

ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКА

УДК 658.567.1691

А.Ю. Столбоушкин, А.А. Карпачева, М.В. Темлянцев, А.И. Иванов

ОЦЕНКА ЗОЛЫ ОТ СЖИГАНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В ВИХРЕВЫХ ТОПКАХ КАК ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЯЧЕЙСТЫХ БЕТОНОВ

Вторая половина XX века отмечена интенсивным развитием объектов теплоэнергетики, ростом добычи полезных ископаемых и повышением объемов промышленного производства, что привело к образованию многомилиардных «запасов» различных видов отходов. По данным министерства природных ресурсов и экологии в России их ежегодно образуется более 3,8 млрд. тонн [1].¹

С одной стороны, промышленные отходы отчуждают значительные земельные ресурсы и загрязняют окружающую среду, с другой, представляют собой ценное минеральное сырье, которое может быть использовано для производства строительных материалов. О важности и актуальности решения экологических задач в рамках государственных программ свидетельствует опыт работы Китая, где для производства строительных материалов в этой стране широко применяются отходы углеобогащения, зола-унос, сланцы, речной и озерный ил [2].

Начиная с 2000 г., в отечественное недропользование был введен термин «техногенные месторождения». Такого рода запасы сырья он определяет как «скопления минеральных веществ, образовавшиеся в результате отделения от массива и складирования в виде отходов горного, обогатительного, металлургического и других производств» [3]. Очевидно, что комплексная переработка указанного минерального техногенного сырья в производстве строительных материалов позволит не только значительно расширить сырьевую базу отрасли, но и будет способствовать решению проблем охраны окружающей среды и улучшению экологической обстановки [4].

Одним из наиболее массовых видов промышленных отходов являются отходы теплоэнергетики. Особую актуальность в современных условиях приобретает использование зол, образовавшихся от сжигания высокозольных углеродсодержащих отходов, например отходов углеобогащения [5, 6]. В настоящее время «вторичное использование»

зол составляет только 10-15 % от объемов их образования, при этом, потенциал использования данного техногенного сырья намного шире [7]. Диапазон использования зол очень широк и простирается от материалов для дорожного строительства (сооружение земляного полотна) до изготовления золокерамического кирпича и самостоятельного зольного вяжущего.

Целью настоящей работы являлось изучение и оценка зол, образующихся при сжигании углеродсодержащих отходов в вихревых топках, как возможного техногенного сырья для получения строительных материалов.

Для ее достижения на первом этапе работы была поставлена задача по использованию золы в качестве заполнителя для ячеистых бетонов.

Согласно требованиям ГОСТ 25818-91, установлено содержание коксового остатка в золе, который не должен превышать 25 % для антрацитовых углей, 15 % – для каменных и 5 % – для бурых. Причем, пригодность золы для производства тех или иных видов материалов изменяется в зависимости от содержания остаточного углерода. Для железобетонных конструкций и изделий из легких бетонов остаток С не должен превышать 10 %, для бетонных конструкций и строительных растворов – 15 %, для изделий из ячеистых бетонов – 7 %; для бетонных и железобетонных конструкций, работающих в особо тяжелых условиях, – 5 % (даные приведены для зол от сжигания каменных углей).

Содержание углерода в золе зависит от целого ряда факторов, основными из которых являются конструктивные особенности теплового агрегата и применяемая технология сжигания топлива [6]. В связи с этим в экспериментах использовали золу от сжигания в вихревой топке [5] отходов углеобогащения, при этом режим работы топки назначали таким образом, чтобы обеспечить различное содержание углерода в золе, которое составило в первой серии экспериментов 6,9 – 7,0 %, второй 6,3 – 6,7 % и третьей 0,4 – 0,7 %.

Исследования золы от сжигания отходов углеобогащения и испытания лабораторных строительных образцов на ее основе проводились в аккредитованном испытательном центре коллекти-

¹ Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования и науки на выполнение СибГИУ научноисследовательской работы № 2555.

