

УДК 666.944.21:666.972

**РЕЖИМЫ И СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ  
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ**

*канд. техн. наук, доц. Л.М. ПАРФЕНОВА; канд. техн. наук, доц. В.В. БОЗЫЛЕВ;  
канд. техн. наук, доц. А.П. ШВЕДОВ; М.Н. ВЫСОЦКАЯ  
(Полоцкий государственный университет)*

*Рассматриваются вопросы, связанные с утилизацией золошлаковых отходов теплоэлектростанций, работающих на дровах и торфе. Отмечено, что в состав золошлаковых материалов входят химические элементы, предопределяющие возможность их использования в производстве вяжущих веществ. Показаны современные подходы к оценке химического состава золошлаковых отходов и определению области их применения. Представлен краткий обзор режимов и способов активации золошлаковых отходов. Проанализированы исследования в области вяжущих щелочной активации. В научных разработках в качестве щелочных компонентов вяжущих на основе кислых зол находят применение отходы промышленного производства. Эффективным и малоэнергоёмким способом активации золошлаковых отходов ТЭС является механохимическая активация. Отмечена актуальность разработок эффективных мало- и бесклинкерных вяжущих на основе золошлаковых отходов ТЭС, работающих на местных видах топлива.*

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы, щелочная активация, термоактивация, механохимическая активация, активаторы твердения, бесклинкерные вяжущие.

Планы развития энергетики связаны с увеличением к 2020 году доли собственных энергоресурсов (в том числе: торфа, дров, биомассы) в балансе котельно-печного топлива до 32...34%.

Без применения современных технологий переработки увеличение потоков зольных отходов приводит к росту площадей гидрозолошлакоотвалов, что нанесет непоправимый ущерб окружающей среде. В этой связи анализ режимов и способов активации золошлаковых отходов ТЭС с целью распространения опыта утилизации золошлаковых отходов при производстве мало- и бесклинкерных вяжущих веществ представляет особый практический интерес.

**Основная часть.** В странах Евросоюза, а также США и других промышленно развитых странах мира утилизация золы – неотъемлемая составляющая технологического процесса угольных теплоэлектростанций. Теплоэлектростанции осуществляют предпродажную подготовку продукта, доводя характеристики золы до требований официальных строительных нормативных документов.

Определение области утилизации золошлаковых материалов основано на детальном исследовании состава и свойств отдельных фракций золы и шлака. Главными составляющими золошлаковых материалов являются оксиды:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Небольшая доля приходится на сульфаты:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ; в еще меньших количествах присутствуют фосфаты, оксиды щелочных металлов  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ . В золошлаковых материалах могут содержаться биогенные (фтор, марганец, кобальт, свинец, медь и др.) и токсические микроэлементы (бор, ванадий, мышьяк, стронций, бериллий и др.) [1].

Подход к оценке химического состава золошлаковых материалов в разных странах различен. Согласно европейским нормам EN 197-1 золу считают кислой, если в ней содержание активного  $\text{CaO}$  менее 10% по массе, и основной, если активного  $\text{CaO}$  более 10%. Химически активным оксидом кальция ( $\text{CaO}$ ) является та фракция оксида кальция, которая при нормальных условиях затвердевания цемента может формировать гидраты силиката кальция или гидраты алюмината кальция. Для оценки этой фракции общее содержание оксида кальция сокращается благодаря фракции, соответствующей карбонату кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), на базе измеренного содержания диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) и фракции, соответствующей сульфату кальция ( $\text{CaSO}_4$ ), на базе измеренного содержания сульфата кальция ( $\text{SO}_3$ ) после вычитания  $\text{SO}_3$ , поглощенного щелочами.

В американском стандарте ASTM C 618 золы относят к кислым, если в них сумма кислотных оксидов ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) более 70%, и к основным, если эта сумма меньше 70%, но больше 50%. В России и Беларуси по ГОСТ 25818-91 золы-уноса относят к кислым, если содержание оксида кальция не превышает 10%, и к основным, если оксид кальция содержится в количестве более 10% по массе, в том числе содержание свободного оксида кальция  $\text{CaO}_{\text{св}}$  – не более 5%. Классификация, основанная на наличии свободного оксида кальция, признается наиболее оптимальной, поскольку в ней содержится характеристический признак – наличие  $\text{CaO}_{\text{св}}$ , принципиально отличающий один тип зол от другого.

