

На правах рукописи



СТРОКОВ
Андрей Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ОТ СЕРОВОДОРОДА
С ПОМОЩЬЮ МИНЕРАЛЬНЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ
ГЕНЕРАТОРНОГО ГАЗА, СЖИГАЕМОГО
В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРОГАЗОВЫХ
УСТАНОВКАХ С ГАЗИФИКАЦИЕЙ УГЛЕЙ**

Специальность: 05.14.14 – "Тепловые электрические станции,
их энергетические системы и агрегаты"

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2015

Работа выполнена в открытом акционерном обществе "Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт" (ОАО "ВТИ").

Научный руководитель

кандидат технических наук *Епихин Андрей Николаевич*

Официальные оппоненты:

Шпирт Михаил Яковлевич – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки ордена Трудового Красного Знамени институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), главный научный сотрудник

Николайкина Наталья Евгеньевна – кандидат технических наук, доцент, институт инженерной экологии и химического машиностроения в составе Московского государственного машиностроительного университета («МАМИ»), профессор кафедры «Процессы и аппараты химической технологии»

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» (ФГБОУ ВПО «НИУ «МЭИ»)

Защита состоится "21" января 2016 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д.222.001.01 при ОАО "Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени Теплотехнический научно-исследовательский институт" (ОАО "ВТИ") по адресу: 115280, г. Москва, ул. Автозаводская, 14.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ОАО "ВТИ" и на сайте www.vti.ru.

Автореферат разослан " " "

2015 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,
доктор технических наук



*Березинец
Павел Андреевич*

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Россия обладает огромными запасами угля (более 20 % мировых), поэтому актуальной задачей является разработка эффективных методов его переработки, в том числе для экологически чистого производства электроэнергии и тепла. Одно из самых перспективных направлений в этой области – создание парогазовых установок (ПГУ) с внутрицикловой газификацией угля (ВЦГ). Использование в них бинарного цикла позволяет снизить удельный расход топлива и достичь высоких значений КПД (44–45 %, а в перспективе 50 % и выше). Дополнительное преимущество таких установок – возможность очистки получаемого генераторного газа до его сжигания, что существенно повышает их экологические показатели по сравнению с традиционными ТЭС.

Главные вредные вещества, содержащиеся в генераторном газе, – это соединения серы, основным и самым опасным из которых является сероводород (H_2S), вызывающий коррозию оборудования. При его сжигании образуется диоксид серы (SO_2), загрязняющий атмосферу.

На существующих зарубежных ПГУ с ВЦГ (в России они пока отсутствуют) применяются, как правило, абсорбционные методы сероочистки генераторных газов, которые весьма эффективны, но используемые при этом абсорбенты работают при температурах ниже 40 °С. Следовательно, возникает необходимость охлаждать газы перед их очисткой, что влечет за собой значительные термодинамические потери и образование загрязненных жидких стоков. Все это увеличивает капитальные затраты на теплообменное оборудование и сооружения для очистки стоков.

Высокотемпературные хемосорбционные методы сероочистки лишены таких недостатков, однако применяемые синтетические металлооксидные хемосорбенты очень дороги из-за сложности технологии их производства и больших затрат на получение соединений реактивной чистоты, что приводит к высоким эксплуатационным расходам. Таким образом, ПГУ с ВЦГ, возводимые в настоящее время, имеют значительную удельную стоимость и низкую рентабельность, не в последнюю очередь из-за потерь при очистке газа, что сдерживает их широкое внедрение.

Один из методов снижения удельной стоимости ПГУ с ВЦГ – высокотемпературная сероочистка генераторного газа с использованием в качестве хемосорбентов природных соединений – минеральных руд, содержащих оксиды железа и марганца, которые могут вступать во взаимодействие с сероводородом.

Цель работы – исследование процесса высокотемпературной очистки генераторного газа от сероводорода с помощью доступных и дешёвых природных материалов – минеральных руд, содержащих железо и марганец.

Задачи исследования:

- проведение анализа научно-технической литературы по высокотемпературной сероочистке газов от соединений серы металлооксидными хемосорбентами;
- отбор железомарганцевых руд для исследования с учетом содержания железа и марганца, географического расположения и запасов месторождений;
- определение химического и минерального составов и физико-механических свойств минеральных руд;
- предварительное определение хемосорбционной активности к H_2S минеральных руд на модельном сероводородсодержащем газе в режиме фильтрации с исключением из дальнейших исследований неактивных и малоактивных руд;
- проведение стендовых экспериментов по очистке реального генераторного газа с помощью отобранных минеральных руд в режиме фильтрации;
- проведение лабораторных экспериментов в режиме фильтрации по изучению химической устойчивости минеральных руд к восстановительным компонентам генераторного газа (H_2 , CO , CH_4) с исключением из последующих исследований руд, изменяющих состав генераторного газа по этим компонентам;
- выбор на основе полученных экспериментальных данных наиболее подходящего для высокотемпературной сероочистки генераторного газа минерального железомарганцевого хемосорбента, отвечающего всем требованиям, предъявляемым к высокотемпературным поглотителям сероводорода;
- проведение экспериментов по очистке генераторного газа от H_2S с помощью выбранного минерального хемосорбента в режиме кипящего слоя;
- разработка на основании полученных результатов технических решений по применению выбранного минерального хемосорбента на ПГУ с ВЦГ и других энергетических установках;
- технико-экономическая оценка эффективности применения выбранного минерального хемосорбента для высокотемпературной сероочистки генераторного газа на ПГУ с ВЦГ.

Теоретическая и методологическая база

Литературные данные свидетельствуют о возможности использования природных материалов, содержащих оксиды различных металлов, для очистки генераторных газов от сернистых соединений. Исследования были основаны на планомерной экспериментальной проверке минеральных руд различных месторождений на предмет их соответствия всем основным требованиям, предъявляемым к хемосорбентам для сероочистки генераторных газов, получаемых газификацией твердого топлива. Исследования проводились на лабораторных и стендовых установках с применением модельных газовых смесей в режимах фильтрации и кипящего слоя, а также на стендовой установке на реальном генераторном газе в неподвижном слое минеральных хемосорбентов.

Научная новизна работы состоит в том, что впервые было проведено исследование процесса высокотемпературной сероочистки генераторного газа с использованием в качестве хемосорбентов минеральных железомарганцевых руд различных месторождений Российской Федерации. В ходе работы

проанализированы химический и минеральный составы этих руд, определена их динамическая сероёмкость, исследованы возможные побочные реакции компонентов руд с компонентами генераторного газа и процесс сероочистки реального генераторного газа в плотном слое рудного хемосорбента, а также модельного генераторного газа в аппарате кипящего слоя. Проведенные исследования позволили экспериментальным путем найти природный отечественный хемосорбент, отвечающий требованиям, предъявляемым к хемосорбентам для высокотемпературной сероочистки генераторных газов: высокие сероёмкость и механическая прочность, отсутствие побочных реакций с топливными компонентами генераторного газа, способность к регенерации и утилизации с извлечением ценных компонентов, доступность и низкая стоимость. Разработаны и предложены технические решения для использования исследованного минерального хемосорбента в установках сероочистки в составе ПГУ малой и большой мощности. Оценена экономическая эффективность предлагаемого метода.

Практическая значимость

Экспериментальным путем найден минеральный хемосорбент для очистки генераторного газа от соединений серы, который может заменить дорогостоящие синтетические металлооксидные поглотители, что сократит эксплуатационные затраты ПГУ с газификацией угля и сделает её работу более рентабельной.

Результаты проделанной работы могут быть использованы при создании в России систем высокотемпературной сероочистки генераторного газа в составе ПГУ с ВЦГ как малой, так и большой мощности, что позволит упростить установку, снизить капитальные затраты и повысить её КПД по сравнению с использованием традиционных установок абсорбционной сероочистки.

Личный вклад автора – участие в разработке и монтаже лабораторных и стендовых установок, составлении методик и программ испытаний, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе результатов, разработке технических решений и практических рекомендаций.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты комплексных экспериментальных исследований, включающих:
 - исследование процесса очистки генераторного газа от H_2S при 400–600 °С и 0,1–0,4 МПа в режимах фильтрующего и кипящего слоя с помощью различных минеральных хемосорбентов, содержащих железо и марганец;
 - исследование побочных реакций минеральных хемосорбентов с восстановительными компонентами генераторного газа при 400–800 °С и 0,1–0,4 МПа;
 - выбор на основе экспериментальных исследований оптимального железомарганцевого хемосорбента H_2S природного происхождения с динамической ёмкостью 17–26,5 % масс.
- Разработанные технические решения и рекомендации по применению оптимального минерального хемосорбента H_2S для парогазовых установок с газификацией угля и других промышленных объектов.

Степень достоверности и апробация результатов

Обоснованность научных выводов, изложенных в диссертации, обеспечена большим объемом экспериментальных данных, полученных на лабораторных и стендовых установках, в том числе на реальном генераторном газе. Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных вычислительных программных сред, использованием утвержденных методик проведения испытаний и современных аттестованных измерительных приборов, а также сходимостью закономерностей, полученных на модельных газовых смесях и реальном генераторном газе.

