

**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ
ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи



Цветкова Юлия Юрьевна

**ПОГЛОЩЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ КАЛЬЦИЕВЫМИ
СОРБЕНТАМИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ
ТОПЛИВ И ГОРЮЧИХ ОТХОДОВ**

1.3.17. Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Кислов Владимир Михайлович

Черноголовка – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
ИНДЕКСЫ	5
СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
Актуальность работы.....	6
Цель работы.....	9
Научная новизна работы	10
Теоретическая и практическая значимость работы.....	10
Методология и методы исследования.....	11
Положения, выносимые на защиту:.....	12
Степень достоверности и обоснованности результатов	12
Личный вклад соискателя	12
Апробация работы	13
Публикации	14
Объем и структура диссертации.....	15
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	16
1.1. Термические способы переработки твердых топлив и горючих отходов.....	16
1.2. Классификация процессов газификации	18
1.3. Газификация в режиме фильтрационного горения	25
1.4. Твердые серосодержащие топлива и отходы: бурый уголь, автомобильные покрышки, тяжелые нефтяные отходы	28
1.5. Методы улавливания и нейтрализации серосодержащих соединений при термической переработке конденсированных топлив и горючих отходов	34
1.5.1. Мокрые способы нейтрализации серосодержащих соединений в дымовых газах...36	
1.5.2. Полусухие способы нейтрализации серосодержащих соединений в дымовых газах	40
1.5.3. Сухие способы нейтрализации серосодержащих соединений в дымовых газах	45
1.5.4. Введение сорбентов непосредственно в шихту на стадии газификации.....	52
1.6 Заключение	54
ГЛАВА 2. ВЫБОР СОРБЕНТА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА	56
2.1. Термодинамический анализ поведения сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов	57

2.2. Устойчивость сульфата кальция при газификации твердого топлива в фильтрационном режиме	63
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ КАЛЬЦИЕВЫМИ СОРБЕНТАМИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТОПЛИВ В РЕАКТОРЕ ШАХТНОГО ТИПА.....	
3.1. Объекты исследования	70
3.2. Методика приготовления шихты	72
3.3. Методика приготовления шихты для экспериментов в печи	72
3.4. Методика эксперимента	73
3.5. Методика эксперимента в печи	75
3.6. Фильтрационное горение модельных составов, содержащих добавки сульфида железа (II) и сульфата меди (II).....	76
3.7. Фильтрационное горение бурого угля.....	80
3.7.1. Поглощение серы при нагревании бурого угля с мрамором в муфельной печи	83
3.7.2. Исследование влияния размера частиц шихты на эффективность поглощения серосодержащих соединений при фильтрационном горении бурого угля	85
3.8. Фильтрационное горение автомобильных шин.....	89
3.9. Поглощение серы при горении гудрона	91
3.9.1. Поглощение серы при сжигании гудрона с сорбентами в муфельной печи	92
3.9.2. Поглощение серы при фильтрационном горении гудрона с сорбентами.....	95
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	99

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

γ – равновесная концентрация газа, моль/кг;

2θ – угол дифракции, град;

v – скорость потока окислителя, м/с;

ω – массовая доля, %.

a – содержание поглотителя, %;

C – концентрация веществ, моль/кг;

d – размер частиц топлива или сорбента, мм;

F – содержание серы в твёрдых продуктах горения, %;

$[H_2O]/[O_2]$ – мольное соотношение пар/кислород, моль/моль;

K – коэффициент избытка поглотителя;

LHV – низшая теплота сгорания газообразных продуктов, МДж/м³;

M – молярная масса, г/моль;

N_j – содержание компонента, %;

p – равновесное парциальное давление, Па;

P – атмосферное давление, МПа;

Q – массовый расход газа, выделившегося в газовую фазу, мг/с;

S – площадь поперечного сечения реактора, м²;

$[S]$ – содержание серы в продуктах горения, %;

t – время, с;

T – максимальная температура в волне горения, °С;

U – массовая скорость волны фильтрационного горения, г/с;

Y_s – доля серы, перешедшей в твёрдые продукты сгорания %.

ИНДЕКСЫ

C – углерод;

H – водород;

N – азот;

O – кислород;

S – сера;

CO – монооксид углерода;

CO₂ – диоксид углерода;

CH₄ – метан;

H₂O – вода;

H₂S – сероводород;

SO₂ – диоксид серы.

СОКРАЩЕНИЯ

АЦП – аналого-цифровой преобразователь;

КПД – коэффициент полезного действия;

ПАУ – полиароматические углеводороды;

ТНО – тяжелые нефтяные отходы;

ФГ – фильтрационное горение.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Актуальность исследования, посвященного поглощению серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при фильтрационном горении конденсированных топлив и горючих отходов, определяется современной экологической и энергетической ситуацией, а также технологическими вызовами, стоящими перед топливно-энергетическим комплексом.

В условиях глобального изменения климата и ужесточения экологических стандартов увеличивается давление на отрасль энергетики по снижению выбросов вредных веществ в атмосферу. Речь идет, в том числе, о серосодержащих соединениях, таких как диоксид серы (SO_2), которые являются одними из опасных загрязнителей воздуха. Они вызывают образование кислотных дождей, оказывают негативное воздействие на здоровье человека, вызывают коррозию материалов. Основными техногенными источниками выбросов SO_2 являются сжигание ископаемого топлива – угля, мазута, нефти, а также переработка горючих отходов, таких как б/у автомобильные шины, тяжелые нефтяные остатки и другие.

Использование современных технологий улавливания и нейтрализации соединений серы щелочными сорбентами при использовании серосодержащих конденсированных топлив является важным направлением в обеспечении экологической безопасности. Среди щелочных сорбентов чаще всего применяются кальциевые сорбенты, такие как мел, мрамор, известняк и негашеная известь, благодаря их высокой реакционной способности, доступности и экологической безопасности [1]. Эти сорбенты способны связывать SO_2 и другие соединения серы, образующиеся при горении серосодержащих топлив, в сульфит, сульфат и сульфид кальция, что позволяет существенно снизить концентрацию вредных веществ в атмосферных выбросах [2].

В условиях высокой концентрации серы и других загрязнителей в топливных смесях возрастает риск коррозии оборудования, увеличиваются эксплуатационные расходы на очистку газов и обслуживание установок. Эффективная нейтрализация серы непосредственно на стадии горения позволяет снизить нагрузку на последующие очистные системы, уменьшить их размер и стоимость, а также повысить общую экологическую эффективность технологического цикла.

Эффективность использования кальциевых сорбентов зависит от ряда факторов, включая их физические и химические свойства, размеры частиц, температуру процесса, состав топлива, структуру зоны горения и режим работы реактора. В связи с этим возникает необходимость проведения комплексных исследований, направленных на оптимизацию процессов нейтрализации. В частности, важно определить, как изменение размера частиц сорбентов влияет на процессы поглощения серы, какую роль играют минеральные компоненты топлива, такие как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , и как их взаимодействия при высоких температурах влияют на устойчивость продуктов нейтрализации и, в конечном счёте, эффективность улавливания серосодержащих газов.

Еще одним важным аспектом является обращение с твердыми продуктами нейтрализации, образующимися при взаимодействии сорбентов с серосодержащими газами. Их стабильность при высоких температурах, возможность повторного использования или переработки их в строительные материалы, а также экологическая безопасность – важные направления в развитии технологий замкнутого цикла.

Современные исследования показывают, что добавление сорбентов, таких как мрамор или известняк, способствует не только улавливанию серы, но и снижает образование смол, повышая качество продуктов горения [3]. В то же время, необходимо учитывать характеристики сорбентов, такие как удельная

площадь поверхности и гранулометрический состав, поскольку именно они определяют скорость реакции и степень улавливания серы.

В условиях роста стоимости дорогостоящих очистных систем, внедрение эффективных методов нейтрализации серы непосредственно в процессе сжигания и газификации позволяет значительно снизить капитальные и эксплуатационные расходы, повысить конкурентоспособность энергетических предприятий и обеспечить соответствие требованиям экологических стандартов.

Значительное внимание уделяется переработке серосодержащих отходов, таких как б/у автомобильные шины и тяжелые нефтяные остатки, которые традиционно считаются экологической проблемой и требуют утилизации [4, 5]. Использование кальцийсодержащих сорбентов в таких технологических схемах способствует снижению выбросов серы и обеспечивает утилизацию отходов, превращая её в экологически безопасное производство.

Задачей настоящего исследования являлось изучение возможности проведения нейтрализации серосодержащих загрязнителей непосредственно в ходе газификации серосодержащих топлив, выявление и исследование факторов, определяющих эффективность такой нейтрализации.

В целом, актуальность работы определяется многоаспектностью задачи – экологической, технической, экономической и ресурсной. В условиях современного развития энергетической отрасли и ужесточения требований к экологической безопасности перспективным является внедрение методов, основанных на использовании щелочных сорбентов для улавливания серосодержащих газов при фильтрационном горении конденсированных топлив. Проведение систематических исследований по оптимизации состава шихты и режимов работы реакторов-газификаторов позволит значительно повысить их эффективность, снизить экологическую и технологическую нагрузку, а также обеспечить устойчивое и безопасное использование ресурсов в топливно-энергетическом комплексе.

Изучение условий поглощения серосодержащих газов щелочными сорбентами при фильтрационном горении, как показывают результаты настоящего исследования, является перспективным направлением модернизации современных энергетических технологий, что определяет его особую актуальность и перспективность в контексте задач развития экологически безопасной энергетики и ресурсосбережения.

Цель работы

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей нейтрализации серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения, выявлении основных факторов, влияющих на эффективность поглощения соединений серы, получении основных данных для их дальнейшего практического использования.

Исходя из поставленной цели, исследования были направлены на решение следующих *задач*:

- Провести термодинамический анализ устойчивости сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов в восстановительной и окислительной средах и определить наиболее эффективный сорбент и параметрические области устойчивости продуктов нейтрализации;
- Оценить максимальное количество диоксида серы, выделяемого в газовую фазу при разложении сульфата кальция в реальных условиях прохождения волны фильтрационного горения.
- Экспериментально исследовать зависимости распределения серы между фазами при пиролизе различных серосодержащих топлив в смеси с сорбентами. Получить экспериментальные данные о влиянии вида сорбента и условий газификации смеси на эффективность удерживания серы в твердой фазе.

- Экспериментально изучить закономерности нейтрализации соединений серы при газификации модельных смесей и реальных топлив в реакторе фильтрационного горения.

Научная новизна работы

Разработан комплексный подход к выбору оптимальных кальцийсодержащих сорбентов для нейтрализации серы при газификации твердых топлив в условиях фильтрационного горения, основанный на термодинамическом анализе стабильности сульфатов и сульфидов металлов.

Впервые проведено систематическое исследование закономерностей нейтрализации серосодержащих соединений при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения при введении в реактор-газификатор кальциевых сорбентов.

Экспериментально найдены зависимости степени поглощения серы от количества введенного в шихту сорбента, удельной поверхности сорбента, размера частиц сорбента и температуры горения.

Дана количественная оценка степени поглощения серы в зависимости от содержания кальциевых сорбентов и температурного режима газификации.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость результатов исследования заключается в том, что полученные соискателем закономерности дополняют знания о химических процессах взаимодействия газообразных соединений серы с кальциевыми сорбентами в условиях высокотемпературных режимов газификации и горения конденсированных топлив.

Практическая значимость работы заключается в разработке рекомендаций по выбору и использованию кальциевых сорбентов, создании научных основ для внедрения технологий нейтрализации серы при сжигании конденсированных топлив, определении оптимальных режимов горения для повышения эффективности и экономичности улавливания серосодержащих газов.

Реализованная схема газификации с использованием кальциевых сорбентов позволяет значительно снизить выбросы серосодержащих газов в атмосферу, что способствует снижению экологической нагрузки, затрат и развитию более экологичных и безопасных технологий в энергетике.

Методология и методы исследования

Методология исследований, выполненных в диссертационной работе, основана на системном подходе, включающем использование теоретических, расчетных и экспериментальных методов для оценки процессов нейтрализации серосодержащих газов при газификации конденсированных топлив.

Объектами экспериментального исследования служили топливные смеси, состоящие из твердого инертного материала (сапфир) и/или сорбентов (мрамор, мел, известняк, морские ракушки, негашёная известь) и серосодержащих топлив (модельное топливо – древесный уголь, пропитанный раствором сульфата меди (II) или в смеси с сульфидом железа (II), б/у автомобильные шины; бурый уголь и кислый гудрон).

Состав и свойства используемых топлив определяли с помощью технического, элементного и термогравиметрического анализа. Сорбенты характеризовали анализатором удельной площади поверхности и размеров пор, сканирующей электронной микроскопией. Зольный остаток анализировали на элементном анализаторе, сканирующем автоэмиссионном электронном микроскопе и рентгеновском порошковом дифрактометре. Для изучения распределения температуры в лабораторном реакторе использовали контактный метод измерения с помощью хромель-алюмелевых термопар (оборудование и программный комплекс *ZetLab*). Анализ проб газообразных продуктов проводили с помощью газовой хроматографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамический анализ устойчивости сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов в восстановительной и окислительной средах как метод для определения наиболее эффективного сорбента для нейтрализации серосодержащих газов, образующихся при газификации конденсированных топлив.
2. Закономерности нейтрализации серосодержащих соединений при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения при введении в реактор-газификатор кальциевых сорбентов.
3. Степень поглощения серы определяется типом кальциевого сорбента в шихте и формой соединений серы в топливе: сульфиды поглощаются эффективнее, чем сульфаты.
4. Закономерности распределения серы между твёрдым остатком топлива, сорбентом и газовой фазой на стадии пиролиза в муфельной печи.
5. Влияние кратности превышения добавки кальциевого сорбента относительно минимального теоретического значения на эффективность поглощения серы в реакторе фильтрационного горения.

Степень достоверности и обоснованности результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается:

- 1) согласованностью полученных в работе данных об основных характеристиках процесса газификации конденсированных топлив (состав газообразных продуктов, скорость горения, максимальная температура) с данными работ других авторов для аналогичных систем в областях пересечения параметров; 2) воспроизводимостью и статистической достоверностью полученных результатов; 3) независимой экспертизой проведенной при рецензировании опубликованных статей.

Личный вклад соискателя

Автор участвовал в постановке и обосновании основной части исследований по изучению закономерностей поглощения серосодержащих

газов кальциевыми сорбентами при газификации конденсированных топлив в режиме фильтрационного горения. Интерпретация экспериментальных результатов и формулировка выводов осуществлялась совместно с научным руководителем. Автор принимал участие в разработке и создании экспериментальной установки – вертикального шахтного реактора периодического действия с диаметром 50 мм с системой улавливания смол и кислых газов. Автор принимал непосредственное участие в планировании и проведении экспериментов и написании статей.

Определение состава и свойств горючих материалов, состава и свойств сорбентов и минеральной части золы выполнены сотрудниками АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН ст. инженером Г.В. Гусевой (элементный анализатор CHNS/O, Velp scientifica, EMA 502), с.н.с., к.ф.-м.н. Н.Н. Дрёмовой (сканирующий автоэмиссионный электронный микроскоп Zeiss LEO SUPRA 25), ст. инж. Куркиной Е.А. (анализатор удельной поверхности и размера пор QUADRASORB SI), м.н.с. Черняевым Д.А. (термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия STA 449 F3 Jupiter). Рентгенофазовый анализ и расшифровка рентгенограмм зольного остатка выполнена в лаборатории структурной химии в.н.с., к.х.н. Д.В. Корчагиным (настоольный рентгеновский порошковый дифрактометр Aeris, Malvern PANalytical, электронная база данных ICDD PDF-4+). Анализ продукт-газа выполнен к.ф.-м.н. Салганской М.В. на хроматографе «GS-CRYSTAL-5000».

Обсуждение и интерпретация полученных результатов проведены совместно с д.ф.-м.н. Салганским Е.А., д.ф.-м.н. Глазовым С.В., к.ф.-м.н. Полианчиком Е.В., к.ф.-м.н. Кисловым В.М., к.т.н. Зайченко А.Ю., к.ф.-м.н. Подлесным Д.Н. и к.х.н. Цветковым М.В.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: XXXII Симпозиум "Современная химическая физика" (2020), г. Туапсе; XXXIV Симпозиум "Современная химическая физика" (2022), г.

Туапсе; XXXVII Симпозиум "Современная химическая физика" (2025), г. Туапсе; XVI Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (2018), г. Черноголовка; XVII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых (2019), г. Черноголовка; XV Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (2020), г. Черноголовка; X Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса» (2021), г. Кемерово; Международная научная конференция "Современная химическая физика - на стыке физики, химии и биологии" (2021), г. Черноголовка; XVI Всероссийский симпозиум по горению и взрыву (2022), г. Черноголовка; the 2nd International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (2022), г. Самара; XI Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса» (2022), г. Кемерово; XII Международный Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекислотная химия и экология Кузбасса» (2023), г. Кемерово; XVI Минский международный форум по теплообмену (2020), г. Минск, Белоруссия; The 3rd International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (2024), г. Самара; XVIII Минский международный форум по теплообмену (2026), г. Минск, Белоруссия; Международная конференция, посвященная 70-летию ФИЦ ПХФ и МХ РАН «Современная химическая физика на стыке физики, химии и биологии» (2026), г. Черноголовка; The 4th International Conference on Physics and Chemistry of Combustion and Processes in Extreme Environments (2026), г. Самара.

Публикации

Основные положения и результаты диссертационных исследований опубликованы в 11 статьях в научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых базами данных *Web of Science* и *Scopus*.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 114 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок и 6 таблиц. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 141 наименование.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Термические способы переработки твердых топлив и горючих отходов

Термические способы переработки твердых топлив — это методы, основанные на использовании высоких температур для преобразования топлива с целью получения энергии, улучшения его свойств или получения ценных продуктов. Эти способы широко применяются в энергетике, металлургии, химической промышленности и других отраслях. Основные термические методы включают: прямое сжигание, пиролиз и газификацию топлив [6].

Прямое сжигание — это самый простой и наиболее распространенный способ получения энергии из твердых топлив. В этом процессе топливо сгорает в присутствии кислорода или воздуха при высоких температурах, превращая химическую энергию в тепловую. Полученное тепло используется для производства пара, электроэнергии или тепла для технологических процессов. Этот метод исторически является самым древним способом использования топлив и широко применялся еще с древних времен — от костров в первобытных обществах до современных теплоэлектростанций.

Пиролиз — термическая переработка твердого топлива в отсутствие или при очень низком содержании кислорода. В результате образуются твердые (кокс), жидкие (пиролизные смолы) и газообразные продукты. Используется для получения синтетического газа (газ, состоящий из водорода, монооксида углерода и других компонентов), смол, угольных пеков и других ценных продуктов, которые далее могут быть использованы как сырье или топливо. Пиролиз широко применяется для переработки угля, древесины и отходов, а также для получения альтернативных видов топлива и химикатов [7].

Газификация — это термохимический процесс преобразования твердого топлива в газообразное топливо (синтез-газ или генераторный газ). Газификация осуществляется при высоких температурах в присутствии

определенного количества пара, кислорода, воздуха или их комбинации, что позволяет контролировать реакции окисления топлива и получать газ с необходимыми характеристиками. Полученный газ может быть использован для производства электричества, химикатов или для синтеза жидкого топлива. Интерес к технологиям, основанным на газификации углеродсодержащих материалов, постоянно растет и, как ожидается, продолжит расти с каждым годом (рис. 1.1) [8]:

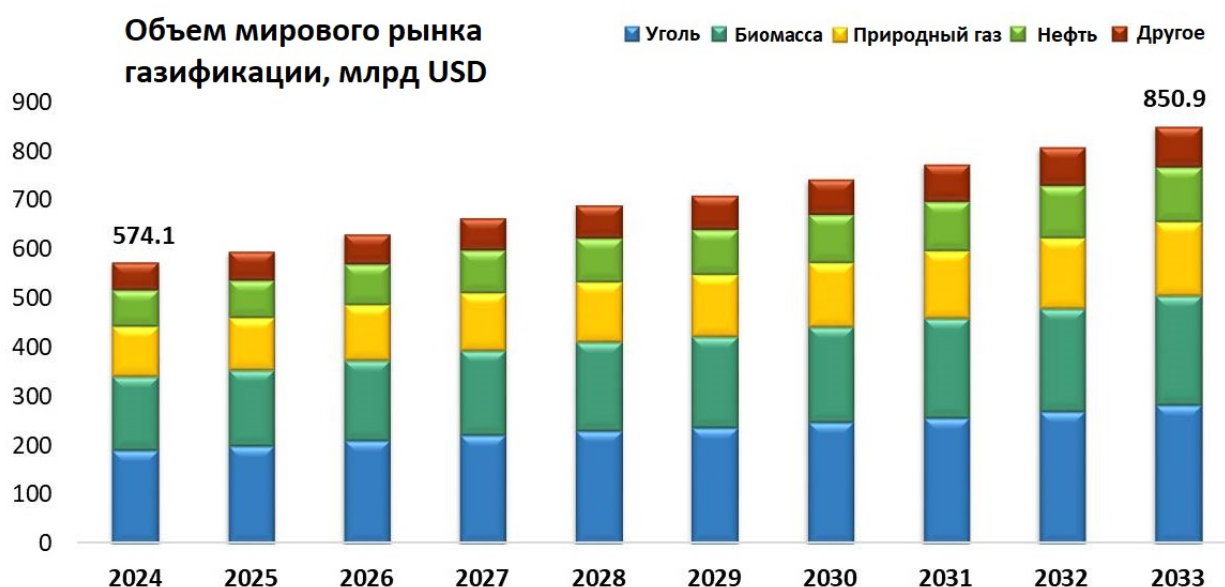


Рис. 1.1. Объем мирового рынка газификации по различным источникам сырья и прогноз [8].

Газификация — ключевая технология для переработки низкосортных топлив и/или отходов. Она расширяет их применение, позволяя использовать продукты газификации вместо нефти или газа, и способствует созданию экологически чистых энергетических установок. В энергетике это обеспечивают экологичные парогазовые станции, а в коммунальной сфере — эффективные отопительные системы.

Технологии на базе газификации позволяют повысить энергоэффективность и снизить экологический ущерб. Современные

электростанции на базе таких технологий достигают более высокого КПД по сравнению с циклами, основанными на прямом сжигании твердых топлив [9].

1.2. Классификация процессов газификации

Газификация топлив имеет долгую историю, в течение которой было создано большое количество различных газогенераторов [10]. Процессы газификации можно классифицировать по нескольким критериям: по теплоте сгорания получаемых газов, по типу дутья, по давлению, по рабочей температуре процесса, а также по типу слоя [11]. На последнем критерии остановимся более подробно, так как он оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики, эффективность процесса и возможность обработки различных видов топлива.

Исторически самыми старыми типами газогенераторов являются газогенераторы с плотным слоем (Moving/Fixed Bed) – камера с неподвижным или движущимся слоем твердого топлива. Существует два основных вида таких газогенераторов: с восходящим потоком (в таких устройствах топливо подаётся сверху, а газифицирующий агент поступает снизу и движется вверх) и с нисходящим потоком (в данном случае и топливо, и газифицирующий агент движутся сверху вниз) (рис. 1.2) [12]. Газогенераторы с неподвижным слоем обычно предназначены для небольших мощностей – до 10 МВт. Поэтому их чаще используют для децентрализованного производства электроэнергии на основе биомассы. Средний размер фракции используемого топлива составляет ~30 мм.

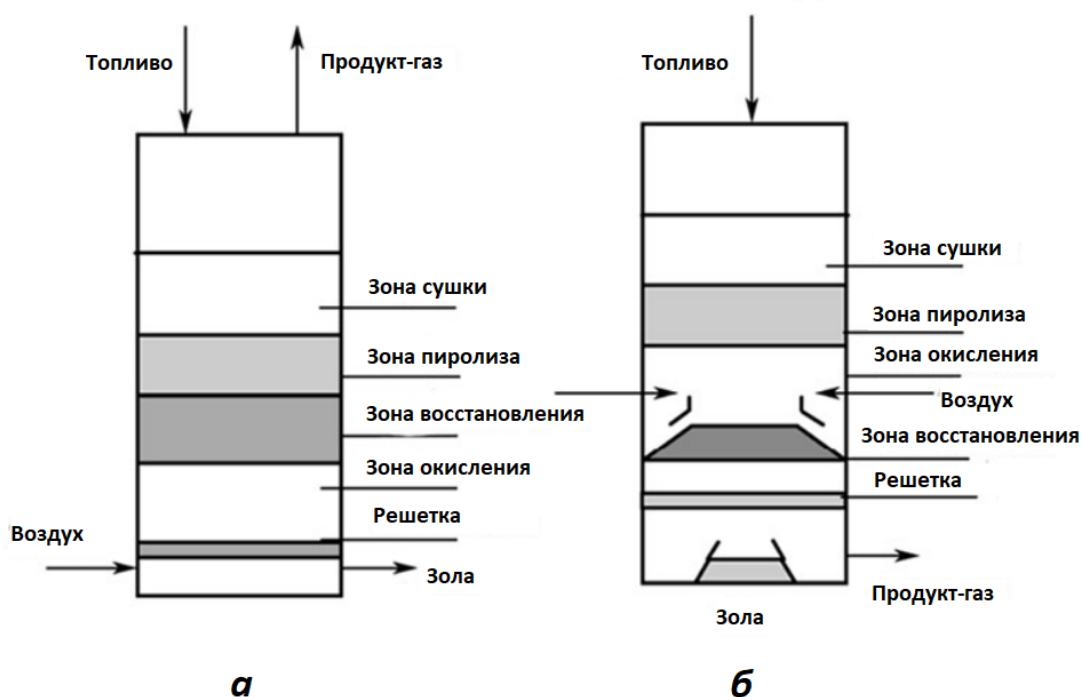


Рис. 1.2. Газогенератор с восходящим (а) или нисходящим потоком (б) газа [12].

Базовая конфигурация восходящего газогенератора плотного слоя схожа с конфигурацией доменной печи.

Такой газогенератор обладает высоким тепловым КПД, однако его производительность остается сравнительно низкой. Поскольку продукты пиролиза проходят через относительно холодную зону сушки, а не через высокотемпературную зону окисления, температура выходящего газа получается низкой. В результате в газификаторах этого типа образуется значительное количество пиролизных смол – около 50 г/м³.

