

Кандидаты техн. наук В.Л. Приходченко,
Е.А. Слащева,
инженеры В.Я. Осенний, Э.С. Ключев
(ИГТМ НАН Украины)

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ФЛОТАЦИИ ЧЕРВОНОГРАДСКОЙ ЦОФ В СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Наведено результати досліджень хімічного та мінералогічного складу твердого залишку після спалювання вугільних шламів. Проаналізовано основні напрямки його застосування у будівельній галузі з метою повної утилізації.

THE MAIN AREAS OF APPLICATION OF WASH SLURRY WASTES IN BUILDING BRANCH OF INDUSTRY

The investigation results of the chemical and mineralogical composition of solid residue after combustion of wash slurry wastes were shown. The main areas of its application in the in building branch of industry in order to its full utilization were analyzed.

Постановка задачи. При сложившихся условиях обогащению углей сопутствует образование значительных объемов вторичного минерального сырья в виде высокозольного угольного шлама. Его дальнейшее складирование неизбежно сопровождается негативными экологическими последствиями – загрязнением воздушного бассейна, почв и грунтовых вод на значительном расстоянии от мест хранения.

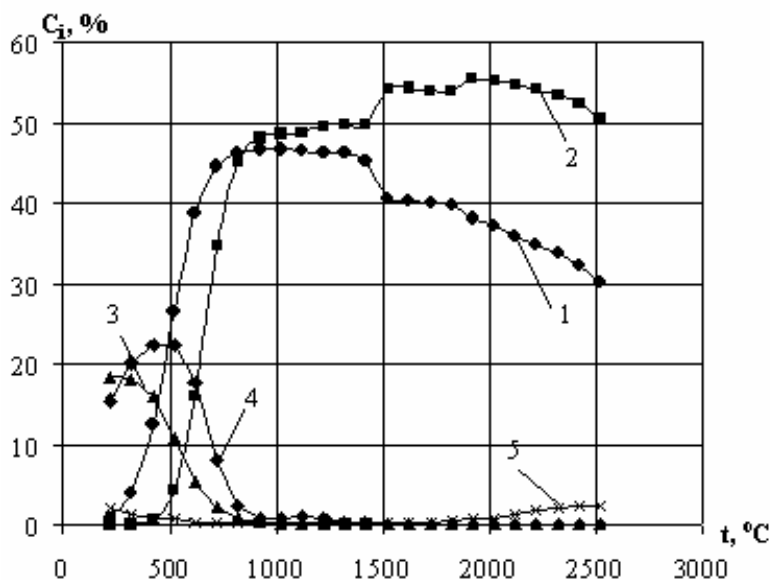
Анализ литературных источников [1-3] показал, что имеется большой научно-практический опыт по использованию отходов угольной промышленности при сжигании их в топках кипящего слоя, закладке выработанного пространства разрезов, рекультивации нарушенных земель, извлечении редких элементов (германия, скандия, иттрия и др.). Однако в связи с большой неоднородностью химического и минералогического составов углесодержащих отходов и малой степенью их использования, объемы вовлекаемого в хозяйственный оборот сырья незначительны. Поэтому исследования ИГТМ НАН Украины направлены на разработку научных основ энергокомплекса по безотходной переработке угольных шламов и низкосортных углей [4,5].

Целью работы является определение перспективных направлений использования золы, оставшейся после сжигания отходов углеобогащения, в качестве дополнительного сырья в строительной отрасли. Исходным материалом для термопереработки явились забалансовые угольные шламы, отобранные по периметру шламонакопителя № 1 Червоноградской ЦОФ. При проведении лабораторных анализов применялись методики, предусмотренные действующими стандартами.

Результаты предварительных анализов [6,7] показали, что изучаемые отходы представляют собой новый тип техногенного сырья. В их состав входит 30-37 % органических веществ (углефицированный детрит с частицами размером 0,1-0,5 мм и угольная пыль), 61-68 % золы и 2-2,2 % серы. Глинистых частиц выявлено от 10% до 70%. Соотношение основных минералов следующее: гид-

рослюда – 40%, каолинит – 20 %, силикаты – 23 %, хлорит – 17%. Химический состав золы представлен в следующем соотношении соединений, %: SiO_2 – 46, Al_2O_3 – 21, Fe_2O_3 – 15, CaO – 6, MgO – 2, $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ – 6, TiO_2 – 1, SO_3 – 2.

