

УДК: 691.5
DOI 10.26456/vtchem2022.2.11

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ В СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

К.В. Чалов, Ю.В. Луговой, М.Г. Сульман, Ю.Ю. Косивцов

Тверской государственной технической университет, Тверь

В данной работе рассмотрена возможность использования золошлаковых отходов, образующихся от сжигания угля на теплоэлектростанциях, в качестве компонента строительных смесей. Представлен способ выделения из золошлаков следующих компонентов: угольный, магнитный и алюмосиликатный концентраты. Алюмосиликатный концентрат использовался в процессе изготовления минеральных вяжущих композиций и премиксов. Полученные образцы минеральных вяжущих композиций на основе гипса исследовались методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Добавление алюмосиликатного концентрата улучшает эксплуатационные характеристики материала. В готовой композиции снижается водопоглощение и содержание равновесной влаги, что связано с изменением пористости и структуры материала.

Ключевые слова: золошлаковые отходы, алюмосиликатный концентрат, строительные смеси, термогравиметрия.

Золошлаковые отходы образуются в результате сжигания твердого топлива на ГРЭС. Они являются тонкодисперсным материалом, который, состоит из частичек размером до 0,14 мм. Данные отходы могут быть использованы как вторичные ресурсы и применяться в различных областях народного хозяйства [1]. На сегодняшний день 172 угольных ТЭС России ежегодно складировуют более 20 млн тонн золошлаковых отходов (ЗШО), общее накопление составляет около 1,5 млрд тонн [2].

Накопленные ЗШО в переработанном виде непригодны для промышленного использования за исключением дорожного строительства (подсыпка дорог). Складирование отходов на специальных площадках усиливает антропогенное воздействие на окружающую среду [3]. Предприятиям приходится ежегодно выплачивать штрафы за загрязнение окружающей среды.

В химический состав золошлаковых отходов входят значительное количество железа, алюминия, кремния и других химических элементов [4]. При правильной организации переработки из них можно получить следующие полезные компоненты:

- железный концентрат с содержанием железа 51 – 52 %;
- концентрат благородных металлов (золото, платина, палладий);
- алюмосиликатные полые микросферы;

– исходное сырьё для производства стройматериалов, цемента и пеносиликата.

Вовлечение в промышленный оборот золошлаковых отходов является одним из эффективных способов ресурсосбережения. Во всем мире ЗШО активно используется в качестве вторичного сырья (см. табл. 1) [5].

Таблица 1. Доля использования золошлаковых отходов в мире, % масс

Япония,	Китай	Евросоюз	США	Россия
96	80	98	46	10

Для извлечения углерода из ЗШО пригоден метода пенной флотации в основе которого лежит различная способность углерода удерживаться на межфазовой поверхности, обусловленный различием в удельных поверхностных энергиях. Для извлечения магнитного концентрата из ЗШО пригоден для использования метод магнитной сепарации.

В строительстве золы нашли наибольшее применение в технологиях цемента и бетонов. Как в России, так и за рубежом в них более активно используются высококальциевые золы, однако их применение до сих пор связано с определенными трудностями [6]. Золы отличаются колебаниями в составе и свойствам, высоким содержанием в них свободного СаО. Для решения этих проблем в сырьевую смесь добавляют хлористый кальций, соляную кислоту и другие хлориды [7]. Это часто способствует развитию коррозии цементного камня [8].

Наибольшую ценность для различных практических применений, в том числе и в строительных технологиях, представляет алюмосиликатный концентрат. Он представляет собой нано- и микроразмерные полые шарики, оболочка которых состоит практически из чистого оксида алюминия. Применение алюмосиликатных микросфер в производстве сухих строительных смесей улучшает их качество, эксплуатационные свойства, снижает стоимость и способствует повышению коррозионной стойкости материалов [9].

Таким образом, расширения областей применения отходов и создания востребованных на рынке продуктов необходимо производить разделение отходов на отдельные компоненты с использованием современных аппаратов и технологий.

Экспериментальная часть

Исходные образцы минеральных вяжущих композиций для исследования состояли: первый образец – гипс, известь, базальт (обозначение СТР 3.1); второй – гипс, известь, базальт, алюмосиликатный концентрат (обозначение СТР 4.1), третий - гипс,

известь, базальт, алюмосиликатный концентрат, полимерная добавка Melflux (суперпластификатор). Образцы были получены методом безобжигового прессования.

Гипс использовался природный ООО «KNAUF Новомосковск» (Тульская область) с размером зерен 5 мм и менее. (истинная плотность – 2300 кг/м³; общая пористость – 0,24 %; влажность – 0,3%; максимальная влагоемкость – 0,1%).

В качестве добавок использовались известь Угловского известкового комбината Новгородской области и базальт Булатоского месторождения Архангельской области.

Алюмосиликатный концентрат был получен из золы-уноса Каширской ГРЭС, за счет комплексного разделения методами магнитной сепарации и флотации.

Суперпластификатор Melflux 1641F1 (производитель BASF Construction Additives) - порошок, полученный методом распылительной сушки на основе модифицированного полиэфиркарбоксилата (насыпная плотность – 400-600 кг/м³; потери при нагревании – 2,0% масс.; pH 20% раствора при 20 °С – 6,5-8,5).

Для получения алюмосиликатного концентрата из золошлаковых отходов использовался комплексный метод, включающий два этапа.

1 Этап – Пенная флотация. В отличие от традиционных технологий извлечения углерода с применением керосина, в данном исследовании использовалась смесь реагентов, состоящих из керосина и вакуумного термогазоля с добавлением поверхностно активных веществ. В качестве вспенивателя предлагается использование соснового масла, реагентов Т-60, Т-66 и др. Лабораторные исследования, показали преимущества такого подхода.

2 Этап – Метода мокрой магнитной сепарации. Метод основан на технологии разделения материалов различающихся по магнитным свойствам (магнитной восприимчивости) и различного поведения материалов в зоне действия магнитного поля, изменяющего гравитационную траекторию материалов.

Исследование потери массы (ТГА) образцами минеральных вяжущих композиций было проведено на термовесах TG 209 F1 (NETZSCH) со скоростью нагрева 10°С/мин. Анализ проводился при следующих условиях: первый этап - нагрев образца от 30 до 600°С со скоростью 10 °С/мин, второй этап – выдержка 30 минут при температуре 600°С. Исследования проводилось в алюминиевых тиглях при подаче инертного газа (аргон) 40 мл/мин.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследуемые образцы анализировались на приборе DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия) со скоростью нагрева 10°С/мин. Условия проведения анализа полностью соответствовали условиям

термогравиметрического анализа. Это позволяет точно сопоставить тепловые эффекты в образцах с их потерей массы.

Математическая обработка экспериментальных данных ТГА и ДСК проводилась с использованием программного обеспечения «NETZSCH Thermokinetics 3.1»

Результаты и обсуждение

Результаты термогравиметрического исследования образцов минеральных композиций представлены на рисунках 1, 2 и 3. В области температур 80-200°C наблюдается потеря массы исследуемыми образцами. Потеря массы составляет не более 17%. На кривой ДТГ можно выделить три четких пика потери массы с максимумом в точках 121, 150 и 180°C. В диапазоне 80-125 °C происходит потеря адсорбционной воды. Наибольшая потеря массы наблюдается в интервале 125- 200 °C. Это связано с потерей химически связанной воды. Так как гипс входит в состав композиции в виде кристаллогидрата.

Это подтверждается наличием трех эндоэффектов на кривой ДСК в области 100-190°C.

Наличие экзоэффекта в диапазоне температур 420-510 °C связано с перестройкой кристаллической структуры минерального вяжущего компонента.

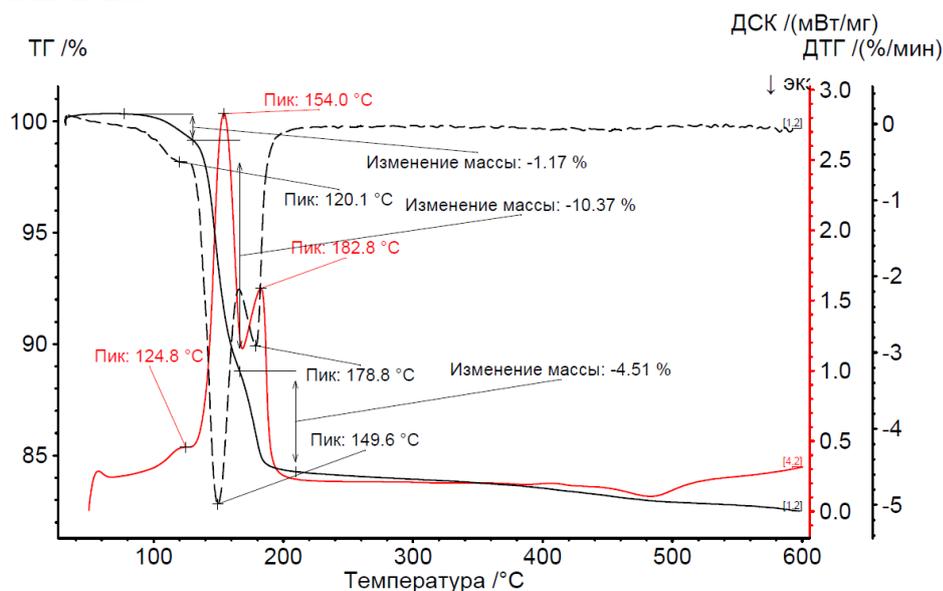


Рис. 1. Зависимость потери массы образцом СТР 3.1-izmel от температуры

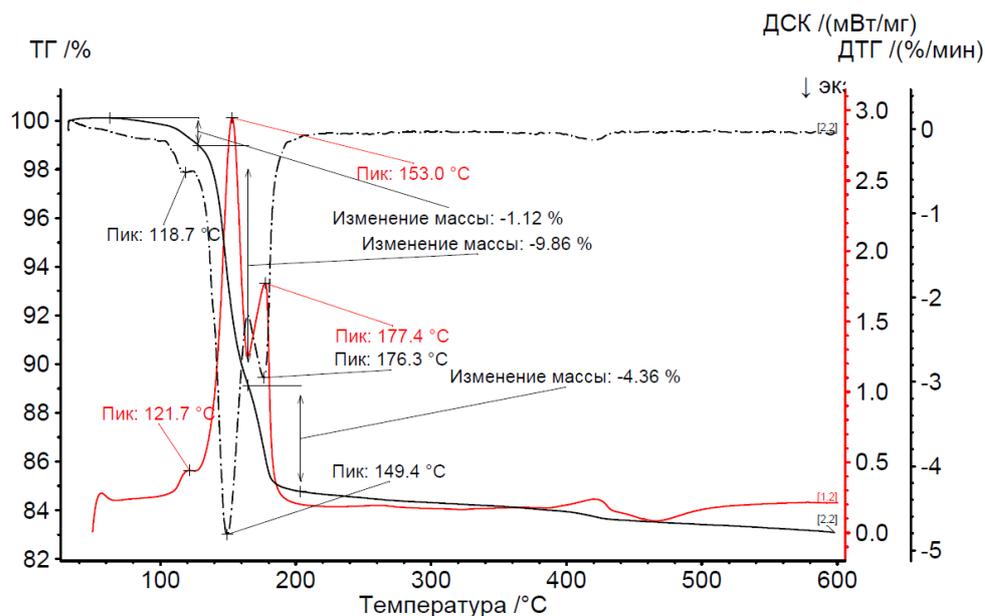


Рис. 2. Зависимость потери массы образцом СТР 4.1-izmel от температуры

Для всех трех исследуемых образцов характерно наличие трех пиков потери массы в области 80-200°С. Но в образцах с использованием алюмосиликатного компонента наблюдается меньшая потеря массы на 1%. Это свидетельствует о меньшем содержании воды в образцах и соответственно об изменении структуры при формировании минеральных строительных материалов.

