

УДК 504.054

**ИЗУЧЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
В КАЧЕСТВЕ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ****Мальчик А.Г., Литовкин С.В.**

*Юргинский технологический институт (филиал)
ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Юрга, Россия (652055, Юрга, ул. Ленинградская 26),
e-mail: protoniy@yandex.ru, ale-malchik@yandex.ru*

Взяты пробы золошлаковых отходов Юргинской ТЭС. Определен химический и гранулометрический состав. Выполнен рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ. Определена эффективная удельная активность радионуклидов золошлаковых отходов. Представлены результаты термообработки в градиентной печи. Сделаны выводы о возможности использовании золошлаковых отходов.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, экология, вторичные ресурсы, энергосбережение, ТЭС

**INVESTIGATION ASH AND SLAG WASTE FOR USE
AS A OF RECYCLABLE WASTE****Mal'chik A.G., Litovkin S.V.**

*Yurga Institute of Technology (branch) of Tomsk Polytechnic University,
Leningradskaya str.26, 652055, Yurga, Russia, e-mail: protoniy@yandex.ru, ale-malchik@yandex.ru*

Took samples ash and slag waste Yurginskaya the thermal power station. Determine the chemical and particle size distribution. Carried out X-ray and differential thermal analysis. Determine the effective specific activity of radionuclides ash waste. Presents the results of the heat treatment in a gradient furnace. Conclusions are drawn about the possibility of using the ash waste.

Key words: ash and slag wastes, ecology, recyclable waste, energy conservation, thermal power station

Введение

На территории России используется более 300 ТЭС, что составляет 70% от всего энергетического баланса. При этом около 30% ТЭС работают на каменном угле [1,2,3]. Сжигая уголь, ТЭС получают тепловую энергию и генерируют электрическую. Отрицательной стороной этого процесса является образование побочных продуктов сжигания угля – летучая зола (зола уноса) и шлак. За год в России образуется порядка 50 млн. тонн золошлаковых отходов [1,4]. В золошлакоотвалах ТЭС накоплено свыше 1,5 млрд. тонн отходов, общая площадь которых достигает 2000 км² [1,4]. К 2020 году доля угля сжигаемая на ТЭС возрастет до 40% [3], что приведет к еще большему образованию и накоплению золошлаковых отходов.

В России переработка золошлаковых отходов составляет 10% от годового выхода. Для сравнения в Германии утилизируется около 100%, в Индии более 50% [5,6], в Финляндии, Великобритании более 60%, США – 25% [3]. Золошлаковые отходы отрицательно влияют на окружающую среду, занимают большие площади, пылят, загрязняют подземные воды.

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств ЗШМ, определение возможности его использова-

ния в качестве источника вторичного ресурса для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Объект исследования – золошлаковые отходы (ЗШМ) ТЭС ОАО «Юргинский машиностроительный завод». Предмет исследования – определение физико-химических свойств золошлаковых отходов.

Материалы и методы исследования

Для определения химического состава золошлаковых отходов, был произведен отбор проб золы по методике РД 34.09.603-88. Всего было отобрано 130 проб. Химический анализ проводился с использованием рентгено-флюоресцентного спектрометра фирмы KevexSpectrace, марки Quan'X. Анализ гранулометрического состава осуществлялся с использованием прибора Analizette 22 MicroTec Fritsch GmbH (Германия) согласно методики и программному обеспечению входящему в комплект прибора. Для определения термических характеристик использовался дифференциальный сканирующий калориметр DSC 404 F3 Pegasus (NETZSCH (Германия)). Обжиг образцов проводили в лабораторной градиентной печи SP 30/13 (LAC (Чехия)). Испытание образцов на прочность при сжатии осуществляли согласно ГОСТ 10180-90 при помощи лабораторного пресса ПМ-20МГ4. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре Rigaku 2500 D-max на CuK α -излучении ($\lambda = 1,5418$ Å) в диапазоне $2\theta = 10-80^\circ$. Идентификацию проводили с использованием картотеки PDF-2. Исследования методом электронной микроскопии выполнялись на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV (JEOL (Япония)). Для определения активности ради-

онуклидов использовался прибор гамма-радиометр РКГ-АТ1320.