Результаты исследований докладывались на специализированной научно-практической конференции молодых специалистов «Современные технологии в энергетике – основа повышения надежности, эффективности и безопасности оборудования ТЭС» (Москва, 2012 г.) и VII Конкурсе молодых специалистов ВТИ (Москва, 2013 г.), материалы диссертации вошли в сборник докладов «Национального конгресса по энергетике» (Казань, 2014 г.).

Публикации

Основные научные результаты и положения, изложенные в диссертации, опубликованы в 9 работах, в том числе 5 статей – в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 – в сборниках докладов.

Структура и объем работы

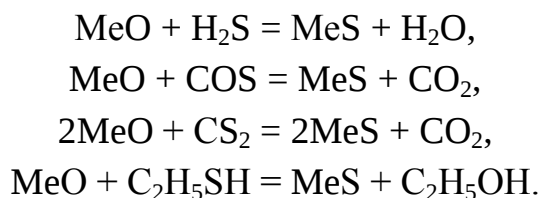
Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списков сокращений, условных обозначений и литературы, включающего 85 источников; содержит 171 страницу основного текста, 40 рисунков, 35 таблиц.

Автор выражает благодарность сотрудникам ФГУП «ВИМС» канд. техн. наук Крылову И.О. и д-ру техн. наук Дубинчуку В.Т. за оказанную помощь в проведении исследований по предварительному выбору минеральных руд (определение их физико-механических характеристик, химического и минерального составов, хемосорбционной активности к сероводороду) и регенерации отработанных материалов, а также д-ру техн. наук Сучкову С.И. (ОАО «ВТИ») за организацию стендовых экспериментов по высокотемпературной сероочистке реального генераторного газа и Сомову А.А. (ОАО «ВТИ») за помощь при проведении лабораторных исследований по определению химической устойчивости минеральных руд.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулирована и обоснована актуальность работы, определены цель и задачи исследования, приведены общие сведения об объекте эксперимента.

В первой главе представлен аналитический обзор научной литературы по методам очистки генераторных газов от сероводорода. Показано, что хемосорбционные методы очистки газов от соединений серы основаны на способности оксидов различных металлов (Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Ti) при нагревании взаимодействовать с H_2S и сероорганическими соединениями по реакциям:



Приведены общие требования к хемосорбентам сероочистки генераторных газов, к которым относятся:

- высокая сероёмкость;
- высокая механическая прочность;
- отсутствие или ограниченная возможность побочных реакций с компонентами генераторного газа;
- возможность легкой регенерации или пригодность для последующей утилизации после выработки своего ресурса;
- доступность и дешевизна;
- устойчивость сульфидов металлов при температурах генераторного газа;
- исключение образования углекислых солей за счет CO_2 , содержащегося в газах.

Отмечено, что наиболее подходящими природными материалами для сероочистки генераторного газа являются руды, в состав которых входят железо и марганец. Количество этих металлов (особенно железа) в земной коре достаточно большое, и, по литературным данным, при 400–700 °С их оксиды активно взаимодействуют с H_2S . Сформулированы основные задачи экспериментальных исследований.

Во второй главе представлены схемы и описания используемых в исследованиях экспериментальных установок, а также методики проведения испытаний и обработки полученных данных.

В третьей главе приведены результаты определения состава, физико-механических характеристик и активности к H_2S минеральных руд.

Для исследований были отобраны пять континентальных руд Аскизского, Порожинского, Николаевского, Ванданского и Полярного месторождений и две океанические руды – железомарганцевые конкреции и кобальтоносные марганцевые корки. Критерии выбора руд – удобство географического расположения и большие запасы месторождений, а также значительное содержание марганца и железа (таблица 1).

Элементный состав руд определялся методом рентгенографического фазового анализа на дифрактометре X'Pert PRO (Philips, Нидерланды). Наибольшее содержание марганца было обнаружено в континентальных рудах Аскизского и Полярного месторождений, а также в океанических железомарганцевых конкрециях, железа – в руде Порожинского месторождения и кобальтоносных корках.

Для измерения удельной поверхности образцов руд использовался хроматографический метод тепловой десорбции аргона, соответствующий международному стандарту ISO 4652-1/94. Микротвердость определялась методом Виккерса на полуавтоматическом твердомере ПМТ-3, а способность к пылеуносу –

на лабораторной установке в режиме кипящего слоя без подачи сероводорода с нагревом материала и без нагрева. По результатам проведенных измерений (таблица 2) наибольшей удельной поверхностью обладают океанические руды, а также континентальная руда Порожинского месторождения. Наиболее прочными рудами являются Аскизская и Николаевская.

Таблица 1 – Характеристика месторождений руд

Руда	Территориальная расположенность	Прогнозные запасы, т	Содержание компонента, % мас.		
			Mn	Fe	S
Аскизская (А)	Республика Хакассия	$18,9 \cdot 10^6$	38,15	0,62	0,35
Порожинская (П)	Красноярский край	$122 \cdot 10^6$	16,60	14,91	0,003
Николаевская (Н)	Иркутская область	$2,1 \cdot 10^6$	26,87	1,82	0,003
Ванданская (В)	Хабаровский край	$5 \cdot 10^4$	8,60	2,38	0,10
Полярная (П)	Полярный Урал	$20 \cdot 10^4$	16,30	1,33	0,10
Океанические железо- марганцевые конкреции (ЖМК)	Дно Тихого океана	$22,9 \cdot 10^8$	18,41	6,93	0,148
Океанические кобальтоносные марганцевые корки (КМК)			12,63	11,69	<0,02

Таблица 2 – Физико-механические свойства руд

Месторождение	Микротвёрдость, кгс/мм ²	Удельная поверхность, м ² /г	Пылеунос при 500 °С, %
Аскизское	813	0,53	3,4
Николаевское	774	7,15	3,7
Порожинское	78	50,6	12,9
Полярное	203	1,6	1,9
Ванданское	607	5,0	6,6
ЖМК	80	51,1	12,0
КМК	42	50,9	10,9

Основной характеристикой, необходимой для использования руды в качестве хемосорбента для высокотемпературной сероочистки генераторного газа, является химическая активность к сероводороду при высоких температурах. Для определения активности руд были проведены опыты по поглощению H₂S минеральными рудами на лабораторной установке, оснащенной кварцевым реактором, в режиме фильтрации с использованием баллонных аргон-сероводородных смесей с концентрациями H₂S 0,05÷4,5 % об. при температуре 500 °С. По лите-

ратурным данным, при 420–540 °С происходит активное взаимодействие оксидов железа и марганца с H_2S , а побочными реакциями с CO и H_2 можно пренебречь.

Показателем активности руд выступала их динамическая ёмкость – количество поглощенного H_2S (мг) на единицу массы минерального хемосорбента (г) до превышения его нормативной концентрации на выходе из реактора, которая по ГОСТ 5542–87 для газотурбинных установок составляет 20 мг/м³ (здесь и далее

Таблица 3 – Результаты определения активности минеральных руд к H_2S

Исследуемая железомарганцевая руда	Динамическая ёмкость руды, мг H_2S /г хемосорбента
<i>Континентальные</i>	
П	292,3–546,5
Н	199,2–328,0
А	92,2–323,9
Пл	57,5–111,9
В	56,2–61,4
<i>Океанические</i>	
ЖМК	441,7–515,3
КМК	50,6–344,7

– при нормальных условиях: $t = 0$ °С, $p = 101,3$ кПа). В таблице 3 представлены результаты определения динамической ёмкости исследованных руд.

Эксперименты показали, что высокую хемосорбционную активность к H_2S проявляют руды с большой удельной поверхностью (ЖМК, КМК, порожинская), а также руды Аскизского и Николаевского месторождений, несмотря на свою малую удельную поверхность.

Испытания руд Ванданского месторождения и рудопроявления Полярного показали, что они обладают низкой величиной динамической ёмкости по H_2S и как хемосорбенты далее не рассматривались. Пришлось также отказаться от дальнейшего использования руды Николаевского месторождения и океанических кобальтоносных корок, так как при проведении экспериментов было обнаружено, что они подвергаются сильному спеканию.

Таким образом, для дальнейших исследований были отобраны континентальные руды Порожинского и Аскизского месторождений, а также океанические железомарганцевые конкреции. Для исходных и сульфидированных образцов отобранных руд был проведен сравнительный анализ удельных поверхностей (таблица 4), химического и минерального составов (таблицы 5 и 6 соответственно). Для исследования сульфидированных образцов руд проводились специальные опыты по поглощению H_2S , которые длились до достижения равенства концентраций H_2S на входе и выходе, для того чтобы весь объем материала вступил с ним во взаимодействие.

