

POLIGENERACJA ENERGII CIEPLNEJ, ELEKTRYCZNEJ I PRODUKTÓW ANTROPOGENICZNYCH

Część I: Wydzielanie związków glinu

Jan J. Hycnar

Ecocoal Consulting Center Katowice

Tomasz Szczygielski

Politechnika Warszawska, IBS, CIMA

STRESZCZENIE

To jest pierwszy z serii artykułów inżynierskich ukazujących nowe możliwości energetyki węglowej, w której kocioł energetyczny widziany jest jako reaktor chemiczny, który w procesie poligeneracji opuszczać powinny tylko produkty a nie odpady. Ma być wsparciem dla spełnienia przez energetykę celów gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ).

Bogactwo składu chemicznego popiołów lotnych oraz warunki ich powstawania, wysokie temperatury i systemy oczyszczania spalin, niejednokrotnie sugerują celowość połączenia procesów spalania paliw z procesami ich energotechnologicznego przetwarzania. Uwzględniając olbrzymie zainteresowanie wydzieleniem związków glinu (aluminy) z popiołów lotnych przeprowadzono rozważania teoretyczne o możliwościach połączenia spalania węgla bogatych w związki glinu z procesem ich wydzielania. Spośród bardzo bogatej listy technologii wytwarzania aluminy, dla popiołów najbardziej interesującymi są metody zasadowo-spiekowe. Na szczególną uwagę zasługuje technologia Prof. J. Grzymka, spieko-rozpadowa, zweryfikowana w warunkach przemysłowych przemysłu cementowego, a w niniejszym opracowaniu przeanalizowana z punktu widzenia warunków spalania węgla i spiekania popiołu z tlenkiem wapnia.

Klucze: *popioły rodzaju glinowego (HAFA), wydzielanie aluminy z popiołów, wydzielanie aluminy w procesie spalania węgla.*

1. WPROWADZENIE

Współczesne kotły opalane paliwami płynnymi i stałymi wykorzystują energię chemiczną paliw do tworzenia energii cieplnej. Energia chemiczna paliw jest przetwarzana jednokierunkowo na energię cieplną, w ustalonych warunkach przestrzennych (komory paleniskowej i ciągu spalinowego) gwarantując odpowiednie przyrosty/rozkład temperatur.

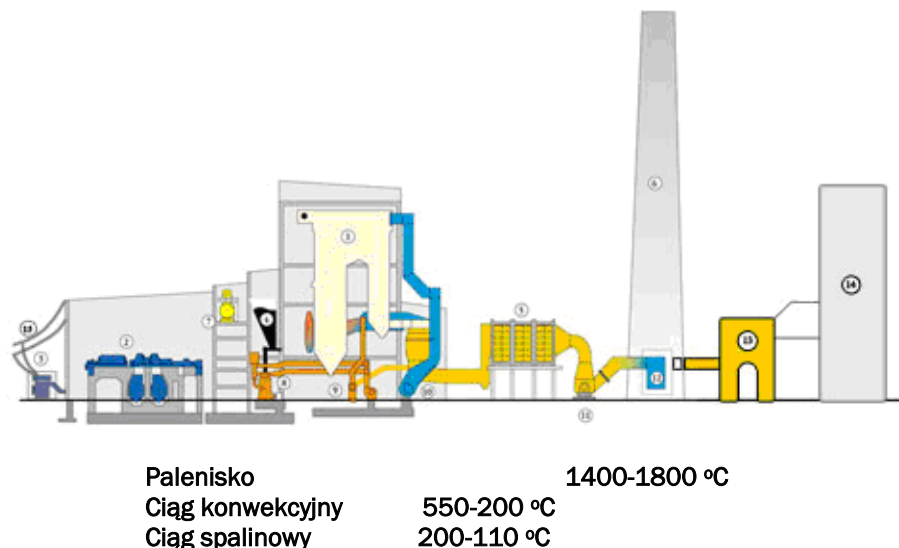
W tych warunkach procesy grzania wody i tworzenia pary wodnej należy/ można traktować jako stałe odbiorniki energii cieplnej zachodzących procesów chemicznych.

