

С. В. Плышевский*, П. А. Лыщик*, А. И. Науменко*,
Л. М. Виноградов, С. М. Добкин**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОЛЫ-УНОСА ИЗ ТОПКИ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ ПРИ СЖИГАНИИ ФРЕЗЕРНОГО ТОРФА

В настоящее время в связи с переводом ряда тепловых электростанций на сжигание местных видов топлива (древесной щепы, опилок, торфа и др.) и использование альтернативных видов топлива, в том числе влажных и высокозольных органоминеральных отходов производства, возникает проблема утилизации зольных остатков. Особенно остро она стоит для энергетических установок в малой энергетике, оборудованных топками с псевдоожигенным слоем [1], в которых в золу-унос переходит мелкодисперсная часть инертного наполнителя, в среде которого сжигается топливо.

Сведений о физико-химических свойствах образующейся в топке псевдоожигенного слоя золы-уноса, соотношении в ней песчаной и зольной составляющих, гранулометрическом и минеральном составе, позволяющих определить эффективные направления ее использования, отсутствуют.

В последнее время появилось много публикаций о свойствах образующейся золы и золы с уносом при сжигании практически всех видов твердого топлива и растительного сырья (биомассы) в обычных топках [2–5], в которых рассмотрены особенности образования золы-уноса от условий сжигания топлива, приведены исчерпывающие данные об их характеристиках, а также о возможных областях применения. Однако пока нет подобной информации о золе-уносе при сжигании влажного и высокозольного торфа в псевдоожигенном слое в среде кварцевого песка при температуре 750–800 °С.

В связи с указанным выше цель данной работы – изучить состав и свойства золы-уноса, образующейся в водогрейном котле с топкой псевдоожигенного слоя тепловой мощностью 3,0 МВт при сжигании фрезерного торфа с влажностью до 65% и содержанием золы до 30% и выше и установить возможность ее применения для получения композиционных цементов. Псевдоожигенный слой состоял из кварцевого песка фракции 0,4–1,6 мм, содержащей около 2% торфа, поддерживался воздухораспределительной решеткой, через которую подводился первичный воздух. Технология сжигания осуществляется таким образом, что подовая зола вместе с кварцевым песком подвергается циклонной сепарации, после которой крупная фракция песка и золы возвращается в топку, а мелкая объединяется с золой уноса и выделяется хвостовой циклонной системой очистки дымовых газов [6].

В работе для изучения характеристик золы-уноса использовались современные физико-химические методы исследования: лазерный дисперсионный анализ, электродондовый рентгеноспектральный микроанализ, термогравиметрический и рентгенофазовый анализы. Определялись также ее плотность, удельная поверхность, рН золы-уноса и химическая активность.

Для исследований пробу золы-уноса отбирали из бункера блока циклонов котельной установки. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1–3 и в табл. 1–3.

Интегральная и дифференциальная кривые распределения зернового состава золы-уноса, полученные на приборе «Analysette 22» фирмы FRITSCHE, приведены на рис. 1.

* Белорусский государственный технологический университет, г. Минск.

** ОАО «ГСКБ», г. Брест, Республика Беларусь.

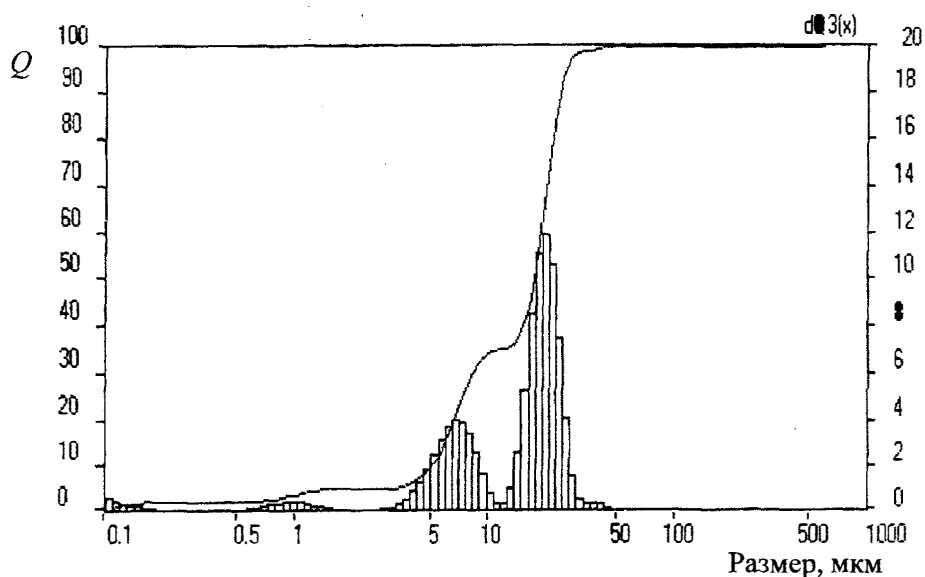


Рис. 1. Интегральная и дифференциальная кривые распределения зернового состава золы-уноса

