

Современные методы утилизации газообразных отходов предприятий топливно-энергетического сектора

А.Я. Давлетшина, А.Ю. Власова, Р.Ф. Камалиева

Казанский государственный энергетический университет

Аннотация: Улавливание и утилизация вредных выбросов являются актуальными задачами современности. В данной статье описаны различные методы повышения экологичности промышленных предприятий путем очистки дымовых газов. Наиболее перспективной технологией очистки является адсорбционная. Поэтому в работе представлены лабораторные исследования апробирования некоторых адсорбционных материалов на эффективность улавливания углекислого газа. Отображены ключевые формулы сорбционных методов очистки, представлены результаты. На основании экспериментальных исследований был выбран адсорбционный материал, который обладает потенциально высокой эффективностью поглощения после активации и доработки состава, который можно регенерировать.

Ключевые слова: дымовые газы, адсорбция, абсорбция, углекислый газ, парниковый эффект, сорбционные материалы, эффективность поглощения.

В рамках политики энергосбережения и повышения энергетической эффективности предприятий малого и крупного сектора формируется график снижения удельного расхода как тепловой, так и электрической энергии на обеспечение систем отопления и вентиляции. Данные мероприятия стали актуальны ввиду огромного расхода углеводородного топлива на предприятиях энергетического сектора. Увеличение расхода топлива приводит к увеличению газовых выбросов, которые негативно влияют на многие сферы жизни. Безусловно, дымовые газы содержат вредные вещества (диоксиды серы, оксиды азота, углекислый газ, тяжелые металлы и твердые частицы) которые снижают качество воздуха и приводят не только к плохому самочувствию людей, но и способствуют парниковому эффекту.

На сегодняшний день со стороны государственных органов и международных организаций разрабатываются мероприятия, которые помогут сократить выбросы дымовых газов. Для получения экологически чистой энергии планируется развитие предприятий, работающих на безуглеродных источниках. (АЭС, ГЭС, станции на возобновляемых

источниках энергии). Но пока процесс перехода на экологически чистое топливо остается только на уровне планирования, а тем временем предприятия все также выбрасывают газовые отходы, которые создают риск образования кислотных дождей и существенно повышают развитие широкого спектра заболеваний у населения. Поэтому, для решения этих экологических проблем, необходимо принимать меры уже сейчас, сокращать вредные выбросы дымовых газов или же внедрять технологии очистки и рециркуляции.

Сохранение устойчивого темпа развития промышленности и уменьшение экологических проблем является главной задачей современного общества. Использование передовых, современных технологий и стратегий позволит не только снизить вредное влияние газовых выбросов, но и увеличит энергоэффективность предприятий. Использование современного оборудования и систем управления энергопотреблением помогает сократить расход энергии и соответственно уменьшить выбросы вредных газов. А применение специализированных фильтров и сорбентов позволяет улавливать и удалять вредные компоненты из выбросов, такие как твердые частицы, оксиды азота и диоксид серы. Только за счет комплексного подхода можно добиться отличного результата и существенно улучшить экологические показатели предприятий.

Технология улавливания и хранения CO_2 (CCS) может быть одним из наилучших вариантов контроля антропогенных выбросов CO_2 . На сегодняшний день улавливание углекислого газа после сжигания является одним из самых эффективных способов значительного сокращения выбросов CO_2 из дымовых газов существующих электростанций, работающих на ископаемом топливе.

В литературе, описывающей демонстрацию улавливания CO_2 после сжигания из дымовых газов угольных электростанций, системы улавливания

часто основаны на абсорбции углекислого газа при помощи аминов. В процессе эксплуатации пилотной установки по абсорбции углекислого газа моноэтаноламином, расположенной на угольной электростанции Esbjerg в Дании, Кнудсен и др. [1] пришли к выводам, что данная установка может непрерывно работать в течение 500 часов с эффективностью удаления CO_2 88% и водным балансом, близким к нейтральному.

