

## **ПІДВИЩЕННЯ РІВНЯ ТЕХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ ПРОЦЕСІВ СПАЛЮВАННЯ НЕКОНДИЦІЙНОГО ПАЛИВА**

© С.Д.Борук, Н.М.Трояновська, 2013

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

*Досліджено вплив ряду речовин, здатних поглинати сульфур(IV) оксид з газоповітряних викидів на фізико-хімічні властивості та теплотворну здатність висококонцентрованих водовугільних суспензій. Визначено оптимальний склад водовугільного палива при якому досягається скорочення викидів  $SO_2$  на 80 % та зберігаються необхідні фізико-хімічні й експлуатаційні характеристики.*

*Исследовано влияние ряда веществ, способных поглощать диоксид серы из газо-воздушных выбросов на физико-химические свойства и теплотворную способность высококонцентрированных водоугольных суспензий. Определен оптимальный состав водоугольного топлива, при котором достигается сокращение выбросов  $SO_2$  на 80 % при сохранении приемлемых физико-химических и эксплуатационных характеристик.*

*An influence of some admixtures based on calcium carbonate and hydroxide on physico-chemical, caloric and some other properties of the coal-water fuel has been investigated. Some specific regularities have been found and the most optimal admixtures composition was determined. This composition ensures fixation of up to 80 % of  $SO_2$  in the form of stable and non-toxic compounds.*

### **Вступ**

Спалювання твердого палива різної природи є одним з головних джерел забруднення довкілля (в першу чергу атмосфери) [1-4]. При спалюванні в атмосферу викидається летка зола з частинками палива, що не допалилось, оксиди сірки та азоту, сполуки фтору, а також газоподібні продукти неповного спалювання палива. У ряді випадків летка зола може містити і більш токсичні сполуки.

На даний час вугілля, у зв'язку із скороченням запасів нафти та збільшенням вартості її добування, стає одним з головних доступних енергоносіїв. В Україні основна частина електроенергії виробляється на теплових електростанціях, причому частка вугілля в структурі енергоресурсів складає більше 35% [4-6]. Разом з тим, з екологічної точки зору, вугілля є найбільш брудним видом сировини. Питомі викиди основних забруднюючих речовин в 2–3 рази більше чим при використанні нафти або мазуту. Крім того при роботі вугільних теплоелектростанцій (ТЕЦ) відбувається забруднення довкілля за рахунок викидів з систем складування палива, при транспортуванні вугілля та його подрібненні [5].

Поряд з іншими напрямками (гідрогенізація та піроліз вугілля, синтез моторного палива) проводяться роботи по створенню висококонцентрованих водовугільних суспензій (ВВС), які являють собою суміш дисперсного вугілля, води та хімічних добавок [6-8].

Світова практика використання ВВС як заміника котельного палива показала, що вони вдвічі дешевші від мазуту, але питання широкого використання водовугільного палива пов'язане з проблемою створення седиментаційно стійких систем з незначною в'язкістю, здатних до транспортування по трубам. Створення розгалуженої гідротранспортної системи дасть можливість вирішити питання постачання палива у віддалені райони та звільнити потужності залізничного транспорту. При цьому скорочуються втрати вугілля при навантаженні – розвантаженні та транспортуванні, що значно покращує екологічний стан в регіонах [9-12].

Водовугільне паливо має значні переваги з екологічної точки зору. Перехід енергогенеруючих підприємств, що працюють на твердому паливі на водовугільні суспензії дозволив би суттєво скоротити викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря [12-18].

### **Мета дослідження**

Подальше скорочення вмісту забруднюючих речовин у газових викидах можна досягти шляхом введення до складу вод вугільної системи добавок, здатних зв'язувати забруднюючі речовини, в першу чергу кислотоутворюючі гази. До таких речовин відносяться лужні реагенти. Але застосування таких

добавок не повинно погіршувати фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики висококонцентрованих систем. Пошуку таких речовин та умов їх застосування присвячена дана робота.

