

УДК 666.973.2

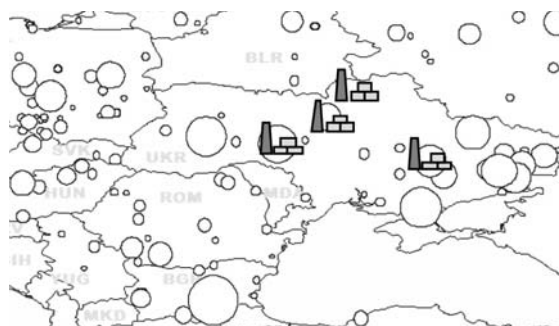
Долгополов В.Н., директор, член-корреспондент,
 Проблемный институт ресурсо- и
 энергосберегающих технологий
 «АкадемРесурсоЭнергоПроект»
 Академии строительства Украины, г. Киев

МАЛОЗАТРАТНОЕ ПРОИЗВОДСТВО ЛИЦЕВОГО СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА В УСЛОВИЯХ РОСТА ЦЕН НА ГАЗ: ГАЗИФИКАЦИЯ ЗОЛЫ ТЭС

В 2011 году в [7] были опубликованы основные технологические решения по использованию золы ТЭС в качестве топлива, в том числе для получения вяжущего в производстве автоклавных стеновых изделий – силикатного кирпича и газобетона. Актуальность замены природного газа возросла в связи с дальнейшим ростом его цены.

В этот же период, из-за многократного увеличения с 2011 года платежей ТЭС за выбросы, угольная энергетика Украины активизировала поиск малозатратных путей очистки дымовых газов ТЭС (диоксид углерода CO_2 – наиболее объемный компонент выбросов, а энергоемкая известь – типовой сорбент CO_2), а также решения проблемы золоотвалов.

В настоящей публикации тезисно представлены основные вопросы, актуальные как для отрасли автоклавных стеновых материалов, так и для угольной энергетики.



**Рисунок 1 - В ряде городов и областей ТЭС и ТЭЦ
 и крупные заводы силикатного кирпича расположены
 в непосредственной близости, например:**

Ладыжинская ТЭС – Ладыжинский ЗСК
 Приднепровская ТЭС – Днепропетровский ЗСМ
 Трипольская ТЭС – Завод Цегла Трипілля
 Черниговская ТЭЦ – Черниговский КСМ

Карта: ТЭС - крупные источники выбросов CO_2 и мелкой золы (ЕС).

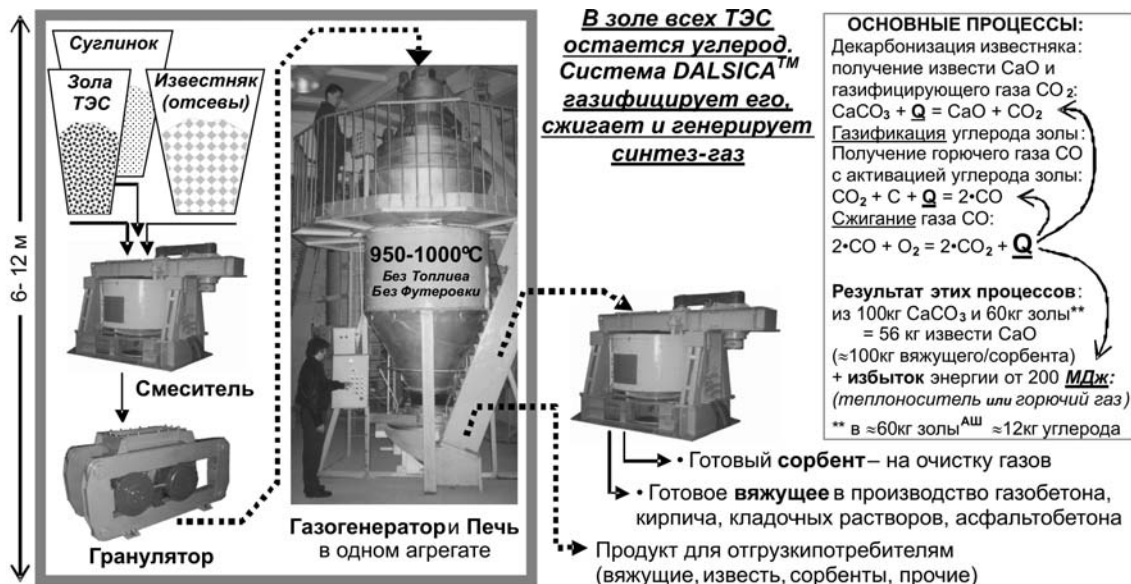


Рисунок 2 - Базовый комплект оборудования для получения автоклавного вяжущего (CaO-SiO_2 -)