Расчеты основных характеристик химического состава золошлаковых отходов от сжигания торфа некоторых энергопредприятий республики, выполненные в работах [2; 3], показали, что золошлаковые отходы относятся в основном к кислым и сверхкислым скрыто активным золам. По химическому составу

кислые золы отличаются от других видов побочных продуктов наличием частиц несгоревшего топлива, повышенным содержанием оксидов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 80%), что определяет их кислый и сверхкислый характер. Фазовый состав этих отходов характеризуется значительным содержанием стекла (до 75%). Высокое содержание в золе углерода и оксидов железа снижает ее качество [1]. Переработка и дальнейшее использование таких зол в строительстве требует дополнительных технологических решений.

Ведущими направлениями использования золы-уноса в мире являются: технология бетона и цемента (США); технология бетона и цемента, а также дорожное строительство (ЕС); технология цемента (Япония). Ведущими направлениями использования шлака, кроме бетонной технологии, являются наполнители для общестроительных и дорожных работ. Качество золы-уноса, используемой в бетоне, регламентируется стандартами ASTM C618 (США), EN 450 (ЕС) и национальными стандартами [4].

В России рациональными областями использования золы и шлака ТЭС определены следующие: добавка к цементу, не снижающая активности материала; компонент строительных бетонов и растворов; приготовление специальных бетонов (пенозолобетон, газозолобетон и др.); изготовление легких заполнителей для бетонов (пористый материал типа керамзита, аглопорита и т.п.); получение самостоятельного вяжущего материала; для дорожного строительства (наполнитель углеводородных вяжущих веществ, подготовка под покрытия и т.п.); в качестве сырья для химической промышленности (получение из зол  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , V и Ge); добавка к глине при изготовлении кирпича, черепицы и т.д. [1; 2].

В Беларуси применение смесей золошлаковых тепловых электростанций для бетонов регламентировано ГОСТ 25592-91 [10], золы-уноса тепловых электростанций для бетонов – ГОСТ 25818-91, при изготовлении шлакобетона (бетона на золошлаковых смесях тепловых электростанций или на топливном пористом шлаке) или бетона на зольном гравии – СТБ 1187-99, в строительных растворах при использовании песка золошлакового и песка из шлаков тепловых электростанций – СТБ 1307-2002.

По мнению довольно большого числа исследователей, на основе зол-уноса и золошлаковых смесей тепловых электростанций могут быть получены эффективные вяжущие вещества, которые в перспективе могут стать альтернативой портландцементу. Аналитический обзор ресурсо- и энергосберегающих технологий строительных материалов на основе минерально-щелочных и геополлимерных вяжущих, представленный в работе Н.А. Ерошкиной, М.О. Коровкина [5], показал перспективность применения низкокальциевой золы в качестве алюмосиликатного компонента бесклинкерных вяжущих. Низкое содержание активного оксида кальция, способствующего твердению и набору прочности материала, компенсируется дополнительным введением оксида кальция путем щелочной активации. Отмечаются преимущества вяжущих щелочной активации, которые заключаются в возможности использования широкого спектра промышленных отходов и отсутствии энергоемкой операции обжига.

Научной основой развития щелочных вяжущих служит концепция геополлимеров. Термин «геополлимер» предложен и впервые использован J. Davidovits в 1976 году. Применение термина «геополлимер» основано на том, что технология геополлимерных вяжущих предусматривает синтез полимерной структуры таких материалов из мономерных силикатных и алюминатных групп. Эти группы способны образовываться при разрушении в щелочных растворах первичной структуры горных пород или промышленных отходов алюмосиликатного состава [5].

Свойства геополлимеров, структура и области их применения зависят от соотношения Si/Al [5]:

- Si/Al = 1 – материалы для изготовления кирпича, керамики и других огнестойких изделий;
- Si/Al = 2 – материалы для изготовления вяжущих, бетона с низким выделением углекислого газа при производстве, а также материалы для капсулирования ядовитых и токсичных отходов;
- Si/Al = 3 – материалы для изготовления оборудования для литейного производства, стекловолокна;
- Si/Al > 3 материалы для изготовления герметизирующих покрытий.

Как установлено В.Д. Глуховским [6], в качестве активаторов твердения шлаков возможно использование шести групп химических соединений: гидроксиды щелочного металла (МОН); слабые соли кислот ( $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{M}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{M}_3\text{PO}_4$ , MF); силикаты ( $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$ ); алюминаты ( $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ); алюмосиликаты ( $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$ ); сильные соли кислот ( $\text{M}_2\text{SO}_4$ ).

Исследования показали, что использование жидкого стекла в качестве щелочного компонента приводит к сокращению сроков схватывания золощелочных вяжущих. Для обеспечения требуемых сроков схватывания в состав золощелочного вяжущего вводят добавки замедлители – молочную сыворотку [7], черный сульфатный щелок [8].