Результаты исследования и их обсуждение

Пробы золы были взяты и с электрофильтра и с золоотвала. Исследуемые золошлаковые материалы представляют собой мелкодисперсную смесь преимущественно серого цвета. Усредненный химический состав представлен в табл. 1. Химический состав сильно зависит от минерального состава сжигаемых углей и может сильно отличаться на разных электростанциях. Состав исследуемых золошлаковых материалов характеризуется низким содержанием оксида кальция, средним содержанием оксида алюминия и высоким содержанием оксида железа. Основными компонентами являются оксиды кремния и алюминия.

В составе золы с электрофильтра присутствует в два раза больше оксида кальция. Это свидетельствует о наличии свободного оксида кальция в составе золы, который при удалении по пульпопроводу на золоотвал переходит в карбонат кальция в результате

реакции с углекислым газом, растворенным в воде. Наличие карбоната кальция подтверждается данными рентгенофазового анализа, данные представлены на рис. 1.

Таблица 1

Усредненный химический состав пробы золошлакового отхода

Элемент	Золоотвал, %		Эл. Фильтр, %	
	1	2	3	4
SiO ₂	55,7	56,25	50,4	50,74
CaO	6,8	6,84	13,96	13,57
Al ₂ O ₃	21,83	21,84	20,52	20,6
MgO	1,95	1,65	1,55	1,67
MnO	0,09	0,1	0,1	0,09
Fe ₂ O ₃	7,44	7,4	8,55	8,53
FeO	6,69	6,66	7,69	7,68
K ₂ O	3,53	3,44	1,35	1,31
TiO ₂	1,11	1,28	0,97	0,81
SO ₃	0,72	0,68	0,87	0,82
BaO	0,44	-	0,5	0,59
P ₂ O ₅	0,38	0,4	1,08	1,1

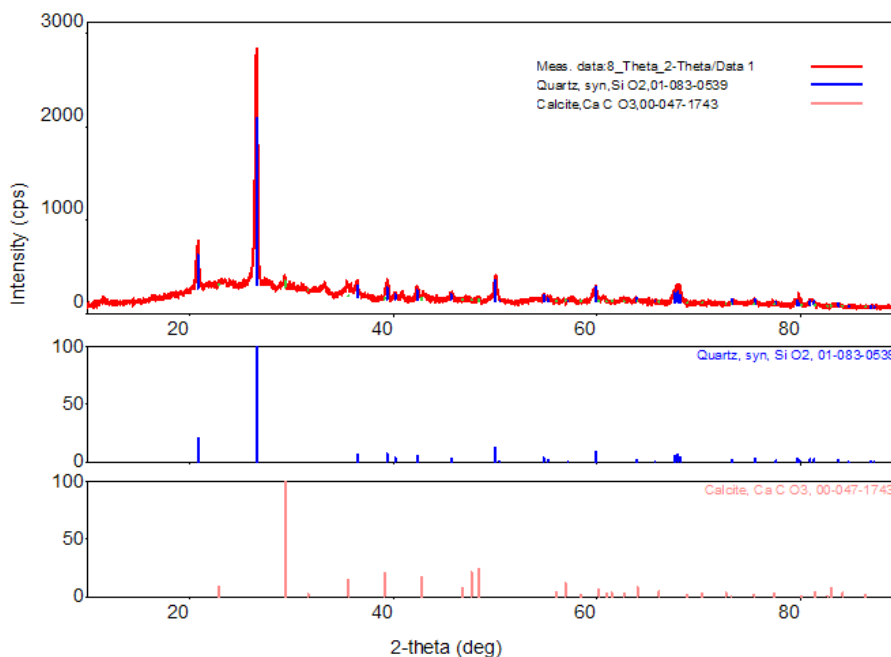


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образца золошлаковых отходов

Одним из основных показателей сырьевых материалов является их гранулометрический состав. Чем больше содержание микродисперсных частиц, тем выше пластичность материала. Следовательно, сырье будет обладать высокой связностью, что положительно скажется на прочностных характеристиках готовых изделий, также гранулометрический состав важен для определения адсорбционных способностей материала.

Результаты распределения частиц по размерам представлены на рис. 2. Анализ

гранулометрического состава показал, 60 % частиц составляет размер от 10 до 70 мкм. Размер и морфология частиц золошлаков представлены на рис. 3.

На фотографии видно, что частицы золошлакового материала представляют собой шарики и агрегаты компактной формы, размер частиц которых составляет от 10 до 100 мкм. Из приведенных данных можно сделать вывод, что данный материал является очень тонкодисперсным.