© В.Долгополов 1989-2012

Основные процессы

(газификация золы ТЭС, генерация газа и тепла, самообжиг, получение вяжущих и сорбентов)

ТОПЛИВО и СЫРЬЕ:

Зола ТЭС с содержанием невыгоревшего углерода не менее 5-10%; такая зола имеется на всех ТЭС; зола используется в процессе DALSICA в первую очередь как источник тепловой энергии (невыгоревший углерод), и кроме того как минеральный компонент продукта.

Известняк CaCO_3 – доступное сырье; нужна мелкая фракция размером не более 5-10 мм; спросом пользуются фракции более 40 мм (40-200 мм) для шахтных печей; неиспользуемые запасы мелкой фракции – в отсевах известняковых карьеров и заводов – сотни млн. тонн.

Кроме золы ТЭС и известняка вводится добавка суглинка, чтобы сгранулировать золу и ввести в вяжущее природнодисперсный мелкий кварц.

Подготовительные операции

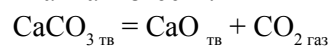
Смешивание компонентов (зола, известняк, суглинок) в определенном соотношении с малой добавкой воды в типовом интенсивном противоточном смесителе, в котором кроме смешивания обеспечивается в дальнейшем доступ газовой фазы к углероду золы.

Гранулирование полученной смеси в грануляторе. На выходе гранулятора – гранулы определенного (для имеющихся компонентов сырья) размера в диапазоне от ≈ 15 до ≈ 30 мм.

Тепловые процессы (газификация и обжиг в тепловом агрегате шахтного типа):

При загрузке в шахту гранулы равномерно распределяются по сечению шахты и нагреваются газами, поднимающимися из средней по высоте зоны высоких температур.

Как только температура гранул достигает $\approx 800-900^\circ\text{C}$, начинается декарбонизация частиц известняка CaCO_3 (карбонат кальция), введенных в гранулы, – начинается выделение диоксида углерода CO_2 и образование извести CaO (оксида кальция), – как и в обычной печи при обжиге известняка на известь:



Выделяющийся газ CO_2 реагирует внутри гранул с углеродом C , имеющимся в золе гранул:



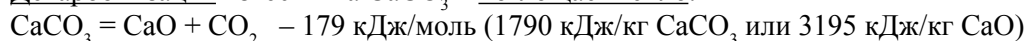
В результате образуется CO – оксид углерода – горючий газ, по ряду параметров более эффективный, чем метан CH_4 . Таким образом, твердый углерод из золы переходит в газообразное состояние (газифицируется); при этом на один объем CO_2 образуется двойной объем CO (2CO); за счет увеличения объема, CO выделяется из гранул и сгорает при $900-1000^\circ\text{C}$ в потоке

горячего воздуха (в воздухе 21% кислорода O_2), нагретого в нижней части шахты охлаждающимися гранулами:

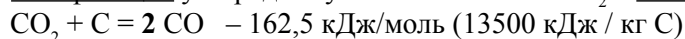


Основой расчетов процесса и управления им являются общеизвестные данные (ΔH°):

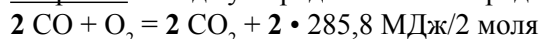
Декарбонизация известняка $CaCO_3$ – поглощает тепло:



Газификация углерода C углекислым газом CO_2 – поглощает тепло:



Сгорание оксида углерода CO в кислороде воздуха – выделяет тепло:



$$2 \cdot 22,4 \text{ м}^3 = 44,8 \text{ м}^3 \cdot 12,7 \text{ МДж/нм}^3 = 569 \text{ МДж}$$



$$100 \text{ кг} \quad 56 \text{ кг} \quad 44 \text{ кг} \dots 44 \text{ кг} \quad 12 \text{ кг} \quad 2 \times 28 \text{ кг} = 56 \text{ кг} : 1,25 \text{ кг/нм}^3 = 44,8 \text{ нм}^3$$

