

В.Ф. Панова, С.А. Панов

Сибирский государственный индустриальный университет

ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА ОТВАЛОВ ОТХОДОВ ЭНЕРГЕТИКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ ИХ В ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Природная сырьевая база для производства строительных материалов с каждым годом истощается. В то же время в промышленном производстве образуется большое количество техногенных продуктов, которые могут использоваться как сырье [1 – 3].

Исследование золошлаковых отходов ТЭС Кузбасса показало, что ежегодный выход золы составляет 2,6 млн. т, кроме того, в отходы идут 2,4 млн. т в виде золошлаковых смесей. В отвалах накоплено около 40 млн. т таких отходов [4].

Целью настоящей работы было изучить состав, свойства отходов энергетики; систему устройства и разработки золоотвала, определить направления применения золы в строительной индустрии.

Отходы энергетики подразделяются на два вида: зола-унос и золошлаковая смесь. Зола-унос (З-У) образуется методом сухого отбора из электрофильтров. Она относится к дисперсным материалам и имеет следующие свойства: $S_{\text{уд}} = 800 - 2500 \text{ см}^2/\text{г}$, насыпная плотность $700 - 750 \text{ кг/м}^3$, истинная плотность $2,2 \text{ г/см}^3$. Золошлаковая смесь (ЗШС) из отвала представлена в виде песка повышенной влажности, так как удаляется в отвал гидротранспортом.

В зависимости от химического состава золы подразделяют на типы: кислые (К) – антрацитовые, каменноугольные, содержащие до 10 % оксида кальция; основные (О) – бурогольные, содержащие более 10 % оксида кальция.

Действующие на ТЭС системы отбора и удаления в отвалы зол и шлаков не позволяют рационально и с наименьшими затратами применять их в производстве бетонов, прежде всего из-за влажности, неоднородности по гранулометрическому, химическому и минералогическому составам, загрязненности, из-за трудностей транспортировки, хранения и дозирования на предприятиях. Гранулометрический состав ЗШС изменяется по мере удаления ее от места выпуска. В отвалах выделяются следующие зоны: *шлаковая* – с преобладающим содержанием шлаковых фракций; *зольная* 1 – с

преобладающим содержанием зольных фракций; *зольная* 2 – с преобладающим содержанием золы фракции менее 0,08 мм (в центральной части отвала, районе отстойного пруда). Для того чтобы добиться однородности гранулометрического состава, предлагается применять определенную систему добычи ЗШС из отвала и разделять ее по фракциям (рис. 1 и 2). Разработка золоотвала производится поэтапно до конечной глубины с оставлением в подошве целика толщиной 0,3 – 0,5 м для предотвращения загрязнения сырья подстилающими породами. Разработку рекомендуется начинать на участке зольной зоны с наибольшей однородностью золошлаковой смеси. Разработку золоотвала с относительно однородным гранулометрическим составом золы следует производить без разделения на зоны. Для усреднения по влажности и гранулометрическому составу порода должна перемешиваться и складироваться в бурты и затем конусы. Зола может отгружаться потребителям из конусов в усредненном состоянии с влажностью не более 30 %. Необходимые на зимний период запасы сырья могут создаваться как в отвалах, так и на территории предприятий-потребителей.

Золу, содержащую в своем составе более 10 % остаточного топлива, рекомендуется обогащать методом флотации. Для флотационного обогащения золы размер ее частиц не должен превышать 1 мм. Остаточное топливо из золы следует выделять пенной флотацией, при которой удаляются не сгоревшие частицы топлива с пеной, а минеральные оседают. Для пенной флотации можно использовать, например, также реагенты: собиратель – керосин, вспениватель – кубовый остаток ректификации диметилдиоксиана (отход химической промышленности). Примерный расход реагентов на одну тонну флотируемой зольной массы следующий: 3,0 – 3,5 кг собирателя, 2,0 кг вспенивателя. Для флотации золы с остаточным топливом используется стандартное технологическое оборудо-

вание. В процессе флотации из золы выделяет-

ся 20 – 25 % остаточного топлива.