Преимущества этого типа газогенератора включают эффективную теплопередачу за счет противотока твердых и газообразных веществ, что способствует более равномерному нагреву. Он позволяет перерабатывать влажное топливо, поскольку образующийся газ сушит его по мере движения вниз по реактору. Этот способ мало чувствителен к содержанию золы в топливе, а использование крупных частиц упрощает подготовку сырья. Выходящий из газогенератора газ при относительно низкой температуре

исключает необходимость дорогостоящих систем рекуперации тепла. Процесс является простым и недорогим.

Однако у этого типа газогенератора есть и недостатки: повышенное содержание смол в газе и необходимость тщательного контроля гранулометрического состава сырья (ограниченная способность перерабатывать мелкую фракцию топлива).

В газогенераторах с нисходящим потоком продукт-газ выходит из системы при высокой температуре. Обычно тепло, выделяющееся при газификации, используется для предварительного нагрева газифицирующего агента, что может повысить общую эффективность процесса почти до уровня газогенератора с восходящим потоком, но требует массивных и дорогих теплообменников. В газогенераторе с нисходящим потоком смола, образующаяся в процессе, проходит через слой горячего кокса, превращая большую часть смолы в газообразный продукт. Расположение реакционных зон в газогенераторе с нисходящим потоком ограничивает использование топлива с высоким содержанием золы. В газогенераторах такого типа некоторые компоненты золы могут плавиться в высокотемпературной зоне окисления, образуя более крупные комки при охлаждении в зоне газификации.

Основным преимуществом газогенератора с нисходящим потоком является производство относительно чистого газа с меньшим содержанием смол, что упрощает систему очистки газообразных продуктов. Такой газогенератор более прост в управлении по сравнению с реактором с восходящим потоком, а также обладает низкой чувствительностью к гранулометрическому составу топлива.

Газогенераторы с кипящим («псевдоожиженным») слоем (Fluidized Bed), основаны на технологии газификации Винклера и представляют собой тип энергетических установок, в которых топливо находится во взвешенном

состоянии благодаря подаче газифицирующего агента (снизу вверх) (рис. 1.3) [13].

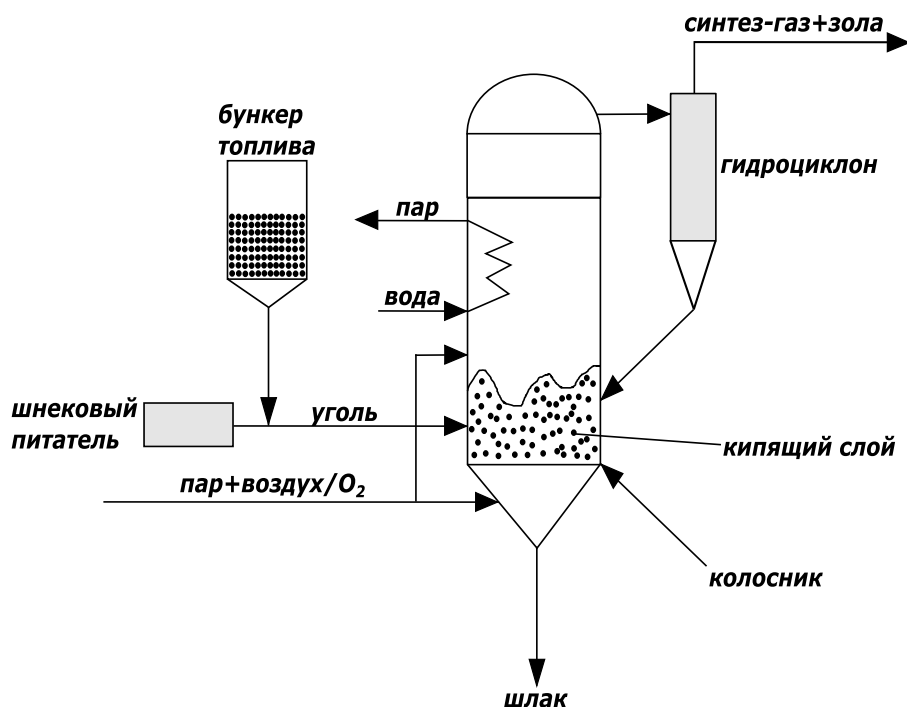


Рис. 1.3. Схема газогенератора Винклера [13].

Данные газификаторы были впервые коммерциализированы в 1926 году и стали первым промышленным применением технологии газификации в кипящем слое [14].

В газификаторах с псевдоожиженным слоем процессы сушки, пиролиза, окисления и восстановления не сосредоточены в определенной зоне газогенератора, как это происходит в газификаторах с неподвижным слоем. Вместо этого все процессы протекают по всему объему газогенератора, происходит интенсивное перемешивание мелких частиц, что обеспечивает высокую производительность. Характерный размер частиц сжигаемого топлива составляет около 2-3 мм.

К основным преимуществам газификаторов с псевдоожиженным слоем по сравнению с газификаторами с неподвижным слоем относятся однородность и контролируемость температуры за счет эффективного смешивания газа и

твердого вещества, высокая степень конверсии углерода, низкий уровень образования смол, а также гибкость в использовании различных видов топлива, скоростей подачи, размеров частиц и содержания влаги [15]. В газификаторах с псевдоожиженным слоем реакционные процессы происходят по всему объему, что обеспечивает значительно более высокую скорость реакции по сравнению с газификаторами с неподвижным слоем благодаря интенсивному контакту газа с твердым телом и увеличенной площади поверхности твердых частиц за счет меньшего их размера. Эти особенности делают масштабирование и эксплуатацию газификаторов с псевдоожиженным слоем более простыми и эффективными.

Существуют разные типы газификаторов с псевдоожиженным слоем: с барботажным, струйным, циркулирующим и двойным псевдоожиженным слоем. Время пребывания частиц топлива в таких реакторах обычно меньше, чем в газификаторах с неподвижным слоем, однако его можно увеличить за счет многократной рециркуляции, как в газификаторах с циркулирующим псевдоожиженным слоем. Газификаторы с псевдоожиженным слоем подходят для установок малой и средней мощности (от 500 кВт до 50 МВт). Несмотря на использование как для газификации угля, так и биомассы, они становятся все более популярными для переработки биомассы благодаря более низкой температуре газификации по сравнению с углем.

Газогенератор с газификацией в потоке (Entrained Flow) – газогенератор с высокодисперсным топливом, движущимся с высокой скоростью в потоке газа. Процесс осуществляется при атмосферном или повышенном давлении в прямоточном режиме, причем топливо и окислитель движутся в одном направлении (рис. 1.4) [16].

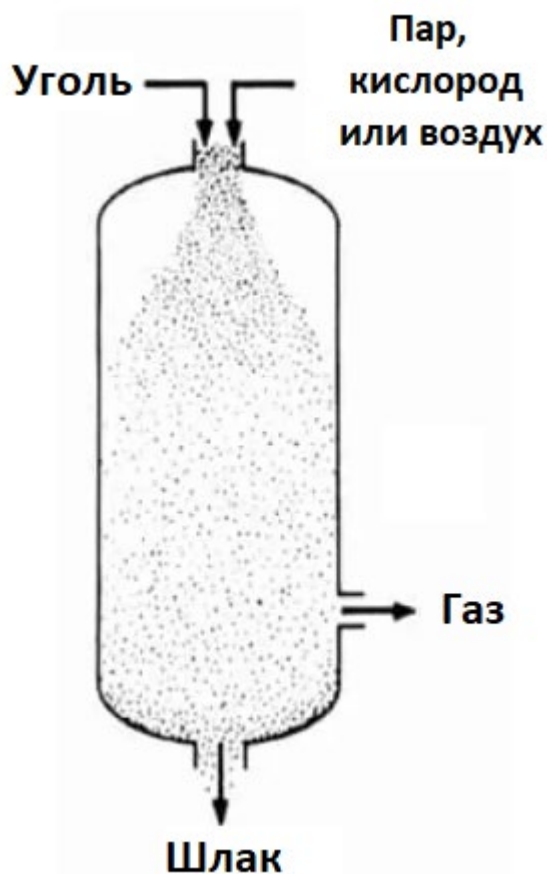


Рис.1.4. Схема газификатора в потоке [16].

Твердое топливо и газифицирующий агент подаются сверху и одновременно поступают в газогенератор. Для газогенераторов в потоке требуются очень мелкие частицы топлива (менее 0.1 мм) по сравнению с газогенераторами с псевдоожиженным слоем. В качестве газифицирующего агента используют кислород или воздух. Скорость подачи окислителя выше, чем в газогенераторах с циркулирующим псевдоожиженным слоем. Мелкие частицы топлива увлекаются газифицирующим агентом и движутся через газогенератор плотным облаком. Время пребывания частиц в газогенераторе очень мало, поэтому такой газогенератор работает при высокой температуре (около 1200–1500°C). Высокая температура и сильная турбулентность внутри обеспечивают быструю конверсию топлива, что способствует высокой производительности и малому содержанию смол в продукт-газе. Реакции газификации протекают с очень высокой скоростью. Большая часть золы

удаляется в виде шлака, поскольку рабочая температура газогенератора значительно превышает температуру плавления золы. Газогенераторы в потоке способны газифицировать любые виды топлива, однако предпочтение отдается топливу с низким содержанием влаги и золы для снижения потребления кислорода. Установки такого типа предназначены для масштабных промышленных применений (более 100 МВт). Технология газификации в потоке хорошо изучена и широко развита для ископаемого топлива, такого как уголь, и нефтеотходы.

Одной из самых известных технологий газификации в потоке является технология газификации, разработанная в компании Техасо (сейчас Air Products) [17, 18]. Эта технология внедрена на крупных угольных электростанциях с интегрированным газотурбинным циклом (IGCC) и заводах по производству химикатов из угля. Одним из самых известных примеров является электростанция Polk Power Station (США, Флорида) с мощностью около 250 МВт, которая эксплуатировалась компанией Тампа Electric с 1996 года по 2024. Она доказала коммерческую эффективность превращения угля в чистый газ. Процесс газификации Техасо позволяет перерабатывать нефтяной кокс, в котором содержится около 6 % серы.

Синтез-газ, полученный методом Техасо, служит важным сырьем для производства удобрений и жидкого топлива. Эта технология активно внедряется в различных странах, особенно в Китае, который является лидером в области её применения. Например, в Пучэне, где производительность установленного оборудования 1,8 миллиона тонн в год, уголь преобразуется в метанол и олефины.

Преимущества газификаторов в потоке связаны с высокой производительностью и эффективной конверсией топлива с получением высококачественного продукт-газа. Благодаря высокой рабочей температуре практически до нуля снижается выход смол, а короткое время пребывания в реакторе способствует высокой производительности процесса. Основными

недостатками технологии является дороговизна стадии подготовки топлива (необходимости дробления частиц), а также усложнение конструкции реактора из-за работы при высоких температурах, причем некоторые виды топлива могут образовывать едкий шлак, способный повреждать внутренние стенки.

1.3. Газификация в режиме фильтрационного горения

Фильтрационное горение (ФГ) — это распространение волн экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации окислителя, которое реализуется как в природных условиях, например, при тлении, или подземных пожарах, так и в различных технологических процессах [19]. Среди различных схем проведения процессов ФГ особый интерес представляет вариант с фильтрацией окислителя через твердые продукты сгорания, известный как спутное горение. Уникальной характеристикой таких волн является их способность концентрировать энергию сгорания топлива, что позволяет достигать теоретически неограниченных температур в зоне реакции [20]. Эффективное использование ФГ в технологических целях предполагает стационарное распространение плоского фронта реакции, заполняющего все сечение реактора.

Общая схема газификатора фильтрационного горения с восходящим потоком изображена на рис. 1.5. Перед фронтом горения пористая среда представляет собой конденсированное горючее с возможной примесью инертного компонента, который служит теплоносителем. За фронтом находятся конденсированные продукты горения и пористый химически инертный материал, выступающий в роли рекуператора тепла. Газ, содержащий окислитель, фильтруется в зону реакции снизу вверх, проходя через продукты горения. Выделяющееся тепло в ходе реакции передается в непрореагировавшие слои, инициируя в них собственное тепловыделение, что обеспечивает самоподдерживающийся процесс распространения фронта

горения. При низких скоростях подачи окислителя он полностью расходуется в зоне горения, а скорость распространения волны фильтрационного горения определяется его поступлением в реактор. В реальных условиях распространение фронта всегда сопровождается потерями тепла во внешнюю среду через излучение и теплопроводность, что приводит к снижению температуры и скорости горения по сравнению с их адиабатическими значениями.

Волна спутного горения топлива в потоке газообразного окислителя состоит из нескольких зон: зона сушки, где происходит нагрев среды и удаление влаги из твердого материала; зона пиролиза, в которой из углеродсодержащей твердой фазы выделяются газообразные вещества, пары жидких углеводородов, пирогенетическая вода и образуется кокс; зона горения, в которой происходят основные окислительно-восстановительные реакции, обеспечивающие необходимое тепловыделение; зона охлаждения, в которой конденсированные продукты горения охлаждаются за счет поступающего газообразного окислителя.

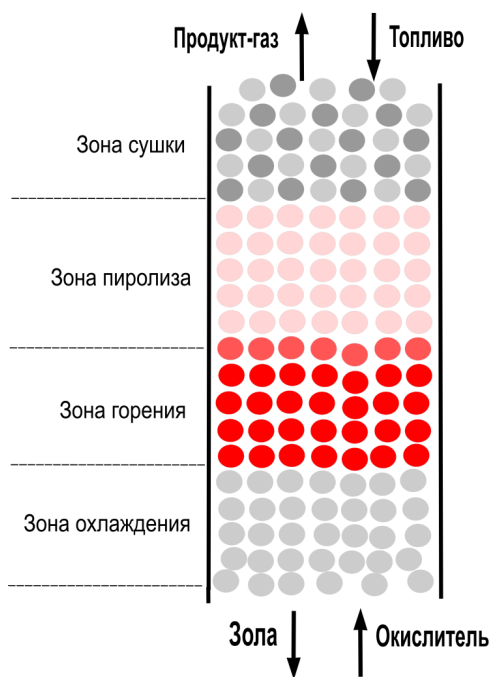


Рис. 1.5. Общая схема противоточного газификатора фильтрационного горения.

Распределение температур в твердой и газовой фазах по направлению фильтрации газа определяется интенсивностью межфазного теплообмена и химических реакций. В зависимости от соотношения концентраций окислителя к топливу и теплоемкостей газовой и конденсированной фаз реализуются различные тепловые структуры волны горения [21].

В случае **нормальной тепловой структуры волны горения** скорость распространения конвективной тепловой волны меньше скорости химической реакции. Теплоемкость потока конденсированной фазы превышает теплоемкость газовой фазы. В этом случае окислитель и исходная смесь поступают в реактор при начальной температуре, газовые продукты реакции выходят также при начальной температуре, а инертный компонент, остающийся за фронтом горения, выгружается при температуре выше начальной.

При **инверсной тепловой структуре волны горения** скорость распространения конвективной тепловой волны превышает скорость химической реакции. Теплоемкость конденсированной фазы меньше, чем у газовой. Здесь окислитель и исходная смесь поступают при начальной температуре, однако инертный компонент, выгружаемый из реактора, успевает практически полностью отдать тепло и охладиться до начальной температуры, а газообразные продукты выходят при температуре выше начальной.

Переходная тепловая структура волны характеризуется максимальной аккумуляцией энергии, при этом скорость распространения тепловой волны совпадает со скоростью химической реакции. Перед фронтом горения теплоемкость конденсированной фазы ниже, а после — выше, чем у газовой. Газообразный окислитель и исходная смесь поступают при начальной температуре, однако, в отличие от нормальной волны, газовые продукты реакции выходят при температуре выше начальной. Аналогично, инертный компонент выгружается не при начальной температуре, а при более высокой.

Газификация в режиме фильтрационного горения обеспечивает ряд преимуществ: высокую чистоту отходящих газов за счет низких скоростей фильтрации, что значительно снижает вынос пылевых частиц; высокий энергетический КПД процесса; возможность использования низкокалорийных топлив [22]. Поэтому особый интерес представляет применение фильтрационного горения со сверхадиабатическим разогревом для термической переработки различных низкокалорийных топлив, включая промышленные и бытовые отходы.

В настоящее время накоплено большое количество твердых углеродсодержащих отходов промышленного происхождения, пригодных для использования в качестве техногенного сырья. Вопросы экологии, энергосбережения и рационального природопользования выходят на первый план, а проблема их образования, накопления, хранения и утилизации становится особенно актуальной. В связи с этим продолжаются исследования и разработки перспективных технологий, позволяющих не только перерабатывать отходы, но и использовать их в топливно-энергетическом секторе.

1.4. Твердые серосодержащие топлива и отходы: бурый уголь, автомобильные покрышки, тяжелые нефтяные отходы

В настоящее время получение энергии из твердых топлив напрямую связано с развитием угольной промышленности. В России, как в мире в целом, по данным Международного энергетического агентства происходит незначительный рост потребления угля в последние годы (рис. 1.6), суммарное потребление угля составляет ~8.3 млрд. тонн в год [23]. Слабый рост потребления угля связан с развитием глобальных усилий по снижению углеродных выбросов и переходом на более экологичные источники энергии.

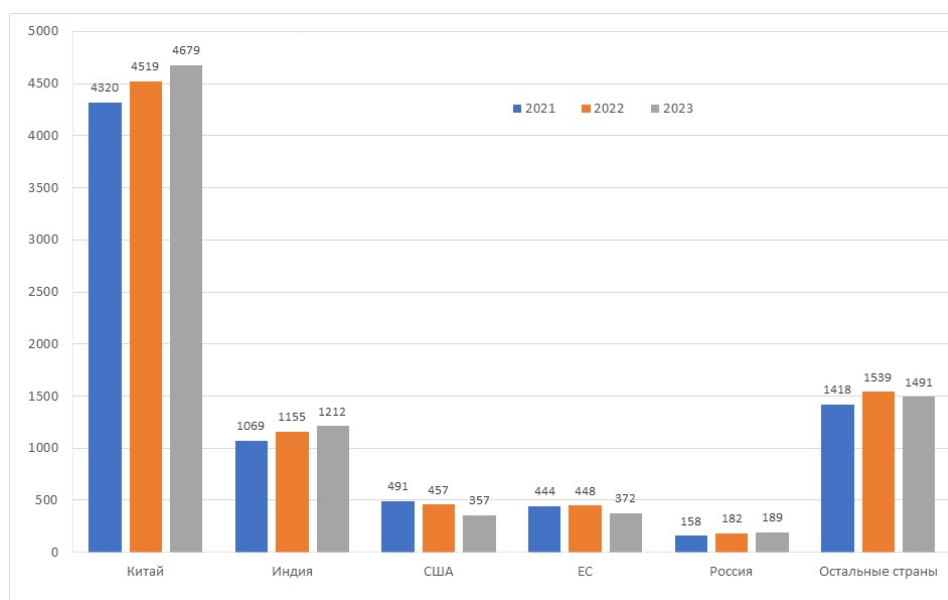


Рис. 1.6. Мировое потребление угля в 2021-2023 гг.

Среди различных видов топлива в мире бурый уголь считается самым дешевым и доступным источником энергии. Бурый уголь – твердое горючее ископаемое растительного происхождения, который является переходным звеном от торфа к каменному углю, качество которого естественным образом меняется. Состав бурого угля меняется в достаточно широком диапазоне, из-за более низкой стадии метаморфизма по сравнению с каменным углем или антрацитом.

Существуют следующие виды бурого угля: лигнит, обладающий четко выраженной древесной структурой, рыхлый землистый уголь и плотный блестящий уголь. Основные залежи бурого угля в России находятся в Сибирском федеральном округе (Канско-Ачинский и Кузнецкий бассейны); на Дальнем Востоке (Среднеамурский бассейн), в Якутии (Ленский угольный бассейн); в Иркутской области (Иркутский бассейн); в Центральной России (Подмосковный угольный бассейн). Запасы угля в России, учитываемые Государственным балансом запасов полезных ископаемых Российской Федерации, сосредоточены в 22 угольных бассейнах и 147 отдельных месторождениях. Из них 145.8 млрд т приходятся на долю бурых углей, 118.0 млрд т — каменных; 8.9 млрд т — антрацита [24]. Бурый уголь добывается и

широко используется во многих зарубежных странах (Китай, Индия, США), однако его добыча составляет всего около 15% от добычи высококачественных углей [25].

Бурый уголь классифицируется как топливо с низкой степенью углефикации ввиду относительно низкой концентрации углерода по сравнению с каменным углем или антрацитом. Это обуславливает меньшую удельную теплоту его сгорания, которая для бурого угля составляет около 15-25 МДж/кг [26]. Другим существенным недостатком бурого угля является высокая влажность, которая варьируется от 15 до 70%, а в среднем значение влажности составляет 25% [27]. Высокая влажность негативно сказывается на характеристике топлива и эффективности его использования, поскольку снижает удельную теплотворную способность. Кроме того, бурый уголь характеризуется высокой зольностью, которая колеблется в пределах от 20 до 35%, характерной чертой их является высокое содержание оксидов алюминия и железа [28]. Значительное содержание золы, подобно высокой влажности, понижает удельную теплотворную способность и оказывает негативное влияние на работу теплотехнического оборудования. Бурый уголь некоторых месторождений (например, Подмосковского бассейна) содержит достаточно высокое количество серы (~4.5%), что также негативно сказывается на его использовании в энергетических устройствах [29]. Сера присутствует в угле в виде неорганических и органических соединений. Высокосернистый уголь обычно содержит дисульфид железа (FeS_2 , пирит) в качестве основного серосодержащего минерала. Кроме пирита в углях имеются и другие сульфиды: халькопирит (CuFeS_2), и марказит (полисульфид железа, FeS_2). Вторым классом соединений, определяющим содержание серы в углях, являются сульфаты. Сульфатная сера находится в основном в виде CaSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2SO_4 , в меньших количествах встречаются FeSO_4 и CuSO_4 [30]. В среднем, сульфаты составляют примерно 10-12% от общего содержания серы в угле. Содержание сульфатной серы

значительно повышается при выветривании и сильном окислении углей [31]. Органическая сера связана либо в гетероциклические структуры (например, тиофен, арилсульфид и др.), либо входит в состав некоторых функциональных групп (меркаптан, алифатический сульфид и др.) [32].

Изношенные автомобильные покрышки являются одним из наиболее распространенных видов серосодержащих промышленных отходов [33] и относятся к 4 классу опасных отходов [34]. Ежегодно в мире насчитывается около 1,5 миллиардов автомобильных шин с истекшим сроком службы [35]. В России количество устаревших шин составляет около 50 миллионов шин в год. В России сейчас перерабатывают всего около 10% изношенных покрышек. За рубежом в новую продукцию перерабатывается менее 7% и около 11% используется для электрогенерации [36, 37]. Ожидается, что в течение следующих трёх десятилетий ежегодное производство отходов во всём мире значительно увеличится и достигнет 3.4 миллиарда тонн [38]. На рисунке 1.7 показана общая структура типичной автопокрышки и её компонентов. В состав автопокрышек входят: каучук, наполнители (мел, сажа), упрочнители (нейлон, сталь), пластификаторы (смолы, масла), присадки, оксид цинка и сера. Их количество и соотношения меняются в зависимости от производителя, сезонности и модели автопокрышки.

В автопокрышках сера выполняет роль вулканизирующего агента и способствует соединению молекул каучука в прочную пространственную сеть.



Рис. 1.7. Типичная автопокрышка и ее компоненты [39].

На протяжении многих лет захоронение и прямое сжигание отработанных шин были двумя наиболее распространёнными, дешёвыми и простыми способами утилизации. Накопленные изношенные шины представляют собой серьезную экологическую проблему [40]. Шины обладают высокой пожароопасностью, а при их неорганизованном сгорании на открытом воздухе в окружающую среду попадают продукты неполного сгорания: мелкая сажа, диоксид серы, полиароматические углеводороды и другие вещества, отнесенные к I и II классам опасности [41, 42]. Более того, накопление дождевой воды внутри шин приводит к вымыванию из нее токсичных веществ (например, тяжелых металлов), вызывая тем самым загрязнение подземных вод. В то же время, автомобильные шины как топливо характеризуются низкой влажностью и высокой теплотворной способностью [43].

На сегодняшний день в области устойчивого обращения с изношенными автопокрышками, которые относятся к резинотехническим отходам, были достигнуты значительные успехи. Существуют три основных способа

использования изношенных автопокрышек: восстановление протектора и повторное использование, механическая переработка и пиролиз [44]. Восстановление протектора – замена изношенных нитей в шинах с истекшим сроком службы на новые нити с дальнейшим покрытием нового слоя резины. Благодаря этому можно снизить количество изношенных шин и исходных материалов для производства шин. Недостатком восстановления протектора является необходимость в значительных инвестициях в высококвалифицированный персонал и специальное оборудование. Механическая переработка б/у шин включает их измельчение с последующим отделением металлических элементов и волокон от резиновой составляющей. Полученную измельченную резину можно добавлять в полимерные или бетонные матрицы с дальнейшим использованием в различных областях гражданского строительства. Использованные автопокрышки после их переработки (преобразования в новые продукты) можно также использовать в качестве покрытий для спортивных и детских площадок. При пиролизе использованных автопокрышек в печах различной конструкции образуются четыре основных продукта: металлокорд, пиролизная жидкость, технический углерод и пиролизный газ. Полученные продукты используются как исходный материал для создания товарных продуктов в различных отраслях экономики (металлургия, энергетика, химическая промышленность и др.).

Тяжелые нефтяные отходы (ТНО) — это остаточные нефтесодержащие фракции, образующиеся при переработке нефти и не поддающиеся дальнейшему эффективному использованию в качестве моторных или котельных топлив без дополнительной переработки [45]. К ТНО обычно относят: мазут, гудрон, тяжелый газойль каталитического крекинга, асфальт после деасфальтизации гудрона, экстракты при селективной очистке масляных фракций, а также нефтешламы и кислые остаточные продукты. Для ТНО характерна высокая температура кипения (свыше 450–500°C), высокая

вязкость и плотность (950–1000 кг/м³), что создает сложности при транспортировке и переработке [46]. В составе таких отходов содержится повышенное количество серы, металлов (никеля, ванадия, железа), асфальтенов, смол и гетероатомных соединений, включая хлорорганические вещества [47].

Среди ТНО особо опасными отходами считаются кислые гудроны – отходы 2 класса опасности, образующиеся на нефтеперерабатывающих и маслоочистительных заводах при очистке масляных фракций нефтепродуктов серной кислотой [48]. Они представляют собой вязкую жидкость, которая, наряду с органическими веществами, содержит от 15 до 70% серной кислоты [49]. Хранение подобных тяжелых углеводородов в резервуарах недопустимо и их чаще всего размещают в прудах-накопителях. Со временем вредные вещества, присутствующие в тяжелых углеводородах, начинают проникать в почву, грунтовые воды и, в меньшей степени, в воздушную среду, представляя токсическую угрозу для живых организмов.

