

Плазменные технологии в воспроизводимых источниках энергии

Петров С.В., Бондаренко С.Г., Дидык Е.Г., Дидык А.А.

Институт газа НАН Украины, НТУУ КПИ

В статье приведен анализ сложившегося в настоящее время положения в мире с двумя видами возобновляемых источников энергии, полученной от переработки отходов за счет утилизации их энергетического потенциала и от солнечных фотоэлектрических станций. Показано, что существующие технические и технологические ресурсы не способны удовлетворить возрастающий спрос. Выход из тупика могут дать новые плазменные технологии.

Ключевые слова:

возобновляемые источники энергии, отходы, плазменно дуговая технология, паровая плазма, синтез газ, солнечный кремний;

відновлювальні джерела енергії, відходи, плазмово дугова технологія, парова плазма, синтез газ, сонячний кремній;

renewed energy sources, waste, plasma arc technology, steam plasma, synthesis gas, solar silicon

Развитие в Украине энергетики, основанной на использовании возобновляемых источников энергии, стимулируется дефицитом традиционных топливно-энергетических ресурсов и движением в защиту экологии. Наличие промышленной базы, пригодной для производства практически всех видов оборудования для нетрадиционной энергетики, делает решение этой задачи реальной. В последнее время в мире возрастает интерес к созданию на базе плазменных процессов новых экологически безопасных технологий. Об этом свидетельствует бурный рост научных и патентных публикаций в данной области. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что ближайшее время может ознаменоваться ростом промышленного применения мощных плазменных установок для этих целей. В статье рассмотрены три развиваемые авторами новые плазменные технологии, относящиеся к использованию как отходов в качестве источника энергии, так и в производстве солнечного кремния для фотоэлектрической энергетики (фотовольтаики).

Примечательно, что отходы имеют существенный потенциал как возобновляемый источник энергии, однако наиболее привлекательным с экологической точки зрения является производство электроэнергии с помощью солнечных фотоэлектрических станций.

Главная цель всей деятельности при решении проблемы отходов – это максимально сократить их поток на захоронение с попутной утилизацией энергетического потенциала этих отходов. Сокращение потока отходов происходит с использованием термических методов, чаще всего сжиганием. При этом сотни тысяч тонн отходов загоняются в мусоросжигательные печи. В результате сжигания их твердая масса сокращается примерно в три раза, а органическая часть превращается в дымовые газы, которые уходят в атмосферу. Поскольку при сжигании отходов образуется тепло, естественным было желание его использовать. Так появилось движение: "Waste-to-Energy". Оно было приемлемым несколько десятилетий назад, когда не было столь больших объемов отходов и преобладающее большинство не составляли полимерные материалы. После того, как в отходящих газах, пыли, шлаках, воде мусоросжигательных заводов (МСЗ) были обнаружены диоксины и оказалось, что основным, самым главным, источником выбросов диоксинов являются МСЗ, сколько-нибудь экобезопасные МСЗ превратились в сложные дорогостоящие «химкомбинаты» по очистке дымовых газов, нейтрализации золы и шлаков. Кроме того на практике оказалось, что сжигание твердых отходов с целью получения тепла на выработку электроэнергии приводит к еще большему загрязнению окружающей среды. Это объясняется тем, что потребление электроэнергии не постоянно, имеет суточные и сезонные пики, что, соответственно, приводит к колебаниям нагрузки топков мусоросжигающих котлов и, как следствие, к дополнительному недожегу отходов и

еще большему выбросу вредных веществ с дымовыми газами, шлаком, золой и сточными водами. Чтобы исключить недожег в топках МСЗ появились схемы управления потоками мусора "flow control". Тогда, для поддержания стабильности работы МСЗ и их электрических генераторов, муниципалитеты вынуждены были заключать контракты по принципу "put or pay", то есть если мусора будет мало, то муниципалитет должен был платить штраф МСЗ для компенсации потерь. Однако, несмотря на принимаемые меры, по чисто техническим причинам (невозможность получения необходимых параметров пара) стоимость электроэнергии, производимой на МСЗ, не может конкурировать со стоимостью электроэнергии на электростанциях. Общее состояние рынка мусора сегодня такое: оправившись после господства идей мусоросжигания крупные полигоны захоронения мусора показали свою экологическую привлекательность для общества с ценами захоронения в два раза ниже, чем сжигания.

