

Золо-шлаковые и кремнеземо-глинистые материалы

7.1. Общая характеристика

К рассматриваемой группе относятся крупнотоннажные отходы зол, топливных шлаков, отработанных формовочных и стержневых смесей (горелых земель), некоторые виды безжелезистых пылей ферросплавного производства, отходы глин.

Золы и топливные шлаки — твердый, в основном неорганический остаток сгорания угольного топлива, образующийся на ТЭС и в котельных. Их содержание зависит от вида топлива, способа его сжигания и составляет, %: 5-30 в каменном угле и антраците, 10-35 в буром угле, 50-80 в горючих сланцах, 2-50 в торфе, 0,5-1,5 в дровах, 0,15-0,20 в мазуте. Помимо неорганической части, в золо-шлаках присутствует около 5-6% несгоревшего топлива. В них же остаются радиоактивные изотопы уранового, радиевого и ториевого рядов, содержащиеся в исходном угле. Поэтому зола может иметь опасно повышенную радиоактивность, что вызывает необходимость контроля последней.

Выход золо-шлаковых отходов весьма значителен. В частности, только за одни сутки работы ТЭС мощностью 1 млн кВт сжигается около 10 тыс. т угля и образуется 1000 т шлака и золы. На ТЭС России ежегодно накапливается более 50 млн т отходов, из которых около 20% составляет уловленная зола. Общий объем складирования отходов превышает 1 млрд т. При сжигании 1 т угля в золе в среднем содержится 2700 г металлов, в том числе 200 Zn, 700 Ni, 300 Co, 400 U, 200 Sn, 500 Ge, 100 Pb, 300 Be (Шевердяев...).

Основное различие между золами и топливными шлаками — в их крупности. В настоящее время в топках топливо сжигается тремя основными способами: в слое на колосниковой решетке в виде фракций размером от 3 до 150 мм; при вдувании в топку твердого топлива в пылевидном состоянии (факельный процесс); во взвешенном состоянии, когда часть мелко измельченного топлива сгорает в полете, а крупные зерна — на колосниковой решетке. При сжигании крупных кусков топлива развивается неодинаковая температура как по их сечению, так и в различных зонах топки. Это приводит к неравномерной термической обработке минеральных остатков топлива и вызывает неоднородность их физических свойств. При сжигании в пылевидном

состоянии обеспечивается более равномерная термическая обработка. Во взвешенном состоянии часть топлива сгорает в слое, а часть — в условиях, аналогичных факельному процессу.

На большинстве ТЭС топливо сжигается в пылевидном состоянии при температуре в топочной камере 1200-1600°C. При этом большая часть несгорающих минеральных соединений выделяется в виде пыли с удельной поверхностью 200-350 м²/кг и размером 5-100 мкм, выносимой из топок дымовыми газами (зола-унос). Более крупные частицы оседают на под топки и оплаваются в кусковые или стекловидные шлаки с размером частиц 0,2-30 мм.

При сжигании в слое на колосниковой решетке, характеризующимся более низкими температурами, образуется собственно зола — рыхлая масса, состоящая из неоплавленных или оплавленных с поверхности мелких зерен. Шлак в этом случае представляет собой спекшуюся, пористую, достаточно прочную массу, состоящую из отдельных кусков неправильной формы размером 1-25 см.

В процессе сжигания приходится удалять значительные количества золо-шлаковых отходов. С этой целью применяют жидкое или твердое шлакоудаление из нижней части топочных камер и улавливание золы-уноса. При жидком шлакоудалении получают гранулированный материал.

Количественное соотношение между шлаками и золой-уносом зависит от конструкции топки и способа сжигания. В агрегатах с твердым шлакоудалением в шлак обычно переходит 10-20% всей золы топлива, с жидким — 20-40, в циклонных топках — до 85-90%.

Химический состав золо-шлаковых отходов, %: 45-85 SiO₂; 5-25 Al₂O₃; 6-15 Fe₂O₃; 3-20 CaO; 0,5-3,0 MgO; до 3 сульфатов (по SO₃); до 3 щелочей (Na₂O+K₂O); до 25 ПМПП и т.д. Отсюда следует, что эти материалы относятся к числу кислых, с преобладанием оксидов кремния и алюминия. Вместе с тем отметим, что в отдельных случаях (некоторые бурые угли и сланцы) доля оксида кальция может достигать 40%.