В результате исследования Идема и др. [2], основанного на опыте, полученном в результате обширных пилотных испытаний, проведенных на электростанции Boundary Dam компании SaskPower, по оценке смешанных аминов путем сравнения поглощения МЭА со смесью МЭА/МДЭА (метилдиэтаноламин), выявлено значительное снижение энергозатрат на регенерацию за счет использования смешанного раствора MEA/MDEA в промышленных условиях. Но в системах улавливания с использованием аминов выявляется несколько проблем, среди которых коррозионная агрессивность, разложение абсорбента и большая потребность в энергии для регенерации. Указанные проблемы приводят к высоким эксплуатационным расходам в дополнение к и без того высоким инвестиционным затратам. Также стоит отметить, что большая часть аминов относится к ядовитым реагентам.

На сегодняшний день среди твердых сорбентов – адсорбентов для улавливания CO_2 из дымовых газов наиболее популярными являются: активированный уголь, природные и синтетические цеолиты, адсорбенты с металлоорганической структурой циркониевого каркаса и различные композитные материалы. Среди перечисленных адсорбентов активированный уголь является наиболее доступным поглотителем. Активированные угли характеризуются высокой пористостью структуры, что, несомненно, также является их преимуществом [3].

При использовании цеолитов для улавливания диоксида углерода стоит учитывать низкую эффективность природных цеолитов, однако синтетические цеолиты в форме NaX, действуя, как катионообменный материал, оказались более эффективными сорбентами. Регенерация синтетических цеолитов осуществляется при температуре в районе 400°C [4].

Кустов Л.М и др. [5] предложили изготавливать адсорбент на основе мезапористой металлоорганической структуры. Изобретение предназначено для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода и может быть использовано в различных областях промышленности. Предложенный адсорбент получают путем пропитки мезапористой металлоорганической структуры водным раствором соли цинка, а после пропитки высушивают и нагревают в потоке инертного газа до 150°C и выдерживают 2 часа.

Для очистки газов промышленных предприятий от углекислого газа авторы Родаев В.В. и Разливалова С.С. предлагают использовать порошковые композиционные материалы на основе оксида кальция и диоксида циркония для получения высокотемпературных сорбентов. Бадделеитовый концентрат и карбонат кальция смешивают в соотношении, мас. %: 11-27 и 73-89, соответственно. Далее измельчают до наноразмерного состояния в бисерной мельнице в водной среде с использованием бисера из стабилизированного диоксида циркония и ее термической обработкой [6].

Использование адсорбентов на основе углерода, цеолита, кремнезема и металлоорганических каркасных адсорбентов широко распространено в различных исследованиях. Был сделан вывод, что адсорбенты на основе металлоорганической структуры имеют высокую адсорбционную способность по диоксиду углерода, однако они достаточно дорогостоящие. Кроме того, металлоорганические каркасные адсорбенты, как правило, нестабильны во влажной среде [7].

Многие исследования основаны на улучшении адсорбционных свойств пористых адсорбентов путем модификации их поверхностей, что в целом улучшает их основные характеристики. Такие модификации включают обмен или замещение катионов в металлическом каркасе, химическую обработку поверхности или функционализацию пор [8,9].

Авторы Шарон Шостром и Констанс Старший провели исследование по улавливанию CO_2 после сжигания на основе твердого сорбента посредством опытной установки slipstream мощностью 1 МВт на угольной электростанции с использованием процесса адсорбции с изменением температуры. Сорбент, выбранный для экспериментальной оценки, состоял из ионообменной смолы, в состав которой входили амины, ковалентно связанные с подложкой. Результаты пилотной программы демонстрируют, что улавливание после сжигания на основе твердых сорбентов может быть использовано для достижения 90% улавливания CO_2 на угольных электростанциях [10].

