

УДК 504.054:502.12

М. Мик. ОРФАНОВА, канд. техн. наук, доцент

М. Мих. ОРФАНОВА, канд. техн. наук, доцент

В. І. ПУСТОГОВ, канд. техн. наук, доцент

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ З МЕТОЮ УТИЛІЗАЦІЇ ЗОЛ ТЕС В НАПОВНЮВАЧІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Золошлаковые отходы ТЭС складированы в отвалы, которые занимают большие территории плодородных земель. Одним из направлений их использования является получение вяжущего наполнителя в производстве строительных материалов. Показана эффективность использования метода механоактивации в решении данной проблемы. Представлена технология приготовления цементной смеси с добавлением до 30 % механоактивированной золы в смеси без снижения характеристик полученного цементного камня.

Золошлакові відходи ТЕС складуються у відвали, які займають значні площі родючих земель. Одним з напрямків їх використання – отримання в'язучого наповнювача у виробництві будівельних матеріалів. Показана ефективність використання методу механоактивації для вирішення даної проблеми. Представлена технологія приготування цементної суміші з додаванням до 30 % механоактивованої золи без зниження характеристик отриманого цементного каменю.

Актуальність проблеми. Використання енергетичних ресурсів для виробництва електроенергії в світі на даний час становить 30–33 млрд т умовного палива, з яких приблизно 20–25 млрд т належить органічним видам палива: нафті, природному газу та вугіллю. Одним із видів палива для теплових електростанцій в світі є кам'яне вугілля, якого щорічно видобувається 3,5 млрд т. На цьому паливі працюють понад 1300 крупних і безліч дрібних електростанцій, які в більшості працюють за старими технологіями і втрачають дві третини енергії. З іншого боку, розвиток матеріального виробництва при сучасних його масштабах вимагає впровадження в господарський обіг не тільки великих об'ємів речовин та енергії, а й широке використання вторинних матеріальних і паливно-енергетичних ресурсів, що утворюються у різних галузях виробництва і споживання.

Значну кількість відходів у вигляді золошлаків утворюють теплові електростанції, що працюють на твердому паливі. В наш час відходи теплової енергетики, як правило, транспортують і складують у відвали, на спорудження яких затрачаються значні кошти, золошлакосховища ТЕС займають цінні родючі землі при одночасному забрудненні компонентів навколишнього середовища. Не винятком є ДП «Бурштинська ТЕС», яка розташована в Івано-Франківській області. Тільки золошлакові відходи Бурштинської ТЕС складуються на золошлаковідвалі площею 204,6 га. Об'єми щорічного утворення золошлакових відходів на даний час складають 100,7 тис. т Вільний об'єм золосховища з урахуванням нарощування дамб восьмого ярусу складає близько 3,5 млн т. Підприємствам будівельної індустрії відвантажено всього 115,8 тис. т золошлакових відходів, тобто відбувається постійне їх нагромадження [1].

Проте золи і шлаки ТЕС при правильному і ефективному їх використанні можуть бути джерелом розширення сировинних ресурсів різних галузей народного господарства, в першу чергу, промисловості будівельних матеріалів як місцеве в'язуче вапняково-зольного, цементно-зольного, вапняково-цементно-зольного типу. Але, незважаючи на це, реальне використання зол ТЕС має дуже незначні об'єми, що пов'язано, в першу чергу, з відсутністю на даний час технологій використання зол з суттєвим економічним ефектом.

