

УДК 504.06; 628.4

В.Л. Челядын¹, П.В. Новосад², Л.И. Челядын³, У.Д. Марущак⁴

¹канд. хим. наук, научный сотрудник

Института проблем материаловедения имени И.Н. Францевича НАН Украины (Киев)

²канд. техн. наук, доц. каф. строительного производства

Национального университета «Львовская политехника» (Украина)

³д-р техн. наук, проф. каф. химии

Ивано-Франковского национального технического университета нефти и газа (Украина)

⁴канд. техн. наук, доц. каф. строительного производства

Национального университета «Львовская политехника» (Украина)

ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Показано, что основным направлением уменьшения негативного воздействия на окружающую среду техногенных отходов является их переработка в строительные материалы и изделия. Из техногенных отходов смешивают шихту в соотношении (мас. %): зола (80–85), сода (5–8), древесные опилки (7–9), карбонатные отходы (6–8), жидкое стекло (5–9) – и подвергают ее грануляции, термообработке при температурах в интервале 80–110 °С, в результате чего образуются пиносиликатные материалы. Предложенная технология утилизации золы, кальциевых и карбонсодержащих отходов обеспечивает образование материала пористой структуры. Установлено оптимальное соотношение компонентов в смеси и параметры обработки для получения конструктивно-теплоизоляционных и сорбционных материалов. Утилизация техногенных отходов на основе золы в количестве около 90 000 т в год и техногенных отходов с органической составляющей (опилки, нефтешламы) в количестве не менее 4 500 т обеспечит экономию природных ресурсов и уменьшит загрязнение окружающей среды, а эколого-технический эффект составит около 850 тыс. гривен в год для Прикарпатского региона.

Введение

Устаревшие технологии и оборудование, высокая концентрация потенциально опасных промышленных объектов в отдельных регионах, значительный износ технического оснащения предприятий обуславливают загрязнение окружающей среды. Одним из приоритетных направлений решения экологических и экономических проблем является разработка новых малоэнергоёмких технологий переработки техногенных отходов в материалы и изделия, обеспечивающих максимальную степень их утилизации и возможность получения продукции безопасной для здоровья человека.

Существует достаточно большая группа отходов производства и потребления, которые создают типичные экологические проблемы в каждом регионе Украины. Ежегодное количество техногенных отходов составляет около 71 млн т, которые образуются на предприятиях (объектах): золошлаки, угольные отвалы шахт, нефтешламы и др. Одними из самых объёмных и экологически опасных являются крупнотоннажные отходы энергетики – золошлаки ТЭС.

Многие страны мира, в том числе и Украина, для получения электрической энергии используют тепловые электростанции (ТЭС), топливом для которых является каменный и бурый уголь. При сжигании твердого топлива образуются техногенные отходы – шлак и зола, которые имеют значительное негативное влияние на все объекты окружающей среды: атмосферу, почвы и воды. В Украине в течение 2004–2014 гг. накоплено в открытых хранилищах около 26,4 млрд т техногенных отходов, в том числе почти 35 млн т золошлаков, из них на Бурштынской ТЭС – около 16,6 млн, а ежегодно в Украине образуется примерно 2,8 млн т золошлаков, в том числе в Прикарпатье – 745 тыс. т [1]. Складирование золошлаков существенно влияет на экологическое состояние

окружающей среды (засорение территории, загрязнение почв, подземных и поверхностных вод, искажение ландшафтов, ухудшение состояния приземных слоев атмосферного воздуха). Часть указанных отходов используется для производства вяжущих веществ и бетонов различного типа, но общий объем их утилизации остается достаточно низким (около 10%). Значительное количество техногенных отходов образуется и при переработке древесины в деревообрабатывающей промышленности: стружка, опилки древесные, которые составляют примерно 358,5 тыс. т/год. Существующие технологические решения утилизации золошлаков не учитывают особенности их состава, и традиционные способы переработки отходов не обеспечивают более полной их утилизации, а поэтому разработка нового состава сырьевой смеси и технологии переработки техногенных отходов является актуальной задачей в решении проблемы повышения экологической безопасности территорий региона методом уменьшения количества отходов.

