

УДК 662.613.1

DOI: 10.15372/ChUR2020267

Химический рециклинг золы и промышленных отходов на угольной ТЭС с утилизацией CO₂

А. Ф. РЫЖКОВ, Т. Ф. БОГАТОВА, Г. Е. МАСЛЕННИКОВ, П. В. ОСИПОВ

*Уральский федеральный университет,
Екатеринбург (Россия)**E-mail: a.f.ryzhkov@urfu.ru*

Аннотация

Рассмотрены вопросы утилизации золошлаковых отходов угольных тепловых электростанций (ТЭС) для обеспечения их экологической безопасности. Предложена комплексная технология, позволяющая утилизировать отходы процесса сжигания твердого топлива на ТЭС и региональные промышленные отходы совместно с производимыми на ТЭС выбросами углекислого газа, что актуально в рамках подписанного Россией Парижского соглашения по климату. Совмещение процессов получения свободных оксидов кальция и магния в минеральной части сжигаемого в паровом котле топлива, сухого золошлакоудаления из котла и электрофильтров и химического насыщения их углекислым газом из продуктов сгорания угля с получением термодинамически устойчивых карбонатов позволяет организовать малоотходный процесс производства электрической и тепловой энергии и заменителей природных материалов разного назначения. Комплексный процесс карбонизации основных компонентов зол ТЭС в процессе минерализации выбросов CO₂ повышает потребительские свойства золошлаков при снижении эмиссии CO₂ на 3–5 %, что эквивалентно повышению коэффициента полезного действия ТЭС на 1,5–2 %. Вовлечение в процесс химического рециклинга региональных ресурсов (золошлаки ТЭС и иных производств, строительные отходы программ реновации жилья и др.) может поднять степень безотходности ТЭС до 70–90 % без обращения к дорогостоящим технологиям улавливания и хранения углерода (Carbon Capture and Storage, CCS). Возможность решения в рамках одного технологического процесса многофакторной задачи утилизации твердых и газообразных продуктов различного типа обеспечивает коммерческую привлекательность настоящего предложения.

Ключевые слова: угольная ТЭС, утилизация CO₂, золошлаковые отходы, минерализация, карбонизация, химический рециклинг

ВВЕДЕНИЕ

Жесткая установка на экологизацию работы угольных тепловых электростанций (ТЭС) в мире приводит к значительным структурным сдвигам. В странах с развитым сектором угольной экономики зарождается принципиально новое направление утилизации золошлаковых отходов (ЗШО), непосредственно связанное с кампанией по снижению антропогенных выбросов CO₂ и с поиском форм длительного удержания техногенного углерода в низкоэнергоемкой термодинамически стабильной форме. Одним из таких способов является использование твер-

дых отходов энергетики, промышленности и коммунального хозяйства для минерализации техногенных выбросов CO₂.

По данным International Energy Agency (IEA) [1], комплексный подход к проблеме минерализации выбросов CO₂ за счет карбонизации ЗШО ТЭС – один из наиболее перспективных в решении глобальных экологических проблем энергетики развитых и развивающихся экономик. Его применение может заметно снизить нагрузку на геологическое захоронение CO₂ и сдерживать накопление промышленных отходов.

Реализация процессов минерализации выбросов CO₂ путем карбонизации ЗШО и техно-

генных отходов с переводом их из химически активной в термодинамически стабильную форму будет способствовать переходу к замкнутым производственным циклам с минимальным накоплением твердых отходов и минимальными выбросами парниковых газов.

В такой постановке решение проблемы выбросов ТЭС в отечественной науке еще не рассматривалось [2].

СПОСОБЫ РЕЦИКЛИНГА

Механический и химический способы рециклинга как основные направления утилизации отходов ТЭС, а также общая необходимость развития технологий улавливания, использования и хранения углерода (Carbon Capture Utilization and Storage, CCUS) занимают важное место в Энергетической стратегии РФ до 2035 года.

Выбор способа рециклинга зависит от типа химической активности, проявляемой золой: пуццолановой, гидравлической, карбонатной.

В свою очередь, тип химической активности определяется модулем основности и наличием свободных CaO (св.) и MgO (св.).