Из-за сложного состава кислых гудронов и их высокой агрессивности не существует универсального способа их утилизации [50]. К тому же высокое содержание серы затрудняет их переработку и утилизацию [51]. В основном используются термические методы (низкотемпературные, при 150–350°C и высокотемпературные, при 1000–1200°C с избытком кислорода) [52]. Это способствует уменьшению количества захораниваемых отходов, однако полностью проблему не решает, поскольку объемы перерабатываемого кислого гудрона до сих пор невелики.

1.5. Методы улавливания и нейтрализации серосодержащих соединений при термической переработке конденсированных топлив и горючих отходов

Сера — пятый по распространённости элемент на Земле. Она может существовать в органических и неорганических формах, а также в различных степенях окисления — от восстановленного сероводорода до окисленного

сульфата. Исторически геологическая деятельность, такая как вулканизм, являлась основным источником серы в атмосфере. Однако в последние столетия значительную роль начали играть антропогенные факторы, такие как внесение сернистых удобрений, выбросы сульфатов в водные экосистемы и кислотные дожди, вызванные сгоранием ископаемого топлива (приводит к выбросам оксидов серы (SO_x) в атмосферу) [53, 54].

Диоксид серы выделяется при сжигании углеродсодержащего топлива (угля, нефти, отходов) или других материалов, содержащих серу. Диоксид серы (SO_2) относится к категории атмосферных загрязнителей; это бесцветный, едкий, токсичный газ с резким запахом, который может оказывать значительное влияние на здоровье человека и атмосферную среду. Когда SO_2 попадает в атмосферу, он окисляется воздухом с образованием серного ангидрида, который может поглощать водяной пар, формируя кислотные дожди и нанося многогранный вред экологической среде. Во-первых, кислотные дожди ускоряют эрозию поверхности растительности, повреждают тканевую структуру и хлорофилл листьев. Кислотные дожди, вызванные промышленными выбросами, попадая в реки, озера и другие водоемы, вызывают закисление воды, что увеличивает растворимость некоторых тяжелых металлов. Кроме того, SO_2 также представляет серьезную опасность для человека, так как длительное воздействие диоксида серы может раздражать дыхательную систему и повышать риск развития рака.

Крупнейшим источником выбросов SO_2 в атмосферу является сжигание ископаемого топлива на электростанциях и других промышленных объектах [55]. Антропогенные источники серы включают предприятия, использующие ископаемое топливо с высоким содержанием серы, а также предприятия, работающие с серосодержащим сырьем, например, заводы по производству серной кислоты и сульфата аммония. Металлургическая промышленность играет важную роль в экономике многих стран, при этом её выбросы

диоксида серы составляют от 30 до 40% от общего объема выбросов SO_2 , что вызывает серьезные экологические проблемы для системы экологического управления.

Существуют три основных подхода к контролю выбросов диоксида серы в промышленности: использование экологически чистого топлива с низким содержанием серы; удаление серы из топлива до его сжигания; а также обессеривание дымовых газов в процессе горения [56]. В настоящее время технологии обессеривания в теплоэнергетике, угольной промышленности и других отраслях промышленности достигли значительного развития [57].

Методы очистки дымовых газов от серосодержащих газов можно условно классифицировать на три основные группы: мокрые, полусухие и сухие. Каждый из них обладает своими особенностями, применимыми в различных условиях и для различных объемов выбросов [58]. Выбор конкретного метода зависит от объема выбросов, требований к экологической безопасности, технических возможностей и экономической целесообразности конкретной установки.

1.5.1. Мокрые способы нейтрализации серосодержащих соединений в дымовых газах

Мокрые способы нейтрализации серосодержащих газов при термической переработке твердых топлив включают использование жидких поглотителей для удаления сернистых соединений из дымовых газов. Они широко применяются в тепловых электростанциях и промышленных установках, перерабатывающих твердые топлива. В качестве поглотителей используются кальциевые сорбенты (известняк, гашеная известь) [59], оксиды магния или цинка [60], гидроксиды натрия или калия [61], морская вода [62], аммиак [63] и др.

На рис. 1.8 представлено упрощённое схематичное изображение системы мокрой известковой десульфуризации дымовых газов. Дымовые газы

поступают в нижнюю часть абсорбционной колонны, а предварительно приготовленная известковая суспензия распыляется в верхней его части. Такой режим обеспечивает противоточное движение дымовых газов и суспензии, что способствует высокой эффективности поглощения SO_2 суспензией. Очищенный дымовой газ выходит из верхней части колонны в дымовую трубу.

В абсорбере суммарно протекает следующая реакция:

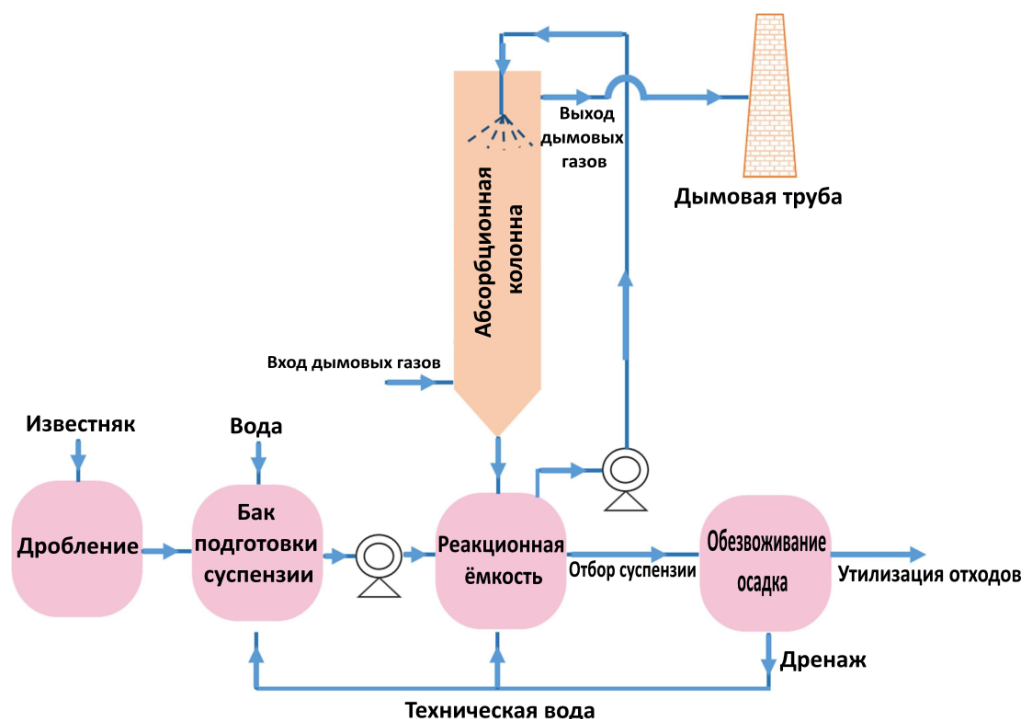
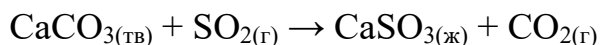


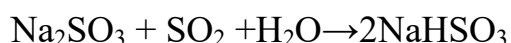
Рис. 1.8. Традиционная конструкция и принцип работы системы мокрой известковой десульфуризации дымовых газов [64].

После абсорбции суспензия возвращается в реакционную емкость, а далее полученный раствор сульфита кальция могут принудительно окислять воздухом до сульфата кальция (который выделяется в виде гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)). В зависимости от концентрации SO_2 и избытка воздуха в дымовых газах, а также от pH известковой суспензии, некоторые системы могут работать в режиме естественного окисления. При естественном окислении основным продуктом нейтрализации является смесь из 50–60 %

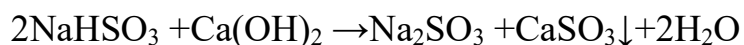
$\text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в виде осадка, который трудно поддается обезвоживанию, в то время как при принудительном окислении в составе конечного продукта содержится ~90 % $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, поэтому чаще всего контролируют процесс окисления [65]. После обезвоживания остатка полученный продукт обычно используется для производства гипсокартона или в цементной промышленности. Система мокрой известковой десульфуризации дымовых газов способна удалять SO_2 с эффективностью от 92% до 98% [66].

Процесс с использованием извести, обогащенной магнием, представляет собой разновидность известкового метода, в котором применяется особый тип извести — магниевая известь (с содержанием MgO около 5–8%) или доломитовая известь (с содержанием MgO около 20%). Так как соли магния лучше растворимы по сравнению с кальциевыми солями, абсорбирующая суспензия становится значительно более щелочной, что позволяет достичь высокой эффективности удаления SO_2 в скруббере меньших размеров по сравнению с традиционными известняковыми системами [67]. Кроме того, конечные продукты нейтрализации магниевым сорбентом менее поддаются обезвоживанию, чем гипс, образуемый при мокром известковом методе абсорбции.

Системы десульфуризации дымовых газов с двойным щелочным циклом сочетают высокую эффективность натрийсодержащих поглотителей с экономичностью регенерации извести/известняка [61]. В ходе этого процесса SO_2 реагирует с раствором NaOH , Na_2CO_3 и Na_2SO_3 , приводя к образованию, в основном, Na_2SO_3 и NaHSO_3 , например, по реакции:

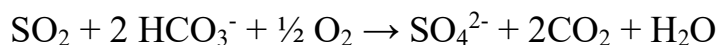


Щелочной натриевый раствор поглощает SO_2 , а отработанная абсорбирующая суспензия регенерируется с помощью CaO , CaCO_3 или Ca(OH)_2 :



Именно поэтому данный метод называется двойной щелочной очисткой. В результате реакции сульфиты или сульфаты кальция выпадают в осадок и удаляются в виде шлама, а регенерированный раствор натрия возвращается в абсорбер для повторного использования. Основным преимуществом двойного щелочного цикла является высокая эффективность улавливания SO_2 (до 98%) [64].

Для очистки дымовых газов от SO_2 можно использовать морскую воду, используя её естественную щелочность. Благодаря наличию в морской воде ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} происходит эффективное поглощение SO_2 из дымовых газов. Этот процесс основан на следующей химической реакции:



Абсорбированные стоки смешиваются с дополнительной морской водой для поддержания оптимального уровня pH, необходимого для процесса окисления. Подаваемый воздух способствует окислению HSO_3^- и удалению растворенного CO_2 . В результате вода насыщается кислородом, а ее pH восстанавливается до нейтрального значения перед сбросом в море. При использовании этого метода сульфат SO_4^{2-} полностью растворяется в морской воде, что исключает необходимость утилизации осадка. Эффективность удаления SO_2 системой на основе морской воды составляет от 85% до 98% [68]. Однако у этого процесса есть ряд недостатков: высокий расход морской воды (из-за низкого содержания щелочных компонентов) и большие размеры оборудования.

При нейтрализации SO_2 из дымовых газов водным раствором NH_3 образуется $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который может найти применение при производстве удобрений [69]. Однако высокая стоимость этого способа очистки и избыток этого удобрения из других источников в промышленно развитых странах ограничивают применение этого процесса.

Мокрый метод десульфуризации обеспечивает высокую эффективность нейтрализации ($> 90\%$) при мольном соотношении кальция к сере $\text{Ca/S}=1-2$ [70], но у него есть недостаток в получении кислых суспензий, которые увеличивают капитальные затраты и затрудняют обработку материала после абсорбера/скруббера. При этом также образуются сточные воды, которые требуют комплексной очистки.

1.5.2. Полусухие способы нейтрализации серосодержащих соединений в дымовых газах

Метод полусухой очистки дымовых газов от серы представляет собой технологию нейтрализации оксидов серы (SO_2 , SO_3) каплями суспензии щелочного сорбента, распыляемого непосредственно в поток дымовых газов. На эффективность полусухого обессеривания влияют несколько факторов, включая состав дымовых газов [71], условия распыления [72], а также эффективность используемого сорбента [73]. Кроме того, значительное влияние оказывает конструкция и режим работы самого реактора [74]. Для реализации полусухой сероочистки применяются различные типы устройств. Среди технологий полусухой десульфуризации промышленных газов наиболее распространенными являются метод циркуляционного псевдоожиженного слоя (CFB) и процесс абсорбционной сушки распылением [75, 76].

Аппараты с циркулирующим псевдоожиженным слоем характеризуются высокой эффективностью реакции и высоким коэффициентом использования

сорбента, что позволяет очищать большие объемы дымовых газов с высоким содержанием серы (рис. 1.9) [77].

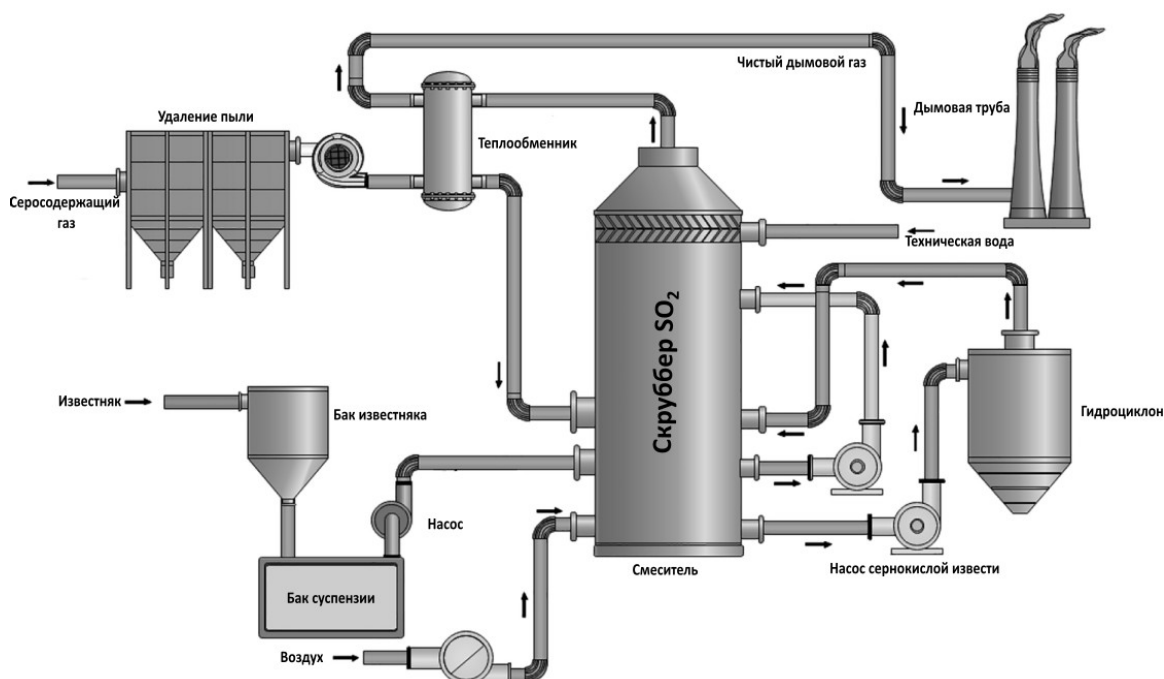


Рис. 1.9. Схема процесса десульфуризации с использованием CFB [77].

Возможны две схемы подачи сорбента: смешение негашеной извести с водой до подачи в реактор и подача сухой негашеной извести в реактор с распылением капель воды над местом подачи сухого сорбента.

В обоих случаях дымовые газы поступают в колонну десульфуризации, в которую подается сорбент из системы предварительной подготовки. После того как сорбент нейтрализует SO_2 , он превращается в сухой продукт, так как происходит испарение влаги высокотемпературными дымовыми газами. Дымовые газы после десульфуризации выводятся из верхней части десульфуризационной башни. После того как десульфуризированные дымовые газы проходят через циклонный пылеуловитель, мельчайшие твердые частицы вместе с дымовыми газами выводятся из верхней части, а непрореагировавший сорбент возвращается в десульфуризационную башню для повторного использования. Дымовые газы, выходящие из циклонного

пылеуловителя, поступают в многоступенчатый пылеуловитель (рукавный фильтр или электрофильтр), а отфильтрованная сухая зола выводится из нижней части многоступенчатого пылеуловителя. Очищенный от пыли газ выводится из дымохода.

В случае распыления капель воды, распределение сорбента происходит более равномерно, ускоряются реакции абсорбции SO_2 и повышается эффективность массообмена, а также увеличивается стабильность работы оборудования. Меньший размер капель способствует улучшению равномерности распределения температуры и скорости испарения внутри реактора, тем самым повышая эффективность десульфуризации [78]. Температура контролируется путем регулировки количества распыляемой воды, при этом не образуются сточных вод, система обладает высокой адаптивностью, широким диапазоном регулировки нагрузки, а эффективность десульфуризации может превышать 98 %.

При абсорбционной сушке распылением в абсорбционной башне распыляется щелочная суспензия с помощью форсунок на капли для контакта и реакции с дымовыми газами (рис. 1.10) [79].

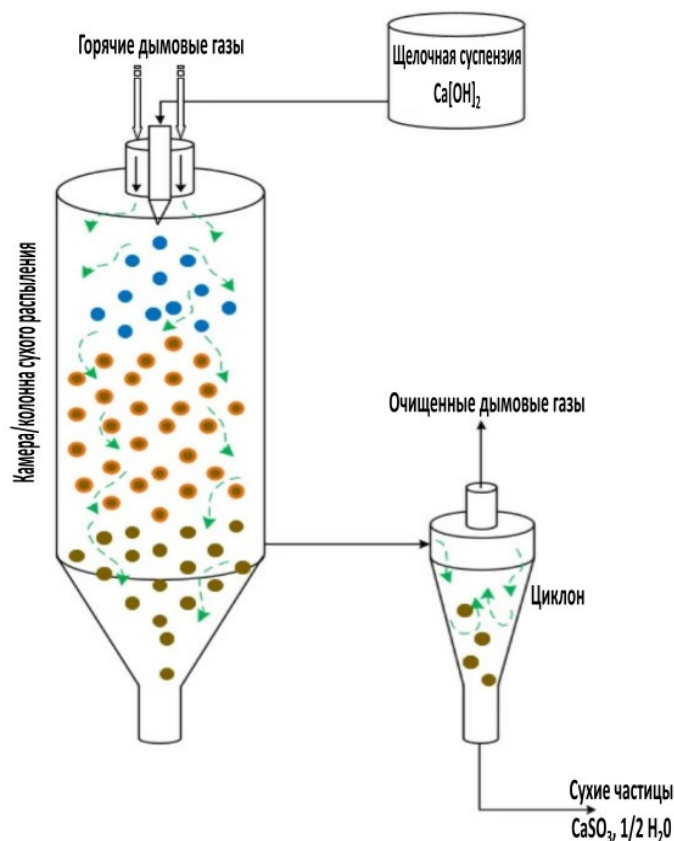


Рис. 1.10. Схема процесса десульфуризации с использованием адсорбционной сушки распылением [79].

Горячий дымовой газ, содержащий SO_2 , обычно в противотоке, вступает в контакт с распыляемыми каплями сорбента. Внутри каплей он вступает в реакцию с водным щелочным сорбентом с образованием полугидрата сульфита кальция. По мере продвижения капель через башню они теряют воду в результате теплообмена между горячим дымовым газом и холодными каплями суспензии, пока не превратятся в высушенные твердые частицы. Затем твердые частицы извлекают, снова превращают в суспензию и частично возвращают в цикл. В промышленности могут использоваться несколько форсунок, а дымовой газ может подвергаться предварительной обработке для удаления захваченных твердых частиц и последующей обработке с помощью фильтров и/или циклонов.

Этап распыления в процессе распылительной сушки является первым и самым важным этапом, от которого зависят физико-химические свойства

конечного продукта. Распыление капель, выходящих из сопла, приводит к образованию капель разного размера. Физические свойства, расход и скорость движения суспензии, давление, скорость и расход распыляющего газа, а также геометрия сопла определяют распределение капель по размерам, угол конуса выходного факела и начальную скорость капель. Все эти переменные определяют траектории движения капель. Дымовые газы поступают в скрубберную колонну, как правило, одновременно с потоком капель. Режим противотока снижает скорость испарения и ускоряет процесс десульфуризации (последний происходит быстрее в жидкой фазе). Дымовые газы поступают в скруббер при более высокой температуре, чем капли, что приводит к тепло- и массообмену между двумя фазами. В результате на движение капель влияет движение дымовых газов, а на движение дымовых газов — движение капель.

Однако у этого процесса есть некоторые недостатки: основное оборудование — вращающийся атомайзер — подвержен износу, что приводит к высоким затратам на обслуживание; система склонна к образованию накипи и засорам, а осадок должен выводиться наружу; кроме того, у процесса относительно слабая адаптивность к изменениям нагрузки дымовых газов и концентрации SO_2 , а эффективность десульфуризации обычно составляет менее 90 %.

Процесс десульфуризации дымовых газов с циркуляционным пылеобразным слоем стал одним из лучших методов полусухой десульфуризации после более чем тридцати лет постоянных улучшений. Однако соотношение Ca/S в полусухом процессе выше, чем в других, что ведет к увеличению производства шлака для десульфуризации. Образующийся полусухой шлак десульфуризации обладает высоким содержанием кальция и серы, характеризуется мелкими частицами, пористой структурой и большой удельной площадью поверхности. Эти свойства позволяют использовать полусухой шлак в качестве связующего компонента

при производстве строительных материалов. Благодаря значительному содержанию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, шлак проявляет щелочные свойства, что делает его пригодным для улучшения кислотных почв. Пористая структура шлака способствует его способности к адсорбции и очистке осадочных сточных вод. В составе шлака также обнаружены такие соединения, как $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO , что открывает возможности для полноценной утилизации и повторного использования этого материала [80].

1.5.3. Сухие способы нейтрализации серосодержащих соединений в дымовых газах

Сухая десульфуризация дымовых газов является одним из наиболее перспективных направлений современных исследований, вызывающих значительный интерес в области очистки дымовых выбросов. Это связано с рядом существенных преимуществ, таких как высокая эффективность удаления сернистых соединений, простота технологии, низкие эксплуатационные затраты и минимальный риск возникновения вторичного загрязнения.

Были достигнуты значительные успехи в разработке и применении различных процессов сухой десульфуризации дымовых газов и эффективных установок сухой десульфуризации [81].

В настоящее время используются следующие основные технологии сухой десульфуризации дымовых газов: в неподвижном слое, в движущемся слое, в кипящем слое, а также путём впрыска в трубопровод (duct injection/pipeline injection).

Сухая десульфуризация с неподвижным слоем сорбента характеризуется простотой эксплуатации и стабильностью работы. Дымовые газы, проходя через реактор, заполненный неподвижным слоем сорбента с высокой площадью поверхности, например, гашеной известью или другими соединениями, попадают на поверхность сорбента, после чего вступают в

химическую реакцию с активными центрами, превращаясь в твердые продукты (гидраты сульфита и сульфата кальция).

Эффективность десульфуризации в неподвижном слое зависит от множества факторов: типа, активности и способа получения сорбента; состава дымовых газов, особенно концентрации SO_2 и скорости подачи окислителя; условий реакции (температура и давление); конструкции реактора [82]. Использовались различные типы поглотителей серы, включая соединения кальция [83], магния [84], активированный уголь [85], а также бикарбонат и карбонат натрия [86].

Для достижения высокой эффективности нейтрализации серосодержащих газов необходимо поддерживать соответствующие условия (например, температура и давление). В зависимости от вида сорбента оптимальная температура нейтрализации может меняться от $\sim 120^\circ\text{C}$ в случае MgO и NaHCO_3 эффективность нейтрализации SO_2 более 95 % до 450°C в случае феррита цинка (ZnFe_2O_4) при 0.98 МПа со схожей эффективностью нейтрализации [87], [84], [88]. Таким образом, правильный подбор сорбента и условий эксплуатации позволяет достигать высоких результатов независимо от температуры.

Интересной схемой сухого способа нейтрализации является совмещение технологии псевдоожиженного слоя (с подачей известняка) с технологией неподвижного слоя, заполненного активированным углем, что позволяет добиться очень низких выбросов SO_2 , несмотря на более высокую стоимость процесса [89].

По мере эксплуатации эффективность сорбента в неподвижном слое со временем снижается из-за его постепенного насыщения. Для поддержания высокой эффективности системы требуется периодическая замена или регенерация сорбента. Правильный подбор температуры, времени и метода промывки позволяет максимально сохранить эффективность

регенерированного сорбента. Следует иметь в виду, что с увеличением числа циклов регенерации происходят определённые потери сорбента.

Несмотря на эффективность технологии десульфуризации дымовых газов в неподвижном слое для снижения выбросов серосодержащих газов при сжигании топлива в малых установках, этот способ очистки сталкивается с рядом проблем, таких как высокий перепад давления, необходимость в значительном пространстве, высокая стоимость материалов и частая замена сорбента. Кроме того, регенерация сорбента в неподвижном слое затруднена, что негативно сказывается на экологической и экономической эффективности технологии. Эта методика особенно подходит для случаев, когда концентрация серосодержащих газов в дымовых газах низкая, объем выбросов невелик, а начальные инвестиции и эксплуатационные расходы – сравнительно небольшие. Таким образом, технология с неподвижным слоем сорбента оптимальна для небольших котлов и промышленных процессов с периодической потребностью к десульфуризации, которые могут эффективно эксплуатироваться с минимальным техническим обслуживанием.

Реакторы с движущимся плотным слоем сорбента, созданные на базе технологий с неподвижным слоем сорбента, имеют высокую эффективность поглощения серосодержащих газов. Основными компонентами системы десульфуризации с движущимся слоем являются десульфуризационная колонна, бункер для сырья и бункер для отходов. Принцип их работы основан на том, что сорбент постепенно движется сверху вниз через загрузочное отверстие в верхней части колонны. Дымовые газы поступают в десульфуризационную колонну по трубопроводу, проходят через слой сорбента и вступают в реакцию с SO_2 для очистки газов. В большинстве случаев для обессеривания используют активированный уголь или кальцийсодержащие соединения. В этой системе движения сорбента и дымовых газов могут быть направлены перпендикулярно друг другу, что увеличивает площадь и продолжительность контакта, обеспечивая высокую

эффективность очистки [90]. Идея использования подвижного слоя с активированным углем для очистки дымовых газов впервые была предложена компанией Bergbau-Forschung в Германии [91]. В настоящее время благодаря развитию технологий сформировались несколько технологических процессов с движущимся плотным слоем сорбента, один из которых представлен на рис. 1.11 [92].