Анализ литературных источников

Учитывая химический состав золошлаков, шлак ТЭС, легкую золу можно утилизировать на 80–95%, после чего они практически перестают быть техногенным отходами и переходят в категорию «техногенное сырье», но основная часть золы ТЭС (тяжелая зола) поступает в золоотвалы. Основными показателями, по которым определяют пригодность золы к использованию при изготовлении строительных материалов различного назначения [2], являются: содержание CaO, MgO (до 5%), серных соединений в пересчете на SO₃ (3–5%); содержание щелочных оксидов (до 3%), потери при прокаливании (1,0–2,5%), удельная поверхность золы (250–300 м²/кг) и остаток на сите № 008 (15–30%). Методы переработки техногенного сырья, описанные в [3], в основном направлены на производство пористых заполнителей, строительных материалов, пигментов и т.п. Несколько технологий получили практическое воплощение в строительной и дорожной отраслях [4], но производительность установок переработки по таким технологиям небольшая, к тому же они являются энергоемкими, поскольку работают при высоких температурах (около 1 150 °С). В зарубежных публикациях [5] золу ТЭС исследуют как составляющую сырьевой шихты для получения строительных изделий. Технология переработки легкой золы с получением углерода является одним из приоритетных направлений возможных форм сотрудничества французской строительной компании Lafarge и ПАО «Центрэнерго» [6]. На территории Трипольской тепловой электростанции планируется постройка промышленной установки, в состав которой будет входить система сухого отбора золы уноса на энергоблоках ТЭС и сепараторная установка с пропускной способностью до 400 тыс. т в год золы уноса. Незначительная часть золы уноса используется в производстве цемента и бетона как активная минеральная пуццолановая добавка и микрозаполнитель, что позволяет улучшить строительно-технические свойства конструкционных материалов [7]. Вместе с тем доля золы в таких системах обычно не превышает 25–35%, поскольку избыточное количество золы в составе золосодержащих материалов может приводить к некоторому повышению пористости и снижению скорости набора прочности, что ухудшает эксплуатационные характеристики, в том числе морозо- и коррозионную стойкость [8]. Согласно патенту [9], предложена сырьевая смесь, из которой формируют изделия, сушат, обжигают при 800 °С и выдерживают во влажной среде в течение суток. Однако термообработка таких смесей проходит при высоких температурах, что повышает энергоемкость утилизации. Известен состав сырьевой смеси для изготовления пеноматериала [10], содержащий смолу, поверхностно-активное вещество, катализатор, воду и модификатор, который нанесен на поверхность высушенного пеноизола и защитное покрытие из жидкого стекла. Однако эта технология является сложной, а материалы дорогостоящими.

Цель исследований – разработка малоэнергоёмких технологий утилизации техногенных отходов, которая позволяет уменьшить загрязнение окружающей природной среды с получением строительных и сорбционных материалов для изделий, обладающих теплоизоляционными или сорбционными свойствами.

Материалы и методы исследований

Химический состав золошлаковых отходов зависит от минеральной составляющей топлива и колеблется в зависимости от месторождения угля. В золе присутствует несгоревшее топливо (до 1,0–2,5%). В таблице 1 приведен средний химический состав исходных компонентов, определенный с использованием спектрометра ARL-9800-262XP, а удельная поверхность золы-уноса 320–340 м²/кг. Минеральная часть золы представлена оксидами кремния, кальция и алюминия, которые являются основными составляющими минеральных вяжущих. Опилки вмещают карбон и водород, составляющие 55,8–56,7% в зависимости от породы дерева. Гидратная известь II сорта ДСТУ Б В.2.7-90-2011 обеспечивает активацию твердения золы ТЭС. Как вяжущее для низкотемпературной технологии получения строительных материалов и изделий на основе отходов промышленности использовано натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 3,04, что по показателям качества соответствует требованиям ГОСТ 13078-81 для строительства. Как компонент, который активизирует гидравлическую активность стекловидной алюмосиликатной составляющей золы, использовали отходы соды, что позволяет реализовать щелочной механизм активации.

