

*О.Г. Дрючко, канд. хім. наук, доцент
Д.О. Стороженко, канд. хім. наук, доцент
Н.В. Бунякіна, канд. хім. наук, доцент
І.О. Іваницька, канд. хім. наук, доцент
Р.О. Семибаламут, студент, Д.В. Голубятников, студент
Полтавський національний технічний університет
імені Юрія Кондратюка*

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ФАЗОВО-МІНЕРАЛОГІЧНОГО СКЛАДУ ВІДХОДІВ ТЕС У ПРОЦЕСІ ПИЛОПОДІБНОГО СПАЛЮВАННЯ ВУГІЛЛЯ

За емпіричними даними з комплексного диференціально-термографічного аналізу і хімічного аналізу зразків зольного залишку Старобешівської ТЕС з'ясовано закономірності зміни фазово-мінералогічного складу, властивостей золи-винесення у процесі пилоподібного спалювання вугілля. Встановлено форми знаходження та кількісний розподіл промислово значимих компонентів зольних відходів теплоенергетики, що визначають їх цінність як техногенної мінеральної сировини.

Ключові слова: зола-винесення, фазовий склад, мінералогічний склад, властивості, техногенна мінеральна сировина.

Вступ. Значну частину (67,5%) в енергетичному комплексі України становлять теплові електростанції (ТЕС). Залежно від технологічного обладнання, умов підготовки палива і застосованих режимів спалювання на кожен тону вугілля припадає від 140 до 250 кг твердого мінерального залишку, що призвело до накопичення десятків мільйонів тонн золо-шлакових відходів зі значним щорічним його збільшенням. .

У той же час провідні вчені [1 – 6] довели, що золи вугілля є сировиною, багатою оксидами кремнію (40 – 60%), алюмінію (15 – 25%), заліза (6 – 15%) та мікродомішками (біля 50 елементів періодичної системи). За складністю й багатоконпонентністю вмісту відходи ТЕС відповідають техногенним родовищам, які можна переробляти відомими методами збагачення з отриманням цінних компонентів і наступним використанням одержаних продуктів. У зв'язку із цим надзвичайної актуальності набуває проблема вдосконалення системи поводження з відходами ТЕС.

Мета і задачі досліджень. Для розроблення науково обґрунтованих технологічних рішень щодо раціонального використання відходів ТЕС необхідне комплексне вивчення якісного складу і властивостей золо-шлакових відходів, а також установлення закономірностей зміни мінеральної частини вугільного палива в процесі пилоподібного спалювання.

При спалюванні твердого палива на теплоелектростанціях утворюються тверді відходи у вигляді золи-винесення та шлаку, що відрізняються один від одного гранулометричними і мінералогічними складовими. Співвідношення цих продуктів визначається видом палива й технологією спалювання; в середньому масовий розподіл між золою-винесення і шлаком можна оцінити як 80 та 20% відповідно.

Для виявлення закономірностей, що визначають зміну мінеральної частини палива, а відповідно і хімічного складу вуглевідходів у процесі пилоподібного спалювання, використовували зразки й експериментальні дані з комплексного диференціально-термографічного аналізу і хімічного аналізу зольного залишку, надані технічним відділом Старобешівської ТЕС Донецької області.

Результати досліджень та їх аналіз. Дослідження проводили на пробах незбагаченого вугілля зразка Б (буре) і зразка К (кам'яне) родовищ, що визначають

паливний баланс ТЕС. Технічні характеристики і хімічний склад дослідних зразків наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад лабораторної золи проб вугілля Б (бурого) і К (кам'яного)

Зразок вугілля	Вид палива	Склад оксидів у перерахунку на суху речовину, %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO+MgO	Na ₂ O+K ₂ O
Б	буре	52,2	21,7	0,5	8,4	8,3	7,2	1,7
К	кам'яне	54,7	23,4	0,3	11,3	2,1	7,6	0,6

Виконаний термогравіметричний аналіз проб вугілля виявив шість явних термічних ефектів (піків), що відповідають різним фазовим перетворенням у структурі вугільних зразків (див. табл. 2).

Таблиця 2 – Значення температури фазових перетворень у структурі зразків вугілля Б (бурого) і К (кам'яного)

