

БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩЕЙ ЗОЛЫ ТЭС

Левшов А.В.

Донецкий национальный технический университет

Вархалёв Ю.П.

Донецкий государственный научно-исследовательский и проектный институт цветных металлов

Дополнительным источником тепловой энергии, используемой ТЭС, относительно традиционных (природный газ, уголь, нефтепродукты), может служить синтез-газ (генераторный), получаемый из твердых отходов (ТО) после сжигания углеродосодержащих продуктов (шламы), и содержащих в достаточном количестве углеродистый остаток, на высокотемпературных пролизных установках (ВТУ) [1-2].

Перспективными в настоящее время являются ВТУ, где в качестве стабилизирующего теплогенератора выступает шлаково-коксовый слой, нагреваемый за счет Джоулевого тепла, посредством прохождения через него электрического тока. Принципиальная схема процессов, происходящих в ВТУ, представлена на рис. 1.

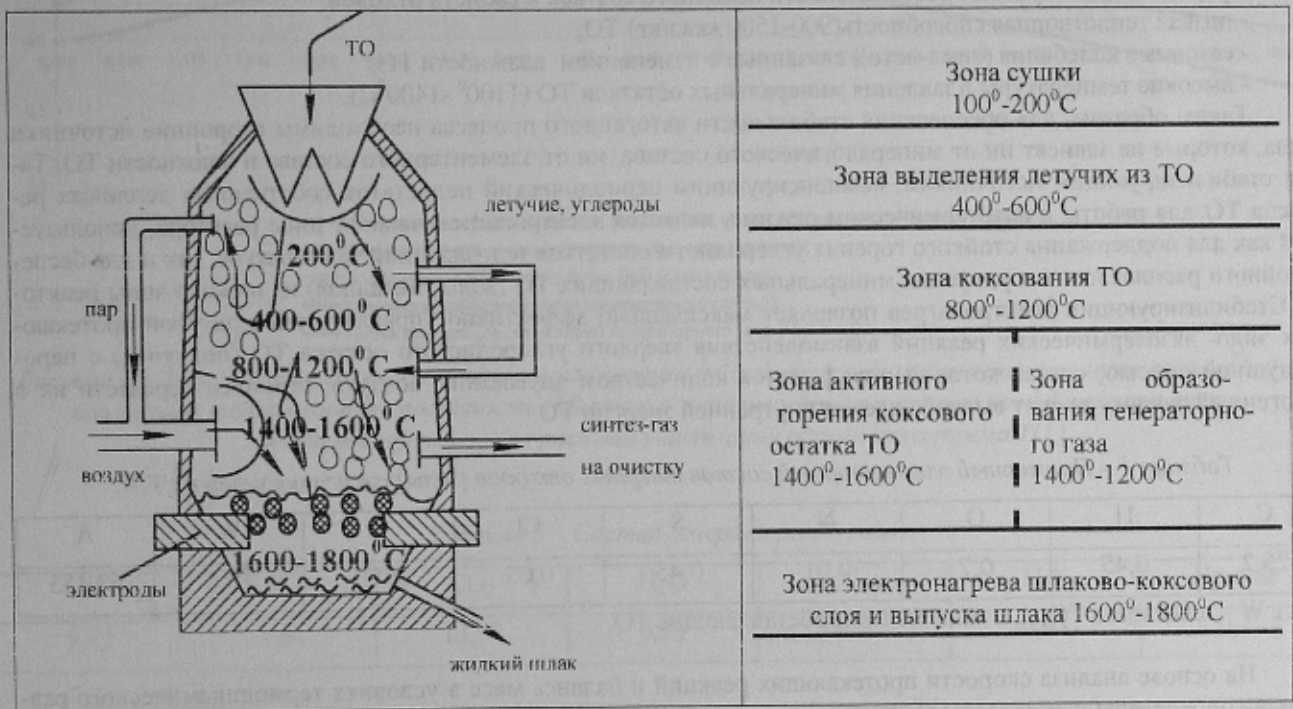


Рисунок 1 – Принципиальная схема процессов, происходящих в реакторе пиролиза

Весь рабочий объем реактора можно условно разбить на технологические зоны, приведенные справа от рисунка. Основные физико-химические процессы, происходящие по высоте рабочего пространства реактора:

- в верхней зоне (зона сушки) при температуре, не превышающей 200⁰С, происходит основное испарение влаги из шламов. Пар из этой зоны смешивается в заданной пропорции с атмосферным воздухом и через фурмы вдувается в зону горения твердого остатка шламов (полукокс);