Для Бурштинської ТЕС в якості основного палива використовується вугілля Львівсько-Волинського вугільного басейну. Згідно проекту ТЕС була розрахована на спалювання

кам'яного вугілля Львівсько-Волинського басейну з калорійністю від 5200 до 5600 ккал/кг, вмістом золи до 26 % та вмістом сірки до 2 %. Однак, з часом, електростанція почала спалювати вугілля інших паливних басейнів з калорійністю від 3500 до 4500 ккал/кг, вмістом золи до 40 % та вмістом сірки до 6 %. Найчастіше як паливо використовується вугільна суміш Львівсько-Волинського та Донецького родовищ, елементарний склад якої, %: С – 43,8, Н₂ – 3,0, N₂ – 0,8 і S – 2,4 [1]. На електростанції діє гідравлічна система видалення шлаку, а також повітряна і гідравлічна система видалення відповідно сухої і мокрої золи. Шлак транспортується на золошлаковідвал в секцію шлаковідвалу № 3 (130,0 тис. т/рік) площею 43,8 га, де нагромаджено близько 800 тис. тонн. [1]

Основними напрямками утилізації золи та шлаку є наступні [2, 3, 6, 7]: використання в будівельній індустрії; виробництво аглопоритового гравію; одержання гранульованих вуглецево-мінеральних матеріалів; використання як сировини в кольоровій металургії.

Історія досліджень

Ефективність застосування технологій утилізації паливних відходів залежить від багатьох факторів. Слід враховувати склад золи і шлаку, гранулометричний (фракційний), хімічний, мінеральний, мікроелементний склад відходів, а також інші показники. Тільки після повного аналізу можна приймати рішення по вибору методу утилізації відходів.

Присутність у відходах в достатній кількості SiO₂, а також Al₂O₃ і CaO дає можливість одержувати з них широкий асортимент будівельних матеріалів. Тонкодисперсні золи з успіхом можуть бути використані для виробництва автоклавних пористих і щільних бетонів, блоків, панелей та інших виробів, а також як компонент для виробництва в'язучих матеріалів, силікатної цегли, будівельної кераміки [2, 3, 6, 7].

Паливні гранульовані шлаки і пилоподібні золи використовуються у виробництві золошлакових портландцементів. Застосування золошлаковідходів при виробництві силікатної цегли дає можливість знизити на 10 % витрати вапна, збільшити міцність і марку цегли. Використання відходів у вигляді золи при виготовленні керамзитобетону дозволяє повністю відмовитися від кварцового піску і забезпечує зменшення розходу цементу на 10-20 % та підвищення теплозахисних властивостей конструкцій.

Ефективним методом утилізації золошлакових відходів є випуск пустотілої цегли. Випуск цегли з 30-40 % пустотілості забезпечує скорочення витрат палива на 15–20 %.

Основними перешкодами використання золошлаковідходів в Україні є відсутність відповідної техніки для їх переробки та відсутність економічної зацікавленості підприємств будівельної галузі. За кордоном вже виробляють тонкомелений шлак і продають його як окремий цільовий продукт. Він використовується для виробництва вискоефективного бетону. До недавнього часу виробництво тонкомеленого шлаку (коли шлак може виявити свої в'язучі властивості) не було виправдане через відсутність дешевої технології тонкого помелу. Нині вже є енергозберігаючі технології тонкого помелу шлаку, що дає можливість отримувати бетон з унікальними якостями (сульфатостійкість, морозостійкість, вогнетривкість, тощо).

Шлак Бурштинської ТЕС може розглядатися як вторинна сировина. Частину шлаку відвантажують споживачам – підприємствам будівельної галузі. Також його використовують для будівництва дамб золівідвалів. Частина шлаку використовувалась на заводі шлакового гравію, який знаходиться на території Бурштинської ТЕС. Проте використання шлаку проводиться не в повному об'ємі.

На даний момент розроблена нова технологія з одержанням вуглецево-мінерального матеріалу при переробці шлаку на керамічний гравій [3]. За допомогою цієї технології при утилізації золошлаковідходів можна одержати нові гранульовані вуглецево-мінеральні матеріали, що можуть бути використані у процесах водо- і газоочищення завдяки їх підвищеній міцності та більшій питомій поверхні.