Тепловые эффекты процессов (в привычных величинах):

На декарбонизацию 100 кг $CaCO_3$ = – 179 МДж – поглощение теплоты

На газификацию 12 кг C = – 163 МДж – поглощение теплоты

От сжигания образовавшегося CO = + 569 МДж – выделение теплоты

Баланс: $569 - 179 - 163 = +226 \text{ МДж}$ (на 100 кг $CaCO_3$ и 12 кг $C = 56 \text{ кг } CaO$)

(избыточное тепло)

Таким образом, в одном агрегате идут несколько сопряженных тепловых процессов:

- декарбонизация известняка $CaCO_3$ (выделение CO_2 и образование извести CaO),
- газификация углерода C золы углекислым газом CO_2 (образование горючего газа CO),
- сгорание этого газа CO в каналах между гранулами при прососе воздуха через слой,
- обжиг гранул (сгорающим газом CO), обеспечивающий декарбонизацию известняка,

газификацию углерода, дегидратацию глинистой добавки с определенным ее спеканием.

При отсутствии потерь, 100 кг $CaCO_3$ (≈ 105 -110 кг природного известняка) выделяет CO_2 для полной газификации 12 кг углерода C – его конверсии в 44,8 нм³ оксида углерода CO ; при сгорании этого количества CO выделяется тепло, достаточное для получения 56 кг извести CaO и для газификации 12 кг углерода C , а также значительное количество избыточного тепла, которое можно не сбрасывать, а использовать – в виде теплоносителя и/или в виде горючего газа, состоящего из или содержащего оксид углерода CO .

В реальном процессе подлежат учету тепловой КПД ($\approx 90\%$) шахтного агрегата (потери тепла с отходящими газами, с выгружаемым продуктом, через корпус агрегата), фактические температуры процесса и другие параметры (как задаваемые, так и определяемые свойствами исходных компонентов).

Основные термохимические реакции (декарбонизация, газификация, сжигание) идут в узком диапазоне температур с минимальными температурными перепадами, поэтому, в том числе, процесс DALSICA обладает уровнем термодинамического совершенства (эксергетический КПД), превышающим известные типовые процессы. Дополнительное тепло выделяется также от гашения высокоактивной извести – 1,16 МДж на 1 кг CaO .

Скорость газификации и обжига

В этом процессе многократно ускоряется газификация и самообжиг по сравнению с известными процессами – золокерамического кирпича, зольных гранул, аглопорита и других, где зола является топливосодержащим компонентом и требуется основное товарное топливо.

При обжиге зольных гранул без известняка требуется большая длительность выгорания углерода из-за двух противонаправленных потоков: кислорода с воздухом вовнутрь обжигаемого тела, а газообразных продуктов выгорания (конверсии) углерода – вовне его, в параболической (квадратичной) зависимости от размеров обжигаемого тела (то есть: в 2 раза толще – в 4 раза дольше).

Получение активной извести – вяжущего и сорбента

Эндотермичность диссоциации известняка и газификации углерода золы снижают температуру внутри гранул на 100-200°C (до ≈ 750 -850°C) по сравнению с температурой сгорания (900-1000°C) выделяющегося CO в порозных каналах между гранулами. Но за счет конверсии выделяющегося из известняка CO_2 в оксид углерода CO , внутри гранулы снижается концентрация

CO₂ (CO₂ препятствует декарбонизации и в типовых процессах вынуждает повышать температуру, что приводит к пережогу и низкой активности извести).

Пониженная концентрация CO₂ обеспечивает декарбонизацию известняка CaCO₃ и получение качественно обожженной извести CaO несмотря на пониженные температуры обжига. Пониженная температура диссоциации CaCO₃ внутри гранул обеспечивает получение высокоактивной извести с нанокристаллической структурой (размер кристаллитов CaO ≈ 0,1-0,3 мкм = 100-300 нм – показано на фото SEM ниже), в то время как в традиционных процессах обжига известняка размер кристаллитов извести превышает 5-20 мкм. Пониженная температура полной диссоциации известняка исключает недожог и пережог, и дает в этом процессе качественную известь даже при высоком содержании MgCO₃, что расширяет сырьевую базу за счет возможности использования доломитов.