Таким образом, «сжигатели» сегодня по сравнению с другими способами переработки мусора дороги и опасны. Шансов построить новые МСЗ как в Америке, так и в Европе мало. Но все-таки их собираются строить. В то время как сжигание отходов во многих странах Европы запрещено в настоящее время возникла угроза переноса иностранными фирмами на территорию Украины экологически опасных производств, технологий, сбыта морально устаревшего оборудования. Такая ситуация сопряжена с угрозой экологической безопасности нашей страны. Традиционные процессы утилизации отходов исчерпали свои экологические и технологические возможности, а в связи с быстрым ростом накопления отходов ориентация на них ведет в тупик.

Сегодня на смену сжигателям приходят технологии пиролиза и газификации отходов. При высокотемпературном пиролизе из всех видов органического сырья, входящего в состав отходов в любом соотношении отдельных компонентов, образуется пиролизный газ практически одинакового состава, представляющий собой смесь горючих (в основном монооксида углерода – CO и водорода – H₂, а в зависимости от условий процесса могут образовываться метан - CH₄, этилен - C₂H₄) и присутствовать негорючие газы (диоксид углерода – CO₂ и азот - N₂). Это означает, что в одном и том же пиролизном реакторе можно перерабатывать отходы любой морфологии (состава) и использовать полученный синтетический газ для дальнейшей переработки в тепловую или электрическую энергию по схемам использования природного газа с теми же экологическими нагрузками на окружающую среду. Несмотря на то, что теплотворная способность пиролизного газа из отходов в 3 - 4 раза ниже, чем у природного, тем не менее вырабатываемого тепла хватает не только на самоподдержание реакции пиролиза (отбирается от 15 до 25% для реальных составов топлива), но и на выработку товарного тепла и электроэнергии, продажа которых значительно улучшает коммерческую привлекательность технологии. Процесс газификации имеет высокий энергетический КПД (до 95%), низкие линейные скорости газового потока в реакторе обеспечивают крайне низкий вынос пылевых частиц с продукт-газом, что дает возможность сильно сократить капитальные затраты на газоочистное и энергетическое оборудование; в некоторых случаях, когда необходимо проводить очистку газовых выбросов от соединений серы, хлора или фтора, пыли, паров ртути, очищать продукт-газ оказывается проще, чем дымовые газы, благодаря низкой температуре, на порядок меньшему объему и более высокой концентрации загрязнителей; кроме того, сера присутствует в продукт-газе в восстановленных формах (H₂S, COS), которые много проще поглотить, чем SO₂; при газификации происходит частичное разложение азотсодержащих органических соединений в бескислородной среде, что дает меньшее количество окислов азота в дымовых газах. Термическая газификация – единственная альтернатива прямому (пламенному) сжиганию отходов. А газификация отходов при температуре не менее 1600⁰ С – одно из обязательных условий предотвращения активного образования диоксинов и фуранов. Одновременно решается и проблема шлаков. Они подвергаются

остекловыванию - превращаются в используемые побочные продукты и находят применение.

Но высокотемпературный пиролиз - сложная техническая задача, поскольку подвод дополнительной теплоты возможен только за счет весьма энергоемких методов: прямого электронагрева или плазменных технологий. Наиболее перспективной технологией утилизации отходов является плазмохимическая технология, основанная на высокотемпературном плазмохимическом воздействии и полном разложении утилизируемых продуктов с помощью дуговой плазмы с получением полезного продукта, синтез-газа.

Успешному продвижению плазменно-дуговых технологий в крупнотоннажное производство способствуют примеры длительной работы оборудования в промышленных условиях в различных странах мира – их количество с каждым годом растёт [1, 2]. Тормозом является отсутствие нормативов и разрешений, а также общественная настороженность. Она обусловлена необходимостью использования сложного высокотехнологичного плазменного оборудования в непрестижной отрасли с низко квалифицированным обслуживающим персоналом. Плазменная технология лишена недостатков сжигания и открывает реальные пути решения проблемы. Уровень развития плазмотронной техники позволяет утверждать, что мощные электродуговые нагреватели газов, устойчиво и надежно работающие в течение длительного времени, выходят из лабораторий и в ближайшем будущем могут занять свое место в промышленности. Таким образом, тенденции общественного и технического развития говорят о том, что экологически чистый процесс превращения отходов в энергию с помощью плазмы может оказаться широко востребованным в ближайшем будущем.

Для решения указанных проблем нами разрабатывается новый, исключаяющий горение технологический процесс, основанный на использовании для пиролиза (высокотемпературной газификации) органических отходов водяного пара с высокими термодинамическими параметрами [3, 4]. Следует отметить, что на сегодня отсутствуют какие-либо другие технические средства кроме плазмотронов для получения водяного пара с необходимыми термодинамическими показателями, и в данном случае речь идет об использовании, так называемой, "паровой" плазмы (т.е. плазмы, в которой в качестве плазмообразующего газа используется водяной пар) (Рис.1).



