



УДК 661.97

С.С. ТИМОФЕЕВА, аспирант, Г.Р. МИНГАЛЕЕВА, докт. техн. наук, заведующий лабораторией

Исследовательский центр проблем энергетики Учреждения Российской академии наук КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

СОКРАЩЕНИЕ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ТЭС ПУТЕМ УТИЛИЗАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Представлен способ утилизации углекислого газа и золошлаковых отходов, образующихся при сжигании твердого топлива, обеспечивающий получение устойчивых карбонатов. Преимуществом способа является то, что улавливание и утилизация CO_2 осуществляются на территории энергетического объекта, что исключает затраты на транспортировку и улучшает экологическую ситуацию на предприятии.

Ключевые слова: углекислый газ, утилизация, уголь, зола, шлак, карбонаты.

В настоящее время основной вклад в загрязнение атмосферного воздуха на территории России вносят: теплоэнергетика (тепловые и атомные электростанции, промышленные, городские котельные и др.), предприятия черной и цветной металлургии, нефтедобычи и нефтехимии, автотранспорт, предприятия по производству стройматериалов. Большая часть газообразных выбросов и твердых отходов образуется при сжигании твердого органического топлива – углей, горючих сланцев и торфа. В газообразных выбросах наибольший объем составляет углекислый газ, который является главным фактором в возникновении парникового эффекта. Объемная доля CO_2 в атмосфере в настоящее время составляет 0,03–0,032 %, однако в результате активной промышленной деятельности наблюдается тенденция к ее увеличению на $(0,6–0,7) \times 10^{-4}$ % в год [1]. Несмотря на то, что половина выбросов CO_2 , обусловленных промышленной деятельностью (сжиганием угля, нефти и природного газа), поглощается океанами и земной растительностью, уровень концентрации CO_2 в атмосфере продолжает расти. Наибольшее количество выбросов CO_2 происходит при сжигании угля на тепловых электростанциях. При этом в атмосферу поступает значительное количество твердых частиц (зола, сажа и др.) и газообразных веществ (оксиды углерода, серы, азота, ароматические углеводороды и др.).

Поскольку дальнейшее развитие энергетики как в России, так и за рубежом в значительной степени связано с использованием твердого топлива, особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку способов переработки и утилизации CO_2 из продуктов сгорания промышленных и энергетических предприятий.

Направления использования углекислого газа.

Высокий уровень эмиссии CO_2 (более 30 млн т/год) в России наблюдается в наиболее развитых промышленных регионах сырьевого типа, а также в регионах с крупными тепловыми электростанциями, работающими на твердом топливе. Приведенные в табл. 1 объемы выбросов углекислого газа для регионов РФ прежде всего обусловлены высоким уровнем развития энергетики и различных отраслей промышленности – металлургии, машиностроения, топливной, химической, нефтехимической, пищевой. Необходимо отметить, что для большинства субъектов с высокой эмиссией CO_2 характерно преимущественное использование угля в качестве основного топлива на тепловых электростанциях, – это, в первую очередь, регионы Уральского и Сибирского федеральных округов.

Из возможных направлений утилизации CO_2 целесообразным представляется его улавливание и преобразование в различные агрегатные состояния непосредственно в местах образования, дальнейшее его транспортирование и утилизация на предприятиях в пределах региона.

Необходимо отметить, что для CO_2 , образующегося при сгорании или энерготехнологической переработке твердых органических топлив, существуют некоторые ограничения по утилизации, поскольку он может использоваться только для технических нужд – в качестве сырья для различных отраслей промышленности (химической и нефтехимической, пищевой, строительной, металлургии и др.):

- для производства карбамида, углеаммиакатных удобрений, поликарбонатов, синтетических химических веществ, кальцинированной соды и др. – в химической промышленности;

Таблица 1 – Эмиссия CO₂ для субъектов РФ [2]