Таблица 1. – Химический состав сырьевых материалов

Компонент	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	ВПП
Зола	48,46	24,90	15,93	2,73	1,54	1,96	3,45	1,03
Известь	7,60	4,80	2,10	76,10	1,14	0,04	4,32	3,90
Жидкое стекло	30,60	0,16	0,14	0,20	10,05	0,01	0,40	58,44

Химико-технологическая сущность предложенного процесса переработки золы ТЭС и техногенных отходов заключается в образовании пористых материалов и гранул как заполнителей для строительных изделий. Пористая структура обеспечивается введением в массу порообразующих добавок (опилки древесных, нефтешламов и др.). Зола уноса при этом играет роль наполнителя. При введении в систему извести-кипелки происходят реакции взаимодействия между гидроксидом кальция и оксидами кремния и алюминия золы в температурном диапазоне 80–110 °С с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. При этом процесс образования гидратных новообразований, которые связывают зерна наполнителя в прочный и водостойкий искусственный каменный материал, накладывается на процесс выделения газообразных продуктов выгорания порообразователей. Кроме того, углекислый газ, выделяемый при сгорании опилок и скопа, обеспечивает протекание химических процессов, приводящих к ускоренному твердению и набору прочности с образованием геля кремнекислоты, соды и гидросиликатов натрия по схеме:



Возникновение вяжущих свойств в такой системе связано с адгезионно-когезионными свойствами геля кремнекислоты и гидросиликатов натрия переменного состава.

Технология получения пористых материалов из отходов (эксперимент 1) включает смешивание компонентов сырьевой смеси в соответствующих соотношениях и последующую ее обработку (формирование или гранулирование, профилирование и тер-

мообработку). Для приготовления сырьевой смеси в лабораторном смесителе перемешивали золу, жидкое стекло, известь, соду и опилки. Часть приготовленной сырьевой смеси вкладывали в кубическую металлическую форму размером 7,0×7,0×7,0 см на высоту 3 см, а другую часть смеси гранулировали с помощью гранулятора шнекового типа с получением гранул диаметром 0,5–1,0 см. Изделия подвергали термообработке в течение 15–25 мин. Состав шихты и физико-химические параметры процесса приведены в таблице 2.

В эксперименте 2 исследовали смеси 1А, 2А, 3А, в которых содержание золы составляло 50–80% и были другие компоненты (таблица 3). Одну часть смеси вкладывали в кубическую металлическую форму на высоту 3 см, а вторую гранулировали и подвергали термообработке.

Таблица 2. – Состав шихты и параметры обработки

№ смеси	Содержание, мас. %					Параметры термообработки	
	Зола	Жидкое стекло	Опилки древесные	Известь гашеная	Сода	Температура, °С	Время, мин
1	85	3,5	2,0	3,5	6,0	110	15
2	85	4,0	5,0	6,0	–	110	15
3	85	5,0	–	6,0	4,0	110	15
4	80	6,0	–	6,0	8,0	100	20
5	80	7,0	–	5,0	8,0	100	20
6	80	7,0	3,0	5,0	5,0	100	20
7	75	7,0	7,0	5,0	6,0	90	25
8	75	6,0	6,0	7,0	6,0	90	25
9	75	5,0-	7,0	8,0	5,0	90	25

Таблица 3. – Компонентный состав смесей шихты

Компоненты	Содержание пробы смеси, г/мас. %								
	1а	1б	1в	2а	2б	2в	3а	3б	3в
Сода	16/7	15/6,5	14/6	–	–	–	15/3,7	15/3,7	15/3,5
Зола	180/82	180/82	180/82	340/80	300/71	300/71	310/75,5	300/73,2	320/73
Известь	14/6	16/7	12/5	24/6	32/7,5	36/9,2	24/5,7	32/7	33/7,5
Жидкое стекло	10/5	9/4,5	16/7	54/12	54/12,8	54/12,8	50/12,3	50/13	50/12
Опилки древесные	–	–	–	15/3	20/4,5	25/6	11/2,6	13/3	17/4
Всего, г	220	220	220	420	420	420	410	410	420

Для достижения большей прочности материалов проводили исследования по оптимизации состава сырьевых смесей методом математического планирования эксперимента [11] с использованием ортогонального центрально-композиционного моделирования с установлением графических зависимостей между заданными свойствами материала и составом или расходом компонента, а также параметрами обработки.

