

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТРАДИЦИОННОГО И ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ ЗОЛЫ ТЭЦ

О. Г. Волокитин, В. И. Верещагин*, Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, В. В. Шеховцов, Томский государственный архитектурно-строительный университет, г. Томск

***Томский политехнический университет**

Ключевые слова: золошлаковые отходы, силикатный расплав, электроплазменная установка
Key words: ash wastes, silicate melt, electroplasma installation

На территории России находятся сотни тысяч тонн силикатных отходов, в том числе и отходов энергетических производств, пригодных для создания на их основе качественных строительных материалов, отвечающих современным требованиям строительной отрасли [1–4]. Уровень утилизации техногенных отходов в России составляет около 4–5%, в Европейских странах – до 70%. Утилизация силикатных отходов при производстве строительных материалов исключает огромные финансовые затраты и положительно влияет на экологическую обстановку мест размещения золоотвалов. Представляет интерес исследование процессов плавления силикатных систем с помощью энергии низкотемпературной плазмы. Исследование физико-химических и фазовых превращений, протекающих в процессе плавления силикатных систем, целесообразно проводить с использованием диаграммы состояния и кривых плавкости.

Объектом исследования в работе являлись золы ТЭЦ (г. Северска, Томская обл.), полученные после сжигания каменного угля. Исходный (усредненный) химический состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав золы до плазменного нагрева

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	Δm _{пр}	M _к *
Зола ТЭЦ	51,16	35,07	3,62	8,33	0,91	0,23	0,68	9,33

$$*M_k - \text{модуль кислотности}; M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}.$$

Рентгеноструктурный анализ золы показал (рис. 1), что на фоне большого количества стеклофазы присутствуют пики кварца и четко выраженная фаза муллита (3Al₂O₃·SiO₂).

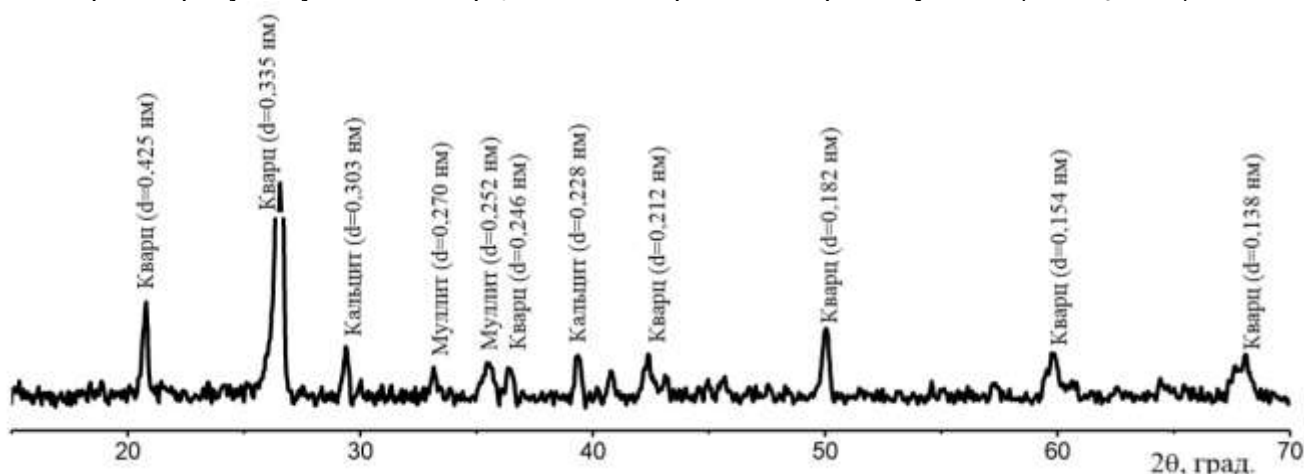


Рис. 1. Рентгенограмма золы ТЭЦ г. Северска

Исследуемое сырье подвергалось плавлению с использованием плазменной установки [5]. Технологические режимы при этом соответствовали значениям: $U = 160 \text{ В}$, $I = 220 \text{ А}$, $P = 35,2 \text{ кВт}$, $q = 1,8 \cdot 10^6 \text{ Вт/м}^2$. Процесс образования расплава протекает за счет воздействия вы-

сококонцентрированных потоков плазмы на порошкообразное силикатсодержащее сырье, в результате которого осуществляется нагрев мелкодисперсных частиц с последующим формированием гомогенного расплава.