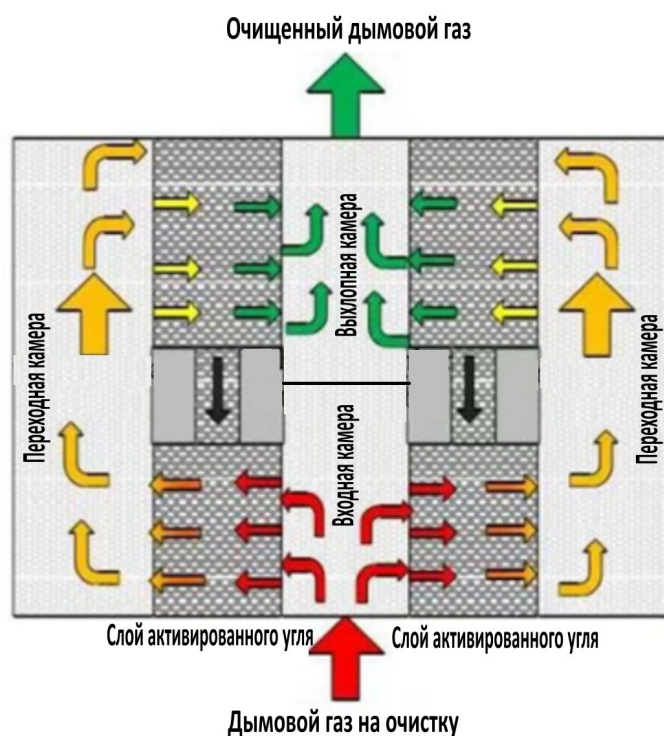


Рис. 1.11. Схема процесса десульфуризации с движущимся слоем сорбента [92].

Следует отметить, что высота слоя сорбента и скорость потока дымовых газов являются двумя ключевыми конструктивными и эксплуатационными параметрами, которые оказывают значительное влияние на производительность реактора десульфуризации данного типа. Кроме того, эффективность обессеривания зависит от конфигурации системы (противоточная или прямоточная), температуры (обычно в диапазоне 80–350°C), размера частиц и вида используемого сорбента [93].

Несмотря на то, что система с движущимся слоем работает при низких температурах, характеризуется надежностью и отсутствием сброса сточных вод, она сталкивается со значительным расходом сорбента, неизбежным абразивным износом твердых частиц, а также сложностью управления процессом.

Сухая технология с циркулирующим псевдоожиженным слоем и высокой эффективностью десульфуризации дымовых газов впервые была успешно внедрена и введена в эксплуатацию в Мюнхене в ноябре 1984 года [94]. В процессе десульфуризации, использующем технологию циркулирующего псевдоожиженного слоя, дымовые газы подают в нижнюю часть слоя через трубку Вентури. В слой вводится сорбент (например, порошок гашеной извести), который взаимодействует с SO_2 в дымовых газах. Очищенный дымовой газ выводится из верхней части псевдоожиженного слоя. Газовые и твердые фазы разделяются с помощью циклонного сепаратора. Отделенные твердые частицы могут быть повторно использованы [95].

В реакторе с циркулирующим псевдоожиженным слоем существуют различные типы радиальных распределений потока твердых веществ: равномерное по всему сечению, U-образное и другие [96, 97]. Кроме того, в таких установках есть разные режимы течения: плотное движение твердых частиц, разреженное гетерогенное течение, равномерное разреженное движение и др. [98]. Падение давления, распределение доли пустот, локальное распределение потока сорбента, время пребывания и распределение частиц в циркулирующем псевдоожиженном слое изучаются с помощью методов визуализации частиц, отслеживания отдельных частиц и специальных пробоотборных зондов [99]. Распределение частиц внутри слоя зависит не только от условий эксплуатации, но и от свойств частиц, а также геометрии слоя. Разработана новая конструкция многоступенчатого псевдоожиженного слоя, которая помогает избегать негативных эффектов и повышает эффективность удаления серы [100]. Понимание характера

движения частиц помогают лучше проектировать и улучшать реактора CFB при промышленном использовании.

В процессе десульфуризации, осуществляемой путём впрыска в трубопровод, пространство между котлом и пылеуловителем используется в качестве реактора, что представляет собой простое, компактное и экономичное решение. Данный способ предусматривает распыление сорбента в поток дымовых газов между воздухоподогревателем и пылеуловителем в хвостовой части котла, благодаря чему он стал особенно популярным для малых и средних котельных благодаря простоте эксплуатации, минимальным требованиям к площади и низким первоначальным инвестициям. Реализация этого процесса возможна с помощью распыления сухого сорбента на основе натрия (NaHCO_3) или гашеной извести (Ca(OH)_2) (табл. 1) [92].

Таблица 1. Сравнение двух основных сорбентов при впрыске в трубопровод.

Вид сорбента	NaHCO_3	Ca(OH)_2
Рабочая температура, °C	130 – 200	200 – 400
Эффективность нейтрализации	> 95 %	> 95 %
Размер частиц	30 – 40 мкм	15 – 20 мкм
Соотношение $\text{Ca(Na)}/\text{S}$	1.05 – 2.5	2 – 3
Преимущества	Быстрая нейтрализация; низкотемпературная очистка; одновременное удаление HCl и HF	Низкая стоимость нейтрализации
Побочные продукты	Na_2CO_3 , Na_2SO_3	$\text{CaSO}_3/\text{CaSO}_4$
Области применения	Заводы по сжиганию отходов, угольные электростанции и др.	Стекольные заводы, дымовые газы коксовых печей и др.

При подаче в трубопровод время пребывания сорбента в системе невелико, что требует его рециркуляции, то есть непрореагировавшая гашеная известь возвращается в трубопровод для реакции с SO_2 , что значительно повышает эффективность нейтрализации без увеличения экономических затрат.

К основным факторам, влияющим на обессеривание дымовых газов путём впрыска в трубопровод, относятся соотношение кальция/натрия и серы, температура, концентрация диоксида серы, время пребывания в системе и система впрыска. Уменьшение размера частиц и увеличение соотношения натрия и серы могут повысить эффективность обессеривания [101]. Однако влияние размера частиц и соотношения натрия и серы на эффективность десульфуризации зависит от скорости подачи сорбента.

В стремлении повысить эффективность десульфуризации за счет постоянной оптимизации технологических параметров крайне важно соблюдать баланс между улучшениями и экономическими последствиями таких корректировок. Повышение соотношения сорбента и серы – способ повышения эффективности десульфуризации – неизменно приводит к увеличению расхода сорбента, что влечет за собой рост материальных затрат. В то же время увеличение времени пребывания газов в реакторе десульфуризации может потребовать модернизации или усовершенствования существующей конструкции. Такие изменения требуют значительных капиталовложений и могут привести к увеличению эксплуатационных расходов. Сложное взаимодействие технической оптимизации и финансовых соображений является важнейшим аспектом процесса десульфуризации и требует тщательной оценки для достижения оптимального баланса.

Мокрая десульфуризация отличается высокой эффективностью, а её побочные продукты могут быть переработаны; этот метод особенно подходит для очистки дымовых газов с высоким содержанием серы при больших объемах газа. Хотя мокрый известково-гипсовый метод широко применяется в большинстве промышленных установок для очистки дымовых

газов, он имеет ряд недостатков, таких как большое количество сточных вод, коррозия оборудования и высокие капитальные затраты. Технология полусухой десульфуризации, сочетающая преимущества мокрой и сухой очистки, занимает меньшую площадь, не требует использования сточных вод и не вызывает коррозии, а также позволяет одновременно удалять HCl, диоксины и другие загрязнители. Однако её эффективность ниже, поэтому она менее подходит для очистки дымовых газов со средней и высокой концентрацией серы, а вопрос безопасной утилизации золы после десульфуризации ещё нуждается в дальнейшем изучении. Сухая десульфуризация обладает рядом преимуществ, таких как совместное удаление различных загрязнителей, высокая адаптивность, снижение нагрузки на технологический поток, простота процесса, отсутствие коррозии и необходимости в очистке сточных вод. В настоящее время этот метод используется в промышленности реже, чем другие. С совершенствованием технологий и сорбентов сухая десульфуризация будет иметь многообещающие перспективы применения в промышленности.

1.5.4. Введение сорбентов непосредственно в шихту на стадии газификации

Кроме рассмотренных выше способов очистки дымовых газов, существуют методы нейтрализации кислых газов непосредственно на стадии газификации топлив в плотном слое, при этом сорбенты добавляют заранее в перерабатываемую шихту [102] или впрыскиваются в псевдоожиженный слой [103].

Нейтрализация серы кальциевыми сорбентами непосредственно на стадии газификации шихты должна быть более эффективной благодаря более высокой концентрации серосодержащих газов и меньшему их объёму по сравнению с очисткой дымовых газов, разбавленных N_2 , CO, H_2 и CO_2 , что позволяет значительно снизить нагрузку на систему очистки дымовых газов.

Введение сорбента непосредственно в газифицируемую шихту ранее было изучено в ФИЦ ПХФ и МХ РАН применительно к нейтрализации хлора. Исследовали нейтрализацию хлористого водорода кальциевыми сорбентами при газификации угля в плотном слое в противотоке газовой и твердой фаз. Показано, что можно уловить до 80% хлора при соотношении $\text{Ca/Cl}=3.7$ [104]. Также было показано, что полученный продукт нейтрализации (CaCl_2) может частично разлагаться при высоких температурах и наличии влаги [105]. Несмотря на то, что объект исследования был отличным от серы, общие подходы схожи для обоих загрязнителей.

Сухая десульфуризация в реакторе с впрыском сорбента — сложный высокотемпературный многофазный процесс, требующий точного контроля множества параметров для достижения высокой эффективности. Ключевыми факторами, влияющими на результат десульфуризации, являются соотношение кальция и серы (Ca/S), температура, время контакта, размер частиц сорбента, износ сорбента, степень смешивания газов и твердых частиц, а также реакционная способность веществ [106, 107, 108, 109]. Соотношение Ca/S в дымовых газах играет решающую роль: умеренное его увеличение повышает эффективность удаления SO_2 , однако увеличивает эксплуатационные расходы. При слишком высокой температуре происходит спекание поверхности сорбента, что ухудшает его активность. Оптимальный диапазон для эффективной десульфуризации — от 850 до 1150°C. Повышению эффективности нейтрализации серосодержащих газов способствует увеличение времени пребывания сорбента и повторное его использование. Использование мелкозернистого известняка повышает эффективность за счет увеличения удельной поверхности и улучшения контакта с SO_2 , ускоряя реакцию нейтрализации, однако размер частиц должен соотноситься со скоростью потока дымовых газов. Кроме того, следует учитывать место и способ подачи сорбента в реактор. Так в работе [110] показано, что при подаче сорбента — бикарбоната натрия — в

высокотемпературную зону камеры сгорания обеспечивается высокая эффективность десульфуризации.

Сухая десульфуризация в реакторе с впрыском сорбента отличается высокой эффективностью, простотой и экологичностью, однако эффективность использования кальция невысока, и при соотношении $Ca/S=2.5$ эффективность нейтрализации составляет более 90 % только в самых оптимальных режимах. Эта технология больше подходит для малых и средних котлов, работающих на угле со средним или низким содержанием серы.

При нейтрализации серы доломитом непосредственно в газификаторе с псевдоожиженным слоем возможно многократное использование доломита благодаря его регенерации в отдельном устройстве, а также получению элементарной серы в качестве товарного продукта. Стоимость процесса регенерации может быть частично компенсирована за счет извлечения элементарной серы из отходящих газов регенерации доломита, богатых серой [111].

Организация режима горения в плотном слое оказывает значительное влияние на поглощение серосодержащих газов щелочными сорбентами (время нахождения в высокотемпературных зонах пиролиза и горения, направление и скорость фронта горения, температура горения, вид сорбента, соотношение сорбент/S и др.). Например, в работе [112] исследовали нейтрализацию серосодержащих газов кальциевыми сорбентами при горении в плотном слое различных биотоплив: рисовой соломы, эфиопского рапса, пшеничной соломы. Степень улавливания серы при температуре горения 1100°C составляла 25-35%, а при температуре 800°C – уже 40-50% при соотношениях $Ca/S=5-6$.

1.6 Заключение

Как описано выше, технологии прямого сжигания, пиролиз и газификация позволяют эффективно преобразовывать различные виды топлива в энергию,

а также получать ценные химические и энергетические продукты. Показано, что одной из перспективных технологий является газификация, благодаря возможности использования низкосортных ресурсов и отходов, а также снижению экологической нагрузки.

Анализ различных типов газификаторов, включая газогенераторы с неподвижным, псевдооживленным и движущимся слоями, показал их преимущества и ограничения в зависимости от условий эксплуатации и характеристик перерабатываемого сырья. Показано, что одной из перспективных технологий является газификация в режиме фильтрационного горения.

Выше рассмотрены различные методы улавливания и нейтрализации серосодержащих соединений, включающие мокрые, полусухие и сухие способы очистки дымовых газов. Наиболее эффективными являются мокрые и полусухие методы, позволяющие достигать высокой степени очистки, однако они сопряжены с рядом экологических и экономических недостатков, таких как образование сточных вод и необходимость регенерации сорбентов. Перспективными являются способы, в которых происходит совмещение газификации топлив с нейтрализацией серосодержащих соединений непосредственно в процессе газификации, поскольку это позволяет существенно снизить концентрацию загрязнителей ещё до стадии очистки дымового газа. Такой подход способствует сокращению капитальных вложений и эксплуатационных расходов на последующие системы очистки дымовых газов.

ГЛАВА 2. ВЫБОР СОРБЕНТА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

В связи с ужесточением требований к экологической чистоте продуктов сгорания твердых топлив необходима разработка новых и усовершенствование уже имеющихся методов очистки газов от вредных веществ. Для очистки дымовых газов используются дорогостоящие системы, в которых для нейтрализации кислых примесей в дымовых газах широко используются различные материалы, содержащие оксиды, гидроксиды и карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов.

Основная идея рассматриваемого в данной работе метода поглощения серосодержащих газов заключается в добавлении кальцийсодержащих сорбентов к шихте, загружаемой в противоточный реактор-газификатор фильтрационного горения (рис. 2.1).

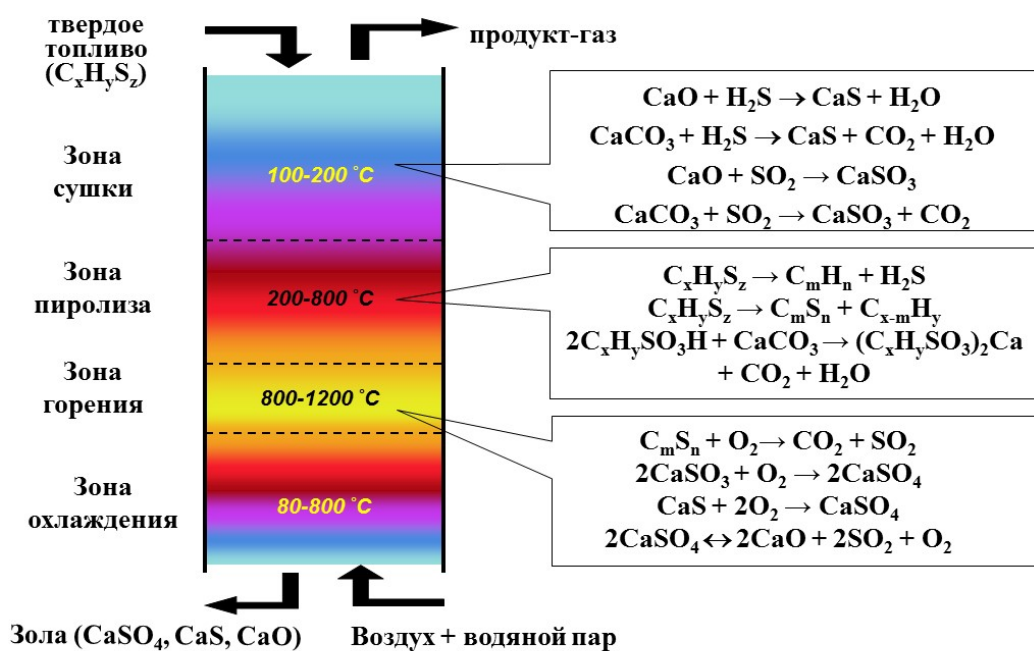


Рис. 2.1. Превращения серы при газификации.

Характерное для фильтрационного горения в реакторе с восходящим потоком формирование внутри реактора пространственно разделенных зон создаёт благоприятные условия для поглощения/нейтрализации соединений

серы. В верхней зоне температура невысока и создаются условия, когда пары воды и сероводород частично конденсируются на холодной поверхности в верхних непрореагировавших слоях шихты. Образующаяся сероводородная кислота может при этом нейтрализоваться минеральными компонентами шихты, в том числе специально добавленными щелочными сорбентами. В зонах пиролиза и сушки поток газа фильтруется через шихту, обеспечивая взаимодействие потока газа с поверхностью сорбента. Образовавшиеся при нейтрализации серосодержащих газов сульфат, сульфит и сульфид кальция преимущественно выгружаются вместе с золой из нижней части реактора и экологической опасности не представляют. Таким образом, поглощение выделяющихся при пиролизе серосодержащих газов щелочными сорбентами в зоне сушки и нагревания помогает в существенной мере снизить содержание серосодержащих загрязнителей в продукт-газе и, в конечном счёте, в дымовых газах.

2.1. Термодинамический анализ поведения сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов

В условиях шахтного газификатора сульфаты и сульфиды металлов, образующиеся в зонах сушки и пиролиза, поступают в зону горения, в которой сульфиды окисляются преимущественно до сульфатов. В то же время, при высокой температуре сульфаты металлов могут частично или полностью разлагаться до оксида металла, оксида серы (IV) и кислорода.

При выборе щелочного сорбента для нейтрализации серосодержащих газов при газификации топлива необходимо учитывать следующие критерии: реакционную способность сорбента с серосодержащими газами, устойчивость продуктов нейтрализации и их токсичность, а также доступность и стоимость сорбента [113].

Обычно в качестве сорбентов используют оксиды, гидроксиды, карбонаты и ацетаты щелочных и щелочноземельных металлов. Для того чтобы оценить их поведение в условиях реактора-газификатора проведём

термодинамический анализ стабильности сульфатов металлов в условиях прохождения высокотемпературной зоны горения.

Термодинамические расчеты равновесного состава многокомпонентных систем выполнены с использованием коммерческой программы Terra [114].

Равновесия были рассчитаны при атмосферном давлении (0.1 МПа) в диапазоне температур 0–1500 °С, что соответствует возможным условиям в различных зонах реактора при газификации в фильтрационном режиме. Состав атмосферы в условиях шахтного газификатора меняется от восстановительной в зонах пиролиза и сушки к окислительной атмосфере в зоне охлаждения. Для того, чтобы оценить влияние окислительного/восстановительного характера среды, расчеты были выполнены для систем, состоящих из С, Н, О, S, Me (Me = Na, K, Mg, Ca, Ba). В расчетах использовали мольное соотношение $Me_xSO_4/H_2=1$ или $Me_xSO_4/O_2=1$ соответствующее восстановительной или окислительной среде.

Равновесие для сульфата магния в восстановительной среде во всем температурном диапазоне полностью смещается в сторону образования сероводорода, а магний при невысоких температурах находится в форме $Mg(OH)_2$, после дальнейшего повышения температуры (выше ~200°С) гидроксид магния разлагается на оксид магния и воду (рис. 2.2).

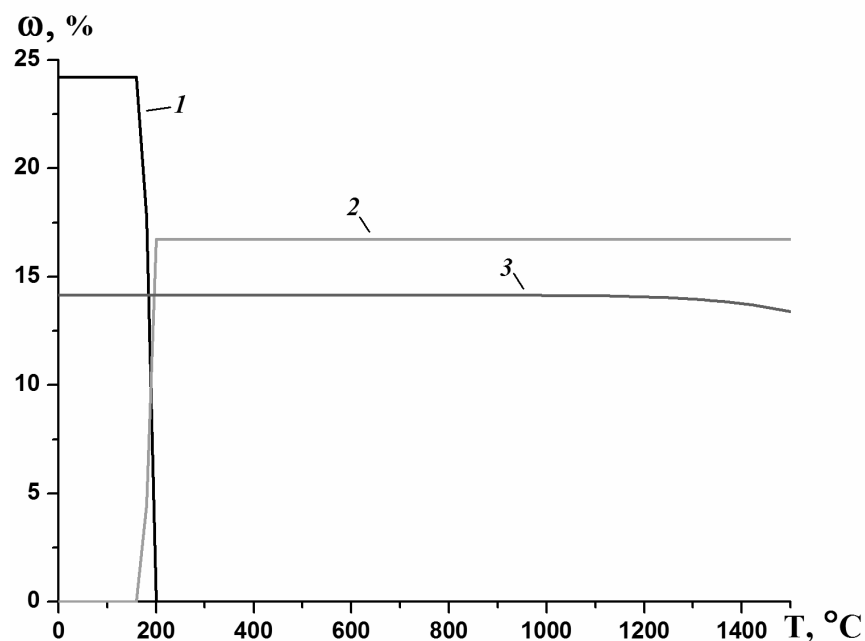


Рис. 2.2. Зависимость равновесной массовой доли веществ от температуры для системы $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2$ (восстановительная атмосфера). Представлены концентрации веществ, содержащих Mg и/или S: 1 – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (тв.), 2 – MgO (тв.), 3 – H_2S (газ).

В окислительной атмосфере сульфат магния довольно устойчив вплоть до температуры $\sim 900^\circ\text{C}$, выше которой начинает разлагаться на оксид магния, диоксид серы и кислород (рис. 2.3). Таким образом, магний не подходит на роль поглотителя серосодержащих соединений в противоточном газификаторе, так как в восстановительной зоне соединения магния не будут реагировать с серосодержащими газами, а в окислительной зоне при высоких температурах, характерных для фильтрационного горения, соединения магния и серы будут разлагаться.

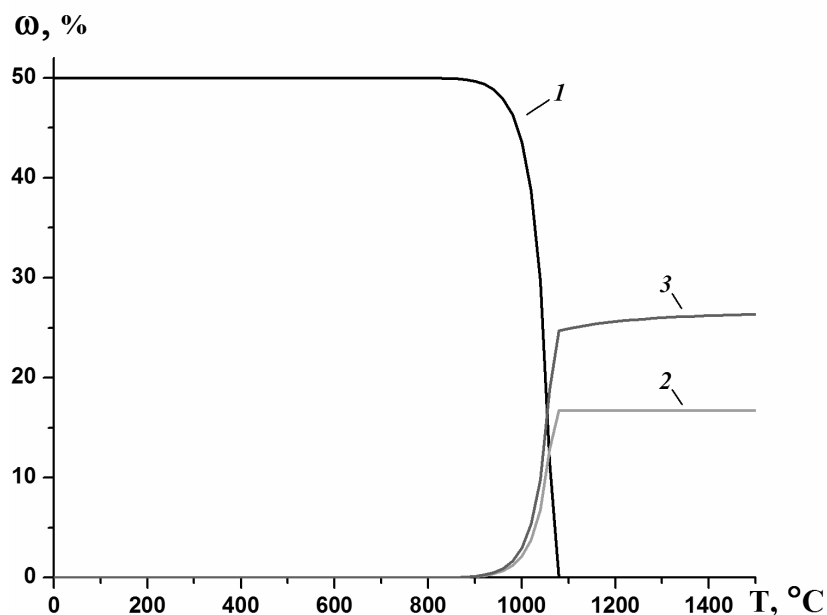


Рис. 2.3. Зависимость массовой доли веществ от температуры для системы $\text{MgSO}_4 + \text{O}_2$ (окислительная атмосфера). Представлены концентрации веществ, содержащих Mg и/или S: 1 – MgSO_4 (тв.), 2 – MgO (тв.), 3 – SO_2 (газ).

Расчёты показали, что сорбенты на основе кальция, натрия, бария и калия в условиях фильтрационного горения более пригодны для нейтрализации серосодержащих соединений. При использовании кальцийсодержащих сорбентов в восстановительной атмосфере при температуре до 100°C сера находится в формах сероводорода и сульфида кальция, то есть, происходят как конкурирующие реакции поглощения серосодержащих газов, так и выделение сероводорода (рис. 2.4). При повышении температуры выше 100°C равновесие сильно смещается в сторону образования сульфида кальция и будет происходить только нейтрализация серосодержащих газов.

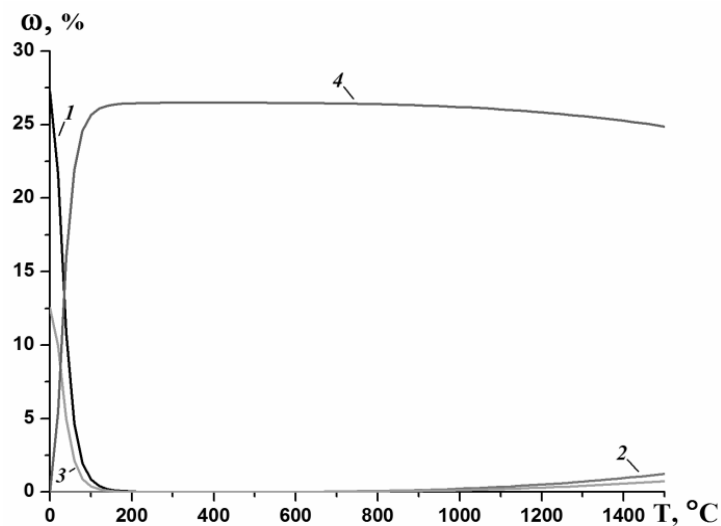


Рис. 2.4. Зависимость массовой доли веществ от температуры для системы $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2$ (восстановительная атмосфера). Представлены концентрации веществ, содержащих Ca и/или S: 1 – Ca(OH)_2 (тв.), 2 – CaO (тв.), 3 – H_2S (газ), 4 – CaS (тв.).

При температурах выше $\sim 1200^\circ\text{C}$ сероводород снова появляется в незначительных количествах, его концентрация растет с повышением температуры, а кальций переходит из сульфида в оксид.

В окислительной атмосфере при температуре до 1200°C будет преобладать твердый сульфат кальция, после чего с повышением температуры резко увеличивается скорость его разложения, и сера переходит в газовую фазу в форме SO_2 .

