

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМОТЕРМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОСТЕКЛОВАНИЯ ЗОЛЬНЫХ ОТХОДОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

И.В. Хведчин, В.В. Савчин, А.С. Оленович, Г.В. Долголенко

^{1,2} *Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, г.Минск, Беларусь,
htt@tut.by, v.sauchyn@gmail.com*

Введение.

Сжигание органического топлива для получения электрической энергии и/или тепла, и в особенности электроэнергетика с её огромными централизованными электростанциями, являются основами функционирования современного общества и экономики. С другой стороны, энергетика и сжигание ископаемого топлива по степени влияния на окружающую среду принадлежат к числу наиболее интенсивно воздействующих на биосферу вследствие образования большого количества токсичных отходов, в том числе летучей золы. Особо следует отметить способность летучей золы аккумулировать тяжелые металлы и радионуклиды. Летучая зола в силу своей высокой дисперсности и способности частично растворяться в воде может легко распространяться в окружающей среде, как в воздушном пространстве, так и проникая в водоемы и грунтовые воды.

Содержание небезопасных веществ в золе выше предусмотренных нормативов требует специальных методов обращения с ними: уменьшения их объема, перевод в форму, не только удобную для транспортирования, хранения и захоронения, но и безопасную для окружающей среды.

Учитывая большие объемы образующейся золы, требования обеспечения безопасного обращения и возрастающие расходы на их захоронение/хранение очевидна необходимость снижения объемов этих отходов и перевод содержащихся в них токсичных веществ, в экологически безопасную матрицу.

Основные требования к продукту переработки можно сформулировать следующим образом:

- обладание высокой химической стабильностью;
- низкая степень выщелачиваемости водой;
- в процессе хранения механическая прочность и химическая стойкость не должны изменяться существенным образом;
- конечный продукт включает максимально возможное количество токсичных элементов;
- аппаратурно-технологическая схема должна быть доступной и обеспечивать безопасность управления процессом.

Методы переработки золы.

В мировой практике разработан ряд методов иммобилизации токсичных зольных остатков, среди которых можно выделить следующие: цементирование; битумирование, отверждение в полимерных матрицах, остекловывание, особо следует отметить плазменное остекловывание.

Технология переработки золы методом витрификации (стеклования) при температурах, достаточных для получения расплавленного материала является одним из перспективных

направлений. Она позволяет получить отвержденный продукт высокого качества, обеспечивающий длительное хранение и обладающий высокой химической стойкостью.

Процессы с использованием расплавленного стекла достаточно широко применяются для разложения и иммобилизации токсичных материалов. Однако, даже частичное расплавление золы, требует использования температур выше 1400°C, которые недоступны для обычных сжигательных установок, но легко достигаются в плазменном реакторе. В качестве источников плазмы в реакторе использовали плазмотроны преобразующие электрическую энергию в тепловую через электрическую дугу с температурой от 4 000°C до 7 000°C.

В сравнении с другими методами переработки летучей золы плазменное стеклование имеет следующие преимущества:

- создается очень высокая температура и плотность энергии, при которых можно перерабатывать любые виды золы, включая самые тугоплавкие, без предварительной сортировки;

- процесс может легко контролироваться, путем выбора желаемой газовой атмосферы (окислительная восстановительная, или нейтральная) и температуры процесса, что позволяет свести к минимуму потери токсичных элементов с газовой фазой;

- компактный размер плазменных реакторов и печей;

- остеклованный продукт обладает высокой химической стойкостью и малой степенью выщелачивания, что позволяет безопасно хранить его длительный срок;

- для работы плазмотрона требуется примерно 5–10% газа, необходимого для топливных горелок, соответственно резко уменьшается количество балластного газа, уменьшается унос обрабатываемого материала в дисперсной фазе, а следовательно, уменьшается объем газа подлежащего фильтрации, что позволяет эффективно очищать небольшое количество отходящих газов и снижает стоимость системы очистки отходящих газов;

- при использовании плазмотронов минимизируется эмиссия в окружающую среду CO₂, которая неизбежно присутствует при использовании горелок на органическом топливе;

- высокая начальная температура плазмы позволяет иметь более высокие термический КПД устройства, в сравнении с топливными горелками, что компенсирует более высокую стоимость электрической энергии в сравнении с тепловой энергией полученной в результате сжигания минерального топлива.