Таблица 1 – Химический состав золы от сжигания отходов углеобогащения

	Содержание оксидов, % (на абсолютно сухую навеску)											
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O	MnO	S	P	C	ппп
Исходная зола	31,70	0,89	13,73	3,89	1,40	7,33	2,94	0,07	0,82	0,17	5,41	31,65
Прокаленная зола	46,09	1,46	19,50	5,85	1,90	11,33	4,41	0,13	1,17	0,21	7,94	0,00

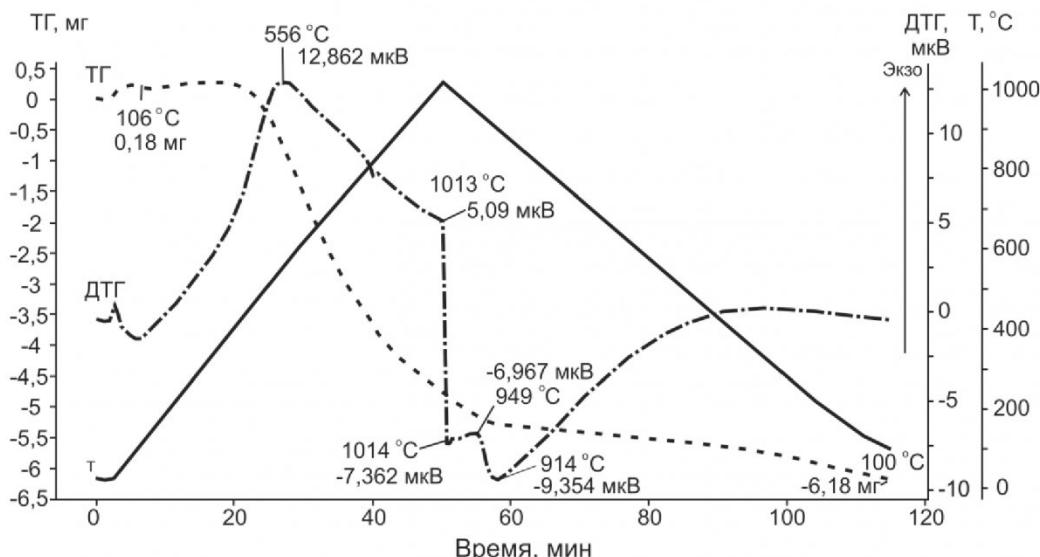


Рис. 1. Дериватограмма золы от сжигания отходов углеобогащения

ного пользования «Материаловедение» и научно-исследовательской лаборатории «Строительные материалы» кафедры строительных технологий и материалов Сибирского государственного индустриального университета.

Химический состав золы первой серии экспериментов, определенный методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр Shimadzu XRF 1800), приведен в табл. 1.

По результатам химического анализа для оценки материала были определены физические свойства исходной золы и содержание остаточного углерода в ней. Определение проводилось косвенным методом по потерям массы при прокаливании. Для этого готовились навески золы, которые укладывались ровным слоем толщиной 3–5 мм на поддоны и выдерживались в лабораторной муфельной печи ПМЛ-1200 при температуре 900 °C в течение 120 мин.

После термообработки суммарные потери массы составили 31,65 %, что свидетельствует о значительном остаточном содержании в золе макральной части топлива. Высокое значение этого показателя также объясняется тем, что наряду с потерями при прокаливании, в материале произошли физико-химические превращения под воздействием высоких температур. По данным дериватографического анализа (рис. 1) в золе первой серии экспериментов при нагревании протекают физико-химические реакции с ярко выраженным экзотермическим эффектом, имеющим пик при температуре 556 °C, обусловленным интенсивным

выгоранием углерода. Небольшой эндотермический эффект при температуре 780 °C вероятно связан с разложением карбонатов и свидетельствует об их незначительном количестве.

В результате прокаливания происходило изменение окраски золы с серого на кирпично-красный цвет, что связано, во-первых, с выгоранием углерода, во-вторых, с окислением оксидов железа и свидетельствует о присутствии в золе порошковатых скрытокристаллических разностей гематита.