Влияние расхода золы ТЭС, древесных опилок на свойства формируемых пористых материалов определяли согласно плану двухфакторного трехуровневого эксперимента, в качестве переменных факторов которого выбран как рецептурный фактор (расход соды: X1 = 5, 7, 8 мас. %), так и технологический (время выдержки при термической обработке: X2 = 10, 15, 20 мин). Стабилизированные значения количества древесных опилок и жидкого стекла составляли 2 мас. % и 5 мас. % соответственно, а содержание золы изменяли в зависимости от расхода соды и извести. При планировании

эксперимента были выбраны следующие контрольные параметры: Y_1 – средняя плотность пористого материала, кг/м^3 ; Y_2 – пористость, %; Y_3 – расчетный коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К) ; Y_4 – предел прочности при сжатии образцов, МПа.

Расчет коэффициентов регрессии проведен с помощью компьютерной техники по специально составленной программе на языке EXCEL, в которой используется матричный подход регрессивного анализа и нахождения коэффициентов уравнений регрессии. Параметры технологии и результаты полного двухфакторного эксперимента приведены в таблицах 4 и 5.

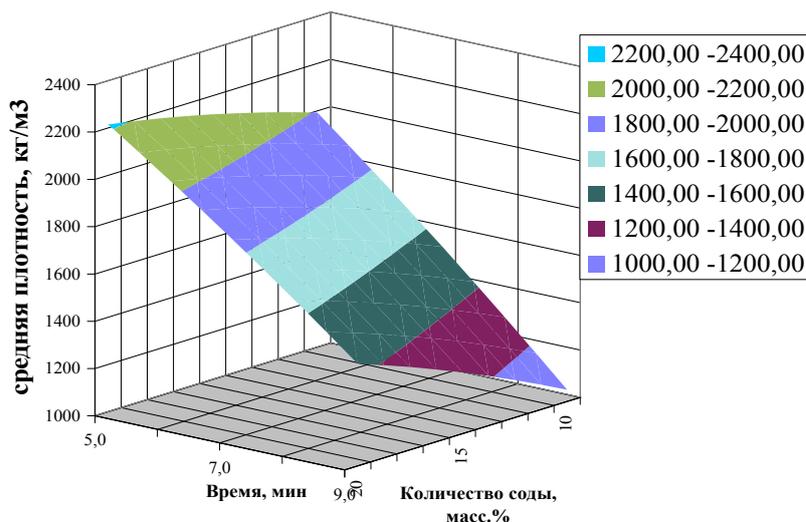
Таблица 4. – Матрица планирования и результаты полного двухфакторного эксперимента

№ з/п	Матрица планирования		Функции отклика					
	X_1	X_2	Количество соды, мас. %	τ , мин.	$\rho_{\text{сер}}$, кг/м^3	Π , %	λ , Вт/(мК)	$R_{\text{ст}}$, МПа
					Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
1	1	1	8	20	1420	45,2	0,63	3,3
2	1	-1	8	10	1080	57,9	0,45	2,7
3	1	0	8	15	1240	52,3	0,53	3,0
4	-1	1	5	20	2200	14,3	1,05	6,4
5	-1	-1	5	10	2020	21,8	0,95	5,4
6	-1	0	5	15	2110	18,3	1,00	5,7
7	0	1	7	20	1870	27,4	0,87	4,5
8	0	-1	7	10	1480	42,4	0,65	3,7
9	0	0	7	15	1740	32,6	0,80	4,1

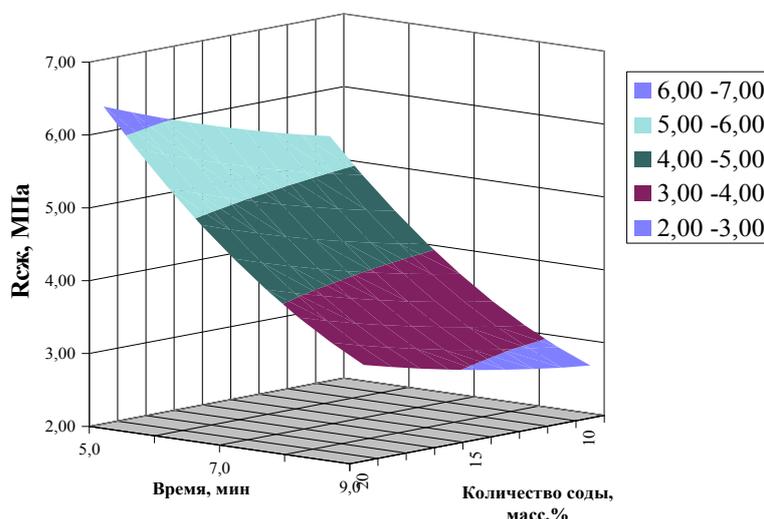
Таблица 5. – Коэффициенты уравнения регрессии