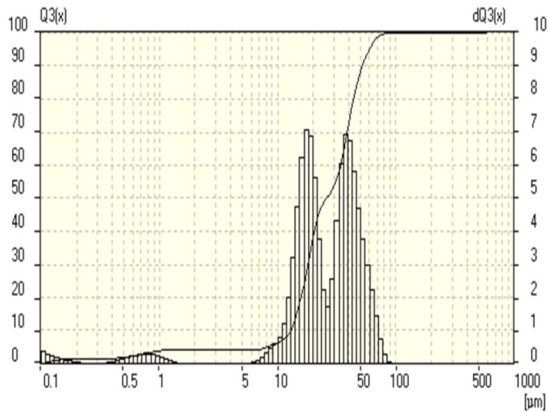


Рис. 2. Распределение частиц золошлаковых отходов по размерам



Рис. 3. Микрофотографии частиц золошлакового отхода

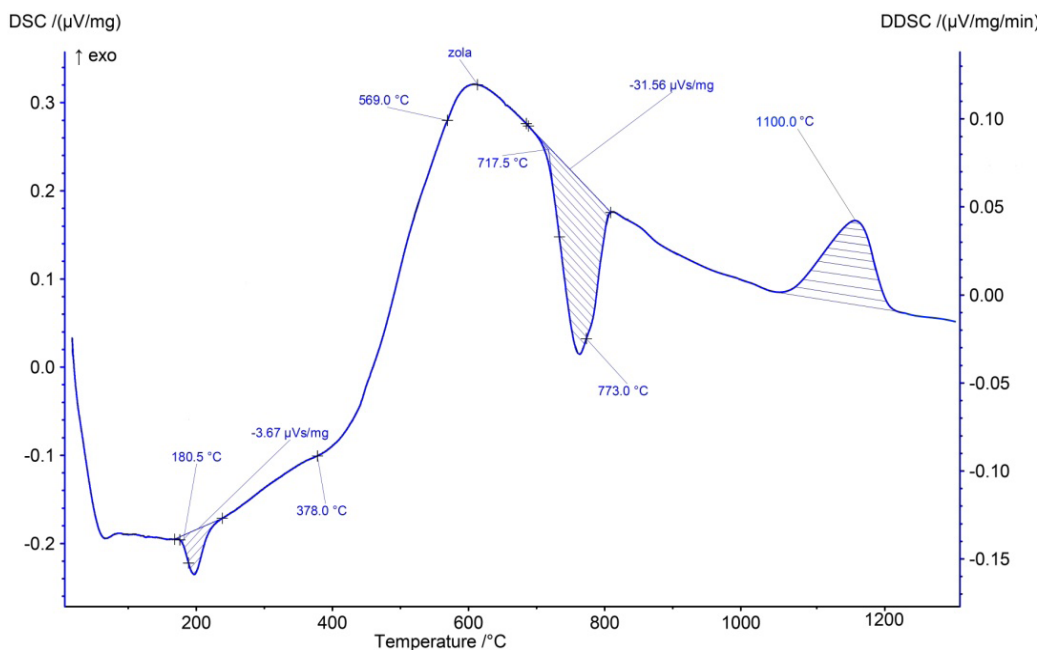


Рис. 4. Кривая ДТА золошлакового материала

С целью изучения физико-химических процессов, протекающих в золошлаковых материалах при их нагревании, проводился дифференциально-термический анализ. На кривой ДТА (рис. 4) наблюдается широкий эндотермический эффект в области 180 °С, связанный с удалением физически связанной влаги, дегидратацией гидроксидов и гидросолей. В указанном температурном интервале отщепляется основная часть физически и химически связанной воды, остальная часть удаляется в широком температурном интервале вплоть до 750 °С, что свидетельствует о наличии в составе ЗШМ прочно связанных ОН-групп. Небольшой экзотермический эффект при 378 °С характеризует начало горения остатков органического вещества в ЗШМ. Экзотерми-

ческий эффект при 569 °С подтверждает присутствие кварца, в этом температурном интервале (530-580 °С по литературным источникам) наблюдается полиморфное превращение кварца, которое относится к фазовым превращениям второго рода.