Применяемый в строительной индустрии модуль основности (M_o) с хорошей точностью совпадает с обратным значением модифицированного энергетического модуля кислотности (k_0) [3]:

$$M_o = \Sigma O / (\Sigma K - TiO_2) \approx \Sigma O / \Sigma K = 1/k_0 \quad (1)$$

где ΣO , ΣK – суммы содержания основных и кислотных оксидов соответственно, мас. %: $\Sigma O = CaO + MgO + K_2O + Na_2O$; $\Sigma K = SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$.

Совпадение обусловлено обычно низким содержанием TiO_2 (<1 мас. %) в золах энергетических углей.

Под пуццолановой активностью понимают способность связывать при обычных температурах гидроксид кальция из внешнего источника и образовывать нерастворимые кальциево-кремниевые и кальциево-магниевые гидраты [4]:



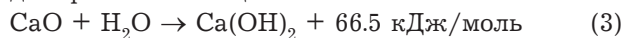
При их накоплении происходит гидравлическое твердение вяжущих веществ, состоящих из смеси извести и портландцемента с золой или шлаком [5].

Пуццолановыми свойствами обладают кислые золы с содержанием $(CaO + MgO) \leq 10-12$ мас. % и незначительным содержанием CaO (св.) и MgO (св.) [6], неспособные, как правило, непосредственно взаимодействовать с водой. В зависимости от уровня пуццолановой активности кис-

лые золы подразделяют на инертные – $M_o < 0.1$ ($k_0 > 10$) и скрыто-активные – $M_o > 0.1$ ($k_0 < 10$). Первые применяются в механическом рециклинге как техногенные наполнители и грунты, вторые – в химическом рециклинге как активные минеральные добавки [6].

Концентрационные ограничения по CaO и MgO определяются технологическими требованиями обеспечить равномерность изменения объема изделия (бетон, раствор) при твердении. Состав кислых зол в строительстве по ГОСТ 25818–2017 ограничен содержанием (по массе) CaO < 10 %, $(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) > 70$ % и влажностью 1 %. В Европейском союзе такие золы относят к кремниевым [4]. Дополнительные требования по ГОСТ 25818–91 и ГОСТ 25592–91 нормируют содержание других оксидов: MgO < 5 %, $SO_3 < 3-6$ % – по требованиям сульфатостойкости, $(Na_2O + K_2O) < 1.5-3$ % – во избежание деформаций при их реагировании с заполнителями, потеря массы механического недожога при прокаливании (п. п. п.) < 3–25 %.

Под гидравлической активностью понимают способность взаимодействия активных компонентов золы (CaO (св.), MgO (св.)) с водой с образованием высокодисперсной ($d \sim 1$ мкм) твердой фазы белого цвета:



Золы с массовым содержанием CaO 5–20 %, CaO (св.) < 2 %, $M_o < 0.5$; $k_0 > 2$, получаемые при сжигании райчихинских, богословских, харанорских, черемховских, хакасских и некоторых других углей, относятся к скрыто-активным. Для их твердения требуется тепловая обработка с активизаторами [6]. К этой группе близки бурогольные золы с содержанием CaO > 10 %, CaO (св.) < 2–5 % (для трех типов изделий из четырех, применяемых в строительстве по ГОСТ 25818–2017).

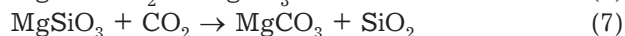
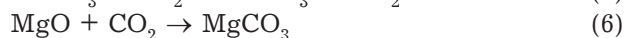
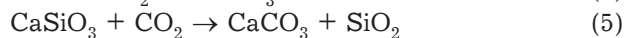
Золы основного состава с $(CaO + MgO) \geq 20$ % ($M_o = 0.5-2.8$; $k_0 = 2.000-0.357$) и заметным содержанием гидравлически активных компонентов (CaO (св.) до 30 %) проявляют себя как самостоятельные (самотвердеющие) вяжущие материалы.