Субъект РФ	Эмиссия CO ₂ от потребления ТЭР, млн т	В т.ч.		Площадь, тыс. км ²	Удельные выбросы CO ₂ , тыс. т/км ²
		при сжигании топлива	от использования на транспорте		
Центральный федеральный округ					
Москва (Московская обл.)	61,18 (47,15)	53,7 (35,91)	7,48 (11,24)	1,091 (47)	56,07 (1)
Сибирский федеральный округ					
Красноярский край	48,92	44,85	4,07	2339,7	0,02
Иркутская обл.	31,78	27,71	4,07	769,7	0,04
Кемеровская обл.	64,53	61,39	3,14	95,5	0,68
Уральский федеральный округ					
Свердловская обл.	74,57	70,51	4,06	194,8	0,38
Тюменская обл.	175,65	166,5	9,15	1435,2	0,12
Челябинская обл.	64,4	61,28	3,12	87,9	0,73
Приволжский федеральный округ					
Башкортостан	40,73	36,23	4,5	143,6	0,28
Татарстан	31,11	29,23	1,88	68	0,45
Оренбургская обл.	33,34	30,96	2,38	124	0,27
Пермский край	36,89	34,48	2,41	193,5	0,19
Самарская обл.	36,2	32,86	3,86	53,6	0,68
Дальневосточный федеральный округ					
Приморский край	30,53	27,7	2,83	165,9	0,18

- в процессах охлаждения, заморозки и контроля температуры пищевых продуктов (в различных агрегатных состояниях) – в пищевой отрасли;
- для очистки поверхностей узлов и деталей от эксплуатационных загрязнений (в твердом состоянии) – в машиностроении [3];
- для технических нужд (в различных агрегатных состояниях) – в строительстве, медицине, сельском хозяйстве, топливной и других отраслях.

Одним из направлений утилизации углекислого газа является его захоронение в океанах, геологических формациях, а также закачка в нефтяные скважины с целью увеличения отдачи пластов.

При закачке в скважины происходит взаимодействие CO₂ с оксидами кальция и магния, содержащимися в горных породах, с образованием карбонатов. Целесообразно для этого способа утилизации углекислого газа использовать минералы группы серпентина, оливина, пироксенов и группы карбонатов. Данный способ является эффективным с точки зрения связывания CO₂, поскольку исключается возможность его утечек в окружающую среду. Однако процесс в естественных условиях протекает медленно, и для его осуществления необходимы дополнительные затраты на транспортирование и закачку углекислого газа в скважины.

Одним из перспективных способов является утилизация углекислого газа при производстве карбонатов [3].

В качестве сырья для получения карбонатов также могут быть использованы отходы, образующиеся при

сжигании твердых топлив, – зола и шлаки. Содержание золы в твердом топливе различно: в каменных и бурых углях – от 1 до 45 %, в горючих сланцах – от 50 до 80 %, в топливном торфе – от 2 до 30 %.

Золошлаковые материалы состоят в основном из оксидов кремнезема, глинозема, кальция, магния и не-сгоревших или ококованных частиц топлива. Основная доля минеральных отходов от сжигания твердого топлива приходится на золу (около 75 %), остальное – на шлак.

В России в результате деятельности угольной промышленности и энергетики ежегодно образуется более 75 млн т золы и шлака, основная часть которых находится в отвалах, занимающих значительные территории (около 200 тыс. га). Отвалы ТЭС являются источником загрязнения воздушного и водного бассейнов, увеличения минерализации грунтовых вод. Удельные затраты на эксплуатацию золошлаковых отвалов, экологические платежи и прочие расходы могут составлять до 5–7 % себестоимости производства энергии на угольной ТЭС и оплачиваются конечными потребителями электроэнергии и тепла. При этом на переработку поступает лишь 10 % образующихся золы и шлаков, тогда как в развитых странах этот уровень достигает 70–100 %.

Многочисленные исследования показали, что зола и шлаки от сжигания твердых топлив представляют собой материалы, пригодные для использования в ряде отраслей производства. Зарубежный и российский опыт применения золы-уноса и золошлаковых смесей показывает самые разнообразные сферы применения данных



материалов в промышленном, гражданском, дорожном строительстве и в иных областях.