Вычисления, проведенные для бария, показывают, что он ведет себя сходно с кальцием, однако температура, при которой сера начинает из сульфида бария переходить в сероводород несколько выше – $\sim 1450^\circ\text{C}$.

Сульфаты натрия (рис. 2.5) и калия в восстановительной атмосфере стабильны до температуры $\sim 900^\circ\text{C}$. Выше этой температуры равновесие начинает смещаться в сторону выделения сероводорода. В окислительной атмосфере сульфаты натрия и калия стабильны во всем рассматриваемом температурном интервале. Однако, сохраняя химическую идентичность, эти

сульфаты возгоняются и, таким образом вместо того, чтобы выводить серу с золой могут накапливаться, конденсируясь в зоне пиролиза. Кроме того, следует учитывать, что сульфаты натрия и калия имеют относительно низкие температуры плавления (883 °С и 1069 °С соответственно), это может привести к образованию расплава и, как следствие, нарушению фильтрации газа и структуры фронта горения.

Сульфаты кальция и бария являются более тугоплавкими соединениями, поэтому использование соединений кальция и бария накладывает меньше ограничений на температуру в реакторе.

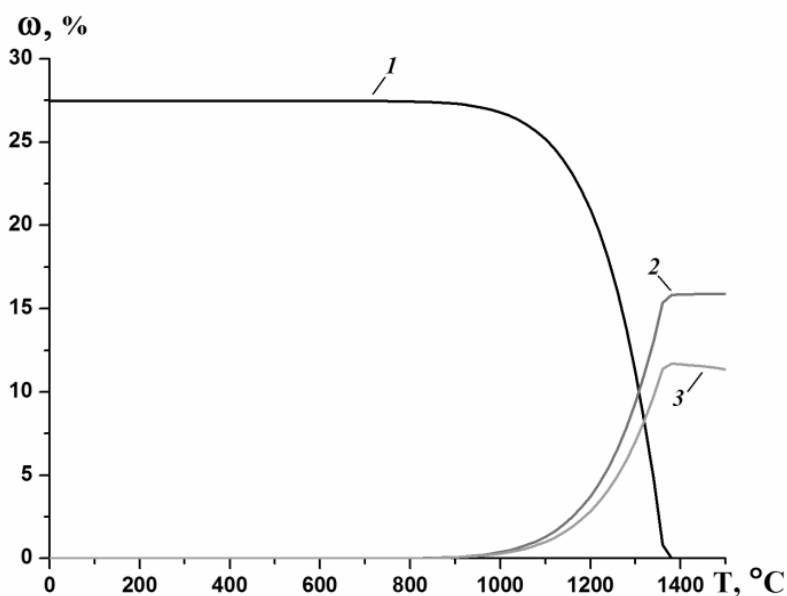


Рис. 2.5. Зависимость массовой доли веществ от температуры для системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$ (восстановительная атмосфера). Представлены концентрации веществ, содержащих Na и/или S: 1 – Na_2S (тв.), 2 – Na (газ), 3 – H_2S (газ).

Таким образом, термодинамический анализ показывает, что, с учетом химических и технологических особенностей, наиболее подходящими являются сорбенты на основе бария и, в несколько меньшей степени, кальция. Однако токсичность соединений бария и их высокая стоимость

делает предпочтительными сорбенты для нейтрализации серосодержащих газов на основе кальция.

2.2. Устойчивость сульфата кальция при газификации твердого топлива в фильтрационном режиме

Важным моментом, влияющим на степень поглощения серы, является устойчивость полученных продуктов нейтрализации (в основном, CaSO_4), которые в высокотемпературной зоне горения могут частично разлагаться [115]. На устойчивость сульфата кальция могут оказывать влияние и минеральные компоненты топлив [116]. Например, наличие диоксида кремния или оксида алюминия при высоких температурах может приводить к вытеснению диоксида серы из сульфата кальция, что снижает степень поглощения серы [117]. Кроме того, восстановительная газовая среда в реакторе может привести к образованию сульфида кальция из сульфата кальция, однако в этом случае сера все же остается в зольном остатке [118].

Для того, чтобы количественно оценить удержание соединений серы в составе сульфата кальция в высокотемпературной зоне проведём термодинамическую оценку количества серосодержащих газов, выделяющихся при разложении CaSO_4 в высокотемпературной зоне горения и проведём сравнение полученных данных с описанными в следующей главе экспериментальными результатами по поглощению серосодержащих газов при газификации серосодержащих топлив в реакторе фильтрационного горения.

Рассмотрим случай стационарной волны горения в реакторе-газификаторе непрерывного действия, в котором твердая пористая шихта, содержащая сульфат кальция, движется противотоком к подаваемому навстречу потоку газа. Предположим, что в высокотемпературной зоне горения устанавливается химическое равновесие обратимой реакции разложения сульфата кальция, т.е., для некоторого объема, принадлежащего этой зоне, можно вычислить равновесные концентрации CaSO_4 , Al_2O_3 , CaO и

т.д. (в конденсированной фазе), а также H_2S , SO_2 , H_2O , O_2 , N_2 (в газовой фазе). Строго говоря, в составе газовой фазы в зоне горения есть еще и CO , CO_2 , H_2 и другие продукты горения. Однако наличие таких газовых компонентов, как показывают проведенные ранее термодинамические расчеты [119], почти не влияет на рассматриваемые равновесия. Концентрация SO_2 в газовой фазе определяется из единственного уравнения: $2\text{CaSO}_4 = 2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. Таким образом, можно найти равновесное давление SO_2 над поверхностью CaSO_4 , так как конденсированная фаза в каждый момент времени имеется в большом избытке.

На основании сделанных предположений можно оценить максимальное количество диоксида серы, выделяемого в газовую фазу при разложении CaSO_4 . Качественно задача вычисления количества диоксида серы, уносимого газовым потоком, аналогична задаче об испарении жидкости из влажного пористого материала. Сделанное предположение о достижении равновесной концентрации диоксида серы в газе в этой аналогии равносильно допущению о том, что давление паров жидкости равно равновесному давлению насыщенного пара.

Термодинамические расчёты системы $\text{CaSO}_4/\text{воздух}/\text{H}_2\text{O}$ в мольном соотношении 10/10/1 проводили в диапазоне температур 1000–1300°C при атмосферном давлении. Также рассматривали случай без добавления паров воды. В расчетах принимали, что в составе воздуха 20 об. % O_2 и 80 об. % N_2 . Полученные равновесные концентрации газообразных соединений пересчитывали на равновесное парциальное давление (p_{SO_2} , Па), предполагая, что газы ведут себя как идеальные и их парциальные давления суммируются: $p_{\text{SO}_2} = P\gamma_{\text{SO}_2}/(\gamma_{\text{SO}_2} + \gamma_{\text{N}_2} + \gamma_{\text{O}_2} + \gamma_{\text{H}_2\text{O}})$.

Равновесное парциальное давление SO_2 в значительной степени зависит от температуры и практически не зависит от количества влаги (рис. 2.6), поэтому далее будем рассматривать случай без пара. При температуре выше 1200°C наблюдается резкий рост парциального давления SO_2 и при

1300°C оно составляет ~335 Па, что соответствует концентрации ~17 г/м³ (по уравнению Менделеева-Клайперона), при этом концентрации остальных газообразных веществ при атмосферном давлении примерно на 2 порядка выше.

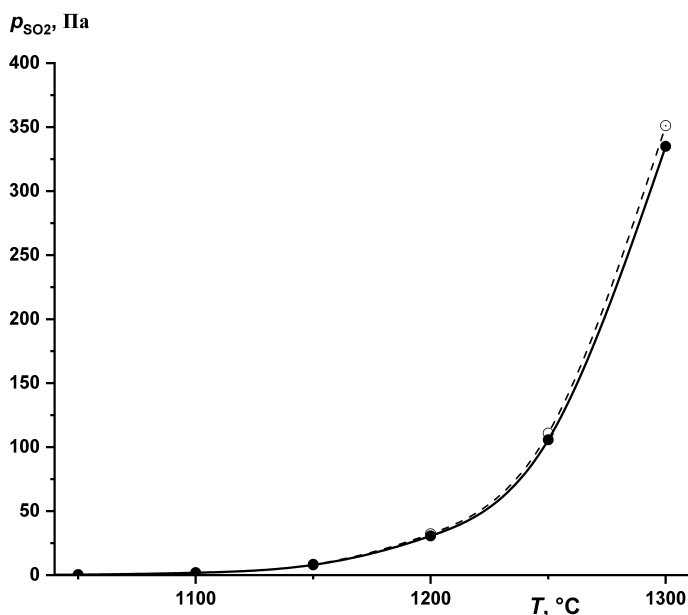


Рис. 2.6. Зависимость равновесного парциального давления SO₂ над CaSO₄ от температуры для системы CaSO₄/воздух/H₂O=10/10/0 (заполненные круги) и CaSO₄/воздух/H₂O=10/10/1 (пустые круги) [120].

Задавая скорость потока газа и площадь поперечного сечения реактора и используя вычисленное значение равновесного давления SO₂ можно вычислить массовый расход SO₂: $Q_{SO_2} = p_{SO_2} S v M_{SO_2} / (P V_m)$.

Применительно к условиям экспериментов, описанных в следующей главе ($S=0.00166$ м²; $v=0.151$ м/с; $P=0.1$ МПа [121]), можно получить оценку предельного, максимально возможного, выделения SO₂ в газовую фазу в зависимости от температуры в реакторе (рис. 2.7). При 1300°C массовый расход диоксида серы составляет ~2.4 мг/с.

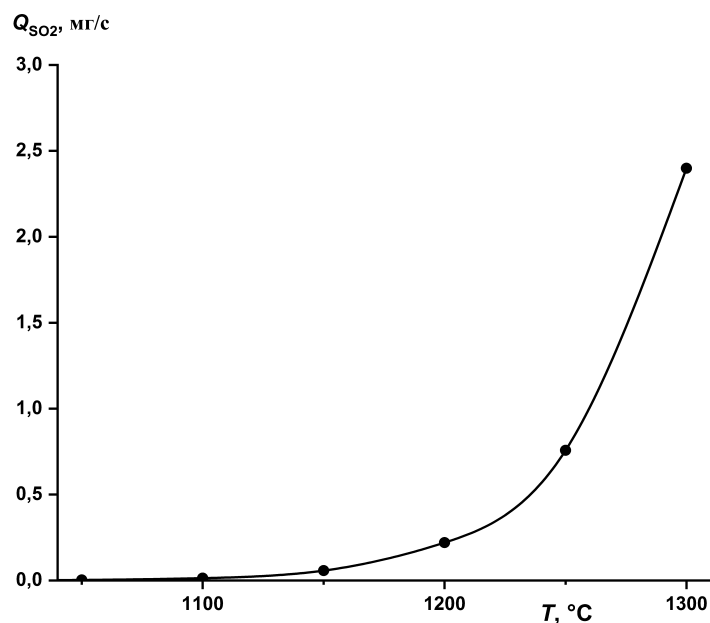


Рис. 2.7. Зависимость массового расхода, выносимого газовым потоком SO_2 от температуры. $S=0.00166 \text{ м}^2$; $v=0.151 \text{ м/с}$; $P=0.1 \text{ МПа}$.

Зная исходное количество серы в сжигаемой шихте (13 г) [120], можно определить массовую долю серы, остающейся в зольном остатке (рис. 2.8). Так как полученные расчеты относятся к максимально возможному выносу диоксида серы из реактора-газификатора, то в результате мы получаем нижний предел по массовой доле серы, остающейся в твердом остатке горения (при условии полного поглощения серы сорбентом в вышележащих слоях шихты).

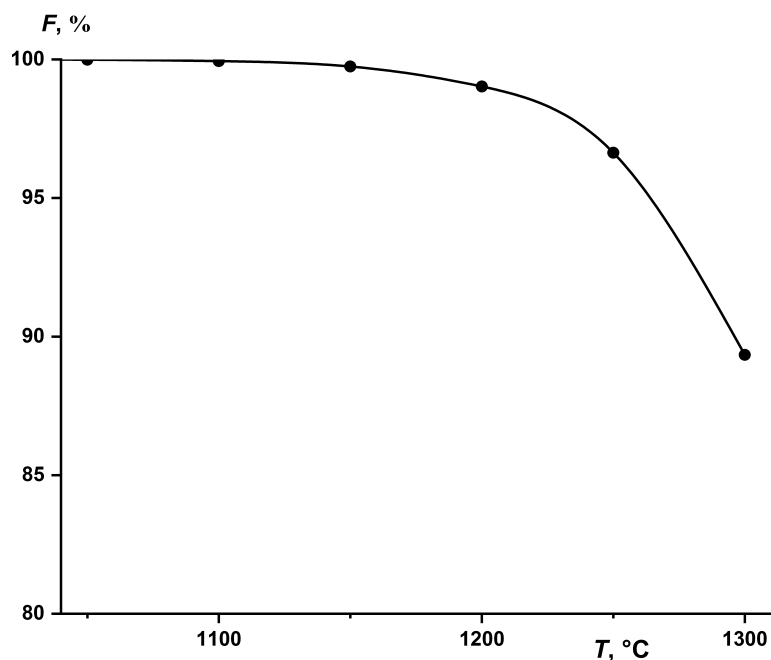


Рис. 2.8. Зависимость массовой доли серы, остающейся в зольном остатке, от температуры.

Температура горения, измеренная экспериментально на внутренней стенке реактора, составляла $\sim 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ при сжигании смесей бурого угля с твердым инертным теплоносителем. Ранее было показано, что температура в центре реактора выше на $\sim 300^\circ\text{C}$ [122]. Таким образом, максимальная температура в реакторе может достигать 1300°C .

На устойчивость сульфата кальция в высокотемпературной зоне могут влиять и минеральные составляющие угля. Например, зольность бурого угля Подмосковского бассейна составляет 27%, причем в составе золы в значительных количествах содержатся Al_2O_3 , SiO_2 и Fe_2O_3 , которые могут прямо или косвенно оказывать влияние на поглощение и удержание серы. Чтобы оценить влияние минеральных составляющих, проведём термодинамические расчеты равновесных концентраций в системе $\text{CaSO}_4 + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур $500\text{--}1300^\circ\text{C}$. Как показали результаты расчётов, наличие в рассматриваемой системе Al_2O_3 или Fe_2O_3 не влияет на устойчивость CaSO_4 . Однако оксид кремния, благодаря

своей кислотной природе, при температурах выше 1000°C (рис. 2.9) начинает вытеснять диоксид серы из сульфата кальция по реакции: $2\text{CaSO}_4 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaSiO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. Добавление паров воды к рассматриваемой системе в исследуемых диапазонах температур практически не влияет на устойчивость сульфата кальция.

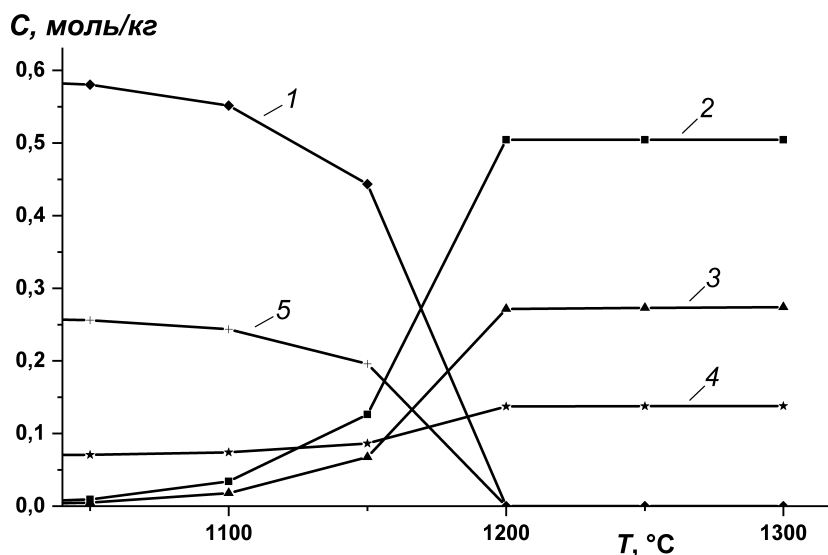


Рис. 2.9. Зависимости массовых концентраций веществ в системе $\text{CaSO}_4 + \text{O}_2 + \text{SiO}_2$ от температуры: 1 – CaSO_4 (тв.); 2 – CaSiO_3 (тв.); 3 – SO_2 ; 4 – O_2 ; 5 – SiO_2 (тв.). (давление 0,1 МПа).

Полученные расчетные зависимости по устойчивости сульфата кальция качественно согласуются с описанными в следующей главе экспериментами по поглощению серосодержащих газов при сжигании смесей бурых углей с мрамором в реакторе фильтрационного горения [121]: добавление мрамора увеличивает долю серы, остающейся в золе, как благодаря понижению температуры горения (до 750°C на стенке реактора) из-за затрат тепла на разложение карбоната кальция, так и из-за появляющегося избытка оксида кальция, который может связать оксид серы в сульфат кальция.

Для эффективного улавливания серы кальциевыми сорбентами необходимо контролировать температуру в реакторе не выше $\sim 1100^{\circ}\text{C}$, чтобы не происходило реакции сульфата кальция с диоксидом кремния и реакции разложения сульфата кальция:



Приведённые выше термодинамические оценки показывают какие режимные ограничения должны выполняться для эффективной нейтрализации соединений серы при газификации серосодержащих топлив в реакторе фильтрационного горения противоточного типа. Для того, чтобы избежать разложения сульфата кальция в высокотемпературной зоне следует не превышать значения температурного максимума $\sim 1100^{\circ}\text{C}$. Примерно это же значение температуры не следует превышать для предотвращения массового вытеснения серы из сульфата кальция при реакции с диоксидом кремния. Отметим, что температурный предел $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ находится в параметрической области, где реализуется высокий КПД газификации и обеспечивается управление максимальной температурой посредством регулировки подачи пара в составе газифицирующего агента.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ КАЛЬЦИЕВЫМИ СОРБЕНТАМИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИОННОМ ГОРЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТОПЛИВ В РЕАКТОРЕ ШАХТНОГО ТИПА

Несмотря на существующие исследования, вопросы практической реализации методов нейтрализации серы для снижения экологической нагрузки остаются актуальными. Необходимо провести системное исследование влияния состава топлива, характеристик сорбентов и режимов горения на эффективность улавливания серосодержащих соединений непосредственно в процессе газификации, что позволит разработать более экономичные и экологически безопасные технологические решения для энергетической промышленности.

3.1. Объекты исследования

В качестве топлива в экспериментах использовали модельные составы и реальные серосодержащие топлива.

Модельные составы представляли собой смесь древесного угля с сульфидом железа (II), CAS 1317-37-9 и древесный уголь, пропитанный раствором сульфата меди (II) (пентагидрат сульфата меди, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 4165-78).

В качестве реальных топлив использовали бурый уголь Подмосковского угольного бассейна, б/у автомобильные шины (модель Nexen Roadian) и гудрон Сызранского нефтеперерабатывающего завода.

Исходный древесный уголь (ГОСТ 7657-84) состоял из (масс. %): С – 88.0; Н – 1.0; О – 10.0 %, N – 0.3 %; S – 0 %; зольность – 0.7 %. Влажность угля не более 2%. Древесный уголь, пропитанный раствором сульфата меди (II), содержал (масс. %): С – 62.0 %; Н – 1.3 %; О – 14.7 %; N – 0.3 %; S – 5.0 %; зольность – 16.7 %. Зола древесного угля в пересчете на оксиды содержит (масс. %): Al_2O_3 – 3.6; SiO_2 – 7.2; Fe_2O_3 – 4.3; CaO – 54.3; Na_2O – 3.0; K_2O – 15.2; MgO – 7.1; P_2O_5 – 3.4; остальное – 1.9%.

Бурый уголь Подмосковского бассейна содержит (масс. %): С – 42.57; Н – 3.82; О – 23.13; N – 0.78; S – 2.7; зольность – 27%. Влажность не более 4%. Зола бурого угля в пересчете на оксиды содержит (масс. %): Al_2O_3 – 46.0, SiO_2 – 32.3; CaO – 2.1; Fe_2O_3 – 18.8; остальное – 0.8.

С автомобильных шин предварительно удаляли металлические кордовые нити. Автопокрышки имели следующий усредненный состав (масс. %): С – 83.6; Н – 7.5; S – 1.6; N – 0.32; О – 2.1; зольность – 4.9%. Химический состав золы автомобильной шины в пересчете на оксиды содержит (масс. %): SiO_2 – 3.92; Al_2O_3 – 1.30; CaO – 29.02; SO_3 – 36.9; MgO – 1.75; TiO_2 – 5.20; ZnO – 21.41; остальное – 0.5%.

Гудрон имел следующий состав (масс. %): С – 84.0; Н – 9.1; N – 0.6; S – 5.6; зольность – 0.7 %.

В качестве твердого инертного материала использовали технический сапфир (Al_2O_3 , ГОСТ 22029 – 76), который представлял собой химически чистый Al_2O_3 .

В качестве сорбентов использовали карбонат кальция (CaCO_3) в различных природных формах: мрамор, мел, два вида известняковой щебенки и морские ракушки (*Pectinidae*), и оксид кальция (CaO): негашеная известь комовая (ГОСТ 9179-77, содержание CaO не менее 90%). Известняк состоял примерно из 95 % CaCO_3 и 5 % MgCO_3 (в первом случае – 94.4% CaCO_3 + 4.4% MgCO_3 + 1.2% SiO_2 ; во втором случае – 95.2% CaCO_3 + 4.8% MgCO_3). Мел, по данным анализа, содержал 98.5% CaCO_3 . Анализ мрамора и ракушек Тихоокеанского морского гребешка (*Pectinidae*) показал отсутствие примесей в CaCO_3 .

Размер частиц исследуемых материалов составлял от 0.5 до 10 мм. Удельная площадь поверхности сорбентов составляла ($\text{м}^2/\text{г}$): мрамор – 0.1; известняк 1 – 1.8; известняк 2 – 1.1; мела – 2.8; морские ракушки – 0.5.

3.2. Методика приготовления шихты

Исследуемые топлива и сорбенты, а также сульфид железа измельчали до фракций 1-3 мм, 3-5 мм, 5-7 мм, 7-10 мм. Для получения шихты смешивали исследуемое топливо с сорбентом или инертным материалом.

Для приготовления модельных смесей, состоящих из древесного угля с добавкой серы в виде сульфатов, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде и полученным раствором пропитывали частицы древесного угля.

Древесный уголь перед смешиванием с сульфидом железа или перед пропиткой сульфатом меди сушили в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы. Пропитанный сульфатом меди уголь сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 260°C для удаления из соли кристаллогидратной воды.

3.3. Методика приготовления шихты для экспериментов в печи

Шихта состояла из исследуемого серосодержащего топлива с различными видами сорбентов, вносимых в шихту двумя способами.

При послойном способе в кварцевую кювету ровным слоем загружали навеску бурого угля фракции 3-5 мм массой 10 г. Поверх частиц бурого угля засыпали мрамор фракции 3-5 мм массой 10 г.

Смеси гудрона с сорбентами готовили следующим способом. Частицы гудрона помещали в кварцевый стакан объёмом 200 см^3 и высотой 11 см. Затем нагревали его на электроплитке до $\sim 80^\circ\text{C}$, доводя до жидкого состояния. Навеску измельченного сорбента (ракушки, мел, известняк) небольшими порциями насыпали в расплавленный гудрон и равномерно перемешивали до образования однородной смеси. Размер частиц ракушек составлял $\sim 1\text{ мм}$, а остальных сорбентов – $\sim 0.5\text{ мм}$. Во всех экспериментах масса гудрона была равна 10 г, а масса сорбента составляла 5, 10, 20, 30 и 40 г.

3.4. Методика эксперимента

Эксперименты по исследованию поглощения серосодержащих соединений с помощью добавок кальцийсодержащих сорбентов при фильтрационном горении топлив проводили в цилиндрическом лабораторном кварцевом реакторе (7) диаметром 46 мм и высотой 800 мм (рис. 3.1.). Расположенный вертикально реактор имел ряд хромель-алюмелевых термопар, позволяющих регистрировать температуру. Измерение температуры проводили у внутренней стенки реактора. Для уменьшения боковых теплотерь реактор был защищен теплоотражающим экраном (8).

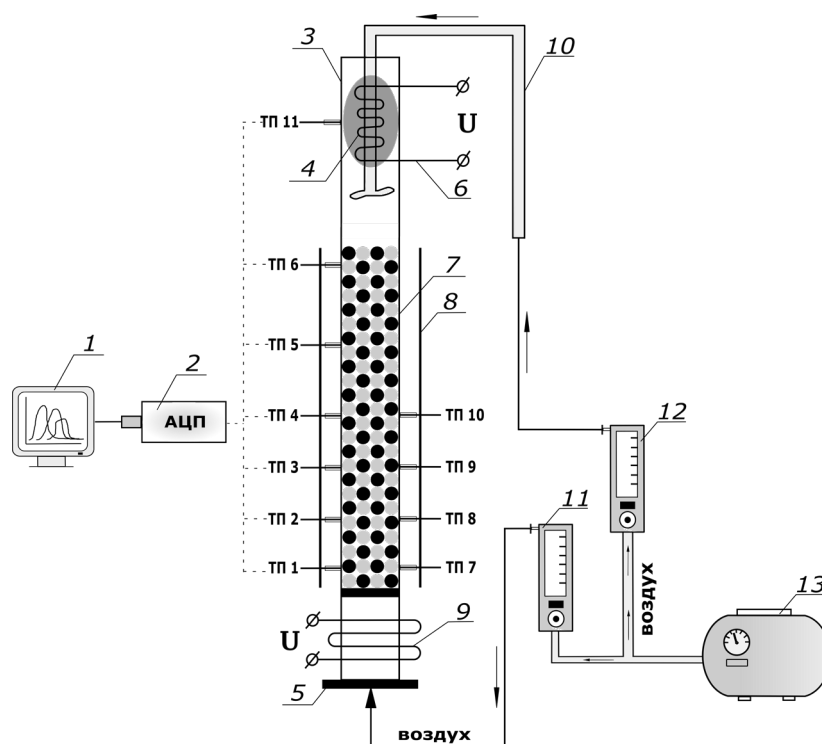


Рис. 3.1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

1 – компьютер для регистрации показаний температуры; 2 – АЦП;
3 – дожигатель продуктов газификации; 4 – горючие продукты газификации;
5 – нижний фланец; 6 – электроспираль воспламенения продукт-газа;
7 – реактор; 8 – теплоотражающий экран; 9 – инициатор с нагревающей
спиралью; 10 – воздухопровод дожигателя; 11, 12 – расходомеры;
13 – компрессор для подачи воздуха. ТП 1 – ТП 11 – термопары.