Улавливание CO_2 после сжигания с использованием адсорбента на основе натрия рассматривается как перспективная технология благодаря ее преимуществам в виде низкой стоимости, легкой доступности и низкой температуры десорбции. В исследовании Вэйи Се и др. [11] в Aspen Plus была установлена угольная электростанция мощностью 300 МВт в сочетании с системой улавливания CO_2 на основе натрия. Данный метод обеспечивает значительные экономические перспективы и возможности применения технологии улавливания CO_2 на основе натрия.

Анализ литературных источников показал, что технологии, применяемые на сегодняшний день, имеют недостатки, которые влияют на возможность реализации методов в промышленном масштабе. Чаще всего реализации абсорбционных и мембранных методов осложняются высокими экономическими вложениями. Поэтому наибольший интерес завоевал

адсорбционный метод очистки, где в качестве фильтрующего материала используются твердые гранулы с возможной регенерацией. Учитывая большое многообразие адсорбентов, присутствующих на отечественном рынке, авторы провели экспериментальные исследования по определению улавливающей способности некоторых из них.

Для эксперимента были выбраны следующие сорбенты: уголь активный марки БАУ (дробленый), цеолит природный, силикагель, натронная известь, сорбент на основе монтмориллонитовой глины. Выбор данных сорбентов бы обоснован крайне различными физическими характеристикам.

Для апробирования составов была собрана лабораторная установка, которая включала: 1 – газовый баллон с CO_2 , 2 – адсорбер, 3 – компрессор; 4 – коническая колба; 5 – воздушный камень (рис. 1).

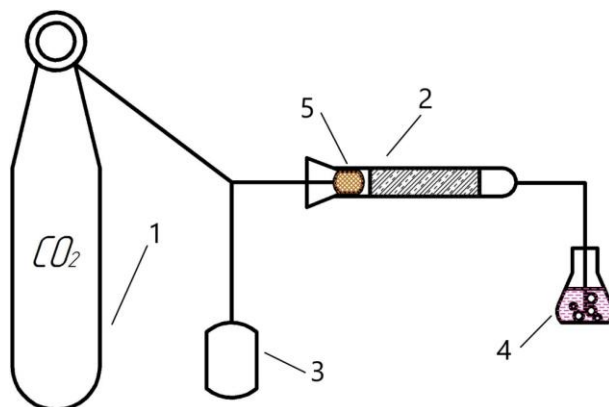


Рис. 1. – Лабораторная установка для определения улавливающей способности адсорбционных материалов

Газовая смесь (воздух-углекислый в соотношении 5:1) пропусклась через адсорбер, наполненный сорбирующим материалом. Расход газовой смеси составлял 30 мл/мин. После прохождения адсорбера неадсорбированный углекислый газ («проскочивший») пропусклся через поглощающий раствор. В качестве поглощающего раствора использовался 0,01 н раствор гидроксида натрия, концентрация раствора подбирается

экспериментально. Время пропускания газовой смеси через адсорбер составило 5 минут. По окончании продувки в поглощающем растворе определяется содержание свободной и общей щелочности титриметрическим способом. За основу был использован ГОСТ 31957-2012 «Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов». С помощью данной методики возможно определить массовые концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.

Для расчетной оценки эффективности поглощения были использованы следующие формулы:

1. Расчет количества неадсорбированного углекислого газа в поглощающем растворе ($M_{\text{проскок}}$, ммоль)

$$M_{\text{проскок}} = \left(\frac{C_{\text{карб}}}{2} + C_{\text{б.к}} \right) \cdot V_{\text{пробы}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{карб}}$ – концентрация карбонатов; $C_{\text{б.к}}$ – концентрация бикарбонатов; $V_{\text{пробы}}$ – количество поглощающего раствора, взятого для анализа.