- в следующей зоне (зона выделения летучих из ТО) при температурах 400⁰-600⁰С происходит выделение оксидов углерода (СО, СО₂) за счет связанного кислорода ТО, а также активное образование легких углеводородов (СН₂, СН₄). Летучие из зоны коксования практически не поступают в верхнюю зону реактора за счет водяного запора, образующегося при испарении влаги ТО. Основная часть летучих газообразных веществ из этой зоны подается непосредственно в зону горения, остальная часть летучих поступает в зону горения, проходя через слой раскаленного полукокса, и при этом под действием температуры и остатков связанного кислорода и влаги подвергается дальнейшему пиролизу. Установка соответствующих систем газоочистки (мокрый скруббер, труба Вентури и т.п.) в газовом тракте подачи летучих из данной зоны в зону горения твердого остатка ТО позволяет очистить газы от химических соединений, содержащих галогены и серу (HCl, HF, H₂S, SO₂, SO₃, MeCl₂, MeS, MeF₂). Такая система газоочистки позволяет значительно уменьшить количество серосодержащих и галогеносодержащих газов в составе получаемого в дальнейшем пиролизного газа. Водная пульпа из системы газоочистки является исходным материалом для получения цветных металлов (хлориды цветных и черных ме-

таллов). Также в водной пульпе присутствуют следы органических соединений (спиртов, смол, альдегидов и т.д.);

- в зоне коксования при температурах 800°C - 1200°C заканчивается выделение летучих и образуется твердый углеродистый остаток (полукокс) с минеральными остатками ТО (зола, металлы);

- в зоне горения (температура повышается до 1400°C - 1700°C) происходит активное окисление углеродистого остатка ТО за счет вдуваемой паро-воздушной смеси и газообразных летучих. Газообразные продукты горения (CO_2 , H_2O), проходя через слой образовавшегося кокса из ТО (зона генерации газа- 1300°C - 1100°C), максимально восстанавливаются до CO , H_2 и удаляются из реактора в виде синтез-газа. В зонах горения и генерации происходит формирование шлака и восстановление металлов из минеральных остатков ТО. Полученный синтез-газ идет на очистку от пыли;

- в нижней зоне происходит принудительное нагревание образовавшегося шлака с остатками полукокса при пропускании переменного электрического тока через слой шлака. Также в этой зоне происходит коагуляция мелкодисперсионных расплавленных минеральных остатков ТО. Жидкий шлак по мере накопления выпускается из реактора в виде гранулированного отвального шлака. Установка оборудования для получения минеральной ваты позволяет из данного шлака получить строительные теплоизоляционные материалы. Металлы скапливаются в нижней части шлаковой ванны (копильнике металлов) и по мере их накопления выпускаются из реактора.

Зона принудительного электрического нагрева шлакового слоя [3] является основной в приведенной технологической схеме высокотемпературного пиролиза ТО, т.к. предопределяет протекание всего теплового процесса переработки ТО с учетом нестабильности исходного состава и свойств отходов:

- низкая теплотворная способность (900 - 1500 ккал/кг) ТО;
- сезонные колебания (зима-лето), связанные с изменением влажности ТО;
- высокие температуры плавления минеральных остатков ТО (1100°C - 1400°C).

Таким образом, для обеспечения стабильности автогенного процесса необходимы сторонние источники тепла, которые не зависят ни от минералогического состава, ни от элементарного состава и влажности ТО. Таким стабилизирующим источником, компенсирующим периодический недостаток собственных тепловых ресурсов ТО для работы в автотермическом режиме, является электронагрев нижней зоны реактора, используемый как для поддержания стойкого горения углеродистых остатков при заданной температуре, так и для бесперебойного расплавления и удаления минеральных составляющих ТО (золы, металлов) из нижней зоны реактора. Стабилизирующий электронагрев позволяет максимально эффективно управлять температурой протекающих эндо- экзотермических реакций взаимодействия твердого углеродистого остатка ТО (полукокс) с паро-воздушной смесью, состав которой определяется количеством вдуваемого воздуха, стремясь перевести их в автогенный режим, за счет высвобождения внутренней энергии ТО.

Таблица 1 – Примерный элементарный состав твердых отходов (золы) сжигания углей на ТЭС

C	H	O	N	S	Cl	F	W	A
25,2	0,45	0,7	0,01	0,45	0,05	0,005	10,0	63,135

здесь W – влажность ТО, A – минеральные составляющие ТО.