Поскольку использование в качестве щелочного компонента промышленного жидкого стекла из силиката-глыбы затратно, применяют углеродсодержащее жидкое стекло, изготовленное из отхода производства кристаллического кремния, содержащее высокодисперсные углеродистые примеси графита и карборунда [9]. Из других отходов промышленности в научных разработках в качестве щелочных компонентов вяжущих на основе кислых зол нашли применение шламы, образующиеся при производстве алюминия [10].

В последние годы большое количество разработок связано с оптимизацией режимов щелочной, сульфатно-щелочной активации, термоактивации, механического измельчения, сепарации с целью получения высокотехнологичного и высокоактивного вяжущего.

В работе [11] определены режимы, обеспечивающие увеличение гидравлической активности золошлаковых материалов за счет термической активации. Зола или шлак нагревали до температуры 1200...1350 °С за 3...5 мин, выдерживали при указанных температурах в течение 5...10 мин, а затем охлаждали до 800...1000 °С за 1...2 мин и измельчали. Увеличение гидравлической активности зол, содержащих оксиды кальция, кремнезем и глинозем, объяснено [11] фазовыми изменениями в структуре золы. Сделано предположение, что при нагреве золы возможно образование дополнительных гидравлических фаз в виде силикатов и алюмоферритов кальция за счет алюмосиликатного стекла золы, взаимодействующего со свободной известью, входящей в ее состав. Установлено, что количество  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в исходной золе выше, чем в термоактивированном продукте, полученном на ее основе, что косвенно подтвердило возможность появления в продуктах термоактивации новых гидравлически активных фаз. Об этом свидетельствовало и существенное увеличение прочности термоактивированных продуктов в сравнении с исходным сырьем.

В качестве серьезной альтернативы термическому синтезу, позволяющей существенно снизить энергетические затраты на получение материалов, рассматривается механохимический синтез. Отмечается [12], что методы механической активации твердых материалов и их смесей в измельчительных аппаратах обеспечивают не только активацию, но и реакции синтеза. Механизм действия данных методов объясняется [12] тем, что гидравлически активные минералы золы:  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\beta\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  – находятся внутри каплей стекла или покрыты тонким слоем стекла, затрудняющим контакт минералов с водой. Помол золы обеспечивает разрушение пленок из стекла и вскрывает активную часть золы, что позволяет использовать ее в качестве вяжущего материала.

Предложенное авторами работы [13] сочетание механической и сульфатно-щелочной активации, выполненное путем обработки механически активированной кислой золы водными растворами кальцийсодержащих растворов, обеспечило связывание извести кислыми золами. После выдержки в кальцийсодержащих растворах кислотный модуль золы  $M_3 = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO})$  уменьшился от 4,49 до 1,50, а коэффициент качества золы  $K = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2$  увеличился от 0,62 до 1,21. Добавление к смеси на последующей стадии химической активации сульфата кальция приводит к образованию гидросульфоалюминатов кальция  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ , способствующих образованию цементного камня. Таким образом, механически активированные указанным способом золы могут быть использованы как вяжущие материалы, частично заменяющие цемент [14].

Механохимическая обработка позволила получить из кислой золы вяжущее вещество, обеспечивающее при нормальном твердении прочность зольного камня 10,5 МПа, а при твердении в условиях термообработки (179 °С, давления автоклава 10 атм) – 36,5 МПа [15]. Авторы работы [14] к кислой золе гидроудаления влажностью не более 15% (крупностью не более 1 мм) добавляли необходимое количество свежеприготовленной гидратной извести (крупностью не менее 500 мкм) и двуводного гипса. В качестве кислой золы использовался золошлак гидроудаления. Отмечается, что использование свежеприготовленной гидратной извести позволило исключить негативное влияние карбонатов в составе вяжущего, образующихся в результате карбонизации гидроксида кальция. Далее полученную смесь перемешивали и активировали в центробежно-эллиптической мельнице непрерывного действия.