В работе проведен анализ и сравнение кривой плавкости золы [6], приведенной к системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, и кривой плавкости, построенной с учетом реального химического состава. Ниже приведены результаты расчетов изменения количества расплава при плавлении золы с учетом ее химического состава (табл. 2) методом последовательного плавления эвтектик.

Т а б л и ц а 2

Изменение количества расплава при плавлении золы с учетом плавления эвтектик

Система	Состав, вес. %	Температура, °С	Количество эвтектического расплава, %	Суммарное количество расплава, %
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2 - 55$	1170	33,33	33,33
	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 37$			
	$\text{CaO} - 8$			
$\text{FeO}-\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2 - 38$	1178	4,99	38,32
	$\text{FeO} - 62$			
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	$\text{MgO} - 21$	1355	3,90	42,22
	$\text{Al}_2\text{O}_3 - 22$			
	$\text{SiO}_2 - 47$			
$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2 - 43,6$	1400	–	–
	$\text{MgO} - 9,2$			
	$\text{CaO} - 47,2$			
$\text{CaO}-\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2 - 63$	1436	–	–
	$\text{CaO} - 37$			
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Анортит)		1450	–	52
$\text{MgO}-\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2 - 65$	1543	–	–
	$\text{MgO} - 35$			
Образование расплава за счет растворения SiO_2		1550	–	82
Полное расплавление		1590	–	100

Анализ процессов образования расплава золы с учетом фактического химического состава показал, что первичный расплав образуется при температуре 1170 °С – 33,33% (рис. 2). Данные процессы являются неравновесными и отражают плавление материалов традиционным методом в ваннах печах при технических скоростях нагрева 0,5–1 °С в секунду. Плавление следующей эвтектики, происходит при температуре 1178 °С с дополнительным образованием 4,99% эвтектического расплава. Далее образование расплава происходит за счет связывания MgO и SiO_2 , при температуре 1355 °С суммарное количество расплава – 42,22%. При дальнейшем повышении температуры расплав образуется не за счет плавления эвтектик, а путем плавления анортита и растворения оксида кремния, при температуре 1590 °С зола полностью расплавится.

Анализ кривых плавкости (рис. 2) показал, что температура начала образования расплава золы не превышает 1350 °С. При этом одинаковое количество первичного расплава (около 35%) в реальной системе образуется при 1170 °С, а в модельной – при 1350 °С. Дальнейшее увеличение жидкой фазы проходит аналогично для равновесных и неравновесных процессов. Образование 100%-го расплава золы в модельной системе происходит при температуре 1640 °С, однако с учетом реального химического состава зола полностью расплавится при температуре 1590 °С.

На основании проведенных исследований сформированы обобщенные модели процессов, протекающих при технических скоростях нагрева (рис. 3) и при быстром нагреве в условиях низкотемпературной плазмы (рис. 4).