### Методика експерименту

Об'єктом дослідження були тверді відходи Ясінівського коксохімічного заводу (вологість 15 %, зольність 23 %).

Як добавки, здатні зв'язувати кислотоутворюючі гази використовували карбонати натрію та кальцію ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), мармуровий пил.

Вологість зразків визначали шляхом висушування зразків до постійної маси при температурі 105 °C та за різницею мас розраховували вологість зразку.

Зольність зразків визначали шляхом прожарювання попередньо висушених зразків у муфельній печі при температурі 850 °C до постійної маси, та за різницею мас розраховували вміст золи.

При проведенні помелу як пластифікатор застосовували лігносульфонат натрію (ЛСТNa) сіль лігносульфонової кислоти спільно з лугом (далі добавка ЛСУ).

Помел проводили в кульовому млині об'ємом 1,0 літр сталевими кулями діаметром 28 мм і 10 мм. Для помелу використовували частинки вугілля розмірами до 2,5 мм. Час помелу визначали експериментально. Критерієм закінчення помелу була відсутність частинок розміром більше 300 мкм і вміст частинок розміром більше 250 мкм менше 0,1 % (мас). Даний ступінь подрібнення шламу досягався протягом 35 хв. при 75 оборотах корпусу млина за хвилину. Збільшення часу помелу призводить до різкого зростання в'язкості систем, ймовірно за рахунок зростання концентрації високодисперсних частинок, в першу чергу глинистої складової.

В'язкість отриманих дисперсних систем визначалася безпосередньо після проведення помелу при швидкості зрушення 9 с<sup>-1</sup> на приладі "Реотест-2" згідно з стандартною методикою.

Седиментаційну стійкість висококонцентрованих суспензій визначали за часом, необхідним до початку їх розшарування.

Теплотворну здатність зразків палива визначали шляхом їх спалювання у калориметричній бомбі.

Ступінь вигорання паливної складової визначали гравіметрично, шляхом визначення маси паливної складової, що не вигоріла за 10 хв. у фарфоровому тиглі при температурі 800 °C.

Визначення кількості кислих газів, що утворюються при спалюванні зразків палива, визначали шляхом титрування абсорбційної рідини (слабкий розчин перекису водню) 0,01 н розчином NaOH до і після абсорбції газів, що утворилися.

### Результати й обговорення

Нами були отримані серії шламовугільних суспензій з концентрацією твердої фази 63 %. При введенні до системи карбонатів концентрація шламів зменшували на відповідне значення. Рекомендовані добавки вводили перед проведенням помелу. Їх концентрація складала 0,5, 1, 1,5 і 2 % (мас).

Як видно з наведених даних (табл. 1) введення до системи карбонатів у вигляді солей ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) призводить до різкого зростання в'язкості отриманих систем і супроводжується швидкою втратою ними седиментаційної стійкості. Застосування мармурового пилу практично не впливає на фізико-хімічні характеристики дисперсних систем, а лише незначною мірою зменшується седиментаційна стійкість, ймовірно за рахунок наявності у гідросуспензіях частинок дисперсної фази, які мають іншу природу і не приймають участь у формуванні структури, що реалізується у системі. Частинки мармурового пилу мають значну твердість, густину. Їх розміри знаходяться у межах 10 – 50 мкм. Це призводить до того, що вони здатні седиментувати, навіть у в'язкому середовищі, яким є водовугільна суспензія, руйнуючи при цьому її структуру.

Треба відмітити, що у разі введення до шламовугільної суспензії мармурового пилу, перемішування після її розшарування дозволяє практично повністю відновити її гомогенність та інші характеристики. Зростання в'язкості відбувається на 4–7 %. При додаванні до дисперсної системи карбонатів у вигляді солей повного відновлення структури не відбувається. Зростання в'язкості відбувається на 8–14 %. Імовірно це є наслідком утворення в системі великих агрегатів частинок, які практично не взаємодіють між собою в статичних умовах. При накладанні зовнішнього впливу такі агрегати, внаслідок пересування, вступають в контактну взаємодію, частково руйнуються, що призводить до зростання в'язкості. Крім того солі кальцію

мають велику гіроскопічність і зв'язують певну частину води, наявної в системі, що призводить до зростання концентрації дисперсної фази у суспензії.