В группу активных материалов входят ЗШО поволжских сланцев, углей Канско-Ачинского угольного бассейна, ангреноского угля, некоторых торфов и твердых коммунальных отходов (ТКО). Общее содержание CaO – 20–60 %, CaO (св.) – 2–30 %. По европейской терминологии они относятся к высококальциевым золам [7–9].

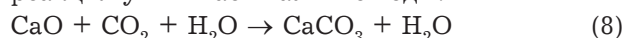
Склонность основных зол к гидратации не позволяет осуществлять на ТЭС мокрое золошлакоудаление [3].

Пуццолановый и гидравлический типы активности лежат в основе традиционных практик применения ЗШО в строительной индустрии.

Под карбонатной активностью будем понимать способность взаимодействия активных компонентов золы (Ca, Mg) с углекислым газом с образованием термодинамически стабильного карбоната кальция или магния по брутто-реакциям. Для сухого процесса:



Для более быстрого мокрого процесса брутто-реакция учитывает наличие воды:



В природных минералах основного состава значительная часть Ca и Mg находится в неактивном состоянии в виде силикатов и алюмосиликатов – химических соединений с SiO₂ и Al₂O₃. Другая часть Ca и Mg, не связанная в структуре сетки тетраэдра диоксида кремния, является свободной и реакционноспособной. После выделения из минеральной массы эта часть Ca и Mg готова вступить в реакцию с CO₂ с образованием твердого CaCO₃/MgCO₃. Однако для выделения реагентов необходимы, как правило, высокие давления и температуры (рис. 1) [10].

Искусственные материалы получают при высоких температурах (1200–1600 °С) сжигания топлива, при которых природные минералы золы подвергаются высокотемпературной термохимической обработке и последующей закалке.

В ядре факела минеральные компоненты диссоциируют или плавятся [11]. Минералы аутигенного происхождения (карбонаты, сульфиды) диссоциируют (декарбонизируются и десульфидизируются) с образованием первичных оксидов (CaO, MgO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, CO₂, SO₂) и с последующим взаимодействием оксидов кальция и серы с образованием сульфата кальция.

Часть продуктов первичной термодиссоциации минералов аутигенного и терригенного происхождения вступает во вторичный синтез с образованием многофазных многокомпонентных систем [12].

Другая часть первичных оксидов (CaO/MgO) остается в свободном состоянии и готова вступить в химическое взаимодействие с низкоконцентрированным потоком CO₂ при атмосферном давлении и низкой температуре, не используя систему Pre-Combustion и компрессию. В зависимости от доступности флюида время карбонизации (CaO/MgO) различно. Часть оксидов (CaO/MgO) при плавлении глинистых минералов капсулируется в стекловидных глобулах,

