© О.В. Матафонова, 2007

УДК 502/504

О.В. Матафонова

ОБ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ г.ЧИТЫ

Семинар № 10

Золы ТЭЦ являются сырьем для производства широкой номенклатуры строительных материалов и изделий. Основными направлениями использования золы в бетонах являются: производство вяжущих веществ, добавка в бетоны, производство заполнителей. Наиболее эффективным путем утилизации отходов ТЭЦ является производство искусственных пористых заполнителей, таких как глинозольный керамзитовый гравий, аглопоритовый гравий (щебень), зольный обжиговый гравий и безобжиговый зольный гравий.

Автором проведены испытания по получению безобжигового зольного гравия без какой-либо тепловой обработки на основе зол Читинской ТЭЦ-1. Химический состав зол и важнейшие свойства представлены в табл. 1 и 2.

В качестве активизатора твердения использовали воздушную известь (содержание активных CaO + MgO = =84…88 %), портландцемент М 400, гипс, а также их смеси. При этом сырьевые смеси готовились совместным помолом пылевидной золы с небольшим количеством вяжущих веществ до удельной поверхности 3000 см^2/г. Комкование гранул производилось на тарельчатом грануляторе. Рациональные составы зольных окатышей устанавливались с учетом их прочности через 28 суток при твердении в естественных условиях (температура +18…20 °С, относительная влажность 60 %), расхода активизатора твердения, требований ГОСТ 9757-90.

Дозировка цемента в исходную смесь варьировалась от 5 до 20 % (от общей массы). Введение 5 % клинкерного вяжущего позволяет получать

Таблица 1

Химический состав зол Читинской ТЭЦ-1 в %

	Si_2O	Al_2O_3+ +TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	SiO_3	Модуль основности	Модуль активности	Содержание стекла
ТЭЦ-1	45,7	20,9	12,4	-	10,8	5,5	2,4	0,24	0,45	80

Таблица 2

Свойства зол Читинской ТЭЦ-1

Удельная поверхность, см^2/г	Насыпная плотность, кг/м^3	Истинная плотность, г/см^3	Водопотребность, %	Потери при прокаливании, %	Поглощение CaO, мг/г золы через 28 суток
2100	870	2,2	56	4,5	45

легкий заполнитель с прочностью при сжатии в цилиндре 1,5…2 МПа, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 9757-90 для аглопоритового щебня П150. В соответствии с требованиями ГОСТ 9757-90 для керамзитового гравия и экономических предпосылок принят оптимальный состав сырьевой смеси безобжигового заполнителя с содержанием 15 % портландцемента М400 и 85 % золы Читинской ТЭЦ-1. Прочность гравия при этом составляет 5,6..6 МПа. Сырые зольные окатыши оптимального состава сразу после грануляции характеризовались прочностью 0,3…0,6 МПа, что гарантирует их сохранность на всех переделах производства.

Наиболее значительное упрочнение гранул имеет место в первые сутки и через 24 часа достигает 1,1…1,6 МПа. При дальнейшем хранении в естественных условиях интенсивность прироста прочности замедляется. К 28 суткам прочность их составляет около 6 МПа. Это обусловлено тем, что при твердении гранул с добавкой портландцемента протекают процессы гидратации клинкерной составляющей и взаимодействие продуктов гидратации с активными компонентами зол. В начальный период преимущественное развитие получают гидролиз и гидратация клинкерных зерен. Вследствие гидролиза алита выделяется $Ca(OH)_2$. Затем зола связывает гидроксид кальция в нерастворимые соединения.

Гранулы после суточного хранения состояли из слабо связанных между собой частиц золы и клинкера. Капельки стекла внешне не изменились. Частицы аморфизованного обжигом глинистого вещества как бы набухли и потеряли четкость контуров. На поверхности зерен клинкера наблюдались гелевидные продукты гидратации. Свободного гидроксида кальция в гранулах нет. Карбоната кальция довольно много в виде агрегатов мелких (1…4 мкм) кристалликов. Это свидетельствует об образовании $CaCO_3$ за счет карбонизации $Ca(OH)_2$.

Длительность хранения (28 суток) гранул из золы и цемента на воздухе сопровождается гидратацией портландцементного клинкера и выделяющиеся продукты, представленные преимущественно гидросиликатом кальция C_2SH_2, связывают частички золы в достаточно прочный материал.