Как видно, в золе-уноса присутствуют четыре фракции частиц: 0,1–0,2 мкм составляют 2%; 0,6–1,2 мкм – 3%; 3,5–12 мкм – 35% и фракции 12–48 мкм – 60%. Частицы размером 3,3–50 мкм составляют 95%.

Для получения полной характеристики фазового состава золы-уноса проведен ее дифференциально-термический и термогравиметрический анализы с помощью устройства совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (Швейцария). Результаты анализа представлены на рис. 2 и в табл. 1. Масса образца анализируемой пробы золы-уноса 80,396 мг, скорость подъема температуры была принята 10 °С/мин, предел изменения температур 25–1000 °С.

Таблица 1

Данные дифференциально-термического и термогравиметрического анализов пробы золы-уноса

Диапазон температур, °С	Термический эффект		Потеря массы		Характеристика превращений
	интервал, °С	максимум, °С	%	г/мин	
26,95–115,11	26,95–115,11	–	1,0699	0,096	Удаление механически связанной воды
115,11–199,74	115,11–199,74	Эндоэффект, 133,76	1,3767	0,162	Удаление кристалл-гидратированной воды
199,74–332,83	–	–	0,6064	0,040	Удаление кристалл-гидратированной воды
332,83–509,72	332,83–509,72	Экзоэффект, 437,48	1,9588	0,098	Выгорание углерода
509,72–636,95	–	Слабый эндоэффект, 571,82	0,4990	0,040	Возможное удаление химически связанной воды
636,95–762,48	636,95–762,48	Эндоэффект, 743,15	3,2850	0,253	Возможное разложение карбонатов
762,48–986,91	–	–	0,1181	0,006	Продолжение декарбонизации
26,95–986,91	–	–	8,9139	–	–