Rozpatrując kocioł energetyczny jako reaktor wysokotemperaturowy rejestrujemy, że w zależności od wymaganych parametrów temperaturowych pary/wody i osiąganych temperatur w paleniskach mamy do czynienia ze znacznymi różnicami decydującymi o dynamice transmisji ciepła pomiędzy egzotermicznymi reakcjami a ogrzewanymi mediami – tabela 1. Wszystkie te procesy wymiany ciepła pomiędzy czynnikami we współczesnych kotłach/reaktorach i ciągach spalinowych są tak zbilansowane by zapewnić jak najpełniejsze wykorzystanie ciepła.

Tabela 1. Przykładowe parametry palenisk i produkcji spieku wg J. Grzymka

L.p.	Parametry	Jedn.	Rodzaj paleniska					Produkcja aluminy według Grzymka
			Rusztowe	Pyłowe	Fluid stacjon.	Fluid cyrk.	Reaktor zgazowujący	
1.	Temperatury:							
1.1.	- spalania węgla	°C	1.200 - 1.600	1.600 - 1.800	800 - 900	750 - 950	1.800 - 2.000	-
1.2.	- spiekania	°C	-	-	-	-	-	1.300
1.3.	- samorozpadu spieku	°C	-	-	-	-	-	< 530
2.	Czas reakcji:							
2.1.	- reakcji spalania	sek.	120-180	1-6	150-180	240-330	-	-
2.2.	- reakcji spiekania	sek.	-	-	-	-	-	?
2.3.	- czas samorozpadu	sek.	-	-	-	-	-	20

Rozkład temperatur w kotłach energetycznych spalających węgiel ilustrują rysunki 1 i 2.

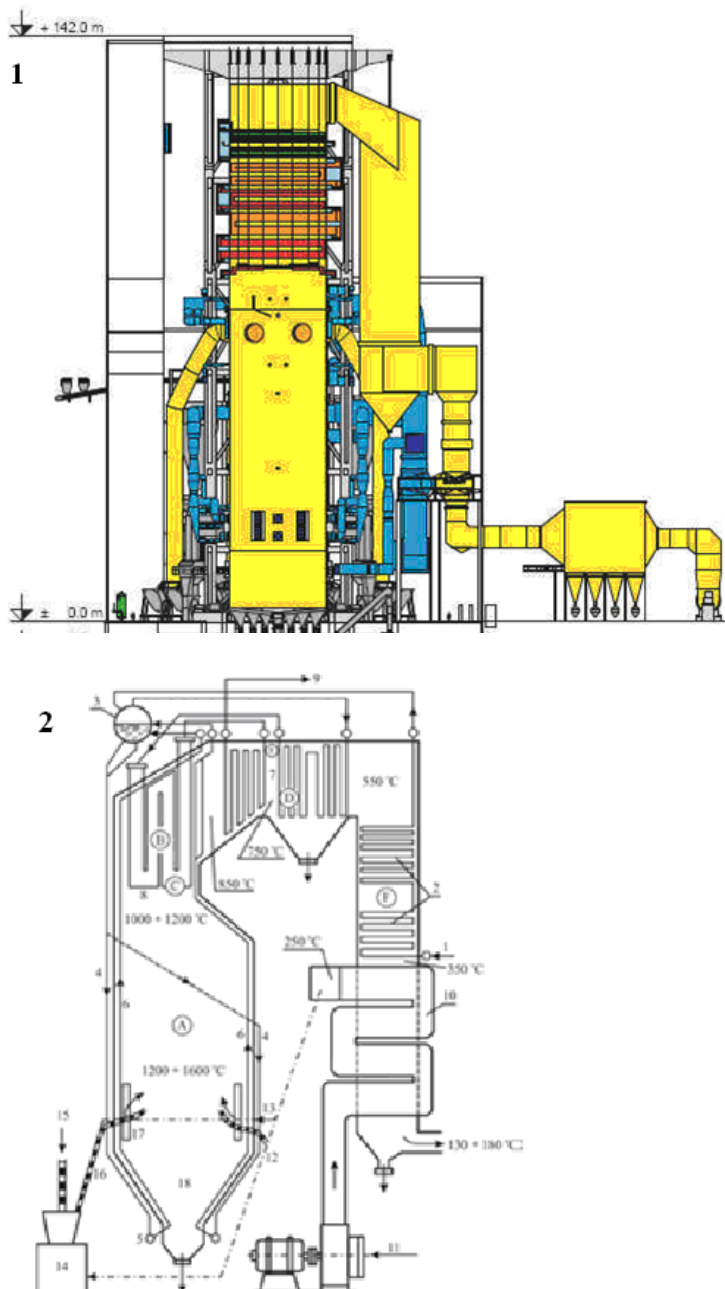


Rys. 1. Schemat ciągu spalania i transportu spalin oraz instalacji oczyszczania spalin bloku 200 MW_e

W takich układach energetycznych można rozważać paleniska/reaktory jako źródła wysokich temperatur i gazów/atmosfer osłonowych dla dodatkowych reakcji chemicznych i przemian strukturalnych szeregu surowców/materiałów.

Ewentualne wykorzystanie takiego źródła ciepła/wysokich temperatur dla dodatkowych procesów endotermicznych wymagać będzie dodatkowych źródeł ciepła/paliwa, a w przypadku procesów egzotermicznych zmniejszenia zużycia paliw lub zagospodarowania nadmiaru ciepła.

Uwzględniając warunki termiczne procesów spalania paliw, szereg składników mineralnych tworzących popiół lotny i denny, można traktować jako substraty szeregu reakcji chemicznych. W tym zakresie, energetyka ma znaczące doświadczenie w sterowaniu szeregu reakcji chemicznych w komorach spalania, które jak do tej pory mają jedynie zadania rozwiązywania szeregu problemów eksploatacji kotłów/reaktorów, na przykład:



Rys. 2. Schemat kotła parowego BB-2400, jednociągowego na parametry nadkrytyczne, bloku 858 MW_e (1) oraz rozkład temperatur w palenisku kotła dwuciągowego (2)

- odsiarczanie spalin w procesie spalania zasiarczonego węgla poprzez dodanie do spalanego węgla związków wapnia;
- przeciwdziałanie zażułowaniu rur ekranowych kotłów i reaktorów zgazowujących przez podawanie na nie związków wapnia;
- przeciwdziałanie korozji wysokotemperaturowej poprzez dodawanie między innymi związków wanadu;
- zwiększanie efektywności spalania węgla poprzez dodawanie związków wanadu;
- zwiększenie efektywności spalania paliw poprzez zawrót do komory spalania popiołów zawęglonych i koncentratów węglowych wydzielanych z odwęglania popiołów lotnych;
- zmniejszających emisję NO_x w spalinach poprzez dozowanie amoniaku/mocznika.

Wszystkie te doświadczenia sugerują/potwierdzają celowość rozważania procesu energetycznego i składników mineralnych zawartych w spalinach jako źródła dodatkowych produktów/surowców, na drodze sterowania/regulowania składu substratów i temperatur oraz czasu wzajemnego oddziaływania wymienionych czynników.

2. KONCEPCJE

Wieloletnie badania popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego i brunatnego wykazują znaczne różnice w ich składzie chemicznym i w wielu przypadkach inspirują celowość ich zastosowania w zastępstwie/uzupełnieniu szeregu naturalnych surowców mineralnych. Rozwojowi tych tendencji sprzyjają miejscowe warunki braku/niedostępności szeregu surowców mineralnych oraz wysokie ich koszty, przy jednoczesnym wzroście ilości deponowanych popiołów lotnych w środowisku. W tym zakresie, można zarejestrować szereg imponujących i perspektywicznych prac nad kompleksowym wykorzystaniem ubocznych produktów spalania [1,2,3,4], uzasadniając w ten sposób realizację gospodarki o obiegu zamkniętym [5].

2.1. Koncepcje odzysku aluminy

Szczególne znaczenie ma rozwój badań i próby produkcyjne zastosowań popiołów lotnych do produkcji tlenków glinu. Zawartość związków glinu w popiołach lotnych HAFA (High-Alumina Fly Ash) w Chinach waha się od 38 do 50 %; w Kazachstanie 35-37 %, w Polsce sięga do 34 %, a w Republice Południowej Afryki wynosi 30 % przy całkowitym braku boksytów.

Rozwijane od przeszło 80 lat technologie odzysku tlenku glinu bazowały na przerobie popiołów lotnych poza instalacjami energetycznymi i większość ich oparta jest o proces zasadowo-spiekowy lub ługowania związków glinu za pomocą kwasów/ługów. Bogaty przegląd metod wytwarzania aluminy (Al₂O₃) z popiołów lotnych przedstawiają opublikowane raporty [1,6].

Technologie roztwarzania/ługowania/ekstrakcji popiołów za pomocą kwasów (solnego, azotowego, siarkowego, szczawowego itp.) lub silnych wodorotlenków (potasu, sodu itp.) pozwala na wytrącanie z masy poreakcyjnej krzemionki, związków żelaza i wapnia, a z pozostałego roztworu wydzielanie/wymywanie koncentratów metali za pomocą chylatów, selektywnych rozpuszczalników, wymienniaczy jonowych, prażenia itp.

Metody roztwarzania są preferowane między innymi ze względu na możliwość odzysku wszystkich zawartych pierwiastków, w tym metali ziem rzadkich. W Polsce zbliżoną metodę opracował Prof. Breitsznajder dla przerobu popiołów lotnych z Elektrowni Turów [7].

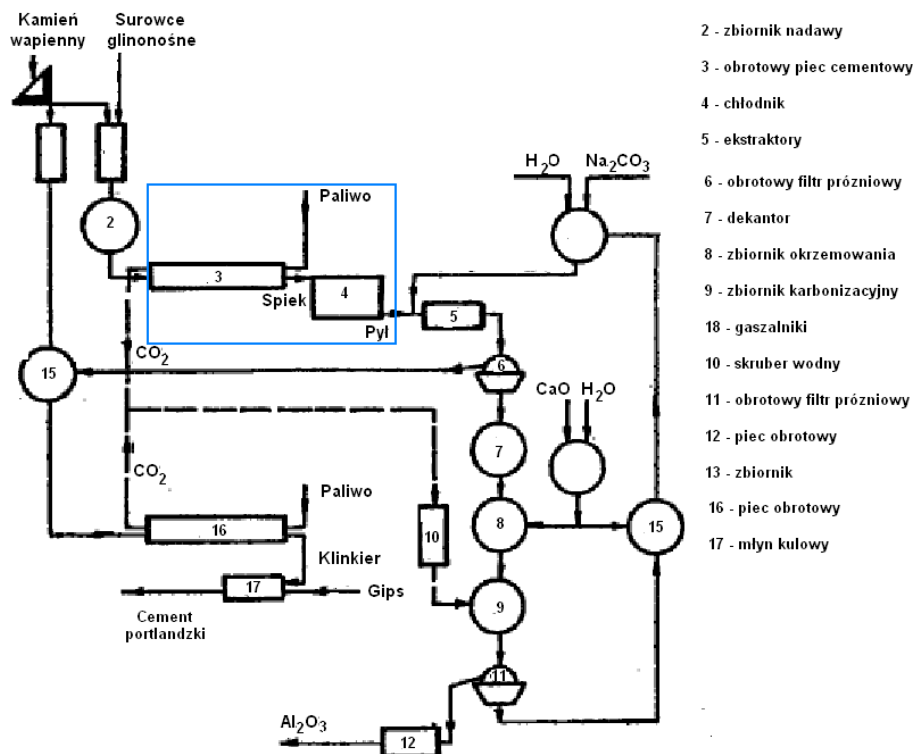
Znaczącą nadzieją na wdrożenie technologii roztwarzania popiołów lotnych jest nowa technologia wytwarzania kwasu siarkowego i azotowego w procesie odsiarczania spalin i zastosowanie ich do przeróbki popiołów (metoda NeuStream). NeuMetals Inc. buduje pilotową instalację przetwarzającą kilka ton popiołów na dzień, przy elektrowni Ray Nixon w Fountain, Colorado [8].

Technologie spiekania i rozpadu spieków. W przypadku technologii Prof. J. Grzymka, w temperaturze około 1300 °C spiekaniu podlega popiół/łupek przy węglowy z kamieniem wapiennym, tworząc ortokrzemian wapniowy i gliniany wapniowe. W wyniku schładzania poniżej 530 °C spiek ulega rozpadowi (ok. 95 %) w ciągu około 30 minut, tworząc odmianę gamma $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ i pył o uziarnieniu około 20 μm . Powstały pył podlega ługowaniu wodnym roztworem węgla wapnia. Roztwór poekstrakcyjny zawiera 20-35 kg/m^3 tlenku glinu, podlega dalszym operacjom (odkrzemiania, karbonizacji itp.), co ilustruje rysunek 3 [9].

Spośród bardzo wielu technologii spiekania i rozpadu spieków popiołów lotnych z wapieniem na świecie, tylko metoda Prof. J. Grzymka została praktycznie zweryfikowana w skali doświadczalno-przemysłowej w Cementowni Groszowice (1954 r) [B,C]. W bogatym przeglądzie metod wydzielania aluminy z popiołów lotnych ze spalania węgla ze szczególną uwagą została omówiona metoda Profesora J. Grzymka, nie tylko, jako jedyna wdrożona metoda produkcji tlenku glinu z popiołów, ale również, jako metoda perspektywiczna w warunkach Chin [1].

W opisaney technologii, można wyróżnić następujące węzły technologiczne:

- **węzeł spiekania** (ok. 1300 °C) i rozpadu spieków (poniżej 530 °C), w którym głównymi składnikami są ortokrzemian wapniowy $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ oraz minerały glinowo-wapniowe $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, ulegające w czasie chłodzenia rozpadowi na drobny pył;
- **węzeł ługowania/ekstrakcji** pyłu za pomocą roztworów sody dla wydzielenia glinianów wapniowych, po oczyszczeniu podlegających odkrzemiania, karbonizacji za pomocą CO_2 ; kalcynacja wodorotlenku glinu i odbioru tlenku glinu;
- **węzeł produkcji cementu** polegający na zmieszaniu poekstrakcyjnego szlamu z kamieniem wapiennym i wypaleniu mieszaniny w piecach obrotowych na wysokoalitowy klinkier portlandzki.



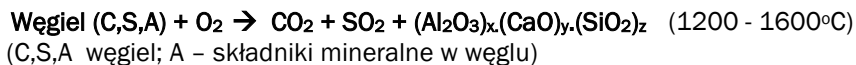
Rys. 3. Schemat technologii spiekowo-rozpadowej produkcji tlenku glinu według metody Prof. J. Grzymka [9]

2.2. Rozważania nad powiązaniem procesu spalania z procesem spiekania

Analizując warunki wytwarzania aluminy, tylko węzeł spiekania ma charakterystykę temperaturową zbliżoną do kotłów z paleniskami pyłowymi, a w ciągu spalinowym można zlokalizować miejsce ewentualnego samorozpadu spieków – rys. 1.

Porównując termiczne parametry węzła spiekania i rozpadu spieków z temperaturami spalania węgla i odpylania spalin (tabela) nasuwa się sugestia o możliwościach powiązania tych procesów we wspólnej objętości (komorze spalania). W tych warunkach musiałyby zachodzić równocześnie dwa odmienne procesy energetyczne i różne reakcje chemiczne (podawane w uproszczeniu):

- **reakcje egzotermiczne**, spalania węgla i wyzwiania składników mineralnych, np.:

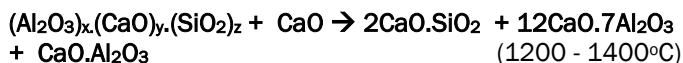


– reakcje endotermiczne, rozpadu węglańu oraz tworzenie i rozpadu spieków:

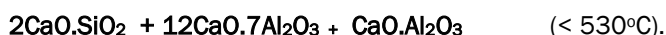
- rozpadu węglańu wapnia:



- tworzenia spieku ortokrzemianu wapniowego i glinowo wapniowego:

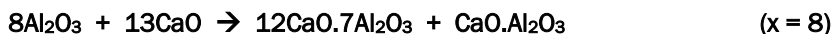


- rozpadu spieków:

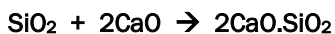


Analizując zachodzące reakcje chemiczne oznaczają, że jeśli zachodziłyby te reakcje w komorze paleniskowej, to ilość tlenu wapnia dodatkowo dodawanego do kotła odpowiednio wyniesie:

– adekwatnie do wyzwolonego Al_2O_3 :



– adekwatnie do wyzwolonego SiO_2 :



Uwzględniając skład chemiczny spieków popiołów lotnych z CaO, ilość potrzebnego CaO dla zajścia ww. reakcji, odpowiednio wynosi:

– dla Al_2O_3 w związku $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ udział CaO wynosi 0,52

na $0,48 (2 \times 26,98 + 3 \times 16) = 51,82 \text{ kg Al}_2\text{O}_3$

przypada $0,52 (40,08 + 16) = 29,16 \text{ kg CaO}$

wzrost masy wynosi $51,82 + 29,16 = 80,98 \text{ kg}$,

co oznacza wzrost masy 1,56 krotny

- dla Al_2O_3 w związku $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ udział CaO wynosi 0,47

na $7(2 \times 26,98 + 3 \times 16) = 755,72$ kg Al_2O_3
 przypada $12(40,08 + 16) = 672,96$ kg CaO

wzrost masy wynosi $755,72 + 672,96 = 1428,68$ kg
 co oznacza wzrost masy 1,89 krotny

- dla SiO_2 w związku $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ udział CaO wynosi 0,65

na $28,09 + 2 \times 16 = 60,09$ kg SiO_2
 przypada $2(40,08 + 16) = 112,16$ kg CaO

wzrost masy wynosi $60,09 + 112,16 = 172,25$ kg
 co oznacza wzrost masy 2,87 krotny.

Ponadto, należy uwzględnić przyrost obciążenia komory spalania z tytułu zastosowania kamienia wapniowego, który zazwyczaj zawiera ok. 55 % CaO. Chemicznie czysty węglan wapnia ma masę cząsteczkową wynoszącą 106 kg, przy zawartości tlenku wapnia 56 kg, czyli wzrost masy 1,89 raza.

Uwzględniając przykładowo zawartość popiołu w spalonym węglu w wysokości 10 %, w wyniku którego powstaje popiół lotny o składzie chemicznym: SiO_2 40 % i Al_2O_3 % 30 %, dla stworzenia warunków zachodzenia opisanych reakcji chemicznych i spiekania oraz rozpadu produktów reakcji koniecznym będzie do spalanego węgla dodać następujące ilości CaO:

- z tytułu zawartego Al_2O_3 :

$$30 \times (0,125 \times 1,56 + 0,875 \times 1,89) = 30(0,95 + 1,65) = 30 \times 2,60 = 78,11$$

zawartość związków glinowych w popiołach urośnie o 2,60 raza;

- z tytułu zawartego SiO_2

wzrost ilości masy związków krzemowych o 2,87 raza do wartości 114,8

Dla omawianego przykładu (SiO_2 40 % i Al_2O_3 % 30 %) przyrost ilości popiołów wyniesie 2,75 raza, co oznacza przyrost zawartości popiołu w spalonym węglu z 10 % do 17,6 %. Około dwukrotny wzrost ilości składników mineralnych w węglu, nie powinien stanowić przeszkód w realizacji prób, jeżeli uwzględnimy bogate doświadczenie energetyki ze spalaniem węgla wysoko zapopielonych.

Ilość spalanego węgla wymaga również korekty, z jednej strony z powodu wzrostu zapopielenia węgla, a z drugiej strony z powodu konieczności dostarczenia energii do przeprowadzenia endotermicznych reakcji spiekania.

Wyjaśnienia wymaga również czas tworzenia spieków, czy pokrywają się z czasem spalania i przepływu spalin. Te sprawy wymagają bardzo poważnych analiz nie tylko z punktu widzenia czasów i temperatur reakcji, bilansu cieplnego oraz możliwości odbioru samorozpadowego spieku w ciągu konwencyjnym i odpylania spalin.

Rozpoczęcie badań i prób w omawianym zakresie powinno pozwolić na opracowanie nowych technologii spalania i spiekania popiołów w procesach wspólnej produkcji. Rozwiązanie technologii spalania i spiekania przyczyniłoby się do racjonalnego wykorzystania popiołów lotnych i obniżenia kosztów wytwarzania aluminy i cementu.

2.3. Koncepcja deaktywacji popiołów zawierających wolny tlenek wapnia

Niejednokrotnie przeszkodą w zastosowaniu popiołu lotnego jest zawartość wolnego tlenku wapnia. Najbardziej rozpowszechnioną metodą deaktywacji takich popiołów poprzez ich zwilżanie wodą poza obiegiem odpopielania.

W dokonanej analizie rozwiązań wytypowano zwilżanie popiołu lotnego w ciągu spalinowym, uwzględniając nieodzowną temperaturę zachodzenia reakcję hydratacji [10]. Skuteczną metodą deaktywacji aktywnych popiołów jest ich karbonizacja spalinami [11].

2.3. Poligeneracja to przyszłość energetyki

Coraz częściej dyskutowana jest idea bezpośredniego powiązania produkcji wyrobów wymagających wysokich temperatur z procesami wytwarzania energii cieplnej-elektrycznej. W tym zakresie, jak do tej pory, dwa lata temu oddano w Brazylii obiekt hutniczy powiązany z wytwarzaniem energii elektrycznej.

Poligeneracja, w której energia cieplna, elektryczna i produkty antropogeniczne wytwarzane są w tym samym procesie wyznacza dla energetyki nową perspektywę rozwoju. Jest szansą na ograniczenie kosztów i ryzyk dla sektora górnictwa i energetyki oraz osiągnięcie przez węgiel statusu paliwa, którego energetyczne spalanie nie musi generować odpadów stałych.

Jednocześnie wytwarzane produkty antropogeniczne będą miały niski ślad środowiskowy oraz powinny być konkurencyjne na rynku produktów budowlanych i hutniczych. Takie podejście uruchamiać powinno procesy optymalizacji i innowacyjności w energetyce. Cel gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ) dla górnictwa i energetyki może zostać osiągnięty.

Autorzy są przekonani, że współpraca nauki z praktyką i administracją sprostą temu wyzwaniu.

ŹRÓDŁA

- [1] Yao Z.T., Xia M.S., Sarker P.K., Chen T.: A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel*, Vol. 120 (2014).
- [2] Joshi P.B., A low-cost rare earth elements recovery technology. WOCA 2-13Ch
- [3] Mayfield D., Levis A.: Coalash: A resource for rare earth and strategic elements. *Ash At Work 2013, IriCh*
- [4] Hycnar J.J., Tora B., Szczygielski T., Kadlec D.: Dyskusja nad możliwością i celowością odzysku koncentratów metali ziem rzadkich i śladowych z ubocznych produktów spalania węgla. XXII Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”. Krynica Zdrój 21-23 października 2015,
- [5] Szczygielski T.: Minerale antropogeniczne z energetyki a gospodarka o obiegu zamkniętym. XXII Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”. Krynica Zdrój 21-23 października 2015,
- [6] Matjie R.H., Bunt J.R., Van Heerden J.H.P.: Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal. *Minerale Engineering* 2005 nr 18
- [7] Kowocki W.: Perspektywy wykorzystania popiołu turosszowskiego do produkcji tlenku glinu metodą kwaśną. *Ogólnokrajowa Konferencja Turosszów 1971*
- [8] Myfield D., Lewis A.: Coal Ash Recycling: A Rare Opportunity. *Waste Management Word* 2015, no 5; *Metal z ...popiołów. Energia Gigawat* 2013, nr 12
- [9] Kosacka E., Rajczyk K.: Metoda spiekowo-rozpadowa J. Grzymka wytwarzania tlenku glinu i cementu z surowców krajowych. *Przegląd Geologiczny* 1974, nr 5
- [10] Szczygielski T., Hycnar J.J.: Deaktywacja CaO w popiołach lotnych z procesu spalania węgla brunatnych bogatych w związki wapnia. *Warszawa – Katowice 2016*
- [11] Hycnar J.J.: Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych. *Wyd. Górnicze. Katowice 2006*

22.08.2017