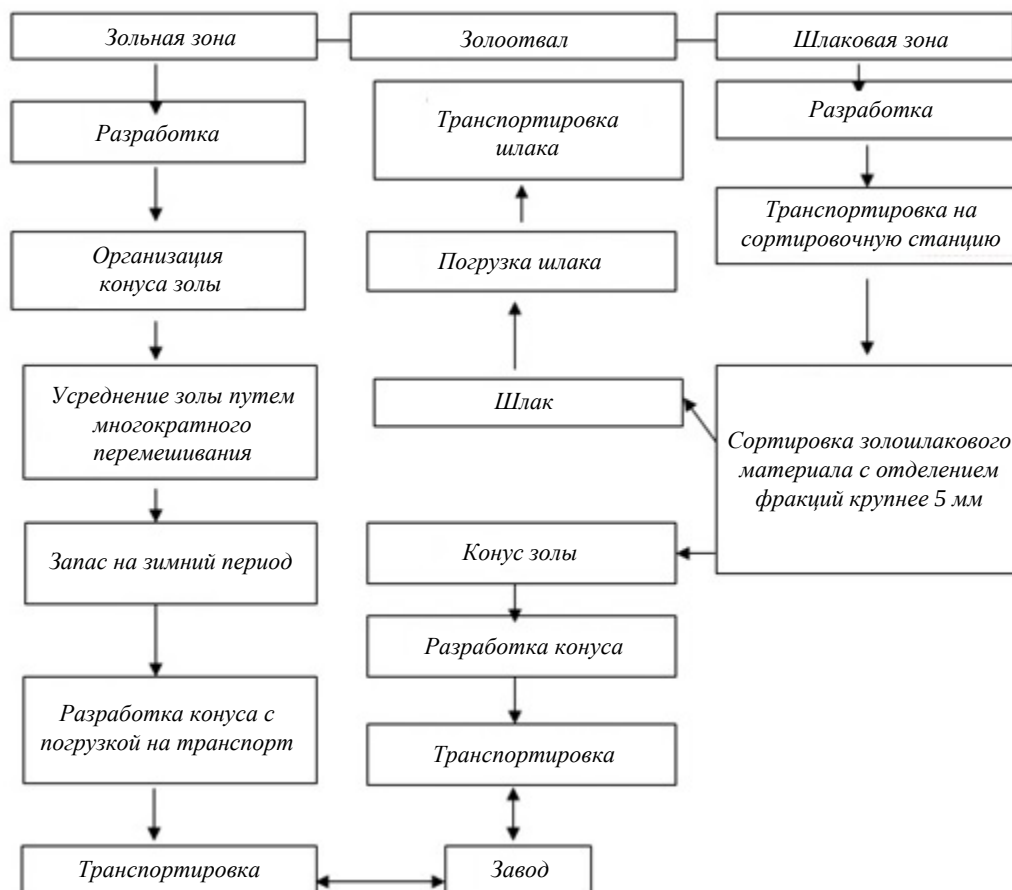


Рис. 1. Технологическая схема горных работ в золоотвалах с неоднородным гранулометрическим составом

Разработана модель (рис. 3) переработки и использования отходов энергетики как вторичных минеральных ресурсов (ВМР). На первом этапе оцениваются агрегатное состояние и объем накопленных отходов, далее определяется степень экологичности: содержание радиоактивных, токсичных веществ, остаточных примесей угля, рациональность их применения. Исследования показывают, что содержание токсических и радиоактивных веществ, таких как Ra226 (радий), Th232 (торий), K40 (калий), в составе золошлаковой смеси отвечает нормативным требованиям, т.е. ее можно применять в качестве строительного сырья. Далее определяется химический и минералогический составы.

Применение отходов энергетики эффективно осуществлять после их обогащения: удаления цветных, благородных металлов, сушки, термической обработки с аккумуляцией тепла от сжигания остаточного углерода. Затем осуществляются лабораторные, полупромышленные и промышленные испытания полученного зольного строительного материала или изделия. Заключительный этап – разработка регламента на каждый вид строительного материала.

Исследованием установлено, что зола от сжигания каменных углей месторождения Кузбасса относится к группе «кислых» с минимальным количеством щелочных и сернистых соединений, что является положительным для производства строительного материала (табл.1). Основные требования к золе как к сырью для производства строительных материалов отражены в табл. 2. Отмечены требования к золе как заполнителю: I – бетона; II – железобетона; III – ячеистого бетона; IV – дорожного бетона.