Летучая зола.

Обычно под летучей золой подразумевают материал, который образуется при остывании отходящих газов энергетических установок и собирается с помощью электрофильтров или рукавных фильтров. Поскольку частицы формируются из взвешенных в газах веществ, частицы летучей золы, как правило, имеют сферическую форму, а их размеры варьируются от 0,5 мкм до 100 мкм. Основной составляющей частиц является диоксид кремния (SiO₂) в двух формах: аморфной, в этом случае частицы округлые и гладкие, и кристаллической – с острой формой. Другими макрокомпонентами являются оксиды алюминия (Al₂O₃) железа (Fe₂O₃) и кальция (CaO). Летучая зола, как правило, весьма неоднородна и состоит из смеси остеклованных частиц с включениями различных кристаллических фаз, таких как кварц, муллит, а также различные оксиды железа. Летучая зола также содержит токсичные вещества, в том числе мышьяк; барий; бериллий; бор; кадмий; хром; кобальт, медь, фтор, свинец, марганец, никель; селен; стронций; таллий; ванадий и цинк с концентрациями от единиц до сотен ppm.

Согласно стандарту ASTM C618 определены два класса летучей золы: Класс F и Класс С. Главное различие между этими классами - количество кальция, кремния, алюминия и

железа в золе. Химические свойства золы во многом зависят от химического состава сжигаемого угля (см. таблицу 1).

Летучая зола класса F.

Сжигание более твердого и старого антрацита и каменного угля обычно приводит к появлению летучей золы класса F. Это золы пуццолановые по природе, и содержат менее 10% извести (CaO). Обладая пуццолановыми свойствами, стекляннй кремнезем и глинозем летучей золы класса F требует цементирующего агента, такого как цемент, известь, или гашеная известь, с добавлением воды, для того, чтобы проходили реакции для образования цементных соединений.

Летучая зола класса C.

Летучая зола, образующаяся при сжигании бурого угля или черного лигнита, в дополнение к пуццолановым свойствам, имеет свойство само-цементирования. При добавлении воды, летучая зола класса C затвердевает и набирает прочность с течением времени. Зола класса C обычно содержит более 20% извести (CaO). Содержание щелочей и сульфатов (SO₄) обычно выше в летучей золе класса C.

Таблица 1.

Состав золы от сжигания угля

Компонент	Битуминозный уголь	Полубитуминозный уголь	Бурый уголь
SiO ₂ (%)	20-60	40-60	15-45
Al ₂ O ₃ (%)	5-35	20-30	20-25
Fe ₂ O ₃ (%)	10-40	4-10	4-15
CaO (%)	1-12	5-30	15-40
Потери массы при прокаливании (%)	0-15	0-3	0-5

Плазменная установка.

Для отработки режимов переработки различных типов летучей золы, был разработан и изготовлен лабораторный образец плазменной установки (рис. 1) для обезвреживания летучей золы производительностью до 10 кг/час с внутренним объемом реакционной камеры 400 см³. Реакционная камера имеет огнеупорную футеровку стенок и съемную водоохлаждаемую крышку. Опорный корпус-каркас изготовлен с возможностью трансформации объема реакционной камеры. Установка была укомплектована плазмотроном мощностью до 40 кВт.

Усредненный химический состав золы, использовавшейся для отработки технологии стеклования, был следующим: ≈ 90% карбонатов и оксидов натрия, кальция, магния, железа и ≈ 10% прочих веществ, включая недожженный углерод и органические соединения. После плазменной переработки химический состав полученного материала представлял собой: CaO – 48 %, SiO₂ – 31 %, Al₂O₃ – 8 %, Fe₂O₃ – 6 %, MgO – 3,4 %, K₂O – 2,5 %, Na₂O – 1,1 %,

Параметры работы установки во время проведения экспериментов приведены в таблице 2.