Следующий эндотермический эффект при 773 °С связан с диссоциацией магниевых составляющих доломита. Экзотермический эффект при 1150 °С связан с образованием муллита. Муллит образуется из свободных оксидов $3\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Муллит является наиболее термодинамически устойчивой формой соединения, в которой ионы алюминия частично находятся в четвертичной, частично в шестерной координации. Анализируя проведенные исследования, можно сделать вывод, что в при нагревании золошлакового

материала в окислительной среде до температур 1000 - 1200°C в основном образуются муллит и α -кварц, это также подтверждается данными рентгенофазового анализа.

С целью более детального изучения физико-химических процессов, происходящих при обжиге золошлаковых материалов проводилась их многопозиционная термообработка в диапазоне температур 950-1100°C с интервалом 50°C. С увеличением температуры обработки до 1100°C наблюдается повышение плотности образующегося спека (табл. 2).

Таблица 2
Влияние температуры спекания на прочность материала

Температура термообработки, °С	Прочность, МПа
950	2
1000	2
1050	7
1100	15

Исследование продуктов термообработки осадков с помощью рентгенофазового анализа, приведенного на рисунках 5,6, позволило установить, что при температуре 950 °С образуется альбит и октагидрат пероксида натрия, который является наиболее устойчивым кристаллогидратом перекиси натрия. При температуре 1100 °С наблюдается образование муллита, более прочного, чем альбит. Об образовании муллита также свидетельствуют данные дифференциально-термического анализа, описанного выше.

Измеренная активность радионуклидов показала следующие результаты: ^{40}K – 526 Бк/кг, ^{232}Th – 72 Бк/кг, ^{226}Ra – 37 Бк/кг. Расчет удельной активности проводился согласно формуле:

$$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{K}}$$

где A_{Ra} , A_{Th} , A_{K} – удельные активности радия, тория, калия соответственно, Бк/кг.

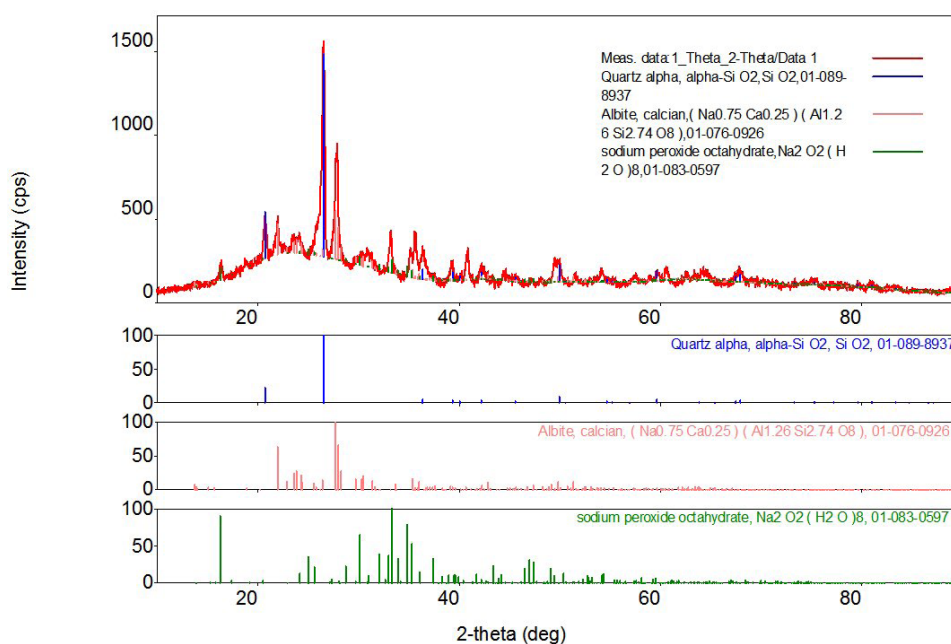


Рис. 5. Рентгенофазовый анализ образца, обожженного при 950°C

Рассчитанная величина активности золошлаковых отходов равна 175 Бк/кг, что не превышает требований строительных норм и относит золошлаковые отходы к первому классу строительных материалов, может применяться во всех видах строительства.

Для определения возможности дальнейшего использования золошлаковых отходов необходимо определить основные классификационные признаки: модуль кислотности и основности, силикатный модуль и коэффициент качества. Для проб с золошлакоотвала получены следующие классифи-

кационные признаки: модуль кислотности – 4,7; модуль основности – 0,16; силикатный модуль – 1,9; коэффициент качества – 0,54.