В качестве примера результатов расчетов рассмотрим рис. 1, на котором приведены графики изменения основных горючих компонентов газа при термической обработке угольного шлама (рис. 1).



1 – H₂; 2 – CO; 3 – CH₄; 4 – CO₂; 5 – N₂

Рис. 1. – Выход компонентов газа при термической обработке шлама:

Принимая во внимание химический и минералогический состав углеотходов, можно утверждать, что прямое использование их в производстве строительных материалов без дополнительной термообработки весьма ограничено по причине значительного содержания органического углерода, а в отдельных случаях – серы. Поэтому наиболее оптимальным представляется вариант энерготехнологической переработки углеродного материала, при котором исходное сырье сжигается в соответствующих установках, при этом получаемые парогазовые продукты используются в различных технологических процессах, а оставшаяся минеральная часть – для получения строительных и других изделий. В таком процессе исключены выбросы загрязняющих веществ в окружающую среду.

На рис. 2 приведены направления утилизации угольных шламов.

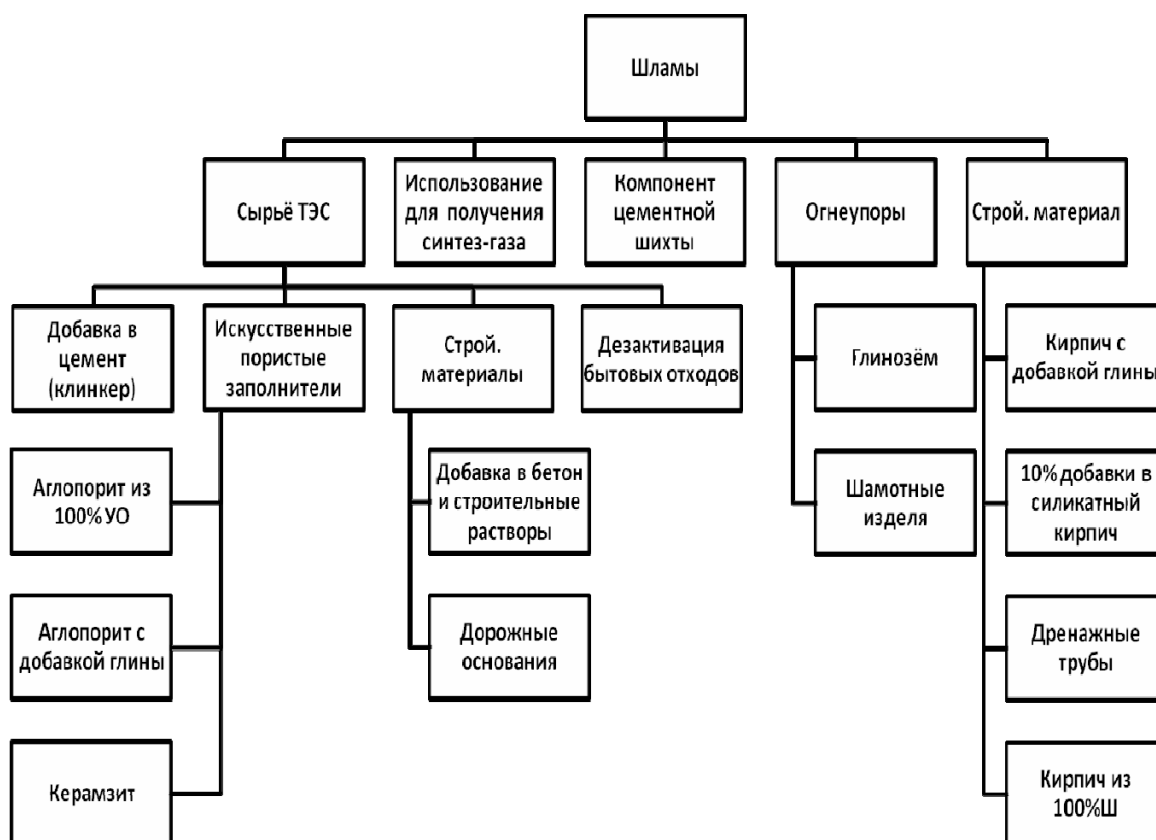


Рис. 2 – Основные направления использования углеотходов.