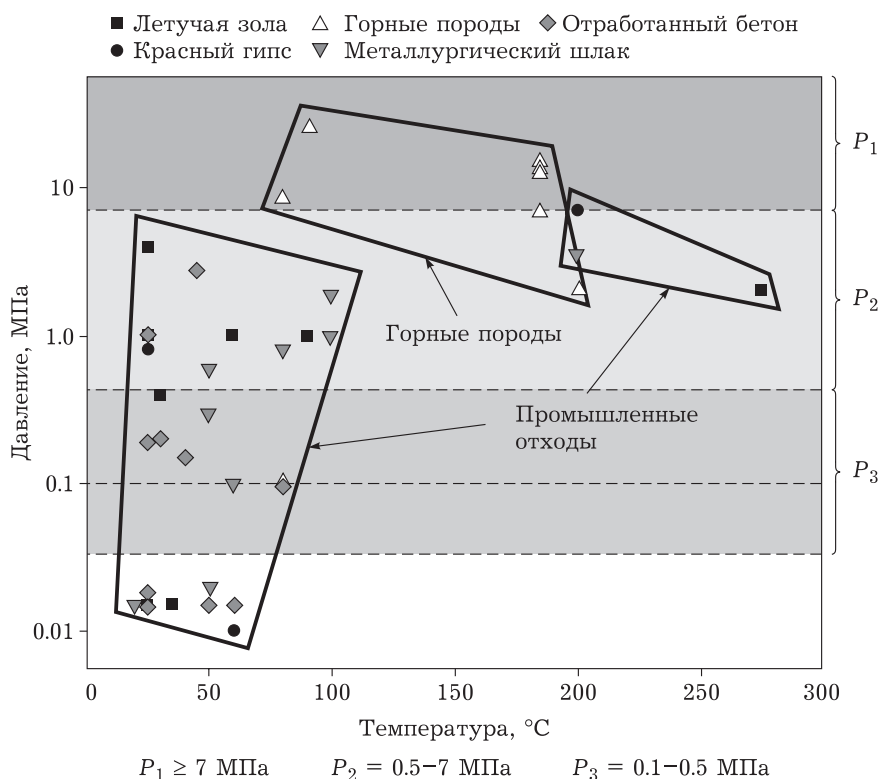


Рис. 1. Условия протекания реакций карбонизации для различных материалов [10].

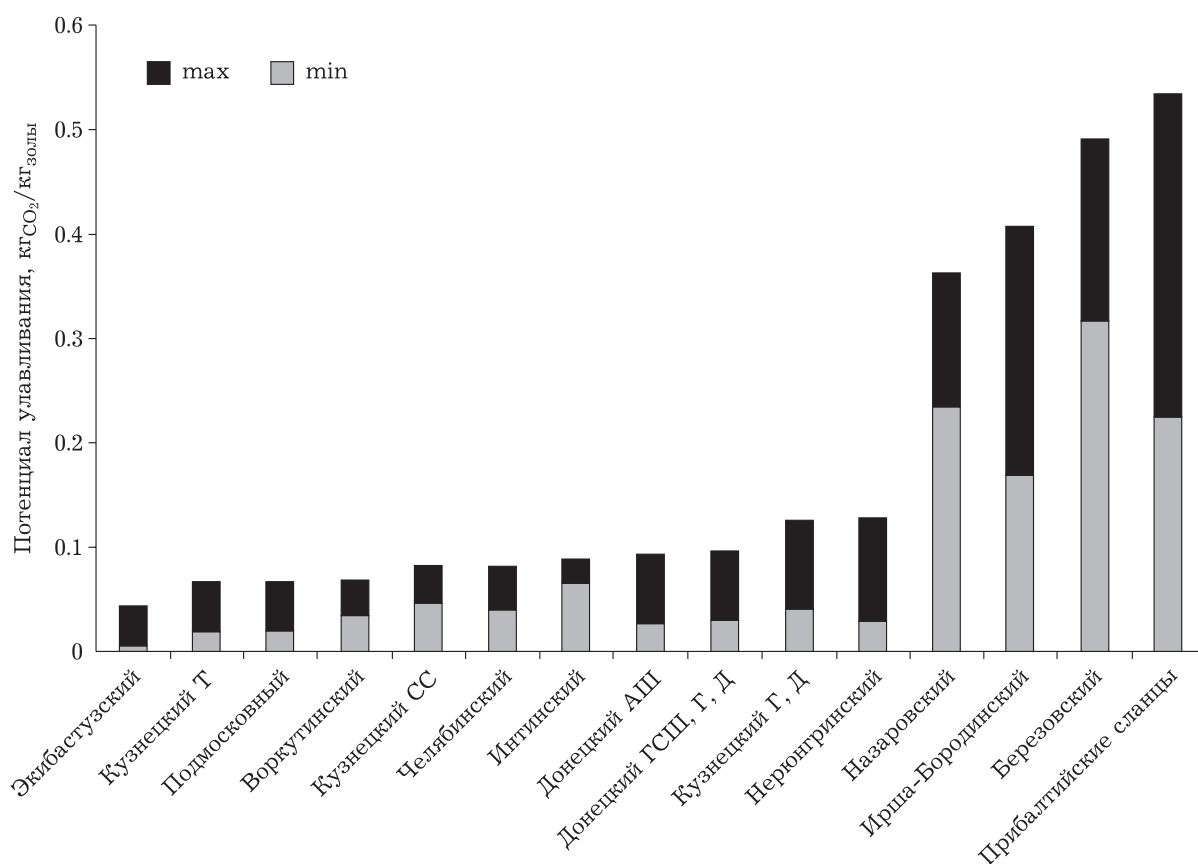


Рис. 2. Потенциал улавливания CO₂ при карбонизации летучей золы углей различных месторождений.