Рис.1. Паровой плазмотрон мощностью 150 кВт в составе пилотной установки для получения синтез газа из твердых органических отходов

Известные на сегодня промышленные плазменные установки [1, 2] характеризуются высокими градиентами параметров в реакционной зоне, обусловленные свойствами плазменных струй. В результате различные объемы материала отходов газифицируются с различной скоростью, а в высокотемпературной зоне могут образовываться новые нежелательные соединения, например, оксиды азота и др. При высокотемпературном паровом пиролизе, за счет высоких транспортных свойств пара, устанавливается одинаковый температурный и концентрационный режим по всему реакционному объему. Процесс становится полностью контролируемым и управляемым, что очень важно для переработки отходов переменного химического состава. А при температуре более 1000 °С весь углерод из любых соединений переходит в газ – СО. С увеличением температуры скорость реакций газификации возрастает. А уже при температуре стенок реактора 1300 – 1500 °С скорость плазменно паровой газификации органических отходов в несколько раз превышает скорость их горения в воздухе.

Разрабатываемая пароплазменная технология [3, 4, 5] позволяет устранить камень преткновения на пути развития мусоросжигания и пиролиза отходов. Это необходимость 1) сложной и дорогостоящей очистки отходящих газов, 2) низкие параметры пара на мусоросжигательных заводах - существенно снижают удельные показатели по выработке электроэнергии по сравнению с паросиловыми электростанциями. Применение аналогичных мощностей и параметров пара на мусоросжигательных заводах ограничено свойствами сырья: кусковым топливом, низкой температурой плавления золы и коррозионными свойствами дымовых газов, получаемых при сжигании.

Существенного повышения эффективности применения твердых бытовых отходов (ТБО) как топлива для выработки электроэнергии и достижения удельных показателей, близких к серийно применяемым ТЭС можно достигнуть за счет частичного замещения энергетического топлива бытовыми отходами [6]. Схемы интегрирования плазменной установки в угольные ТЭС могут быть различными в зависимости от решаемой проблемы: розжиг котла, временная подсветка на переходных режимах, постоянная подсветка. В случае розжига и временной подсветки при сжигании на ТЭС низкорекреационного угля целесообразно использовать плазменный предтопок для газификации твердых бытовых отходов с направлением горячего синтез газа, получаемого в плазменном предтопке, в топочное пространство существующего котельного агрегата. При подсветке угольных ТЭС природным газом или мазутом целесообразно поблизости ТЭС использовать установку для плазменной газификации ТБО с последующей очисткой полученного продукта – синтез газа, его накоплением и сжиганием в топках угольных котлов. Годы отработанная паросиловая установка, применяемая на ТЭС, сохраняется при этом в первоначальном виде.

То есть, предлагается совмещенная компоновка угольной ТЭС с пароплазменной установкой. Доля ТБО по количеству тепла может составлять примерно 10 - 20 % от тепловой мощности котла. В этом случае только за счет повышенных параметров пара и увеличенной мощности котлов и турбин эффективность использования бытовых отходов повысится в 2 - 3 раза. Существенный экономический эффект может быть получен за счет снижения капитальных вложений благодаря использованию существующей на ТЭС инфраструктуры и сокращению расходов на газоочистное оборудование [6]. Немаловажным экономическим фактором является и то, что энергетическое топливо, в том числе и бурый уголь, имеющий практически равноценные энергетические показатели с твердыми бытовыми отходами, надо покупать, а ТБО, напротив, принимается с денежной доплатой. И главное - анализ технико-экономических показателей, полученных при частичном, десятипроцентном, замещении энергетического топлива на одном из стандартных блоков, работающих на природном газе или буром угле, показывает, что в этом случае стоимость природного газа, используемого на ТЭС, может быть полностью покрыта «доходами» от приема ТБО. При реализации данной концепции по данным

По данным американских ученых, несмотря на внешне обычную химическую структуру, газ, представленный водородом и монооксидом углерода, дает при сгорании аномально высокое количество теплоты. Так, по сравнению с ацетиленом, смесь $\text{CO}+\text{H}_2$ имеет теплоту сгорания, почти в 8 раз меньшую. Однако использование магнегаза для резки металла показывает, что скорость резки при этом возрастает в два раза в сравнении с ацетиленом. Это аномальное явление объясняется большим запасом энергии в магнитносвязанных молекулах. Магнегаз – дешевый, безопасный и эффективный газ. По сравнению с углеводородами он горит быстрее, но взрывобезопасен, легче воздуха и поэтому быстро рассеивается, имеет четко выраженный естественный запах, что позволяет его легко обнаружить. Магнегаз не воспламеняется самостоятельно, и баллоны для его транспортировки безопаснее, чем бензиновые резервуары.