Газогенератор-Печь. Высокотемпературный (≈1000°C) агрегат без футеровки

Шахтный агрегат DALSICA не оснащен огнеупорной футеровкой за счет и с целью создания температурного градиента возле стенки шахты по ее периметру. Внутренняя стенка шахты подвергается воздействию температур не более 500-700°C, а в осевой части массы гранул идет их самообжиг при температуре 900-1000 °C.

Отсутствие футеровки обеспечивает:

- а) долговечность печи: на внутреннюю стенку шахты не воздействуют высокие температуры;
- б) малый вес, модульная конструкция и мобильность всего теплового агрегата;
- в) возможность неоднократных остановов и быстрых запусков агрегата (не требуется разогрев футеровки); это не допускается в обычных печах из-за разрушения футеровки;
- г) обжиг гранул в пристеночной области шахты до различных температур (целевой продукт).

Внутренняя стенка шахты выполнена из тонкого листа термостойкой стали. Внутренние диаметры шахты: 1500, 2200, 2600 мм. Выбор диаметра и рабочей высоты шахты зависит от требуемой производительности и свойств сырья. Компонувочная высота агрегата – 8...12 м.

В процессе и в результате такого обжига образуются:

- продукты обжига до различных температур от ≈600°C до ≈900°C в пристеночной области шахты;
- продукты обжига гранул в центральной области шахты включая продукт спекания минеральной части золы с глинистым компонентом суглинка;
- продукт термоактивации кварца суглинка и минерализации его глинистой составляющей (в продукте обжига необоженная глина отсутствует); **а также**
 - **нанокристаллическая известь (I, II, III);**
 - **алюмосиликаты (Al-Si) с различной степенью дегидроксилирования – типа метакаолина;**
 - **низкоосновные субмикронные алюмосиликаты кальция (Al-Si-Ca) – типа романцемент.**

Самоизмельчение гранул и самодиспергация извести за счет её гашения

Обоженные гранулы подают в смеситель, добавляется вода, которая проникает вовнутрь гранул и частиц извести внутри гранул. Структура мягкообоженной извести обеспечивает ее быстрое гашение. При гашении известь увеличивается в объеме в 3-4 раза и разрывает гранулы (эффект искусственного «дутика»), – поэтому продукт обжига (гранула) не требует размола. Помол извести исключается – известь приобретает дисперсность, которую невозможно достичь при обычно применяемом помоле (из-за агломерации). Исключается пылеобразование извести при обжиге гранул и при самодиспергации извести.

Полученное вяжущее DALSICA заменяет как товарную известь, так и молотый песок, а также окрашивает силикатный кирпич в теплые тона (керамическая окраска, так как обжиг золы ТЭС устраняет серый цвет золы и придает ей теплый оттенок, который регулируется добавкой суглинка и режимом обжига).

Использование систем DALSICA на заводах силикатного кирпича обеспечивает:

- повышение прочности сырца до более 10-15 кг/см², прочности кирпича на 15-30%, морозостойкости на 1-2 марки; возможность увеличения пустотности кирпича;
- исключение затрат газа на обжиг извести (≈140 м³/т извести или ≈50 м³/тыс. кирпича);
- уменьшение или исключение затрат газа на автоклавирование (≈35 м³/тыс. кирпича);
- возможность снижения себестоимости на 300-400 грн/тыс. кирпича за счет исключения газа;

- снижение затрат электроэнергии на приготовление вяжущего благодаря исключению затрат на помол извести и большей размолоспособности золокерамического компонента вяжущего;
- исключение необходимости использования силосов;
- производство силикатного кирпича с внешним видом облицовочного керамического наиболее востребованных светлых теплых тонов (бежевого, кремового);
- выход продукции в рыночный сегмент облицовочного керамического кирпича с качественной геометрией, недостижимой для типового, в том числе лицевого, керамического кирпича; резерв увеличения цен реализации до уровня цен на лицевой керамический кирпич; возможность поставок продукции на большие расстояния.
- возможность производства колотого кирпича
- ряд других преимуществ.