Нижнюю часть реактора загружали твёрдым негорючим материалом (технический сапфир), который служил подложкой, поверх него засыпали небольшое количество легковоспламеняющейся смеси из древесных опилок и древесного угля (инициирующий состав). Затем небольшими порциями загружали исследуемую смесь, состоящую из серосодержащего топлива с негорючим твёрдым материалом или сорбентом. В зависимости от плотности загружаемого материала средняя высота смесей, соответствующих формированию «нормальной» структуры волны горения, составляла 38 см, а для смесей с «инверсной» структурой волны горения – 45 см. Для предотвращения выноса газовым потоком верхних частей шихты поверх нее засыпали слой твёрдого негорючего материала высотой 5-10 см.

После прогрева нижней части реактора электроспиралью (9), в него начинали подавать воздух, что приводило к формированию волны горения, распространяющейся снизу-вверх. Удельный расход воздуха в реактор в ходе эксперимента поддерживали постоянным, и он равнялся 0.24 л/с. Полученный продукт-газ сжигали в дожигателе (3), для чего в него через воздуховод (10) подавали необходимое количество воздуха. В ходе эксперимента периодически осуществляли отбор проб газообразных продуктов в проточные стеклянные ампулы.

После эксперимента твердые продукты горения остывали до комнатной температуры и их выгружали из реактора. Из твердого остатка горения извлекали частицы сапфира, затем зольный остаток (вместе с сорбентом, если он присутствовал) измельчали в ступке, взвешивали и помещали в герметичный контейнер для последующего анализа.

В некоторых экспериментах по газификации шихты, содержащей автомобильные покрышки или бурый уголь, установку оснащали системой сбора пиролизных смол и нейтрализации кислых газов, которая состояла из водяного холодильника с прикрепленной снизу трехгорлой колбой и трех соединенных последовательно барботажных колб, заполненных 10%-м

раствором Na_2CO_3 . Пиролизные смолы, присутствующие в газообразных продуктах, практически полностью оседали в первых двух барботажных колбах. Кислые газы нейтрализовались при этом в барботажных колбах.

Содержание серы, перешедшей в газообразные продукты, определяли из массового баланса по разности исходного содержания серы в шихте и содержания серы в твердых продуктах горения.

3.5. Методика эксперимента в печи

Для исследования того как происходит нейтрализация соединений серы в зоне пиролиза, где присутствуют в конденсированной фазе как сорбент, так и исходное топливо, проводили измерение поглощения серы для различных пар топливо-сорбент. Условия в зоне пиролиза моделировали при контролируемом нагревании порций шихты в муфельной печи.

Эксперименты с программируемым нагревом и отбором для анализа проб на разных стадиях процесса позволяют моделировать эволюцию соединений серы в твёрдой фазе.

Эксперименты проводили в муфельной печи СКВ 15/12 (ТУ 3443-013-0151289328-2015) в атмосфере воздуха.

Исследуемую шихту помещали в печь при комнатной температуре и нагревали ее до температуры 1200°C со средней скоростью $\sim 18^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы последовательно извлекали из печи по достижении температуры 500°C и через каждые последующие 100°C . В случае нагрева смеси гудрона с сорбентом последний образец выдерживали при температуре 1200°C до полного окисления горючей части топлива (~ 1.5 ч). Это необходимо для корректного определения содержания серы в зольном остатке: в противном случае невозможно разграничить серу, оставшуюся в недогоревшем гудроне, и серу, перешедшую в твёрдый (зольный) остаток. После извлечения из печи, твердые продукты сгорания остужали, взвешивали массу твердого остатка и анализировали его. В случае послойной загрузки шихты механически отделяли твердый остаток топлива от сорбента и анализировали отдельно.

3.6. Фильтрационное горение модельных составов, содержащих добавки сульфида железа (II) и сульфата меди (II)

Рассматриваемые модельные составы серосодержащих топлив моделируют горение коксового остатка углей, содержащего различные формы соединений серы (сульфаты и сульфиды). Эксперименты проводили для составов, для которых реализуется либо нормальная, либо инверсная структура волны горения [123].

Добавление в шихту, как сапфира, так и мрамора влияет на теплофизические характеристики волны фильтрационного горения. Сапфир не вступает в химические реакции, тогда как мрамор не только участвует в теплообмене, разлагаясь с поглощением тепла и выделением CO_2 , а также поглощает серосодержащие соединения, содержащиеся в шихте. Сопоставление составов с инертной и реакционноспособной добавкой позволяет выделить химический вклад (степень связывания серы) на фоне изменений, обусловленных температурным режимом, и оценить реальную эффективность поглощения серы мрамором.

Причина выбора мрамора в качестве сорбента заключается в том, что он наименее реакционноспособен по сравнению с другими используемыми поглотителями кислых газов на основе кальция [124]. В результате полученные данные позволяют оценить минимальный уровень эффективности поглощения серосодержащих газов независимо от масштаба используемой экспериментальной установки, что позволит не завышать величину эффективности поглощения серы этим методом.

При фильтрационном горении модельных смесей с добавкой в качестве источника серы сульфида железа (II) с уменьшением доли инертной добавки с 84.5 до 44.5% структура волны горения меняется с «нормальной» на «инверсную», что приводит к снижению температуры горения с 1086 до 977°C и к значительному увеличению содержания серы (с 4 до 29% от исходного содержания в топливе) в твердых продуктах горения (табл. 3.1.).

Таблица 3.1. Характеристики газификации модельных смесей с добавкой сульфида железа (II).

Параметры	Нормальная волна		Инверсная волна	
Вид материала	Сапфир	Мрамор	Сапфир	Мрамор
Содержание FeS, %	5.5	5.5	5.5	5.5
Содержание угля, %	10	10	50	50
Содержание Al ₂ O ₃ или CaCO ₃ , %	84.5	84.5	44.5	44.5
T, °C	1086	787	977	822
Состав газообразных продуктов, % об.				
CO ₂	9.58	28.90	6.39	8.50
N ₂	70.28	61.80	57.24	61.86
CO	15.64	6.84	31.40	23.97
CH ₄	0.28	0.17	0.33	0.84
H ₂	3.36	1.54	3.95	4.07
LHV, МДж/м ³	2.43	1.09	4.50	3.76
F, %	4	85	29	72

Поглощение серосодержащих газов во время эксперимента без добавления кальцийсодержащих сорбентов может объясняться наличием минеральных компонентов угля: соединений натрия, кальция и магния, которые могут реагировать с серосодержащими газами. По оценкам, выполненным на основе данных о составе золы, для нормальной структуры волны горения

щелочные компоненты золы теоретически могут поглотить всю серу, содержащуюся в угле. В то время как при инверсной структуре волны горения количество золы в 5 раз выше – пропорционально количеству угля в шихте. Однако полного поглощения серосодержащих газов не происходит, что, по-видимому, может объясняться диффузионными ограничениями (не вся минеральная составляющая шихты доступна для реакции с серосодержащими газами) и достижением температуры частичного разложения образующегося сульфата кальция ($\sim 1100 - 1300^{\circ}\text{C}$).

Добавка мрамора позволяет значительно увеличить долю серы, удерживаемой в твердых продуктах горения, что происходит, помимо увеличения содержания щелочного сорбента, за счет существенного, по сравнению с аналогичной добавкой сапфира, снижения температуры горения (на $150-300^{\circ}\text{C}$), вызванного затратами тепла на разложение CaCO_3 . При увеличении количества мрамора в шихте доля серы, удерживаемой в твердых продуктах горения, повышается. Так, например, при примерно одинаковой температуре горения ($787-822^{\circ}\text{C}$), увеличение содержания мрамора в газифицируемом материале с 44.5 до 84.5% приводит к повышению доли серы удерживаемой в твердых продуктах горения, с 72 до 85%.

При фильтрационном горении модельных углеродсодержащих смесей, с добавкой сульфата меди, изменение тепловой структуры волны горения оказывает слабое влияние на содержание серы в твердых продуктах горения, по сравнению с экспериментами, в которых использовали добавку сульфида железа (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Характеристики газификации модельных смесей с добавкой сульфата меди.

Параметры	Нормальная волна		Инверсная волна	
Вид негорючего материала	Сапфир (Al ₂ O ₃)	Мрамор (CaCO ₃)	Сапфир (Al ₂ O ₃)	Мрамор (CaCO ₃)
Содержание добавки CuSO ₄ , %	4.5	4.5	14.5	14.5
Содержание угля, %	10.5	10.5	35.5	35.5
Содержание Al ₂ O ₃ или CaCO ₃ , %	85	85	50	50
T, °C	842	704	1021	872
Состав газообразных продуктов, % об.				
CO ₂	16.05	29.32	9.93	13.36
N ₂	73.59	63.49	60.96	64.52
CO	9.15	6.27	28.05	20.92
CH ₄	0	0	0	0
H ₂	0.32	0.14	0.32	0.41
LHV, МДж/м ³	1.19	0.81	3.57	2.68
F, %	20	24	15	19

При разложении CuSO₄ в волне фильтрационного горения скорее всего выделяется SO₂ в отличие от разложения сульфида железа, который в восстановительной зоне пиролиза скорее всего выделяет H₂S. Это влияет на эффективность улавливания соединений серы сорбентом, потому что H₂S поглощается сорбентами гораздо лучше, чем SO₂ [125]. В случае инверсной волны горения максимальная температура горения была выше, чем в

нормальной волне горения, что приводит к незначительному уменьшению содержания серы в твердых продуктах горения – с 20 до 15%. Можно предположить, что это связано с частичным разложением сульфата кальция.

3.7. Фильтрационное горение бурого угля

Помимо высокого содержания серы, проблемой исследуемого нами бурого угля является его достаточно высокая зольность (27%) и относительно невысокое содержание в нем углерода (43%), что не позволяет достаточно широко варьировать количество добавляемого сорбента без существенного ухудшения параметров газификации, поэтому в экспериментах выбрано соотношение сорбента к топливу равное 1:1 [121].

Характерные профили температур в реакторе при газификации бурого угля приведены на рис. 3.2.

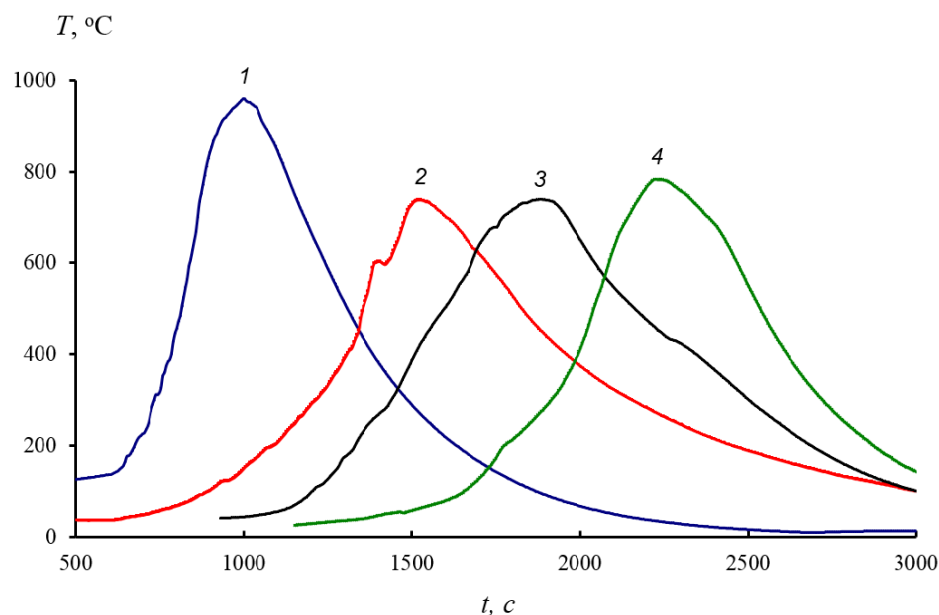


Рис. 3.2. Профили температур при добавке различных видов негорючих материалов к бурому углю: 1 – сапфир, 2 – мрамор, 3 – мел, 4 – негашеная известь. Состав шихты: бурый уголь 50%, негорючий материал 50%.

Выход смолы в экспериментах как с сапфиром, так и с мрамором составлял примерно 8% от массы бурого угля, что согласуется с ранее

полученными данными [126]. Состав смолы практически не зависел от вида и количества добавки. Элементный состав смолы: С – 74.5–75.5%, Н – 6.8–8.4%, О – 10.7–13.3%, N – 0.8–1.2%, S – 2.9–4.6%.

Зная содержание серы в топливе, можно, исходя из стехиометрических соотношений, рассчитать минимальное количество кальцийсодержащего поглотителя, необходимое для полной нейтрализации серы (в единице массы этого топлива). Для всех видов кальцийсодержащих материалов (CaCO_3 , CaO и Ca(OH)_2), на поглощение/нейтрализацию содержащегося в топливе одного грамм-атома серы (независимо от того в какой форме она в нем находится) необходимо ввести вещество, содержащее один грамм-атом кальция.

В наших экспериментах для достижения достаточно высоких степеней поглощения серы необходимо добавлять поглотитель в количествах, значительно превышающих теоретическое минимальное значение ($\text{Ca:S}=1:1$), необходимое для более полного реагирования с серосодержащими газами. Для численной характеристики избытка сорбента целесообразно использовать коэффициент избытка поглотителя (K), равный отношению масс использованного поглотителя к минимальному количеству поглотителя, необходимому для полной нейтрализации серосодержащих газов [127].

Замена мрамора на известняк, комовой мел или измельченные ракушки мало влияет на скорость горения и состав продуктов, но позволяет в два и более раз увеличить долю серы, перешедшей в твердые продукты сгорания (табл. 3.3).

Таблица 3.3. Характеристики газификации смеси бурого угля с различными видами негорючих добавок (50%).

Параметры	Вид негорючего материала						
	Сап-фир	Мрамор	Известняк 1	Известняк 2	Мел	Ракушки	Негаш. известь
U, г/с	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.15
T, °C	925	766	846	807	767	746	830
CO ₂ , % об.	11.07	18.47	20.33	18.28	20.03	20.86	16.25
N ₂ , % об.	67.40	64.70	62.72	61.35	63.04	62.97	62.86
CO, % об.	18.28	12.73	12.25	15.64	12.87	12.00	14.97
CH ₄ , % об.	0.54	0.53	0.70	0.53	0.51	0.64	0.85
H ₂ , % об.	1.8	2.72	3.16	3.31	2.66	2.67	4.17
LHV, МДж/м ³	2.69	2.11	2.15	2.58	2.14	2.09	2.69
F, %	1-2	36	73	56	82	86	100
K	12	12	12	12	12	12	17

Общей тенденцией при нейтрализации серосодержащих газов являются высокие степени поглощения серы при использовании кальцийсодержащих материалов с развитой удельной поверхностью. Исключением являются эксперименты с добавкой морских ракушек, удельная поверхность которых относительно низкая при комнатной температуре (0.5 м²/г), но она растёт после нагревания (после нагревания до 500°C – 2.2 м²/г до 800°C – 3.1 м²/г).

Добавление к твердым продуктам сгорания, полученным при сжигании смеси бурого 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.

Рентгенофазовый анализ полученной золы (рис. 3.3) показал наличие сульфата, сульфида, карбоната и гидроксида кальция. Сульфита кальция

(CaSO_3) обнаружено не было, что согласуется с литературными данными [128].

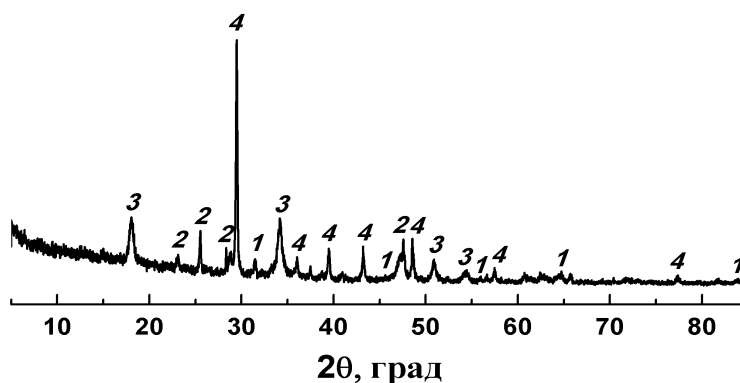


Рис. 3.3. Рентгенофазовый анализ золы, полученной при сжигании смеси бурого угля с мрамором (1:1): 1 – CaS , 2 – CaSO_4 , 3 – Ca(OH)_2 , 4 – CaCO_3 .

3.7.1. Поглощение серы при нагревании бурого угля с мрамором в муфельной печи

При нагреве шихты происходит карбонизация органической части угля с выделением летучих компонентов, вследствие чего содержание кислорода и водорода в твердом остатке значительно снижается относительно начальных значений (рис. 3.4). При температурах выше 900°C идет окисление коксового остатка, которое при температуре 1200°C полностью завершается (кривая 1). Во всем исследованном диапазоне температур прокали (500- 1200°C) содержание серы в твердом остатке угля линейно снижалось с ~ 85 до $\sim 5\%$ от её исходного содержания [129].

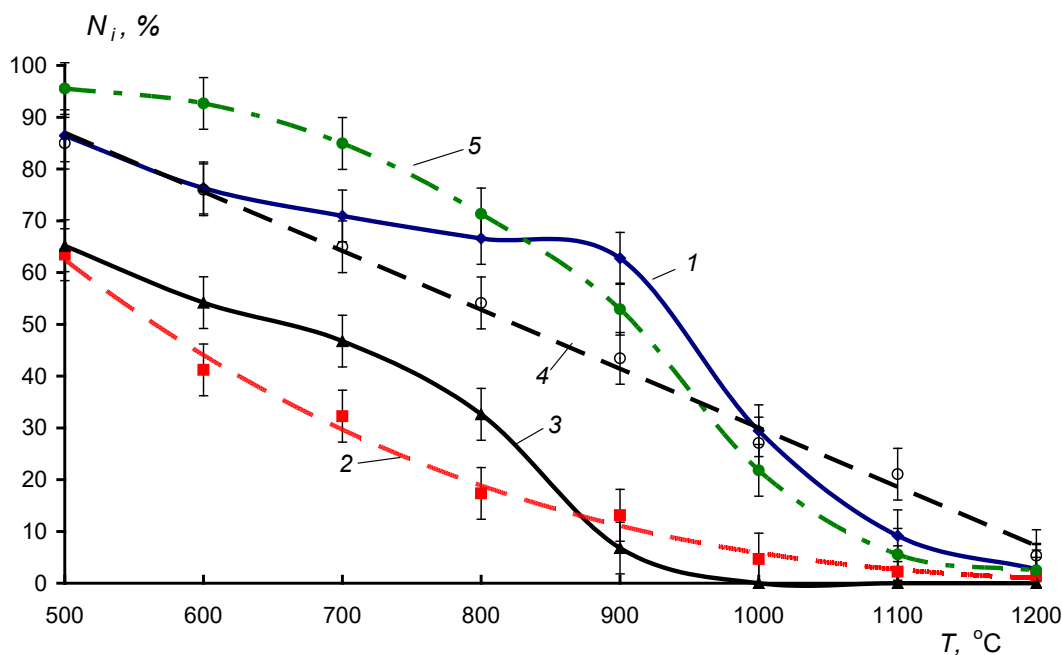


Рис. 3.4. Зависимость элементного состава угля от температуры нагрева. Изменение количества углерода (1), водорода (2), кислорода (3), серы (4) и азота (5) относительно начального содержания.

Потеря 15% серы при нагреве до 500°C может быть связана с выделением летучих сероорганических соединений или других серосодержащих газов (H_2S , SO_2 , COS).

По мере сгорания угля происходит снижение доли содержащейся в нем серы и постепенное увеличение долей серы, поглощаемой мрамором, и выделяющейся в газообразные продукты (рис. 3.5) [130].

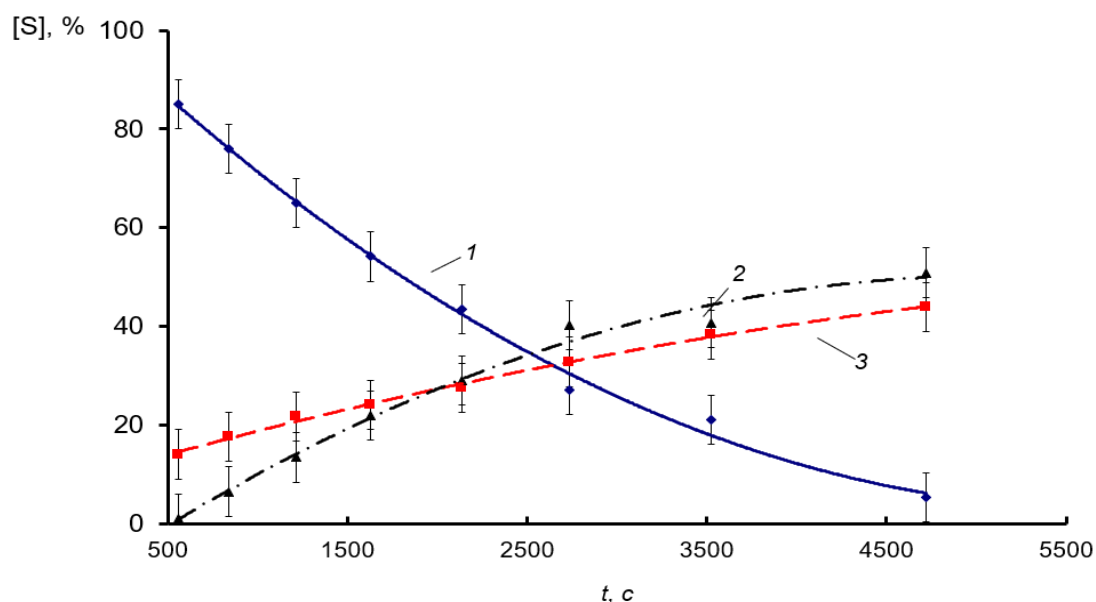


Рис. 3.5. Изменение во времени содержания серы при прокалке бурого угля и мрамора: 1 – в твердом остатке угля, 2 – в газообразных продуктах, 3 – в мраморе.

При относительно низких температурах нагрева (вплоть до $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t = 595$ с) мрамором поглощается практически вся выделяющаяся из угля сера. При конечной температуре прокалки ($T = 1200^{\circ}\text{C}$, $t = 3927$ с) остаточное содержание углерода в твердом остатке составляло $\sim 13\%$, доля серы (от исходного ее содержания в угле) составляла примерно 5% , мрамором поглощается примерно 40% серы, и около 55% серы переходит в газообразные продукты.

3.7.2. Исследование влияния размера частиц шихты на эффективность поглощения серосодержащих соединений при фильтрационном горении бурого угля

Влияние размера частиц топлива на характеристики фильтрационного горения заключается главным образом в изменении их удельной поверхности, которая может оказать влияние на скорость и состав продуктов горения. Кроме того, размер частиц топлива влияет на такие важные параметры для режимов фильтрационного горения с противотоком фаз, как

скорость и ширину зон межфазного теплообмена: ширины зон прогрева, химических реакций и охлаждения волны горения у крупных частиц больше, чем у мелких частиц [131].

С практической точки зрения возможность управления параметрами фильтрационного горения путём варьирования размера частиц шихты ограничена: при уменьшении размера частиц ниже 5 мм перепад давления на слое резко возрастает. Это может привести к неустойчивости слоя материала [132], образованию локальных спёков и прогаров, а также к повышенному выносу мелких частиц из слоя.

Эксперименты по газификации смеси бурого угля в смеси с мрамором в соотношении 1:1 по массе показали, что изменение размера частиц значительно влияет на параметры волны горения. С уменьшением размера частиц с 8.5 до 1.5 мм скорость нагрева шихты, определяемая как тангенс угла наклона переднего фронта волны горения, увеличивалась с 0.9 до 4.1°C/с, а определяемая аналогично скорость фронта охлаждения заднего фронта волны горения для всех исследуемых размеров частиц была практически одинакова – ~0.9-1.0°C/с. Температура в зоне горения при этом практически не менялась и составляла ~750°C.

Массовая скорость горения с уменьшением размера частиц топлива с 8.5 до 1.5 мм линейно увеличивалась с 0.12 до 0.15 г/с. Состав газообразных продуктов также менялся: с уменьшением размера частиц существенно увеличивалось содержание водорода (с 2.5 до 4.8%) и монооксида углерода (с 11.7 до 17.9%), уменьшалось содержание диоксида углерода (с 20.8 до 14.8%), содержание метана практически не изменялось и составляло ~1% (рис. 3.6.). Теплота сгорания газообразных продуктов увеличивалась с 2.0 до 3.0 МДж/м³.

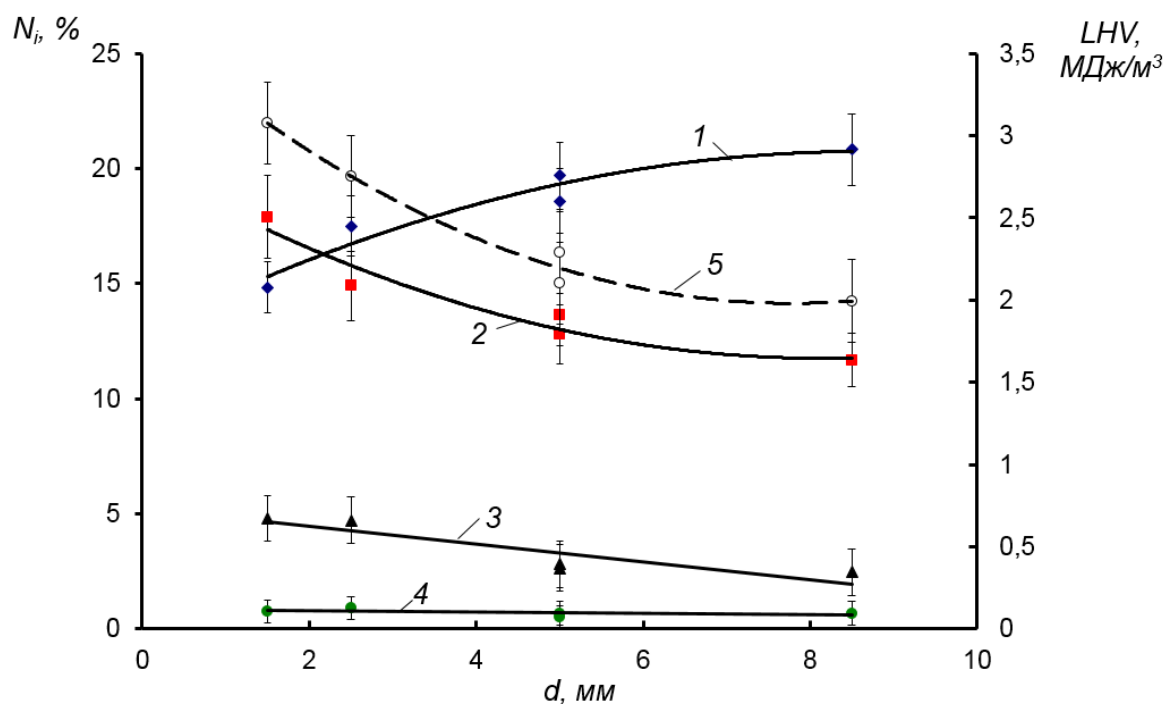


Рис. 3.6 Зависимость теплоты сгорания и состава газообразных продуктов от размера частиц топлива: 1 – CO_2 , 2 – CO , 3 – H_2 , 4 – CH_4 , 5 – LHV.