Таблица 4 – Изменение величины удельной поверхности железомарганцевых руд в процессе поглощения сероводорода

Месторождение	Удельная поверхность руды, м ² /г	
	исходной	отработанной
А	0,53	0,23
П	50,60	1,60
ЖМК	51,10	0,50

Таблица 5 – Химический состав образцов руд разных месторождений

Компонент	Содержание, % мас.					
	А		П		ЖМК	
	исх.	отраб.	исх.	отраб.	исх.	отраб.
MnO ₂	–	–	26,2	18,6	28,73	30,85
Mn ₂ O ₃	46,9	37,5	–	–	–	–
MnO	7,1	2,01	–	–	0,32	2,1
Fe ₂ O ₃	0,88	0,94	21,3	16,4	9,90	8,16
SiO ₂	8,9	17,30	17,2	21,7	15,02	18,41
Al ₂ O ₃	1,71	2,70	8,82	11,6	8,05	5,38
CaO	9,3	9,22	0,54	0,7	1,58	2,28
TiO ₂	0,15	0,17	0,48	0,39	1,76	1,81
P ₂ O ₅	<0,01	0,072	0,83	0,58	0,30	0,35
Na ₂ O	1,32	0,85	0,02	0,036	2,39	2,45
MgO	0,14	<0,10	1,26	0,21	3,13	4,05
K ₂ O	0,15	0,61	0,70	1,0	1,80	1,15
SrO	0,05	0,052	0,047	0,049	Н.о.	Н.о.
BaO	2,18	1,69	0,05	0,053	Н.о.	Н.о.
NiO	<0,01	<0,01	Н.о.	Н.о.	1,49	1,65
CuO	0,51	0,93	0,053	0,056	1,26	1,25
Cr ₂ O ₃	<0,01	<0,01	Н.о.	Н.о.	Н.о.	Н.о.
CoO	<0,01	<0,01	0,077	0,081	0,19	0,21
ZnO	<0,01	0,017	0,04	0,06	0,085	0,09
CO ₂	12,11	8,9	3,5	6,2	0,5	0,8
S _{общ}	0,35	16,5	0,003	21,0	0,148	18,63
П.п.п.	7,1	–	18,5	–	22,8	–
Остальное	1,10	0,499	0,85	1,285	0,547	0,38

Примечание – Н.о. – не определялось; П.п.п. – потери при прокаливании.

После хемосорбции сероводорода происходило значительное уменьшение удельной поверхности железомарганцевых руд по сравнению с исходной. Максимальное уменьшение (более чем в 100 раз) отмечалось для ЖМК, имеющих самую высокую исходную удельную поверхность. Удельная поверхность руды Аскизского месторождения, изначально имеющая наименьшее значение, после хемосорбции сероводорода снижалась примерно в 2 раза.

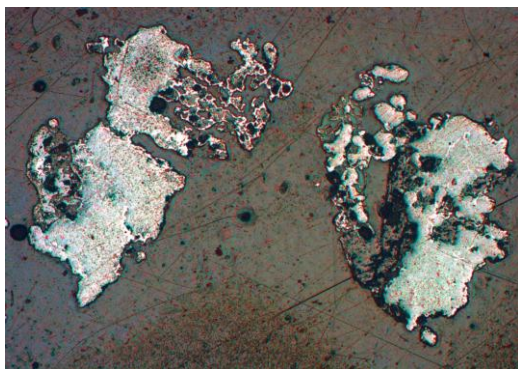
Анализ изменений химического состава руд в результате хемосорбции H_2S проводился на рентгеновском спектрометре MAGIX-PRO (Philips, Нидерланды), было обнаружено, что во всех образцах исследованных руд наблюдалось значительное увеличение содержания серы.

По результатам рентгенографического анализа во всех отработанных рудах преобладал сульфид марганца – алабандин (MnS), а в пробе руды Порожинского месторождения еще и сульфид железа – пирит (FeS_2).

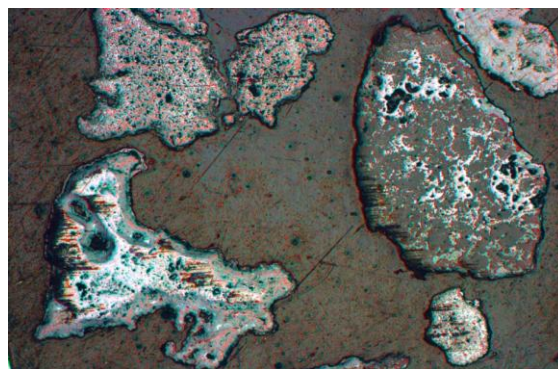
Таблица 6 – Основной минеральный состав руд различных месторождений

Руда			
исходная		отработанная	
компонент	содержание	компонент	содержание
<i>Аскизское</i>			
Браунит ($Mn^{2+}Mn_6^{3+}O_8 \cdot SiO_4$)	Преобладает	Алабандин (MnS)	Преобладает (38 %)
Плагиоклаз {(Na,Ca)[Al(Si,Al)Si ₂ O ₈]}	Присутствует	Браунит ($Mn^{2+}Mn_6^{3+}O_8 \cdot SiO_4$)	Немного (13 %);
Кальцит ($CaCO_3$)	То же	Плагиоклаз	То же (14 %)
Кремнезем (SiO_2)	— // — (8,9 %)	{(Na,Ca)[Al(Si,Al)Si ₂ O ₈]}	Мало (2 %)
Сульфат бария ($BaSO_4$)	Присутствует	Манганозит (MnO)	
<i>Порожинское</i>			
Пиролюзит (MnO_2)	— // —	Пирит (FeS_2)	Преобладает
Гематит (Fe_2O_3)	Преобладает	Алабандин (MnS)	Присутствует
Гетит [$FeO(OH)$]	Присутствует		
Псиломелан ($Ba Mn^{2+}Mn_9^{4+}O_{20} \cdot 3H_2O$)	То же	Пиролюзит (MnO_2)	Мало
Кварц (SiO_2)	— // —	Гематит (Fe_2O_3)	То же
Каолинит { $Al_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$ }	— // —		
<i>Океанические железомарганцевые конкреции</i>			
Вернадит ($MnO_2 \cdot n H_2O$)	Преобладает (43,7) %	Алабандин (MnS)	Преобладает (46%)
Асболан [(Co, Ni)O· $MnO_2 \cdot n H_2O$]	Присутствует	Гаусманит (Mn_3O_4)	Немного (5 %)
Кремнезем (SiO_2)	То же (25 %)	Гауерит (MnS_2)	Мало (2 %)
		Манганозит (MnO)	— // — (< 2 %)

На рисунках 1, 2 и 3 представлены электронные микрофотографии исходных и сульфидированных образцов руд А, П и ЖМК соответственно, сделанные с помощью стереоскопического микроскопа Leica MZ 12.5 B (Leica, Германия).



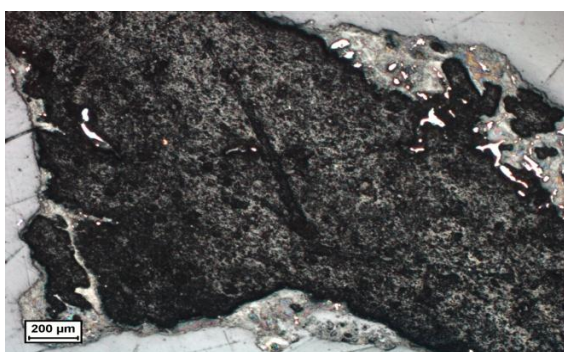
a)



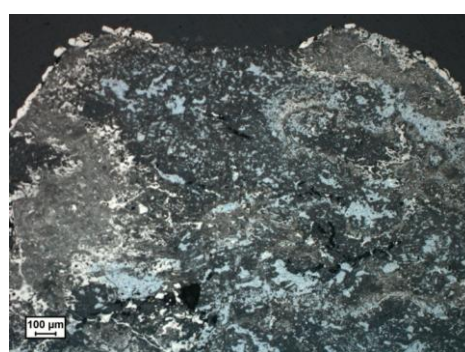
б)

a – исходная; *б* – отработанная в токе сероводорода.

Рисунок 1 – Электронные микрофотографии пробы руды Аскизского месторождения



a)



б)

a – исходная; *б* – отработанная в токе сероводорода.

Рисунок 2 – Электронные микрофотографии пробы руды Порожинского месторождения

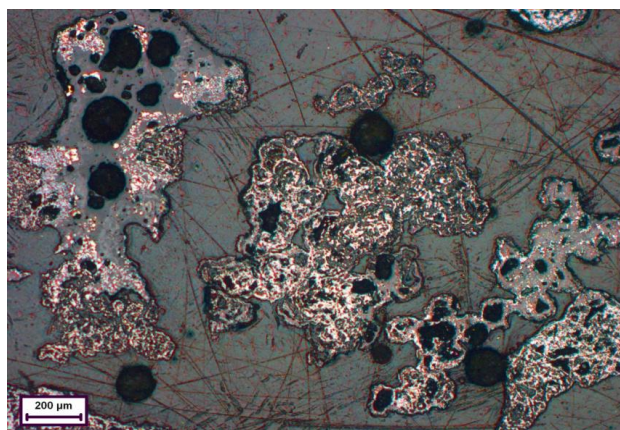


Рисунок 3 – Электронная микрофотография отработанной пробы ЖМК

На микрофотографии (см. рисунок 1, *б*) сульфидированной пробы руды Аскизского месторождения можно видеть образования сульфида марганца (алабандина) – главного минерала, формирующего пробу после эксперимента по хемосорбции сероводорода.

Голубым цветом на микрофотографии (см. рисунок 2, *б*) сульфидированной пробы руды Порожинского месторождения видны образования сульфида марганца (алабандина), а также светло-серые включения и кайма по краям – сульфида железа (пирит).

При исследовании сульфидированной пробы ЖМК были обнаружены выделения алабандина и вернадита, а также незначительные выделения пирита (см. рисунок 3).