затрудняющих подвод реагента к зернам (CaO/MgO). Возникающая при этом пространственная неравномерность протекания реакции будет снижать общую интенсивность процесса и может приводить к появлению внутренних напряжений и разрушающих деформаций.

Для повышения доступности флюида к реагентам применяют интенсивное перемешивание или доразмалывание [13, 14]. Доразмалывание положительно влияет на массообмен, подобно механоактивации угольной пыли перед сжиганием [13, 15].

Карбонатную активность ЗШО используют при разработке новых технологий карбонизации и минерализации.

Потенциал улавливания CO₂ золой (минерализации CO₂) вычисляется по стехиометрической формуле Стенуара [16] и соответствует максимально возможной улавливающей способности золы:

$$\text{CO}_2 (\text{мас. \%}) = 0.785(1 \% \text{ CaO} - 0.7 \% \text{ SO}_3) + 1.09 \% \text{ MgO} + 0.71 \% \text{ Na}_2\text{O} + 0.468 \% \text{ K}_2\text{O} \quad (9)$$

где в правой части формулы приведено массовое содержание оксидов (%) в золе.

Предполагается, что весь CaO (кроме связанного в CaSO₄) и прочие оксиды будут реагировать с образованием соответствующих карбонатов. Если вместо карбонатов Na и K образуются бикарбонаты, то коэффициенты перед Na₂O и K₂O удваиваются [17].

Если допустить, что все доступные оксиды вступают в реакцию с образованием карбонатов, то улавливающая способность летучей золы российских углей в соответствии с формулой (10) будет варьировать от нескольких процентов (для кислых зол) до ~40 % (для высококальциевых основных зол) (рис. 2).

Фактическая эффективность карбонизации (SE) вычисляется по формуле

$$SE = G_{\text{CO}_2} / G_{\text{CaO}} \quad (10)$$

где G_{CO_2} – объем минерализованного CO₂, кг; G_{CaO} – объем карбонизированного CaO в составе золы, кг. С учетом кинетических ограничений SE ~ 10–50 %, или 0.1–0.5 кг CO₂/кг CaO. Для определения эффективности карбонизации необходимо проведение соответствующих экспериментов или расчетов [17, 18].

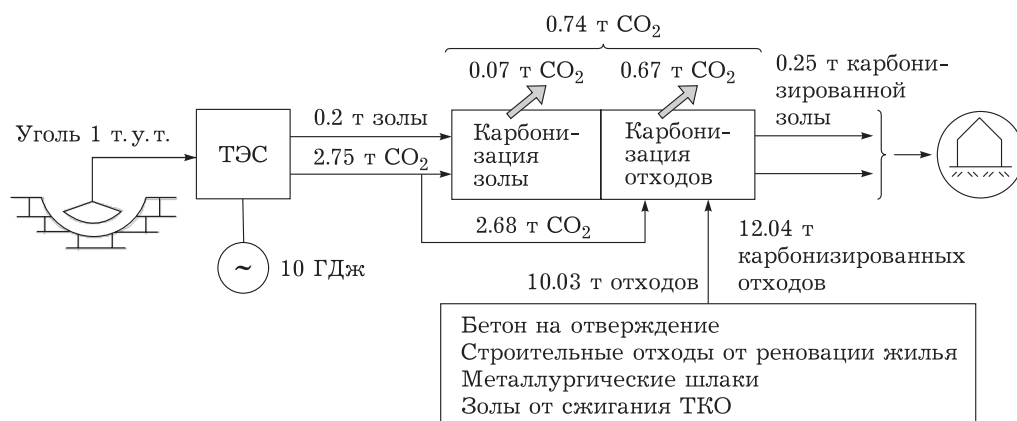


Рис. 3. Массовый баланс CO₂ в угольном энергопроизводственном комплексе.