Доля серы, удерживаемой в твердых продуктах сгорания, при уменьшении размера частиц сорбента от 7.5 до 2.5 мм незначительно возросла, увеличиваясь примерно от 36 до 43%, а при фильтрационном горении шихты с размером частиц 1.5 мм увеличивалась значительно – примерно до 60% (рис. 3.7.).

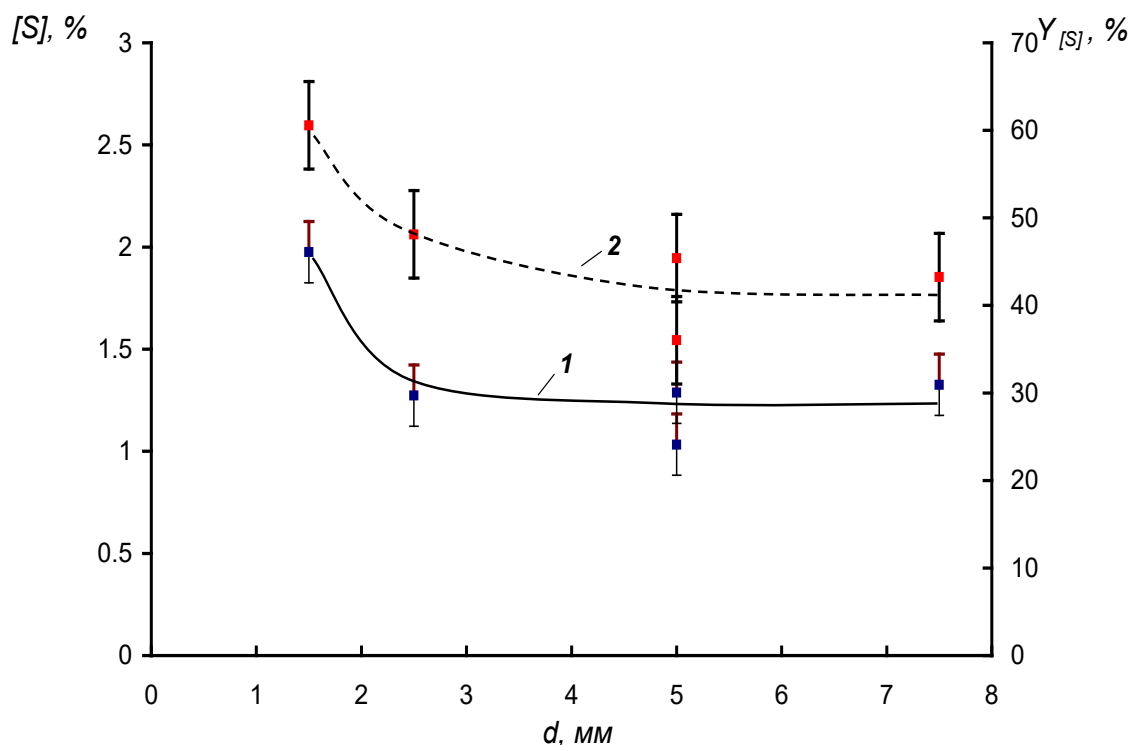


Рис. 3.7. Зависимости содержания серы в твердых продуктах сгорания $[S]$ (1) и доля серы, перешедшей в твердые продукты сгорания $Y_{[S]}$ (2) от размера частиц.

Уменьшение размера частиц топлива при фильтрационном горении приводит к увеличению удельной поверхности и интенсификации теплообменных процессов, что способствует улучшению энергетических характеристик и увеличению скорости горения, а увеличение удельной поверхности сорбентов – к заметному повышению доли поглощенной серы. Дальнейшее снижение размера частиц нецелесообразно, так как сопряжено со значительным повышением сопротивления фильтрации газового потока внутри пористого слоя (и связанными с этим проблемами поступления окислителя и отвода газообразных продуктов из зоны горения), а также со значительным увеличением выноса газовым потоком мелких частиц из слоя топлива.

3.8. Фильтрационное горение автомобильных шин

Газификация автомобильных покрышек в режиме фильтрационного горения отличается от газификации углей образованием значительного количества жидкой фракции – смол пиролиза, которые могут привести к газодинамической неустойчивости процесса: искривлению фронта горения, образованию прогаров и др. [133]. Добавление инертного материала или сорбента позволяет повысить стабильность фронта горения благодаря образующемуся пористому каркасу [134].

Для подбора оптимального количества автопокрышек в шихте проводили исследования с различным содержанием инертного материала: от 30 до 90%.

При газификации смеси автомобильных шин с сапфиром наблюдали изменение температуры и формы профиля волны горения с увеличением доли шин в шихте (рис. 3.8). Максимальная температура горения возрастала от 905°C (10 масс. % шин) до 1070°C (40 масс. % шин), затем снижалась до 845°C (70 масс. % шин) [135].

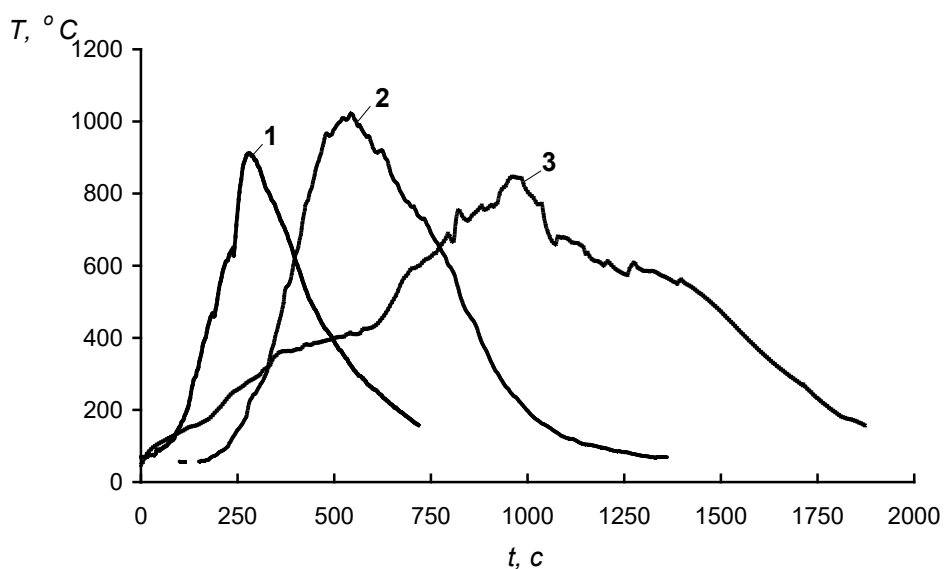


Рис. 3.8. Профили температур горения смесей с различным содержанием частиц автомобильных покрышек (1 – 10%, 2 – 40%, 3 – 70%).

При горении смесей с содержанием автомобильных покрышек $\leq 30\%$ в составе газообразных продуктов преобладает углекислый газ и имеется непрореагировавший кислород. При доле шин 40% кислород расходуется полностью, немного увеличивается содержание углекислого газа, а также появляется значительное количество угарного газа. Наибольшее содержание горючих компонентов достигается при горении составов с содержанием автопокрышек равных 50 и 70%.

Снижение объема инертной добавки затрудняет формирование регулярной структуры пористого каркаса, что негативно сказывается на стабильности процесса горения. При содержании 50 % шин горение приближалось к пределу устойчивости, а при 70 % шин процесс протекал нестабильно: происходило искривление фронта горения и формирование прогаров, что свидетельствует о развитии газодинамических нарушений в слое. При газификации составов с содержанием шин 50 % и выше в твердых продуктах сгорания появляется недогоревший углерод. Проблему недогоревшего углерода можно решить, направив твердые продукты сгорания повторно на стадию газификации. Исходя из полученных результатов экспериментов с сапфиром, для экспериментов с мрамором выбран состав с содержанием шин 50 %.

Эксперименты с добавкой мрамора показали, что вид добавки (пористого твердого каркаса) влияет на выход образующихся смол: при использовании частиц сапфира – $\sim 45\%$, а при использовании крошки мрамора – ~ 40 мас.%. По-видимому, это происходит из-за каталитического влияния карбоната кальция на разложение жидких продуктов пиролиза. Элементный состав жидких продуктов пиролиза (масс. %): С – 85.8; Н – 11.1; S – 1.05; N – 0.28; О – 1.7. Он был близок к элементному составу органической части исходных шин, за исключением содержания водорода, которое в жидких продуктах оказалось выше. От вида добавки состав жидких продуктов практически не зависел.

Состав газообразных продуктов довольно сильно колебался в течение эксперимента. Усредненный состав газа в экспериментах с сапфиром (об. %): N_2 – 68–70; CO_2 – 12–14; CO – 11–14; H_2 – 0.7–1.5; метан – 0.2–0.4; этилен – 0.2–0.4. При добавлении мрамора – содержание CO_2 было несколько выше: 15–19 об. %, а азота – ниже (64–67 об. %). Теплота сгорания газообразных продуктов в обоих случаях составляла ~2.0-2.2 МДж/м³. Максимальная температура горения также для обоих случаев различалась незначительно и составляла 840 – 850°C.

В экспериментах по газификации при использовании мрамора доля серы, перешедшая в зольный остаток, составляла ~40%, что в 1.5 раза больше, чем при использовании сапфира (~28%) (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Распределение серы (масс. %) между продуктами газификации.

Тип теплоносителя	Газ	Смола	Твердый остаток
Сапфир	43	29	28
Мрамор	34	26	40

Поглощение серы при сжигании шин с сапфиром можно объяснить наличием щелочных компонентов в золе шин (Ca и Zn). В жидких продуктах пиролиза массовая доля серы составляла 26 и 29 % в случае использования мрамора и сапфира соответственно. Оставшаяся часть серы находилась в газообразных соединениях: 43 % для случая с сапфиром и 34 % — с мрамором.

3.9. Поглощение серы при горении гудрона

В отличие от обычных сернистых твердых топлив, таких как угли или сланцы, тяжелые углеводороды находятся в полутвердом (смолоподобном) состоянии при комнатной температуре, а при умеренном нагреве (~60–80°C)

переходят в жидкое состояние. Основной проблемой при утилизации подобных топлив методом фильтрационного горения является их легкоплавкость [136]. Образующаяся при плавлении выше зоны горения жидкая фракция частично или полностью заполняет межпоровое пространство, что нарушает равномерность фильтрации газа внутри пористого слоя, и может привести к потере устойчивости фронта горения [137]. Это накладывает существенные ограничения на максимальное содержание нефтеотходов в шихте, при котором возможна их утилизация методом фильтрационного горения. Для обеспечения устойчивого фронта горения и полноты сгорания топлива максимальное содержание гудронов и битумов в смеси с негорючим материалом не должно быть выше 20-30 масс.%. [138].

3.9.1. Поглощение серы при сжигании гудрона с сорбентами в муфельной печи

Для определения максимального количества добавляемого поглотителя, которое необходимо для эффективного улавливания серосодержащих газов проведены исследования в муфельной печи по методике, приведённой в главе 3.5.

С увеличением количества всех типов добавляемых сорбентов (мел, известняк *1* и ракушки) при нагревании гудрона растёт содержание серы в твердых продуктах сгорания, причем ракушки поглощают серу несколько хуже, чем мел и известняк *1* (рис. 3.9) [139]. По-видимому, меньшая степень поглощения серы измельченными ракушками по сравнению с мелом и известняком *1* связана с их более крупными размерами.

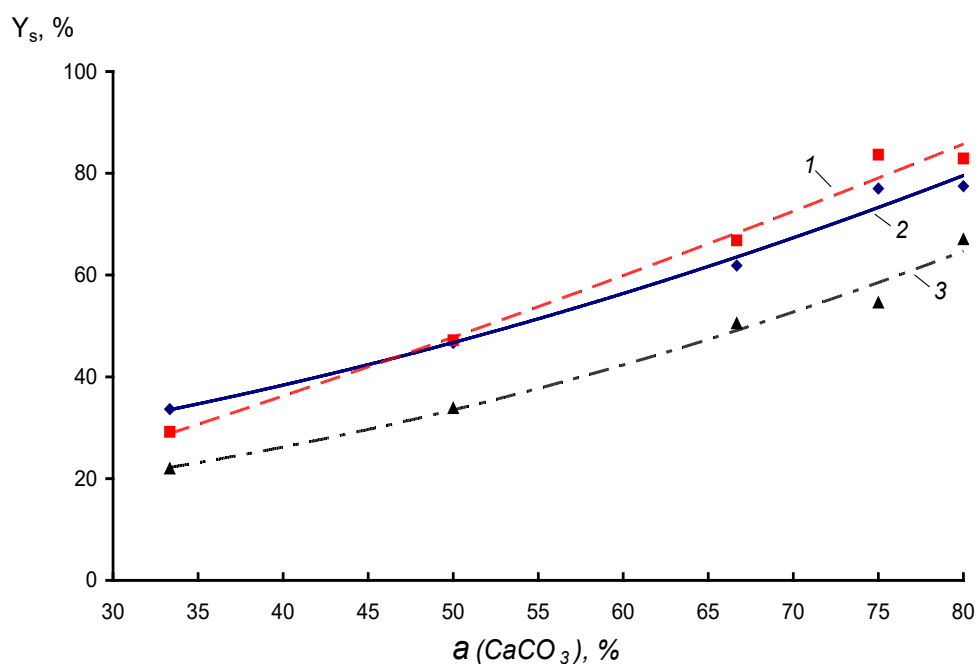


Рис. 3.9. Зависимость степени поглощения серы (Y_S) кальцийсодержащими добавками от содержания поглотителя ($a(\text{CaCO}_3)$) в смеси с гудроном (1 – известняк, 2 – мел, 3 – ракушки).

Поглощение серы порошкообразными мелом и известняком 1 происходит с примерно одинаковой эффективностью. Увеличение степени поглощения серы происходит вплоть до повышения содержания сорбента в смеси до 75%, и составляет для мела ~77%, а для известняковой щебенки 1 – ~83%. При увеличении содержания добавки поглотителя с 75% до 80% степень поглощения серы остается прежней, поэтому эксперименты с дальнейшим увеличением количества сорбента не проводили.

Тем не менее, даже значительный избыток введенного сорбента не позволяет нейтрализовать всю содержащуюся в кислом гудроне серу. По-видимому, это связано с частичным испарением легких фракций (гудрона), содержащих серу.

Полученные результаты показывают, что высокие степени поглощения серы достигаются только при введении в шихту поглотителя в объемах, значительно превышающих минимально необходимые для этого количества.

В связи с этим возникает вопрос о повторном применении поглотителя для увеличения эффективности его использования.

Эксперименты показали, что с каждым циклом повторного использования сорбента содержание серы в нем линейно увеличивается, а, следовательно, он может быть использован повторно (рис. 3.10).

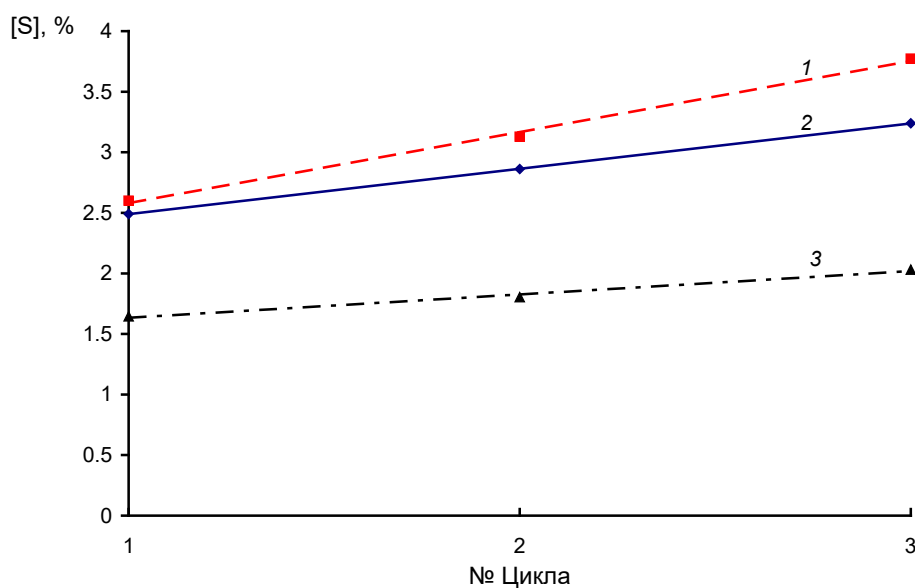


Рис. 3.10. Зависимость содержания серы в твердом остатке горения (соотношение гудрон/поглотитель = 1:3) при различных циклах их использования: 1 – известняк, 2 – мел, 3 – ракушки.

Вместе с тем, эффективность накопления серы в поглотителе при каждом его повторном использовании существенно ниже, чем после первого цикла. По-видимому, это связано с двумя основными причинами. Во-первых, при температуре выше 950°C начинают происходить морфологические изменения частиц оксида и сульфата кальция, включающие агломерацию этих частиц с зольной частью гудрона и уменьшение пористости сорбента. Во-вторых, может происходить частичное разложение CaSO_4 .

3.9.2. Поглощение серы при фильтрационном горении гудрона с сорбентами

Исходя из данных, полученных при горении гудрона в муфельной печи, выбран состав шихты с содержанием гудрона 25 масс. %.

При фильтрационном горении смеси гудрона (25 масс. %) с мелом (75 масс. %) максимальная температура горения составила $\sim 650^{\circ}\text{C}$ (рис. 3.11) [140].

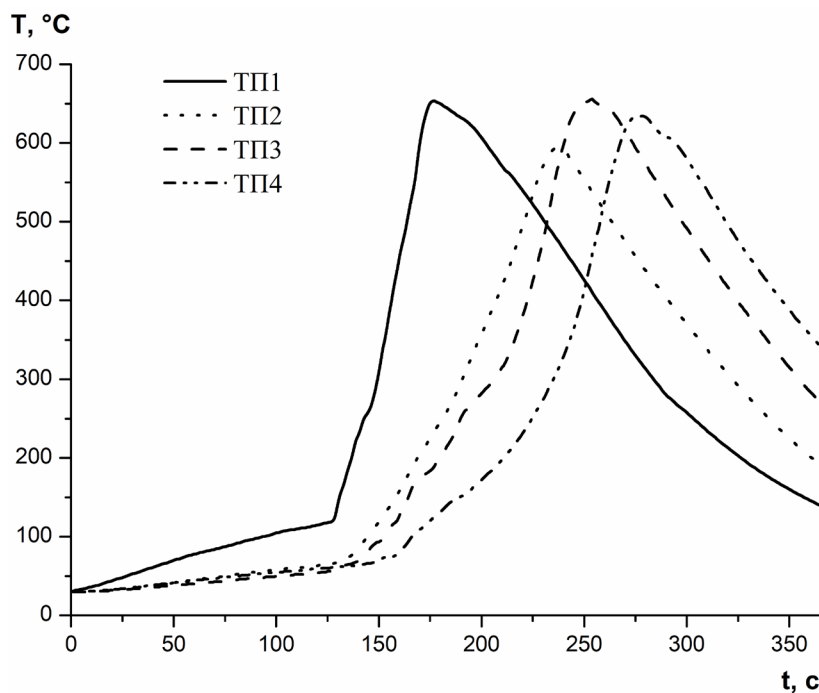


Рис. 3.11. Температурные профили горения смеси гудрона с мелом.

Добавление сорбента (мела или известняка *I*) приводит к заметному увеличению в газообразных продуктах содержания CO_2 и снижению их теплоты сгорания (табл. 3.5). Выход образующихся при фильтрационном горении жидких (летучих) продуктов существенно не изменялся.

Таблица 3.5. Характеристики фильтрационного горения и состав газообразных продуктов при утилизации кислого гудрона с добавками твердых негорючих материалов.

Вид негорючего материала	сапфир	мел	известняк 1
Содержание горючего, мас. %	25		
T, °C	630	650	600
Состав газообразных продуктов, об. %			
CO ₂	17.3	23.7	22.6
C ₃ H ₆	0.2	0.2	0.2
N ₂	72.9	70.1	69.3
CO	3.9	2.6	2.2
C ₂ H ₄	0.5	0.4	0.6
CH ₄	1.4	1.2	1.7
H ₂	2.8	0.9	2.4
LHV, МДж/м ³	1.7	1.3	1.7
F, %	5	83	100
K	0	17	17

Степень поглощения серы при газификации гудрона в смеси с мелом составляет ~83%, а при использовании известняка 1 удаётся уловить практически всю серу, содержащуюся в топливе изначально. Возможно, благодаря присутствию карбоната магния в известняке происходят благоприятные структурные изменения сорбента, способствующие эффективному улавливанию серы [141].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы можно сделать следующие основные выводы:

1. Показано, что поглощение соединений серы может быть эффективно реализовано при газификации серосодержащих топлив/отходов в противоточном режиме фильтрационного горения.

2. На основании технологических требований и проведенного термодинамического анализа для нейтрализации серосодержащих газов, образующихся при газификации конденсированных топлив, выбраны сорбенты на основе кальция, поскольку их использование обеспечивает баланс между высокой реакционной способностью, стабильностью в условиях процесса и экологической безопасностью.

3. При температуре выше 1100°C в высокотемпературной зоне реактора протекает частичное разложение сульфата кальция, что накладывает ограничение на температурный режим газификации, которое следует учитывать при управлении процессом. При этом влияние диоксида кремния, содержащегося в золе топлива, на устойчивость сульфата кальция при этих температурах не создаёт дополнительных ограничений.

4. На примере модельных и реальных топлив реализована нейтрализация серосодержащих газов в реакторе фильтрационного горения с использованием кальциевых сорбентов со степенью поглощения серы до 100%. Экспериментально показано, что наиболее эффективными поглотителями серы являются такие недорогие сорбенты как мел, известняк и негашеная известь.

5. Степень нейтрализации серы при её нахождении в шихте в форме сульфида выше, чем в форме сульфата.

6. Эффективное поглощение серы требует добавки сорбента с избытком на порядок, превышающим минимальное теоретическое значение.

Систематическое исследование состава топлива, характеристик сорбентов и режимов горения позволит оптимизировать технологические

параметры улавливания серы, что способствует развитию более экологичных и экономичных методов использования конденсированных видов топлив в энергетике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ying C., Wang Q., Yang Y. et al. Experimental investigation on sulfur transformation during coal steam gasification with Ca-based absorbent // *Fuel*. 2023. V. 343. P. 127908.
2. Akiti Jr T.T., Constant K.P., Doraiswamy L.K., Wheelock T.D. Development of an advanced calcium-based sorbent for desulfurizing hot coal gas // *Advances in environmental research*. 2001. V. 5. № 1. P. 31-38.
3. Prasetyo D.H.T., Sanata A., Sholahuddin I., Comprehensive analysis of tar reduction method in biomass gasification for clean energy production: A review // *Mechanical Engineering for Society and Industry*. 2024. V. 4. № 3. P. 556-569.
4. Sathiskumar C., Karthikeyan S. Recycling of waste tires and its energy storage application of by-products—a review // *Sustainable Materials and Technologies*. 2019. V. 22. P. e00125.
5. Ore O.T., Adebisi F.M. A review on current trends and prospects in the pyrolysis of heavy oils // *Journal of Petroleum Exploration and Production*. 2021. V. 11. № 3. P. 1521-1530.
6. Lewandowski W.M., Ryms M., Kosakowski W. Thermal biomass conversion: A review // *Processes*. 2020. V. 8. № 5. P. 516.
7. Yaman S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks // *Energy conversion and management*. 2004. V. 45. № 5. P. 651-671.
8. Global Gasification Market By Product (Biomass, Coal, Natural Gas, Petroleum, Others), By Application- Global Industry Outlook, Key Companies (General Electric, Royal Dutch Shell, Synthesis Energy Systems Inc., and others), Trends and Forecast 2024-2033 [Электронный ресурс]. URL: <https://dimensionmarketresearch.com/report/gasification-market/> (дата обращения: 20.01.2026).
9. Longwell J.P. Texaco gasification process // *Mobile Alternative Demilitarization Technologies*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. P. 183-194.

10. Sikarwar V.S., Zhao M., Clough P., et al. An overview of advances in biomass gasification // *Energy & Environmental Science*. 2016. V. 9. № 10. P. 2939-2977.
11. Littlewood K. Gasification: theory and application // *Progress in energy and combustion science*. 1977. V. 3. № 1. P. 35-71.
12. Comparison Between Updraft and Downdraft Gasifiers [Электронный ресурс]. URL: <https://gasificationplant.com/biomass-energy/comparison-between-updraft-and-downdraft-gasifiers> (дата обращения: 27.02.2026).
13. Подлесный Д.Н. Фильтрационное горение бидисперсных топливных систем и высокодисперсных топлив // Дис. на соиск. уч. степ. к. ф.-м. н.: 01.04.17. – Черноголовка, 2019. – 112 с.
14. Squires A.M. Clean fuels from coal gasification // *Science*. 1974. V. 184. P. 340-346.
15. Park S.W., Lee J.S., Yang W.S., Alam M.T., Seo Y.C. A comparative study of the gasification of solid refuse fuel in downdraft fixed bed and bubbling fluidized bed reactors // *Waste and Biomass Valorization*. 2020. V. 11. № 5. P. 2345-2356.
16. Gazlaştırma Çeşitleri Nelerdir [Электронный ресурс]. URL: <https://www.muhendisbeyinler.net/gazlastirma-cesitleri-nelerdir/> (дата обращения: 27.02.2026).
17. Jena M.K., Vuthaluru H.B. Introduction: Gasification: A Legacy of Transformation and Innovation from Nineteenth-Century Coal to Twentieth-Century Clean Energy // *Gasification Technology: Transforming Waste Into Clean Energy*. – Cham: Springer Nature Switzerland, 2024. – P. 1-20.
18. Wang Y., Wang J., Luo X., et al. Dynamic modelling and simulation of IGCC process with Texaco gasifier using different coal // *Systems Science & Control Engineering*. 2015. V. 3. № 1. P. 198-210.