Плотность золо-шлаковых отходов для разных видов топлива различна и составляет, г/см³: для золы и шлака из бурых углей соответственно 2,0-2,3 и 2,2-2,4; из каменных углей 2,1-2,4 и 2,4-2,6.

Переработка зол и топливных шлаков имеет большое практическое значение с точки зрения защиты окружающей среды и в технико-экономическом плане, поскольку эти материалы могут найти широкое применение. В ряде стран (Германия, Франция, Бельгия и др.) их утилизация еще в начале 80-х гг. 20 в. находилась на уровне 60-80%. Однако в России используется, по различным источникам, лишь 6-15% золо-шлаковых отходов.

Формовочные и стержневые смеси применяют в литейном производстве. Основа их — песок и глина. Последняя является связующим веществом, увеличение ее количества повышает прочность и пластичность смеси. Песок делает ее более газопроницаемой и огнеупорной. В зависимости от доли глины, формовочные смеси разделяют на тощие (2-10%), жирные (20-30%) и очень жирные (до 50%). Чаще используют формовочные смеси, содержащие 80-90% песка и 10-20% глины. Стержневые смеси имеют еще более высокую долю песка.

Горелая земля — продукт многократного использования формовочных и стержневых смесей в процессе изготовления литых изделий. В каждом цикле свежая смесь добавляется в количествах, составляющих порядка 15% ее общей массы. Кремнезем горелой земли представлен β - SiO_2 , обладающим повышенной растворимостью в сравнении с природным песком и большой теплотой смачивания. Крупность ее частиц, обломков формовочных стержней, металлической арматуры и т.п., попавших в смесь в процессе литья, выбивки, обрубки и очистки отливок, обычно не превышает 0,14 мм.

Пыли ферросплавного производства разнообразны по составу, который определяется типом выпускаемой продукции. С точки зрения перспектив утилизации наиболее интересны высококремнеземистые пыли получения ферросилиция, ферросиликохрома и силико-марганца, нашедшие применение при выпуске различных строительных материалов и изделий. Пыли ферросилиция и ферросиликохрома образуются в наибольших количествах и близки по составу, который обычно находится в пределах, %: 83-96 SiO_2 ; 0,3-1,0 CaO ; 0,7-1,5 Al_2O_3 ; 1,0-4,1 MgO ; 3-13 Fe_2O_3 ; до 0,5 С.

Следует отметить, что кремнеземистую пыль с наивысшим (93% и более) содержанием SiO_2 получают только в открытых (бессводовых) ферросплавных печах. В закрытых конструкциях улавливаемая пыль содержит также продукты коксования электродной массы самоспекающихся электродов. Отрицательное влияние этих продуктов особенно проявляется при мокрых способах пылеочистки. Образующийся шлам в таком случае настолько насыщен сконденсировавшейся смолой, подсмольной водой, фенолами и т.п., что его переработка в настоящее время практически не ведется (*Утилизация...* 1994).

Пыль выплавки ферросплавов — весьма дисперсный материал. В частности, пылевые отходы выплавки ферросилиция имеют полную и внешнюю удельную поверхности соответственно 22 и 0,4-0,6 $\text{м}^2/\text{г}$ при размере частиц 3 мкм, увеличивающемся до 17 мкм в процессе вылеживания. Высокая дисперсность обуславливает небольшую объемную массу (0,2-0,7 $\text{г}/\text{см}^3$) пылей при их истинной плотности порядка 2,3 $\text{г}/\text{см}^3$. Вещество пылей по структуре преимущественно аморфно,

незначительное количество кристаллической фазы в них представлено α -тридимитом и магнетитом.

Высокая дисперсность ферросплавной пыли увеличивает ее реакционную способность при взаимодействии с другими компонентами строительных и вяжущих композиций, в составе которых она часто утилизируется. Вместе с тем высокая дисперсность повышает слеживаемость, что затрудняет пневмотранспортировку пыли и ее разгрузку из автоцементовозов и пневмоцистерн. Добавление к ней более грубодисперсных материалов устраняет этот недостаток. К ним относятся пыли дробления и рассева ферросплавов по фракциям.

Охарактеризуем сложившиеся направления переработки рассмотренных выше кислых по составу отходов, взяв за основу золошлаковые как наиболее крупнотоннажные. Использование отработанных формовочных смесей и пылей ферросплавного производства в целом совпадает с направлениями утилизации топливных зол и шлаков, поэтому рассматривается более конспективно.

