

2. На основании проведенных исследований создана инженерная методика расчета потерь теплоты через полы по грунту и заглубленные части ограждений.

ЛИТЕРАТУРА

- Чудновский, А. Ф. Термофизика почв / А. Ф. Чудновский. – М.: Наука, 1976. – 352 с.
- Справочник по климату СССР: в 34 вып. – М.: Гидрометеоиздат, 1964–1979.
- Будыко, М. И. Тепловой баланс земной поверхности / М. И. Будыко. – Л.: Гидрометеоиздат, 1956. – 255 с.

Представлена кафедрой
теплогазоснабжения и вентиляции

Поступила 28.12.2006

УДК 662.67

ПЕРСПЕКТИВЫ ЭНЕРГОХИМИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕЛОРУССКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Кандидаты техн. наук ДУДАРЕВ В. В., СУХОЦКИЙ А. Б.,
канд. хим. наук САКОВИЧ А. А.

Белорусский государственный технологический университет

Одним из путей обеспечения энергетической безопасности страны является максимальное использование возможностей местных органических топлив и альтернативных источников энергии. Наряду с утилизацией таких возобновляемых источников энергии, как солнечная, ветровая, гидроэнергия, для нашей страны может быть актуальна переработка биомассы, торфа, бурых углей и горючих сланцев.

Горючие сланцы представляют собой осадочные минеральные образования, пропитанные органическими веществами, содержащими клетчатку, воск, жирные кислоты и т. д., и в отличие от углей характеризуются:

- наличием значительного (до 82 %) минерального балласта, в составе которого содержится до 45 % кальциевых соединений, в том числе много карбонатов;
- высокой теплотой сгорания горючей массы (25–40 МДж/кг) вследствие значительного содержания водорода (до 8 %) в органической массе, хотя рабочая масса большинства сланцев имеет теплоту сгорания всего 4–9 МДж/кг;
- высоким (до 90 %) выходом летучих;
- повышенным (до 7 %) содержанием серы.

Возможность получения с применением определенных технологий из органической части горючих сланцев жидких и газообразных углеводородов при условии утилизации зольного остатка заставляет по-новому взглянуть на этот незаслуженно забытый источник энергии.

Условия залегания и характеристики сланцев Республики Беларусь. В стране имеются запасы горючих сланцев, которые составляют

11 млрд т [1, 2]. Их общий потенциал – 2420 млн т у. т., технологически возможный на данный момент – 792 млн т у. т. (что может обеспечить примерно 17 лет потребности республики в энергии). Наиболее пригодны для эксплуатации два месторождения в пределах Припятского сланцевого бассейна – Любансское (200 млн т у. т.) и Туровское (520 млн т у. т.).

Мощность слоев Любанского месторождения составляет около 1,1 м, глубина залегания – от 221 до 473 м, мощность слоев Туровского месторождения – около 1,2 м, глубина залегания – от 66 до 507 м. Эксплуатация Туровского месторождения может осуществляться шахтным способом с годовой производительностью отдельной шахты 4,5 млн т (0,4 млн т у. т.) и сроком службы 45 лет.

Состав рабочей массы белорусских сланцев: углерод $C^p = 9,5\text{--}18,8\%$; водород $H^p = 1,1\text{--}3,6\%$; азот $N^p = 0,12\text{--}0,19\%$; кислород $O^p = 0,8\text{--}16,0\%$; сера $S^p = 1,5\text{--}7,0\%$. Содержание золы $A^p = 61,4\text{--}82,3\%$, содержание влаги $W^p = 5,8\text{--}10,6\%$, выход летучих $V^p = 80\text{--}90\%$. Теплота сгорания – 4,2–9,6 МДж/кг.

Основные направления использования и способы переработки горючих сланцев. Основными направлениями использования горючих сланцев являются:

- энергетическое – использование сланцев в качестве твердого топлива;
- энерготехнологическое – горючие сланцы подвергаются термическому разложению, в результате чего выделяются жидкие и газообразные горючие продукты: смола, газовый бензин, газ и др.;
- энергоклинкерное – пылевидные горючие сланцы сжигаются в топках котельных агрегатов с расплавом золы для получения клинкера высокомарочного сланцевого цемента;
- энергохимическое – объединяющее все предыдущие направления и представляющее собой наиболее прогрессивное комплексное использование горючих сланцев с целью получения широкой гаммы продукции: энергии, химических продуктов и строительных материалов.

Использование сланцев в качестве топлива в электроэнергетике разных стран до сих пор не находило применения, за исключением Эстонии и России [1, 3]. Российскими специалистами были созданы электростанции на среднекалорийных (теплота сгорания – 8–9 МДж/кг) сланцах Прибалтики (Эстонская и Прибалтийская ГРЭС, ТЭЦ Ахтме, ТЭЦ Кохтла-Ярве). Проектная электрическая мощность энергоблоков с двухкорпусными котлами на самых мощных электростанциях – Прибалтийской и Эстонской ГРЭС – составляет 200 МВт, параметры пара – 13,8/2,2 МПа и 540/540 °C. Длительное время в России на Сызранской ТЭС работали пять котлов БКЗ-75 (производительность – 75 т/ч, параметры пара – 450 °C и 3,25 МПа) на сланце Кашпирского месторождения (теплота сгорания – ≈5,5 МДж/кг) с подсветкой мазутом.

Столь незначительное использование горючих сланцев в качестве топлива для электростанций объясняется низким КПД названных выше энергоустановок и значительными эксплуатационными трудностями. Это связано с тем, что по своим качествам сланцы не являются эффективным топливом из-за низкой теплоты сгорания и высокой зольности. Проектный расход топлива на отпущенную электроэнергию на энергоблоках составлял

409 г у. т./(кВт·ч), что соответствовало КПД ТЭС всего 30 %; практически эти показатели были еще хуже.

Сланцевая зола подразделяется на летучую – улавливаемую при газоочистке фильтрами ($\approx 64 \%$) и крупную – выпадающую на дно топки ($\approx 36 \%$). Высокое содержание сравнительно низкоплавкой золы ($1030\text{--}1170\text{ }^{\circ}\text{C}$) сопряжено с опасностью шлакования, засорением и износом поверхностей нагрева, повышением потерь от механического недожога, а также с трудностями организации золоулавливания и золоудаления. Кроме того, летучая зола горючего сланца сильно засоряет воздушный бассейн. Вместе с дымовыми газами выбрасывается значительная масса золы и окислов серы.

Естественно, сжигание низкоэффективных белорусских сланцев в топках котельных агрегатов чрезвычайно затруднительно и выработка энергии на них окажется довольно дорогой.

Развивающаяся в последние 20 лет технология сжигания топлива в «кипящем» слое (классическом или циркулирующем) при атмосферном давлении позволяет использовать горючие сланцы любой калорийности с удовлетворительными экологическими показателями. Однако такая технология ограничивает единичную мощность котла и недостаточно эффективна.

Применение высоких давлений при газификации топлива позволяет увеличить концентрацию реагирующего газа в реакционном объеме, уменьшить скорость газового потока при одном и том же массовом расходе, увеличить время контакта газов с перерабатываемым топливом. В [3] показана эффективность строительства ПГУ с внутрицикловой газификацией горючих сланцев в «кипящем» слое под давлением. С повышением давления в газогенераторе в реакционном объеме увеличивается плотность парогазовой смеси, что ведет к снижению габаритов газогенератора и снижению капитальных вложений, позволяет снизить расход электроэнергии на собственные нужды. Однако, так как горючие сланцы содержат серу, с целью предотвращения загрязнения окружающей среды продукты газификации должны подвергаться многоступенчатой очистке от золы и окислов серы.

Технологическая переработка сланцев. Способность горючих сланцев при термическом нагреве выделять летучие вещества, представляющие смесь сложных кислородных соединений и углеводородов, обусловила использование этого полезного ископаемого для технологической переработки с целью получения ряда ценных продуктов:

- горючих – автобензина, моторного керосина, дизельного топлива, топочного мазута, высококалорийного газа, топочного масла;
- химических – шпалопропиточного масла, двухатомных фенолов, клеевых смол (фенолформальдегидных, эпоксидных, фенолоспиртовых), электродного кокса, кукерсоль-лака, моющего средства типол и др.

Из газового бензина также можно получать бензол, толуол, сольвенты.

В 1970–1990 гг. Энергетическим научно-исследовательским институтом имени Кржижановского была создана и освоена в промышленном масштабе пиролитическая технология переработки горючих сланцев, позволившая рассматривать сланцы с $\mathcal{Q}_n \geq 3,8$ МДж/кг как вполне приемлемый источник топлива для тепловых электростанций, причем КПД таких

станций может превышать КПД ТЭС, работающих на качественных углях при тех же параметрах пара [4]. Технология реализуется при близком к атмосферному давлению (максимальное избыточное давление в аппаратах – 0,025–0,03 МПа).

Суть технологии состоит в том, что сырой сланец предварительно проходит грохочение и дробление в дробилке, после чего подается в сушилку для сушки горячим паром из котла-utiлизатора (рис. 1). Раздробленный до определенного размера и высушенный сланец смешивается с высокотемпературным (800–850 °C) теплоносителем, которым является собственная зола сланца, и подается во вращающийся реактор пиролиза. Здесь сланец нагревается при отсутствии кислорода до температуры 460–490 °C, и из него выделяется парогазовая смесь, содержащая пары углеводородов, неконденсирующиеся газы (H_2 , CO , N_2 , H_2S , CH_4 и др.) и коксозольный остаток.

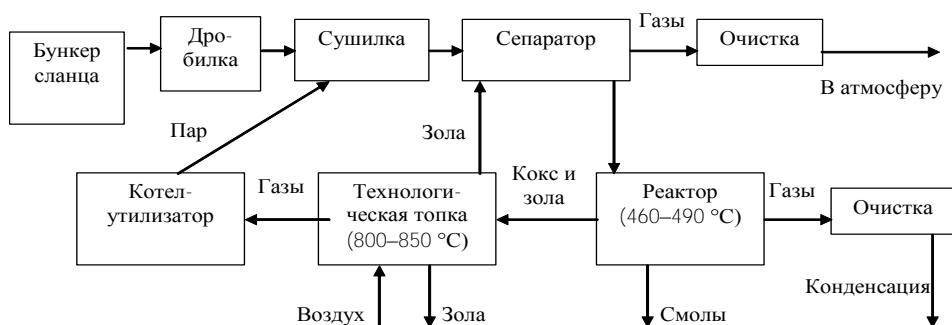


Рис. 1. Технологическая схема установки термического разложения сланца

Парогазовые продукты термического разложения горючего сланца проходят очистку от пыли в пылевой камере и отводятся в конденсационное устройство, где пары углеводородов конденсируются, образуя сланцевую смолу. Дизельная фракция сланцевой смолы пригодна для использования в качестве газотурбинного топлива, а остальная ее часть – в качестве котельного топлива. Неконденсирующийся полукоксовый газ пригоден в качестве газотурбинного либо котельного топлива. Коксовый остаток отводится из реактора пиролиза в аэрофонтанную топку, где его органические составляющие дожигаются в потоке воздуха. Выделившаяся при этом теплота используется для нагрева золы-теплоносителя и производства пара в котле-utiлизаторе. Пар расходуется на собственные технологические и другие нужды. Важным этапом переработки сланцев является утилизация теплоты, отбираемой из топки золы, что позволяет повысить КПД процесса на 8–10 %.

Энергетическим институтом имени Г. М. Крижановского были проведены исследования технологической переработки белорусских сланцев. Получен следующий массовый выход продуктов термического разложения (температура в реакторе составляла 480 °C): смола – 7,4 % (теплота сгорания – 41,5 МДж/кг), газовый бензин – 0,2 % (44,6 МДж/кг), полукоксовый газ – 3,3 % (35,3 МДж/кг), вода пирогенетическая – 2,8 %, полукокс – 86,3 %.