Замена портландцемента негашеной известью с добавкой 5 % гипса позволяет использовать гидратационное схватывание извести. Дозировка негашеной извести около 25 % и зол 70 % с добавкой 5 % гипса дает возможность готовить искусственный заполнитель с прочностью 3,3…4,5 МПа. Известково-гипсовая активизация зольных гранул способствует быстрому формированию структуры благодаря полному связыванию воды, а также более энергичному взаимодействию с компонентами золы. Твердение зольных окатышей в начальный период сопровождается интенсивным выделение тепла и испарением влаги. В односуточном возрасте их влажность находилась на уровне 13…16 %. При этом прочность была равна 0,8…0,9 МПа. После 28 суток нормального хранения прочностные показатели возрастали до 3,3…4,5 МПа. В начальные сроки в гранулах присутствует $Ca(OH)_2$ в свободном состоянии. Увеличение длительности воздушного хранения зольных окатышей приводит к снижению количества свободной $Ca(OH)_2$ в них и к небольшому увеличению содержания $CaCO_3$. Следовательно, при твердении таких гранул на воздухе идет процесс карбонизации, также приводящей к некоторому упрочнению гранул (преимущественно за счет создания уплотнен-

ной оболочки на поверхности заполнителя). Продукты взаимодействия $Ca(OH)_2$ с золой частично представлены гидросиликатами кальция, переходящими местами в CSH(B). В гранулах на известково-зольном вяжущем таких новообразований намного меньше, чем в гранулах на портландцементе, соответственно они обладают пониженной прочностью.

Активизация вяжущих свойств зол с помощью ГЦПВ (60 % гипса + 15 % портландцемента + 25 % золы) положительно отражается на прочностных показателях зольного гравия. Окатыши, содержащие в своем составе 50% ГЦПВ и 50 % золы, после 14 часов хранения в естественных условиях приобретают прочность, равную 1,5…3 МПа, через 7 суток они по прочности удовлетворяют требованиям ГОСТ для керамзитового гравия П200. В течение 28 суток происходит упрочнение гранул. Особенно интенсивно протекает процесс твердения впервые 4…20 часов, что подтверждает возможность получения искусственных пористых заполнителей на основе зол в кратчайшие сроки и без применения какой-либо тепловой обработки.

В отличие от существующих способов изготовления легких бетонов в состав бетона вводили сырые зольные гранулы различного возраста (в сутках), которые твердели и набирали прочность в бетоне при его пропаривании. В лабораторных условиях на основе зольных заполнителей получены легкие бетоны класса В7,5… В25. Физико-механические испытания бетонов показали, что они по своим свойствам не уступают бетонам на традиционных заполнителях (керамзит, аглопорит) и могут быть использованы в производстве легкобетонных изделий для промышленного и гражданского строительства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Мичкарева Б.И.* Пористые безобжиговые заполнители для легкого бетона из пылевидных зол электростанции. // Строительные материалы. 1964. №11. – С. 16-18.
2. *Волженский А.В., Гладких К.В., Юдина А.М.* Безобжиговые искусственные заполнители для легких бетонов.// Строительные материалы. 1970. №7. – С. 8-10.
3. *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. - С. 464.

Коротко об авторах

Матафонова О.В. – Читинский государственный университет, г.Чита, Россия.

© Ю.В. Шувалов, А.Н. Никулин,

УДК 622.333

Ю.В. Шувалов, А.Н. Никулин

ПЕРЕРАБОТКА И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ГОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Семинар № 10

Российская Федерация обладает одним из мощнейших в мире промышленным потенциалом. Если проанализировать итоги развития экономики в последние годы, то становится очевидным, что механизм нерационального ресурсопотребления не только не остановлен, но и увеличил обороты, поскольку спад в выпуске продукции опережает сокращение потребления сырья и материалов. Вместе с тем прогресс науки и техники позволяет все более рационально использовать материальные ресурсы. Основными поставщиками отходов являются горнодобывающая, химическая, металлургическая, топливно-энергетическая отрасли. Одним из важнейших направлений ресурсосберегающей деятельности является эффективное использование отходов производства. Особый интерес представляют твердые горючие отходы переработка и создание на их основе новых видов топлива, что позволит сэкономить традиционные топливные ресурсы. Вовлечение твердых горючих отходов в хозяйственный оборот обеспечивает:

– снижение загрязнения окружающей среды;

– сбережение ценных топливно-энергетических ресурсов;

– повышение полноты использования ресурсов;

– снижение затрат на производство тепловой энергии;

– широкое использование местных видов низкокалорийных топлив.

Однако прямое, без предварительной подготовки к сжиганию, исполь-зование твердых горючих отходов не эффективно. Эффективная утилизация горючих тонкодисперсных материалов обеспечивается созданием способом окускования искусственных структурированных комплексов - блоков, брикетов, гранул, пеллет для последующего сжигания в бытовых и промышленных топочных устройствах и установках для получения тепловой энергии.