Уточнение фазового состава золы до и после прокаливания проведено методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 2, табл. 2). В исходной золе установлено много рентгеноаморфного вещества (аморфное гало, рис. 2, а), что свидетельствует о большом количестве стеклофазы. Минеральный состав представлен кварцем, гематитом, полевыми шпатами и мусковитом. Присутствуют кальцит и ангидрит. После прокаливания можно отметить усиление дифракционных отражений минеральных фаз за счет выгорания углерода. Отсутствие характерных отражений рентгеновского малоуглового рассеивания свидетельствует о полном разложении карбонатов и соответствует эндотермическому пику на дифференциальном термической кривой (рис. 1). Характерно увеличение дифракционных максимумов гематита и появление пиков магнетита, что согласуется с результатами термического анализа по окислению железа и изменению окраски порошка.

Таблица 2 – Расшифровка минералов золы от сжигания отходов углеобогащения

d/n, нм	Минерал	d/n, нм	Минерал	d/n, нм	Минерал
Исходная зора					
0,137	Кварц	0,220	Гематит	0,303	Кальцит
0,143	Гематит	0,223	Кварц	0,319	Полевой шпат
0,147	Гематит	0,228	Кальцит	0,333	Кварц
0,166	Кварц	0,240	Мусковит	0,347	Ангидрит
0,182	Кварц	0,245	Кварц	0,367	Гематит
0,184	Гематит	0,251	Гематит	0,374	Полевой шпат
0,197	Кварц	0,269	Гематит	0,425	Кварц
0,208	Кальцит	0,284	Ангидрит	0,443	Мусковит
0,212	Кварц	0,296	Полевой шпат	0,500	Мусковит
Зора, прокаленная при температуре 900°C					
0,137	Кварц	0,220	Гематит	0,333	Кварц
0,143	Гематит	0,223	Кварц	0,367	Гематит
0,147	Гематит	0,240	Мусковит	0,374	Полевой шпат
0,166	Кварц	0,245	Кварц	0,425	Кварц
0,182	Кварц	0,251	Гематит	0,443	Мусковит
0,184	Гематит	0,269	Гематит	0,500	Мусковит
0,197	Кварц	0,296	Полевой шпат	0,99	Мусковит
0,212	Кварц	0,319	Полевой шпат		

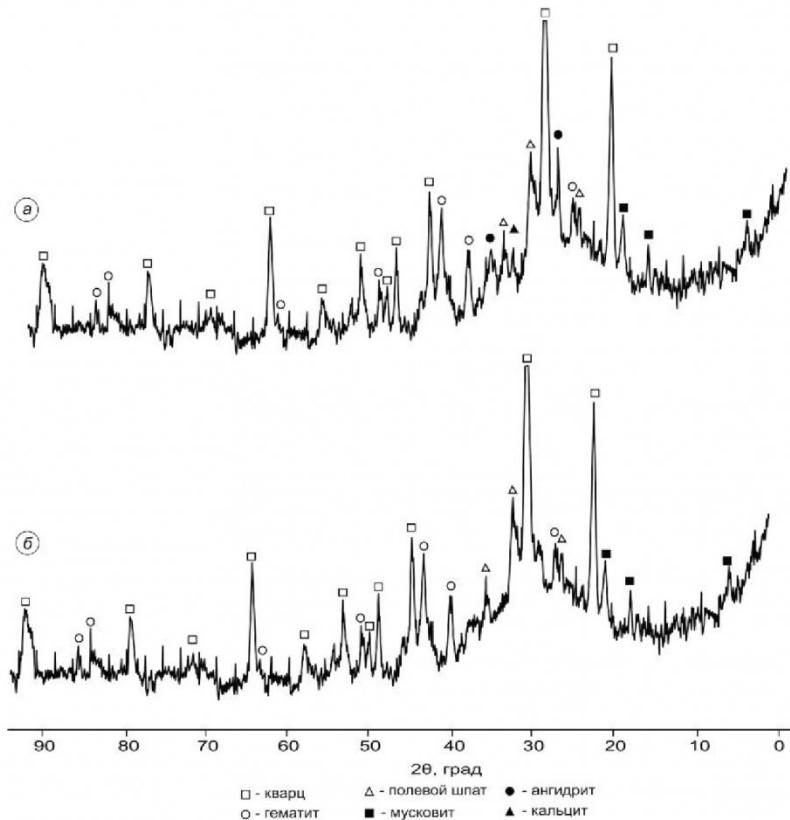


Рис 2. Рентгеновские дифрактограммы исходной (а) и прокаленной (б) золы от сжигания отходов углеобогащения

Удельную поверхность золы определяли на приборе ПСХ-2. Получены следующие данные: влажность – 2,7 %; насыпная плотность золы – 455 кг/м³; средняя плотность золы – 1100 кг/м³; удельная поверхность – 270 м²/кг; остаток на сите № 008 – 16 %.