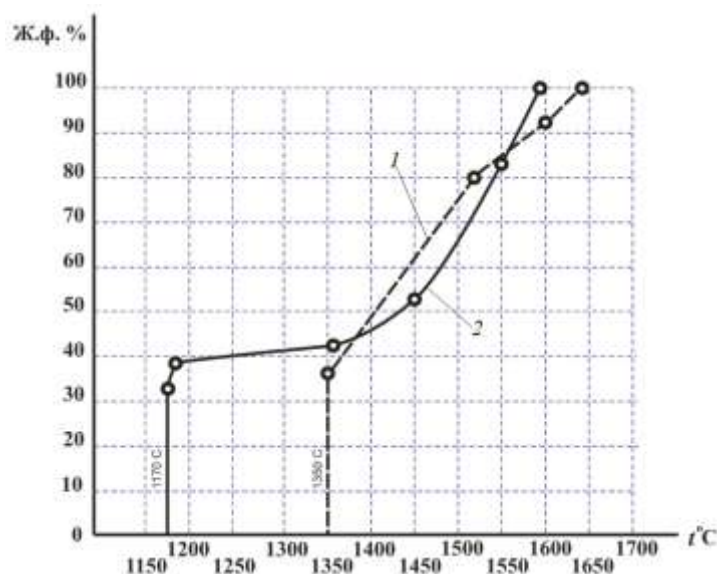


Рис. 2. Кривые плавкости золы:
 1 – равновесная зависимость в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;
 2 – неравновесная зависимость для фактического химического состава

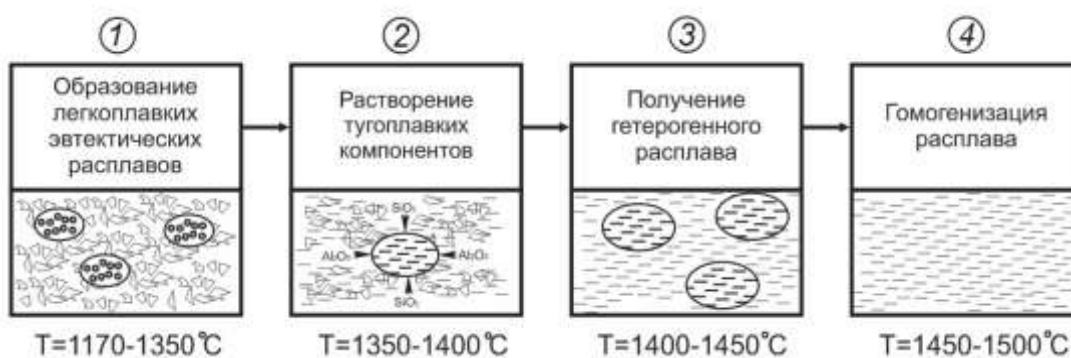


Рис. 3. Схема процессов плавления золошлаковых отходов при технических скоростях нагрева

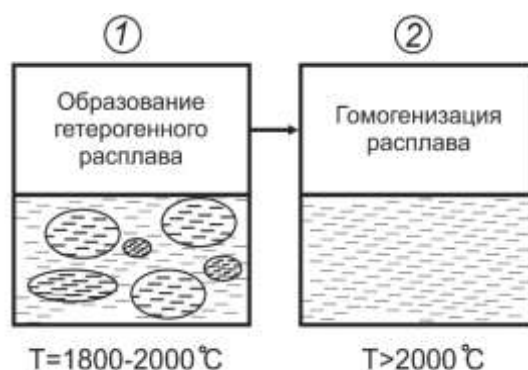


Рис. 4. Схема неравновесных процессов плавления золошлаковых отходов в условиях низкотемпературной плазмы

В общем виде процесс получения расплава при технических скоростях нагрева состоит из четырех этапов. На первом этапе происходит образование легкоплавких эвтектических расплавов, а далее с увеличением температур происходит растворение тугоплавких компонентов. На третьем этапе происходит образование гетерогенного расплава локально, по всему объему. С повышением температур расплав локальных областей перемешивается друг с другом и происходит выравнивание химического состава и расплав гомогенизируется.

Процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы отличается отсутствием отдельных этапов образования первичного эвтектического расплава и растворения оксидов в расплаве.

Эти процессы за счет быстрого нагрева шихты протекают одновременно с процессом образования гетерогенного расплава всех компонентов, который в итоге, перемешивается, образуя гомогенный силикатный расплав за счет понижения вязкости.