Доведено, що використання золошлаковідходів у виробництві будівельних матеріалів для виготовлення зологіпсобетонів є ефективним. Для виготовлення зологіпсобетонів, використовують золошлаковідходи ТЕС, тобто шлак використовують як елемент в'язучого, а зола виступає наповнювачем. Встановлено, що при збільшенні кількості води міцність

бетону зменшується. Це явище добре відомо в технології гіпсових виробів і пояснюється збільшенням пористості одержаного гіпсобетону. Проте цього можна уникнути, якщо в систему в'яжуча речовина: вода вносити золу. Частинки золи заповнюють порожнини в відносно рихлій структурі гіпсового каменя, що призводить до збільшення густини і міцності. Рухомість сировинної суміші при цьому зменшується. При подальшому збільшенні кількості золи, міцність зологіпсобетону зменшується у зв'язку з недостатньою кількістю в'яжучої речовини. Рухомість суміші при цьому збільшується. Оптимальними пропорціями для виготовлення зологіпсобетону є склад (вода – 22 %, зола – 31 %, шлак – 47 %), при якому досягається максимальне використання в'яжучої речовини з одержанням задовільної міцності бетону (10 МПа) [2].

На Івано-Франківському ВАТ “Залізобетон” у 1982 року проводились розробки по можливості використання шлаків і золи-уносу Бурштинської ТЕС. З 1983 року завод почав широко використовувати ці відходи у виробництві бетонних і залізобетонних виробів. З лютого 1989 року зола і шлак Бурштинської ТЕС використовувались на заводі в об'ємі 5 тис. т/рік золи і 40 тис. т/рік шлаку. Заміна природного мілкозернистого піску Рогатинського родовища і щебеню Надвірнянського родовища шлаком і золою сприяли покращенню реологічних властивостей бетонної суміші і полегшенню всього процесу виробництва (технологічного), а також зменшенню витрат цементу з одночасним підвищенням міцності виробів. Бетони мали деформативні властивості, близькі важким бетонам на природних заповнювачах.

Таким чином, золошлакові відходи Бурштинської ТЕС можуть бути використані при виготовленні цементу (як наповнювач), стінових виробів, пористих наповнювачів (гравеліт тощо), будівельних розчинів, залізобетонних виробів, бетону, цегли (силікатної, керамічної, червоної тощо), руберойду (як наповнювача покривної маси), при будівництві гідропоруд, автодоріг тощо.

Методи досліджень

Для вирішення поставленого завдання можуть бути застосовані методи механічної активації речовин. Механохімічні методи на даний час можуть використовуватись в технологічних процесах переробки сировини та відходів виробництва. В основі цих методів лежить застосування механічних сил, що може бути причиною подальших хімічних реакцій або змінення реакційної здатності твердих речовин [4, 5]. Результати дослідів показують, що більшість екологічних задач, пов'язаних з утилізацією відходів, вже зараз можуть вирішуватися за допомогою механоактивації речовин і при тому ж з економічним ефектом.

Як показують численні дослідження, при механічній активації матеріалів (тампоначний цемент, шлаковий цемент, тощо) значно підвищується їх реакційна здатність, механічна міцність підвищується в 1,5-2 рази, поліпшуються реологічні властивості. Одночасне оброблення цементно-зольної та гіпсо-зольної суміші в активаторах дозволяє використовувати золошлаки як в'яжучий матеріал. Одночасний помел шлаку з кварцевим піском приводить до підвищення стабільності розчину, збільшення механічної міцності цементного каменю і впливає на час тужавіння. У зразків цементного каменю, одержаних з механічно активованих матеріалів, текстура гідратних новоутворень, які складаються здебільшого з гідросилікатів і заповнюють поровий простір між негідратованими частинками і кристалами новоутворень, є щільнішою, ніж у зразків звичайного цементного каменю, а пористість знижується на два порядки.