Функции отклика	Коэффициенты регрессии					
	B_0	B_1	B_2	B_{12}	B_{11}	B_{22}
Y_1	1088,89	-431,67	151,67	40,00	-18,33	-18,33
Y_2	33,84	16,83	-5,87	1,30	0,83	0,44
Y_3	0,78	-0,23	0,08	0,02	0,00	-0,01
Y_4	4,06	1,42	0,40	0,10	0,32	0,07

Анализ коэффициентов регрессии позволяет сделать ряд технологических выводов. Отрицательные значения коэффициента b_1 свидетельствуют о положительном влиянии соды на снижение средней плотности и коэффициента теплопроводности, что особенно важно для теплоизоляционных материалов. Положительное значение коэффициента b_1 свидетельствует, что введение соды в состав смеси способствует нарастанию прочности материала за счет большего количества продуктов гидратации. Влияние времени выдержки при постоянной температуре теплообработки на свойства исследуемых материалов является меньшим в сравнении с влиянием количества соды, о чем свидетельствуют более высокие значения коэффициентов b_1 . Введение соды и увеличение времени выдержки положительно влияют на все функции отклика (положительные значения коэффициента b_{12}). На основе полученных уравнений регрессии построены поверхности отклика и изолинии средней плотности, предела прочности при сжатии образцов (рисунки 1, 2).



Рисунік 1. – Поверхніаь отзыва и изолинии средней плотности гранул пористого материала



Рисунік 2. – Поверхніаь отзыва и изолинии средней плотности пористого материала

Физико-механические испытания полученных пористых гранулированных материалов проводили по методикам, приведенным в ДСТУ Б В.2.7-264:2011. Среднюю плотность и водопоглощение полученных пористых формованных на основе отходов материалов определяли по ДСТУ Б В.2.7-170:2008, а прочность – согласно ДСТУ Б В.2.7-214:2009. В результате термообработки при разных режимах различных смесей получены пористые материалы с насыпной плотностью 145–215 кг/м³ (таблица 6).

Таблица 6. – Физико-механические показатели пористых гранулированных материалов

№ смеси	Водопоглощение, %	Насыпная плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Пористость гранул, %	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
1	5,9	145	0,34	83,3	0,051
2	5,8	165	0,35	81,3	0,060
3	5,6	180	0,64	79,6	0,068
4	5,3	195	0,89	76,1	0,071

Окончание таблицы 6

5	5,4	205	1,05	75,5	0,070
6	5,3	215	0,95	71,3	0,068
7	5,2	210	0,81	72,2	0,067
8	5,0	190	0,78	70,5	0,066
9	4,9	165	0,56	80,1	0,065

Результаты исследований

На основании результатов I эксперимента установлено, что проба в форме увеличилась на высоту до 5,0 см по сравнению с начальной высотой 3 см, а также в объеме на высоту 0,5 см. Проба 3 увеличилась на 2,5 см по сравнению с начальной высотой, а гранулы возросли в объеме примерно на 30%. Во II эксперименте для смесей содержание жидкого стекла и золы значительно уменьшили, а количество других компонентов увеличили.

Анализ пористых материалов, полученных из смеси № 1–3, характеризуются меньшей прочностью, насыпной плотностью и низким коэффициентом теплопроводности. Гранулы из смеси № 4–7 характеризуются большей прочностью. Большее время выдержки материала способствует росту прочности, а при высокой температуре и меньшем времени выдержки получается более легкий материал с меньшей прочностью. Все полученные пористые материалы соответствуют требованиям пористых заполнителей бетона. Материалы из композиционных смесей №1–2 рекомендуются для изготовления сорбционных материалов, поскольку их водопоглощение, что характеризует открытую пористость, составляет 5,9–5,8 мас. %.

Таким образом, в зависимости от состава и температуры термообработки можно получать материалы различного назначения, поскольку они имеют разные физико-химические показатели и отличаются прочностью и пористостью. Пористые материалы рекомендуется использовать как сорбционные материалы в процессах водогазоочистки и заполнители в теплоизоляционных или строительных изделиях.

