

УДК 662.613.12:628.477.7

Бабинова А.А., Клименко Н.Н., Павлушкина Т.К., Делицын Л.М.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕНОМАТЕРИАЛОВ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Бабинова Александра Алексеевна – студент 1 курса магистратуры факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: alexbabinova@mail.ru;

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

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

ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», 125047 Россия, Москва, Миусская пл. д.9

ОАО «Институт стекла», Россия, Москва

ФГБУН ОИВТ РАН, Россия, Москва

В работе представлены результаты исследований золошлаковых отходов теплоэлектростанций, сформулированы основные требования к сырью для синтеза пеноматериалов строительного назначения. Дана характеристика основных свойств зол и шлаков и оценена перспективность применения техногенных отходов теплоэлектростанций в технологии получения теплоизоляционных пеноматериалов.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, отходы теплоэлектростанций, пеноматериалы, пеностеклокристаллические материалы, зола-унос, шлак, техногенное сырье

APPLICATION OF ASH AND SLAG WASTES OF THERMAL POWER PLANTS IN FOAM TECHNOLOGY FOR CONSTRUCTION PURPOSES

Babinova^{1,2} A.A., Klimenko^{1,3} N.N., Pavluchkina² T.K., Delitsyn³ L.M.

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²OJSC «Institute of Glass», Moscow, Russia

³Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The paper presents the results of studies of ash and slag wastes of thermal power plants, formulated the main requirements for raw materials for the synthesis of foam materials for construction purposes. Characteristics of the basic properties of fly ash and slag are given and the prospect of using technogenic waste from thermal power plants in the technology of insulating foam materials is evaluated.

Keywords: waste of thermal power plants, foam materials, foams based on ashes and slags, fly ash, slag, technogenic raw materials

Применение принципов энерго- и ресурсосбережения в промышленности и энергетике является залогом эффективного экономического развития государства. Требования к эффективности, экологичности и безопасности строительных материалов обуславливают развитие новых технологий и разработок в том числе в сфере производства изоляционных материалов. Пеноматериалы, такие как ячеистый бетон, минеральная вата, пеностекло, занимают лидирующее место по применению при выполнении технических задач строительства высотных зданий и сооружений, снижения массы зданий, расхода строительных материалов и топливно-энергетических ресурсов для обеспечения нормального микроклимата в помещениях. Основными преимуществами этих материалов, в первую очередь пеностекла, является низкая теплопроводность, негорючесть, высокая прочность, устойчивость к действию химических реагентов и простота в обработке. Несмотря на ряд преимуществ,

главным недостатком пеностекла, является дороговизна и дефицитность сырьевых материалов для его производства, а именно стеклобоя и стеклогранулята. В данной работе рассматривается перспективность использования золошлаковых отходов теплоэнергетики качестве альтернативного сырья для синтеза пеноматериалов.

Большой опыт отечественных [1, 2] и зарубежных [3, 4] исследований в области получения пеностекломатериалов с применением золошлаковых отходов теплоэлектростанций подтверждает перспективность 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 теплоэлектростанций 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 электрофильтра 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 минерально-фазовый 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 физико-химическая аттестация выбранных техногенных отходов (пяти видов золошлаковых отходов ГРЭС и ТЭС). Проведенные комплексные исследования отходов позволили представить их полную химико-минералогическую характеристику и оценить гранулометрический, химический и фазовый состав. Химический состав исследуемых золошлаковых материалов представлен в таблице 1.

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 кислотным) золы и шлаки подразделяют на кислые, основные и нейтральные. Выбранные ЗШО отличаются повышенным содержанием оксидов Al_2O_3 и SiO_2 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 SiO_2 и Al_2O_3 свидетельствует о тугоплавкости отходов, что подтверждается результатами дифференциально-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 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 Рефтинской 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 Каширской ГРЭС	46,0-50,0	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-унос 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 Старобешевской 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 Черепетской 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	-

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 электрофилтра Каширская ГРЭС	SiO ₂ – кварц Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O 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 (незначительное содержание)	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 (незначительное содержание)	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 – электрофилтрами. При этом на каждом поле электрофилтра 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, физико-химических 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/SiO₂ ≤ 1; Al₂O₃ > 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.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2018.

Список литературы

1. Портнягин Д. Г. Пеностеклокристаллические материалы из композиций стеклобоя и высококальциевых золошлаковых отходов ТЭЦ : дис. – Сибирский федеральный университет, 2012.
2. Дамдинова Д. Р. и др. Золошлаковые отходы теплоэнергетики как сырье для получения пеностекла // Bulletin of the East Siberian State University of Technology/Vestnik VSGTU. – 2016. – Т. 59. – №. 2.
3. Zhao Y. et al. Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash // Journal of hazardous materials. – 2010. – Т. 174. – №. 1-3. – С. 108-112.
4. Luo Y. et al. Preparation of sintered foamed ceramics derived entirely from coal fly ash // Construction and Building Materials. – 2018. – Т. 163. – С. 529-538.
5. Шилл Ф. Пеностекло. М.: Стройиздат, 1965. – 308 с
6. Казьмина О. В. и др. Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – №. 3.