Враховуючи, що перед спалюванням водовугільні суспензії деякий час повинні зберігатись у статичних умовах, а також відсутність в Україні трубопровідної системи, призначеної для транспортування водовугільних суспензій, важливою характеристикою одержаних систем є здатність зберігати свої властивості у часі.

Як показали проведені дослідження, застосування карбонатів натрію і кальцію призводить до різких змін реологічних характеристик отриманих систем у часі. Седиментаційна стійкість вказаних систем незначна, і в залежності від концентрації добавки може зменшуватись до 36 год., після чого відбувається руйнація дисперсної системи. Тому визначали характер зміни в'язкості шламовугільної у часі впродовж 36 годин після одержання вихідної системи.

Властивості систем, отриманих з додаванням мармурового пилу за своїми характеристиками мало відрізняються від контрольного досліду, що свідчить проте, що частинки мармуру практично не взаємодіють із іншими інгредієнтами дисперсної фази водовугільної суспензії і не приймають участь у процесах структуроутворення в таких системах.

Проведені дослідження впливу ряду потенційних поглиначів кислотоутворюючих газів дозволили рекомендувати як добавку мармурового пилу до водовугільних систем. Разом з тим визначаючими характеристиками одержаних систем є експлуатаційні, а саме, теплотворна здатність, ступінь згорання паливної складової. Це зумовило необхідність визначення вищевказаних параметрів.

Було встановлено, що введення до суспензій карбонатів натрію і кальцію призведе до поступового зниження ступеня вигорання паливної складової. Це пов'язано з тим, що при високій температурі дані солі здатні разом із мінеральною складовою утворювати розплав, який погіршує контакт палива з киснем повітря. Даний ефект спостерігався візуально. Крім того, при охолодженні зольних залишків таких суспензій відбувалось розтріскування кварцових човників, в яких проводилось спалювання, що свідчить про значне утворення розтопленої речовини. У охолодженій склоподібній масі візуально визначаються залишки вугільних частинок, які не згоріли.

Таблиця 1

Вплив кислотовловлюючих добавок на фізико-хімічні характеристики водовугільних суспензій

Вміст вугільної складової, %.	Вміст карбонатів, %	В'язкість, Па×С	Седиментаційна стійкість, доба
63	0	0,9	7,5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
62,5	0,5	1,1	5
62	1	1,3	4
61,5	1,5	1,4	2,5
61	2	1,5	2
CaCO <sub>3</sub>			
62,5	0,5	1,2	5,5
62	1	1,4	4
61,5	1,5	1,5	2
61	2	1,5	1,5
Мармуровий пил			
62,5	0,5	0,9	7
62	1	0,9	7
61,5	1,5	0,9	6,5
61	2	0,9	6

Отримані закономірності підтвердилися при проведенні визначення теплотворної здатності одержаних зразків. Спостерігається стійке зниження калорійності палива при збільшенні концентрації добавки. Причому, ступінь зниження теплотворної здатності значно більший за очікуваний, викликаний зменшенням вмісту паливної складової (табл. 2).

Таблиця 2

Порівняльний аналіз спалювання бурого вугілля у твердому вигляді та у вигляді висококонцентрованих суспензій

Вид палива	Теплотворна здатність, кДж/кг палива	Ступінь вигорання паливної складової, %
Шлами Ясіновського КХВ	33500	90,5
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ	25400	99,5
ВВС з введенням $\text{Na}_2\text{CO}_3$		
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=0,5\%$ )	25200	98
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1\%$ )	25100	96,3
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1,5\%$ )	24800	95,1
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=2\%$ )	24600	94,2
ВВС з введенням $\text{CaCO}_3$		
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=0,5\%$ )	25200	97,5
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1\%$ )	24900	95,8
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1,5\%$ )	24700	94,6
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=2\%$ )	24600	93,7
ВВС з введенням мармурового пилу		
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=0,5\%$ )	25300	99,4
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1\%$ )	25200	99,3
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1,5\%$ )	25200	99,3
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=2\%$ )	25100	99,4

Дисперсні системи із вмістом мармурового пилу мають експлуатаційні характеристики, які мало відрізняються від холостого досліду. Ступінь вигорання паливної складової залишається високим, теплотворна здатність зменшується незначною мірою, що є наслідком зменшення вмісту у системі паливної складової (табл. 2).