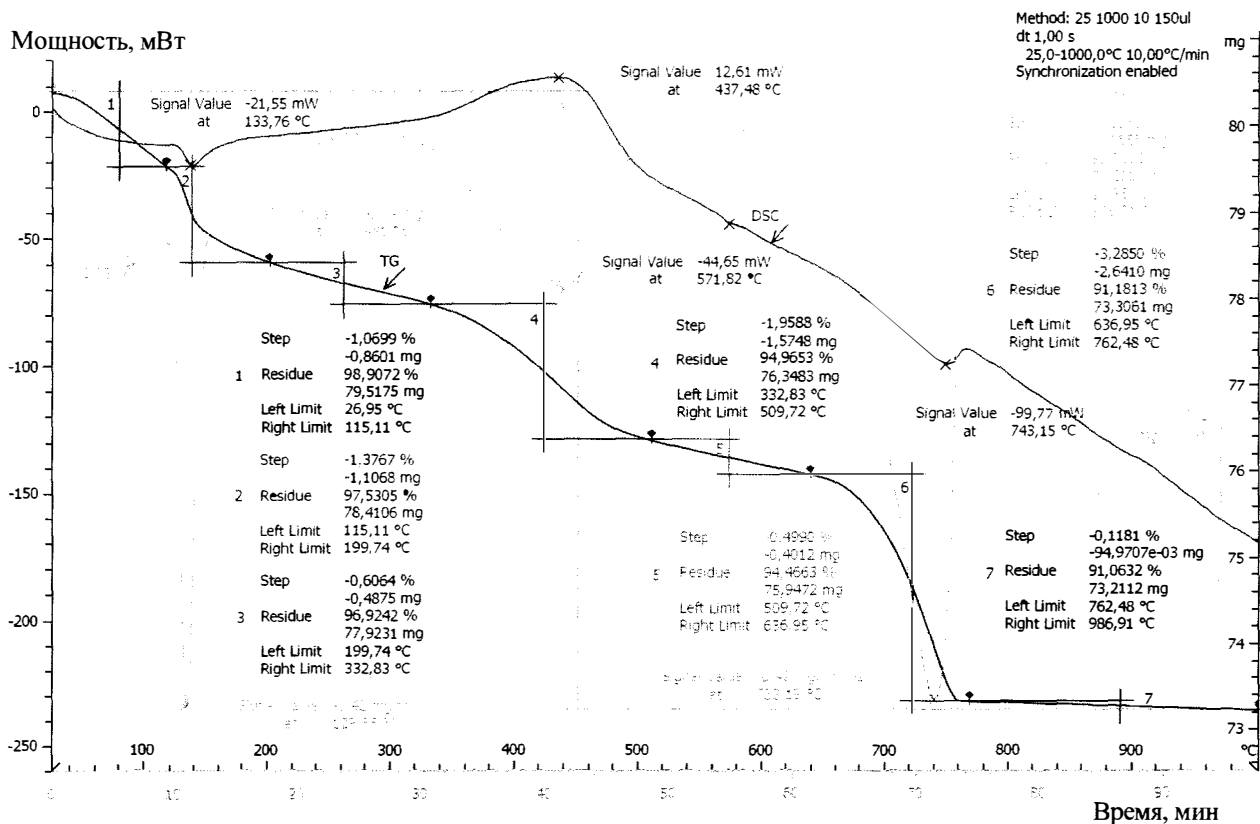


Рис. 2. Кривые ДТА и термогравиметрии DSC, TG и DTG золы-уноса

Как видно по результатам анализа, в золе-уносе содержится около 3% воды с различной формой связи, остатки несгоревших углеродных частиц (до 2%), что согласуется с данными рентгенофазового анализа, и, возможно, карбонаты магния и кальция. Присутствие последних может быть обусловлено низкой температурой в зоне горения (740 °C), когда отсутствуют условия образования силикатов. Образование карбонатов в золе-уносе можно, по-видимому, объяснить карбонизацией оксидов магния и кальция диоксидом углерода из продуктов горения торфа.

Для уточнения химического и минерального составов золы-уноса привлечен метод точечного микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2001 JEOL (Япония). Проведены анализы как золы-уноса из топки с псевдоожиженным слоем при сжигании торфа, так и зольного остатка, полученного при сжигании торфа в лабораторной печи.

Микрофотографии торфяной золы и золы-уноса приведены на рис. 3.

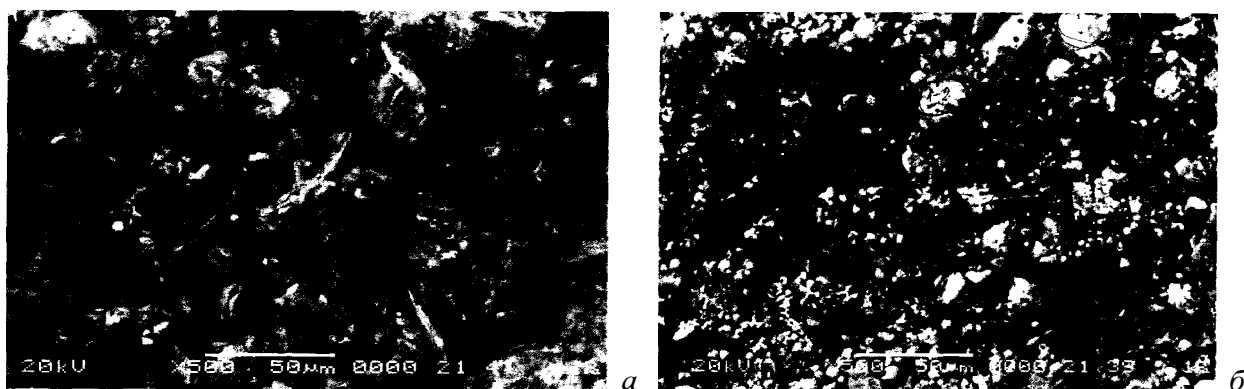


Рис. 3. Микрофотографии торфяной золы (а) и золы-уноса из топки с псевдоожиженным слоем при сжигании торфа (б)

Видно, что зола торфа и зола-уноса из топки с псевдооживленным слоем при сжигании торфа существенно отличаются. Последняя имеет более мелкие частицы, размер которых не превышает 50 мкм. Их можно разделить на четыре вида: мелкие частицы (зерна размером менее 5 мкм); шаровидной формы, возможно полые, с размером 10–20 мкм; неправильной формы (многогранники, частицы овальной формы со средним размером 10–40 мкм) и агрегированные ноздреватые размером до 50 мкм. Кроме того, видны отдельные частицы черного цвета, которые можно однозначно отнести к коксовому остатку торфа.

Количественный анализ микроструктуры, проведенный по микрофотографиям золы-уноса методом случайных линий, позволил установить объемные доли частиц указанного вида. Так, доля частиц в виде сфер не превышает 7%, частиц овальной формы – 2,5%. Установленное низкое содержание полых сфер согласуется с данными по их содержанию при низкотемпературном сжигании бурого и каменного углей [6]. Для установления химического состава золы-уноса и его отдельных частиц сняты их рентгеноэмиссионные спектры, по результатам обработки которых установлен химический состав изучаемых объектов (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав образцов торфяной золы и золы-уноса из топки с псевдооживленным слоем при сжигании торфа, мас. %

Компоненты	Торфяная зола	Зола-унос			
		Усредненный состав	Мелкие и овальные частицы	Сферы	Частицы агрегированные круглой и многогранной формы
C	6,56	6,74	-	-	-
Al ₂ O ₃	5,24	4,40	1,49–4,25	3,30	5,42
SiO ₂	7,03	23,94	71,42–80,93	5,88	7,71
SO ₃	2,61	0,84	-	-	-
CaO	43,40	28,29	9,49–10,60	31,79	32,91
FeO	35,16	30,47	8,08–13,80	54,68	52,95
Na ₂ O	-	0,28	-	-	-
MgO	-	0,56	-	0,71	0,78
P ₂ O ₅	-	1,31	-	2,71	-
Cl	-	0,18	-	-	-
K ₂ O	-	0,99	-	0,93	-
TiO ₂	-	-	-	-	0,22
V ₂ O ₅	-	-	0–0,13	-	-

Как видно по данным, приведенным в табл. 2, в золе-уносе содержится ряд оксидов и элементов, которые не обнаруживаются в торфяной золе. Это объясняется как условиями их образования, так и появлением в золе-уносе ингредиентов кварцевого песка. По нашему мнению, при фиксируемой приборами низкой температуре в объеме топки фактически в псевдооживленном слое локально появляются более высокие температуры горящих частиц топлива, приводящие к испарению летучих элементов и оксидов как из торфа, так и с поверхности зерен кварцевого песка, в частности Na₂O, K₂O, P₂O₅, Cl. Пары их конденсируются на пылевидных частицах золы-уноса и кварцевого песка в газовом потоке, вступают в химическое взаимодействие с ними с образованием легкоплавких аморфных соединений, представленных в золе-уносе в виде сфер (стекловидные частицы) агрегированных ноздреватых частиц. Появление в золе-уносе частиц с высоким содержанием оксидов железа объясняется удалением с поверхности зерен кварцевого песка железистооксидной пленки за счет их взаимного трения в псевдооживленном слое. Поскольку рентгенографическим анализом

аморфные новообразования не определяются, можно предположить, что сферы и ноздреватые агрегированные частицы по составу являются близкими к алюмоферритам и алюминатам кальция. Присутствуют в золе-уносе, как установлено методом термогравиметрии, также вторичные карбонаты кальция и магния. Сопоставление содержания оксидов элементов в золе торфа и в золе-уносе позволяет предположить, что зола торфа и кварцевый песок в золе-уносе находится примерно в соотношении (2–3):1, причем, частицы кварцевого песка имеют высокую дисперсность и покрыты, по-видимому, кальцийалюмоферритной пленкой (мелкие и овальные частицы).