2. Расчет количества углекислого газа, поглощенного адсорбентом ($M_{\text{поглощ}}$, ммоль). В формуле необходимо учесть количество углекислого газа в смеси, расход углекислого газа, подаваемого в воздух 6 мл/мин, а за время эксперимента (5 мин) 30 мл (0,03 л) или же 1,34 ммоль с учетом молярного объема газовой смеси 22,4 л/моль:

$$M_{\text{поглощ}} = 1,34 - M_{\text{проскок}}, \quad (2)$$

3. Расчет эффективности адсорбции:

$$\eta = \frac{M_{\text{поглощ}} \cdot 100\%}{M_{\text{исх}}}, \quad (3)$$

где $M_{\text{исх}}$ – исходное количество CO_2 (1,34 ммоль).

4. Удельная сорбционная емкость (a_s , ммоль $\text{CO}_2/\text{см}^2$):

$$a_s = \frac{M_{\text{поглощ}}}{m_{\text{ад}} S_{\text{уд}}}, \quad (4)$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность (таблица 1), $m_{адс}$ – масса образца адсорбента.

Перед проведением эксперимента также была измерена масса образцов и их удельная поверхность по методу фильтрации газа через образец.

Результаты экспериментальных исследований и расчетных величин представлены в таблице №1.

Таблица № 1

Результаты экспериментальных исследований поглощающей способности адсорбентов

№ п/п	Адсорбент	$M_{проскок}$, ммоль	$M_{поглощ}$, ммоль	η , %	$m_{адс}$, г	$S_{уд}$, см ² /г	a_s , ммоль CO ₂ /см ²
1	Уголь активный марки БАУ дробленый	0,7	0,64	48	35,6	2,5955	0,007
2	Цеолит природный	0,7	0,64	48	140,9	0,6557	0,007
3	Силикагель	1,05	0,29	22	89,1	1,0370	0,003
4	Натронная известь	0,08	1,26	94	122,1	0,7568	0,01
5	Сорбент на основе монтмориллонитовой глины	0,65	0,69	51	209,2	0,4417	0,007

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что активный уголь БАУ, природный цеолит и сорбент на основе монтмориллонитовой глины обладают одинаковой сорбционной способностью. Учитывая, что данные материалы относятся к природным и являются экологически безопасными, то для улучшения их сорбционной способности необходим ввод активных компонентов, которые позволят увеличить сорбционную способность, что позволит их использовать в промышленном масштабе. Также ввод дополнительных активных компонентов позволит разработать регенерируемый состав, данный критерий является очень важным для экономической составляющей процесса очистки дымовых газов.

Среди апробированных материалов, наибольшей поглощающей способностью обладает натронная известь. Данный материал имеет высокие как химические, так и физические характеристики, но применение в промышленном объеме затруднено по причине высокой стоимости сорбента.

С научной точки зрения в качестве перспективного материала для улавливания углекислого газа можно выделить сорбент на основе монтмориллонитовой глине. Химический состав данного материала содержит оксиды алюминия, кремния, цинка, что дает возможность предполагать, что активация материала позволит значительно увеличить его глубину поглощения углекислого газа.

Литература

1. Knudsen J.N., Jensen J.N., Vilhelmsen P., Biede O. First Year Operation Experience with a 1 t/h CO₂ Absorption Pilot Plant at Esbjerg Coal-fired Power Plant // Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhagen, 16-20 September, 2007. 12 p.
2. Idem R., Wilson M., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Veawab A., Aroonwilas A., Gelowitz D. Pilot Plant Studies of the CO₂ Capture Performance of Aqueous MEA and Mixed MEA/MDEA Solvents at the University of Regina CO₂ Capture Technology Development Plant and the Boundary Dam CO₂ Capture Demonstration Plant // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45(8). 2414-2420.
3. Зорина Е.И., Фарберова Е.А. Способ получения углеродного молекулярного сита. Патент на изобретение № 2578147. Бюл. № 8. 2016. 7 с.
4. Николаев В.В., Трынов А.М., Слющенко С.А. Способ осушки и очистки углеводородных газов от меркаптанов и сероводорода. Патент на изобретение № 2213085. Бюл. № 27. 2003. 10 с.
5. Кустов Л.М., Гусейнов Ф.И., Исаева В.И. Адсорбент для улавливания, концентрирования и хранения диоксида углерода. Патент на изобретение № 2576634. Бюл. № 7. 2016. 8 с.

