

### **ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ**

*А.А. Полевой, студент гр. В-17300, Д.Н. Диятов, студент гр. 17Г20,*

*Научный руководитель: Литовкин С.В. асс. каф. БЖДЭ и ФВ*

*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского*

*Томского политехнического университета*

*652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26*

*E-mail: Sergeylab@tpu.ru*

Развитие топливно-энергетического комплекса, строительной индустрии, строительство городов и новых населенных пунктов, экологические и связанные с ними социальные проблемы, прямо или косвенно зависят от утилизации твердых продуктов сгорания углей – зол уноса и шлаков. В СССР их не разделяли и отправляли вместе гидрогранспортом в золоотвалы, порождая золошлаковые отходы в огромном количестве в городской черте или в непосредственной близости. Эта проблема приобретает особую остроту в России в связи с суровыми климатическими условиями, а также рассогласованием в сроках производства и потенциального потребления твердых продуктов от сгорания углей.

Доля угля в производстве электрической энергии составляет в Польше 94 %, Южной Африке 93 %, Индии 78 %, Австралии 77 %, Китае 70 %, Чехии 67 %, Греции 62 %, Германии 52 %, США 50 %, Дании 17 %, Великобритании 33 %, по 15 странам ЕС свыше 27 %. 10 лет назад доля угля в производстве энергии составляла 37 % в целом по планете. Столь низкая доля угля в балансе была связана с подписанием Киотского протокола, требующего снижения выбросов углекислого газа в атмосферу. Однако в связи с колебанием цен на нефть и газ и ограничением их доступности эта доля сейчас составляет примерно 40 % с очевидной тенденцией к росту.

В разработанной Энергетической стратегии России на период до 2020 года, основные положения которой были одобрены правительством в 2000 г., намечен устойчивый рост электропотребления 2 - 3% в год. Будут развиваться экологически чистые электростанции с использованием возобновляемых источников, в т. ч. ветровые, приливные, геотермальные и основанные на сжигании биотоплива станции, микро-ГЭС, и т.п., однако в сумме эти источники дадут - 0.01 % вырабатываемой энергии. Основой электроэнергетики останутся тепловые электростанции, удельный вес которых в структуре установленной мощности сохранится на уровне 67 – 70 %.

Получение энергии сжиганием ископаемых твердых топлив - угля, сланцев, торфа и т.п., неминуемо сопровождается производством отходов - зол и шлаков, золы уноса обычно составляют 70 - 90% в общем балансе твердых отходов при сгорании угля. Доля расходов на обслуживание отходов составляет примерно одну треть себестоимости получаемой энергии [1].

В настоящее время в целом по стране утилизируется не более 5 - 10 % золошлакового материала в различных отраслях строительства и промышленности. Остаток хранится в золошлакоотвалах без использования. При этом накопление золошлаков не прекращается, а с учетом растущих потребностей в электроэнергии и недостаточных темпов развития других источников ее производства, увеличение количества складированных золошлаковых отходов будет возрастать.

Золошлаковые материалы по химическому и минералогическому составу во многом идентичны природному минеральному сырью. Использование их в промышленности, строительной индустрии и сельском хозяйстве – один из стратегических путей решения экологической проблемы в зоне работы ТЭС.

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств ЗШМ, определение возможности его использования в качестве источника вторичного ресурса для снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду.

Объект исследования – золошлаковые отходы (ЗШМ) ТЭС ОАО «Юргинский машиностроительный завод». Предмет исследования – определение физико-химических свойств золошлаковых отходов.

Для достижения поставленной цели следует постановить следующие задачи:

- Исследовать золошлаковый материал;
- Разработать способ их утилизации.

Оборудование и приборы для проведения работы:

Муфельная печь LOIP LF-15/11 – 61, лабораторный смеситель БЛ-10, лабораторный пресс ПМ-20МГ4, лабораторные весы ВК-600, электрический сушильный шкаф, форму куба ЗФК-70.

Состав золошлакового материала определяют количественным соотношением входящих в него минералов, которые зависят от минералогического состава исходной части топлива.

Химический состав золы дает представление о составе минеральных веществ угля. Зола углей обычно представляет подавляющую массу (96 %) окислов кремния, алюминия, железа, кальция и магния. Лишь в небольшом количестве в ней содержится соединения натрия, калия. В некоторых углях и в золе находятся небольшое количество драгоценных металлов (золото, серебро, платину), а также редкие и рассеянные элементы.