Производство кирпича. Для получения силикатного кирпича оптимальное содержание золы и шлака в силикатной смеси зависит от зернового состава и способа формования. Шихта должна состоять из частиц размером не более 1 мм при влажности 10-13 %. Требуемое суммарное содержание активных оксидов CaO и MgO в силикатной массе – 6-8 %. Высококальциевые и кислые золы, содержащие значительное количество свободного оксида кальция, предварительно гасятся паром под давлением. Преимуществом полученного кирпича является более низкая (на 10-12%) средняя плотность (1700-1800 кг/м³). Также возможно получение пористого силикатного кирпича со следующими свойствами: плотность 1250-1400 кг/м³; прочность 10-18 МПа, пористость 27-28 %, морозостойкость 15-35 циклов. Его применение позволяет уменьшить толщину наружных стен на 20 % и существенно сократить расходы на отопление зданий.

Учитывая, что содержание углерода в шлаках обычно превышает допустимые нормы ($C > 20\%$), их массовая доля в шихте может колебаться от 90 % до 40 % в зависимости от содержания в них углерода.

Производство цементов. Исследуемые шламы могут быть использованы в виде составляющей сырьевой шихты, направляемой на обжиг для цементного клинкера, и активной минеральной добавки в цемент. Ориентировочную оценку пригодности отходов как компонента сырьевой смеси определяют по значе-

нию условного силикатного модуля $n_y = \frac{SiO_2}{1,77Al_2O_3}$, который должен быть менее 1,9 [6]. Золошлаковые отходы Червоноградской ЦОФ удовлетворяют этому требованию.

Отходы обогащения и сжигания углей с высоким содержанием соединений железа или алюминия могут заменить железистые и алюмосиликатные составляющие сырьевой шихты (вместо пиритных огарков либо для повышения концентрации окиси алюминия в клинкере), направляемые на обжиг для цементного клинкера. Максимальное содержание подобных углеотходов в шихте составляет 12-15 % (или 0,3-0,5 т на 1 т клинкера) и растет для высококальциевых отходов с увеличением в них карбонатов кальция и магния.

Добавка углеотходов сопровождается снижением водопотребления шихты, уменьшает расход топлива и увеличивает производительность цементных печей. Значительным преимуществом использования шламов как добавки к цементному клинкеру является снижение энергозатрат на его измельчение. Поэтому перспективным представляется введение в шихту непосредственно отходов флотации, что дает возможность снизить издержки производства цемента за счет уменьшения расхода топлива (в результате сжигания топливных компонентов шламов).

Сырьевые смеси, состоящие только из известняка и шламов, обжигаются при температурах примерно на 500С ниже, чем традиционные шихты цементных заводов. При такой технологии получения клинкера обращают внимание на ряд факторов:

- содержание углерода в углеотходах не должно превышать 30% во избежание создания восстановительной атмосферы в зоне обжига клинкера;
- вследствие противотока газов и шихты во избежание попадания в рабочее помещение газообразных продуктов, выделяющихся при нагревании органического сырья, температура образования летучих веществ должна быть выше температуры их воспламенения.

Производство вяжущих. Производство шлакозольных вяжущих включает процессы дробления, сушки и дозирования компонентов шихты, их совместный помол в шаровых мельницах, что с использованием активизирующих добавок повышает активность вяжущих веществ и увеличивает прочность изделий. Одной из важных характеристик зол, определяющих формирование прочности вяжущих как в начальный, так и в последующие периоды твердения, является алюможелезистый модуль k , определяющийся из выражения [6]:

$$k = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3}{SiO_2}. \text{ Для изготовления вяжущего наиболее предпочтительны}$$

кислые золы, имеющие коэффициент k от 0,6 до 0,8. В нашем случае $k=0,8$, что приемлемо для использования шламов в данных технологиях.

При активации (пропаривание, запаривание) и шихтовке с различными добавками (известь, гипс двуводный, портландцемент) можно использовать золу, полученную при сжигании шламов, как добавку в цемент и практически из лю-

бых видов золошлаковых отходов можно получить безклинкерные вяжущие. Однако наиболее целесообразно использовать высоко- и среднекальциевые золошлаковые отходы как сырье для связующих веществ.