6. Родаев, В.В. Разливалова С.С. Способ получения высокотемпературных сорбентов CO₂. Патент на изобретение № 2745486. Бюл. № 9. 2021. 9 с.

7. Abd A.A., Naji S.Z., Hashim A.S., Othman M.R. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: A review // J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8 (5). 104142.

8. Hinkov I., Lamari F.D., Langlois P., Dicko M., Chilev C., Pentchev I. Carbon dioxide capture by adsorption (Review) // J. Chem. Technol. Metall. 2016 V. 51. P. 609–626.

9. Zhu X., Fu Y., Hu G., Shen Y., Dai W., Hu X. CO₂ Capture with activated carbons prepared by petroleum coke and KOH at low pressure // Water Air Soil Pollut. 2013. V. 224(1) 1387.

10. Sjostrom S., Senior C. Pilot testing of CO₂ capture from a coal-fired power plant – Part 2: Results from 1-MWe pilot tests // Clean Energy. 2020. V. 4(1). P. 12–25.

11. Xie W., Chen X., Ma J., Liu D., Cai T., Wu Y. Energy analyses and process integration of coal-fired powerplant with CO₂ capture using sodium-based dry sorbents // Appl. Energy. 2019 V. 252. 113434.

References

1. Knudsen J.N., Jensen J.N., Vilhelmsen P., Biede O. Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), Copenhagen, 16-20 September, 2007. 12 p.

2. Idem R., Wilson M., Tontiwachwuthikul P., Chakma A., Veawab A., Aroonwilas A., Gelowitz D. Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45(8). 2414-2420.

3. Zorina E.I., Farberova E.A. Sposob poluchenija uglerodnogo molekulyarnogo sita. [A method for producing a carbon molecular sieve]. Patent na izobretenie № 2578147. Byul. № 8. 2016. 7 p.



4. Nikolaev V.V., Trynov A.M., Sljushhenko S.A. Sposob osushki i ochistki uglevodorodnyh gazov ot merkaptanov i serovodoroda. [A method for drying and purifying hydrocarbon gases from mercaptans and hydrogen sulfide]. Patent na izobretenie № 2213085. Byul. № 27. 2003. 10 p.

5. Kustov L.M., Gusejnov F.I., Isaeva V.I. Adsorbent dlja ulavlivanija, koncentrirovaniya i hranenija dioksida ugljeroda. [Adsorbent for carbon dioxide capture, concentration and storage]. Patent na izobretenie № 2576634. Byul. № 7. 2016. 8 p.

6. Rodaev, V.V. Razlivalova S.S. Sposob poluchenija vysokotemperaturnyh sorbentov SO₂. [Method of obtaining high-temperature sorbents of CO₂]. Patent na izobretenie № 2745486. Byul. № 9. 2021. 9 p.

7. Abd A.A., Naji S.Z., Hashim A.S., Othman M.R. J. Environ. Chem. Eng. 2020. V. 8 (5). 104142.

8. Hinkov I., Lamari F.D., Langlois P., Dicko M., Chilev C., Pentchev I. J. Chem. Technol. Metall. 2016 V. 51. pp. 609–626.

9. Zhu X., Fu Y., Hu G., Shen Y., Dai W., Hu X. Water Air Soil Pollut. 2013. V. 224(1). 1387.

10. Sjostrom S., Senior C. Clean Energy. 2020. V. 4(1). pp. 12–25.

11. Xie W., Chen X., Ma J., Liu D., Cai T., Wu Y. Appl. Energy. 2019 V. 252. 113434.

Дата поступления: 25.02.2024

Дата публикации: 6.04.2024