Наиболее подготовленными к производству и апробированными в промышленных условиях материалами, в качестве связующих компонентов, для получения топливных брикетов из углеродсодержащих отходов, являются: цемент, бентонитовый глинопорошок, известковая мука - пушенка, гипс, лигносульфонат натрия.

При утилизации углеродсодержащих отходов необходима их подготовка для соответствия по влажности и фракционному составу. К сырьевой смеси предъявляют следующие требования: пропорции компонентов углеродсодержащей мелочи и связующего должны обеспечить заданные прочность и влагоустойчивость, а также экономичность производства; смесь должна обладать хорошей формуемостью.

Новый способ получения брикетов основан на экспериментально установленном неизвестном ранее явлении ми

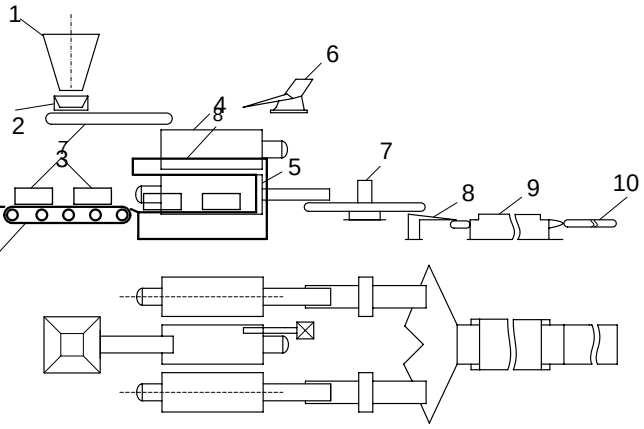

Рис. 1. Единичный брикетный модуль. Технологическая схема: *1* – бункер для сырья; *2* – вибросито В 21; *3* – транспортер; *4* – винтовой смеситель; *5* – экструзионный пресс ЭУТБ-4; *6* – дозатор 294 ПТ; *7* – автомат для резки брикетов ПЛПК 04; *8* – вибро-раскладчик; *9* – сушилка ЛС 1,0-12НК-02; *10* – конвейер для охлаждения и доставки на упаковку

грации в толще брикета сложных флюидных систем и включает подготовку шихты смешиванием тонких классов горючих материалов (угольный шлам, мелочь, древесный опил) со связующим тонкодисперсным материалом, вводимым в состав шихты в сухом виде; брикетирование шихты и последующую температурную обработку при температуре от 120-150 °С.

Брикет изготавливался следующим образом (рис. 1): для основного слоя готовится шихта, состоящая из каменного угля марки "Ж" (класс -3 мм) и связующего. Шихта перемешивается в барабанном смесителе и поступает в экструдер, где дополнительно перемешивается и загружается в пресс-форму в заданном количестве. Компоненты шихты зажигательного слоя измельчаются до - 0,1 мм, перемешиваются со связующим (в барабане и экструдере) и также загружаются в пресс-форму в заданном количестве. После этого прессуется брикет. Затем брикет сушится при температуре 105-115 °С в течение 2 часов, когда используется полиизопреновое связующее и в течение 1 часа, при использовании модифицированного каучука. Брикеты, при использовании в качестве связующего модифицированной эпоксидной смолы, можно сушить в естественных условиях при комнатной температуре. Шихта прессуется при давлении 150 кгс/см^2. Брикет имеет форму перфорированного цилиндра. Размеры могут варьировать. Обычно диаметр брикета 65-80 мм, высота 70-90 мм. Масса от 200 до 400 гр. Время горения от 2 до 4 часов.

Повышение эффективности сжигания достигается применением запальных - легковоспламеняющихся топливных брикетов, включающих зажигательный слой, содержащий гексаметилентетраамин (25-50 %), нитрат калия (5-20 %) и горючую массу рядовых брикетов со связующим термопластичным полиизопреном или эпоксидной смолой, модифицированной введением низкомолекулярного жидкого бутадиенового каучука с карбоксильными группами в соотношении смола - каучук: 1 моль на 0,08-0,1.

Для определения свойств брикетов в зависимости от их вещественного состава была создана лабораторная установка для брикетирования с использованием экструдера для формования брикетов и пеллет (рис. 2), которая позволила разработать состав, соединяющий в себе свойства запального и рядового брикета.

В состав нового брикета входит интенсификатор горения и образования воздушных каналов для поддержания горения в объёме (рис. 3).

Интенсификатор отличается способностью: сцепления гранул горючего ве-

щества; экологической чистотой горения; низкой стоимостью; способностью воспламенения при низких температурах (спичка).

Зажигательный слой позволяет более легко и надежно воспламенять брикет, кроме того, он горит более медленно, но при достаточно высокой температуре, что позволяет пламени легко переходить на основной слой.