Тонкость измельчения известково-зольных вяжущих, как и других известкосо-содержащих гидравлических материалов, должна быть такой, чтобы при просеивании через сито № 008 проходило не менее 90 % массы сырья. Схватывание вяжущих этой группы должно начинаться не ранее, чем через 25 минут, а окончание – не позднее, чем через 24 часа после начала затвердения. При этом схватывание ускоряется, улучшаются другие свойства вяжущих при введении в их состав гипса (около 5 %) и негашеной извести.

Использование в строительных растворах. Требования к золе кладочных растворов, должны соответствовать следующим требованиям: потери при прокаливании не более 15 % (антрацитовая), не более 5 % (каменноугольная); содержание сернистых соединений в пересчете на SO_3 – не более 3 %; остаток на сите № 008 – не более 15 %. При этом в цементных растворах содержание золы рекомендуется 100-200 кг/м³, а в «тощих» малоцементных растворах 80-125 % от массы цемента, в более «жирных» – 40-50 %.

При расходе цемента более 400 кг/м³ введение золы в состав раствора малоэффективно. Тонкодисперсная зола может применяться взамен части цемента и песка. Крупнодисперсную золу рационально применять вместо части песка без изменения расхода цемента.

Следует отметить, что при применении золы в цементных растворах необходимый расход цемента обычно снижается на 30-50 кг/м³ при одновременном улучшении удобоукладываемости растворной смеси. При полной замене песка золой повышаются деформации усадки во времени и деформации при попеременном увлажнении и высушивании, что в 2-3 раза выше, чем у цементно-песчаных растворов. В цементно-известковых растворах золой можно заменять часть цемента, извести или песка.

Производство бетонов. Зола шламов может применяться как добавка в бетон и строительные смеси. Согласно ГОСТ 5818-91 кислые золы следует применять: при изготовлении ячеистых бетонов в качестве кремнеземистого компонента смеси, а также с целью экономии цемента в бетонах неавтоклавного твердения; в конструкционно-теплоизоляционных бетонах - для частичной или полной замены пористых песков и снижения средней плотности бетона; в целях обеспечения коррозионной стойкости ненапрягаемой арматуры в железобетонных конструкциях, эксплуатируемых в неагрессивных средах (при условии удовлетворения требований СНиП 2.03.11).

Свойства бетона зависят от влажности зол и содержания в них сернистых и сернокислых соединений, количество которых в перерасчете на SO_3 не должно превышать 3 % по массе (в том числе сульфидной серы в перерасчете на SO_3 не более 1 %). Влажность не должна превышать 35 %. Качество бетона зависит от гранулометрического состава заполнителей. Оптимальным для легких бетонов является соотношение 1:1 между крупной (более 0,3 мм) и мелкой (менее 0,08 мм) фракциями золы. Хорошие прочностные показатели бетона достигаются

при использовании зол, у которых соотношение между крупной и мелкой фракциями не превышает 1:2,5, а содержание частиц средней фракции составляет около 50 %. Для получения долговечного золобетона для армированных легкобетонных конструкций золы должны содержать пониженное количество глинистых частиц при повышенном содержании стеклофазы (не менее 50-60%).

Плотный золобетон характеризуется высокими значениями прочности на изгиб и деформативных характеристик (предельной сжимаемости и ползучести). Недостатками плотных золобетонов являются значительное водопоглощение, а также усадка, которая при твердении образцов на воздухе составляет до 2-3 мм/м. При этом усадка снижается при автоклавной обработке и введении в массу до 30 % крупных пористых заполнителей, песка или жестких смесей.

Как активные добавки в бетоны наиболее эффективны кислые золы, не обладающие вяжущими свойствами, активность которых проявляется во взаимодействии с цементным вяжущим. В зависимости от этой характеристики по отношению к конкретному цементу существенно сокращается расход цемента. Содержание золы составляет для пропариваемых бетонов около 150 кг/м³, а для бетонов нормального твердения – 100 кг/м³. В бетонах, подвергаемых тепловой обработке, применение золы дает возможность экономить до 25 % цемента.

Применение в бетонах золы позволяет заменять как часть песка, так и часть цемента. Количество вводимой в состав бетона золы может достигать 150—250 кг/м³ и более. При выборе возможного содержания золы в бетоне следует учитывать воздействие золы на свойства бетонной смеси.