Комплексными исследованиями установлено, что зора имеет полиминеральный, преимущественно алюмосиликатный, состав и много стеклофазы. Содержит значительное количество оксидов железа (Fe_2O_3 более 9 %) и является низкокальциевый (CaO менее 5 %). Таким образом, исследо-

Таблица 3 – Свойства и характеристики образцов ячеистого газо- и пенобетонов

Показатель	Содержание углерода в золе, %					
	6,9 – 7,0		6,3 – 6,7		0,4 – 0,7	
	Газобетон	Пенобетон	Газобетон	Пенобетон	Газобетон	Пенобетон
Остаточная влажность, %	24,0	30,2	26,5	34,8	27,2	33,8
Средняя плотность, кг/м ³	670	656	576	554	568	559
Открытая пористость, %	38,9	12,5	43,3	16,2	44,7	16,8
Прочность при сжатии, МПа	6,2	7,16	8,4	9,3	8,7	10,2
Коэффициент конструктивного качества, МПа	9,25	10,91	14,0	16,69	15,31	18,30
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	0,241	0,226	0,110	0,107	0,105	0,107

ванная зола не может использоваться в качестве сырья для получения самостоятельного вяжущего вещества. Вопрос использования ее в качестве активной минеральной добавки при изготовлении неорганических вяжущих требует проведения отдельных исследований после механической или механохимической активации золы.

В соответствии с поставленной задачей были проведены лабораторные исследования по использованию золы в качестве заполнителя для ячеистых бетонов.

Стандартными методами были установлены качественные показатели золы, включающие в себя определение стойкости к силикатному, железистому и известковому распаду. По результатам химического состава также были определены модули основности и активности сырья [8].

Силикатный распад происходит при переходе неустойчивого $\gamma 2\cdot CaO \cdot SiO_2$ в устойчивую форму $\beta 2\cdot CaO \cdot SiO_2$ и определяется по формуле:

$$SiO_{2\min} = \frac{100 - \sum RO}{2,5},$$

где RO – сумма всех оксидов золы, за исключением CaO и SiO_2 , %.

Известковый распад возможен для сырья, которое содержит повышенное количество CaO не в связанном виде, и определяется по формуле:

$$CaO_{\max} = \frac{100 - \sum RO}{1,8}.$$

Обычно сырье подвержено силикатному и известковому распаду, если по химическому составу содержание кремнезема меньше, а извести больше, чем их количество, определенное расчетом.

По формулам (1), (2) и данным табл. 1 были установлены расчетные пороговые значения SiO_2 и CaO :

$$SiO_{2\min} = (100 - 9,39 - 0,09 - 0,64 - 1,02 - 2,75 - 1,14 - 17,60) / 2,5 = 26,95 < 40,63\%$$

$$CaO_{\max} = (100 - 9,39 - 0,09 - 0,64 - 1,02 - 2,75 - 1,14 - 17,60) / 1,8 = 37,42 > 4,98\%$$

Железистый распад происходит из-за увеличения объема материала вследствие гидратации

сернистых соединений металлов (обычно сульфидов железа FeS и марганца MnS) под воздействием атмосферной влаги. Зола от сжигания отходов углеобогащения не подвержена железистому распаду, так как не содержит сернистых соединений металлов.

В результате расчетов установлено, что исследованный вид золы имеет стойкость ко всем видам распада и может использоваться в качестве заполнителя при производстве строительных материалов с конгломератной или ячеистой структурой.

Модуль основности (M_o) и модуль активности (M_a) были определены по формулам:

$$M_o = \frac{CaO + MgO}{Al_2O_3 + SiO_2}, \quad M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}.$$

Согласно (3) и данных табл. 1, расчетные пороговые значения модуля основности и модуля активности составили:

$$M_o = \frac{4,98 + 1,80}{17,60 + 40,63} = 0,11 < 1; \quad (1)$$

$$M_a = \frac{17,60}{40,63} = 0,43 < 2,5.$$

Следовательно, зола относится к группе кислого и не активного сырья и в случае возможного использования ее в качестве компонента вяжущего требует дополнительной активизации различными способами.

В лабораторных условиях был выполнен подбор состава ячеистого газозолобетона и пенобетона на основе исследуемой золы с различным содержанием углерода по стандартной методике [9]. На 1 м³ ячеистого газобетона средней плотностью в сухом состоянии 600 кг/м³ содержание компонентов составило: цемент марки ШПЦ-400 (75 % в смешанном вяжущем) – 190,5 кг; известь (25 % в смешанном вяжущем) – 70,6 кг; зола – 317,5 кг; вода – 343 л; алюминиевая пудра – 0,386 кг. При приготовлении пенобетона содержание компонентов составило: цемент – 261,1 кг; зола – 315,5 кг; вода – 343 л; пенообразователь 1,1 л.

Для приготовления бетонной смеси расчетно-

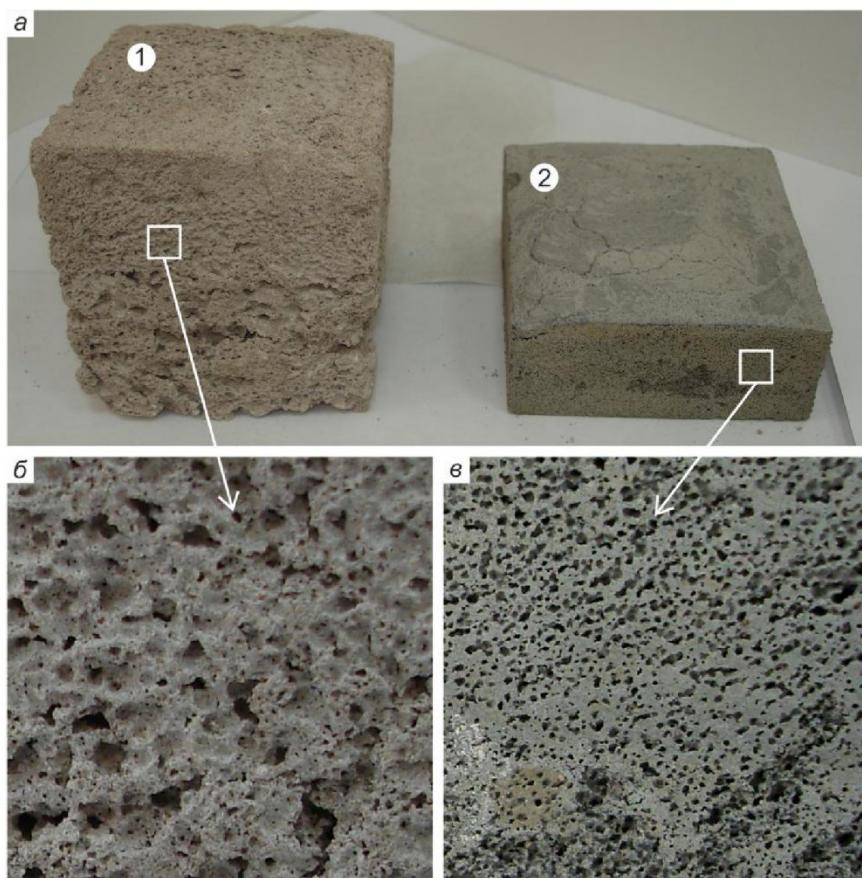


Рис.3. Внешний вид образцов ячеистого бетона из золы от сжигания отходов углеобогащения (а) и макроструктура материала из прокаленной (б) и исходной (в) золы: 1 – образец из золы с низким содержанием углерода; 2 – образец из золы с высоким содержанием углерода

го состава и формования образцов-кубов размером $70 \times 70 \times 70$ мм использовали заполнитель из зол с различным содержанием углерода. При постановке эксперимента определяли коэффициент увеличения объема ячеистобетонной смеси.

Установлено, что у образцов на золе первой и второй серий экспериментов коэффициент увеличения объема был существенно ниже вследствие поглощения остаточным углеродом золы части гидроокиси кальция из извести. В результате неполной реакции между известью

и алюминиевой пудрой был нарушен расчетный процесс газообразования бетонной смеси, что привело к снижению средней плотности образцов с заполнителем из исходной золы (рис. 3, в).