Ниже приведены результаты исследований золы как компонента зольного безклинкерного цемента на примере Беловской ГРЭС. Основные характеристики золы определяются по формулам

$$K_{\text{осн}} = \frac{(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O})}{(0,93\text{SiO}_2 - y\text{R}_n\text{O}_m)} - \frac{(0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{B}_n\text{O}_m)}{(0,93\text{SiO}_2 - y\text{R}_n\text{O}_m)}$$

$$M_{\text{осн}} = \frac{\%(\text{CaO} + \text{MgO})}{\%(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)};$$

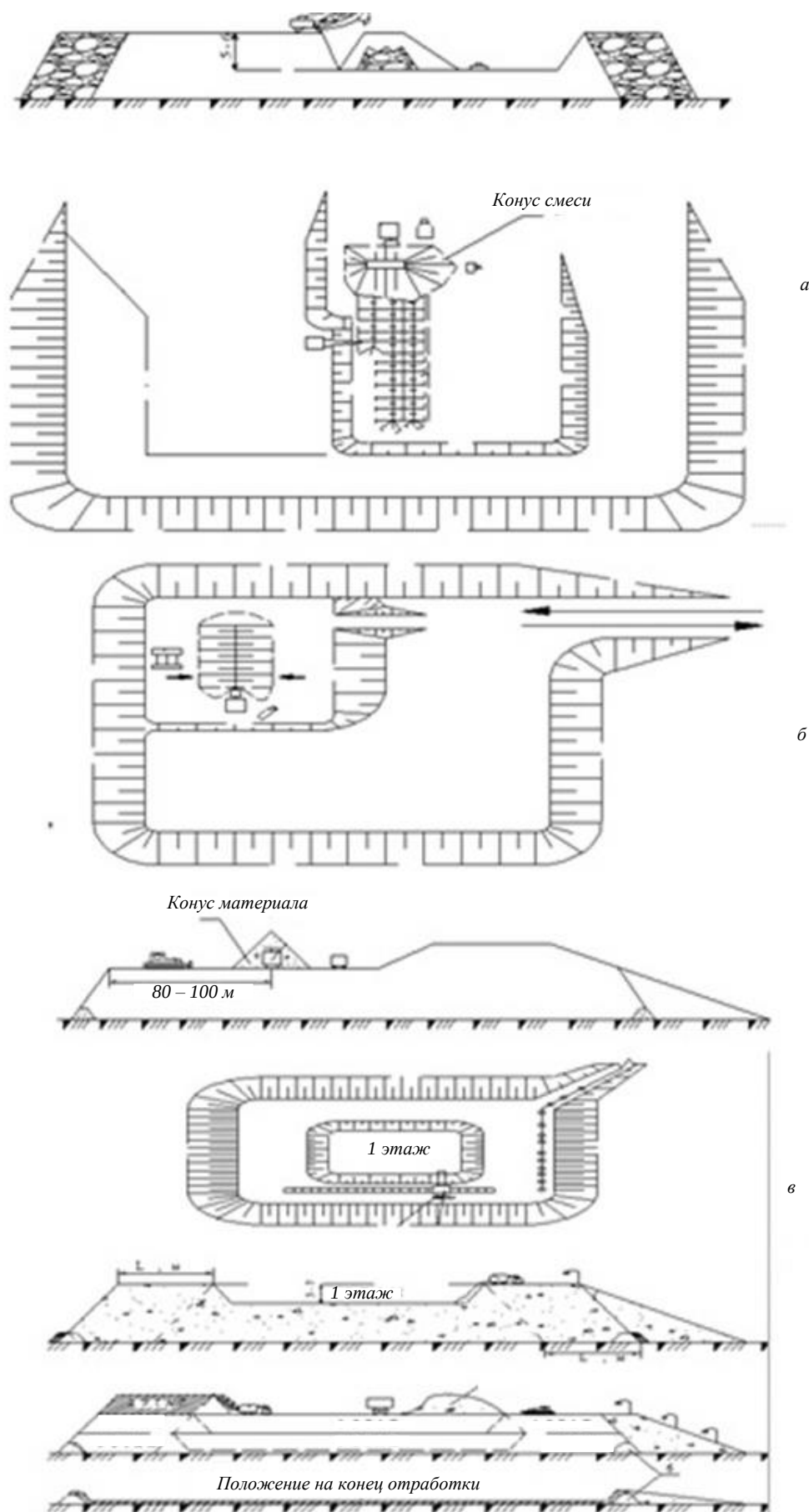


Рис. 2. Способы разработки отвала:
а – драглайн; б – бульдозер; в – многоковшовый экскаватор

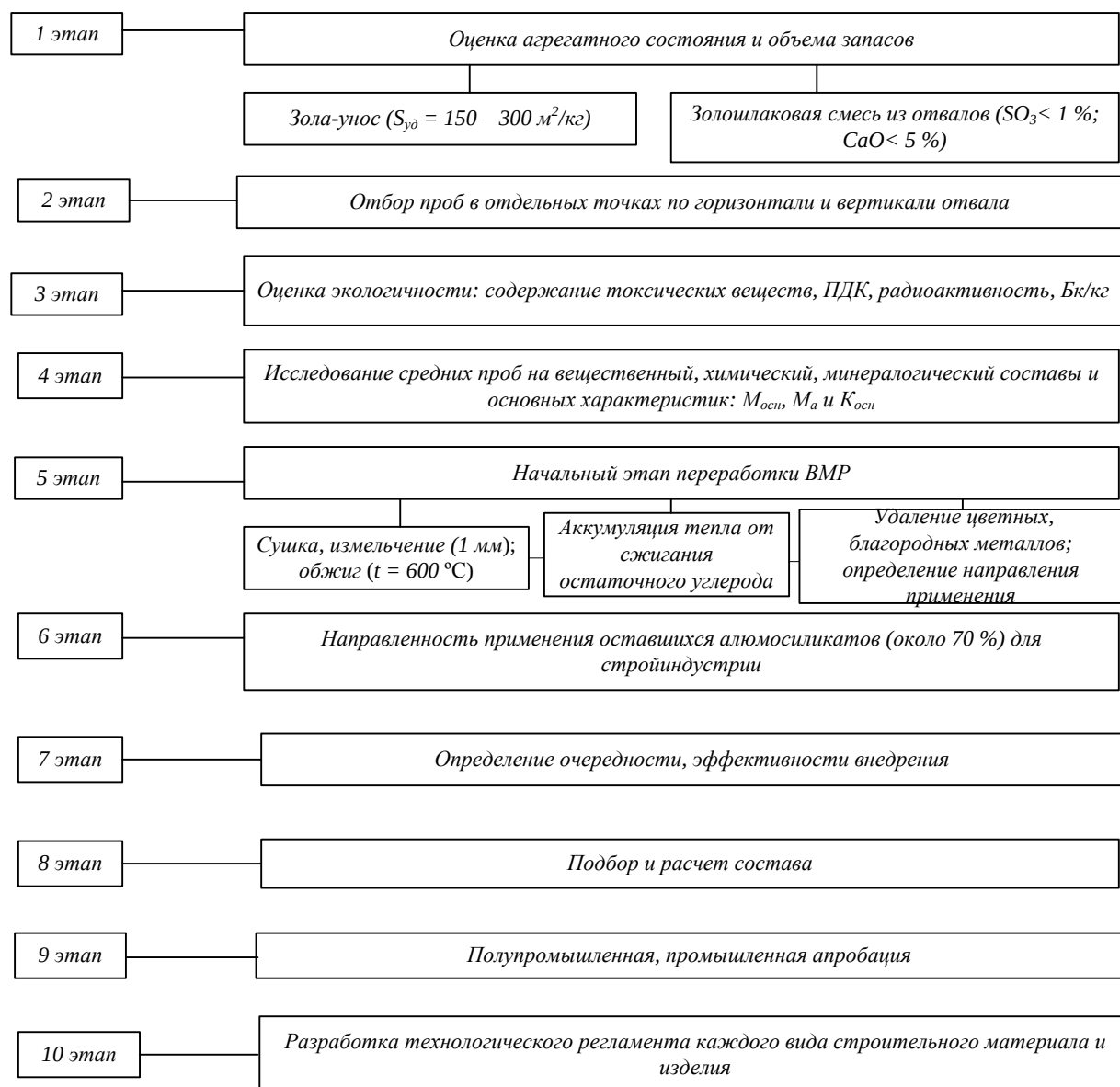


Рис. 3. Модель переработки и использования отходов энергетики как вторичных минеральных ресурсов

$$M_a = \frac{\%(\text{Al}_2\text{O}_3)}{\%(\text{SiO}_2)};$$

здесь $K_{\text{осн}}$ и $M_{\text{осн}}$ – коэффициент и модуль основности; M_a – модуль активности.

Установлено, что отходы относят по коэффициенту основности, модулю основности к группе ультрокислых: $K_{\text{осн}}^{\text{ЗШС}} = -0,24$; $K_{\text{осн}}^{3-у} = -0,07$; $M_{\text{осн}}^{\text{ЗШС}} = 0,07$; $M_{\text{осн}}^{3-у} = 0,12$. По модулю активности имеем $M_a^{\text{ЗШС}} = 0,5$; $M_a^{3-у} = 0,3$. Зола обладает малой активностью, т.е. для получения цемента на ее основе необходимо введение активизаторов: щелочного и сульфатного [5].

По показателю $K_{\text{осн}}$ возможно определить направление применения отхода в промыш-

ленности строительных материалов [1, Стр. 30]. Для исследования отходов как заполнителя или наполнителя необходимо проверить их на стойкость к распадам: силикатному, железистому, известковому. Все виды распада связаны с содержанием в материале оксида CaO. Для золы содержание оксидов кальция находится в пределах 3,91 – 4,81 %, т.е. в небольшом количестве (см. табл. 1).

Силикатный распад происходит потому, что находящийся в отходе минерал – двухкальциевый силикат – из неустойчивой формы ($\gamma 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) переходит в устойчивую ($\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), что сопровождается увеличением его объема на 10 %. Этот эффект можно оценить расчетами по формулам

$$\text{SiO}_{\min} = \frac{100 - \sum \text{RO}}{2,5}; \quad \text{CaO}_{\max} = \frac{100 - \sum \text{RO}}{1,8}.$$

Т а б л и ц а 1

Химический состав золы Беловской ГРЭС

Наименование	Содержание, %										
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	R ₂ O	TiO ₂	Mn ₃ O ₄	P ₂ O ₅	SO ₃
Известь	88,76	-	1,025	-	-	9,62	-	-	-	-	0,59
ЗШС	3,91	27,38	55,99	6,64	0,58	1,62	1,73	0,49	0,74	-	0,92
З-У	4,81	21,81	61,65	5,39	-	1,88	4,46	-	-	-	-

Отход считается распадающимся, если содержание фактических оксидов SiO₂ меньше, а CaO больше, чем их количество, определенное расчетом. Получено SiO_{2min} = 23,96 %; CaO_{max} = 33,3 %; SiO_{факт} = 55,99 %; CaO_{факт} = 3,91 %. Установлено, что Кузбасские золы стойки к распадам, т. е. они могут рекомендоваться как заполнители в бетоны и растворы.

Для определения состава зольного цемента и количества составляющих компонентов решается следующее уравнение:

$$[(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O}) - (n \cdot 0,93\text{SiO}_2 + 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3)] \cdot X /$$

$$/[(n \cdot 0,93\text{SiO}_2 + 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3) - (\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O})] = 1,$$

где n – заданное для шихты значение $K_{\text{осн}}$ (на практике $n = 1,2 - 1,6$); X – количество массовых частей «основного» сырья ($K_{\text{осн}} > 1$) на одну весовую часть «кислого» сырья ($K_{\text{осн}} < 1$). В качестве «кислого» компонента принята зола, а в качестве щелочного активизатора использована известь (табл. 1). По результатам расчета состава цемента при принятом коэффициенте $K_{\text{осн}} = 1,5$ получено, что соотношение содержаний извести к золе близко 1 : 1.