Полученные данные свидетельствуют что золошлаковые отходы относятся к кислому типу зол. Кислые золы отличаются не стабильным химическим составом, малым количеством свободного оксида кальция и большим содержанием оксида кремния. Такие золы не обладают самостоятельными вяжущими свойствами, но при добавлении интенсификаторов твердения становятся вяжущими.

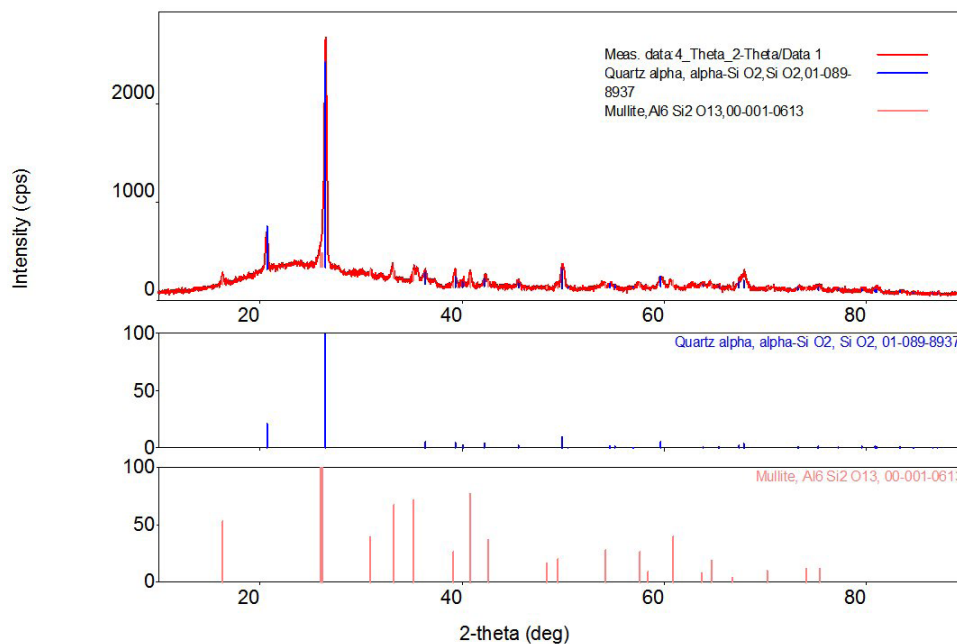


Рис. 6. Рентгенофазовый анализ образца, обожженного при 1100°C

Выводы

Проведены комплексные исследования золошлаковых материалов, которые требуют переработки для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Установлены физико-химические закономерности поведения отходов при их термической обработке. Химический анализ показал, что основными компонентами золошлаковых отходов являются оксиды кремния и алюминия, содержание которых составляет 56,25 % и 21,84 % соответственно. Анализ гранулометрического состава показал, 60 % частиц составляет размер от 10 до 70 мкм. Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ показали образование муллита при температуре выше 1100°C. Эффективная удельная активность радионуклидов в золошлаковых материалах, рассчитанная по активностям изотопов радия (226Ra), тория (232Th), калия (40K) составляет 175 Бк/кг. Таким образом, все проведенные исследования показали возможность использования золошлаковых материалов в качестве вторичного сырья с

целью снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Список литературы

1. Путилин Е.И., Обзорная информация отечественного и зарубежного опыта применения отходов от сжигания твердого топлива на ТЭС / Е.И. Путилин, В.С. Цветков. М.: Союздорнии, 2003. 60 с.
2. Беспалов В.И., Природоохранные технологии на ТЭС: учебное пособие / В.И. Беспалов, С.У. Беспалова, М.А. Вагнер; Томский политехнический университет. 2-е изд. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 240 с.
3. Зырянов В.В. Зола-уноса – техногенное сырье / В.В. Зырянов, Д.В. Зырянов. М.: ИИЦ «Маска», 2009. 319 с.
4. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев; Рос. акад. наук, Сибирское отд-ние, Ин-т хим. тв. тела и механохимии. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2009. 155 с.
5. Федеральный справочник, том 27, VI. Энергоэффективность и развитие энергетики, государственное регулирование использования отходов угольных тепловых электростанций России, первый заместитель председателя комитета государственной думы по энергетике Ю.А. Липатов
6. С.И. Кожемяко, Д.В. Бондарь, В.Р. Шевцов / Стратегия повторного возобновления ресурсов из золошлаковых отходов ТЭС генерирующих предприятий входящих в состав «Сибирской Энергетической Ассоциации». СЭА, Новосибирск, 2009.