19. Mujeebu M.A., Abdullah M.Z., Bakar M.A., Mohamad A.A., Abdullah M.K. Applications of porous media combustion technology – A review // *Applied energy*. 2009. V. 86. № 9. P. 1365-1375.
20. Aldushin A.P., Rumanov I.E., Matkowsky B.J. Maximal energy accumulation in a superadiabatic filtration combustion wave // *Combustion and flame*. 1999. V. 118. № 1-2. P. 76-90.
21. Манелис Г.Б., Глазов С.В., Салганский Е.А., Лемперт Д.Б. Автоволновые процессы при фильтрационном горении в противоточных системах // *Успехи химии*. 2012. Т. 81. № 9. С. 855-873.
22. Манелис Г.Б., Полианчик Е.В. Технологии газификации в сверхadiaбатическом режиме для решения экологических проблем энергетики // *Альтернативная энергетика и экология*. 2008. № 2. С. 123-127.
23. Plakitkina L.S. Coal industry global transformations: Analysis and projections // *Energy Systems Research*. 2024. Т. 7. № 1 (25). С. 37-43.
24. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году: государственный доклад. М.: ВИМС; 2024. 712 с. Режим доступа: <https://rosnedra.gov.ru/activity/documents/gosudarstvennyy-doklad-2023/> (дата обращения: 23.05.2025)
25. Rečka L., Ščasný M. Brown coal and nuclear energy deployment: Effects on fuel-mix, carbon targets, and external costs in the Czech Republic up to 2050 // *Fuel*. 2018. V. 216. P. 494-502.
26. Zhang J., Wang Q., Wei Y., Zhang L. Numerical modeling and experimental investigation on the use of brown coal and its beneficiated semicoke for coal blending combustion in a 600 MWe utility furnace // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. № 2. P. 1196-1209.

27. Yang X., Zhao Y., Luo Z., et al. Brown coal drying processes – a review // 2011 International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment. IEEE, 2011. V. 1. P. 377-381.
28. Fedorova N.I., Ismagilov Z.R. Ash Composition of Lignite // Coke and Chemistry. 2019. V. 62. № 11. P. 493-497.
29. Naumov K.I., Mazneva O.A., Maloletnev A.S. Promising applications of coals from the Moscow Basin // Solid Fuel Chemistry. 2012. V. 46. № 3. P. 191-199.
30. Chou C.L. Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins // International journal of coal geology. 2012. V. 100. P. 1-13.
31. Gopinathan P., Jha M., Singh A.K., et al. Geochemical characteristics, origin and forms of sulphur distribution in the Talcher coalfield, India // Fuel. 2022. V. 316. P. 123376.
32. Xi Z., Xi K., Lu L., Zhang M. Study on oxidation characteristics and conversion of sulfur-containing model compounds in coal // Fuel. 2023. V. 331. P. 125756.
33. Xiao Z., Pramanik A., Basak A.K., Prakash C., Shankar S. Material recovery and recycling of waste tyres – A review // Cleaner Materials. 2022. V. 5. P. 100115.
34. Бернадинер И.М., Гаврилова Н.С. Перспективное направление утилизации изношенных шин // Твердые бытовые отходы. 2017. № 4. С. 42-44.
35. Zhong Y., Xu J., Pan Y., et al. Combustion characteristics of aromatic-enriched oil droplets produced by pyrolyzing unrecyclable waste tire rubber // Fuel Processing Technology. 2022. V. 226. P. 107093.
36. Formela K. Sustainable development of waste tires recycling technologies—recent advances, challenges and future trends // Advanced industrial and engineering polymer research. 2021. V. 4. № 3. P. 209-222.

37. Bulei C., Todor M.P., Heput T., Kiss I. Directions for material recovery of used tires and their use in the production of new products intended for the industry of civil construction and pavements // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018. V. 294. № 1. P. 012064.
38. Magagula S.I., Lebelo K., Motloug T.M., Mokhena T.C., Mochane M.J. Recent advances on waste tires: bibliometric analysis, processes, and waste management approaches // Environmental Science and Pollution Research. 2023. V. 30. № 56. P. 118213-118245.
39. Lapkovskis V., Mironovs V., Kasperovich A., Myadelets V., Goljandin D. Crumb rubber as a secondary raw material from waste rubber: A short review of end-of-life mechanical processing methods // Recycling. 2020. V. 5. № 4. P. 32.
40. Sisani F., Di Maria F., Cesari D. Environmental and human health impact of different powertrain passenger cars in a life cycle perspective. A focus on health risk and oxidative potential of particulate matter components // Science of The Total Environment. 2022. V. 805. P. 150171.
41. Nadal M., Rovira J., Díaz-Ferrero J., Schuhmacher M., Domingo J.L. Human exposure to environmental pollutants after a tire landfill fire in Spain: Health risks // Environment international. 2016. V. 97. P. 37-44.
42. Mentés D., Tóth C.E., Nagy G., Muránszky G., Pólska C. Investigation of gaseous and solid pollutants emitted from waste tire combustion at different temperatures // Waste Management. 2022. V. 149. P. 302-312.
43. Mavukwana A., Sempuga C. Recent developments in waste tyre pyrolysis and gasification processes // Chemical Engineering Communications. 2022. V. 209. № 4. P. 485-511.
44. Nuzaimah M., Sapuan S.M., Nadlene R., Jawaid M. Recycling of waste rubber as fillers: A review // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018. V. 368. № 1. P. 012016.

45. Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // Fuel. 2007. V. 86. № 9. P. 1216-1231.
46. Tirado A., Félix G., Trejo F., et al. Properties of heavy and extra-heavy crude oils // Catalytic In-Situ Upgrading of Heavy and Extra-Heavy Crude Oils. 2023. P. 1-38.
47. Vishnyakov A. Vanadium and nickel recovery from the products of heavy petroleum feedstock processing: A review // Metals. 2023. V. 13. № 6. P. 1031.
48. Milne D.D., Clark A.I., Perry R. Acid tars: their production, treatment and disposal in the UK // Waste management & research. 1986. V. 4. № 4. P. 407-418.
49. Leonard S.A., Stegemann J.A., Roy A. Characterization of acid tars // Journal of hazardous materials. 2010. V. 175. № 1-3. P. 382-392.
50. Alawad I., Al Zubaidi I. Advances in upgrading process of petroleum residue: a review // European Journal of Engineering and Technology Research. 2019. V. 4. № 6. P. 104-110.
51. Gaipov A., Hryhorov A., Mardupenko O. Methods for purification of acidic tar from acidic components // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2025. V. 1491. № 1. P. 012022.
52. Okasha F.M., El-Emam S.H., Mostafa H.K. The fluidized bed combustion of a heavy liquid fuel // Experimental Thermal and Fluid Science. 2003. V. 27. № 4. P. 473-480.
53. Zhou Z., Tran P. Q., Cowley E.S., Trembath-Reichert E., Anantharaman K. Diversity and ecology of microbial sulfur metabolism // Nature Reviews Microbiology. 2025. V. 23. № 2. P. 122-140.
54. Zhong Q., Shen H., Yun X., et al. Global sulfur dioxide emissions and the driving forces // Environmental science & technology. 2020. V. 54. № 11. P. 6508-6517.

55. Hannun R. M., Abdul Razzaq A. H. Air pollution resulted from coal, oil and gas firing in thermal power plants and treatment: a review // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2022. V. 1002. № 1. P. 012008.
56. Pandey R.A., Biswas R., Chakrabarti T., Devotta S. Flue gas desulfurization: physicochemical and biotechnological approaches // Critical reviews in environmental science and technology. 2005. V. 35. № 6. P. 571-622.
57. Xia W., Xie G. A technological review of developments in chemical-related desulfurization of coal in the past decade // International Journal of Mineral Processing. 2017. V. 161. P. 65-71.
58. Kumar L., Jana S.K. Advances in absorbents and techniques used in wet and dry FGD: a critical review // Reviews in Chemical Engineering. 2022. V. 38. № 7. P. 843-880.
59. Córdoba P. Status of Flue Gas Desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs // Fuel. 2015. V. 144. P. 274-286.
60. Hatunoglu A., Dell'Era A., Del Zotto L., et al. Deactivation model study of high temperature H₂S wet-desulfurization by using ZnO // Energies. 2021. V. 14. № 23. P. 8019.
61. Bezuidenhout G.A., Davis J., Van Beek B., Eksteen J.J. Operation of a concentrated mode dual-alkali scrubber plant at the Lonmin smelter // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. 2012. V. 112. № 7. P. 657-665.
62. Long N.V.D., Lee D.Y., Jin K.M., et al. Advanced and intensified seawater flue gas desulfurization processes: recent developments and improvements // Energies. 2020. V. 13. № 22. P. 5917.
63. Huang R., Wu H., Yang L. Study on the ammonia emission characteristics in an ammonia-based WFGD system // Chemical Engineering Journal. 2020. V. 379. P. 122257.

64. Srivastava R. K., Jozewicz W. Flue gas desulfurization: the state of the art // Journal of the Air & Waste Management Association. 2001. V. 51. № 12. P. 1676-1688.
65. Remus R., Aguado M.M., Roudier S., Delgado S.L. Best available techniques (BAT) reference document: for: Iron and steel production: Industrial emissions directive 2010/75/EU: (integrated pollution prevention and control). 2013.
66. Kallinikos L.E., Farsari E.I., Spartinos D.N., Papayannakos N.G. Simulation of the operation of an industrial wet flue gas desulfurization system // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. № 12. P. 1794-1802.
67. Briel M., Avsec J. A magnesium-enhanced lime cleaning process of flue gases // Journal of Energy Technology. 2018. V. 11. № 3. P. 36-46.
68. Oikawa K., Yongsiri C., Takeda K., Harimoto T. Seawater flue gas desulfurization: Its technical implications and performance results // Environmental Progress. 2003. V. 22. № 1. P. 67-73.
69. Flagiello D., Di Natale F., Sebastiani I., et al. Experimental and modelling study of ammonia-based FGD scrubbers // Chemical Engineering Science. 2025. V. 305. P. 121101.
70. Scala F., D'Ascenzo M., Lancia A. Modeling flue gas desulfurization by spray-dry absorption // Separation and Purification Technology. 2004. V. 34. № 1-3. P. 143-153.
71. Liu P., Wu X., Li H., Bo Y., Wei N. Simulation analysis of gas–solid flow characteristics and water evaporation in flue gas semi-dry desulphurization process based on CPFD method // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2023. V. 101. № 11. P. 6352-6371.
72. Zhang T., Tang Q., Pu C., Zhang L. Numerical simulation of gas-droplets mixing and spray evaporation in rotary spray desulfurization tower // Advanced Powder Technology. 2022. V. 33. № 2. P. 103420.

73. Chang J. Y., Liu M., Wan J., Shi G. W., Li T. Preparation of high-reactivity Ca-based SO₂ adsorbent and experimental study for simulated flue gas dry desulfurization // *Energy Reports*. 2023. V. 9. P. 85-95.
74. Che X., Wu F., Ren H., Li M., Zhang H. Numerical study on the effect of longitudinal vortex generator on semi-dry desulfurization process in 3D spouted beds // *Advanced Powder Technology*. 2023. V. 34. № 3. P. 103961.
75. Qian D., Wang Y., Ye K., et al. Progress in the resource utilization of calcium-based semi-dry desulfurized ash in the iron and steel industry // *Chinese Journal of Engineering*. 2024. V. 46. № 3. P. 567-579.
76. Zhang S., Fan W., Du X., et al. Enhancing the desulfurization performance of industrial scale circulating fluidized bed flue gas desulfurization process using turbulent ring // *Applied Thermal Engineering*. 2025. V. 272. P. 126339.
77. Koech L., Rutto H., Lerotholi L., et al. Spray drying absorption for desulphurization: a review of recent developments // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2021. V. 23. № 6. P. 1665-1686.
78. Chen J., Zhong W., Zhou G., Li J., Ding S. Desulfurization characteristics of slaked lime and regulation optimization of circulating fluidized bed flue gas desulfurization process – A combined experimental and numerical simulation study // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2024. V. 73. P. 163-175.
79. Lerotholi L., Everson R.C., Koech L., et al. Semi-dry flue gas desulphurization in spray towers: a critical review of applicable models for computational fluid dynamics analysis // *Clean technologies and environmental policy*. 2022. V. 24. № 7. P. 2011-2060.
80. Pan M., Wang R., Yan S., et al. Research Progress on the Utilization of Semi-Dry Calcium-Based Desulfurization Dross in China // *Materials*. 2025. V. 18. № 19. P. 4455.
81. Li X., Han J., Liu Y., Dou Z., Zhang T. A. Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology // *Separation and Purification Technology*. 2022. V. 281. P. 119849.

82. Xing G., Wang W., Zhao S., Qi L. Application of Ca-based adsorbents in fixed-bed dry flue gas desulfurization (FGD): a critical review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2023. V. 30. № 31. P. 76471-76490.
83. Adánez J., Abad A., García-Labiano F., De Diego L.F., Gayán P. H₂S retention with Ca-based sorbents in a pressurized fixed-bed reactor: application to moving-bed design // *Fuel*. 2005. V. 84. № 5. P. 533-542.
84. Cao W., Zhang W. J. Experiment and mechanism analysis of desulfurization with a MgO-based desulfurizer fixed bed method // *ACS omega*. 2020. V. 5. № 47. P. 30740-30745.
85. Shi L., Zhu Z., Wu N., et al. Adsorption characteristics of SO₂ onto novel activated carbon fixed bed: kinetics, isotherms, thermodynamics and washing regeneration // *Environmental Technology*. 2024. V. 45. № 24. P. 5182-5203.
86. Wang H., Lin L., Lü J., et al. A novel method for gas-solid contact visualization and efficiency quantification in dry fixed-bed desulfurization // *Separation and Purification Technology*. 2025. V. 355. P. 129463.
87. Charry Prada I.D., Rivera-Tinoco R., Bouallou C. Flue gas desulfurization assessment by modeling and experimental work of an optimized fixed-bed NaHCO₃ reactor // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58. № 40. P. 18717-18730.
88. Kobayashi M., Akiho H. Carbon behavior in the cyclic operation of dry desulfurization process for oxy-fuel integrated gasification combined cycle power generation // *Energy Conversion and Management*. 2016. V. 125. P. 70-79.
89. Dong Y., Li Y., Zhang L., et al. Novel method of ultralow SO₂ emission for CFB boilers: combination of limestone injection and activated carbon adsorption // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 10. P. 11481-11488.
90. Zhao J., Huang J., Wu J., Fang Y., Wang Y. Modeling and optimization of the moving granular bed for combined hot gas desulfurization and dust removal // *Powder technology*. 2008. V. 180. № 1-2. P. 2-8.

91. Rappold U., Luft G. New dry process for separating HCl from flue gases by adsorption on MgO // Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. 1999. V. 22. № 10. P. 843-846.
92. Ning H., Tang R., Li C., et al. Recent advances in process and materials for dry desulfurization of industrial flue gas: An overview // Separation and Purification Technology. 2025. V. 353. P. 128425.
93. Abad A., Adánez J., García-Labiano F., De Diego L.F., Gayán P. Hot coal-gas desulfurization with calcium-based sorbents in a pressurized moving-bed reactor // Energy & fuels. 2004. V. 18. № 5. P. 1543-1554.
94. Graf R. First operating experience with a dry flue gas desulfurization (FGD) process using a circulating fluid bed (FGD-CFB) // Circulating fluidized bed technology. Pergamon, 1986. P. 317-327.
95. Hou B., Qi H., You C., Xu X. Dry desulfurization in a circulating fluidized bed (CFB) with chain reactions at moderate temperatures // Energy & fuels. 2005. V. 19. № 1. P. 73-78.
96. Wei F., Lu F., Jin Y., Yu Z. Mass flux profiles in a high density circulating fluidized bed // Powder Technology. 1997. V. 91. № 3. P. 189-195.
97. Bai D., Shibuya E., Masuda Y., et al. Distinction between upward and downward flows in circulating fluidized beds // Powder Technology. 1995. V. 84. № 1. P. 75-81.
98. Bi H.T., Grace J.R. Flow patterns in high-velocity fluidized beds and pneumatic conveying // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 1999. V. 77. № 2. P. 223-230.
99. Sun Z., Zhang C., Zhu J. Numerical investigations on gas–solid flow in circulating fluidized bed risers using a new cluster-based drag model // Particuology. 2022. V. 63. P. 9-23.

100. Wu G., He Y., Chen W. Hydrodynamics of activated char in a novel multistage circulating fluidized bed for dry desulfurization // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 351. P. 1104-1114.
101. Wu C., Khang S.J., Keener T.C., Lee S.K. A model for dry sodium bicarbonate duct injection flue gas desulfurization // *Advances in Environmental Research*. 2004. V. 8. № 3-4. P. 655-666.
102. Tsvetkov M.V., Polianczyk E.V., Zaichenko A.Y. HCl Neutralization by Alkaline Sorbents in the Gasification of Chloride-Containing Fuel in the Filtration Combustion Mode // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018. V. 52. № 5. P. 837-845.
103. Liu Y., Liu S., Li Y., Li Y., He J. Influence of operating parameters on chlorine release and pollutant emission characteristics of a 130 t/h BCFB combustion system // *ACS omega*. 2021. V. 6. № 19. P. 12530-12540.
104. Tsvetkov M.V., Zaichenko A.Y., Zhirnov A.A. Absorption of HCl by calcium-based sorbents during filtration combustion in a continuous reactor // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2013. V. 47. № 5. P. 608-611.
105. Tsvetkov M.V., Polianczyk E.V., Zaichenko A.Y., Tsvetkova Y.Y., Podlesniy D.N. Stability of Calcium Chloride in the Air–Steam Gasification of Solid Fuel in Filtration Mode // *Solid fuel chemistry*. 2018. V. 52. № 2. P. 86-90.
106. Zhang H., Gao M., Liu C., et al. Dynamic prediction of in-situ SO₂ emission and operation optimization of combined desulfurization system of 300 MW CFB boiler // *Fuel*. 2022. V. 324. P. 124421.
107. Abbasian J., Rehmat A., Leppin D., Banerjee D.D. Desulfurization of fuels with calcium-based sorbents // *Fuel Processing Technology*. 1990. V. 25. № 1. P. 1-15.
108. Montagnaro F., Salatino P., Scala F. The influence of sorbent properties and reaction temperature on sorbent attrition, sulfur uptake, and

- particle sulfation pattern during fluidized-bed desulfurization // Combustion science and technology. 2002. V. 174. № 11-12. P. 151-169.
109. Pisani Jr.R., Moraes Jr.D. Removal of SO₂ with particles of dolomite limestone powder in a binary fluidized bed reactor with bubbling fluidization // Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2003. V. 20. № 2. P. 95-103.
110. Kalisz S., Wejkowski R., Maj I., Garbacz P. A novel approach to the dry desulfurization process by means of sodium bicarbonate: A full-scale study on SO₂ emission and geochemistry of fly ash // Energy. 2023. V. 279. P. 128046.
111. Zielke C.W., Lebowitz H.E., Struck R.T., Gorin E. Sulfur removal during combustion of solid fuels in a fluidized bed of dolomite // Journal of the Air Pollution Control Association. 1970. V. 20. № 3. P. 164-169.
112. Lang T., Jensen P.A., Knudsen J.N. The effects of Ca-based sorbents on sulfur retention in bottom ash from grate-fired annual biomass // Energy & fuels. 2006. V. 20. № 2. P. 796-806.
113. Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Цветков М.В., Пилипенко Е.Н., Салганская М.В. Нейтрализация соединений серы при фильтрационном горении сернистых углей путем добавки твердых кальцийсодержащих материалов // Горение и плазмохимия. 2020. Т. 18. № 3. С. 127-132.
114. Trusov B.G., Program System Terra For Simulation Phase and Chemical Equilibrium. The XIVth International Symposium on Chemical Thermodynamics, St-Petersburg, Russia, 2-5 July 2002, p. 483-484.
115. Tian H., Guo Q., Chang J. Investigation into decomposition behavior of CaSO₄ in chemical-looping combustion // Energy&fuels. 2008. V. 22. № 6. P. 3915-3921.
116. Jia X., Wang Q., Cen K., Chen L. An experimental study of CaSO₄ decomposition during coal pyrolysis // Fuel. 2016. V. 163. P. 157-165.
117. Wang Z., Yang W., Liu H. et al. // Thermochemical behavior of three sulfates (CaSO₄, K₂SO₄ and Na₂SO₄) blended with cement raw materials (CaO-

- SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃) at high temperature // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2019. V. 142. P. 104617.
118. Xiao R., Song Q. Characterization and kinetics of reduction of CaSO₄ with carbon monoxide for chemical-looping combustion // Combustion and Flame. 2011. V. 158. № 12. P. 2524-2539.
119. Tsvetkov M.V., Polianczyk E.V., Zaichenko A.Y. et al. // Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52. P. 86.
120. Tsvetkova Y.Y., Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N. et al. Stability of calcium sulfate at the gasification of solid fuel in the filtration mode // Advances in chemical physics. 2025. V. 44. № 8. P. 81-86.
121. Kislov V.M., Tsvetkova Y.Y., Tsvetkov M.V., Pilipenko E.N., Salganskaya M.V. Neutralization of Sulfur Compounds during the Filter Combustion of Brown Coals with Mineral Additives // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2021. V. 15. P. 645.
122. Salgansky E.A., Zaichenko A.Y., Podlesniy D.N., Salganskaya M.V., Toledo M. // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 16. P. 11017. <https://doi.org/10.1016/j.hyden.2017.03.056>
123. Tsvetkova Y.Y., Kislov V.M., Pilipenko E.N., Salganskaya M.V., Tsvetkov M.V. Neutralization of sulfur-containing gases during coal filtration combustion // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2024. V. 18. № 4. P. 980-987.
124. Altun N.E. Assessment of marble waste utilization as an alternative sorbent to limestone for SO₂ control // Fuel Processing Technology. 2014. V. 128. P. 461-470.
125. Uemiya S., Kobayashi T., Kojima T. Desulfurization behavior of Ca-based absorbents under periodically changing condition between reducing and oxidizing atmosphere // Energy conversion and management. 2001. V. 42. № 15-17. P. 2029-2041.

126. Salgansky E.A., Kislov V.M., Glazov S.V., Salganskaya M.V. Formation of liquid products at the filtration combustion of solid fuels // Journal of Combustion. 2016. Article ID 9637082.
127. Кислов В.М., Цветкова Ю.Ю., Пилипенко Е.Н. и др. Выбор оптимальной кальцийсодержащей добавки для поглощения серы при фильтрационном горении твердых топлив // Химическая физика. 2026. Т. 45. № 7. С. 28-38.
128. Davies N.H., Laughlin K.M., Hayhurst A.N. // Proc. 25th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1994. P. 211.
129. Kislov V., Tsvetkova Y., Zaichenko A., Podlesniy D., Tsvetkov M., Salgansky E. Dynamics of sulfur absorption by marble during combustion of layered brown coal charge // E3S Web of Conferences. 2024. V. 541. P. 04002.
130. Kislov V.M., Tsvetkova Y.Y., Pilipenko E.N., Salganskaya M.V., Zaychenko A.Y., Podlesny D.N., Salgansky E.A., Tsvetkov M.V. Absorption of Sulfur During Filtration Combustion of Sulfur-Containing Solid Fuels and Waste by Calcium-Containing Sorbents // Advances in chemical physics. 2025. V. 44. № 7. P. 26-33.
131. Tsvetkova Y., Kislov V., Salganskaya M., Podlesniy D., Salgansky E. Influence of the particle size on the absorption of sulfur compounds at filtration combustion of sulfurous coal with marble // E3S Web of Conferences. 2024. V. 474. P. 01010.
132. Кислов В.М. Пределы устойчивости слоя частиц при фильтрационном горении / В.М. Кислов, С.В. Глазов, С.И. Земскова // Химическая физика вчера, сегодня, завтра: материалы юбилейной науч. конф., посвящ. 80-летию ИХФ РАН, Москва, 12–14 окт. 2011 г. / Рос. акад. наук, Ин-т хим. физики им. Н. Н. Семенова; под общ. ред. А. А. Берлина. – Москва: ТОРУС ПРЕСС, 2011. С. 67.
133. Aldushin A.P., Ivleva T.P. Counterflow infiltration combustion in conditions of fluid-dynamic instability: Fingering in low gas flow //

International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2015. V. 24. № 4. P. 182-186.

134. Kislov V.M., Tsvetkova Y.Y., Glazov S.V., Tsvetkov M.V., Pilipenko E.N., Salganskaya M.V. Sulfur distribution in gasification products of car tires // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. № 4. P. 660-665.

135. Kislov V.M., Tsvetkova Y.Y., Tsvetkov M.V. et al. Experimental Study of Gasification of Car Tires in Filtration Combustion with Different Heat Carriers // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2023. V. 59. № 2. P. 199-205.

136. Салганский Е.А., Глазов С.В., Кислов В.М., Салганская М.В., Цветкова Ю.Ю. Переработка тяжелых нефтяных остатков методом фильтрационного горения // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 350-356.

137. Зайченко А.Ю., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. Фильтрационное горение вязких углеводородных жидкостей // Теоретические основы химической технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 525-531.

138. Зайченко А.Ю., Глазов С.В., Салганский Е.А. и др. Влияние расхода и состава реагентов на характеристики фильтрационного горения систем, содержащих тяжелые углеводороды // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 4. С. 473-480.

139. Kislov V.M., Pilipenko E.N., Tsvetkova Y.Y. et al. Neutralization of Sulfur During Thermal Disposal of Acid Goudron and Petroleum Bitumen // Petroleum Chemistry. 2026. V. 66. № 3. P. 348-357.

140. Кислов В.М., Пилипенко Е.Н., Цветкова Ю.Ю. и др. Поглощение серы при термической переработке тяжелых углеводородов // Химическая физика. 2026. Т. 45. № 7. С. 19-27.

141. Yrjas P., Iisa K., Hupa M. Limestone and dolomite as sulfur absorbents under pressurized gasification conditions // Fuel. 1996. V. 75. № 1. P. 89-95.