

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ

Бабинова Александра Алексеевна - ОАО «Институт стекла»

Клименко Наталия Николаевна – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Павлушкина Татьяна Константиновна – к.т.н., с.н.с. отдела новых материалов ОАО «Институт стекла»;

Делицын Леонид Михайлович – д.г-мн.н., г.н.с НИЦ-2 ФГБУН ОИВТ РАН

Утилизация золошлаковых отходов теплоэлектростанций актуальна и занимает важнейшее место в вопросах защиты окружающей среды. В России большое количество различных отходов складывается на полигонах, занимая огромные территории и причиняя ущерб природе. Золошлаки относятся к многотоннажным отходам, их количество находится около 50 млн. тонн в год.

Одним из решений проблем переработки отходов является применение их в качестве сырья для получения материалов строительного назначения. Требования к эффективности, экологичности и безопасности к материалам строительного назначения обуславливает развитие новых технологий в сфере производства изоляционных материалов и расширению сырьевой базы для их производства. Пеноматериалы, такие как ячеистый бетон, минеральная вата, пеностекло, занимают лидирующее место в выполнении таких технических задач, как возможность строительства высотных зданий и сооружений, снижение массы зданий, расхода строительных материалов и топливно-энергетических ресурсов для обеспечения нормального микроклимата в помещениях.

Лидирующее место среди изоляционных материалов занимают пеностекломатериалы. Основными преимуществами этих материалов является низкая теплопроводность, негорючесть, высокая прочность, устойчивость к действию химических реагентов и простота в обработке. Но несмотря на ряд преимуществ, главным недостатком такого материала, является дороговизна и дефицитность сырьевых материалов. Для решения этой проблемы предлагается использование золошлаковых отходов теплоэнергетики.

В настоящее время на подавляющем большинстве ТЭС топливо сжигается в пылевидном состоянии. Температура в топочной камере достигает 1200-1600°C. В пылеугольной топке происходит разделение золы: более тяжелые и легкоплавкие частицы уносятся из топки дымовыми газами и называются зола-унос. Топливный шлак и зола различаются по составу и

свойствам. Характерной особенностью золы-уноса является присутствие в ней 5-6% несгоревшего топлива. Топливные шлаки, напротив, характеризуются почти полным выгоранием углерода топлива и присутствием железа в основном в закисной форме. Частицы шлака имеют размеры от 0,2 до 20-30 мкм. В топках с жидким шлакоудалением шлак получают в гранулированном виде[1].

Большой опыт отечественных[2,3] и зарубежных [4,5] исследований в области получения пеностекломатериалов с применением золошлаковых отходов тепловых электростанций говорит о перспективности этого направления как в экономическом, так и в экологическом направлениях.

На сегодняшний день самый распространенный способ получения пеностекломатериалов – порошковый, включающий стадии приготовления шихты, формования заготовок (уплотнение в форме), термообработку с выдержкой при максимальной температуре, фиксацию пены и отжиг [5]. Такая технология традиционно предполагает использование стеклянных отходов (стеклобой) или специальную варку стеклогранулята как основного компонента шихты. Стеклобой в настоящее время в нашей стране довольно дефицитный материал, и получить его в больших количествах затруднительно, что усложняет организацию крупнотоннажного производства пеностекла на основе стеклобоя. Варка специального стеклогранулята сопряжена с высокими энергозатратами, что значительно увеличивает себестоимость конечного продукта. Применение золошлаковых отходов тепловых электростанций как альтернативного сырья способствует расширению сырьевой базы, снижению себестоимости конечного продукта, упрощению технологического процесса за счет исключения стадии варки стеклогранулята.

Целью исследования является всесторонний анализ зол и шлаков тепловых электростанций для оценки перспективности их применения как сырья в технологии пеноматериалов строительного назначения. Исследовались следующие золошлаковые отходы тепловых электростанций: зола-унос из электрофилтра Каширской ГРЭС (г. Кашира, Московская область), зола-уноса Рефтинской ГРЭС (пос. Рефтинский, Свердловская область), зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область), золошлак из золошлакотвала Старобешевской ТЭС (Донбасс) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область).