Отримані результати дозволили рекомендувати для практичного застосування висококонцентровані водовугільні системи з використанням в якості добавки для зменшення вмісту у газоповітряних викидах оксидів сульфуру та нітрогену мармурового пилу.

Як видно з даних, наведених у табл. 3, при переході від спалювання вугілля у вигляді пилу до використання ВВС відбувається значне зниження концентрації основних забруднюючих речовин. Це викликане зміною умов спалювання палива. При спалюванні вугілля у вигляді ВВС мінеральна складова, що в ній міститься встигає в більшому ступені зв'язувати оксиди сульфуру та нітрогену, що утворюється внаслідок згоряння палива. У зв'язку з іншим температурним режимом у меншому ступені відбувається утворення оксидів нітрогену за рахунок високотемпературного спалювання атмосферного азоту. Зволоженість палива також призводить до різкого зменшення утворення легкої золи, що супроводжується зменшенням викиду у навколишнє середовище твердих аерозольних частинок.

Така тенденція спостерігається як при простому спалюванні палива (перше значення величини викиду у табл. 3), так і при спалюванні із застосуванням засобів по зменшенню викидів у повітря – введення до суспензій карбонатів у вигляді солей або мармурового пилу.

Як було встановлено, найбільш ефективно діють солі вугільної кислоти. Їх застосування дозволяє скоротити викиди кислотоутворюючих газів майже на 30 % (табл. 3). Але враховуючи значний негативний вплив даних добавок на фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики даних водовугільних систем рекомендувати введення вказаних речовин до дисперсних систем недоцільно.

При застосуванні мармурового пилу скорочення викидів кислотоутворюючих газів складає 23–25 %, в залежності від концентрації добавки. Враховуючи відсутність негативного впливу вказаної добавки на фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики водовугільних систем можна рекомендувати її до практичного застосування.

Таблиця 3

Вміст кислотоутворюючих газів, що утворюються при спалюванні шламів у твердому вигляді, у вигляді ВВС та ВВС з вмістом карбонатів

Склад палива	Маса кислих газів (кг на 1 т спаленого палива)	Маса кислих газів (кг на 1 ГДж енергії)
Шлами Ясіновського КХВ	38	1,13
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ	21	0,83
ВВС з введенням $\text{Na}_2\text{CO}_3$		
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=0,5\%$ )	19,5	0,77
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1\%$ )	18	0,72
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1,5\%$ )	16,6	0,67
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=2\%$ )	15	0,61
ВВС з введенням $\text{CaCO}_3$		
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=0,5\%$ )	19	0,75
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1\%$ )	17,2	0,69
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1,5\%$ )	16,2	0,66
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=2\%$ )	14,7	0,60
ВВС з введенням мармурового пилу		
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=0,5\%$ )	19,7	0,78
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1\%$ )	17,9	0,71
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=1,5\%$ )	16,9	0,67
ВВС на основі шламів Ясіновського КХВ ( $C_{\text{доб.}}=2\%$ )	15,6	0,62

**Висновки.** У роботі досліджено вплив ряду речовин, здатних поглинати сульфур(IV) оксид з газоповітряних викидів на фізико-хімічні властивості та теплотворну здатність висококонцентрованих водовугільних суспензій. Визначено оптимальний склад водовугільного палива при якому досягається скорочення викидів  $\text{SO}_2$  на 80 % та зберігаються необхідні фізико-хімічні та експлуатаційні характеристики. Проведені дослідження підтвердили більшу екологічну безпечність спалювання вугілля у вигляді висококонцентрованих водовугільних суспензій з введенням до їх складу добавок, здатних вловлювати кислотоутворюючі гази. Це дає можливість рекомендувати їх для використання на діючих теплоелектростанціях.