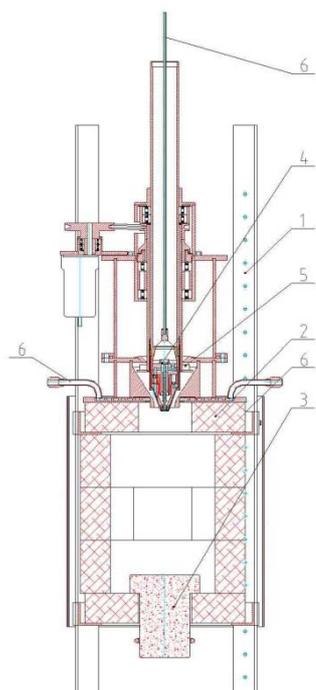


Рис. 1. Лабораторный образец плазменной установки для обезвреживания летучей золы: 1 – опорный корпус-каркас; 2 - огнеупорная футеровка; 3 – подовый электрод; 4 – плазматрон; 5 – устройство подачи летучей золы; 6 – тракты водяного охлаждения.

Таблица 2.

Параметры экспериментов

Перерабатываемый материал		Время, мин	Сила тока, А	Напряжение, В	Мощность, кВт	Масса загружаемого материала, г	Плазмообразующий газ	Расход плазмообразующего газа, г/с
песок, %	зола, %							
50	50	5	350	155	54	200	N ₂	0,05
50	50	7	350	180	63	200	N ₂	0,05
75	25	8	250	175	44	200	N ₂	0,05
50	50	5	260	165	43	200	N ₂	0,05
10	90	8	260	160	42	100	N ₂	0,05
33	67	8	300	150	45	200	N ₂	0,05

На рис. 2 показана камера установки через 3 минуты после прекращения работы плазматрона. На рис. 3 представлен остеклованный материал, полученный в результате плавления смеси золы с песком. Видно, что материал проплавлен полностью и представляет собой гомогенизированный компаунд пригодный для захоронения.



Рис. 2. Камера установки после выключения плазматрона



Рис. 3. Остеклованный образец

Анализ продуктов.

Токсическая составляющих летучей золы зависит от конкретного состава сжигаемого топлива, но может содержать один или более из следующих элементов и веществ в количествах от следовых значений до нескольких процентов: мышьяк, бериллий, бор, кадмий, хром, кобальт, свинец, марганец, ртуть, молибден, селен, стронций, таллий и ванадия, а также диоксины и соединения полициклических ароматических углеводородов.

Для определения органических токсинов использовался метод твердофазной микроэкстракции с последующим хромато- масспектрометрическим анализом. Результаты измерений показали, что концентрация токсинов этого типа ниже, чем регламентируется экологическими требованиями.

Анализ содержания тяжелых металлов проводился методом оптико- эмиссионного анализа индуктивно связанной плазмы (OES ICP). Этот метод позволяет определять до 73 химических элементов с чувствительностью от долей ppb, но для эффективного использования требуется подача образцов в жидком виде.

Химическую устойчивость стеклованных в плазменном реакторе образцов определяли методом выщелачивания деионизованной водой. Стеклованный монолитный фрагмент площадью 5,6 см² помещали в контейнер из полипропилена аналитической чистоты и заливали деионизованной водой (>18 МОм/см). Концентрацию макрокомпонентов, перешедших в раствор за 14 суток, определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии индуктивно-связанной плазмы (см. таблицу 3). Скорость выщелачивания макрокомпонентов из стеклованного образца для исследованных элементов не превышала 1×10^{-7} г/(см² ×сутки).

Таблица 3.

Концентрация макрокомпонентов в растворе при выщелачивании

Элемент	Концентрация в растворе, мг/дм ³
Ca	0,0230 ± 0,0021
Fe	0,0010 ± 0,0002
Mg	0,0010 ± 0,0002
Na	0,0020 ± 0,0003
K	0,0020 ± 0,0003

Закдючение.

Разработана технология и оборудование для плазменной переработки токсичной золы. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о высокой эффективности применения плазменно-термических технологий для витрификации зольных отходов, получая, в качестве конечного продукта витрифицированный компаунд с низкой степенью выщелачивания.