Сравнительная характеристика объекта исследования и зол-уноса некоторых видов топлива при сжигании в высокотемпературных топках котельных приведена в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительная характеристика исследованной золы-уноса и зол уноса при сжигании бурого и каменного углей

Компоненты и характеристики	Зола-унос котельной установки РУП ЖКХ, г. Опшьяны	Зола-унос Рязанской ГРЭС, работающей на буром угле месторождения Ирша [7]	Зола-унос ТЭС, работающей на буром угле Канско-Ачинского месторождения [8]
C	6,74	-	-
Al ₂ O ₃	4,40	10,86	16,1
SiO ₂	23,94	46,44	47,2
SO ₃	0,84	2,17	2,2
CaO	28,29	22,15	19,6
CaO _{своб}	-	3,55	-
FeO+ Fe ₂ O ₃	30,47	10,00	7,1
Na ₂ O	0,28	0,74	0,3
MgO	0,56	5,98	3,7
P ₂ O ₅	1,31	-	-
Cl	0,18	-	-
K ₂ O	0,99	0,56	0,8
TiO ₂	-	0,60	-
Гигроскопическая влага, %	1,07	0,07	2,0
Удельная поверхность, м ² /кг	286	374	-
Остаток на сите 008, %	0,00	7,00	5,0
Насыпная плотность, кг/м ³	600	-	920
Истинная плотность, кг/м ³	2450	-	2941
pH	8,0	-	-
Химическая активность, мг CaO/г	22,4	-	-
K _{осн} по Баженову	1,02	0,40	0,26
Класс	II	II	II
Применение	А, Б	А, Б	А, Б

Таким образом, зола-унос из топок с псевдоожиженным слоем, работающих на торфе, при сжигании его в слое кварцевого песка по минералогическому составу, форме частиц близка к золе-уносу бурого и каменного углей, но по химическому составу она отличается соотношением SiO₂ и CaO, более высоким содержанием FeO + Fe₂O₃, меньшим содержанием MgO, Al₂O₃, SO₃; дополнительно содержит в своем составе P₂O₅.

По показателям свойств исследованную золу-унос можно отнести к нейтральной, обладающей слабой активностью. Активность ее обусловлена присутствием несвязанного дисперсного SiO_2 , прошедшего термическую обработку.

В соответствии с требованиями ГОСТ 25818-91 и ГОСТ 25592-91 к золам и золе-уносу энергетических установок золу-унос из топок с псевдоожиженным слоем, работающих на торфе, при сжигании его в слое кварцевого песка по химическому составу и дисперсности можно отнести к классу II, по применению – к группе А и Б, т. е. она может использоваться в составе бетонов и строительных растворов.

Исследованиями авторов [9] показана возможность использования указанной золы-уноса для получения композиционных цементов, рекомендуемых нами для применения в дорожном строительстве. Разработан композиционный цемент марки 400, содержащий 30% золы-уноса, который был опробован для приготовления цементогрунтовой смеси при сооружении опытного участка лесной автомобильной дороги. В настоящее время указанный участок дороги проходит комплексные эксплуатационные испытания.

Литература

1. Бородуля В. А., Виноградов, Л. М. Сжигание твердого топлива в псевдоожиженном слое. Минск: Наука и техника, 1980. – 190 с.
2. Зырянов В. В. Зола уноса – техногенное сырье. Новосибирск: ООО НПФ «Нанопорошковые технологии», 2009. – 319 с.
3. Данилович И. Ю., Сканава Н. А. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов. М.: Высшая школа, 1988. – 72 с.
4. Староверов В. Д. Золой ТЭС в цементах и бетонах // Научно-исследовательская работа студентов, аспирантов и молодых ученых СПбГАСУ: Сб. научных трудов студентов, аспирантов и молодых ученых победителей конкурсов 2010 г. СПб.: СПбГАСУ, 2011. Вып. 6. С. 37–47.
5. Иванов И. А. Легкие бетоны с применением зол электростанций М.: Стройиздат, 1986. – 135 с.
6. Бородуля В. А., Добкин С. М., Галуза С. А., Лосовский И. Г. Опыт внедрения в ЖКХ Гродненской области первой автоматизированной котельной установки с кипящим слоем на фрезерном торфе // Энергоэффективность. 2011. № 10. С. 16–20.
7. Тарасова А. Н., Грановская И. В., Рояк Г. С. К вопросу замены части цемента в бетоне золой уноса // Информационно-аналитическое обозрение. Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. 2007. № 1(01). С. 69.
8. Пат. 2252923 RU, МПК7 С 04 В 28/26, С 04 В 111:20. Сырьевая смесь для приготовления золошлакового бетона / В. В. Русина, Е. Н. Подвольская; заявитель Братский государственный технический университет; заявл. 15.12.2003; опубл. 27.05.2005.
9. Лыщик П. А., Науменко А.И. Применение цементогрунта на лесных автомобильных дорогах // Автомобильные дороги и мосты. 2014. № 2. С. 81–83.