Загалом, у напрямку вивчення впливу механічної активації на властивості цементного каменю встановлено такі закономірності [4–6]: цементний камінь, одержаний з активованого тампоначного цементу відрізняється підвищеними фізико-механічними характеристиками; механоактивація сприяє підвищенню швидкості гідратації і, відповідно, більш високому темпу набору міцності цементного каменю; механічна активація впливає на час тужавіння і твердіння цементного розчину; цементний камінь, одержаний з активованого цементу, характеризується більш щільною та однорідною структурою.

Метод механоактивації відкриває широку перспективу можливості використання різних матеріалів як наповнювачів цементних сумішей. В сучасних умовах погіршення

екологічного стану та необхідності вирішення питань утилізації різних відходів виробництва застосування методів механоактивації в цьому напрямку показує досить позитивні результати. Найбільш широке застосування на даний час знайшло використання золи котельних установок, які працюють на вугіллі та горючих сланцях. Хімічний склад золи, що утворюється після спалювання бурого вугілля або сланцю, близький по складу до клінкеру портландцементу, але за своїми властивостями йому не відповідає. Тому проблема перетворення золи в клінкер являє собою великий промисловий інтерес. Зола характеризується в'язкими властивостями, але міцність цементного каменю з її використанням не висока. За даними, використання активації подрібненням в планетарному млині дозволило збільшити міцність цементного каменю з додаванням золи-уноса в 3,5-6 разів у порівнянні з міцністю взірців цементного каменю із матеріалу, що одержали з додаванням золи, подрібненої в шаровому млині.

Значний приріст міцності спостерігається дослідниками при дезинтеграторній обробці сумішей тампонажного цементу з мінеральними добавками при активації в відповідному режимі 6000, 12000, 18000 об/хв). Для дослідження використовувались мінеральні добавки: керамзит, ракушечник, пил, діатоміт, крейда, глина, титановий концентрат, хромітова руда, барит. Одержані результати показують спектр можливих компонентів у відходах виробництв, які могли би знайти застосування як наповнювачі цементів [4].

Результати досліджень

Для лабораторних досліджень перетворення мінеральних речовин при тонкому та надтонкому подрібненні розроблений та створений ряд спеціалізованих планетарних активаторів-подрібнювачів. При проведенні даних досліджень механічна активація здійснювалась активатором АИР-0,015 при навантаженнях 45 г.

Під час проведення досліджень визначалися такі параметри цементного розчину та цементного каменю: розтічність, строки тужавлення, міцність на згин, міцність на та стиск, проникність.

Розтічність розчину визначалась на конусі АзНИИ згідно ГОСТ 26798.1-96. Водоцементне відношення для різних концентрацій наповнювачів тампонажного цементу встановлювалось з таким розрахунком, що розтічність розчину по конусу АзНИИ становила 100–210 мм.

Строки тужавлення цементного тіста визначались приладом Вика згідно ГОСТ 26798.1-96. Міцність одержаного цементного каменю визначалась на установках МИИ-100, МР-0,5, ПСУ-10. Оскільки до задач досліджень входило вивчення кінетики набору міцності цементного каменю, то виготовлені взірці зміцнювались у воді на протязі різного часу (1, 2, 7, 28 діб), після чого піддавались випробуванню. Взірці виготовлялись у вигляді балочок розміром 20x20x100 мм, випробування проводились згідно ГОСТ 26798.2-96. Взірці цементного каменю одержували при атмосферних умовах ($P=0,1$ МПа і $T=20^{\circ}\text{C}$) і в автоклавних умовах ($P=40$ МПа і $T=120^{\circ}\text{C}$ та $P=60$ МПа і $T=200^{\circ}\text{C}$).

Дослідження проводились із використанням золи Бурштинської ТЕС як наповнювачів цементної суміші. Зола Бурштинської ТЕС містить (%): SiO_2 - 80,25, CaO - 0,28, MgO - 3,60, Fe_2O_3 - 10,18, SO_3 - 2,08, K і Na -сліди.

