

ОБРАЩЕНИЕ С ЗОЛОШЛАКАМИ**3.3. Свойства золошлаков****3.3.8. О возможности и необходимости повышения качественных и технологических характеристик золошлаков тепловых электростанций с целью их успешного использования в производстве цемента и других строительных материалов**

Л.Я. Гольдштейн, Международное аналитическое обозрение «ALITinform: Цемент. Бетон. Сухие смеси», Санкт-Петербург, Россия

Успехи, достигнутые в практическом и полезном использовании золошлаков тепловых электростанций в ряде передовых зарубежных стран, широко известны и весьма значительны. Успехи Российской Федерации в решении этих вопросов, наоборот, чрезвычайно скромны. Сегодня стало очевидным, что без соответствующих волевых решений высших государственных (как законодательных, так и исполнительных) органов власти, учитывающих при этом технико-экономические и технологические особенности обсуждаемой проблемы, заметных успехов достичь не удастся.

В то же время следовало бы обратить особое внимание на необходимость повышения качественных (потребительских), а, следовательно, и товарных, характеристик и свойств золошлаковых материалов. В этом случае, по-видимому, перестанет быть дискуссионным и вопрос о том, являются ли эти материалы отходами ТЭС, или же представляют собой побочные продукты тепловых электростанций.

Полезное применение в промышленности побочных продуктов (отходов) различных производств справедливо связывают с проблемой рационального использования природных ресурсов и защитой окружающей среды — одной из важнейших задач современности. Понятно, что наиболее рациональным и экономичным техническим решением является разработка и освоение технологических производственных процессов замкнутого цикла, не дающих неиспользуемых побочных продуктов и отходов (так называемые безотходные технологии) [1–3]. При использовании таких технологий резко повышается технический и экономический уровень любого комплексного производства, а также обеспечивается оптимальный уровень экологического взаимодействия промышленного производства с окружающей средой.

Обсуждая проблему широкого и эффективного использования золошлаков ТЭС следует, прежде всего, остановиться на препятствиях на пути решения этой проблемы. В числе важнейших и первоочередных следует назвать не только решение на современном уровне задач по сбору и транспортировке ЗШМ, но и улучшение их технических и особенно технологических свойств и характеристик, делающих золошлаки максимально полезными и привлекательными для применения, например, при

производстве цемента и других стройматериалов. Такие технологии существуют. Они практически забыты, и сегодня представляются необходимым напомнить о них.

Ниже в качестве примера приводятся результаты крупных исследовательских и опытно-промышленных работ, проведенных в СССР по эффективному безостаточному использованию твердого топлива для одновременного получения электроэнергии и плавящего цементного клинкера. Следует подчеркнуть, что производство цементных клинкеров методом плавления (а не обычным методом спекания) позволяет резко интенсифицировать процессы получения клинкера из сырьевой смеси порландцементного состава.

Сущность этого способа состоит [2, 3] в получении плавящего цементного клинкера и энергии при сжигании различных видов твердого топлива в топках с жидким шлакоудалением.

В отличие от других известных способов получения цементов методом плавления, энергоклинкерный способ позволяет:

- эффективно и без остатка использовать горючую и минеральную часть топлива;
- сократить стоимость вырабатываемых энергии и цемента за счет совмещения их производства;
- создать новую высокоэффективную технологию производства порландцементного клинкера методом плавления, резко интенсифицируя процессы получения клинкера на сравнительно малых производственных площадях.

При этом необходимо отметить, что техническая и экономическая эффективность совмещения процессов сжигания топлива с получением продукта методом плавления обусловлены тем обстоятельством, что энергетические топки с жидким шлакоудалением могут рассматриваться в качестве одного из наиболее эффективных типов плавильных устройств. Следует учитывать, что при совмещении двух указанных выше процессов использование выделяющегося тепла осуществляется при КПД существенно более высоком, чем в отдельно работающих технологических агрегатах. Поэтому комплексные энерготехнологические схемы должны обеспечивать максимальное снижение удельных затрат топлива.