Важными показателями этой технологии являются доли потенциальной теплоты топлива: $q_{\text{пгс}}$ – переходящая в парогазовую смесь и $q_{\text{кзо}}$ – остаю-

щаяся в коксозольном остатке. Чем больше $q_{\text{пгс}}$, тем больше высококалорийного топлива (смола + газ) можно получить из сланца: $q_{\text{пгс}} = 100\% - q_{\text{кзо}}$. Например, для белорусских сланцев $q_{\text{пгс}} = 70\%$, т. е. в парогазовую смесь переходит почти 70 % потенциальной теплоты сланцев при наиболее благоприятной температуре пиролиза $t = 460\text{--}480^\circ\text{C}$.

Использование в котлоагрегатах котельного масла и газа вместо горючего сланца значительно уменьшает загрязнение воздушного бассейна по двум причинам:

- при термическом разложении горючего сланца в атмосферу выбрасывается в 5–6 раз меньше газов, чем при сжигании натурального сланца;
- в дымовых газах технологической топки сернистый газ практически отсутствует. Объясняется это активным соединением окислов серы с известью при температуре 800°C . Таким образом сера концентрируется в золе – до 90 %, а в смоле и газе – менее 10 %.

Утилизация сланцевой золы. Положительным эффектом сжигания сланцев может стать утилизация зольного остатка. Химический состав золы белорусских горючих сланцев [2]: $\text{SiO}_2 = 20\text{--}53,2\%$; $\text{CaO} = 7,5\text{--}45,0\%$; $\text{TiO}_2 = 0,30\text{--}0,93\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,1\text{--}17,6\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,1\text{--}11,7\%$; $\text{MgO} = 1,7\text{--}7,2\%$; $\text{K}_2\text{O} = 1,1\text{--}6,3\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,15\text{--}0,63\%$. Такой состав позволяет использовать золу в производстве строительных материалов. Из крупных фракций летучей золы возможно изготовление ячеистых бетонов и силикатных изделий, из мелких – вяжущие материалы: кукермит-цемент, портланд-цемент. Помимо строительных материалов сланцевая зора может применяться в дорожном строительстве, а также в сельском хозяйстве для нейтрализации кислых почв. При этом экономичность энергетического использования горючих сланцев при применении соответствующей технологии их переработки значительно повышается.

Теоретические предпосылки и практический опыт применения пылевидных сланцевых зол [2, 5] позволяют выявить следующие пути рационального их использования в строительной практике и других отраслях народного хозяйства:

- изготовление строительных автоклавных материалов;
- производство высокомарочного сланцевольного портландцемента;
- производство низкомарочных вяжущих материалов с добавкой портландцементного клинкера и без него;
- укрепление оснований под дороги;
- известкование кислых почв.

Каждое из этих направлений определяется физико-механическими свойствами сланцевых зол, улавливаемых в различных золоулавливающих устройствах (циклоны, электрофильтры и т. д.).

Использование сланцевой золы для производства автоклавного ячеистого бетона позволяет практически полностью заменить портландцемент и воздушную известь, которые являются наиболее энергоемкими компонентами в составе сырьевой смеси [6, 7]. По сравнению с типовой технологией производства ячеисто-бетонных изделий экономический эффект от производства сланцеугольных газобетонных изделий (плотность – $600\text{--}700 \text{ кг}/\text{м}^3$) образуется за счет применения более дешевого сырья. Согласно [5] в результате использования сланцевой золы на каждом кубо-

метре газобетона экономится 80–120 кг цемента и до 110 кг извести. Высвобождение традиционных высокообжиговых вяжущих материалов типа извести и портландцемента для других более необходимых целей позволит получить на производстве автоклавных материалов годовую экономию в Беларуси до 100 тыс. т цемента и до 120 тыс. т извести.

В производстве высокомарочного портландцемента наиболее целесообразно применять мелкозернистые золы, обогащенные CaSO_4 . В этом случае используется и эффект гидратации CaSO_4 с образованием гипса $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что приводит к быстрому схватыванию и твердению.

Сланцевольный портландцемент получается совместным помолом клинкера и сланцевой золы. В результате можно получать сланцевольный цемент марок 400, 500, 600, а бетоны, изготовленные на нем, могут применяться в наземных, подземных и даже подводных сооружениях на равных условиях с обычным портландцементом высоких марок.

Низкомарочные вяжущие материалы (кукермит-цемент) марок 75 и 100, обладающие рядом недостатков (по сравнению с портландцементом), представляют собой мелкую фракцию молотой золы. Однако его качественные показатели значительно улучшаются добавкой портландцементного клинкера. При совместном помоле 65–75 % золы и 25–30 % клинкера возможно получение вяжущего материала марки 300.

В Беларуси имеется три цементных завода: Белорусский цементный завод (г. Костюковичи, Могилевская область), ОАО «Красносельскстройматериалы» (г. п. Красносельский, Гродненская область), ПРУП «Кричевцементношифер» (г. Кричев, Могилевская область). Химический состав портландцемента с минеральными добавками марки 500 ПЦ500-Д20 ПРУП «Кричевцементношифер»: $\text{SiO}_2 = 20,65\text{--}22,50\%$; $\text{CaO} = 56,45\text{--}62,95\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,54\text{--}6,10\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,10\text{--}4,92\%$; $\text{MgO} = 0,82\text{--}1,64\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,65\text{--}0,73\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,20\text{--}0,32\%$; $\text{SO}_3 = 1,5\text{--}3,5\%$. Основными сырьевыми компонентами цемента являются: мел (CaO), глина ($\text{SiO}_2\text{+Al}_2\text{O}_3$) и пиритные огарки (Fe_2O_3). Как видно из сравнения химических составов портландцемента и сланцевой золы, последняя содержит необходимое для производства цемента количество SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Следовательно, сланцевая зола может полностью или частично заменить глину и пиритные огарки при производстве портландцемента, а также использоваться в качестве корректирующих добавок. Как показывают научные исследования и практический опыт, в состав цемента может добавляться до 30 % сланцевой золы.

При общей производительности белорусских цементных заводов около 3 млн т цемента в год они могут потреблять около 1 млн т сланцевой золы, что соответствует утилизации 1,2 млн т сланцев, или 0,246 млн т у. т. в год (что сопоставимо с энергией, которую планируют получать в Беларуси к 2010 г. в солнечной и вертровергетике).

В действительности потенциал цементных заводов по утилизации сланцев в несколько раз выше, поскольку около любого завода имеется множество отработанных открытых сырьевых карьеров, где можно без больших экономических затрат и дополнительного вреда для окружающей среды захоронить избыточную сланцевую золу.

Приблизительная оценка стоимости энергии при утилизации горючих сланцев на цементном производстве сводится к следующему расчету. Сред-

ная теплота сгорания сланцев Любанского месторождения – 6 МДж/кг. Стоимость добычи шахтным способом – около 6 у. е./т. Перевозка сланцев по железной дороге от Любани до Кричева около – 4 у. е./т. Тогда стоимость 1 т сланцев составит 10 у. е. После пиролитической переработки сланцев (стоимость – около 3 у. е./т) в установке с КПД 92 % и долей потенциальной теплоты топлива переходящая в парогазовую смесь $q_{\text{пгс}} = 70 \%$ будет получено 860 кг сланцевой золы, а также полукоксового газа и смолы с теплотой сгорания $6 \cdot 0,7 \cdot 0,92 = 3860$ МДж, или 132 кг у. т. по цене 13 у. е., что соответствует 99 у. е. за 1 т у. т., или 120 у. е. за 1 тыс. м³ природного газа. Следует отметить, что мировая цена на природный газ в 1,5–2 раза больше. Расчетное количество сланцевой золы (860 кг) достаточно для производства 2,6 т цемента. При этом полученная сланцевая парогазовая смесь позволит обеспечить 20 % потребности в технологической теплоте (из расчета 220 кг у. т. на 1 т цемента).

Пылевидная сланцевая зола может применяться в качестве вяжущего материала для укрепления грунтов и покрытий. При смешивании грунта основания с золой в соотношении 5:1 по массе при толщине слоя 10–20 см после сматывания и укладки зологрунтовая смесь затвердевает, а после поверхностной обработки битумными материалами образуется устойчивая и непылящая дорога (расход золы составляет в среднем 450 т на 1 км).

Ввиду того, что сланцевые золы содержат значительное количество свободного CaO, а также некоторое количество полезных для растений калия и микроэлементов, их с успехом можно использовать для известкования кислых почв.

Целесообразность промышленного освоения горючих сланцев в Республике Беларусь. Несмотря на все положительные стороны комплексного безотходного способа переработки, горючие сланцы не смогут заменить традиционные виды топлива (нефть и природный газ). Это связано, прежде всего, с ограниченной способностью промышленного и сельскохозяйственного комплексов республики по полной утилизации сланцевой золы. В результате термической обработки горючих сланцев образуются продукты, которые могут быть использованы в энергетике, химической промышленности, производстве строительных материалов, дорожном строительстве и сельском хозяйстве. Эффективность использования их, в первую очередь, определяется уровнем потребности и затратами на производство.

Производство таких продуктов, как бензол, толуол, сольвент, а также фенолов, кетонов и кислот путем пиролиза газового бензина, не должно вызывать больших сложностей, поскольку в стране имеются опытные специалисты и технологии нефтеперерабатывающих заводов. Потребность этих химических элементов также не вызывает сомнения, однако их вклад в повышение рентабельности предприятия скорее всего будет незначителен из-за небольшого объема производства.

Сложность промышленного использования горючих сланцев во многом связана с решением экологической проблемы – утилизации зольных отходов, остающихся в больших количествах (более 70 % сырья) в результате переработки сланцев. Однако при намеченной большой строительной программе в Беларуси имеются значительные и возникнут еще большие

потребности в вяжущих материалах. Использование сланцевой золы может осуществляться для производства материалов для дорожного и промышленного строительства. При этом утилизация сланцевой золы в цементном производстве может осуществляться в крупных масштабах.

В области сельского хозяйства применение сланцевой золы для улучшения структуры торфяных почв также может быть сопряжено с большими объемами. В настоящее время в республике насчитывается 700 тыс. га торфяных почв, улучшение плодородия которых может быть обеспечено внесением в них более 1 млрд т сланцевой золы.

ВЫВОД

Возможность использования горючих сланцев рассматривался в СССР еще в середине XX в. Однако на тот период их использование было неэффективно из-за доступности более энергоемких ресурсов. В настоящее время при росте себестоимости традиционных видов топлива и новом уровне современных технологий комплексное промышленное освоение горючих сланцев может стать экономически оправданным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов, Д. Т. Энергохимическое использование горючих сланцев: технико-экономические аспекты / Д. Т. Кузнецов. – М.: Энергия, 1978. – 216 с.
2. Поблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР; под ред. акад. АН БССР И. И. Лиштвана. – Минск: Наука и техника, 1983. – 104 с.
3. Бокун, И. А. Комплексное использование горючих сланцев Беларуси на основе их газификации в кипящем слое под давлением / И. А. Бокун // Энергетика... (Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ). – 2006. – № 4. – С. 55–59.
4. Гаврилов, А. Ф. Энергетика на базе новых технологий использования низкосортных топлив / А. Ф. Гаврилов // ЭНИН им. Кржижановского, Москва – www.mtu-net.ru/lge/cont.html.
5. Эвинг, П. В. Экономия материальных и топливно-энергетических ресурсов в производстве автоклавных материалов / П. В. Эвинг, А. Х. Эйнра, Р. Я. Киспр // Сер. 8. Промышленность автоклавных материалов и местных вяжущих: обзор. инфом. / ВНИИЭСМ. – 1984. – Вып. 2. – С. 1–50.
6. Эфективное использование промышленных отходов в производстве изделия из автоклавного ячеистого бетона / Ф. П. Кивисельг [и др.] // Строительные материалы. – 1984. – № 9. – С. 2–4.
7. Галибяна, Е. А. Автоклавные строительные материалы из отходов ТЭЦ / Е. А. Галибяна. – Л.: Стройиздат, 1986. – 128 с.

Представлена кафедрой энергосбережения,
гидравлики и теплотехники

Поступила 4.04.2007