7.2. Утилизация зол и золо-шлаковых смесей

Утилизация этих материалов, в соответствии с действовавшей в 1994-2003 гг. Федеральной программой России «Отходы», предусматривает строительство в различных регионах предприятий по введению золо-шлаковых отходов ТЭС в вяжущие и стройматериалы с последующей рекультивацией земель освобождаемых золо- и шлакоотвалов.

7.2.1. Вяжущие композиции

Попытки рационального использования летучей золы ТЭС сухого отбора в технологии бетона взамен части цемента известны с начала 20 в. Многочисленные лабораторные исследования и практика подтверждают, что такая замена, кроме экономии цемента, зачастую обеспечивает улучшение свойств бетонной смеси и бетона.

Проблематичной является возможность эффективного применения золо-шлаковых отходов гидроудаления, характеризующихся нестабильным составом, свойствами и низкой пуццоланической активностью. Однако выполненные в последнее время научно-исследовательские работы выявили новые перспективы в использовании золо-шлаковых отходов гидроудаления — на их основе могут быть созданы высокоэффективные композиции, сопоставимые по своим свойствам с цементами М300-400.

Основная масса разработок направлена на получение зольно-известковых и зольно-щелочных вяжущих.

7.2.1.1 Зольно-известковые

В соответствии с рядом работ, технологии получения вяжущих этого типа включают следующие основные операции:

предварительное усреднение золо-шлаковых отходов с целью стабилизации их химического и гранулометрического составов;

перемешивание золо-шлаковых отходов и измельченной негашеной извести в барабанном гомогенизаторе;

помол гомогенизированной зольно-известковой смеси в мельницах различной конструкции (предпочтительна барабанная шаровая мельница или вибромельница) с введением оптимального количества полуводного гипса (2-5% по массе) и суперпластификатора. В данном случае полуводный гипс играет роль регулятора сроков схватывания теста.

Влажность зольно-известковой смеси перед помолом не должна превышать 1,5-2% по массе.

Целью помола является разрушение стекловидной оболочки вокруг зерен золы и вскрытие активных поверхностей, способных к пуццоланической реакции, а также обеспечение более высокой степени гомогенизации всех составляющих получаемого вяжущего. При этом фактором, предопределяющим основные свойства конечного материала, является полноценность механо-химической обработки вяжущего. Его удельная поверхность должна находиться в пределах 5000-7000 см²/г.

При соблюдении всех технологических параметров нормальная плотность теста композиций составляет 22-24%, что способствует достижению достаточно высокой плотности искусственного камня. Это, в свою очередь, обеспечивает получение вяжущего активностью 35-42 МПа при тепловлажностной обработке образцов состава 1:3 (вяжущее: стандартный кварцевый песок). Дальнейшее повышение его дисперсности сопровождается снижением прочности, что связано с ростом водопотребности теста.

Уточнение рецептуры вяжущих на основе золо-шлаковых отходов различных ТЭС показало, что максимальная прочность стандартных образцов достигается при следующем соотношении компонентов: золо-шлаковый отход — 70-80%; негашеная дисперсная известь — 15-25%; полуводный гипс — 2-6% при соответствующей дозировке суперпластификатора.

Гидравлическая активность топливных шлаков в зольно-известковых композициях может быть существенно усилена некоторыми добавками.

Так, введение в золо-шлаковую смесь (ЗШС) хлоридов кальция и натрия существенно увеличивает степень гидратации вяжущих и уплотняет

их, что способствует повышению водостойкости материала, ускоряет его твердение, особенно в начальный период, поднимает морозостойкость.

Использование смеси из 10% портландцементного клинкера и 10% гашеной извести для активации твердения золы и совместный помол компонентов шихты до 8-10% остатка на сите 0,08 мм позволяют достичь 28-дневной прочности образцов нормального твердения, равной 11-17 МПа. Это лишь немногим ниже, чем при использовании для возбуждения вяжущих свойств 20% ПЦК.

Показана также возможность получения золо-карбонатных бесцементных вяжущих при их активации в турбулентном смесителе (*Золо-карбонатные...*).

7.2.1.2. Зольно-щелочные

Работами ряда научно-технических организаций и вузов показана возможность применения золы-уноса для бесцементных алюмосиликатных композиций взамен дефицитных гранулированных доменных и электротермофосфорных шлаков, на основе которых готовят шлако-щелочные вяжущие.

