

МЕТОДИ АКТИВАЦІЇ ЗОЛИ ВІНОСУ ТЕС

Ковальський В.П.К.т.н., доцент кафедри МБА ВНТУ.

Сідлак О.С.

Анотація

При згорянні вугілля на теплових електростанціях в Україні щорічно утворюється золи та шлаків, 7-9 млн. тонн (50 - 200 грамів золи на 1 кВт/г виробленої електроенергії) . Вирішення екологічних та економічних проблем України, пов'язаних з використанням відходів енергетики у будівництві, потребує розробки ефективних методів активації інертної частини відходів, що поліпшить ступінь їх утилізації та якість будівельних матеріалів де вони будуть використовуватись.

Проаналізовано методи активації золи винесення ТЕС їх види та основні властивості. Розглянуто існуючі технічні засоби для механічної, механохімічної та інших методів активації. Наведено приклад використання в сучасних будівельних матеріалах золи та шлаку ТЕС, залежно від виду активації, мінералогічного та хімічного складу.

Ключові слова: зола, ТЕС, методи активація, будівельні матеріали.

Вступ

Найперспективнішими для утилізації у виробництві будівельних матеріалів, з точки зору мінералогічного та хімічного складів, є відходи теплоенергетичної галузі, які представлені золами та шлаками ТЕС.

Ефективні способи введення значної кількості золошлакових відходів до складу різних видів будівельних матеріалів, у тому числі бетонних сумішей, можуть бути реалізовані шляхом використання сучасних технологій отримання в'язучих низької водопотреби, тонкомелених цементів та інтенсивної технології окремого приготування складових бетонної суміші, випуск композиційних цементів та інші. Це в свою чергу дозволить економити клінкерну складову цементу за рахунок використання активних мінеральних додатків.

Враховуючи те, що частинки золи мають правильну сферичну форму, бетонна суміш з цією добавкою отримує додатковий пластифікувальний ефект, що покращує укладання сумішей. Таким чином золи і шлаки теплових електростанцій є дешевим і відновлюваним джерелом сировини, яку використовують у виробництві будівельних матеріалів.

Метою роботи являється аналіз існуючих методів активації золи винесення. Визначення основних особливостей та ефективності різних методів, а також подальше використання активованої золи у сучасних будівельних виробках.

Аналітичні дослідження

Кількість золошлакових відходів, що використовується у складі в'язучої речовини та бетонної суміші, може бути збільшена за рахунок її активації різними способами, в тому числі механічним, хімічним, термічним та комплексним (гідромеханічним, механохімічним, електро-механохімічним). [2,3,9,11]

Механічна активація полягає у підвищенні питомої поверхні вихідної золи шляхом її помелу. Для помелу використовують: шаровий млин, вібраційний млин, молотковий млин дезінтегратор. Дезінтегратор являється однією з найкращих установок для ультра-мілкового помелу в тому числі й для помелу золи. [8].

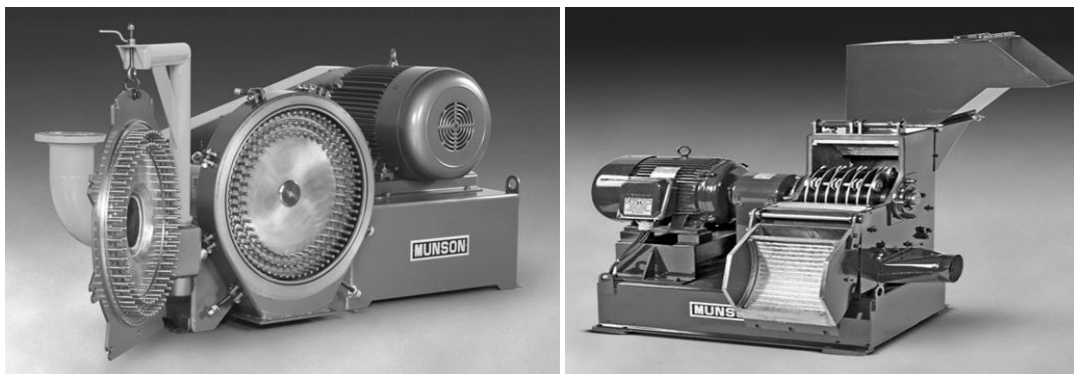


Рисунок 1. Дезінтегратор CIM-24-MS, та молотковий млин фірми Munson Machinery.

Це сприяє не тільки кількісному підвищенню реакційної здатності реагентів, але й має якісний ефект: формування нових активних поверхонь алюмосилікатної фази, що містять мікродфекти, які відрізняються високою поверхневою енергією і, відповідно, реакційною здатністю. У той же час підвищення питомої поверхні золи більше $700 \text{ м}^2/\text{кг}$ призводить до зниження міцності внаслідок збільшення водопотреби.

Відокремлення більш тонкої фракції золи (до 45 або 90 мкм) можливо не тільки завдяки помелу, але й шляхом сепарації. Такий підхід сприяє економії енергії в процесі помелу, але не дозволяє утилізувати всі 100 % золи. [4,10]. В таблиці 1, розглянуто взаємозв'язок між видами паливних зол і шлаків, способами їх активації та можливостями їх використання в складі будівельних матеріалів і виробів.