Т а б л и ц а 2

Требования к золом тепловых электростанций

Показатель	Вид сжигаемого угля	Значение показателя в зависимости от вида золы			
		I	II	III	IV
Содержание CaO, % :					
для кислой золы, не более	Любой	10	10	10	10
для основной золы	Бурый	10	10	10	10
в том числе:					
свободного оксида кальция (CaO _{св}), не более:					
для кислой золы	Любой	Не нормируется			
для основной золы	Бурый	5	5	Не нормируется	2
Содержание MgO, %, не более:	Любой	5	5	Не нормируется	5
Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO ₃ , %, не более:					
для кислой золы	Любой	3	5	3	3
для основной золы	Бурый	5	5	6	3
Содержание щелочных оксидов в пересчете на Na ₂ O, %, не более:					
для кислой золы	Любой	3	3	3	3
для основной золы	Бурый	1,5	1,5	3,5	1,5
ППП, %, не более:					
для кислой золы	Антрацит	20	25	10	10
	Каменный	10	15	7	5
	Бурый	3	5	5	2
для основной золы	Бурый	3	5	3	3
Удельная поверхность, м ² /кг, не менее:					
для кислой золы	Любой	250	150	250	300
для основной золы	Бурый	250	200	150	300
Остаток на сите № 008, %, не более:					
для кислой золы	Любой	20	30	20	15
для основной золы	Бурый	20	20	30	15

В качестве сульфатного активизатора в цемент вводится, как правило, гипсовый камень [5]. Расход гипсового камня зависит от содержания алюминатной составляющей (C_3Al или Al_2O_3) в шихте. Именно эти две составляющие при химическом взаимодействии приводят к образованию энtringита (гидросульфата алюмината кальция). Расход количества гипса при содержании 80 % $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в гипсовом камне составляет от 4,6 до 7 %. Состав известково-золяного вяжущего (ИЗВ) следующий: 50 % золы; 50 % извести; от 4,6 до 7 % (сверх 100 %) сульфатной добавки в виде ГК. Активность такого цемента находится в пределах 200 – 250 кгс/см². Тонкость измельчения ИЗВ – до $S_{уд} > 300 \text{ м}^2/\text{кг}$, изделия из него необходимо подвергать тепловой обработке в парочных камерах или автоклавах.

На основе этого вяжущего получен силикатный кирпич марки М 150, в состав шихты которого входят ИЗВ и ЗШС в соотношении 1 : 3. На способ получения золяного стенового кирпича получен патент № 229 67 26 «Силикатная масса для приготовления отделочного кирпича».

Выводы. В настоящее время на территории Кузбасса в отвалах накоплено около 40 млн. т отходов энергетики, которые делятся на золу-унос и золошлаковую смесь. Золы являются «кислыми», так как содержат до 10 % оксида кальция. Для усреднения гранулометрического состава отвалов определены технологические схемы по их разработке с помощью многоковшового экскаватора, драглайна и бульдозера. Для удаления примесей угля предложен метод флотации с реагентами: собиратель – керосин, вспениватель – кубовый остаток ректификации диметилдиоксана (отход химической промышленности). Разработана модель исследования и переработки отходов энергетики как сырья для строительной индустрии. На примере золы Беловской ГРЭС установлена стойкость ее

против распада, что доказывает возможность применения техногенных продуктов в качестве заполнителя и наполнителя. Разработан состав известково-золяного вяжущего, в котором соотношение компонентов – извести и золы – определено как 1:1 с добавкой гипса от 4,6 до 7 %. Разработан состав компонентов для получения силикатного кирпича: ИЗВ : ЗШС = 1 : 3, получен кирпич марки М 150 (Патент № 229 67 26. «Силикатная масса для приготовления отделочного кирпича»). Экономические показатели производства кирпича с применением золы следующие: уровень рентабельности – около 40 %, срок окупаемости – около 2,5 лет.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. П а н о в а В.Ф. Техногенные продукты как сырье для стройиндустрии. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2009. – 289 с.
2. Б о ж е н о в П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология: Учебное пособие. – М.: изд. АСБ, 1994. – 264 с.
3. Д о л г а р е в А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: физико-химический анализ: Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1990. – 456 с.
4. П а н о в а В.Ф. Строительные материалы на основе отходов промышленных предприятий Кузбасса: Учебное пособие. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2005. – 182 с.
5. В о л ж е н с к и й А.В. Минеральные вяжущие вещества: Учебник для вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.

© 2015 г. В.Ф. Панова, С.А. Панов
Поступила 20 марта 2015 г.