Выявлено, что зольно-щелочные составы активностью 20-50 МПа могут быть получены затворением золы-уноса растворами едкого натра, активностью 12-18 МПа — совместным помолом золы-уноса, ЗШС, извести и затворением их растворами соды, активностью 30 МПа и более — совместным помолом золы-уноса, основных металлургических шлаков или клинкера и затворением этой смеси растворами едкого натра, соды или метасиликата натрия.

Эти композиции могут твердеть при пропаривании, а также в нормальных условиях, и по своим эксплуатационным характеристикам близки к шлако-щелочным вяжущим на основе доменных шлаков.

В процессе совершенствования производства зольно-щелочных вяжущих предложена технология, не требующая использования дефицитных щелочей (едкий натр, едкое кали) или совместного помола золы-уноса с добавками. Они могут быть получены затворением растворами содового плава, содо-сульфатной смесью или жидким стеклом комбинации немолотой золы-уноса с порошкообразными известью или содержащими известь веществами: пушонкой, пылью цементных клинковообжигательных печей, автоклавным вяжущим.

Эффективный щелочной компонент для зольно-щелочного вяжущего — каустифицированный содовый плав (или сода, содо-сульфатная смесь) — может быть получен растворением (варкой) карбонатов щелочных металлов в известковом молоке плотностью 1170-1200 кг/м³ в течение 1-3 ч при 80-100°C и механическом перемешивании. При оп-

тимальном молярном соотношении гидроксида кальция (магния) с карбонатом натрия (содой), составляющем 1:1,2, активность вяжущего автоклавного твердения достигает 30-40 МПа.

Использование гашеной извести-пушонки для приготовления вяжущих обладает рядом преимуществ по сравнению с применением негашеной извести: снижается водопотребность смеси, отсутствует опасность объемных изменений и растрескивания образующегося вяжущего.

Высокие результаты упрочнения (52-73 МПа при нормальном твердении в течении 28 сут, 60-80 МПа при тепловлажностной обработке) получены при применении зольно-щелочных вяжущих (50-61% шлаков ТЭС, 4-8% R_2O) с добавлением 20-30% доменных шлаков и 0,15-0,25% лигносульфонатов.

Технология приготовления зольно-щелочного вяжущего весьма не сложна, может быть использована на большинстве заводов ЖБИ для приготовления бетонов кл. В10-В30.

Установлено также, что комплексные вяжущие на основе жидкого стекла, гидроксида кальция и золы-уноса обладают повышенными морозостойкостью, водостойкостью и водонепроницаемостью. Высокая прочность выявлена у вяжущих на основе зольной пыли, щелочной или карбонатной добавки натрия или калия в сочетании с лимонной кислотой.

7.2.1.3. Другие

Помимо зольно-известковых и зольно-щелочных вяжущих, известны и другие типы зольных цементов, разработанные преимущественно в начальный период исследования этих композиций.

Известно, например, вяжущее на основе смеси мартеновского основного шлака (44-84%) и золы-уноса (6-36%), в котором в качестве возбудителя твердения использовано 10-30% портландцемента (А.С. 846513 СССР).

В ряде случаев в качестве активаторов твердения использованы растворы кислот: ортофосфорной (состав вяжущего, %: кислота — 28-40, зола-унос — 30-60, шамот — 12-30); 60%-й серной в количестве 0,8% от массы золы; 0,4-2,0%-й концентрированной соляной; 3%-й соляной с добавлением 0,5-1,0% ССБ. В последнем случае прочность зольных и шлако-зольных бетонов и строительных растворов при нормальном, ускоренном твердении и автоклавной обработке превышает 200 кг/см².

Добавки в гипс 2-3% золы обеспечивают стабилизацию прочности гипсовых растворов, в том числе во влажных условиях.

И наконец, золы находят применение в традиционных способах производства портландцемента. В 70-е гг. 20 в. на цементных заводах

СССР с этой целью утилизировалось более 1,5 млн т угольных и сланцевых зол.

Так, золы сухого отбора и ЗШС гидроудаления могут быть утилизированы в качестве алюмосиликатного компонента при получении портландцементного клинкера взамен глины, глинистого сланца и др. Этот клинкер дает цемент высокого качества. Использование зол в таком направлении возможно и при сухом, и при мокром способах производства цемента, причем снижается конечная температура обжига клинкера, сокращается расход топлива, смягчаются требования к карбонатному сырью.

Одно из интересных направлений применения зол — выделение при фракционировании магнитной части методом магнитной сепарации с последующим ее вовлечением как корректирующей железосодержащей добавки в производство портландцементного клинкера либо как добавки к железной руде при выплавке чугуна.

Зола-унос сухого улавливания может выступать в качестве самостоятельного медленно твердеющего вяжущего, а также в сочетании с портландцементом и известью, в том числе при строительстве автомобильных дорог для укрепления грунтов. Опыт строительства Братской ГЭС на примере утилизации отходов Иркутской ТЭС-1 показал, что зола-унос может быть применена для изготовления бетонных растворов при строительстве плотин, дамб и других гидротехнических сооружений. Ее можно также использовать в качестве покрытия на полигонах для размещения ТБО.

7.2.2. Производство строительных материалов и изделий

Помимо получения вяжущих, зола-шлаковые отходы пригодны для изготовления кирпича, пористых заполнителей, керамики, дорожных материалов, теплоизолирующей засыпки, зольного гравия, других строительных целей. При этом не менее 15-20% всех утилизируемых отходов применяют для изготовления бетона и железобетона.

7.2.2.1. Бетонные и железобетонные

В 1986 г., по данным Минэнерго СССР, при производстве бетонных и железобетонных изделий и конструкций более чем на 150 предприятиях страны было использовано около 3,5 млн т зола-шлаковых отходов, в том числе примерно 1 млн т в виде сухой золы-уноса и 2,5 млн т ЗШС. Ориентировочно, при усредненном расходе на 1 м³ бетона золы-уноса 150 кг и ЗШС 500 кг, можно считать, что с при-

менением золо-шлаковых отходов было изготовлено порядка 12 млн м³ изделий и конструкций.

Рассмотрим основные виды бетонных и железобетонных изделий с использованием золы и ЗШС. Общее же количество технологий производства бетона с вовлечением отходов ТЭС и котельных превышает 100.

Зольные

Зола-унос добавляется в производстве тяжелых, легких, ячеистых бетонов.

Для тяжелых бетонов она используется взамен части цемента (10-30%) или части песка (150-200 кг/м³), обеспечивая снижение расхода цемента на 30-100 кг/м³. Аналогичны условия утилизации золы-уноса для конструкционных легких бетонов. Для теплоизоляционных легких бетонов зола-унос вводится частично или полностью взамен песка, обеспечивая снижение на 100-150 кг/м³ массы бетона и расхода цемента на 20-40 кг/м³. Практически нет экономии цемента и снижения плотности бетона для случаев использования пористого песка.

Таким образом, золы-унос сухого отбора могут широко вовлекаться как активная минеральная добавка, позволяющая заменить часть цемента при изготовлении бетонных и растворных смесей без ухудшения их качества. Эти же золы как заполнители бетонных и растворных смесей повышают их пластичность и удобоукладываемость, увеличивают прочность изделий.

Летучую золу можно применять в качестве инертного наполнителя в асфальтах.

Важно отметить, что в ряде случаев зола-унос пригодна для утилизации в промышленности строительных материалов без дополнительной обработки (помола, просеивания и т. п.).

Низкокальциевые золы сухого отбора могут использоваться как кремнеземистый компонент в производстве автоклавных материалов (силикатный кирпич и газозобетон). При замене 30-40% песка золой каменных углей возрастают прочность автоклавных материалов, морозостойкость и атмосферостойкость, изделия имеют четкую геометрическую форму, более гладкую поверхность. За счет повышения прочности на 20-30% может быть снижен расход известкового вяжущего, применяемого в производстве указанных материалов, сокращается время тепло-влажностной обработки изделий, а следовательно, и расход пара.

Особое направление в утилизации зол ТЭС составляет изготовление на их основе изделий из неавтоклавного ячеистого бетона, широко используемых в жилищном и культурно-бытовом строительстве.

В настоящее время технология производства изделий из неавтоклавного ячеистого бетона средней плотности, обеспечивающая улучшение их физико-технических свойств и интенсификацию процесса изготовления, состоит в применении малоподвижной ячеистобетонной смеси и алюминиевого газообразователя, вибрационных воздействий (на стадии формирования поровой структуры, а также приготовления смеси) и тепловой обработки при атмосферном давлении. Такая технология диктуется использованием вяжущего, характеризующегося замедленным начальным структурообразованием (по сравнению с ячеистым бетоном на смешанном цементно-известковом вяжущем).