Магнегаз был испытан в качестве автомобильного топлива. Автомобили Ferrari 308 GTSi и Honda Civic, заправляемые этим газом, подвергались различным тестам. Так, автомобиль Honda Civic, первоначально работавший на природном газе, без существенных модификаций был заправлен магнегазом и успешно прошел все испытания (без катализатора). Результаты свидетельствуют о превосходстве магнегаза в сравнении с бензином и природным газом по чистоте выхлопа. Сравнительные испытания в различных режимах (ускорения, полная нагрузка и др.) показали, что мощность двигателя, работающего на сжатом магнегазе полностью эквивалентна таковой для того же двигателя, работающего на сжатом природном газе. В Израиле выполнены испытания магнегаза при подсветке котлов, работающих с пылеугольными горелками. Получено 30 % увеличение тепловой мощности за счет более полного и быстрого сгорания угля. При использовании низко реакционных углей без каких либо дополнительных мер на 80 - 90 % снизилось содержание сажистых частиц в дымовых газах.

Авторами разрабатывается ряд плазмохимических процессов [8], в том числе реактор модульного типа мощностью 50 – 100 – 150 кВт для получения синтез-газа (магнегаза) с улучшенными свойствами. Лабораторная установка плазменно дуговой переработки жидких отходов приведена на Рис.3.



Рис.3. Лабораторная установка плазменно дуговой переработки жидких отходов в синтез газ.

Анализ компонентов состава газовой смеси, полученной на лабораторной установке (Рис.3) из жидких органических отходов, выполнили на газовом хроматографе 6890 N фирмы Agilent (таблица 1).

Таблица 1

Компо- ненты	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₆	H ₂ S	C ₃ H ₆	iC ₄ H ₁₀	nC ₄ H ₁₀	H ₂ O
%, объемные	49,89	1,99	35,25	2,52	3,37	3,92	0,13	0,13	0,45	0,20	0,23	1,92

Выполнены испытания работы электростанции Genpower generator GSM800 мощностью 6 кВт (работающей от бензинового двигателя внутреннего сгорания, переведенного на природный газ) на синтез газе (табл.1), полученном в лабораторной установке Рис.3. Параметры работы лабораторной установки: ток дуги 80 А, напряжение на дуге 35 В, рабочая среда – смесь воды с отработанным маслом в пропорции 2/1. Зафиксирована устойчивая работа электростанции во всем диапазоне рабочих параметров.

В промышленно развитых странах уделяют больше внимание развитию систем на основе различных солнечных элементов. Наиболее перспективными являются фотоэлектрические станции с элементами на основе солнечного кремния для преобразования солнечной энергии в электрическую, их КПД достигает 15%. На мировом рынке производство кремния «солнечного» качества растет в последнее время примерно на 35 % ежегодно, но этого уже сегодня недостаточно для обеспечения потребностей производителей фотоэлектрических и полупроводниковых приборов. Первоначально «солнечная» энергетика использовала в качестве сырьевой базы отходы электронной индустрии – некондиционный поликристаллический кремний (ПКК), получаемый в цикле производства поликристаллического кремния «электронного» качества, – куски с повышенным содержанием примесей [9]. После 2001 года источники сырья изменились: свыше 60 % общей потребности обеспечивает поликристаллический кремний, специально произведенный для «солнечного» применения. В мировом производстве полупроводникового кремния в настоящее время лидирующие позиции занимают США, Германия и Япония. Известны два основных способа изготовления кремния высокой (полупроводниковой) степени чистоты – водородным восстановлением очищенного трихлорсилана, четыреххлористого кремния или пиролизом моносилана. Следует отметить, что поликристаллический кремний – самое чистое вещество среди материалов, производимых в промышленных масштабах.

Дефицит кремния приводит к увеличению его стоимости. Так, за период со второй половины 2004 года по конец 2005 года контрактная цена ПКК увеличилась на 80% и достигла 60 долл./кг, а в 2006 году выросла до 80 долл./кг. Вместе с тем, фотоэлектрические станции сейчас дотируются, а рентабельными станут лишь при условии создания технологий и материалов, позволяющих снизить стоимость энергии в 2 - 3 раза. Главными препятствиями на этом пути в настоящее время являются высокая стоимость кремния и ограниченные возможности его производства в необходимых количествах. Резервы поставок ПКК солнечного качества в настоящее время исчерпаны.