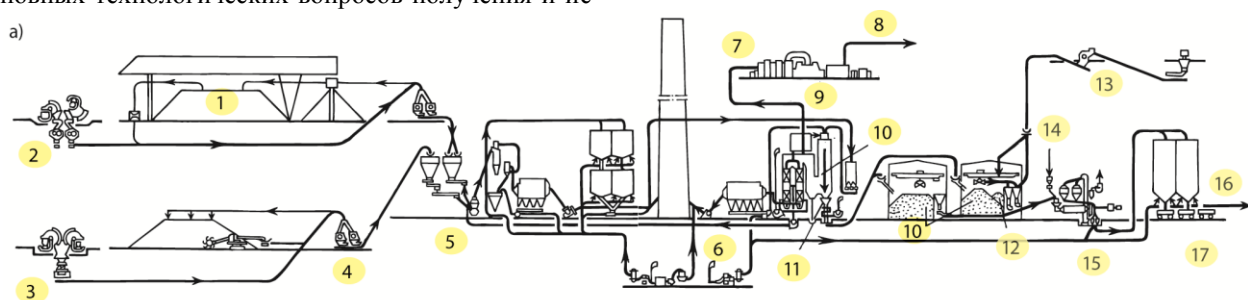
Крупные научно-исследовательские, проектно-конструкторские и опытно-промышленные работы в этом направлении были начаты по инициативе академика Г. М. Кржижановского, выдающегося ученого и государственного деятеля. После обращения Г. М. Кржижановского (1957 г.) Совет министров СССР принял специальное постановление о начале финансирования работ по решению проблемы комплексного использования твердых топлив и получения электроэнергии и плавного цементного клинкера (энергоклинкера).

Головной организацией по разработке комплексной проблемы был определен Энергетический институт АН СССР (ЭНИИ), на который возлагалось руководство исследованиями по созданию высокотемпературных топочных устройств, работающих при жидком шлакоудалении с максимальной высокой степенью улавливания шлака. Решение основных технологических вопросов получения и ис-

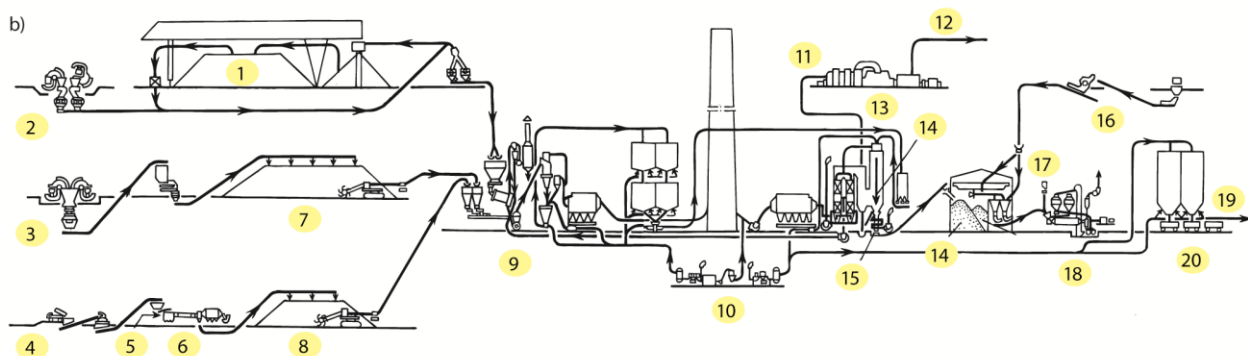
пользования плавного портландцементного клинкера (энергоклинкера) возлагалось на институт «Гипроцемент» (в то время головной институт цементной промышленности) с привлечением других специализированных организаций. В комплексе проведенных в 1960-е годы работ принимали участие многие научно-исследовательские и проектные институты, строительные и пуско-наладочные организации, машиностроительные заводы СССР.

В результате их совместных усилий в кратчайшие сроки была создана крупная и прекрасно оснащенная опытно-промышленная база на ТЭЦ г. Кохтла-Ярве (Эстонская ССР) и доказана возможность практического осуществления энергоклинкерного процесса.

Принципиальная схема энергоклинкерного процесса представлена на рис. 1. Принципиальная схема ОПУ на ТЭЦ г. Кохтла-Ярве — на рис. 2.

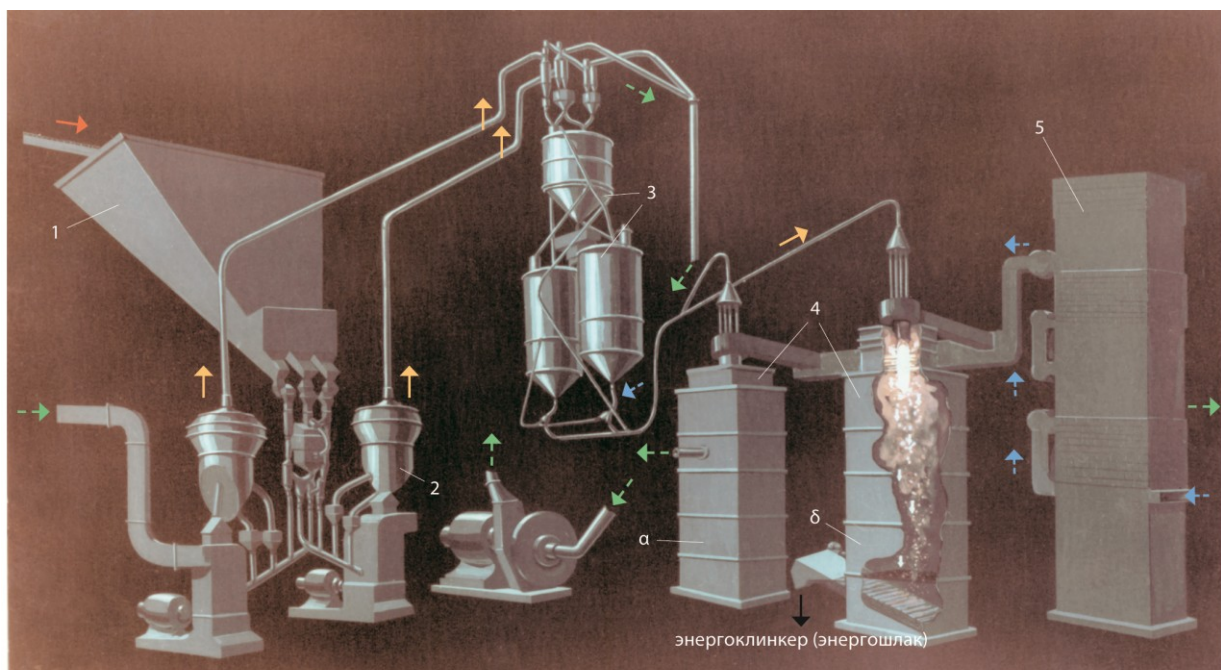


1) склад сланца-концентрата; 2) прием и дробление сланца-концентрата; 3) прием и дробление известняковой породы; 4) склад известняковой породы; 5) приготовление шихты; 6) компрессорная; 7) пар; 8) электроэнергия; 9) турбинный цех; 10) энергоклинкер; 11) котельный цех; 12) гипс; 13) прием и дробление гипса; 14) триэтаноламин; 15) помольный цех; 16) цемент; 17) силосный склад цемента



1) склад угля; 2) прием и дробление угля; 3) прием и дробление известняка; 4) прием и дробление глины; 5) мазут; 6) сушка глины; 7) усреднительный склад известняка; 8) усреднительный склад глины; 9) приготовление шихты; 10) компрессорная; 11) пар // steam; 12) электроэнергия; 13) турбинный цех; 14) энергоклинкер; 15) котельный цех; 16) прием и дробление гипса; 17) триэтаноламин; 18) помольный цех; 19) цемент; 20) силосный склад цемента

Рис. 1. Технологические схемы комплексного производства электроэнергии и плавного портландцементного клинкера: а) вариант комплексного использования горючего сланца; б) вариант комплексного использования угля.



1. Бункера для кусковых материалов; 2. Мельничные агрегаты; 3. Бункера шихтованной пыли; 4. Топочные стенды; 5. Воздухоподогреватель
 —> Размолотое топливо (шихта)
 -> Воздух
 —> Кусковой материал
 -> Дымовые газы

Рис. 2. Полупромышленная энергоклинкерная (энергшлаковая) установка.

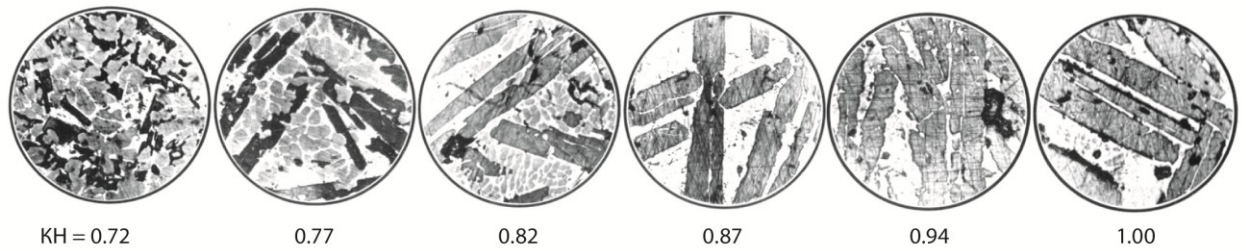
В рамках этого сообщения не представляется возможным даже кратко перечислить все результаты выполненных работ, тем более, что совсем недавно эти результаты были достаточно подробно рассмотрены в соответствующих обзорных публикациях [3]. Здесь однако представляется необходимым указать на некоторые важнейшие результаты:

- ЭНИИом были разработаны и опробованы различные типы высокотемпературных топочных устройств с камерами сгорания прямоточного и циклонного типа. Была убедительно показана возможность осуществления энергоклинкерного процесса только в вертикальных камерах сгорания, а не в расположенных горизонтально. Наиболее перспективной (с точки зрения получения плавного клинкера максимально гомогенного состава) оказалась конструкция топочного устройства с ленточной трубной насадкой [4].
- Один из важных этапов проведения экспериментальных работ на ОПУ — определение необходи-

мого для получения плавного клинкера времени (с момента вдувания шихты в топку до момента вытекания расплава). С использованием метода радиоактивных изотопов было установлено, что среднее время пребывания расплавляемого материала в топочном устройстве не превышает 2–3 мин [5]. Следует напомнить, что продолжительность получения обычного клинкера в современных печных агрегатах составляет несколько часов.

- Характер и особенности кристаллизации минералов в энергоклинкерах принципиально отличаются от аналогичных процессов в обычном клинкере (рис. 3). При этом важнейший клинкерный минерал — алит получает возможность преимущественного развития, что приводит к значительному улучшению прочностных и других строительно-технических свойств плавных цементов [6].

Микрофотографии клинкеров, полученных методом плавления



Микрофотографии клинкеров, полученных методом спекания

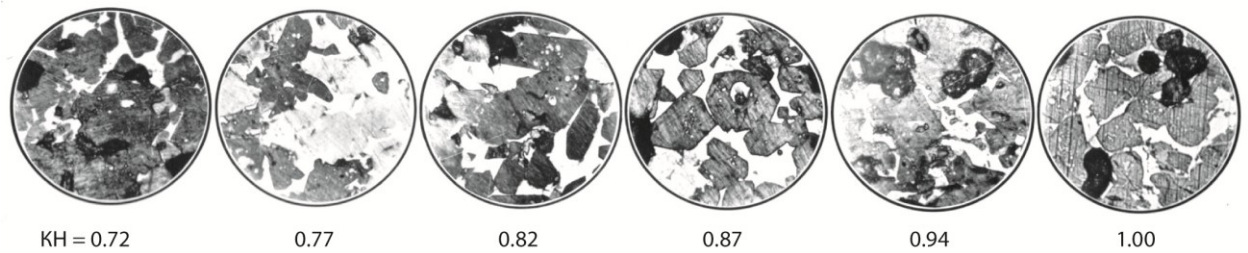


Рис. 3. Сравнительные микроструктуры клинкеров различного состава (слева направо: $KH = 0.72; 0.77; 0.82; 0.94; 1.00$): а) полученных методом плавления; б) полученных методом спекания.

Разработанный и построенный на ОПУ высоко-температурный газовый воздухонагреватель обеспечивал нагрев воздуха, подаваемого в топку, до температуры $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ вместо необходимых $1100\text{--}1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. На завершающей стадии опытных работ для обеспечения необходимого уровня температур ($1800\text{--}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) было решено прибегнуть к способу обогащения воздушного дутья кислородом. Жидкий кислород доставлялся в цистернах по железной дороге. Для превращения жидкого кислорода в газообразный на ОПУ была построена специальная газификационная установка. Расчеты, выполненные в Центральном котлотурбинном институте (ЦКТИ, Ленинград, 1979 г.), подтверждают эту точку зрения.

В соответствии с правительственным постановлением, группой организаций — участников разработки проблемы (ЭНИН, «Гипроцемент», «Теплоэлектропроект», «Оргэнергострой») были выполнены (1965–66 гг.) соответствующие проектные проработки и на их основе определены технико-экономические показатели комплексного и отдельного производства энергии и цемента. Даже в случае сжигания наиболее высокозольного и низкокалорийного топлива (горючего сланца) экономия в капиталовложениях может составить $12\text{--}13\%$, а годовые эксплуатационные расходы снизиться на $19\text{--}20\%$. Расчеты производились в ценах 1961 г. Понятно, что в современных ценах указанные выше величины экономических эффектов для различных вариантов энергоклинкерного сжигания твердого топлива будут измеряться соответствующими величинами, но не в десятках миллионов, а в десятках миллиардов рублей.

Приведенная выше техническая информация является примером глубокой разработки технологии комплексного (совмещенного) производства двух ценных продуктов (электроэнергии и цемента) при безостаточном (безотходном) использовании исходного сырья — в данном случае твердого топлива. Понятно, что такие сложные работы с большим количеством участников-разработчиков могли успешно проводиться в условиях единого научного и промышленного комплекса в нашей бывшей стране — СССР. Однако и в сегодняшних условиях проведение завершающей стадии работ, связанных с промышленным опробованием и внедрением в производство энергоклинкерной технологии, хотелось бы верить, возможно. А начинать такие работы можно в достаточно скромных масштабах. Например, путем реконструкции по энергоклинкерной технологии одного из действующих котлоагрегатов устаревшей конструкции или намечаемых к выводу из числа действующих энергетических мощностей по техническим соображениям.

Далее автор этой публикации попытается показать некоторые возможности и целесообразность повышения практического интереса к использованию топливных гранулированных шлаков — продуктов жидкого шлакоудаления из энергетических топков (и шлакозольных смесей), а также возможность значительного повышения качественных характеристик и свойств этих золошлаковых материалов.

Топливные гранулированные шлаки представляют собой сырье сравнительно новое для производства цемента и других строительных материалов, по сравнению с доменными гранулированными шлаками, давно и широко применяемыми в этой от-

расли индустрии. В связи с определенным сходством химико-минералогических характеристик топливных и доменных гранулированных шлаков (при наличии вполне понятных отличий, прежде всего в содержании оксидов железа), не следовало ожидать принципиальных различий в процессах твердения и строительно-технических свойствах цементов на основе этих шлаков. Эта точка зрения подтверждается результатами исследований процессов гидратации и твердения цементов с добавкой топливных гранулированных шлаков, например исследований, выполненных в Московском инженерно-строительном институте (МИСИ) под руководством проф. А. В. Волженского.

Действительно, в процессе подробных исследований, выполненных в институте «Гипроцемент» [7], было показано, что топливные гранулированные шлаки, получаемые при сжигании в топках с жидким шлакоудалением углей различных угольных бассейнов Советского Союза (Канско-Ачинского, Кузнецкого и др.) на крупных тепловых электростанциях (Назаровская ГРЭС, красноярские ТЭЦ и др.). Результаты исследований показали, что топливные гранулированные шлаки как основные (Назаровская ГРЭС, красноярские ТЭЦ и др.), так и кислые (Беловская ГРЭС и др.) могут быть успешно использованы в качестве активной гидравлической добавки при производстве различных видов цемента и других строительных материалов.

Как известно, коэффициент шлакоулавливания современных энергетических топков с жидким шлакоудалением всегда меньше 100 %. На тепловых электростанциях предпочитают удалять топливный гранулированный шлак на шлакоотвалы совместно с сухой золой, улавливаемой в золоулавливающих устройствах (способ водного золошлакоудаления на отвалах). Таким образом, потребителям золошлаковых (шлакозольных) материалов приходится иметь дело с весьма нетехнологичным сырьем, обладающим высокой влажностью. Однако практический опыт автора данной статьи показал, что в силу определенных причин на шлакозолоотвалах ТЭС, оборудованных топками с жидким шлакоудалением, имеются достаточно обширные участки, где шлакозольная смесь характеризуется не только сравнительно небольшим содержанием зольного компонента, но и пониженной влажностью.

«Гипроцементом» было уделено большое внимание опытно-промышленным и внедренческим работам по практическому использованию в цементной промышленности топливных гранулированных шлаков [7]. Здесь, прежде всего, необходимо отметить крупные работы, проведенные еще в 1970-е гг. на Красноярском цементном заводе по использованию топливных гранулированных шлаков (шлакозольных смесей с отвала) Назаровской ГРЭС (Красноярский край) в качестве активной минеральной добавки при производстве портландцемента высоких марок (взамен применяемого заводом дальнепривозного доменного гранулированного шлака Магнитогорского металлургического комбината, одного из наиболее активных доменных шлаков).

Красноярский завод использовал 15 тыс. т назаровского топливного шлака, выпустив около 100 тыс. т портландцемента. Одновременно на Красноярском заводе были проведены крупные опытно-промышленные работы с целью применения топливных шлаков Назаровской ГРЭС в качестве активной минеральной добавки при производстве гидротехнического шлакопортландцемента. Содержание топливного шлака в выпущенных промышленных партиях цемента составляло 35–40 %. Шлакопортландцементы использовались для изготовления гидротехнического бетона, уложенного в высотную плотину Усть-Илимской гидроэлектростанции (Восточная Сибирь). Всего было уложено около 13,5 тыс. м³ бетона. Результаты этих работ неоднократно были представлены на Выставке достижений народного хозяйства СССР, а участники этих работ были дважды отмечены медалями ВДНХ СССР.

Вопрос о постоянстве составов топливных шлаков (и особенно шлакозольных смесей) неоднократно рассматривался в процессе проведения опытно-промышленных работ. При этом учитывалась весьма распространенная точка зрения, что такой полидисперсный материал, как шлакозольная смесь с отвала ТЭС, обладает значительно более непостоянным химическим составом по сравнению с топливными шлаками. Однако химические анализы проб шлакозольных смесей из штабелей материала, доставляемого на цементный завод, вопреки существующему мнению свидетельствовали об однородности состава этих смесей. По-видимому, усреднение состава смеси происходит как в процессе растекания шлакозольной водной пульпы по шлакозолоотвалу ТЭС, так и во время погрузочных (на теплово-й электростанции) и разгрузочных (на цементном заводе) операций.

Отдельно следует остановиться на возможности значительного повышения активности и важнейших потребительских характеристик топливных шлаков.

В качестве примера. Среди углей, минеральная часть которых характеризуется отчетливо выраженным химически кислым составом (экибастузские, кузнецкие и др.), особо выделяются сравнительно дешевые и легкодобываемые экибастузские угли. К тому же эти угли отличаются высокой калорийностью и низкой зольностью. Однако особенности химического состава минеральной части этих углей (прежде всего, высокое содержание Al_2O_3) обуславливает ее высокую тугоплавкость (температуру плавления). Тем не менее, исследования по сжиганию экибастузских углей в энергетических топках с жидким шлакоудалением успешно проводились в Казахском институте энергетики (Алма-Ата, Казахская ССР) под общим руководством академика АН СССР Ш. Ч. Чокина, возглавлявшего этот институт [8]. Следует отметить, что в дальнейшем такие работы проводились также ЭНИИом им. Кржижановского на опытно-промышленной установке ТЭЦ г. Кохтла-Ярве.

Программой работ, предложенной институтом «Гипроцемент», предусматривалось в том числе сжигание экибастузских углей с жидким шлакоуда-

лением при подшихтовке угля определенным количеством карбонатного компонента (известняка) в качестве флюсующей добавки. Исследования показали (рис. 4), что в результате повышения содержания CaO и уменьшения содержания Al_2O_3 в расплавленном материале температура плавления минеральной части топливно-известняковой шихты может быть значительно снижена (до 400 °С). Од-

новременно, с увеличением содержания CaO (и соответственно уменьшением содержания Al_2O_3 и SiO_2) происходят существенные структурные изменения в шлаках, связанные с деполимеризацией алюмоокислородного каркаса шлакового стекла. В результате значительно вырастает гидравлическая активность таких шлаков и цементов на их основе [7, 9].

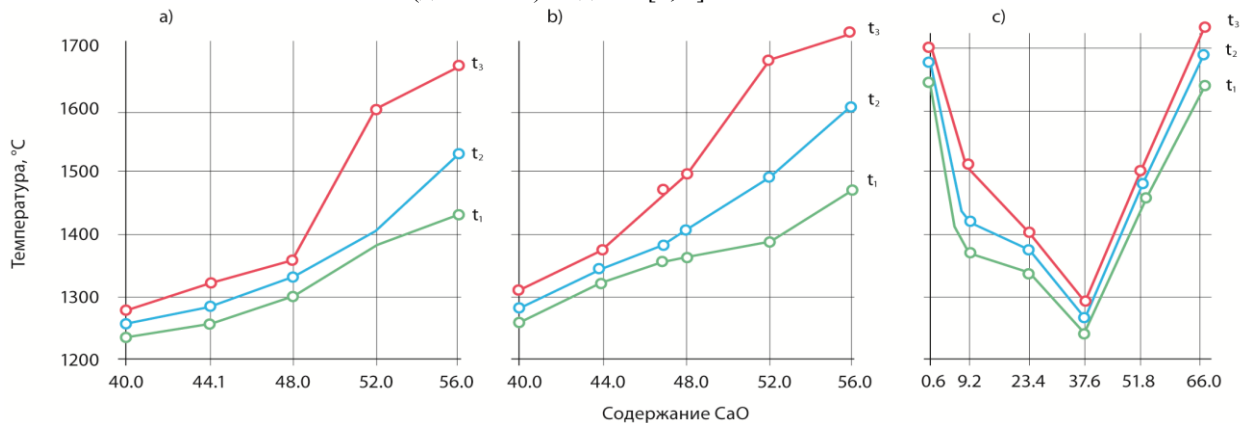


Рис. 4. Характеристики плавкости шихт на основе минеральной части: а) прибалтийских горючих сланцев; б) назаровских (канско-ачинских) углей; в) экибастузских углей; t_1 — температура начала деформации, °С; t_2 — температура размягчения, °С; t_3 — температура начала жидкоплавкого состояния, °С.