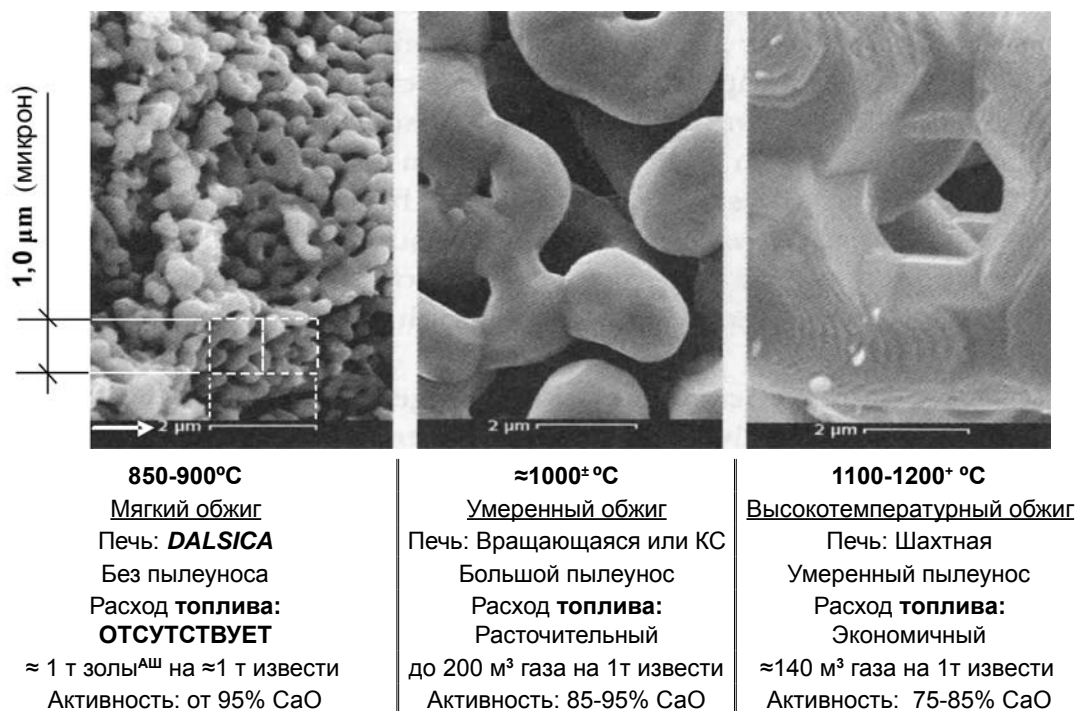


Рисунок 3 - Зависимость размеров кристаллов извести от температур обжига (SEM фото)

Тепловые агрегаты и интенсивные смесители с вращающейся емкостью

Для промышленного освоения представленных технологий было отработано приготовление однородных гомогенных смесей из различных компонентов в интенсивных смесителях с вращающейся емкостью и освоены их проектирование и производство (типоразмеры Ø 700, 900, 1400, 2100 мм), а также тепловых агрегатов (рис.4).

Содержание невыгоревшего углерода в золе всех ТЭС и ТЭЦ Украины – для систем *DALSICA* достаточное. Кроме (вместо) золы в качестве углеродсодержащего сырья в процессе газификации могут быть использованы: отходы углеобогащения (пылевидный материал, включающий глинистую составляющую, в Украине более 300 млн. тонн), бурые угли (в Украине до 5 млрд. тонн, не требуют помола), каменные угли (требуется размол) или любые другие углеродсодержащие материалы.

Сроки окупаемости топливосберегающей модернизации не превышают 2-3 года.

Для получения сухой золы не нужно ожидать создания на ТЭС узлов отбора сухой золы для нужд сероочистки их газов (2013-2017). Достаточно установить недорогого компактный узел отбора и вывоза золы без выделения дополнительных площадей на ТЭС.