В четвертой главе представлены результаты испытаний по сероочистке газа, полученного газификацией высокосернистого нефтяного кокса ($S^r = 3,6 \%$), предварительно отобранных руд. Эксперименты проводились на стендовой установке газификации твердого топлива со слоевым газификатором «горнового» типа производительностью $180 \text{ м}^3/\text{ч}$ генераторного газа. К горновому газификатору и системе пылеочистки, которая имела на стенде, была пристроена система высокотемпературной сероочистки. Основным узлом системы сероочистки являлся реактор фильтрационного слоя, заданная температура в нем создавалась путем электрического нагрева. Генераторный газ, прошедший очистку от твердых частиц в циклонах и металлотканевом фильтре, разделялся на две части, одна из которых с расходом $1\text{--}2 \text{ м}^3/\text{ч}$ поступала в систему сероочистки. Объемная скорость газа составляла $900\text{--}2600 \text{ ч}^{-1}$. В реакторе поддерживалась температура $490\text{--}520 \text{ }^\circ\text{C}$ и давление $0,3\text{--}0,45 \text{ МПа}$. Концентрация сероводорода на входе в реактор и выходе из него определялась йодометрическим методом, после чего рассчитывалась степень очистки генераторного газа. Из-за особенностей конструкции газификатора, которая не позволяла осуществлять непрерывную подачу твердого топлива на газификацию, отсутствовала возможность проведения длительных испытаний, поэтому не удалось определить динамическую ёмкость минеральных руд. На рисунке 4 представлены графики изменения степени очистки генераторного газа от сероводорода во время экспериментов на минеральных рудах А, П и ЖМК.

Все три испытанные железомарганцевые руды показали высокие степени очистки генераторного газа от сероводорода, достигающие $96,7\div 99,6 \%$ (таблица 7).

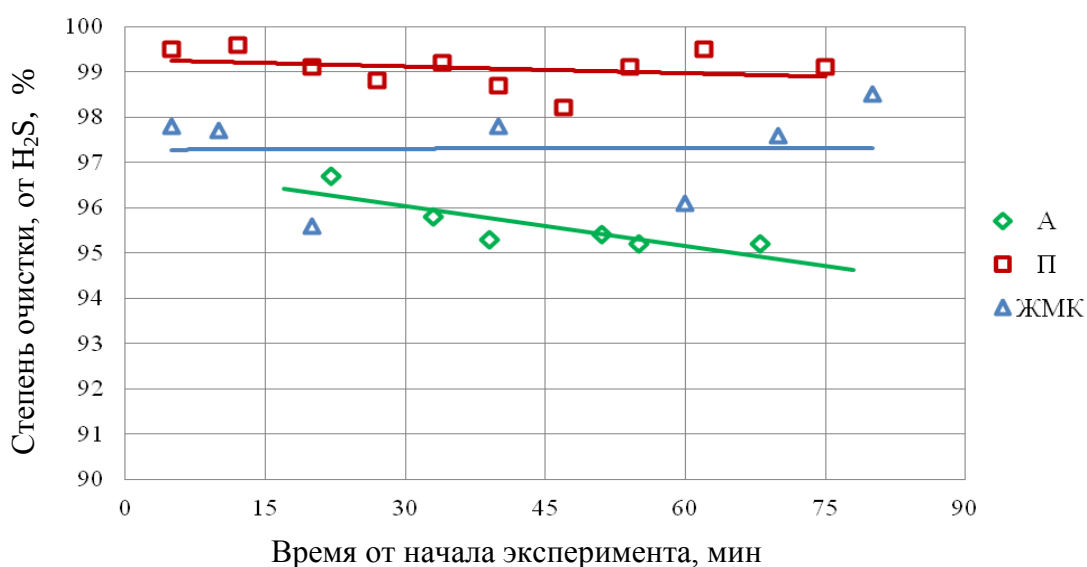


Рисунок 4 – Изменение степени очистки реального генераторного газа

Таблица 7 – Результаты экспериментов по сероочистке реального генераторного газа

Объёмная скорость газа, ч ⁻¹	Концентрация Н ₂ S, г/м ³ (при н.у.)		Степень очистки, %
	начальная	конечная	
Аскизская руда (А)			
1600	3,6–4,65	0,141–0,207	95,2–96,7
2570	1,2–2,56	0,117–0,215	90,6–93,7
ЖМК			
1240	5,00–7,23	0,071–0,165	96,1–98,5
2600	5,97–7,11	0,122–0,285	94,9–97,5
Порожнинская руда (П)			
900	5,25–7,21	0,025–0,127	98,2–99,6
1200	5,36–7,12	0,046–0,143	97,7–99,1

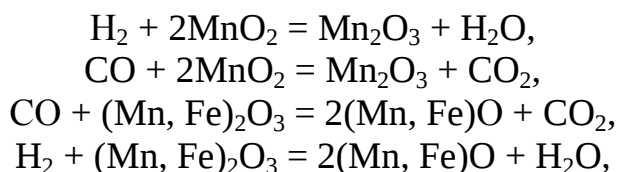
Кроме этого, было отмечено, что благодаря своей высокой прочности руда Аскизского месторождения, в отличие от ЖМК и порожнинской руды, не подвергалась разрушению и измельчению в процессе очистки.

Концентрация сероводорода после высокотемпературной сероочистки в зависимости от используемой руды и объемной скорости газа составляла 25–285 мг/м³, что соответствует удельным выбросам диоксида серы (SO₂), равным 3–33 мг/МДж. Это гораздо ниже нормативных удельных выбросов SO₂ для котельных установок по ГОСТ Р 50831–95, которые составляют 300–600 мг/МДж в зависимости от мощности установки.

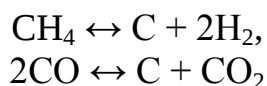
Данные таблицы 7 показывают высокую степень очистки генераторного газа от H₂S (более 90 % для всех рассмотренных случаев). Отмечается рост (при прочих равных условиях) величины степени очистки генераторного газа с уменьшением объемной скорости газа, что согласуется с литературными данными для фильтрующего слоя хемосорбента.

Вследствие особенностей проведения опытов измерение макросостава генераторного газа (CO, CH₄, H₂ и др.) производилось только в одной точке, поэтому для изучения влияния минеральных хемосорбентов на состав генераторного газа необходимы были дополнительные исследования.

В пятой главе приведены результаты исследования побочных химических реакций минеральных руд с топливными компонентами (CO, CH₄, H₂) генераторного газа, которые могут вступать во взаимодействие с оксидами металлов переменной валентности (железа и марганца), содержащимися в рудах. При высоких температурах возможны, например, такие реакции восстановления этих оксидов, как:



а также реакции разложения компонентов генераторного газа вследствие каталитического действия Fe и Mn:



или взаимодействия макрокомпонентов генераторного газа между собой



Все эти реакции могут снижать теплоту сгорания генераторного газа, из-за чего понизится эффективность ПГУ с ВЦГ, и применимость рассматриваемого метода сероочистки будет сомнительна.

Эксперименты по исследованию химической устойчивости исследуемых руд проводились на лабораторной установке с кварцевым реактором, обогреваемым до заданной температуры электрической печью с использованием модельной газовой смеси, содержащей макрокомпоненты генераторного газа (CO , CH_4 , H_2). Исходный состав модельного газа таков (% об.): CO – 25,75; H_2 – 15,83; CH_4 – 31,55; N_2 – 26,87. Эта смесь пропусклась через неподвижный слой исследуемых руд в режиме фильтрации. Анализ газовой смеси на выходе из реактора проводился на газовом хроматографе Цвет-800 с использованием детектора по теплопроводности. Также производилось взвешивание образцов руд до и после опытов для фиксирования изменения их массы.

Предварительно были проведены опыты с нагревом образцов руд в реакторе до 500 °С при подаче инертной среды (азота), по результатам которых было определено уменьшение их массы при прокаливании (% мас.). Ниже приведены потери массы образцов руд в %:

аскизская руда	7,0;
порожинская руда	18,5;
океанические железомарганцевые конкреции	22,9.