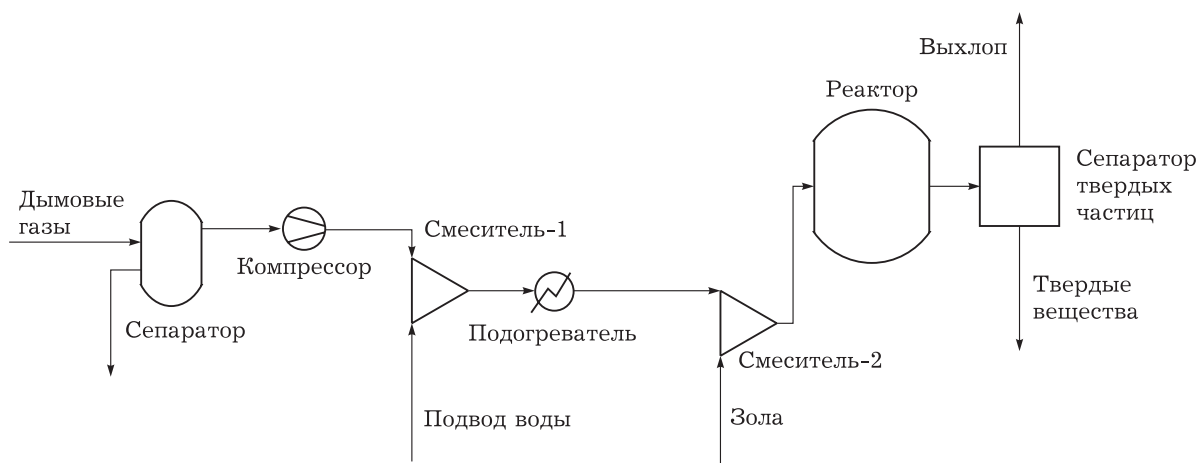


Рис. 4. Расчетная схема карбонизации золы.

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОГО РЕЦИКЛИНГА

Под химическим рециклингом в узком смысле будем понимать восстановление потребительских свойств отработанных материалов (отходов) в процессе химического взаимодействия с улавливаемым из продуктов сгорания углекислым газом.

Совмещение процесса получения активных оксидов кальция и магния из минеральной части топлива в паровом котле, сухого золошлакоудаления из котла и электрофильтров и насы-

щение их углекислым газом из продуктов сгорания угля с получением термодинамически устойчивых карбонатов позволяет организовать малоотходный процесс производства электрической и тепловой энергии и заменителей природных материалов разного назначения (рис. 3).

Расчет карбонизации выполняется с использованием программного комплекса COCO Simulator. Расчетная схема сухого процесса карбонизации золы, составленная в соответствии со схемой испытанной пилотной установки [17], представлена на рис. 4.

ТАБЛИЦА 1

Верификация расчетной схемы

Дымовые газы, мол. %				Зола, мас. %			
Состав	До карбонизации [17]	После карбонизации		Состав	До карбонизации [17]	После карбонизации	
		[17]	Расчет			[17]	Расчет
CO ₂	13	9.6	9.6	CaCO ₃	0.10	3.5-4	4.36

Результаты верификации по данным [17], представленные в табл. 1, свидетельствуют об адекватности модели.

Эффективность карбонизации для сухого процесса принята равной 33 %, расчет осуществлялся на 1 кг золы. Перед подачей в реактор газ увлажнялся до 16 %. Степень конверсии CO_2 составила 22.6 %, при этом уловлено $0.034 \text{ кг}_{\text{CO}_2}/\text{кг}_{\text{золы}}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексный процесс карбонизации основных компонентов зол ТЭС, протекающей в ходе минерализации выбросов CO_2 , позволяет повышать потребительские свойства активных основных золошлаков при снижении эмиссии CO_2 на 3–5 %, что эквивалентно повышению коэффициента полезного действия ТЭС на 1.5–2 %, а дополнительная карбонизация отходов сторонних производств позволяет снизить выбросы CO_2 на 70–80 %.

Достижимая в процессе карбонизации стабилизация ЗШО позволяет использовать их в строительной индустрии вместо природных минералов, а также для рекультивации нарушенных земель, создания изолирующего слоя на полигонах ТКО, предотвращения вымывания микроэлементов (мышьяка, кадмия, свинца, селена и др.) в поверхностные, почвенные и подземные воды, что в целом повышает экологическую безопасность окружающей среды при утилизации продуктов сжигания твердого топлива.