Главные составляющие золошлаковых материалов – это оксиды  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Небольшая доля приходится на сульфаты  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ . В еще меньших количествах присутствуют фосфаты, оксиды щелочных металлов  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . В золошлаковых материалах могут содержаться биогенные (фтор, марганец, кобальт, свинец, медь и др.) и токсичные (бор, ванадий, мышьяк, стронций, бериллий и др.) микроэлементы.

Химический состав золы при сжигании различных марок твердых топлив изменяется в довольно широких пределах, %:  $\text{SiO}_2$  10 – 68;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 – 40;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 – 30;  $\text{CuO}$  2 – 70;  $\text{MgO}$  0 – 10;  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  0 – 10. Кроме того в золе содержится небольшое количество соединений германия, ванадия, мышьяка, ртути, бериллия, фториды, также частично переходящие в воду.

Знание химического состава ЗШО является необходимым условием для суждения о ее свойствах и решения вопроса о возможности использования ее в различных отраслях народного хозяйства.

Для определения химического состава золошлаковых отходов, был произведен отбор проб золы с электрофильтров и золошлакоотвала согласно методике РД 34.09.603-88 «Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями».

Отобранные пробы золы были исследованы на химический состав и определение активности радионуклидов.

Определение активности радионуклидов осуществлялось согласно ГОСТ 30108-94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов». Для определения использовался прибор гамма-радиометр РКГ-АТ1320, контролирующей радионуклиды калия ( $^{40}\text{K}$ ), радия ( $^{226}\text{Ra}$ ) и тория ( $^{232}\text{Th}$ ). Измеренная активность радионуклидов Юргинской ТЭЦ показала следующие результаты:  $^{40}\text{K}$  – 526 Бк/кг,  $^{226}\text{Ra}$  – 72 Бк/кг,  $^{232}\text{Th}$  – 37 Бк/кг. Расчет удельной активности считается согласно формуле:

$$A_{\text{эфф}} = A_{\text{Ra}} + 1,31A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{K}} \quad (1)$$

где  $A_{\text{Ra}}$ ,  $A_{\text{Th}}$ ,  $A_{\text{K}}$  – удельные активности радия, тория, калия соответственно, Бк/кг.

Рассчитанная величина активности золошлаковых отходов Юргинской ТЭЦ равна 175 Бк/кг, что не превышает требований строительных норм и относит золошлаковые отходы к первому классу строительных материалов, может применяться во всех видах строительства.

Химический анализ проводили с использованием Рентгено-флуоресцентного спектрометра Quan`X, в центре коллективного пользования Томского политехнического университета. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав золы Юргинской ТЭЦ

Элемент	ЗОЛОТВАЛ		Эл. ФИЛЬТР	
$\text{SiO}_2$	55,7	56,25	50,4	50,74
$\text{CaO}$	6,8	6,84	13,96	13,57
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21,83	21,84	20,52	20,6
$\text{MgO}$	1,95	1,65	1,55	1,67
$\text{MnO}$	0,09	0,1	0,1	0,09
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7,44	7,4	8,55	8,53
$\text{FeO}$	6,69	6,66	7,69	7,68
$\text{K}_2\text{O}$	3,53	3,44	1,35	1,31
$\text{TiO}_2$	1,11	1,28	0,97	0,81
$\text{SO}_3$	0,72	0,68	0,87	0,82
$\text{BaO}$	0,44	-	0,5	0,59
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,38	0,4	1,08	1,1
$\text{SrO}$	-	0,1	0,16	0,19

Основным компонентом содержащемся в золе является оксид кремния и алюминия, также присутствует большое содержание оксида железа, оксида кальция в пробах с золоотвала значительно меньше, чем в пробах с электрофильтра. Вероятнее всего свободный оксид кальция перешел в карбонат кальция при реакции с углекислым газом растворенной в воде, которой смывают золы по пульпопроводу.

Для определения возможностей дальнейшего использования золошлаковых отходов следует определить основные классификационные признаки: модуль кислотности и основности, силикатный модуль и коэффициент качества.

Для определения модуля кислотности  $M_k$  рассчитаем отношение кислых оксидов к сумме основных:

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{Fe_2O_3 + CaO + MgO} \quad (1)$$

Для проб с электрофильтра модуль кислотности равен 2,9, для проб с золошлакоотвала – 4,7.

Для определения модуля основности  $M_o$  определим отношение суммы основных оксидов к сумме кислых:

$$M_o = \frac{CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (2)$$

Для проб с электрофильтра модуль основности равен 0,2, для проб с золошлакоотвала – 0,16.