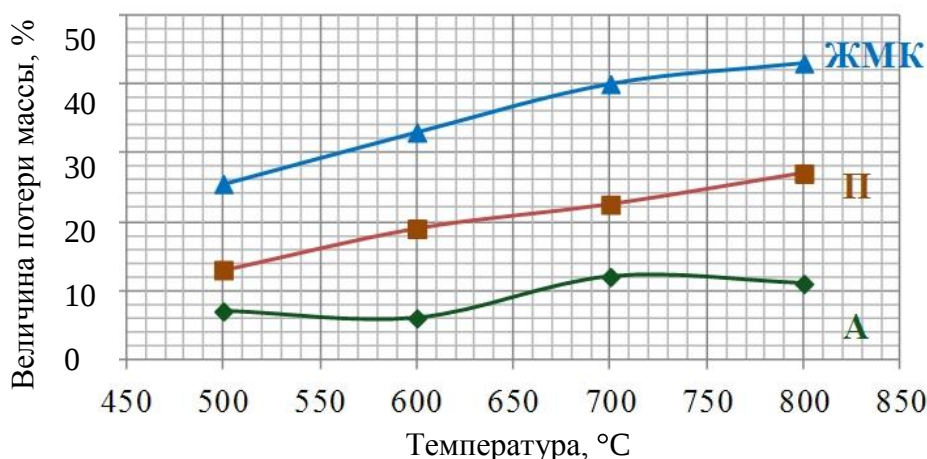
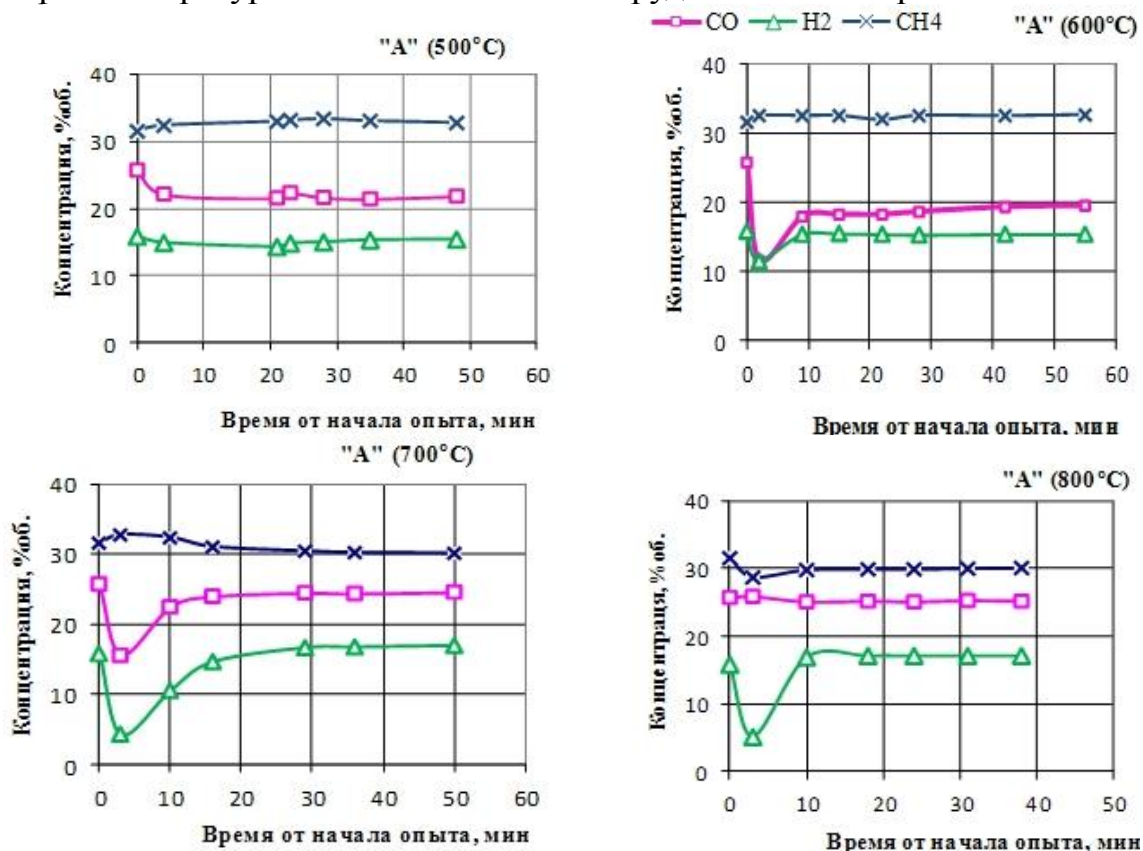


Рисунок 5 – Изменение величины потери массы минеральных руд при подаче модельного генераторного газа

На рисунке 5 показана зависимость величины потери массы образцов исследуемых руд от температуры, полученная в ходе экспериментов с модельной газовой смесью указанного выше состава. На графике (см. рисунок 5) видно, что для ЖМК наблюдается монотонное увеличение величины потери массы с повышением температуры, что говорит об отсутствии образований каких-либо углеродных отложений вследствие катализа на этом материале и об усилении степени восстановления образца с ростом температуры.

На рисунке 6 представлены графики изменения концентраций CH_4 , H_2 и CO в модельном генераторном газе на выходе из реактора для руд А, П и ЖМК при различных температурах (500–800 °С). На графиках рисунка 6, в показано, что во всем интервале температур 500–800 °С в первые минуты опыта происходит резкое падение концентраций H_2 и CO , после чего состав газа на выходе из реактора практически равен составу исходного газа, и лишь при 600 °С происходит процесс диспропорционирования CO на C и CO_2 примерно на 17 %.

Для континентальной руды Порожнинского месторождения при температуре 500 °С наблюдается уменьшение величины потери массы (см. рисунок 5), что свидетельствует о появлении твердого продукта, по всей видимости углерода, при этом концентрация CO в газовой смеси снижается (см. рисунок 6, б). С повышением температуры протекающие побочные реакции увеличивают величину потери массы до 27 %, что говорит о преобладании процесса восстановления материала. Газовый анализ показал, что в начальный момент времени во всем интервале температур (500–800 °С) данный материал взаимодействует с H_2 и CO , снижая их содержание в газе практически до нуля, т. е. происходит восстановление рудного материала и окисление H_2 и CO до воды и CO_2 . При температурах 500–700 °С наблюдается заметный процесс диспропорционирования CO . Степень разложения CO достигает 46–47 % при 600 °С и 61 % – при 500 °С. При температуре 800 °С процесс диспропорционирования CO не протекает. При температуре выше 700 °С на этой руде начинается разложение метана.



а)

а – эксперименты с рудой Аскизского месторождения; б – эксперименты с рудой Порожнинского месторождения; в – эксперименты с океаническими железомарганцевыми конкрециями.

Рисунок 6 – Изменение концентраций топливных компонентов в результате побочных реакций с минеральными рудами при 500–800 °С (начало)

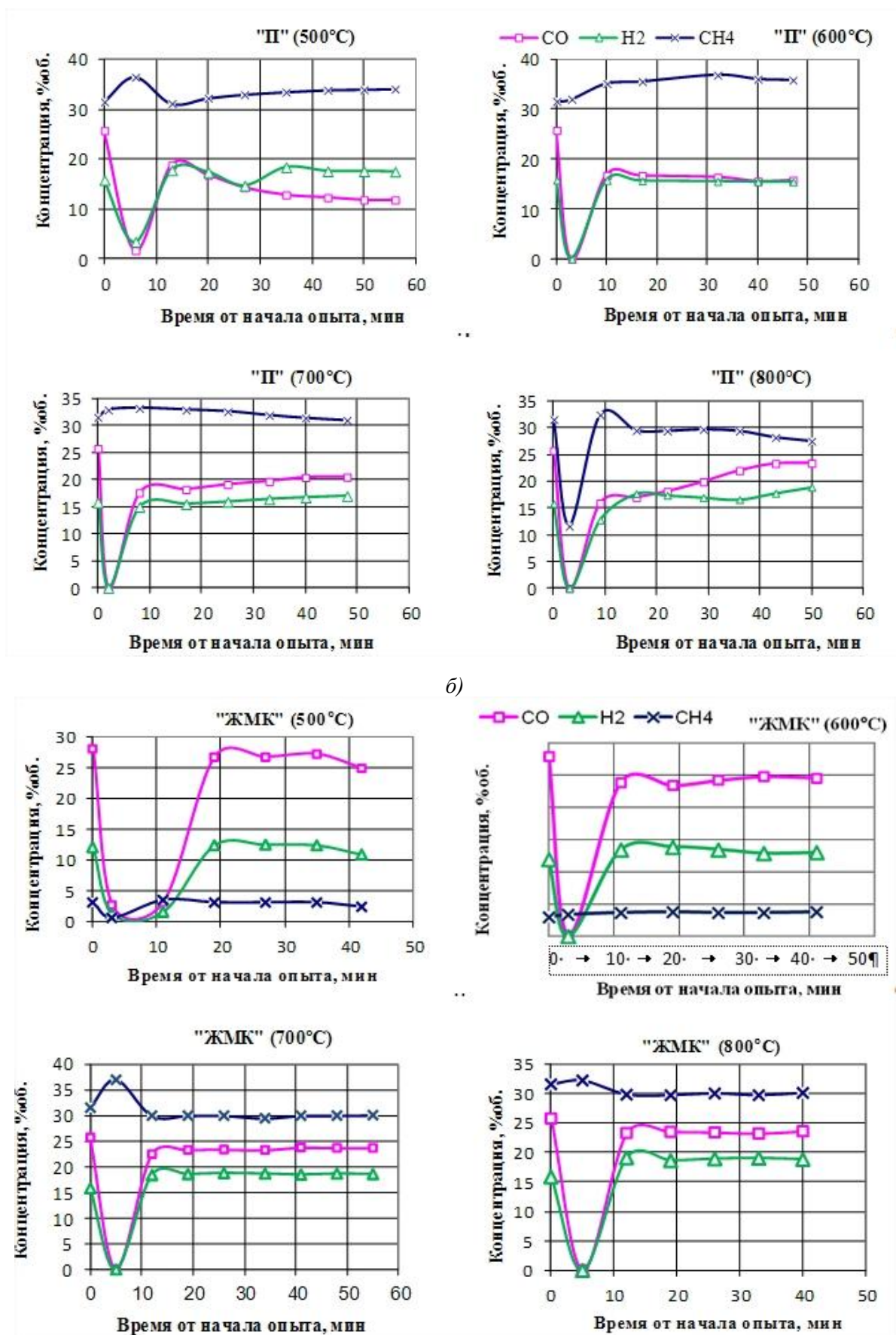


Рисунок 6 (окончание)

Для руды Аскизского месторождения подача восстановительной газовой смеси при 500 °С не приводит к изменению величины потери массы образца (см. рисунок 5) и не происходит побочных реакций (см. рисунок 6, *а*). Однако при 600 °С величина потери массы уменьшается вследствие диспропорционирования СО с образованием углерода, и в первые 7–8 мин наблюдается падение концентраций Н₂ и СО из-за восстановления материала. При 700–800 °С в первые 10–12 мин происходит восстановление материала водородом и СО, а затем наблюдается небольшое снижение концентрации метана вследствие его разложения.