Однако не только стекловидные топливные шлаки могут представлять большой интерес для производства строительных материалов. ОПУ на ТЭЦ г. Кохтла-Ярве использовалась Минэнерго СССР в качестве основной базы для отработки процессов сжигания при жидком шлакоудалении различных твердых видов топлива (помимо прибалтийских горючих сланцев). В том числе углей Березовского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна (Красноярский край), которое начинало разрабатываться уже в то время. На березовских углях было намечено базировать ряд крупных тепловых электростанций Сибири. Минеральная часть березовских углей характеризуется не только высоким содержанием CaO, но и, как показали исследования, таким соотношением $CaO:SiO_2$, которое позволяло

рассчитывать на появление в топливных шлаках необычной для них новой высокоосновной кристаллической фазы C_3S (алита). Как известно, этот минерал является важнейшей фазовой составляющей портландцементного клинкера, обеспечивающей цементу высокие строительно-технические свойства. При сжигании прибалтийского горючего сланца в топливном шлаке появлялась при грануляции расплава другая важная для цементного клинкера кристаллическая фаза $\beta-C_2S$ (белит). Таким образом, не только стекловидные, но и закристаллизованные топливные шлаки (рис. 5–6) представляют, как показали исследования, большой интерес для производства цемента и других строительных материалов.

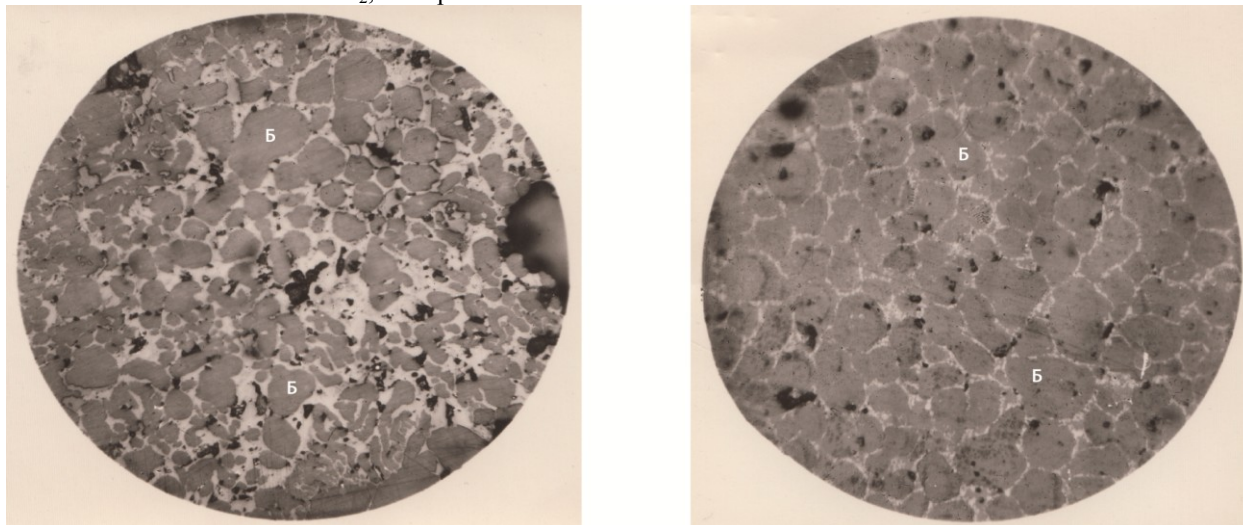


Рис. 5. Микрофотографии сланцезольных топливных гранулированных шлаков
Б — белит (отраженный свет)

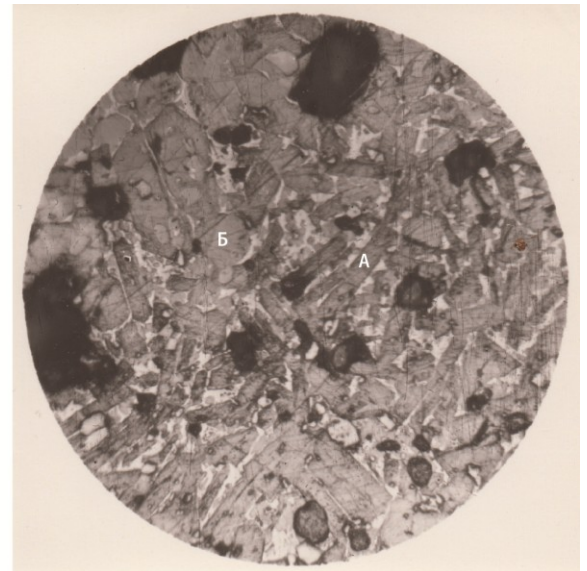
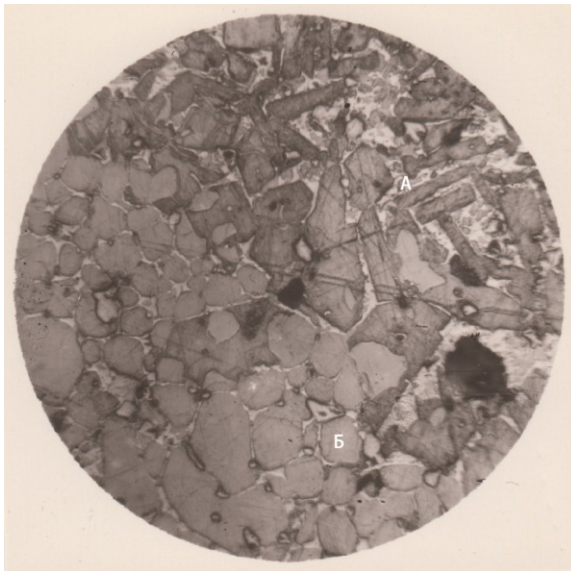