Таким образом, утилизация CO_2 при преобразовании его в карбонаты с использованием золошлаковых материалов представляется перспективным и эффективным направлением, поскольку в этом случае также решается проблема негативного влияния золошлаковых отходов на окружающую среду.

Способ утилизации CO_2 при преобразовании в карбонаты. Важным свойством зол является химическая активность, от которой зависит их использование в качестве самостоятельного вяжущего или как компонента в составе комплексных вяжущих. Например, в качестве минеральных добавок – основных компонентов цемента применяются гранулированный шлак и зола [4, 5].

Золы и шлаки, как правило, не способны непосредственно взаимодействовать с водой, что характерно лишь для зол, содержащих свободные оксиды кальция и магния. Аморфные компоненты зол и шлаков обладают пуццолановой активностью, т.е. способностью связывать при обычных температурах гидроксид кальция, образуя нерастворимые соединения в составе смесей – карбонаты и гидрокарбонаты, гидросиликаты и др., при накоплении которых появляется возможность гидравлического твердения вяжущих из различных строительных смесей. Гидравлическая активность зол обусловлена наличием свободного CaO , определяющего высокое значение pH их водных вытяжек (отношение золы к воде – 1:10).

По содержанию оксида кальция золы делятся на высококальциевые ($\text{CaO} > 10\%$) и низкокальциевые ($\text{CaO} < 10\%$). Высококальциевые золы обладают некими вяжущими качествами и могут применяться для замещения части цемента в бетонах, к которым не предъявляются высокие требования по прочности и долговечности. В этих золах часть CaO может находиться в свободном состоянии, что приводит к неравномерному изменению объема и определенным сложностям при их применении.

Низкокальциевые золы вяжущими качествами не обладают, но в присутствии извести и воды интенсивно участвуют в образовании гидросиликатов и гидроалюминатов кальция – главных структурообразующих компонентов цементного камня. Эти золы на 80 % и более со-

стоят из алюмосиликатного стекла, которое определяет их пуццолановую активность.

Исходя из реакционной способности зол, наиболее перспективны для утилизации золошлаковые материалы различных видов многозольного топлива – бурых углей Канско-Ачинского бассейна, Прибалтийских и Приволжских сланцев и некоторых видов торфа. Наибольшее распространение в России, особенно в Сибири, получили золы углей Канско-Ачинского бассейна, поскольку запасы этих углей составляют 40 % от общероссийских. На этих углях работают ТЭС Новосибирска, Красноярска, Барнаула, Ачинска, Омска и др. Данные золошлаковые материалы характеризуются общим содержанием оксида кальция в пределах 20–60 % и свободного оксида кальция до 30 %. В табл. 2 представлены характеристики золы, образующейся при сжигании некоторых твердых топлив, которые представляют интерес для дальнейшего использования.

Важной особенностью золошлаковых отходов в измельченном виде является способность оксидов кальция и магния в присутствии влаги свободно вступать в химические реакции с углекислым газом с образованием карбонатов.

Процесс утилизации CO_2 с использованием золошлаков состоит из двух основных процессов – гидратации свободного CaO и карбонизации полученного гидроксида углекислым газом, которые описываются следующими реакциями:

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ – образование гидроксида кальция;

$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$ – образование гидрокарбоната кальция;

$\text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$ – образование карбоната кальция.

Зола-унос и гранулированный шлак отличаются видами присутствующих в них кристаллических фаз. В золе могут содержаться такие реакционноспособные кристаллические соединения, как свободный CaO , щелочные сульфаты, в то время как в состав шлака в основном входят неактивные кристаллические соединения. Для высококальциевых зол характерно протекание реакций гидратации сразу же после добавления воды. Для гранулированного шлака необходимо из-

Таблица 2 – Характеристики высококальциевой золы [6]