По результатам измерения объемных концентраций топливных компонентов (Н₂, СО, СН₄) в газовой смеси на выходе из реактора и с учетом их объемного расхода для каждого эксперимента была рассчитана теплота сгорания модельной газовой смеси на входе и выходе из реактора. На основании этих расчетов были получены значения потерь химического тепла модельного генераторного газа вследствие протекания побочных реакций в интервале температур 500–800 °С. Эти данные представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Потери химического тепла модельного генераторного газа, %

Температура, °С	Руда		
	А	П	ЖМК
500	0,3	11,5	32,0
600	4,9	7,8	16,3
700	1,1	8,1	4,0
800	6,4	10,0	11,0

Проведенные исследования химической устойчивости минеральных руд показали, что при температурах 500–800 °С руда Порожнинского месторождения и железомарганцевые конкреции не являются химически устойчивыми в восстановительной среде генераторного газа, поскольку происходят различные побочные реакции, влекущие за собой значительные изменения состава газа. Несмотря на высокую активность этих руд к сероводороду, обнаруженный факт не позволяет рассчитывать на их применение для сероочистки газа газификации углей, используемых в системах ПГУ с ВЦГ, из-за значительного снижения теплоты сгорания газа, что недопустимо.

Руда Аскизского месторождения при температуре 500 °С проявляет устойчивость в восстановительной среде, и состав генераторного газа остается практически неизменным, тогда как при более высоких температурах наблюдаются изменения состава газа. Это дает возможность использовать руду Аскизского месторождения в качестве хемосорбента на установках высокотемпературной сероочистки генераторного газа в режиме фильтрации (в неподвижном слое) при температурах до 500 °С.

В шестой главе представлены результаты экспериментов по высокотемпературной сероочистке модельного генераторного газа в режиме кипящего слоя с использованием в качестве хемосорбента руды Аскизского месторождения (А),

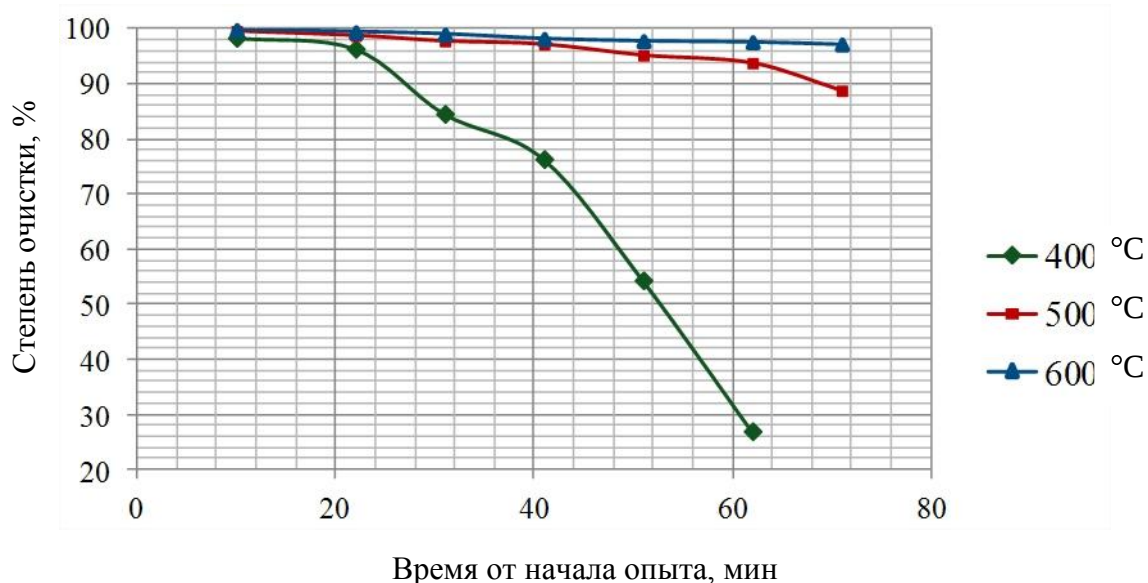


Рисунок 7 – График изменения степени очистки модельного генераторного газа от H_2S в ходе опыта при различных температурах

показавшей хорошие результаты во всех предыдущих исследованиях. Эти данные необходимы для расчета мощных ПГУ с ВЦГ с большим объемным расходом генераторного газа, требующим создания на них высокоинтенсивных установок сероочистки с режимами кипящего или пневмотранспортного слоёв.

Основным узлом стендовой установки являлся стальной реактор внутренним диаметром 32 мм, обогреваемый электрической печью, в котором создавался режим кипящего слоя. Установка была оснащена контрольно-измерительными приборами для определения температуры, давления, расхода и состава газа. Концентрации всех газовых компонентов, за исключением H_2S , определяли на хроматографе Цвет-800, концентрацию H_2S – химическим методом. Для продувки системы использовали азот из баллона. Модельный генераторный газ, имеющий в своем составе, % об. (CO – 29,0; H_2 – 8,0; CO_2 – 2,0; CH_4 – 1,0; H_2S – 0,05; N_2 – 59,95), подавался в нижнюю часть реактора, где он нагревался до требуемой температуры в слое керамической насадки и далее поступал в верхнюю часть, в которой была засыпана смесь минерального хемосорбента и инертной золы, используемой для сокращения времени достижения динамической ёмкости хемосорбента и организации устойчивого псевдооживления слоя материала. В опытах использовали частицы хемосорбента и золы гранулометрического состава 160–250 мкм, т. к. в предварительно проведенных «холодных» испытаниях именно эта фракция подвергалась устойчивому псевдооживлению. Масса хемосорбента составляла 1,5–2 г, расход газа – 10–12 л/мин, что соответствовало линейной скорости газа 0,15–0,18 м/с, давление в системе – 0,35–0,38 МПа, температура – 400, 500 и 600 °C.

На рисунке 7 приведены графики изменения степени очистки газа от сероводорода во времени для различных температур.

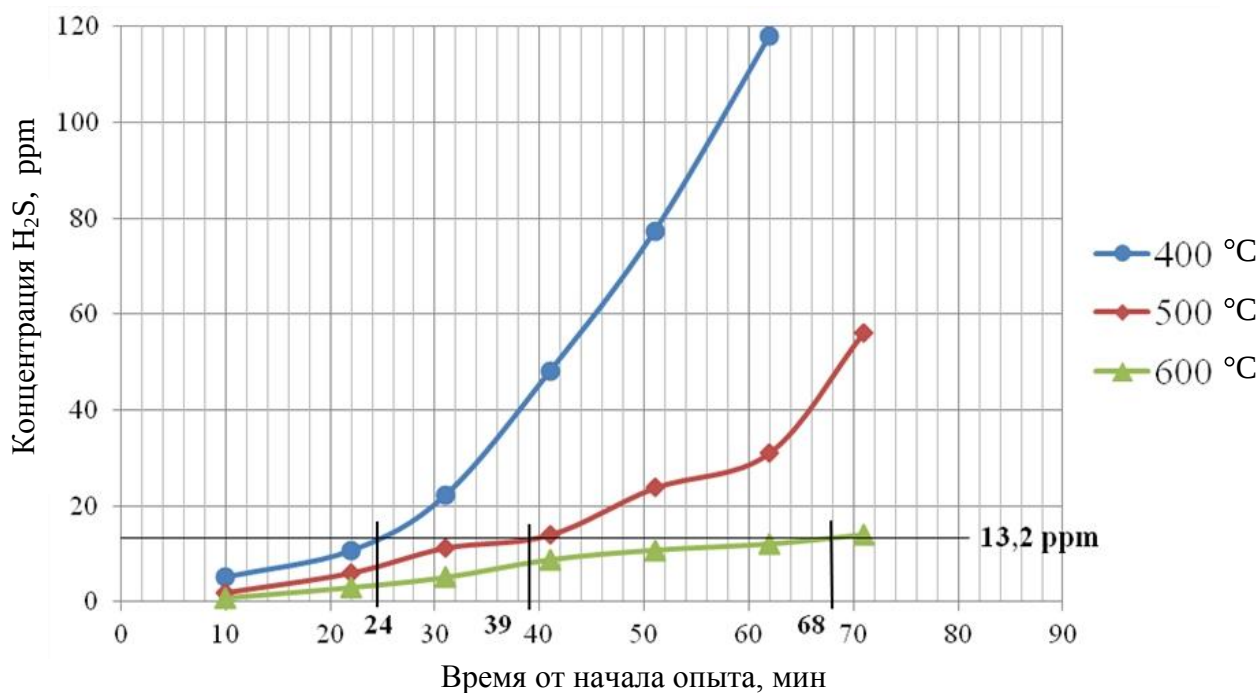


Рисунок 8 – Изменение выходной концентрации H₂S при различных температурах

Время достижения нормативной концентрации H₂S в газе на выходе из реактора, равной 20 мг/м³, или 13,2 ppm, в рассмотренных гидродинамических условиях возрастало с повышением температуры: при 400 °C оно составляло 24 мин, при 500 °C – 39 мин, при 600 °C – 68 мин (рисунок 8).