В Иркутске по этой технологии освоено производство наружных стеновых панелей из неавтоклавного газозолобетона для двухэтажных жилых домов и зданий соцкультбыта. Изделия изготавливают на агрегатно-поточной и конвейерной линиях комбината строительных конструкций. С целью снижения их усадки и повышения трещиностойкости применяются ячеистые смеси повышенной вязкости следующего состава, на 1 м³: цемент М400 — 330 кг, зола-унос — 450 кг, алюминиевая пудра — 0,9 кг и В/Т=0,4. Необходимая степень поризации смесей обеспечивается за счет использования при формировании специальных прерывистых режимов вибрирования. Бетон стеновых панелей имеет среднюю плотность 800-900 кг/м³ и класс по прочности при сжатии В2,5-В3,5, морозостойкость его составляет около 50 циклов, коэффициент теплопроводности 0,19-0,21 Вт/м²С. По результатам натурных наблюдений, стеновые панели после 6 лет эксплуатации имели трещины шириной 0,1-0,2 мм.

Аналогичное качество неавтоклавного ячеистого бетона средней плотности получено и на других комбинатах строительных конструкций.

Значительный интерес как сырье для изготовления бетонных изделий представляют крупнотоннажные отходы прошлых лет.

С применением отвальных зол московских ТЭЦ в ППО «Мосстройматериалы» организовали производство однослойных керамзитобетонных панелей, блоков стен подвалов, дорожных плит. Однако уровень утилизации невысок, сложности возникли с организацией использования зол в связи с их высокой влажностью. Не дает существенного эффекта введение этих материалов для экономии цемента в бетонах кл. В20-30. Поэтому более эффективной представляется утилизация в производстве сборного железобетона Москвы сухих зол от сжигания подмосковных бурых углей, обладающих меньшей водопотребностью, большей пуццолановой активностью и сокращающих расход цемента на 20% и более.

Зо́лы утилизируют не только в качестве достаточно активного заполнителя, снижающего расход вяжущего при производстве бетонов. В ряде случаев они позволяют получать бесцементные бетоны.

Результаты исследований тяжелых бетонов на основе бесцементного вяжущего показали их высокую атмосферо- и морозостойкость (250-300 циклов попеременного замораживания и оттаивания), долговечность, стойкость при попеременном увлажнении и сушке. В частности, при использовании зольно-щелочных цементов прочность тяжелых бетонов, равная 20-30 МПа, достигается при расходе вяжущего 320-400 кг/м³ (Бабаев...).

В свое время для некоторых изделий на основе зольно-щелочных вяжущих были разработаны технические условия, например ТУ УСССР 34 2910703-001-89 «Блоки фундаментные из зольно-щелочного бетона».

Золо-шлаковые

Золо-шлаковые отходы ТЭС и котельных по масштабам образования в целом превосходят зольные. Большая их часть гидроудалением складируется в отвалы.

Как и зо́лы, золо-шлаковые смеси ТЭС не обладают сами по себе вяжущими свойствами и характеризуются пуццоланической (гидравлической) активностью, проявляемой во взаимодействии с цементным вяжущим. В зависимости от пуццоланической активности зо́лы по отношению к конкретному цементу, ее водопотребности, удобоукладываемости бетонной смеси, расхода вяжущего, температурно-влажностных условий и длительности твердения, достигаемая экономия цемента может колебаться от 10 до 40%. В частности, пуццоланическая активность повышается с ростом температуры тепловой обработки. Так, при прочих равных условиях экономия цемента при температуре пропаривания 85°C может составить 80-120 кг/м³, а при 70°C уменьшиться до 40-60 кг/м³ бетона (расход золо-шлаковой смеси 150 кг/м³). С увеличением подвижности бетонной смеси и снижением марки бетона экономия цемента при введении золо-шлаков ТЭС увеличивается в 1,2-1,3 раза.

Для вовлечения отвальных золо-шлаковых отходов в эффективную переработку необходимы обследование и картирование конкретных отвалов в целях определения качественных характеристик ЗШС. Отбираемая непосредственно возле пульпопровода, она содержит значительное количество шлаковых составляющих и может применяться в тяжелых бетонах для замены части песка и щебня с одновременной экономией 20-50 кг/м³ цемента. Такие смеси складируются (в закрытых складах), транспортируются и дозируются, как обычные заполнители.