На основе анализа скорости протекающих реакций и баланса масс в условиях термодинамического равновесия определены основные условия протекания процесса в зависимости от коэффициента дутья d (отношение объема вдуваемого воздуха к объему образующегося водяного пара), которые представлены на рисунке 1. Значение коэффициента $d=6,5$ соответствует оптимальному режиму дутья для замкнутой системы (отсутствие тепловых потерь в окружающую среду). Примерный состав генераторного газа приведен в табл. 2. (Температура процессов 1300°C)

Таблица 2 – Примерный состав генераторного газа

CO	H_2	CO_2	H_2O	N_2	H_2S	Прочие
36,32	13,4	следы	следы	49,71	0,57	0,1

здесь прочие – основные соединения серы: CS_2 , COS , хлора: HCl , фтора: HF и азота: HCN

При количестве вдуваемого воздуха $V_{\text{возд.}}=0,811 \text{ м}^3$ на один килограмм ТО получаем объем пиролизного газа $1,288 \text{ м}^3$ с низшей теплотой сгорания 1450 Ккал/м^3 . При этом необходимо дополнительно $703,0 \text{ Ккал/кг}$ ТО энергии (или $0,818 \text{ кВт.ч/кг}$ ТО) для протекания процесса генерации газа

Основные показатели технологического процесса в зависимости от коэффициента дутья представлены на рис. 2.

Значение коэффициента $d=15,0$ соответствует автотермическому режиму протекания процессов генерации газа для замкнутой системы, то есть только за счет внутренней энергии ТО. Соответствующие характеристики состава генераторного газа приведены в табл. 3. Температура процессов 1300°C .

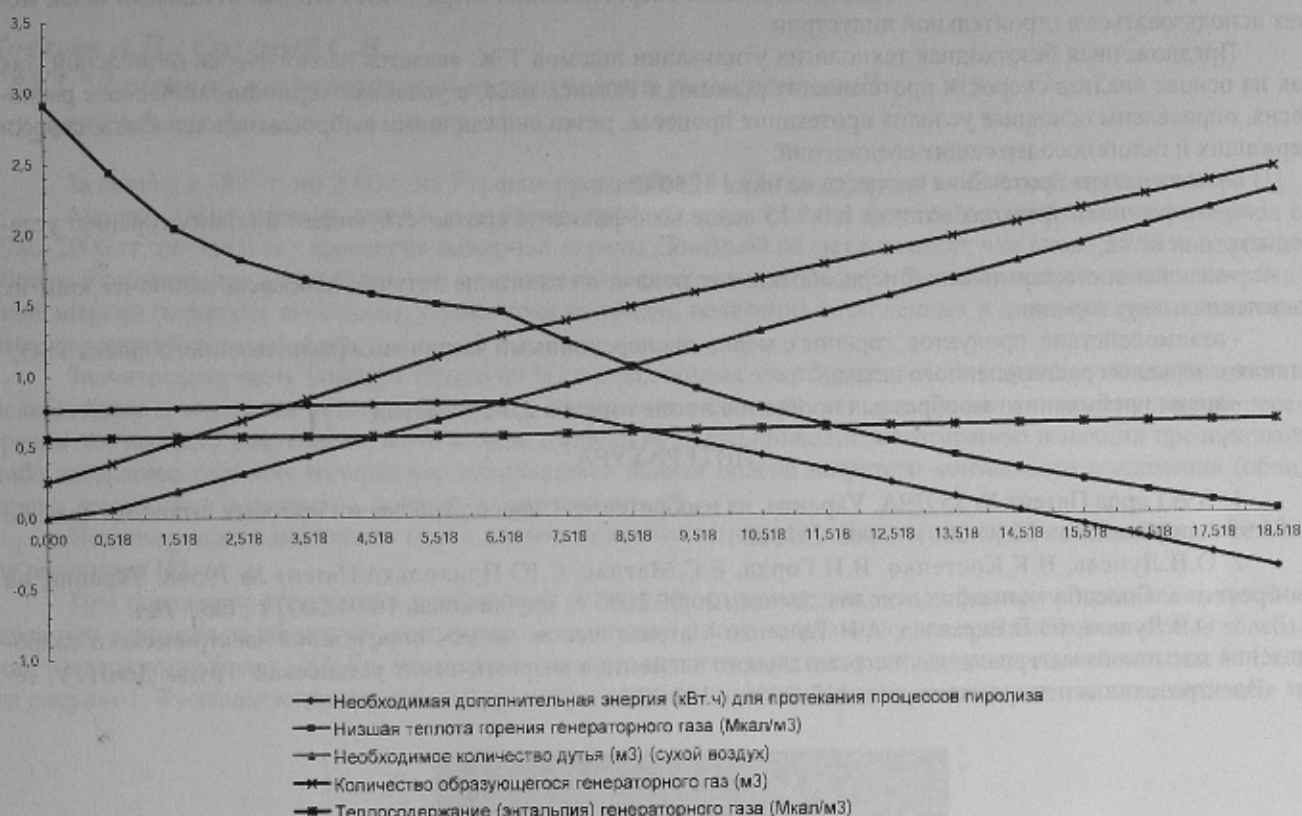


Рисунок 2 – Зависимость количества вдуваемого воздуха ($\text{м}^3/\text{кг}$), образующегося генераторного газа ($\text{м}^3/\text{кг}$) и его низшая теплотворная способность ($\text{Мкал}/\text{кг}$) в зависимости от значения коэффициента дутья. (Расчеты проведены из расчета утилизации одного килограмма ТО.)