С использованием интенсификатора горения были проведены опыты по определению оптимального состава гранул на основе древесных опилок (1-3 мм). В качестве основных связующих материалов использовались гипс (Г5) и известь (гашеная, пушенка). Для придания смеси необходимой пластичности и гомогенизации использовались модифицирующие добавки: клей ПВА и жидкое стекло (натриевое). Составы опытных гранул приведены в таблице.

По результатам проведенных опытов можно сделать следующие выводы: применение в технологическом процессе жидкого стекла удобнее по сравнению с ПВА, т.к. оно лучше растворяется в воде. Жидкое стекло не рационально использовать как в качестве пластификатора формуемой смеси, так и в качестве дополнительного связующего. Введение в состав гранулы 5 % ПВА позволило увеличить их прочность в 3-4 раза. Применение извести как основного связующего исключается. Использование извести в составе гранулы возможно в качестве антисептика по отношению к дереву, с другой стороны – в сочетании с гипсом позволит получить комплексное вяжущее, сочетающее свойства воздушного (гипс) и гидравлического (известь) вяжущих.

Рис. 2. Лабораторная модульная установка. Технологическая схема: *1* – питатель сырья; *2* – дозатор связующего; *3* – бункер для шихты; *4* – экструдер; *5* – электронож; *6* – транспортер; *7* – брикетное биотопливо; *8* – сушилка ЛС 1,0-12НК-02 с брикетами

Применение только гипсового вяжущего невозможно по причине низкой водостойкости гипсовой матрицы. Увеличить гидрофобизирующие свойства гипса возможно уменьшением растворимости гипса путем введения специальных добавок, имеющих общий ион с сульфатом кальция. Наиболее подходящей добавкой является известь. Совместное использование извести и гипса приводит к появлению ряда положительных эффектов: улучшение пластичности смеси, поглощение известью лишней влаги из гипса, удлинение сроков схватывания гипса (в 1,5 раза). Также положительно на процесс твердения смеси влияет эффект тепловыделения в процессе гашения извести. Изделие на гипсоизвестковом вяжущем при нормальных условиях твердения набирают прочность за два-три дня.

Таким образом, состав топливной гранулы совмещающей в себе свойства как зажигательной, так и основной, является гипсо-

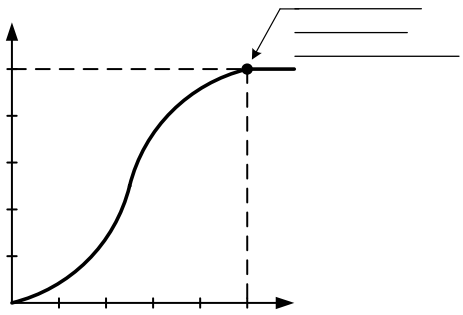

Рис. 3. График зависимости возгорания от содержания интенсификатора

Таблица 1

Определение оптимального состава древесных гранул с интенсификатором горения

№ опыта	1	2	3	4	5	6
Гипс	22,5%	-	-	22,5%	-	37,5%
Известь	-	22,5%	37,5%	-	22,5%	-
Опилки	52,5%	52,5%	37,5%	52,5%	52,5%	37,5%
ПВА	5%	5%	5%	-	-	
Жидкое стекло	-	-	-	5%	5%	5%
Интенсификатор	20%	20%	20%	20%	20%	20%

известковая связка с 20 % (по массе) содержанием интенсификатора горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блинов В.А., Нифонтов Ю.А., Лезгин Л.А.* Способ получения топливных брикетов – Патент № 2006500 на изобретение, 1994, Бюл. № 2, 1995.
2. *Будаев С.С., Нифонтов Ю.А., Малявка А.Р. и др.* Способ получения угольных брикетов – Патент № 2078794 на изобретение, 1996, Бюл. № 13,1997.
3. *Нифонтов Ю.А., Шувалов Ю.В., Бенин А.А.* “Явление самоструктурирования при брикетировании углеродсодержащих твердых материалов с активным тонкодисперсным связующим”/ Научное открытие, № 219 от 23 декабря 2002 г., Российская академия естественных наук, Международная академия авторов научных открытий и изобретений, Международная ассоциация авторов научных открытий, М., 2002 г.
4. *Шувалов Ю.В., Нифонтов Ю.А., Никулин А.Н.* Способ получения топливных брикетов – Патент № 2227803 на изобретение, 2004 г.
5. *Шувалов Ю.В., Маковский А.Н., Кусков В.Б.* Способ получения топливных брикетов – Патент на изобретение № 2208044, 2003 г.

Коротко об авторах

Шувалов Ю.В. – профессор, доктор технических наук,
Никулин А.Н. – аспирант,

Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет).