

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 541.49:541.132+546.56

Р.М.Шляпов¹, А.А.Калиакпарова²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Средняя общеобразовательная школа № 65, Караганда

(E-mail: rshljap-22@mail.ru)

Оценка возможности утилизации золошлаковых отходов

Основными техногенными отходами ТЭС являются золошлаковые материалы и различные газы. Они являются источником загрязнения окружающей среды и тем самым оказывают пагубное действие на близлежащие населенные пункты. В статье определены физико-химические свойства золошлаковых отходов угля Майкубенского месторождения. На основании результатов дифференциально-термического анализа рассчитаны термодинамические характеристики связывания золы с цементом. Установлено, что реакционная способность золы определяется наличием гидроксокомплексов щелочно-земельных металлов и кремния. Данный факт служит основанием к применению золошлаков в качестве строительных материалов.

Ключевые слова: золошлаки, строительные материалы, цемент, термодинамические характеристики.

Введение

В настоящее время широко развито производство строительных материалов из переработанного природного сырья, необходимых при возведении различных строительных конструкций и зданий. Потребность в использовании отходов переработки природного сырья возникла в связи с нехваткой природного сырья, выработкой большинства месторождений, а также большими затратами на расходы топлива и других вспомогательных материалов.

С другой стороны, загрязнение окружающей среды принимает угрожающий характер, поскольку золоотвалы приводят к загрязнению водных и почвенных ресурсов, в частности, изменяют химико-минеральный и химический состав объектов. Также наличие в воздухе больших концентраций пыли приводит к ухудшению здоровья населения, снижению продуктивности сельскохозяйственных посевов. Особенно это сказывается в регионах с повышенной подвижностью воздушных масс.

Наличие золоотвалов отрицательно сказывается на гидрохимическом режиме стока воды, изменяет рельеф местности, загрязняет поверхностные и подземные воды тяжелыми металлами. Огромный вред окружающей среде причиняется при аварийных ситуациях на объектах хранения отходов ТЭС. В связи с этим замена некоторых компонентов строительных материалов на золы и шлаки благоприятно сказывается на экологической обстановке региона, а в долгосрочном режиме способствует ликвидации золоотвалов.

Согласно литературным источникам, большое число работ направлено на поиск оптимальных режимов использования (утилизации) при разработке технологии производства строительных материалов, в частности, силикатного кирпича. При этом основной акцент сделан на использовании отходов ТЭС (многозольных смесей) с последующим дожиганием несгоревшего угля и помолом. Установлено, что использование зол и шлаков с низким рН водной вытяжки либо содержащих кислотные оксиды от сжигания каменного угля рассмотрено в 70-х годах XX в. [1].

Большинство золошлаковых отходов образуется при сжигании твердого топлива в печах ТЭС при температуре 1200–1700 °С. В то же время выход золошлаковых отходов находится в прямоли-

нейной зависимости от вида топлива. Так, в бурых углях золошлаковые отходы составляют 10–15 %, в каменных — 3–40, при сжигании горючих сланцев — 50–80, мазута — около 0,15–0,20 %. Наиболее распространенным способом улавливания золы является применение воды в гидроциклонах и транспортировка в виде пульпы на золоотвалы. Шлаки подвергают грануляции водой, удаляют в отвалы как сухим, так и мокрым способом. Следовательно, продукт помола представляет собой материал с крупностью частиц 0,1–0,005 мм (зола) и 20–30 мм (шлак) [2, 3]. Поэтому весьма важным вопросом является химическое сродство наполнителя и основы, причем показатели химической активности золы определяются количеством оксидов кремния, щелочных металлов.

Цель работы — определение реакционной способности золошлаковых отходов угля Майкубенского месторождения по отношению к цементной основе.

Экспериментальная часть

Определение насыпной плотности проводилось по методике, соответствующей ГОСТу 19440–94 [4]. Определение водопоглощения осуществлялось по методике, описанной в [5] (ГОСТ 7025–91). Атомно-абсорбционный анализ образцов проводился согласно методике [6] на приборе AA 140 фирмы Varian (Австралия). ДТА — на приборе Q-Derevatograph, МОМ, 1985 г. Масса исходного образца — 500 мг (ТГА), температурный интервал — 0–1000 °С, скорость нагрева — 10 °С/мин, $v = 2$ мм/мин.

Обсуждение результатов

Определен химический состав золы угля Майкубенского месторождения атомно-абсорбционным методом, %: SiO_2 — 75,3; Al_2O_3 — 18,7; Fe_2O_3 — 3,3; CaO — 2,5. По результатам анализа зола является кислой, состоит из тонкой сферической дисперсной пыли и способных к реакциям диоксида кремния и оксида алюминия. Такая зола может применяться для производства звуко- и теплоизоляционных материалов с высокой устойчивостью к нагреванию, для получения пуццоланового цемента, обладающего устойчивостью к коррозии, сульфатным водам и морозостойкостью [7].