Таблиця 1. Залежність використання зол та шлаків від методу їх активації з подальшим використанням.

Найменування відходів теплоенергетики	Вид активації	Будівельні матеріали і вироби	Сфера використання
Золи-винесення	хімічна (лужноземельна)	в'язучі речовини, модифіковані пластифікуючими добавками з вмістом золи до 35 мас.%	товарні бетонні суміші

Продовження таблиці 1.

Золи-винесення	механохімічна (лужна + помел)	ефективні в'язучі речовини (з вмістом золи до 60мас.%) та бетони на їх основі	бетони для конструкцій нульового циклу
	механохімічна (лужна + механічна активація в швидкісному змішувачі)	в'язучі речовини та бетони на їх основі, в тому числі з покращеними теплофізичними властивостями, що вміщують до 60 мас.% золи	тришарові керамзитобетонні стінові панелі
Флюїдальні золи	механохімічна («скрита» сульфатна + помел)	в'язучі речовини та бетони на їх основі, що містять до 85 мас.% відходів	одношарові та верхній шар двошарових покріттів доріг III та IV категорії
Золи гідровидалення	механохімічна (лужна + помел)	ефективні в'язучі речовини (з вмістом золи до 60 мас.%) та бетони на їх основі	одношарові та верхній шар двошарових покріттів доріг III та IV категорії
	механохімічна («чиста» сульфатна + помел)	в'язучі речовини та бетони на їх основі з вмістом золи до 65 мас.%	бетони для конструкцій нульового циклу

В свою чергу вибір способу активації залежить від хіміко-мінералогічного складу золи, способу її отримання, а також від складу в'язучої системи, до якої цю золу додають

Таблиця 2. Хімічний склад золо-шлакових відходів

Найменування матеріалу	Вміст оксидів, мас.%										В.п.п., мас.%
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
Зола-винесення Ладизинської ТЕС	50,94	0,94	24,56	13,25		1,98	2,86	0,69	2,69	0,4	1,64
Зола гідровидалення Трипільської ТЕС	48,20	0,89	19,65	4,50	3,15	1,36	2,18	1,04	2,78	0,11	16,02

Продовження таблиці 2.

Флюїдальна зола ТЕС «Жерань» (Польща)	42,10	0,50	21,20	7,40	3,02	13,90	3,60		7,20	0,50
Зола Київського сміттєспалювального заводу «Енергія»	66,30	0,40	5,30	-	1,40	10,40	2,60	2,0	2,6	-

Хімічна активація золи найчастіше пов'язана з розчиненням алюмосилікатного скла золи у лужному середовищі. Кислотна активація, яка іноді використовується у хімічній технології, широко не використовується в галузі будівельних матеріалів у зв'язку з високою вартістю як матеріалів, так і процесу, а також небезпечністю для персоналу та обладнання. На сьогодні існує декілька напрямків хімічної активації:

Лужноземельна, сульфатна та лужна. У першому випадку як активатор золи використовують портландцемент або вапно; фазовий склад новоутворень представлений переважно низько основними гідросилікатами кальцію. У другому випадку як активатор використовують сульфати кальцію (гіпс або наближені до нього за складом речовини), а фазовий склад новоутворень представлений переважно різними видами гідросульфоалюмінатів кальцію.

У третьому випадку активаторами є гідроксиди, силікати або карбонати лужних металів, а новоутворення представлені відповідно лужноземельними або лужними гідросилікатами та гідроалюмосилікатами. Недоліком сульфатної активації золівмісного цементу є нестабільність у часі гідросульфоалюмінатів, у першу чергу – еtringіту, а також можливість утворення вторинного еtringіту, що може призвести до розвитку деструктивних процесів у структурі бетону, що твердіє. У той же час, сульфатна активація за наявності силікатних добавок може бути ефективно використана для отримання довговічних золівмісних цементів та матеріалів на їх основі незалежно від технології випалювання вугілля та вилучення золи. [5,7].

Лужноземельна активація традиційно проводилась з використанням сполук на основі лужноземельних металів (кальцієвмісних речовин: вапна, портландцементу тощо). Отримані таким чином вапняно-зольні в'язучі або пуцоланові портландцементи на основі золи широко використовуються у будівельній галузі. Як правило, традиційний підхід не дозволяє вводити значну кількість золи до складу в'язучої системи, що стримує подальший розвиток концепції використання «високо золівмісних» цементів. Прогрес у розвитку лужних в'язучих дозволив запропонувати інші підходи до вирішення цієї проблеми, що передбачають використання сполук лужних металів. Особливістю таких систем, де використовується лужна активація, є високе значення рН дисперсійного середовища. При правильному підборі складу та концентрації лужного активатора сполуки лужних металів

різко інтенсифікують першу стадію хімічної деструкції вихідної алюмосилікатної фази золи, а потім беруть активну участь у процесах синтезу. [5,6].