Перспективным является применение золы как мелкого заполнителя в производстве керамзитобетонов. Для обеспечения плотной структуры этих материалов в песчаной фракции должно содержаться 40—50% по массе частиц размером менее 0,15 мм. В связи с дефицитом керамзитового песка многие заводы при изготовлении конструктивно-теплоизоляционных легких бетонов применяют обычный кварцевый песок, что приводит к утяжелению керамзитобетонов до 1400—1600 кг/м³ и соответственно к снижению термического сопротивления стен. Применение золы в керамзитобетонах в количестве 180—200 кг/м³, а для однофракционного керамзита и в больших количествах, улучшает технологические свойства легкобетонных смесей. Основные ограничения для использования золы в составе бетонов приведены в таблице 3.2.

Производство аглопорита. Зола для аглопорита должна соответствовать таким требованиям: насыпная плотность 700-900 кг/м³; плотность 2,2-2,4 г/см³; удельная поверхность не менее 2000 см²/г; SiO₂ = 55 ± 10%; Al₂O₃ = 25 ± 10%; Fe₂O₃ = 10 ± 8 %; CaO+MgO до 12; Na₂O+K₂O до 5 %; SO₃ до 3 %. Содержание невыгоревших частиц зависит от вида золы и при температуре размягчения до 1200°C допускается до 10 %, а свыше 1400°C – до 15 %. В зависимости от состава золы и режима тепловой обработки получают аглопоритовый щебень с насыпной плотностью 500-700 кг/м³ и прочностью 1,5-5,5 МПа. Для производства аглопоритового гравия используют золы с интервалом плавкости не менее 50-100°C и содержанием оксидов железа не менее 4 %.

Производство аглопоритового гравия, по сравнению с обычным производством аглопорита, характеризуется снижением расхода технологического топлива на 20-30%, низким разрежением воздуха в вакуум-камерах, а также увеличением удельной производительности в 1,5—2 раза.

Производство керамзита. Это продукт вспучивания и спекания во вращающейся печи гранул, сформованных из смеси глин и зол, где зола составляет 10-80% всей массы сырья.

Золы, пригодные для производства глинозольного керамзита, содержат SiO_2 35-55 % и Al_2O_3 15-37 %. Дисперсность золы должна составлять не менее 1000 $\text{см}^2/\text{г}$, содержание угля не более 10 %, CaO – не более 10 %, сернистых и сернокислых соединений не более 5 %. Максимальная температура плавления золы составляет 1380°C. Максимально допустимое содержание остатков топлива в золе не должно превышать 17%. При избыточном количестве углерода гранулы оплавляются и, качество заполнителя ухудшается.

Следует учитывать, что при использовании золы в качестве добавки к глине увеличивается количество органических примесей в сырье и повышается его вспучиваемость. Если запасы вспучиваемого глинистого сырья ограничены, а золоотвалы находятся в непосредственной близости от заводов, то золу целесообразно использовать в качестве основного компонента керамзитовой сырьевой смеси. Ее свойства зависят от вида и соотношения в шихте глинистого и зольного компонентов.

Введение глинистого компонента улучшает формовочные свойства шихты, способствует выгоранию остатков углерода, что позволяет использовать золы с повышенным содержанием несгоревшего топлива. Глинозольный керамзит производят по обычной для керамзита технологической схеме.

На основании выполненных лабораторных исследований химического и минералогического составов угольных шламов, анализа перспективных направлений их утилизации и основных требований к углеотходам для производства строительных изделий и материалов можно сделать следующие **выводы**:

1. Проведенные научные исследования дают основания утверждать, что перспективным является использование данного типа отходов в качестве добавки при производстве строительных изделий.

2. Несомненным преимуществом рассматриваемого технологического сырья является его высокая степень дисперсности, что исключает операции дробления, требующиеся в производстве строительных материалов, а его применение в различных процессах позволяет значительно сократить расход топлива и частично уменьшить расход традиционных минеральных добавок.

3. Установлено что, наиболее рациональным путем является предварительная термообработка углеотходов Червоноградской ЦОФ с целью снижения органического углерода. Уменьшив его содержание в сырье до 20 %, возможно получение аглопорита, а при снижении до 8 % – керамзита, силикатного кирпича или вяжущих материалов. При снижении содержания органического углерода до 12 %, увеличении степени углефикации органической массы до 75 % и

снижении содержания серы до 1,5 %, возможно получение строительной керамики и укрепленного основания для дорожного строительства.