Т а б л и ц а 1

Физические свойства золы угля Майкубенского месторождения

Крупность частиц, мм	Масса золы, оставшейся в сите, г	Фракционный состав, %	Насыпная плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	Удельный вес, г/см ³
0,25	133	92	0,5	40	2,81
3	117	80	0,1	58	2,36
5	112	77	0,07	60	2,09
7	108	75	0,06	61	2
10	72	72	0,04	63	1,82

Из таблицы 1 видно, что наибольший выход золы фракции наблюдается при частицах 0,25 мм. Главным физическим свойством является частичный состав. Мелкая фракция улучшает свойства летучих углей. Они обладают высокими пуццолановыми свойствами и характеристика материалов на их основе имеет отличные результаты.

Зола такого фракционного состава добавляется в цемент в качестве добавки, поскольку обладает сферическим составом, пуццолановыми свойствами и содержит меньшее количество щелочи. Использование золы мелкой фракции в производстве бетона не требует большого количества воды, дает возможность получения самотвердеющего бетона. Высокая удельная поверхность золы способствует тому, что материалы на ее основе будут прочными и стойкими.

Водопоглощение бетона влияет на твердость внешних слоев. Асфальтобетоны с золой обладают высокими показателями водопоглощения, смачивания и набухания. Эти показатели у асфальтобетонов с ПАВ выше, чем у битумных минеральных материалов.

Результаты расчета энергии активации процесса термической деструкции смеси цемент-зола (10 %)

Стадия	E_a	$\ln A$
1	7420,74	-0,729
2	27592,2	0,384
3	1541,55	-1,55
4	204462	9,363

Как видно из таблицы 2, процесс термической деструкции соединений кальция, алюминия, кремния и железа протекает в несколько стадий. На первой стадии в интервале температур от 140 до 200 °С происходит выделение кристаллизационной и химически связанной воды, с низкой энергией активации, достигая максимума при 260 °С. Затем в интервале температур от 300 до 490 °С имеют место процессы разложения сложных гидроксидов с образованием оксидов кальция, алюминия, железа. В интервале температур от 490 до 700 °С заканчиваются процессы формирования сложных оксидных соединений, обусловленные диффузией продуктов реакции. Далее в интервале температур от 700 до 950 °С протекает процесс кристаллизации оксидов.

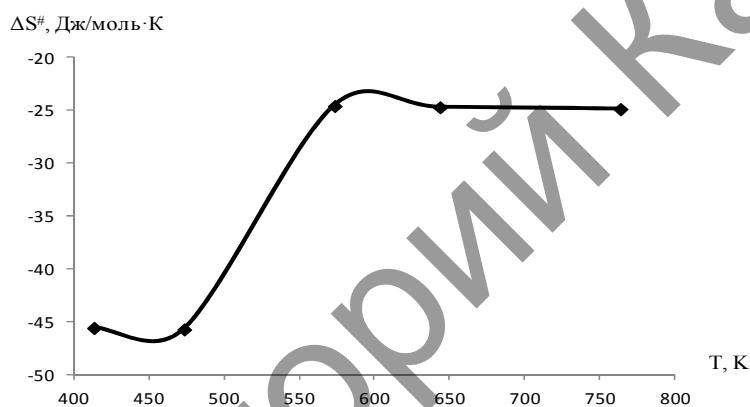


Рисунок 1. Изменение энтропии активации процесса термической деструкции цементного камня в интервале температур 413–763 К

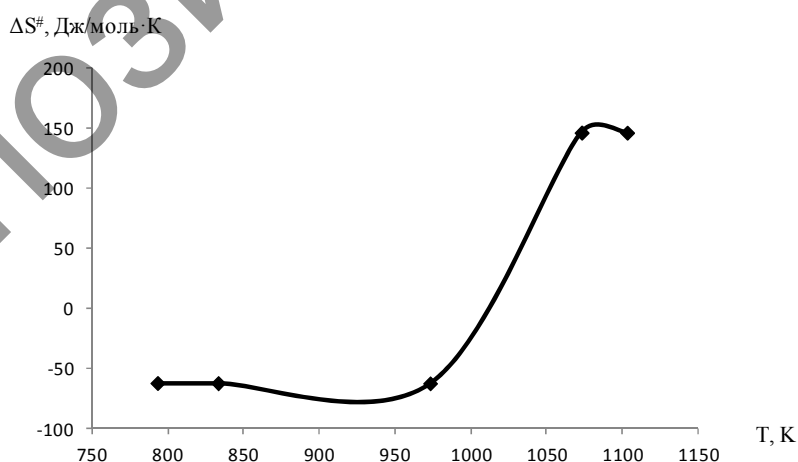


Рисунок 2. Изменение энтропии активации процесса термической деструкции смеси цемента с золой в интервале температур 793–1103 К