Рис. 6. Микрофотографии топливных гранулированных шлаков, получаемые при сжигании углей Березовского месторождения Канско-Ачинского бассейна (Восточная Сибирь)

А — алит, Б — белит (отраженный свет)

В заключение автор считает необходимым коротко коснуться вопросов, связанных с физическими свойствами и особенностями топливных гранулированных шлаков (шлакозольных смесей) и имеющих большое значение для их практического применения. Например, при использовании в производстве влажных материалов (в данном случае шлаков) большое значение имеет их влагоотдача (способность отдавать влагу при естественном хранении) и смерзаемость при транспортировке, особенно в суровых климатических условиях Сибири. Результаты исследований показали [7], что топливный гранулированный шлак обладает способностью значительно более интенсивно, чем доменный, отдавать влагу, даже в процессе естественного хранения. Томским отделением института «Теплоэлектропроект» (ныне институт «Атомтеплоэлектропроект») при участии «Гипроцемента» были разработаны принципиальные схемы установок и устройств для отбора, обезвоживания и отгрузки потребителям топливных гранулированных шлаков, учитывающие особенности их физических свойств. В институте «Гипроцемент» были выполнены проектные проработки принципиальных технологических схем применения таких шлаков в цементном производстве.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических технологий, М.: Химия, 1982.
2. Гольдштейн Л.Я. Комплексные способы производства цемента. Л.: Стройиздат, 1985.
3. Гольдштейн Л.Я. О необходимости и целесообразности повышения качественных и технологических характеристик золошлаков тепловых электростанций с целью их успешного применения в производстве цемента и других строительных материалов (в 2 ч.). Международное аналитическое обозрение «ALITinform»:

Цемент. Бетон. Сухие смеси», №№ 4–5 (31), 6 (32), 2013.

4. Тагер С.А., Книга А.А., Мааренд Я.А. Исследование процесса горения твердых топлив в прямоточной топке ЭНИН с ленточной насадкой // Труды IV Всесоюзной конференции «Горение твердого топлива». Новосибирск: Наука, 1974.
5. Бойков В.А., Абрамсон И.Г., Гольдштейн Л.Я. и др. Определение времени образования энергошлака в высокофорсированной топке с жидким шлакоудалением посредством радиоактивных индикаторов // Труды Гипроцемента. Л.: Стройиздат, 1974, вып. 42.
6. Гольдштейн Л.Я., Смирнова Л.В., Чистякова А.А. Особенности минералообразования при получении портландцементных клинкеров методом плавления // Журнал прикладной химии. Академия наук СССР. Л.: Наука, 1976. т. 49, вып. 8.
7. Гольдштейн Л.Я., Штейерт Н.П. Использование топливных зол и шлаков при производстве цемента. Л.: Стройиздат, 1977.
8. Курмангалиев М.Р., Максимов И.А., Фатеева Е.Т. и др. Исследование сжигания экибастузских углей с добавкой флюсов на стендовых циклонных камерах с получением активных шлаков // Проблемы теплоэнергетики и прикладной теплофизики. Алма-Ата: Наука, 1972, вып. 8.
9. Окороков С.Д., Гольдштейн Л.Я., Андреев В.В. Зависимость гидравлической активности топливных гранулированных шлаков от содержания в них CaO и Al_2O_3 // Труды Гипроцемента. Л.: Стройиздат, 1971, вып. 38.

Л.Я. Гольдштейн. О возможности и необходимости повышения качественных и технологических характеристик золошлаков тепловых электростанций с целью их успешного использования в производстве цемента и других строительных материалов // Материалы V конференции «Золошлаки ТЭС: удаление, транспорт, переработка, складирование», Москва, 24–25 апреля 2014 г. — М.: Полиграфический центр МЭИ, 2014. с. 64 – 70.