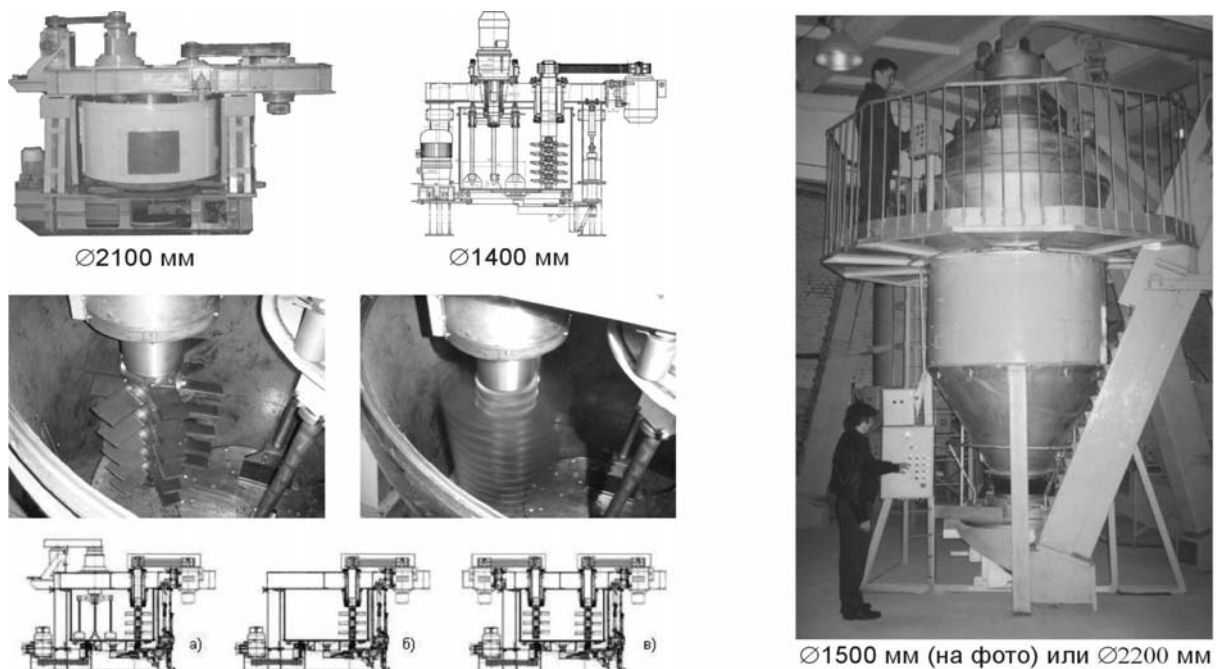


Рисунок 4 - Слева – наши интенсивные смесители с вращающейся емкостью:
основные типоразмеры; ротор Ø500 мм: $\omega=0$ и $\omega=50$ об/сек.

Варианты исполнения:

а) с высокооборотным ротором и малооборотной мешалкой,

б) с одним высокооборотным ротором, в) с двумя скоростными роторами, работающими в разных режимах.

Справа – заводская производственная установка средней мощности в работе

(газификация и самообжиг зольно-известняковых гранул с получением сорбентов, вяжущих, извести без топлива). Увеличение производительности - набором числа цилиндрических секций. Установки большой производительности имеют рабочий диаметр Ø 2200 мм или Ø 2600 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хавкин Л.М. Технология силикатного кирпича. М. Стройиздат. 1982. 384 с.
2. Gundlach H. Dampfgehärtete Baustoffe. Bauverlag. Wiesbaden. 1973. 356 s.
3. Сябер М.О. Використання відходів спалювання вугілля на ТЕС – нагальна потреба часу // Енергетика та електрифікація. 2010. №3.
4. Долгополов В.Н. Описание к паспорту экспортной лицензии № 2651. М. ГКНТ. 1991.
5. Долгополов В.Н. Способ обжига. Устройство для обжига. Вяжущее. // Патенты США US5830394, 1998; КНР CN1035172, 1997 ; ЕвроПатент EP0507945, 1998.
6. Долгополов В.Н. Проблемы производства стеновых изделий в условиях удорожания энергоресурсов. // «Строительные материалы, изделия и санитарная техника». -2011.-№40.
7. Долгополов В.Н. Системы DALSICA газифицируют золу угольных ТЭС. Вяжущие для стройиндустрии и сорбенты очистки газов угольной энергетики. // Журнал Академии строительства Украины «БУДІВНИЦТВО. Наука. Проекти. Економіка». 2012. №1
8. Долгополов В.Н. Материалы доклада приемочной комиссии Минэнерго. 1998.
9. Долгополов В.Н. Материалы отчета о деятельности Института «АкадемРесурсо-ЭнергоПроект» Президиуму Академии строительства Украины. 2010.
10. Manual for the Industrial Feasibility Studies. UNIDO. Vienna. 1991. 386p., = Руководство по обоснованию эффективности инвестиций. Пер. с англ. ЮНИДО. М. 1995. 528 с.