Силикатный модуль  $M_c$ , рассчитывается как отношения оксида кремния к сумме оксидов алюминия и железа:

$$M_c = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (3)$$

Для проб с электрофильтра силикатный модуль равен 1,7, для проб с золошлакоотвала – 1,9.

Коэффициент качества  $K$ , показывает отношение оксидов, повышающих гидравлическую активность к оксидам, снижающим ее:

$$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2} \quad (4)$$

Для проб с электрофильтра коэффициент качества равен 0,7, для проб с золошлакоотвала – 0,54.

Полученные данные свидетельствуют, что золошлаковые отходы относятся к кислому типу зол. Кислые золы отличаются не стабильным хим. составом, малым количеством свободного оксида кальция и большим содержанием оксида кремния. Такие золы не обладают самостоятельными вяжущими свойствами, но при добавлении интенсификаторов твердения становятся вяжущими.

Одним из основных показателей сырьевых материалов является их гранулометрический состав. Чем больше содержание микродисперсности частиц, тем выше пластичность материала. Следовательно, сырье будет обладать высокой связанностью, что положительно скажется на прочностных характеристиках готовых изделий, также гранулометрический состав важен для определения адсорбционных способностей материала [2].

Результаты распределения частиц по размерам представлены на рисунке 2. Анализ гранулометрического состава показал, 60 % частиц составляет размер от 10 до 70 мкм.

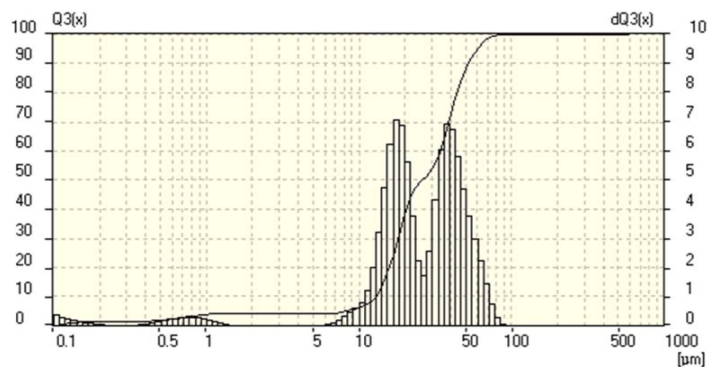


Рис. 2. Распределение частиц золошлаковых отходов по размерам

Дальнейшая работа заключалась в изготовлении керамических кирпичей с добавлением золошлакового отхода. Керамические кирпичи изготавливают двумя способами – метод полусухого прессования и пластического формования кирпича.

Метод полусухого прессования заключается в подготовке глиняной смеси, её измельчении и прессовании в пресс форме под высоким давлением. После чего изделие готово. Для увеличения прочностных характеристик изделия обжигают в печах.

Метод пластического формования заключается в выдавливании глины при помощи экструдера и нарезка массы на кирпичики, которые сушат, а затем обжигают в печи.

В работе был выбран способ получения лабораторных керамических кирпичей методом пластического формования. Данный выбор был сделан из расчета, что в городе Юрга имеется кирпичный завод, на котором можно было бы реализовать данную технологию. На заводе кирпич делают методом пластического формования.

Процессе изготовления лабораторных образцов методом пластического формования проходит в несколько этапов:

На первом этапе подготавливается глиняная смесь. Её сушат и добавляют золошлаковый материал в пропорциях: глина : золошлаковые отходы соответственно 95:5; 90:10; 85:15; 80:20; 75:25 (по массе). Смесь измельчается до такой степени, чтобы размер отдельной частицы не превышал 1 мм. Затем в лабораторном смесителе глиняная масса увлажняется (до 7-10%) и тщательно перемешивается.

На втором этапе глиняную массу трамбуют в трехсекционную форму марки ЗФК-70, размером 50×50×50 мм. Обжигать кирпич сразу нельзя, так как он имеет очень высокое содержание влаги и при обжиге потрескается. Поэтому кирпичи сушат. Кирпичи сушили в сушильном шкафу при температуре 30 – 50°С. После завершения сушки кубики отправляются на обжиг в муфельную печь.

На завершающем этапе кубики обжигаются в печи. Сначала набирается нужная температура примерно 5 часов, затем выдерживают кубик 6 – 8 часов на разных температурах 700, 800, 900 и 1000 °С. А потом охлаждают до полного остывания 15 часов. После чего извлекают готовый обожженный образец.

Дальше был произведен анализ полученных материалов. Анализировались такие данные как, предел прочности на сжатие, водопоглощение и теплопроводность. Анализировались данные при различной температуре обжига.