В настоящее время на подавляющем большинстве ТЭС топливо сжигается в пылевидном состоянии. Температура в топочной камере достигает 1200- 1600°C. В пылеугольной топке происходит разделение золы: более тяжелые и легкоплавкие частицы уносятся из топки дымовыми газами и называются зола-унос. Топливный шлак и зола различаются по составу и свойствам. Характерной особенностью золы-уноса является присутствие в ней 5-6% несгоревшего топлива. Топливные шлаки, напротив,

характеризуются почти полным выгоранием углерода топлива и присутствием железа в основном в закисной форме (Fe^{3+}). Размеры частиц шлака варьируются в широких пределах: от 0,2 до 20-30 мм. В топках с жидким шлакоудалением шлак получают в гранулированном виде [2]. Химический и минеральнофазовый составы, строение и свойства золошлаковых отходов (ЗШО) зависят от состава минеральной части топлива, его теплотворной способности, режима сжигания, способа их улавливания и удаления, места отбора из отвалов.

В ходе работы выполнена полная физикохимическая аттестация выбранных техногенных отходов (пяти видов золошлаковых отходов ГРЭС и ТЭС). Проведенные комплексные исследования отходов позволили представить их полную химикоминералогическую характеристику и оценить гранулометрический, химический и фазовый состав. Химический состав исследуемых золошлаковых материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Составы исследуемых золошлаковых отходов

| Материал | Химический состав, масс % | | | | | | | | |
|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|---------------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | SO ₃ |
| Зола-унос Рефтинско й ГРЭС | 55,5- 65,5 | 15,5- 32,5 | 2,0- 10,0 | 1, 0-10,0 | 0, 8-5,0 | 2, 0-5,0 | 1,0- 3,0 | 0,7-0,9 | 0,7- 5,0 |
| Зола-унос Каширско й ГРЭС | 46,0- 55,0 | 22,0- 39,0 | 5,0- 17,0 | 2,0- 5,0 | 0,2- 2,4 | 0,2- 0,1 | 0,1- 0,7 | 0,2- 1,6 | - |
| Зола ТЭЦ- 22 | 52,2 – 64,3 | 23,5 – 29,0 | 6,0 – 10,0 | 2,2 – 5,8 | 1,0 – 2,0 | 1,0 – 2,3 | - | - | 0,6 – 1,0 |
| Золошлак Старобеше вской ТЭС | 45,0 – 58,0 | 20,0 – 32,0 | 7,0-18,0 | 2,0- 6,0 | 0,4 – 2,5 | 1,5 – 4,0 | 0,5 – 1,5 | 0,4 – 1,5 | - |
| Шлак Черепетск ой ГРЭС | 61,0- 56,3 | 22,3- 30,2 | 4,9-12,7 | 1,2- 4,0 | 0,4- 1,9,0 | 0,5- 2,7 | | 0,2-0,5 | - |

Химический состав ЗШО влияет на режим вспенивания, температуру перехода в пиропластическое состояние, кристаллизационные свойства, вязкость и поверхностное натяжение. По химическому составу в зависимости от величины модуля основности Мо (отношение основных оксидов к кислым) золы и шлаки подразделяют на кислые, основные и нейтральные. Выбранные ЗШО отличаются повышенным содержанием оксидов Al₂O₃ и SiO₂ и низким содержанием CaO, что позволяет классифицировать их как кислые. Кислые шлаки отличаются большей вязкостью и менее склонны к кристаллизации, вследствие чего в большинстве случаев стекловидные. Высокое содержание оксидов SiO₂ и Al₂O₃ свидетельствует о тугоплавкости отходов, что подтверждается результатами дифференциальной термической калориметрии. Минерально-фазовый состав ЗШО в основном представлен

кристаллическими и аморфными фазами силикатного и алюмосиликатного состава и включает органическую составляющую (несгоревшее топливо). Шлаки, по сравнению с золами, практически не содержат органических остатков и в основном аморфны (до 95 % стеклофазы). Обусловлено это тем, что шлаки большее время находятся в высокотемпературной зоне топки [6]. Исследуемые ЗШО отличаются невысоким содержанием кристаллических фаз, которые представлены следующими минералами: кварц, полевой шпат, муллит, силикат кальция (таблица 2). Идентификация кристаллических фаз проводилась на основании электронного каталога дифрактограмм JCDFS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) и картотеки ASTM (American Society for Testing Materials - Американского общества испытаний материалов).