Вовлечение в процесс химического рециклинга региональных ресурсов (золошлаки иных производств, строительные отходы программ реновации жилья и др.) может поднять степень безотходности ТЭС по выбросам CO_2 до 70–90 %.

Возможность решения в рамках одного технологического процесса многофакторной задачи утилизации твердых и газообразных продуктов различного типа обеспечивает коммерческую привлекательность настоящего предложения.

В Уральском энергетическом институте Уральского федерального университета (Екатеринбург) ведется разработка технологических решений предлагаемого процесса. Промежуточные результаты прошли обсуждение на XXXVI Сибирском теплофизическом семинаре, V Всероссийской научной конференции “Теплофизика и физическая гидродинамика”. Предложения по комплексному использованию карбонатной активности зол направлены в Минэнерго РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Putting CO_2 to Use. Paris: IEA, 2019. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use> (дата обращения: 08.09.2020).
- 2 Зайченко В. М., Штеренберг В. Я. Улавливание CO_2 на тепловых электростанциях как одно из главных направлений борьбы за снижение антропогенных выбросов диоксида углерода // Теплоэнергетика. 2019. № 6. С. 75–85.
- 3 Алехнович А. Н. Зола и шлакование в пылеугольных котлах. Челябинск: Абрис-Принт, 2016. 798 с.
- 4 Фюерборн Х.-Й. Угольная зола в Европе – юридические и технические требования по применению // Материалы III Науч.-практ. семинара “Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование”, Москва, 22–23 апреля 2010. С. 22–28.
- 5 Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества (технология и свойства). М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
- 6 Путилин Е. И., Цветков В. С. Применение зол уноса и золошлаковых смесей при строительстве автомобильных дорог. Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС. М.: Союздорнии, 2003. 59 с.
- 7 EN 450-1:1994. Fly Ash for Concrete. Definitions, Requirements and Quality Control, 1994.
- 8 EN 450-1:2005 Fly Ash for Concrete – Part 1: Definitions, Specifications and Conformity Criteria, 2005 + A1:2007.
- 9 EN 450-2:2005. Fly Ash for Concrete – Part 2: Conformity Evaluation, 2005.
- 10 Ho H.-J., Iizuka A., Shibata E. Carbon capture and utilization technology without carbon-dioxide purification and pressurization: A review on its necessity and available technologies // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. Vol. 58, No. 21. P. 8941–8954.
- 11 Кизильштейн Л. Я., Дубов И. В., Шпицглюз А. Л., Парада С. Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. М.: Энергоатомиздат, 1995. 176 с.
- 12 Шпирт М. Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. М.: Недра, 1986. 255 с.
- 13 Зырянов В. В., Зырянов Д. В. Зола уноса – техногенное сырье. М.: ООО “ИПЦ “Маска”, 2009. 320 с.
- 14 Лебедев В. В., Рубан В. А., Шпирт М. Я. Комплексное использование углей. М.: Недра, 1980. 240 с.
- 15 Abaimov N. A., Butakov E. B., Burdukov A. P., Osipov P. V., Ryzhkov A. F. Investigation of air-blown two-stage entrained-flow gasification of micronized coal // Fuel. 2020. Vol. 271. Article 117487.
- 16 Dananjayan R. R. T., Kandasamy P., Andimuthu R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO_2 sequestration // J. Clean. Prod. 2016. Vol. 112, No. 5. P. 4173–4182.
- 17 Reddy K., Weber H., Bhattacharyya P., Morris A., Taylor D., Christensen M., Foulke T., Fahlsing P. Instantaneous capture and mineralization of flue gas carbon dioxide: Pilot scale study // Nature Precedings. 2010. December. DOI: 10.1038/npre.2010.5404.1.
- 18 Huijgen W. J. J., Ruijg G. J., Comans R. N. J., Witkamp G.-J. Energy consumption and net CO_2 sequestration of aqueous mineral carbonation // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. P. 9184–9194.