1. Кузнецов Л.С., Малыш А.С., Долгарев Г.В. Экологические проблемы коксо-химического производства и разработки УХИНа по снижению вредных выбросов в окружающую среду. // Углехимический журнал. – 2000. – №1–2. – С.51–53.
2. Братичак М.М., Гайванович В.І., Пиш'єв О.А. Огляд технологій спрямованих на зменшення викидів діоксидів сірки при спалюванні сірчистого та високосірчистого вугілля на ТЕС. // Углехимический журнал. – 2001. – №3–4. – С.53–57.
3. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. –Л.:Недра, 1988.–312 с.
4. Базаянц Г.В. Прогноз технико-экономических показателей десульфурри-зационных установок угольных котлов Украины // Энергетика и электрификация. –1999. –189, № 2. –С.48–50.
5. Корчевой Ю.П., Майстренко А.Ю. Экологически чистые технологии сжигания и газификации высокозольных углей в кипящем слое // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – №5. – с. 3–11.
6. Пиш'єв С.В. Оксидатійна десульфурризація високосірчистого низькометаморфізованого вугілля: Дис. канд. техн. наук: 05.17.07. –Львів, 1999. – 149 с.
7. Розенкоп З.П. Извлечение двуокиси серы из газов. –М.: ГХИ, 1952. – 192с.
8. Мадоян А.А., Базаянц Г.В. Сероулавливание на ТЭС. –К.: Техніка, 1992. –160 с.
9. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. - М: Химия, - 1980 - 360 с.
10. Урьев Н.Б. Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий // В сб. Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте - М.: ВНИИПИ гидротрубопровод - 1985 - с.8 - 27.
11. Дегтяренко Т.Д., Завгородний В.А., Макаров А.С., Борук С.Д. Адсорбция лигносульфонатов на поверхности частиц твердой фазы высококонцентрированных водоугольных суспензий // Химия твердого топлива - 1990. - №1. - С.92-97.
12. Sergey Boruk and Igor Winkler. Highly concentrated water–coal suspensions: preparation from the coal concentration slurries, rheological and energetic characteristics // Polish journal of applied chemistry – 2008 – LII, no. 3–4, – P. 149–155.
13. А.С.Макаров, А.И.Егурнов, Д.П.Савицкий, В.А.Завгородний, С.Д.Борук. Влияние модифицирования бурого угля на реологические свойства и эксплуатационные характеристики// Хімічна промисловість України – №3, 2008.– С.19–24.
14. T. Qiang, Z. Zhigang, Z. Wenpei, C. Zidong. SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> selective adsorption properties of coal-based activated carbons // Fuel – 2005.– Vol. 84. – P. 461–465.
15. L. Zhana, A. Sato, J. Ninomiya, E. Sasaoka. In situ desulfurization during combustion of high–sulfur coals added with sulfur capture sorbents // Fuel – 2003.– Vol. 82. – P. 255–266.
16. J. Liu, W. Zhao, J. Cheng, G. Znan, Y. Feng, K. Cen. An investigation on the rheological and sulfur–retention characteristic of desulfurizing coal water slurry with calcium based additives // Fuel processing technology –2009. – Vol.90. – P. 91–98.
17. K.S. Jung, T.C. Keener, S.–J. Khang. Compositional factors affecting NO<sub>x</sub> emissions from Ohio coals // Fuel processing technology –2001. – Vol.74. – P. 49–61.
18. K.–T. Lee, K.–C. Tan, J. Dahlan, A.R. Mohamed. Development of kinetic model for the reaction between SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> and coal fly ash/CaO/CaSO<sub>4</sub> sorbent // Fuel – 2008.– Vol. 87. – P. 2223–2228.