Температура обжига 700 °С. Керамические кубики с содержанием золы в глине 5, 10, 15, 20, 25 % помещали в муфельную печь и обжигали при температуре 700 °С. Значение теплопроводности при увеличении содержания золы в глине в керамическом изделии уменьшается. Водопоглощение увеличивается. Предел прочности в кирпиче при сжатии на лабораторном прессе был в диапазоне от 60 до 65 кг/см<sup>2</sup>.

Температура обжига 800 °С. Остальные данные одинаковы, изменилась только температура. Теплопроводность керамического изделия уменьшается с увеличением содержанием золы в глине. Водопоглощение наоборот увеличивается. Это показатель того, что с увеличением золы кирпич может вобрать и удерживать в себе больше воды. Прочность при сжигании уменьшается с увеличением золы в кирпиче.

Температура обжига 900 °С. Чем больше содержание золы кирпиче, тем меньше его теплопроводность. Также предел прочности при сжатии уменьшается с увеличением содержанием золы.

Температура обжига 1000 °С. Теплопроводность керамических кубиков уменьшается с увеличением золы в кирпиче. Предел прочности кирпича при сжатии также уменьшается. Водопоглощение увеличивается.

Для наглядности все данные сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Физико-механические характеристики керамического кирпича при различной температуре обжига и разном процентном содержании золошлакового отхода

Содержание золы в глине, %	Теплопроводность, Вт/м °С				Водопоглощение, %				Предел прочности при сжатии, кг/см <sup>2</sup>			
					Температура, °С							
	700	800	900	1000	700	800	900	1000	700	800	900	1000
0	0,84	0,85	0,85	0,85	11	10	9	8	60	80	90	110
5	0,83	0,84	0,82	0,85	17	17	15	10	70	96	100	115
10	0,83	0,81	0,82	0,81	18	18	16	12	72	104	110	120
15	0,77	0,79	0,74	0,76	20	19	17	14	75	106	115	125
20	0,77	0,69	0,73	0,71	24	23	18	16	70	90	105	115
25	0,55	0,6	0,57	0,61	27	25	20	18	65	85	95	110

Из всех данных можно сделать вывод, что теплопроводность, прочность и водопоглощение зависят от количества добавленной золы и температуры обжига. Чем больше содержание в кирпиче золы, тем меньше его теплопроводность. Водопоглощение увеличивалась с увеличением золы. Прочность при сжатии также уменьшается с увеличением содержания золы в кирпиче.

Выводы.

Анализ химического состава золы дает представление о составе минеральных веществ угля. Главными составляющими являются оксиды кремния и алюминия, так же присутствует большое количество оксида железа. Необходимо знать химический состав золы для решения о возможности использования ее в различных отраслях народного хозяйства.

Так же проведен анализ золы на радиоактивность. Величина активности ЗШО Юргинской ТЭЦ не превышает требований строительных норм и относится к первому классу строительных материалов, то есть его можно применять во всех видах строительства.

Определяли модуль кислотности и основности, силикатный модуль и коэффициент качества для дальнейшего использования ЗШО. Полученные данные свидетельствуют, что ЗШО относятся к кислому типу зол. Кислые золы отличаются не стабильным химическим составом. Также не обладают самостоятельным вяжущими свойствами, но при добавлении интенсификаторов твердения становятся вяжущими.

Одним из основных показателей является гранулометрический состав. Чем выше микродисперсных частиц тем выше пластичность материала, также изделие будет обладать большей прочностью и связанностью. Анализ гранулометрического состава показал, что у 60 % частиц размер составляет от 10 до 70 мкм. Из данных видно, что материал является очень тонкодисперсным.

Анализ химического состава и остальных параметров показывают, что отходы могут использоваться в строительной промышленности, применяться при отсыпке дорог. Показана возможность добавлять золу при производстве керамических кирпичей.

Использование золошлаковых отходов в различных отраслях строительства даст возможность не накапливать золошлаки на золошлакоотвалах и воздействовать на окружающую среду. Позволит уменьшить использование природных ресурсов.

Литература.