Как видно из рисунка 1, энтропия активации увеличивается при повышении температуры, вследствие перегруппировок, включающих процессы отрыва молекул воды, следовательно, переходное

состояние является менее компактным по сравнению с исходными веществами. Повышение температуры с 763 К до 793 К способствует уплотнению цементной смеси, что сопровождается снижением энтропии активации. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому увеличению энтропии активации (см. рис. 2), что позволяет судить о преобладании реакций деструкции (основной период 793–1103 К) сложных оксидных соединений, причем переходное состояние имеет более рыхлую структуру.

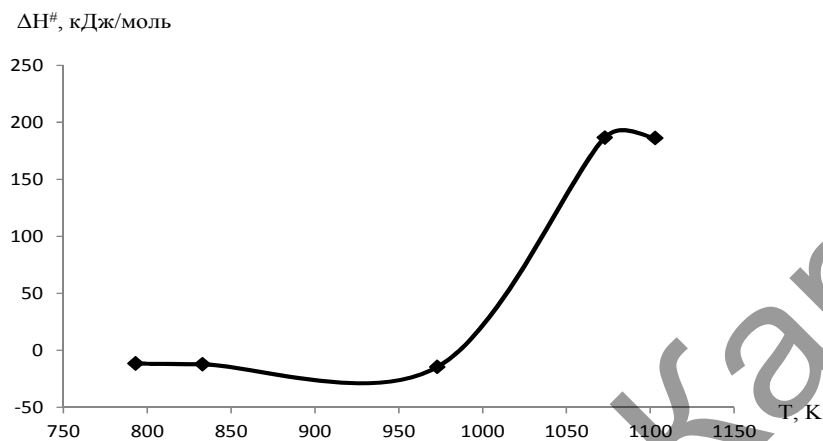


Рисунок 3. Изменение энthalпии активации процесса термической деструкции цементного камня в интервале температур 413–763 К

Изменения энthalпии активации отражают степень прочности связей по сравнению с исходными соединениями, переход в отрицательную область говорит об упрочнении связей, а в положительную, наоборот, об ослаблении (рис. 3). Наблюдаемое увеличение эндотермичности в области высоких температур свидетельствует о том, что молекулы в переходном состоянии находятся на значительном расстоянии друг от друга, поэтому образование продуктов реакции идет с высокой скоростью. Аналогичные процессы протекают в интервале температур 793–1103 К.

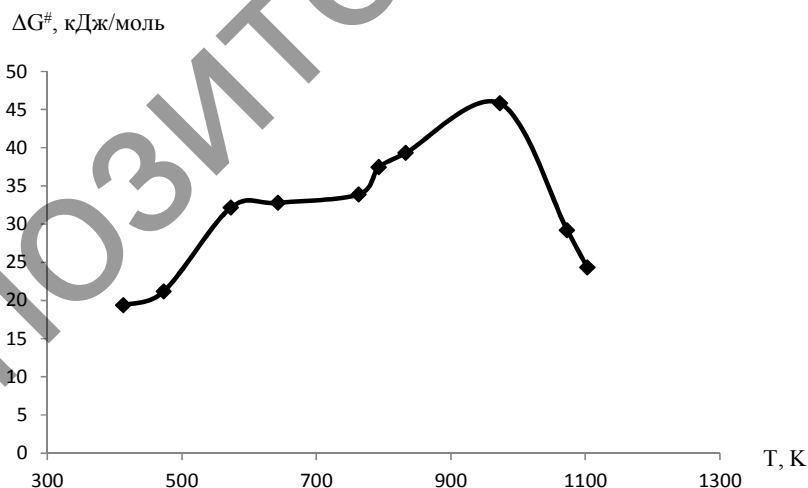


Рисунок 4. Изменение энергии Гиббса процессов взаимодействия оксидных соединений в составе смеси цемент-зола (10 %)

В подтверждение данного факта говорят высокие положительные значения энергии Гиббса активации (рис. 4). Известно, что именно энергия Гиббса активации служит характеристикой протекания реакции, относительно которой необходимо определять скорость реакции, а не энергия активации, т.е. переходное состояние является нестабильным и высокореакционноспособным [3]. Золошлаковые отходы (ЗШО) угля Майкубенского месторождения можно использовать в производстве различных бетонов, строительных растворов, что находит подтверждение в литературе [8, 9].