Соответственно, с повышением температуры увеличивалась динамическая ёмкость хемосорбента (таблица 9). Это указывает на то, что процесс поглощения H₂S минеральным хемосорбентом подчиняется законам химической кинетики.

Таблица 9 – Результаты экспериментов по сероочистке модельного генераторного газа в кипящем слое минерального хемосорбента А

Температура, °C	Динамическая ёмкость хемосорбента, % мас.	Средние по опыту потери химического тепла газа, % отн.
400	8,9	0,0
500	17,4	1,4
600	25,7	2,2

Во время проведения экспериментов по поглощению H₂S в кипящем слое хемосорбента А измерялись также выходные концентрации теплоценных компонентов (H₂, CO, CH₄) для определения величины потери химического тепла модельного генераторного газа вследствие протекания побочных реакций. Эти данные отличаются от ранее полученных экспериментальных в плотном слое хемосорбента: во всем интервале температур 400–600 °C практически отсутствуют побочные реакции и не происходит заметных потерь теплоценных компонентов газа. Вероятно, причиной этого является то, что при организации

Таблица 10 – Соответствие исследованных материалов требованиям к высокотемпературным хемосорбентам сероочистки газов

Исследованный материал (руда)	Характеристика высокотемпературных хемосорбентов			
	Механическая прочность	Сероёмкость	Устойчивость при высоких температурах	Химическая устойчивость в среде генераторного газа
Пл	Средняя	Низкая	Н.о.	Н.о.
В	То же	То же	То же	То же
КМК	Невысокая	Высокая	Спекание	–//–
Н	Высокая	То же	То же	–//–
ЖМК	Невысокая	Очень высокая	Устойчив	Неустойчив
П	То же	То же	То же	То же
А	Высокая	Высокая	–//–	Устойчив
Примечание – Н.о. – не определялось.				

Таблица 11 – Сравнительная характеристика хемосорбентов

Показатель	Хемосорбент	
	минеральный А	синтетический НИАП-02-05
Прочность	Микротвердость 813 кгс/мм²	Средний индекс прочности на раскалывание 0,8 кг/мм диаметра гранулы
Сероёмкость	17–26 % мас. при 500–600 °С	28% мас. при 300–390 °С
Химическая устойчивость в восстановительной среде	При 500 °С потери теплоценных компонентов не превышают 1,4 % отн.	Данные отсутствуют вследствие использования хемосорбента для сероочистки природного газа
Возможность очистки газов газификации высокосернистых углей	Обеспечение нормативной концентрации на выходе при исходной концентрации H ₂ S в газе 750 мг/м³ и более	Концентрация H ₂ S в исходном газе не должна превышать 200 мг/м³
Стоимость	Не более 3 500 руб./т*	200 000 руб./т
* Цена природного хемосорбента сероводорода пока не определена, но если принять ее равной стоимости зарубежных марганцевых руд, то она составит 106 \$/т, или 3500 руб./т (по состоянию на середину 2014 г.).		

кипящего слоя и перемешивании материала в нём не образуются активные центры зарождения углерода из-за диспропорционирования СО, но они образуются в условиях плотного слоя.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования позволили найти природный хемосорбент (руда Аскизского месторождения А), который отвечает существующим требованиям, предъявляемым к хемосорбентам для высокотемпературной сероочистки генераторного газа (таблица 10).

В таблице 11 представлена сравнительная характеристика минерального хемосорбента А и современного синтетического поглотителя сернистых соединений НИАП-02-05 на основе оксида цинка.

Данные таблицы 11 показывают, что выбранный природный хемосорбент почти не уступает в поглотительной способности синтетическому хемосорбенту и, в отличие от него, пригоден для очистки генераторного газа с высоким содержанием сероводорода. Показатели прочности хемосорбентов А и НИАП-02-05 различны (определялись разными методами), следовательно, по этому показателю их сложно сравнить. Однако проведенные эксперименты показали, что природный хемосорбент А обладает очень высокой прочностью и малой величиной пылеуноса. К тому же он превосходит поглотитель НИАП-02-05 по термостабильности и имеет гораздо более низкую стоимость.

В седьмой главе представлены разработанные на основе полученных данных технические решения и рекомендации по использованию выбранного минерального хемосорбента для сероочистки газов, получаемых газификацией угля, в энергетике и промышленности. Приведены принципиальные технологические схемы установок высокотемпературной сероочистки для ПГУ с ВЦГ малой и большой мощности и энергетических установок с твердооксидными топливными элементами (ТОТЭ), работающих на генераторном газе, и предприятий синтеза химических продуктов (метанола, жидких моторных топлив и др.) из газов газификации угля.

В этой главе также описаны возможные способы утилизации отработанного хемосорбента. Представлены данные Всероссийского института минерального сырья (ВИМС) по окислительной регенерации сульфидированной аскизской руды воздухом и повторному её использованию для очистки модельного газа от сероводорода. Остаточная сероёмкость хемосорбента для воздушной регенерации при 800 °С после двух циклов поглощения – регенерация в кипящем слое составляла 72 %, после третьего цикла – резко снижалась до 33 %. Таким образом, показано, что гипотетически при использовании воздушной регенерации руду Аскизского месторождения можно использовать для трёх циклов сероочистки генераторного газа без существенного снижения её динамической сероёмкости.

Основным вариантом применения минерального хемосорбента А для высокотемпературной сероочистки газов газификации являются парогазовые установки с внутрицикловой газификацией угля. Для таких установок можно рекомендовать основные технические решения по организации сероочистки с помощью минеральной руды (таблица 12).

Необходимо учесть, что на сегодняшний день ПГУ с газификацией угля в России отсутствуют. Поэтому первой такой ПГУ с высокотемпературной сероочисткой генераторного газа будет установка небольшой мощности, а реакторы сероочистки будут представлять собой аппараты фильтрующего слоя. Целесообразно устанавливать три реактора, два из которых находятся в работе (последовательно), третий – на перезагрузке.

Таблица 12 – Технические решения для ПГУ с ВЦГ

Наименование	Установка	
	малой мощности	большой мощности
Вид соответствующего реактора для данной установки	С фильтрующим слоем хемосорбента	С кипящим слоем хемосорбента
Скорость генераторного газа в аппарате, м/с	0,04–0,1	Определяется размером частиц хемосорбента
Размер частиц минерального хемосорбента, мм	1–3	0,16–1,0 (определяется расходом газа)
Температура генераторного газа, °С	500	500–600
Установка дополнительного пылеуловителя после реактора	Желательна	Обязательна
Регенерация отработанного хемосорбента	Без регенерации (захоронение). Окислительная регенерация с получением SO ₂	Окислительная регенерация в кипящем слое (или в пневмотранспортном режиме) с получением SO ₂
Переработка газов регенерации	Наиболее желательно получение из SO ₂ пиросульфита натрия Na ₂ S ₂ O ₅ . Возможны иные способы	Наиболее желательно получение из SO ₂ пиросульфита натрия Na ₂ S ₂ O ₅

Для мощных установок ПГУ с ВЦГ необходимы реакторы сероочистки кипящего слоя или пневмотранспортные. Рекомендуемая температура процесса сероочистки при этом составляет 500–600 °С, однако из-за повышения скорости сероводородной коррозии аппаратов и трубопроводов с ростом температуры целесообразно работать в нижних границах указанного температурного диапазона, даже несмотря на снижение сероёмкости хемосорбента.

На газе, получаемом газификацией угля, помимо ПГУ, могут работать ТОТЭ, служащие основой для создания гибридной установки, использующей энергию электрохимической реакции и тепловую уходящих газов. Для ТОТЭ требования по содержанию соединений серы в газах газификации гораздо строже (1–2 ppm), чем для парогазовых установок, поскольку соединения серы являются каталитическими ядами для металлооксидной основы матрицы топливного элемента. Поэтому для использования газа газификации угля в ТОТЭ предлагается двухстадийная схема высокотемпературной сероочистки. На первой стадии используется природный железомарганцевый хемосорбент А, и содержание соединений серы снижается до 80–150 ppm. На второй стадии сероочистка протекает на синтетическом цинкооксидном поглотителе (НИАП-02-05 или ГИАП-10), обеспечивающем выходную концентрацию соединений серы не более 1 ppm, что позволит бесперебойно работать батареям ТОТЭ длительное время без риска отравления твёрдого электролита каталитическими ядами и использовать при этом минимальное количество дорогостоящего синтетического поглотителя.

Газы газификации угля содержат в своём составе H₂ и СО, на основе которых получают различные химические продукты [жидкие моторные топлива (ЖМТ),

метанол и др.]. Их синтезируют на катализаторах, которые так же, как и электролиты ТОТЭ, чувствительны к сернистым соединениям. Для синтеза ЖМТ и метанола необходимо обеспечение объёмного отношения $H_2/CO = 2$, которое не удастся получить газификацией угля, и оно достигается использованием дополнительной стадии – каталитической паровой конверсии СО. В условиях низкотемпературной абсорбционной сероочистки генераторного газа водяные пары, содержащиеся в нем, конденсируются, поэтому для конверсии СО требуется повышенный расход пара. При организации высокотемпературной сероочистки в две стадии (как и для ТОТЭ) достигается требуемая чистота газа по соединениям серы (1 ppm), но при этом будут сохранены водяные пары, что уменьшит расход пара на конверсию со стороны.