1. Зырянов В.В. Зола-уноса – техногенное сырье / В.В. Зырянов, Д.В. Зырянов. - М.: ООО ИПЦ «Макса», 2009 – 320 с.
2. Компонентный состав золошлаковых отходов ТЭЦ / Э.П. -Дик, К.И. Машкович, З.А Васильченко.// Новое в российской электроэнергетике - 2003. - №5. – С. 38 – 40.
3. Природоохранные технологии на ТЭС. учебное пособие / В.И. Беспалов, С.У. Беспалова, М.А. Вагнер; под общей ред. Беспалова В.И. - Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010 – 240 с.
4. Путилов В.Я. О роли и месте науки в решение проблемы обращения с золошлаками ТЭС / В.Я. Путилов, И.В. Путилова. - Варшава: Энергоиздат, 2010 – 320 с.

5. Гаврилов В.И. Топливо-транспортное хозяйство и золошлакоудаление на ТЭС / В.И. Гаврилов. - М.: Энергоиздат, 1987. - 168 с.
6. Борисенко Л.Ф. Перспективы использования золы угольных тепловых электростанции / Л.Ф. Борисенко, Л.М. Дельцин, А.С. Власов. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2001 - 68 с.
7. Тимошук Н.С. Применение золы и шлака Бурштынской ГРЭС в железобетонных изделиях для дорожного строительства / Н.С. Тимошук, И.С. Бобык. - М.: Мир, 1991 - 70 с.
8. Баженов Ю.М., Щебенкин П.Ф., Дворкин Л.И. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1986 - 120 с.
9. Боженков П.И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов / П.И. Боженков. - М.: Стройиздат, 1963 - 170 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

*Ф.Е. Сапрыкин, инженер, Д.Н. Мухортов, инженер, Д.В. Мартемьянов, инженер  
Томский политехнический университет, г. Томск  
634050, г. Томск пр. Ленина 30, тел. (3822)-60-64-07  
E-mail: saprikin\_filipp@mail.ru*

### Введение

Проблема очистки воды от различных химических загрязнений сегодня имеет важное значение в современной экологии [1-3]. Одним из наиболее распространённых химических загрязнений в подземной воде является железо, находящееся в двухвалентном состоянии, которое при взаимодействии с кислородом воздуха окисляется до трёхвалентного состояния [4-7]. Существуют различные способы очистки водных сред от содержащегося в них железа: озонирование, аэрация, каталитическое окисление, сорбция, мембранный метод и т. д. Одним из распространённых методов по удалению из воды ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  является применение сорбционного способа очистки [8-10]. Поэтому представляет интерес поиск новых видов материалов для эффективного извлечения из воды ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ .

В данной работе осуществляется исследование физико-химических свойств и сорбционных характеристик различных материалов при извлечении ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  из модельного раствора.

### Материалы и методы исследования

В работе были исследованы различные материалы: газобетон, вспученный вермикулит, цеолит природный (Холинское месторождение), цеолит синтетический (NaX), природный минерал гематит. Размер гранул у исследуемых материалов составлял 1,5-2,5 мм.

При исследовании величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), удельного объёма пор (P) и среднего размера пор используемых материалов применяли метод тепловой десорбции азота (БЭТ) с применением анализатора «СОРБОМЕТР М». Прибор «СОРБОМЕТР М» обеспечивает измерения удельной поверхности при различных парциальных давлениях газа-адсорбата по методу БЭТ в соответствии с ГОСТ 23401-90 и методу STSA, что позволяет дополнительно определять объем микропор и суммарный объем мезо- и макропор испытуемых образцов.

Проводились исследования сорбционной способности материалов в статических условиях с использованием магнитной мешалки. Для проведения эксперимента брали навеску исследуемого образца массой 0,7 г, помещали её в стеклянный стакан объёмом 100 см<sup>3</sup> и заливали 70 см<sup>3</sup> модельного раствора. Процесс осадительной сорбции проводили при времени контакта: 1, 15 и 60 минут. После проведения процесса сорбции, адсорбат отфильтровывали от сорбента на бумажном фильтре «синяя лента». В процессе перемешивания раствора ионы  $Fe^{2+}$  частично переходят в  $Fe^{3+}$  в результате окисления, поэтому сорбат анализировали по ионам  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  ( $Fe^{общ}$ ). Модельный раствор, содержащий ионы  $Fe^{2+}$ , готовился на дистиллированной воде с использованием железа (II) сернокислого 7-водного (ХЧ). Модельный раствор имел начальную концентрацию ионов  $Fe^{2+}$  в воде – 18,72 мг/дм<sup>3</sup>. Начальные и конечные концентрации ионов железа в растворах определяли методом фотоколориметрии.

### Результаты и их обсуждение

Проводили исследования свойств образцов используемых материалов. В таблице 1 представлены некоторые физико-химические параметры исследуемых материалов: величина удельной поверхности, удельный объём пор и средний размер пор.