Заклучение

Таким образом, в работе определены химический состав и физико-химические свойства золы Майкубенского месторождения. Согласно данным по ДТА образцов цемента с добавкой золы, процесс формирования цементного камня протекает более интенсивно, возрастают энтропийный и энтальпийный вклады в общую энергию системы, что способствует увеличению прочности цементного камня, а следовательно, эксплуатационных характеристик.

Список литературы

- 1 Овчаренко Г.И., Фок Н.А., Гильмияров Д.И., Баландин И.С. Переработка кислых зол и золошлаков ТЭЦ в силикатный кирпич // Ползуновский вестн. — 2011. — № 1. — С. 149–152.
- 2 Стольберг Ф.В. Экология города. — Киев: Либра, 2004. — 408 с.
- 3 Янчев В.К. Гидрохимические особенности использования золошлаков тепловых электростанций // Проблемы сбора, переработки и утилизации отходов. — Одесса: ОЦНТЭИ, 2000. — С. 233–235.
- 4 ГОСТ 19440–94. Межгосударственный стандарт. Порошки металлические. Определение насыщенной плотности. — 16 с.
- 5 ГОСТ 7025–91. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости. — 19 с.
- 6 Путьшев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М.: Техносфера, 2009. — 784 с.
- 7 Борисенко Л.Ф., Делицын Л.М., Власов А.С. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанций. — М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001. — 68 с.
- 8 Цельковский Ю.К. Некоторые проблемы использования золошлаковых отходов ТЭС в России // Энергетик. — 1998. — № 7. — С. 29–34.
- 9 Цельковский Ю.К. Опыт промышленного использования золошлаковых отходов ТЭС // Новое в российской энергетике. — 2000. — № 2. — С. 22–31.

Р.М.Шляпов, А.А.Калиакпарова

Күл-қоқысты қалдықтарын жою мүмкіндіктерін бағалау

Жылу электр стансаларының негізгі техногенді қалдықтарды күл-қоқыс материалдары мен түгінді газдар болып табылады. Олар қоршаған ортаны ластау көздері болып есептеледі және халық денсаулығы мен жақын орналасқан өсімдік пен жануар дүниесі үшін қауіптілік тудырады. Мақалада Майкөбен кен орын көмірі қалдықтарының физикалық-химиялық қасиеттері анықталды. Дифференциалды-термиялық талдау нәтижелері негізінде күлдің цементпен байланысудың термодинамикалық сипаттамасы келтірілді. Күлдің реакциялық қабілеті сілтілі-жер металдардың гидрокешені мен кремнийдің болуымен сипатталды. Өз кезегінде бұл күл-қоқыс құрылыс материалдары ретінде қолданылуына негіз болды.

R.M.Shlyapov, A.A.Kaliakparova

Evaluation of disposal ash waste

The main technological waste TPP ash and slag are materials and various gases. They are a source of pollution and thus have a detrimental effect on the surrounding population. It was determined the physicochemical properties of coal ash waste Maikuben deposits. Based on the results of differential thermal analysis calculated thermodynamic binding characteristics ash cement. Found that the reactivity of the ash is determined by the presence of hydroxocomplexes of alkaline earth metals and silicon. This fact serves based to use ash as a construction material.

References

- 1 Ovcharenko G.I., Fok N.A., Gilmiyarov D.I., Balandin I.S. *Polzunovskiy Bull.*, 2011, 1, p. 149–152.
- 2 Stolberg F.V. *Urban ecology*, Kiev: Libra, 2004, 408 p.
- 3 Yanchev V.K. *Problems of data collection, processing and recycling: Collection of scientific articles*, Odessa: OTSNTETI, 2000, p. 233–235.
- 4 *GOST 19440–94. Interstate standard. Metal powders. Determination of bulk density*, 16 p.
- 5 *GOST 7025–91. Methods for determination of water absorption, density and frost control*, 19 p.

- 6 Pupyshv A.A. *Atomic absorption spectral analysis*, Moscow: Technosphere, 2009, 784 p.
- 7 Borisenko L.F., Delitsyn L.M., Vlasov A.S. *Prospects for the use of coal ash thermal electric station*, Moscow: CJSC «Geoinformmark», 2001, 68 p.
- 8 Tselykovsky Yu.K. *Energetic*, 1998, 7, p. 29–34.
- 9 Tselykovsky Yu.K. *New in the Russian energy sector*, 2000, 2, p. 22–31.

Репозиторий КарГУ