Топливо	Содержание элементов в золе в расчете на оксиды, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	$\text{CaO}_{\text{св}}$
Ирша-бородинский уголь	27,0–60,0	1,6–12,2	6,0–15,7	18,0–40,0	2,3–9,3	0,1–2,6	0,2–0,9	0,3–5,0	0,7–13,0
Назаровский уголь	21,0–35,0	6,0–13,0	12,0–17,0	28,0–46,0	2,7–6,0	2,7–6,0	0,2–0,6	2,3–9,0	3,2–13,0
Березовский уголь	13,0–45,0	6,0–16,0	5,0–13,0	34,0–60,0	5,0–10,0	0,2–1,0	0,1–1,1	1,0–18,0	5,0–24,0
Прибалтийские сланцы	19,0–34,0	3,0–9,3	3,5–5,3	32,0–59,0	2,0–6,0	1,0–6,0	0,3–4,0	10,0	5,0–27,0

мельчение до размеров частиц 10–45 мкм. При размоле до площади поверхности 400–600 м²/кг он обладает высокой гидравлической активностью [7].

В результате взаимодействия золошлаковых отходов с CO₂ происходит связывание углекислого газа с образованием устойчивых карбонатов Ca, которые в составе золошлакового материала далее могут использоваться в качестве минеральных добавок при производстве бетона и строительных блоков или в качестве заполнителя в различных строительных целях.

Технологическая схема утилизации CO₂ при преобразовании в карбонаты. Авторами предложена технологическая схема утилизации углекислого газа при преобразовании в карбонаты в составе золошлаковых отходов (рис. 1).

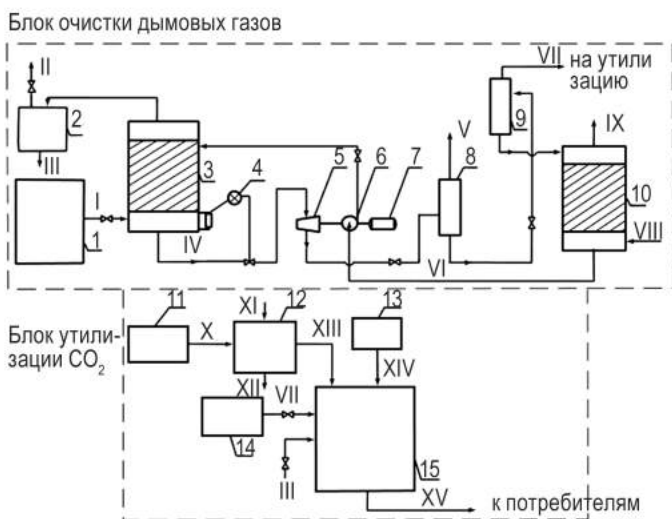


Рисунок 1 – Технологическая схема утилизации CO₂ при преобразовании в карбонаты:

- Блок очистки дымовых газов: 1 – энергетическая установка; 2 – сепаратор; 3 – абсорбер; 4 – регулятор уровня; 5 – турбина; 6 – насос; 7 – электромотор; 8 – промежуточный десорбер; 9 – конечный десорбер; 10 – десорбционная колонна.
- Блок утилизации CO₂: 11 – бункер шлака; 12 – барабанная мельница; 13 – бункер золы; 14 – накопительная емкость для CO₂; 15 – реактор для преобразования в минералы;
- I – дымовые газы; II – очищенный газ; III – вода; IV – вода, насыщенная CO₂; V – дегазированная вода; VI – десорбированный газ; VII – CO₂; VIII – воздух; IX – воздух в атмосферу; X – шлак; XI – сушильный агент в мельницу; XII – сушильный агент на выходе из мельницы; XIII – измельченный шлак; XIV – зола-унос; XV – золошлаковый материал с карбонатами

Технологическая схема состоит из двух блоков – очистки дымовых газов от CO₂ и его утилизации. В первом блоке осуществляется абсорбционная водная очист-

ка дымовых газов, которая является наиболее старым, но эффективным и недорогим методом улавливания углекислого газа [8]. Дымовые газы из энергетической установки поступают в абсорбер, где происходит абсорбция углекислого газа водой. Далее вода, насыщенная CO₂, поступает в турбину агрегата мотор-насос-турбина. Частичная десорбция CO₂ и других компонентов газа происходит в промежуточном десорбере, после которого концентрация CO₂ в газе будет составлять 90–94 %. Дальнейшая десорбция CO₂ производится в аппаратах 9, 10, где дополнительно выделяются также другие растворенные газы – газ после десорбции будет содержать до 98–99 % углекислого газа. Далее извлеченный CO₂ поступает в накопительную емкость, а оттуда – на утилизацию.