Образцы подвергались естественному твердению в течение 28 суток при температуре 20 – 22 °C.

После окончания твердения были проведены исследования физико-механических и теплофизических свойств образцов.

Механические испытания образцов проводили на гидравлическом прессе 2ПГ-10 в соответствии с требованиями ГОСТ.

Показатели теплофизических свойств определяли по методике [10]. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Общий вид и структура образцов представлены на рис. 3.

Анализ результатов проведенных исследований показывает, что наиболее высокий комплекс свойств, в том числе максимальную прочность и минимальный коэффициент теплопроводности имеют газо- и пенобетоны, изготовленные на основе зол с содержанием углерода 0,4 – 0,7 %.

Полученные данные подтверждают перспективность применения вихревых технологий для сжигания углеродсодержащих отходов [5, 6], как обеспечивающих низкий физический недожег и малое содержание остаточного углерода в золе.

По результатам проведенных на первом этапе исследований можно сделать следующий **вывод**, что при соблюдении ограничений по содержанию углерода, зола от сжигания отходов углеобогащения может быть успешно использована как техногенное сырье для ячеистых бетонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отходы производства и вторичные материальные ресурсы в дело (По материалам совместного пленарного заседания Центрального правления ВХО им. Д.И. Менделеева и Научно-технического совета Минстройматериалов СССР) [Текст] // Строительные материалы. – 1989. – № 7. – С. 2-3.
2. Кройчук Л.А. Использование нетрадиционного сырья для производства кирпича и черепицы в Китае [Текст] / Л.А. Кройчук // Строительные материалы. – 2008. – № 7. – С. 62.
3. Кривцов А.И. Термины и понятия отечественного недропользования (словарь-справочник) [Текст] / А.И. Кривцов, Б.И. Беневольский, В.М. Минаков, И.В. Морозов / Под ред. Б.А. Яцкевича. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 344 с.
4. Чернышов Е.М. К проблеме развития исследований и разработок в области материаловедения и высоких строительных технологий: основные акценты [Текст] / Е.М Чернышов // Достижения и проблемы материаловедения и модернизации строительной индустрии: Материалы XV Академических чтений РААСН – Международной научно-технической конференции / КазГАСУ. т.1. – Казань, 2010. – С. 8-9.
5. Багрянцев В.И., Бровченко С.А., Подольский А.П., Рыбушкин А.А., Темлянцев М.В., Казимиров С.А. / Разработка агрегата и технологии для эффективного сжигания дисперсных отходов углеобогащения во вращающемся потоке воздуха // Вестник СибГИУ. 2013. № 4. С. 36 – 41.
6. Багрянцев В.И., Казимиров С.А., Куценко А.И., Подольский А.П., Рыбушкин А.А., Темлянцев М.В. / Практика и перспективы использования твердых углеродсодержащих отходов в качестве топлива для теплоэнергетических агрегатов // Вестник СибГИУ. 2013. № 3. С. 33 – 38.
7. Сайбулатов С.Ж. Ресурсосберегающая технология керамического кирпича на основе зол ТЭС [Текст] / С.Ж. Сайбулатов. – М.: Стройиздат, 1990. – 248 с.
8. Панова В.Ф. Техногенные продукты как сырье для стройиндустрии: Монография [Текст] / В.Ф. Панова. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2009. – 289 с.
9. СН 277-80. Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона [Текст]. – М.: Стройиздат, 1981. – 14 с.
10. Рекомендации по комплексному определению теплофизических характеристик строительных материалов [Текст] / НИИОФ. – М.: Стройиздат, 1987. – 30 с.

Авторы статьи

Столбоушкин Андрей Юрьевич, к.т.н., доцент СибГИУ. E-mail: stanyr@list.ru	Карпачева Анна Анатольевна (СибГИУ) Тел. 8 (3843) 78-43-81	Темлянцев Михаил Викторович д.т.н., профессор СибГИУ. E-mail: uchebn_otdel@sibsiu.ru	Иванов Александр Иванович, ассистент СибГИУ. E-mail: assasian@yandex.ru
--	---	---	--