Використання золи в цементній суміші у всіх випадках знижує міцність цементного каменю, але активація золи дає змогу зменшити падіння міцності за умови вмісту золи до 30 % [6, 7]. Активація золи також впливає на водо- і газопроникність зразків цементного каменю і однозначно зменшує ці показники по газу в 1,9 разу і по воді в 1,4 разу за умови вмісту золи в суміші 30 %.

Висновки

Одержані результати дають потенційну можливість для подальших досліджень по виготовленню супербетонів та сумішей спеціального призначення. Технологія одержання тонкоподрібнених активних матеріалів для бетонних сумішей може бути впроваджена на виробництві за допомогою установки струминного помелу УСП-400К, яка розроблена лабораторією техноекологічних досліджень ІФНТУНГ. Одержані результати з урахуванням

результатів інших дослідників показують, що на цементні суміші механоактивація впливає наступним чином:

- сприяє виникненню в'язучих властивостей у золи ТЕС;
- дає змогу регулювати фізико-механічні властивості як в'язучого матеріалу так і цементного каменю, одержаного на його основі;
- сприяє підвищенню міцності цементного каменю;
- сприяє підвищенню корозійної стійкості цементного каменю як в прісному, так і в мінералізованому середовищі;
- сприяє зниженню водопроникності цементного каменю;
- відкриває перспективи пошуку заміників і наповнювачів цементу з кварцвмісних відходів виробництва;
- дає можливість вирішувати екологічні проблеми за рахунок використання відходів.

Список літератури

1. Азроян Г. Н. Дослідження процесів вертикальної міграції іонів важких металів у золо- та шлаковідвалах Бурштинської ТЕС та їх осадження на карбонатах / М. М. Орфанова, С. С. Думенко, Ю. А. Крикливий // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2011. – № 2 (4). – С. 30–36.
2. Костенко А. С. Утилизация золы и шлака энергетических станций / И. В. Руду, О. Н. Нулман // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1996. – № 2. – С. 67–68.
3. Капинус Е.И. Зола Донбасу, как сырье для цветной металлургии / А.К. Щоголев, Л.В. Коренчук // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1996. – №5-6. – С.85–91.
4. Молчанов В. И. Активация минералов при измелении / Молчанов В. И., Селезнёва О. Г., Жирнов Е. Н. – М.: Недра, 1988. – 208 с.
5. Аввакумов Е. Г. Механохимические методы активации химических процессов. / Аввакумов Е. Г. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Наука, 1986. – 304 с.
6. Орфанова М. Н. Утилизация отходов производства методом механической активации веществ / Р. Ю. Гложик, М. М. Орфанова, Г. П. Хотулев // Труды VIII научно-практической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов”. – Том 2. – Харьков: ГосНИИ УкрВОДГЕО, 2000. – С. 346–348.
7. Орфанова М. Н. Получение вяжущих наполнителей цемента из отходов производств / Р. Ю. Гложик, М. М. Орфанова // Труды IX международной научно-технической конференции “Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов” (у 3-х томах). – Том 2. – Харьков: ЧП «Сергеев», 2001. – С. 372–375.

APPLICATION POTENTIAL OF THE MECHANICAL ACTIVATION METHOD TO RECYCLE ASHES FROM TPP AS FILLERS FOR CONSTRUCTION MATERIAL

M. N. ORFANOVA, Candidate of Engineering, Associate Professor
 M. M. ORFANOVA, Candidate of Engineering, Associate Professor
 V. I. PUSTOGOV, Candidate of Engineering, Associate Professor
 Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas

Bottom ash and slag waste from TPP are stored in ash dumps that occupy large areas of fertile lands. One of the approaches of its use is to produce binding fillers in the construction material industry. It is shown the efficiency of using the mechanical activation method in resolving this problem. The technology of preparing a cement mixture with the addition of up to 30% of mechanically activated ash in the mixture without reducing the characteristics of the obtained set cement is given herein

Поступила в редакцию 01.04 2013 г.