Помимо этого, в главе 7 представлена сравнительная технико-экономическая оценка установок мокрой абсорбционной и высокотемпературной хемосорбционной сероочистки.

Исходный состав газа и его расход принимались одинаковыми для обеих установок, в качестве высокотемпературного хемосорбента сероочистки – руда Аскизского месторождения, в качестве абсорбента для низкотемпературной абсорбции – моноэтаноламин (МЭА). Продуктом установки высокотемпературной сероочистки является пиросульфит натрия, получаемый при регенерации хемосорбента и удалении SO_2 , продуктом установки низкотемпературной сероочистки – сера, получаемая стандартным методом Клауса. Расчёты показали, что удельные капитальные вложения в установку сероочистки составляют 56 \$/кВт при применении МЭА и 13,5 \$/кВт – при использовании высокотемпературной сероочистки с помощью руды Акизского месторождения. КПД ПГУ при мокрой сероочистке равен 45,55 %, а аналогичный показатель при высокотемпературной сероочистке – 47,67 %.

Следовательно, сооружение установки высокотемпературной сероочистки генераторного газа, работающей с использованием экспериментально найденного минерального хемосорбента А, вместо мокрой абсорбционной установки при строительстве ПГУ с ВЦГ по предварительным расчетам сократит капитальные расходы на сероочистку более чем в 4 раза и повысит КПД ПГУ на 2,12 % абс.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен аналитический обзор научной литературы по теме высокотемпературной сероочистки газов газификации твердого топлива и определена возможность применения природных железомарганцевых руд в качестве хемосорбентов.

2. Проведенный анализ химического состава выбранных для исследований семи руд различных месторождений показал, что наибольшим содержанием марганца обладают континентальные руды Аскизского (38,15 % мас.) и Николаевского (26,87 % мас.) месторождений, железа – континентальная руда Порожнинского месторождения (14,9 % мас.) и океанические кобальтоносные марганцевые корки (11,69 % мас.).

3. Результаты определения физико-механических характеристик руд показали, что механическая прочность и удельная поверхность руд являются антибатными характеристиками: океанические руды (КМК и ЖМК) и порошинская обладают наибольшей удельной поверхностью (50,9–58,8 м²/г), но малой механической прочностью [микротвердость 42–80 кгс/мм², пылеунос (при 500 °С) 10,9–12,9 %], тогда как удельная поверхность аскизской руды мала (0,5 м²/г), но при этом она обладает очень высокой механической прочностью [микротвёрдость 813 кгс/мм², пылеунос (при 500 °С) 3,4 %].

4. Результаты определения активности руд к H₂S в режиме фильтрации показали, что высокой динамической сероёмкостью при 500 °С обладают железомарганцевые конкреции (44–52 % мас.), порошинская (29–55 % мас.) и аскизская руды (9–32 % мас.). По результатам предварительных исследований остальные руды были исключены из дальнейших экспериментов из-за малой сероёмкости, а также спекания при высоких температурах.

5. Анализ минерального состава исходных и отработанных в токе H₂S руд показал, что в отработанных пробах аскизской руды и океанических железомарганцевых конкреций преобладает алабандин (MnS), а в пробах руды Порошинского месторождения – алабандин и пирит (FeS₂).

6. В проведенных стендовых экспериментах по высокотемпературной сероочистке генераторного газа, полученного газификацией высокосернистого нефтяного кокса, в режиме фильтрующего слоя хемосорбента при 500 °С для всех трех исследованных руд были достигнуты высокие степени очистки от H₂S, достигающие 96,0–99,6 %.

7. Результаты экспериментов по определению химической устойчивости руд в режиме фильтрации при 500–800 °С в восстановительной среде, содержащей топливные компоненты генераторного газа (H₂, CO, CH₄), выявили наличие побочных реакций руд П и ЖМК с этими компонентами. Таким образом, установлена невозможность их применения в качестве хемосорбентов для сероочистки генераторного газа. Также было определено, что при 500 °С руда А не вступает во взаимодействие с топливными компонентами генераторного газа и не происходит каких-либо побочных реакций, следовательно, возможно применение этой руды для высокотемпературной сероочистки генераторного газа.

8. Проведенные испытания установки сероочистки модельного генераторного газа на руде А в режиме кипящего слоя при 400–600 °С показали, что её динамическая ёмкость возрастает с повышением температуры и достигает 26,5 % мас. при 600 °С. При этом не происходит побочных реакций руды с топливными компонентами из-за интенсивного перемешивания материала в кипящем слое, что наблюдалось при 600 °С в режиме фильтрационного слоя.

9. Экспериментальным путем был найден природный хемосорбент для высокотемпературной сероочистки генераторного газа, стоимость которого будет предположительно на два порядка ниже стоимости современных синтетических поглотителей вследствие его природного происхождения и доступности место-

рождения. Найденный минеральный хемосорбент отвечает всем основным требованиям, предъявляемым к хемосорбентам для высокотемпературной сероочистки генераторного газа, получаемого газификацией угля.

10. На основании полученных результатов разработаны технические решения и технологические схемы для установок высокотемпературной сероочистки генераторного газа в составе ПГУ с ВЦГ малой и большой мощности, даны рекомендации по применению оптимального минерального хемосорбента А для очистки газов газификации, используемых в ТОТЭ и для синтеза химических веществ, таких как метанол и ЖМТ.

11. Произведена технико-экономическая оценка эффективности предлагаемого метода высокотемпературной сероочистки генераторного газа с использованием минерального хемосорбента в сравнении с традиционной абсорбционной низкотемпературной на примере мощной ПГУ с ВЦГ. По расчетам удельные капитальные вложения сокращаются более чем в 4 раза (с 56 \$/кВт до 13,5 \$/кВт), а КПД ПГУ возрастает на 2,12 %.

12. Продолжение исследований следует вести в направлении изучения процесса воздушной и паровоздушной регенерации отработанного сульфидированного хемосорбента с последующим повторным использованием его для сероочистки генераторного газа.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. **Епихин, А.Н.** Очистка топливных газов от сероводорода природными марганцевыми сорбентами при высокой температуре / А.Н. Епихин, С.И. Сучков, А.А. Строков [и др.] // Химическая техника. – 2010. – № 6. – С. 14–18.

2. **Епихин, А.Н.** Исследование устойчивости природных железомарганцевых сорбентов сероводорода в среде синтез-газа / А.Н. Епихин, А.А. Сомов, А.А. Строков [и др.] // Газохимия. – 2011. – № 3–4 (19–20). – С. 85–91.

3. **Епихин, А.Н.** Перспективы использования природных железомарганцевых сорбентов сероводорода для высокотемпературной очистки синтез-газа / А.Н. Епихин, И.О. Крылов, А.А. Строков [и др.] // Электрические станции. – 2012. – № 2. – С. 29–34 = Prospects for the use of natural ferromanganese sorbents of hydrogen sulfide for high-temperature cleaning of syngas / A.N. Epikhin, I.O. Krylov, A.A. Strokov [et al.] // Power Technology and Engineering. – 2012. – Vol. 46. – Is. 2. – P. 143–148.

4. **Епихин, А.Н.** Экономические аспекты применения природного железомарганцевого сорбента в электроэнергетике / А.Н. Епихин, И.О. Крылов, А.А. Строков // Электрические станции. – 2012. – № 12. – С. 7–10.

5. **Строков, А.А.** Исследование высокотемпературой сероочистки синтез-газа природной железомарганцевой рудой в кипящем слое / А.А. Строков, А.Н. Епихин, В.И. Угначёв, К.В. Тимашков // Энергетик. – 2012. – № 11. – С. 39–41.

6. **Крылов, И.О.** Расширение ресурсной базы марганецсодержащего сырья на основе использования руд окисленного типа в теплоэнергетике и производстве наноматериалов / И.О. Крылов, Т.И. Юшина, А.Н. Епихин, А.А. Строков // Горный журнал. – 2014. – № 12. – С. 70–74.

7. **Строков, А.А.** Высокотемпературная очистка синтез-газа от сероводорода природными железомарганцевыми сорбентами / А.А. Строков, А.Н. Епихин // Специализированная научно-практическая конференция молодых специалистов «Современные технологии в энергетике – основа повышения надёжности, эффективности и безопасности оборудования ТЭС»: сб. докл. – М., 2012. – С. 68–71.

8. **Строков, А.А.** Очистка и переработка синтез-газа газификации углей и других технологических газов с помощью природных сорбентов-катализаторов / А.А. Строков // 7-й конкурс молодых специалистов ОАО «ВТИ»: сб. докл. – М., 2013. – С. 16–24.

9. **Строков, А.А.** Высокотемпературная сероочистка генераторного газа природными железомарганцевыми хемосорбентами / А.А. Строков, А.Н. Епихин, К.В. Тимашков // Национальный конгресс по энергетике: сб. докл. – Казань, 2014. – Т. 3. – С. 352–359.