**Заключение.** Приведенный краткий обзор показывает, что современные тенденции развития исследований и разработок вяжущих направлены на производство и применение преимущественно композиционных их разновидностей с наполнителями из местного природного и техногенного минерального сырья. Решение проблем ресурсо- и энергосбережения в строительстве на основе разработок в области эффективных мало- и бесклинкерных вяжущих, в том числе и с использованием золошлаковых отходов ТЭС, работающих на местных видах топлива, является актуальным направлением исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дворкин, Л.И. Эффективные цементно-зольные бетоны / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин, Ю.А. Корнейчук. – Ровно, 1998. – 190 с.
2. Ляхевич, Г.Д. Технология и эффективность использования торфяных зол в цементном бетоне / Г.Д. Ляхевич, А.Г. Ляхевич, Д.В. Ортнер // Наука и техника. – № 2. – 2015. – С. 16–23.
3. Критерии качества, классификация и направления утилизации золы от сжигания твердого топлива / И.И. Лиштван [и др.] // Природопользование. – 2014. – Вып. 25. – С. 182–192.
4. Нисневич, М.Л. Утилизация попутных продуктов горения угля в промышленности строительных материалов / М.Л. Нисневич, Г.А. Сиротин // Управление производством и использование продуктов горения угля : обзор 15-го Междунар. симпози. / М.Л. Нисневич, Г.А. Сиротин // Строительные материалы. – № 9. – 2003. – С. 39–41.

5. Ерошкина, Н.А. Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов на основе минерально-щелочных и геополлимерных вяжущих : учеб. пособие / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза : ПГУАС, 2013. – 156 с.
6. Глуховский, В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны [Текст] / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – Киев : Будівельник, 1978. – 184 с.
7. Вяжущее : пат. 2237631 РФ, МПКС04В12/04, С04В7/28 / В.В. Русина, Е.Н. Подвольская, А.А. Шихалева, И.В. Журавлева ; заявитель Братский гос. ун-т. – № 2002135498/03 ; заявл. 26.12.02 ; опубл. 10.10.04 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2004.
8. Вяжущее : пат. 2458876 РФ, МПКС04В12/04, С04В 7/28 / В.В. Русина, О.Д. Исакова, А.Э. Красногорова ; заявитель Братский гос. ун-т. – № 2010146205/03 ; заявл. 12.11.10 ; опубл. 20.08.12 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2012.
9. Вяжущее : пат. 2138455 РФ, МПК С04В12/04, С04В7/28 / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова, Е.Н. Подвольская ; заявитель Братский индустриальный ин-т. – № 2010136285/03 ; заявл. 04.02.98 ; опубл. 27.09.99 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 1999.
10. Золоцементное вяжущее (зольтит) на основе кислых зол тепловых электростанций : пат. 2452703 РФ, МПК С 04 В 7/28 / В.С. Прокопец, В.М. Хлестунов ; заявитель В.С. Прокопец, В.М. Хлестунов. – № 2010138241/03 ; заявл. 15.09.10 ; опубл. 10.06.12 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. – 2012.
11. Уфимцев, В.М. Термоактивация вяжущих свойств минеральных расплавов / В.М. Уфимцев, Ф.Л. Капустин // Технологии бетонов. – 2014. – № 1 (90). – С. 19–21.
12. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев ; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т хим. твердого тела и механохимии. – Новосибирск : Академ. изд-во «Гео», 2009. – 155 с.
13. Kaminsky, Yu.D. Mechanochemical initiation of new formations in acidic ash / Yu.D. Kaminsky, T.E. Shoeva, E.N. Timoshenko // Book of Abstracts. III Inter. Conf. «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies». – Novosibirsk, May 27–30, 2009. – Novosibirsk, 2009. – P. 221.
14. Способ получения вяжущего : пат. № 2519251 РФ, МПК С04В7/28 (2006.01) / Т.Е. Шоева, Ю.Д. Каминский, В.С. Баев ; заявитель и патентообладатель СИБСТРИН (RU). – № 2011140900/03 ; заявл. 07.10.2011 ; опубл. 10.06.2014 // Бюл. – 2014. – № 16. – 4 с.

Поступила 09.06.2016

#### MODES AND METHODS FOR ACTIVATION ASH WASTE THERMAL POWER PLANTS

**L. PARFENOVA, V. BOZYLEV, A. SHVEDOV, M. VYSOTSKAYA**

*The article highlighted the need for addressing issues related to the disposal of ash and slag waste thermal power plants, working with wood and peat. It is noted that the ash consists of the chemical elements predetermining the possibility of their use in producing binders. Modern approaches to the evaluation of the chemical composition of the ash wastes and determination of their applications are presented. Made a brief overview of the modes and methods of activation of ash waste. Analyzed studies in the field of binding alkaline activation. It is shown that in scientific research as alkaline components binders based on acidic ash are used industrial waste. An effective and low power method of activation of ash and slag waste thermal power plants is method of mechanochemical activation. In is noted the importance of development of efficient small and withoutlinker binders based on ash and slag waste thermal power plants running on local fuels.*

**Keywords:** ash waste, alkaline activation, thermal activation, mechanochemical activation, the activator of hardening, withoutlinker binding.