Таблица 2. Идентификация различных кристаллических фаз золошлаковых отходов.

| Материал | Вещество | № карты | D(hkl) |
|---|---|--------------------|----------------------------------|
| Зола-унос Рефтинская ГРЭС | $Al(Al_{1,272}SiO_{0,728}O_{4,864})$ муллит | 83-1881 | 3,39;3,43;2,21 |
| Зола-унос из электрофильтра Каширская ГРЭС | SiO_2 – Кварц $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ – алюмосиликат кальция | 85-0865 83-2210 | 3,34;2,28;4,24 2,62;2,92;1,56 |
| Зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 | SiO_2 – Кварц | 85-0865 | 3,34;2,28;4,24 |
| Золошлак из золошлакотвала Старобешевской ТЭС | SiO_2 – Кварц $CaSiO_3$ – силикат кальция | 86-1560 84-0655 | 3,34;4,26;1,82 2,98;3,32;3,52 |
| Шлак Черепетская ГРЭС | SiO_2 – Кварц | 85-0865 | 3,34;2,28;4,24 |

Важнейшей характеристикой золошлаковых отходов является их гранулометрический состав, насыпная и истинная плотность, так как от этого зависит склонность к расслоению и агрегации порошков, скорость и равномерность их растворения в расплаве. Гранулометрия ЗШО определяется видом топлива, его подготовкой к сжиганию, режимом сжигания, способом улавливания золы, местом отбора. При сухом удалении золы крупные частицы улавливаются циклонами, мелкие - электрофильтрами. При этом на каждом поле электрофильтра собирается определенная фракция золы. Максимальное содержание сферических стекловидных частиц имеют мельчайшие фракции золы. Чем зерна золы крупнее, тем выше в ней содержание агрегированных, шероховатых, пористых частиц. Зола-унос представляет собой тонкодисперсный материал с весьма малым размером частиц, что позволяет ее использовать для ряда производств без дополнительного помола. По данным лазерной гранулометрии размер частиц в исследуемых золах находится в пределах 0,5 – 150 мкм; средний размер частиц составляет 50 мкм. Особой дисперсностью отличается Рефтинская зола: максимальный размер частиц – 30 мкм, средний

размер частиц – 5 мкм. Шлаки состоят из более крупных частиц (до 20 мм) и требуют дополнительного помола. Плотность исследуемых зол колеблется в пределах 2,40 – 2,65 г/см³ ; наименьшей плотностью обладает шлак Черепетской ГРЭС (2,08 г/см³). По результатам аттестации зол и шлаков топливно-энергетического комплекса отобраны наиболее перспективные с учетом природы, физикохимических свойств, экологических и экономических аспектов. Установлено, что наиболее важным ограничением при выборе шлаковых и золошлаковых отходов является содержание тугоплавкой кристаллической фазы. Следует использовать отходы с максимальным содержанием аморфной фазы и химическим составом, удовлетворяющим рекомендуемым условиям: $CaO/SiO_2 \leq 1$; $Al_2O_3 > 5\%$.

Результаты физико-химической аттестации золошлаковых отходов носят важный прикладной характер. При использовании аналогичных техногенных отходов другого происхождения сравнительная оценка по химическому, фазовому и гранулометрическому составу позволит прогнозировать технологические параметры и эксплуатационные характеристики, а также их воспроизводимость, для материалов на основе этих отходов и сократить объём экспериментальной базы.