Предложенная выше технология утилизации золы ТЭС и других техногенных отходов предусматривает увеличение использования золы в производстве новых материалов из техногенных отходов. Это значит, что количество золы, которое не попадет в золоотвал, составит около 90 000 т в год, и количество техногенных отходов с органической составляющей (опилки) уменьшится до 4 500 т, что снизит загрязнение окружающей среды, а ожидаемый эколого-технический эффект для Прикарпатского региона составит около 850 тыс. гривен в год.

Выводы

1. На основе техногенных отходов, смешанных при соотношении (мас. %): 80–85 золы, 5–8 соды, 7–9 древесных опилок, 5–9 жидкого стекла и подвергнутых грануляции, термообработке в интервале температур 80–110 °С, образуются пиносиликатные материалы.

2. Гранулы из композиционных смесей №1–2 характеризуются меньшей прочностью, насыпной плотностью и низким коэффициентом теплопроводности по сравнению с другими, поэтому рекомендуются для сорбционных процессов в экологических системах очистки, а материалы, полученные из смесей № 4–7, характеризуются большей прочностью и могут быть использованы как заполнители для строительных изделий.

3. Внедрение предложенной энергосберегающей экологически безопасной технологии утилизации золы и других техногенных материалов обеспечит уменьшение количества отходов, которые не попадут в отвалы, что приведет к уменьшению техноген-

ной нагрузки на атмосферу, гидросферу и повысит экологическую безопасность промышленных регионов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Довкілля Івано-Франківщини : статистический сборник. – Івано-Франковск, 2015. – 152 с.
2. Строительное материаловедение : учебник / Кривенко П. В. [и др.]. – М. : Лира-К, 2012. – 624 с.
3. Бакаев, А. Я. Утилизация зольных отходов / А. Я. Бакаев, Н. Б. Бушуева // Экология и промышленность России. – 2005. – С. 24–25.
4. Волженский, А. В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А. В. Волженский [и др.] – М. : Стройиздат, 1984. – 247 с.
5. Сырьевая смесь для изготовления строительных изделий : пат. 41768 Украина: МПК С 04 В 14/00 / В. В. Савченко ; дата публ. 17.09.2001.
6. Rosiak-Dulewska, Cz. Podstawy gospodarki odpadami / Cz. Rosiak-Dulewska. – Warszawa : PWN, 2005. – S. 38–40.
7. Kumar, V. Physicochemical properties of fly ash from thermal power station and its effect on vegetation // Global Journal of Environmental Research. – 2009. – № 3 (2). – P. 102–105.
8. Bada, S. O. Evaluation and Treatment of Coal Fly Ash for Adsorption Application / S. O. Bada, S. Potgieter-Vermaak // Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies. – 2008. – P. 37–48.
9. Сырьевая смесь и способ изготовления керамических изделий : пат 2255919 России : С04 В С5 / 16 35/14 ; дата публ. 10.07.2005.
10. Патент України № 68635А, С04 В28 / 26 ; Бюл. № 8. – 2004. – 3 с.
11. Дворкин, Л. И. Решение строительно-технологических задач методами математического планирования эксперимента / Л. И. Дворкин, А. Л. Дворкин, В. В. Житковский. – Ровно: НУВГП, 2011. – 174 с.

Рукапіс паступіў у рэдакцыю 21.01.2016

Chelyadyn V.L., Novosad P.V., Chelyadyn L.I., Maruschak U.D. Technology of Complex Recycling of Anthropogenic Waste

It is shown that the basic direction of reducing the negative environmental impacts of man-made waste, is their transformation into construction materials and products. From technogenic waste is mixed in a ratio of charge wt.%: ash – 80–85, soda – 5–8, sawdust – 7–9, liquid glass – 5–9 and subjected to granulation, heat treatment at temperatures in the range of 80–110 °C resulting in the formation of foam-silicate materials. The proposed technology of ash recycling, calciumcontaining wastes ensures the formation of the porous structure of the material. It was found that the optimal mixing ratio and processing parameters to obtain a structurally and sorption heat-insulating materials. Disposal of technological waste on the basis of the ash in the amount of approximately 90,000 tons per year and industrial waste with an organic component (sawdust, oil sludge) in an amount of not less than 4500 tons, which provides economy of natural resources and reduce environmental pollution and ecological and technical effect will be in the amount of about 850 thousand UAH per year for the Carpathian region.