Термічний ефект	Зразок Б (буре)	Зразок К (кам'яне)	Характер перетворення	Фазові перетворення
I ефект	125 °C	169 °C	ендотермічний	втрати гігроскопічної вологи для мінералів каолінітової групи (вміст якої ~ 1 ÷ 2%)
II ефект	362 °C	381 °C	екзотермічний	характеризує початок горіння органічної речовини (температура повного вигорання орг. маси тим вища, чим більший її вміст та швидкість нагрівання)
III ефект	450 °C	460 °C	ендотермічний	характеризує дисоціацію <i>сидериту</i> FeCO ₃ з утворенням <i>магнетиту</i> Fe ₃ O ₄ і FeO та початок ступінчатого розкладання <i>піриту</i> FeS ₂ (46,6% Fe, 53,4% S) і <i>марказиту</i> FeS ₂ до FeS
IV ефект	515 °C	545 °C	ендотермічний	пов'язаний з дегідратацією й аморфізацією <i>каолініту</i> Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈ , тобто починається руйнування кристалічної решітки і перехід <i>кварцу</i> із α-SiO ₂ (низькотемпературної) у β-SiO ₂ (високотемпературну) модифікацію. Зменшення маси при цьому пояснюється втратою кристалізаційної вологи глинистими мінералами
V ефект	745 °C	780 °C	ендотермічний	зумовлений дисоціацією магнієвих складових <i>доломіту</i> CaMg(CO ₃) ₂
VI ефект	900 °C	938 °C	екзотермічний	характерний для всіх мінералів каолінітової та карбонатної груп, пов'язаний з повним розпадом <i>мета-каоліну</i> з утворенням суміші кристалічних продуктів – <i>кварцу</i> , <i>силіманіту</i> (Al ₂ O ₃)(SiO ₂) і <i>муліту</i> (хімічний склад змінний: від Al ₆ Si ₂ O ₁₃ до Al ₄ SiO ₈ (тобто від 3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ до 2Al ₂ O ₃ ·SiO ₂))

При подальшому збільшенні температури зменшується кількість *силіманіту* і зростає вміст *муліту*. При температурах, близьких до 1100°C, утворюється суміш слабкозакристалізованого α-, β-кварцу. Раніше утворений *магнетит* при температурах 800 – 900°C окиснюється до *гематиту* зі значною кількістю аморфної речовини.

Аналізуючи проведені дослідження, можна відзначити, що у результаті нагрівання твердого палива в окиснювальному середовищі до температур 1000 – 1200°C мінерали каолінітової групи переходять в основному в суміш муліту, α-кварцу і

високотемпературних модифікацій двоокису кремнію. Мінерали, що містять сполуки заліза, переходять в окис заліза, магнетит і магнетит з незначним умістом гематиту.

Нині поява можливості застосування двовимірних детекторів дозволяє здійснити кількісний аналіз досліджуваної суміші фаз зразків за методом Рітвельда, результати якого наведено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Фазові компоненти золи за рентгенографічними дослідженнями

Компоненти золи	CaO	SiO ₂ – (1)	Fe ₂ O ₃	CaSO ₄	MgO	Fe ₃ O ₄	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (3CaO•Al ₂ O ₃)	Ca ₂ FeAlO ₅	Ca ₂ SiO ₄ (2CaO•SiO ₂)	SiO ₂ (2)
Масова частка, %	11,96	20,36	4,50	11,90	2,12	5,18	7,64	20,00	10,23	6,11

Використання вказаного методу рентгеноструктурного аналізу дозволяє оперативно здійснювати моніторинг складу вихідної золи [7], стежити за змінами її складу при збагаченні, фільтрації, інших процесах обробки золи, що виконуються на підготовчих етапах перед їх використанням.

Висновки:

1. Здійснено аналіз проблем накопичення відходів теплоенергетики та існуючих напрямів використання золо-шлакових матеріалів.

2. З'ясовано домінуючі фактори, які впливають на формування фазово-мінералогічного й елементного складів відходів ТЕС.

3. Виявлено залежність зміни якісного складу золо-шлакових відходів теплоелектростанцій від технологічних властивостей вихідного палива й умов його спалювання.

4. Установлено закономірності форм знаходження та кількісний розподіл промислово значимих компонентів золо-шлакових відходів теплоенергетики, що визначають їх цінність як техногенної мінеральної сировини.

5. Розглянуто варіанти можливих напрямів і способів комбінованого безвідходного перероблення золо-шлакових матеріалів.

Література

1. Малый Э.А. Справочник по утилизации отходов ТЭС / Э.А. Малый, М.Л. Дорфман. – М., 1995. – 158 с.

2. Соловей В.В. Технология утилизации золо-шлаковых отходов твердотопливных теплоэлектростанций [Электронный ресурс] / В.В. Соловей, І.А. Воробйова, Т.В. Воловіна. – Режим доступу: <http://waste.com.ua/cooperation/2006/theses/solovey.html>.

3. Никольская Н.И. Технология комплексной переработки золошлаковых отходов ТЭС Иркутской области [Электронный ресурс] / Н.И. Никольская. – Режим доступу: <http://www.minproc.ru>.

4. Павленко С.И. Технология извлечения оксида алюминия из золы ТЭС Кузбасса / [С.И. Павленко, Л.П. Ни, В.И. Лактионова и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2000. – № 6. – С. 4 – 6.

5. Борбат В.Ф. Исследование возможности обогащения золы-уноса ТЭЦ по редким и цветным металлам для их последующего извлечения / [В.Ф. Борбат, Ю.Л. Михайлов, Л.Н. Адеева и др.] // Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42, вып. 5. – С. 86 – 90.

6. Иткин Ю.В. Об использовании отходов добычи и обогащения углей для производства аглопорита / Ю.В. Иткин, М.Я. Шпирт // Уголь. – 1980. – № 5. – С. 49 – 51.

7. Клейман Р.Я. Количественный рентгенофазовый анализ углеотходов при их использовании в производстве кирпичей / [Р.Я. Клейман, Г.Б. Скрипченко, М.Я. Шпирт и др.] // Химия твердого топлива. – 1991. – № 6. – С. 135 – 137.