В блоке утилизации шлак из бункера направляется в барабанную мельницу, где осушается и измельчается до необходимых размеров. В реактор подаются зола-унос, измельченный шлак, CO₂ и вода, где в процессе их взаимодействия происходит образование карбонатов, которые затем в составе золошлакового материала направляются потребителям (для реактора может использоваться вода после сепарации из блока очистки дымовых газов).

Образующийся карбонат кальция является неморозостойким минералом, поэтому для получения требуемой морозостойкости можно при производстве вводить химические добавки, например, хлористый кальций или сульфат натрия.

Главным преимуществом такой схемы является то, что улавливание CO₂ и его утилизация с использованием золошлаковых отходов могут осуществляться на территории энергетического объекта, что обеспечивает снижение затрат и улучшение экологических показателей предприятия. В случае, если рядом с энергетическим объектом находятся месторождения природного минерального сырья, содержащие оксиды Ca и Mg, то часть CO₂ может транспортироваться и закачиваться в скважины для утилизации в горных породах.

ВЫВОДЫ

Рассмотрен вариант уменьшения вредных выбросов, образующихся при сжигании на промышленных и энергетических объектах твердого топлива. Утилизация и использование образующегося углекислого газа является актуальным и приоритетным направлением. Предлагаемый способ утилизации CO₂ и золошлаковых отходов позволит уменьшить негативное воздействие ТЭС на окружающую природную среду, сократить громоздкие, дорогостоящие и экологически вредные золошлаковые хранилища, расширить производство вяжущих материалов из высококальциевой золы-уноса и шлака.



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Росляков, П.В. Методы защиты окружающей среды : учебник для вузов / П.В. Росляков. – М. : Издательский дом МЭИ, 2007. – 336 с.
2. ТЭК и экономика регионов России : справ. в 7-ми т. – М. : ИД Энергия, 2007. Т. 1: Центральный федеральный округ. – 518 с. Т. 4 : Приволжский федеральный округ. – 456 с. Т. 5 : Уральский федеральный округ. – 200 с. Т. 6 : Сибирский федеральный округ. – 368 с. Т. 7 : Дальневосточный федеральный округ. – 256 с.
3. Вандышева, С.С. Анализ возможности утилизации и захоронения CO₂ в России / С.С. Вандышева, Г.Р. Мингалеева, А.Н. Николаев, О.В. Афанасьева, Э.В. Шамсутдинов // Экология и промышленность России. – 2010. – № 2. – С. 42–46.
4. ГОСТ 31108–2003. Цементы общестроительные. Технические условия. – Введ. 2004–09–01. – М. : Госстрой России, 2003. – 11 с.
5. ГОСТ 25818–91. Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. – Введ. 91–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 12 с.
6. ОСТ 34-70-542-2001. Зола-унос тепловых электростанций. Нормативные характеристики. – Введ. 2001–01–01. – М. : ЕЭС России, 2001. – 8 с.
7. Добавки в бетон : справ. пособ. / В.С. Рамачандран, Р.Ф. Фельдман, М. Коллерпарди и др. – М. : Стройиздат, 1988. – 575 с.
8. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес. – М. : Химия, 1977. – 488 с.

Поступила в редакцию 10.04.2011

Надано спосіб утилізації вуглекислого газу і золошлакових відходів, що утворюються під час спалювання твердого палива, який забезпечує отримання стійких карбонатів. Перевагою способу є те, що уловлювання й утилізація CO₂ здійснюються на території енергетичного об'єкта. Це виключає витрати на транспортування та покращує екологічну ситуацію на підприємстві.

The technique for recycling carbon dioxide and ash waste being generated during burning solid fuel, providing obtaining of stable carbonates is given. The advantage of the technique is that CO₂ collection and recovery is carried out at the energy object that eliminates transportation costs and improves the environmental situation at the station.