4. Для разработки более конкретных рекомендаций использования шламов необходимо дальнейшее детальное изучение химического и фракционного состава, а также свойств золы, полученной при разных температурах в соответствии с требованиями, предъявляемыми к различным строительным изделиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпирт М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки горючих ископаемых / М.Я. Шпирт; под ред. Б.Н. Ласкорина. – М.: Недра, 1985. – 367 с.

2. Сиротин М.Г. Утилизация попутных продуктов горения угля в промышленности строительных материалов / М.Г. Сиротин // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – С. 39 – 41.

3. Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 368 с.

4. Влияние условий нагрева низкосортных углей и отходов углеобогащения на продукты термодеструкции / В. Л. Приходченко, Е. А. Слащева, В. Я. Осенний, Н. В. Коваль, Э. С. Клюев // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. трудов / Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины. – Днепропетровск, 2010. – Вып. 89. – С. 65 – 72.

5. Пат. 56306 Україна, МПК⁷ С 10 J 3/46, F 23 C 3/00. Спосіб термічної переробки шламів та некондиційного вугілля / Булат А.Ф., Возіанов В.С., Курносів С.А., Ключев Е.С. [та ін.]; заявник та патентовласник Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України. – u 2010 07414; заявл. 14.06.2010; опубл. 10.01.2011, Бюл. №1.

6. Дворкин Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2007. – 368 с.

7. Слащева Е.А. Оценка продуктов термпереработки низкосортных углей и угольных шламов для обоснования эффективной технологии их использования и утилизации / Е.А. Слащева, В.Л. Приходченко, И.Л. Кратковский // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. трудов / Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины. – Днепропетровск, 2009. – Вып. 83. – С. 263-268.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕНА В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОТЛАХ

Запропонована конструктивна схема удосконалення газорозподільних решітки, створено лабораторний стенд і проведені експериментальні дослідження в результаті яких отримані умови, які сприяють збільшенню відносної швидкості руху часток і середовища, створенню додаткової турбулентності потоку середовища, збільшенню кратності оновлення і формування міжфазної поверхні, що може привести до значного прискорення тепло- і масо переносу.

THE EXPERIMENTAL RESEARCHES OF INTENSIFICATION PROCESSES HEAT - AND MASS - TRANSFER IN POWER BOILERS

The propose a design scheme to improve the gas distribution grid, established a laboratory bench and experimental studies have been obtained as a result of conditions that contribute to an increase in the relative velocity of the particles and the environment, creating more turbulence of flow, increasing the multiplicity of updating and the formation of the interphase surface, which can lead to a significant acceleration heat and mass transfer.

Использование вибрационного воздействия как фактора, позволяющего интенсифицировать механические, тепловые, диффузионные, химические и другие процессы, давно привлекает внимание ученых и специалистов.

Вибропсевдооживление это наиболее эффективный способ создания однородного слоя, который как известно, обладает такими недостатками как газовые пузыри, каналы, поршни, а также всплесками и выбросом материала из слоя. Движение частиц относительно друг друга в виброкипящем слое происходит весьма интенсивно, но имеет совсем другой характер, чем в обычном кипящем слое: оно носит локальный характер, не распространяется на весь объем слоя и поэтому отличается большей однородностью, кроме того вибрация уменьшает образование сквозных газовых каналов и снижает унос мелкой фракции [1].

Все аппараты с виброкипящим слоем можно подразделить на несколько классов: аппараты с вибрирующей камерой или вибрирующим дном камеры (газораспределительная решетка); горизонтальные аппараты с вибрирующим лотком; вертикальные аппараты со спиральным вибрирующим лотком; аппараты с введенными в слой вибропобудителями [2]. Однако, ряд данных аппаратов обладает такими недостатками как конструктивная сложность соединения вибрационной решетки и корпуса аппарата, а также большая мощность вибратора, обусловленная большой массой воздухораспределительной решетки.

Нами была поставлена задача усовершенствования газораспределительной решетки путем снабжения подрешеточной полости пластиной с отверстиями и колпачками, установленными в отверстиях [3]. Оснащение подрешеточной полости топки соединенной с вибратором пластиной, позволяет создать вертикальные колебания пластины с заданной амплитудой и частотой. Закрепление в сквозных отверстиях пластины нижних концов направляющих опор колпачков позволяет передать через шляпки колпачков эти вибрационные колебания в ки-