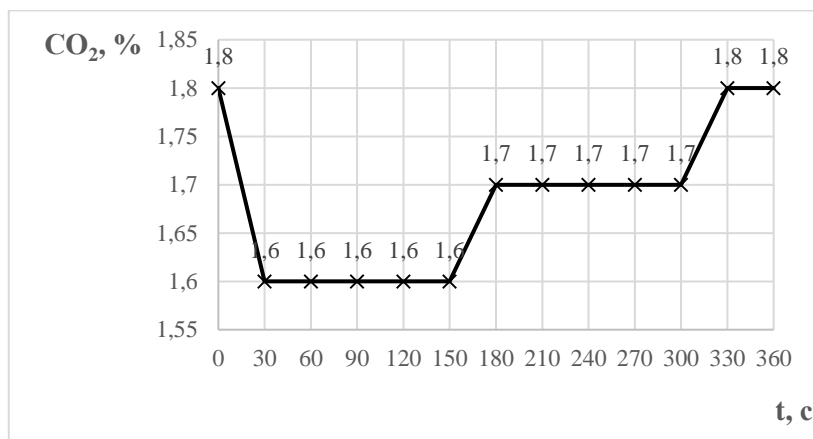


Рисунок 3 – Изменение концентрации CO_2 в воздушно-углекислотной среде при контакте в спутном потоке с золой уноса класса 50–80 мкм

Из рис. 2, 3 и 4 видно, что время начала процесса адсорбции углекислого газа пористой и внешней поверхностью золы уноса фиксировалось показаниями газоанализатора Аскон-02, когда концентрация воздушно-углекислотной среды от начальной 2,1, 1,8 и 1,8% соответственно, резко снижалась. Действительно, на рис. 2 и 3 снижение концентрации CO_2 составило 0,2%, а на рис. 4 – на 0,1%. Далее, как видно из представленных графиков, концентрация CO_2 в воздушно-углекислотной среде на выходе из циклона становилась равна исходной концентрации на входе в поток. Это свидетель-

ствует о том, что происходит процесс адсорбции CO_2 золой уноса, а концентрация углекислого газа в потоке воздушно-углекислотного снижается в начальный момент скачкообразно, а затем через определенное время медленно повышается до значения концентрации исходной газо-воздушной смеси. Отметим, что период времени процесса адсорбции различен и зависит, полагаем, от класса крупности золы уноса. Данные по продолжительности процесса адсорбции, первоначальному снижению концентрации, удельной поверхности частиц золы уноса в единице объема, рассчитанной по среднему диаметры частицы каждого класса крупности, приведены в табл. 4.

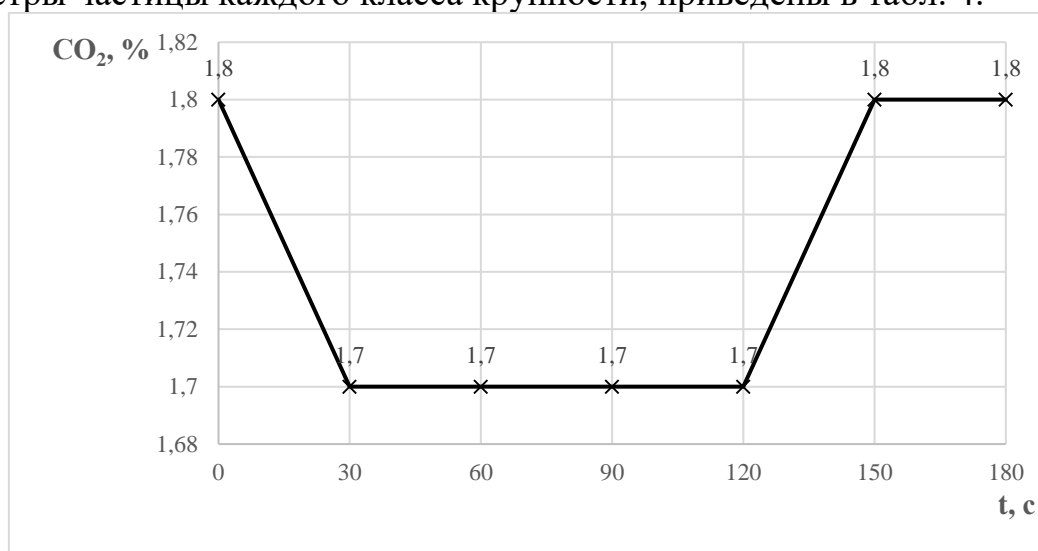


Рисунок 4 – Изменение концентрации CO_2 в воздушно-углекислотной среде при контакте в спутном потоке с золой уноса класса 100–160 мкм

Удельную поверхность зернистого слоя частиц золы уноса определим по формуле

$$a = \frac{6\tau}{d_{sr}}, \quad (6)$$

где τ – доля твердых тел частиц слоя золы уноса, загружаемая в бункер дозатора, которая составляет 0,6.

Начальную движущую силу процесса адсорбции определим на примере оксида и карбоната железа как

$$\Delta p = p_{\text{co}_2} - p_{\text{кр}}, \quad (7)$$

где p_{co_2} – парциальное давление CO_2 на входе в воздушно-углекислотном потоке, Па; $p_{\text{кр}}$ – парциальное давлению углекислого газа в оксидной и крбонатной системе железа при температуре 25°C .

В связи с тем, что парциальное давление CO_2 на входе в воздушно-углекислотном потоке значительно больше равновесному парциальному давлению в системе оксидов и карбонатов металлов, движущая сила на входе на всем периоде процесса адсорбции остается постоянной.

Из табл. 4 видно, что существует удовлетворительная корреляция между удельной поверхностью гранулированного слоя и периодом времени ад-

сорбционного процесса до состояния насыщения, на которое указывает парциальное давление CO_2 на оксидах при данной температуре (см. табл. 3).

Таблица 4

Класс крупности, мкм	Средний диаметр d_{sr} , м	Время процесса, τ , с	Начальное снижение концентрации CO_2 в потоке, Δc , %	Удельная поверхность зернистого слоя золы уноса, a , м^{-1} (6)	Начальная движущая сила процесса адсорбции, Δp , Па (7)
0–50	$25 \cdot 10^{-6}$	600	0,2	$48 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^3$
50–80	$65 \cdot 10^{-6}$	330	0,2	$18,46 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$
100–160	$130 \cdot 10^{-6}$	150	0,1	$9,23 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$

Заключение

Таким образом, чем больше удельная поверхность золы уноса, тем продолжительнее проходит процесс улавливания CO_2 , и тем больше адсорбируется углекислого газа как пористой структурой, так и поверхностным слоем частиц золы уноса.

Термодинамический анализ показал, что регенерация адсорбента (зола уноса) может проходить в мягких температурных условиях: температура 200–250°C в вакууме 10^{-2} атм.

Список литературы:

1. A. F. Benton, Amer. Chem. Soc., 45, 887, 1923.
2. W.E Garner, T. J. Ward. Chem. Soc., 857, 1939.
3. Стась, Н. Ф. Термодинамика хемосорбции углекислого газа и паров воды окислами металлов / Н.Ф. Стась, В.В. Нахалов, Г.Г. Савельев, А.С. Гузенберг, А.М. Рябкин // Известия ТПУ. Т. 257, 1973. – с. 205-208.
4. Нахалов, В. В. Экспериментальное изучение адсорбции углекислого газа на окиси алюминия / В.В. Нахалов Н.Ф. Стась, Г.Г. Савельев // Известия ТПУ. Т. 257, 1973. – с. 209-213.
5. Нахалов, В. В. К вопросу об адсорбции углекислого газа окислами металлов / В.В. Нахалов, Н.Ф. Стась, Г.Г. Савельев, А.С. Гузенберг, А.М. Рябкин, Т.С. Горина. // Известия ПУ, Т. 214, 1977. – с. 103-105.
6. Наумов, Г. Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходоковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
7. Карапетьянц, М. Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. М-Л.: Химия, 1968. – 472 с.
8. ГОСТ 25818-2017. Золо-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия.
9. Павлов, К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – М. : Альянс, 2005. – 576 с.