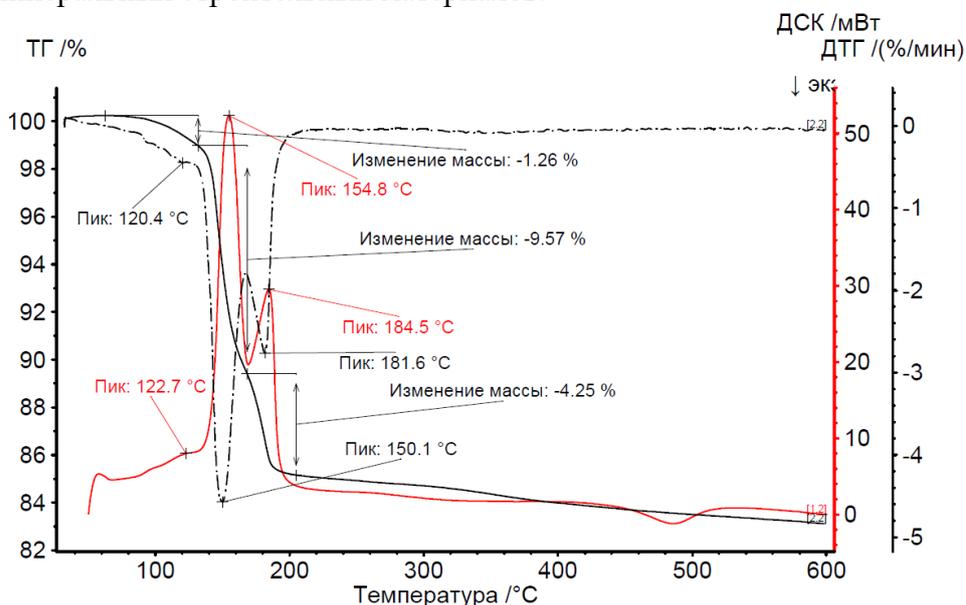


Рис. 3. Зависимость потери массы образцом СТР 5.1-izmel от температуры

Исследованные измельченные образцы строительных композиций позволяют оценить только содержание равновесной влаги. Однако при формировании структуры минеральных вяжущих композиций с использованием алюмосиликатных микросфер может наблюдаться физическое воздействие последних. Данный эффект называется микронаполнением, поскольку вводимая в состав материала зола заполняет пустоты между частицами основного компонента, уплотняя его [10].

Согласно проведенным ранее физико-механическим исследованиям при добавлении алюмосиликатного концентрата в строительный материал, повышаются его эксплуатационные характеристики [11]. Это выражается в снижении содержания физически и химически связанной воды в образце СРТ 4.1 по сравнению с образцом СТР 3.1.

Необходимо отметить что при использовании суперпластификатора Melflux наблюдается снижение содержания воды в исследуемом образце (СТР5.1) на 3 % масс. по сравнению с образцом СТР 3.1. Так же процесс потери воды в диапазоне 80-200°C состоит из 4 пиков. Это может свидетельствовать об изменении структуры материала и требует дальнейшего исследования.

Заключение

Применение алюмосиликатных микросфер изменяет структуру минеральных вяжущих композиций на основе гипса, что повышает их качественные характеристики: снижается водопоглощение и содержание равновесной влажности в готовой композиции, что связано со снижением пористости готового продукта. Основой эффекта можно считать высокую концентрацию микродисперсных частиц в составе сырьевой смеси, которые заполняют пустоты объема основной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – проект № 21-79-30004.

Список литературы:

1. Yu R., Spiesz P., Brouwers H.J.H. // *Cement & Concrete Composites*. 2015. V. 55. P. 383–394.
2. Aleksandrova T. N., Korchevenkov S. A. // *Journal of Ecological Engineering*. 2017. V.18 (4). P. 15–24.
3. Blisset R. S., Rowson N. A. // *Fuel*. 2012. V. 97. P. 1 – 23.
4. Franus W., Wiatros-Motyka M. M., Wdovin M. // *Environ Sci Pollut Res. Int*. 2015. V. 22 (12). P. 9464-9474.
5. Malchik A. G., Litovkin S. V., Rodionov P. V., Kozik V. V., Gaydamak M. A. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V.127. 012024.

6. Jalal M., Pouladkhan A., Harandi O. F., Jafari D. // Construction and Building Materials. 2015. V.94. P. 90-104.
7. Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q. // Earth-Science Reviews. 2015. V.141. P. 105–121.
8. Niu Y., Tan H., Hui S. // Progress in Energy and Combustion Science. 2016. V.52. P. 1–61.
9. Баженов Ю. М., Муртазаев С.А. // Вестник МГСУ. 2008. Т.3. С. 124-127.
10. Celik K., Meral C., Gursel A. P., Mehta P. K., Horvath A., Monteiro P. J.M. // Cement & Concrete Composites. 2015. V. 56. P. 59–72.
11. Petropavlovskaya V.B., Novichenkova T.B., Buryanov A.F., Petropavlovskii K.S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. 012079.

Об авторах:

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович - к.х.н, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО Тверского государственного технического университета, Тверь. E-mail: tschalov_k@mail.ru

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович - к.т.н, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверского государственного технического университета, Тверь. E-mail: pn-just@yandex.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич - д.т.н, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверского государственного технического университета, Тверь. E-mail: kosivtsov@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО Тверской государственный технический университет, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

THE USE OF ASH AND SLAG WASTE IN BUILDING COMPOSITIONS

K.V. Chalov, Yu.V. Lugovoi, M.G. Sulman, Yu.Yu. Kosivtsov

Tver State Technical University, Tver

This paper considers the possibility of using ash and slag waste generated from coal combustion at thermal power plants as a component of building mixtures. A method for separating the following components from ash and slag is presented: coal, magnetic and aluminosilicate concentrates. Aluminosilicate concentrate was used in the process of manufacturing mineral binders and premixes. The obtained samples of mineral binder compositions based on gypsum were studied by thermogravimetry and differential scanning calorimetry. The addition of an aluminosilicate concentrate improves the

performance of the material. In the finished composition, water absorption and the content of equilibrium moisture are reduced, which is associated with a change in the porosity and structure of the material.

Keywords: ash and slag waste, aluminosilicate concentrate, building mixtures, thermogravimetry