Термічна активація базується на збільшенні розчинності кремнезему та глинозему при підвищенні температури. Що стосується цементів на основі активованих зол, то термічна активація використовується на етапі мокрого помелу або теплової обробки відформованих виробів (пропарювання, автоклавування тощо). Як і у випадку механічної, термічна активація ефективна тільки у поєднанні з хімічною. Слід зазначити, що на відміну від механічної активації, яка визначає переважно кінетичний аспект активації, вибір температури обробки в значному ступені може визначати напрям процесу структуроутворення і, відповідно, фазовий склад новоутворень.

Ознайомившись з результатами багаторічних досліджень для хімічної активації кислій золи як з технологічної, так і з економічної точок зору, найбільш придатним є лужноземельно-сульфатний метод, причому при такій активації додатково потрібно використовувати пуцоланові та пластифікуючі добавки. Введення пуцоланової добавки необхідно для формування довговічного штучного каменю шляхом попередження та запобігання протіканню процесів утворення вторинного еtringіту або таумаситу. [7,6].

Додаткове використання пластифікуючих добавок (враховуючи відносно велику кількість використаної золи у складі в'язучої системи) необхідно як для регулювання реологічних властивостей отриманих бетонних сумішей, так і кінетики набору міцності бетону на ранніх етапах твердіння.

Висновок

- В результаті проведених інформаційних досліджень щодо механічної активації було визначено, що він полягає у підвищенні питомої поверхні вихідної золи шляхом її помелу, але збільшення її понад $700 \text{ м}^2/\text{кг}$ призводить до зниження міцності внаслідок збільшення водопотреби. Ефективна тільки у поєднанні з хімічною так само як термальна активація.
- Недоліком сульфатної активації золівмісних цементів є нестабільність у часі гідросульфоалюмінатів, що може призвести до розвитку деструктивних процесів у структурі бетону, що твердіє.
- Традиційний підхід не дозволяє вводити значну кількість золи до складу в'язучої системи, що стримує подальший розвиток концепції використання «високо золівмісних» цементів, але впровадження сполук лужних металів дає змогу проводити нові дослідження в даному напрямку.

Використана література

1. Кривенко П. В., Пушкарьова К. К., Кочевих М. О. Заповнювачі для бетону. — Підручник. — К.: ФАДА, ЛТД. 2001. — 399 с.
2. Setting and Hardening Behavior Using Ultrasound, and Compression strength development of concrete with different levels of cement by fly ash: 2-th International Symposium[—Non-Traditional cement and concrete, Bilck and Kcrsner (eds)], (Brno, 1980) / Nele De Belie, ChristianGrosse, Gert Baert. — Brno, ISBN, 1980. — 214. — P. 2853-2858.
3. The Use of Fly Ash in Concrete: A Question of Classification: intern. ash Util. Sympos,(Lexington, Kentucky, 1997) / M.D.A. Thomas. — Lexington, Kentucky, 1997. — P. 333-342.
4. Бабаев Ш. Т., Дикун А. Д., Сорокин Ю.В. Физико-механические свойства цементного камня из вяжущих низкой водопотребности. — Строительные материалы, 1991 -№6. — 17-18с.
5. К.К. Пушкарьова Ресурсозберігаючі мінеральні в'язучі речовини і високоефективні композиційні матеріали на основіпаливних зол і шлаків. - Збірник наукових праць УкрДАЗТ, 2013, вип. 138.- 19-26с.
6. Пушкарьова, К.К. Перспективні технології утилізації відходів паливно-енергетичної промисловості та ефективність їх застосування при отриманні будівельних матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками [Текст] / К.К. Пушкарьова, О.А. Гончар,В.В. Павлюк // Строительные материалы и изделия. — 2005. — № 4. — С. 20-23.
7. Pushkarova K.K. Physical - chemical foundations for synthesis of a durable artificial stone based on ash-cement-sulfate binding systems / К.К. Pushkarova, V.I. Gots, V.V. Pavljuk // Ibausil. — Weimar, 2006. — P. 1-0829-0836.
8. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л., Корнейчук Ю.А. Эффективные цементно-золевые бетоны. — Ровно. — 1998. — 195 с.
9. Ковальський В. П. Передумови активації золи-винесення відходами глиноземного виробництва [Текст] / В. П. Ковальський // Матеріали VIII міжнародної науково-практичної конференції “Наука і освіта 2005”. — Дніпропетровськ : Наука і освіта, 2005. — Т. 55. — С. 31-32.
10. Ковальський В. П. Комплексне золоцементне в'язуче, модифіковане лужною алюмоферитною добавкою [Текст] : монографія / В. П. Ковальський, В. П. Очеретний. — Вінниця : ВНТУ, 2010. — 98 с. - ISBN 978-966-641-338-6.
11. Ковальський В. П. Передумови активації золи-винесення відходами глиноземного виробництва [Текст] / В. П. Ковальський // Матеріали VIII міжнародної науково-практичної конференції “Наука і освіта 2005”. — Дніпропетровськ : Наука і освіта, 2005. — Т. 55. — С. 31-32.