Общая установленная мощность солнечных модулей на конец 2006 года составила 6,5 ГВт; к 2020 году прогнозируется достичь 205 ГВт. Предполагается, что в 2030 году солнечными станциями будет вырабатываться 10%, а в 2040 году — от 20 до 28% общего мирового объема выработки электроэнергии.

Если опираться на основной CVD „Сименс процесс“ с использованием водородного восстановления трихлорсилана – доведен до теоретически достижимого уровня - то для обеспечения прогнозируемого объёма мирового производства солнечного кремния для фотовольтаики в 2020 году потребуется:

- около 1300 ÷ 1400 штук 36-стержневых реакторов типа „Сименс“.
- 18 TWh электроэнергии, что, примерно, в полтора раза превышает установленную мощность самой крупной в мире АЭС.
- затраты на оборудование составят 2,7 Млрд €.

Таким образом, CVD „Сименс процесс“ исчерпал свои технологические, технические и экономические возможности использования в крупнотоннажном производстве.

Если опереться на плазменный процесс с использованием моносилана – находится в стадии разработки [10] (Рис. 4) – то для обеспечения прогнозируемого объема мирового производства кремния в 2020 году потребуется:

- 84 плазменных агрегата
- 1,4 GWh электроэнергии - затраты на оборудование составят 210 Млн. €
- дополнительно будет произведен водород высокой чистоты.

Достигнутый к настоящему времени уровень развития плазменной техники позволяет рассчитывать на создание установки мощностью 1 - 2 МВт и производительностью до 300 - 400 кг/час, соответственно ~ 2000 т/год кремния [8]. Таким образом, 3 агрегата плазменного пиролиза моносилана на заводе могут обеспечить технико экономические аспекты мировых тенденций развития солнечной энергетики



Рис.4. Лабораторная установка мощностью 100 кВт плазменного пиролиза моносилана

Литература.

1. Патон Б.Е., Чернец А.В., Маринский Г.С., Коржик В.Н., Петров С.В. Перспективы применения плазменных технологий для уничтожения и переработки медицинских и других опасных отходов. Часть 1 // Современная электрометаллургия. – 2005. - №3. - С. 54–63.
2. Патон Б.Е., Чернец А.В., Маринский Г.С., Коржик В.Н., Петров С.В. Перспективы применения плазменных технологий для уничтожения и переработки медицинских и других опасных отходов. Часть 2 // Современная электрометаллургия. – 2005. - №4. - С. 52–60.
3. Петров С.В., Маринский Г.С., Коржик В.Н., Мазунин В.М. Применение пароплазменного процесса для пиролиза органических, в том числе медицинских и других опасных отходов // Современная электрометаллургия. – 2006. - №2.- С. 44-50.
4. Петров С.В., Бондаренко С.Г., Дидык Е.Г., Дидык А.А. Управление процессом плазменной переработки твердых органических отходов // Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсосбереження. Науковий збірник. – 2009. - №3(3). – (в печати).
5. Петров С.В., Бондаренко С.Г., Дидык Е.Г., Дидык А.А. Моделирование процесса плазменной газификации опасных и вредных отходов //Сб. трудов XXII Междунар. науч.

- конф. «Математические методы в технике и технологиях – ММТТ - 22», Псков, Россия, 25 – 30 мая 2009 г. – Псков:Изд-во Псков. гос. политехн. ин-та, 2009. – С. 26-29.
6. Петров С.В., Жовтянский В.А., Кулиш В.А. Ноль отходов при интегрировании пламенно-дуговой технологии в угольные ТЭЦ // 7 Междунар. промышленная конф. «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях», Славское, Украина, 12 – 16 февраля 2007 г. - Славское, 2007. – С. 157-160.
7. R.M. Santilli. Foundations of Hadronic Chemistry With Applications to New Clean Energies and Fuels. Kluwer Academic Publishers , Boston-Dordrecht-London, 2001. - 431 p.
8. Петров С.В., Коржик В.Н., Маринский Г.С., Вербовский А.В Плазменно дуговая технология получения нового экологически чистого топлива // Сварщик. – 2007. - №2. - С. 7-10.
9. Наумов А.В., Наумова М.А. Развитие рынка технического и полупроводникового поликристаллического кремния в 2003 – 2008 гг // Цветная металлургия. – 2008. - №9. - С. 27–37.
10. Петров С.В., Коржик В.Н., Петрик А.Г. Плазменная технология получения высокочистого кремния // Материалы шестой промышленной конференции с международным участием «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях», Славское, Украина, 21 -25 февраля 2006 г. – Славское, 2006. - С 371–375.