Таблица 3 – Состав генераторного газа

CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂	H ₂ S	Прочие
9,45	1,61	13,13	6,73	68,95	0,03	0,1

При количестве вдуваемого воздуха $V_{\text{возд.}}=1,806\text{м}^3$ на один килограмм ТО получаем объем генераторного газа $2,08\text{ м}^3$ с низшей теплотой сгорания $330\text{ Ккал}/\text{м}^3$. После сжигания газа и с учетом энтальпии газов ($633\text{ Ккал}/\text{м}^3$) с одного килограмма ТО вырабатывается примерно 2000 Ккал тепла, что соответствует $0,285\text{ кг}$ условного топлива.

В реальных тепловых установках происходит потеря тепла в окружающую среду, и эта потеря достигает 10-20% вырабатываемого тепла. Такой режим работы ВТУ соответствует полному сжиганию твердого углеродистого остатка ТО. Необходимый коэффициент дутья в этом режиме $d=18,5$. При этом получаем $2,47\text{ м}^3$ газа с теплосодержанием 1650 Ккал , что соответствует примерно $0,235\text{ кг}$ условного топлива.

После плавления минеральных остатков ТО формируется жидкий шлак, в котором преобладают: железистый кордиерит, апортит, фаялит, диопсид и силикаты натрия и калия (стекло). Примерный минералогический состав шлака приведен в табл. 4.

Таблица 4 – Примерный минералогический состав образующегося шлака

CaAl ₂ Si ₂ O ₈	MgAl ₂ Si ₂ O ₈	Na ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	K ₂ Ca ₂ Si ₃ O ₉	Fe ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	MnSiO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Прочие
14,0-16,0	11,0-13,0	2,5-3,5	1,0-2,0	37,0-42,0	2,5-3,5	18,0-20,0	0,25	2,0-4,0

здесь «прочие» представлены в основном метасиликатами цветных металлов, TiSiO₄ и CaS.

Минералогический состав шлака соответствует составу сырья, используемого при производстве базальтовой минеральной ваты.

Для поддержания стабильного протекания реакций в ВТУ и для жидкого удаления шлаков необходимо дополнительно к автотермическому режиму еще 0,1-0,2 кВт.ч/кгТО энергии. Этого количества электроэнергии достаточно и для обеднения шлаков от железа подшихтовкой шлаковой ванны смесью кальцита (CaCO_3) и доломита из расчета: 100 кг кальцита и 50 кг доломита на одну тонну жидкого шлака. Это позволяет извлекать до 70-90 кг чугуна из тонны шлака без дополнительных энергетических затрат. Обедненный отвальный шлак может использоваться в строительной индустрии.

Предложенная безотходная технология утилизации шламов ТЭС является экологически безопасной, так как на основе анализа скорости протекающих реакций и баланса масс, в условиях термодинамического равновесия, определены основные условия протекания процесса, резко снижающими выбросы оксидов азота, серосодержащих и галогеносодержащих соединений:

- температура протекания процесса не ниже 1250°C ;
- коэффициент расхода воздуха 1,1-1,15 выше коэффициента соответствующего полному горению углеродистого остатка;
- мгновенность термической переработки, т.е. подача на сжигание летучих непосредственно из зоны их выделения в зону горения;
- взаимодействие продуктов горения с мелко-дисперсионными частичками расплавленного шлака ТБО, а также с зеркалом расплавленного шлака;
- время пребывания газообразных продуктов в зоне горения 2,0-2,5 секунд.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И.Горда Патент № 35979А, Украина, на изобретение. Способ утилизации бытовых отходов., заявлен 16.06.99г., опубликован 16.04.2001г., бюл. №3, 2001.
2. О.В.Лунева, В.К.Костенко, В.И.Горда, Е.С.Матлак, С.Ю.Приходько Патент № 79548, Украина, на изобретение. Способ утилизации отходов, заявлен 26.09.2005 г., опубликован 10.04.2007 г., бюл. №4.
3. О.В.Лунева, Ю.П.Вархалёв, А.И.Тесленко Математическая модель определения электрического сопротивления насыпного материала, как нагревательного элемента в энергетических установках/ Труды ДонНТУ, серия «Электротехника и энергетика», вып.112, 2006, с.132-137.