В результате проведенных исследований установлено, что процесс получения расплава в условиях низкотемпературной плазмы со скоростью нагрева исследуемого сырья более 1000 °С в секунду характеризуется одновременным плавлением всех фаз, в отличие от процессов, протекающих при обычных скоростях нагрева 0,5–1 °С в секунду. Сверхвысокие скорости нагрева сокращают время образования гетерогенного расплава и уменьшают удельные энергозатраты (1,5–2,1 кВт/кг), что в 2–2,5 раза меньше, чем в существующих технологиях. Процесс получения силикатных расплавов в условиях низкотемпературной плазмы протекает в две стадии: одновременное плавление всех фаз шихты с образованием гетерогенного расплава и гомогенизация расплава в условиях пониженной вязкости (менее 10 Па·с) за счет перегрева материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Делицын Л. М., Власов А. С. Необходимость новых подходов к использованию золы угольных ТЭС // Теплоэнергетика. – 2010. – № 4. – С. 6–10.
2. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве / Н. И. Ватин, Д. В. Петросов, А. И. Калачев [и др.] // Инженерно-строительный журнал. – 2011. – № 4. – С. 16–21.
3. Минько Н. И., Бессмертный В. С., Дюмина П. С. Использование альтернативных источников энергии в технологии стекла и стеклокристаллических материалов // Стекло и керамика. – 2002. – Т. 59, № 3. – С. 77–79.
4. Проблемы комплексной переработки золошлаковых отходов и синтеза на их основе силикатных материалов строительного назначения / Н. Н. Ефимов, В. И. Паршуков, Е. А. Яценко [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 17–21.
5. Пат. 2503628 Российская Федерация, МПК С03 В 37/04. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава / Волокитин О. Г., Тимонов Е. В., Волокитин Г. Г. [и др.]. Заявл. 22.06.12; опубл. 10.01.14, Бюл. № 1.
6. Волокитин О. Г., Волокитин Г. Г., Скрипникова Н. К. Производства минерального волокна на основе золы из Республики Казахстан с использованием низкотемпературной плазмы // Стекло и керамика. – 2014. – Т. 70, № 9–10. – С. 340–343.

REFERENCES

1. Delitsyn L. M., Vlasov A. S. Neobhodimost' novyh podhodov k ispol'zovaniju zoly ugol'nyh [Need of new approaches to use of ashes of coal thermal power plants]. *Teploenergetika*, 2010, no. 4, pp. 6–10 (in Russian).
2. Battin N. I., Petrosov D. V., Kalachev A. I., et al. Primenenie zol i zoloshlakovyh othodov v stroitel'stve [Application of the evils and the ash-slag waste in construction]. *Ingenepno-stroitel'nyi zhurnal*, 2011, no. 4, pp. 16–21 (in Russian).
3. Min'ko N. I., Bessmertnyi V. S., Dyumina P.S. Ispol'zovanie al'ternativnyh istochnikov energii v tehnologii stekla i steklokrystallicheskih materialov [The use of alternative energy sources in technology of glass and glass-crystalline materials]. *Steklo i keramika*, 2002, vol. 59, no. 3, pp. 77–79 (in Russian).
4. Efimov N. N., Parshukov V. I., Yatsenko E. A., et al. Problemy kompleksnoj pererabotki zoloshlakovyh othodov i sinteza na ih osnove silikatnyh materialov stroitel'nogo naznachenija [Problem of complex processing of ash waste and synthesis on their basis of silicate materials for construction purposes]. *Tekhnika i tehnologiya silikatov*, 2010, vol. 17, no. 2, pp. 17–21 (in Russian).
5. Patent RF 2503628. *Plazmennaya ustanovka dlya polucheniya tugoplavkogo silikatnogo rasplava* [Plasma apparatus for the production of refractory silicate melt]. Volokitin O. G., Timonov E. V., Volokitin G. G., et al. Declared 22.06.12. Published 10.01.14. Bulletin no. 1 (in Russian).
6. Volokitin O. G., Volokitin G. G., Skripnikova N. K. Proizvodstvo mineral'nogo volokna na osnove zoly iz Respubliki Kazahstan s ispol'zovaniem nizkotemperaturnoj plazmy [Mineral Fiber Production based on Ash from the Republic of Kazakhstan using Low-Temperature Plasma Apparatus]. *Steklo i keramika*, 2014, vol. 70, no. 9–10, pp. 340–343 (in Russian).