ЗШС, отбираемая в зонах отвала, удаленных от пульпопровода, имеет мало шлаковых включений и в основном содержит зольные фракции. Она фактически является отвальной золой и обычно характеризуется удельной поверхностью $2500 \text{ см}^2/\text{г}$ и более, может применяться в качестве мелкого заполнителя легкого бетона и для экономии цемента при производстве тяжелых бетонов. Многолетний опыт ряда заводов стройиндустрии свидетельствует, что отвальную золу после соответствующей реконструкции складов и трактов подачи допустимо пропускать на предприятиях ЖБИ по стандартной технологической схеме заполнителей. Основой успешной работы при утилизации ЗШС и отвальной золы является организация их поставок и складирования (в первую очередь создания запаса на складе для работы в зимнее время). Определенные трудности создаются в весенне-осенний периоды, когда излишняя влажность золы приводит к ее слипаемости и зависанию в бункерах и течках. В летнее время вероятно пыление сухой золы. Поэтому заслуживает внимания технология применения отвальной золы в виде зольной пульпы, освоенная промышленностью.

Золо-шлаковые отходы на ряде заводов по производству бетонных изделий привлекают для изготовления различного вида продукции.

В производстве газозолобетона по литьевой технологии с подготовкой кремнеземистого компонента мокрым помолом ЗШС допустимо использовать так же, как золы сухого отбора (для замены части песка). Тепло-влажностная обработка изделия может быть осуществлена в герметичных пакетах термоформ при $160-180^\circ\text{C}$ и давлении пара $0,6-0,8 \text{ МПа}$.

Для легких бетонов ЗШС (с малым содержанием шлака) применяется в качестве мелкого заполнителя и обеспечивает одновременно снижение плотности бетона и расхода цемента в тех же пределах, что и сухие золы. Для производства шлакоблоков она употребляется, как правило, без дополнительного введения обычных заполнителей.

Возможно приготовление тяжелых и мелкозернистых бетонов на одной ЗШС, без использования обычных заполнителей. В этом случае снижение расхода цемента не достигается. Тем не менее за счет исключения затрат на добычу и подготовку природных заполнителей получают существенный экономический эффект.

Бетоны на основе золо-шлаковых отходов изготавливают и на бесцементном вяжущем, полученном из этих же отходов.

В частности, с применением золо-шлакового вяжущего, обычного строительного песка и мелкозернистого щебня с максимальной крупностью зерен (10 мм) изготовлены экспериментальные партии стеновых пустотных блоков. После термообработки, в возрасте 21 ч, образцы-кубы имели среднюю прочность 28 МПа , а через 28 сут — 32 МПа . Многопустотные блоки размером $20 \times 20 \times 40 \text{ см}$ в результате 28-суточного твер-

дения в естественных условиях, после термообработки, набирали прочность при сжатии 12-16 МПа. С использованием легкого заполнителя прочность блоков при сжатии составила 7,5-8 МПа (Бабаев.....).

Условия повышения качества

Качество строительных материалов и изделий из них может быть существенно повышено при соблюдении некоторых условий. Прежде всего имеются в виду выполнение определенных требований по составу исходных зол и шлаков и использование технологических решений, учитывающих особенности этих материалов: повышенные содержания углистых остатков, потерь массы при прокаливании, оксидов кальция и магния, соединений серы.

На основании результатов исследований институтов строительного профиля Госстрой СССР разрешал применение зол ТЭС Мосэнерго от сжигания антрацита и тощих каменных углей с повышенными до 40% ПМПП для производства армированных керамзитобетонных панелей (при ограниченном содержании золы в составе бетона и увеличенном расходе цемента) и внутренних стеновых панелей. В опытном порядке Научно-исследовательским институтом железобетона разрешено использование зол от сжигания каменных углей с повышенными ПМПП для производства ряда армированных конструкций. Однако в целом вопрос о возможности применения подобных зол для выпуска любых армированных и, особенно, преднапряженных конструкций остается открытым.

В энергетическом балансе страны существенное развитие получает Канско-Ачинский бассейн. Однако золы от сжигания углей этого бассейна (Ирша-Бородинского, Назаровского, Березовского месторождений) относятся к высококальциевым и характеризуются наличием свободного оксида кальция (от 3 до 13%), повышенным содержанием сернистых соединений (до 7%). Они обладают способностью к самостоятельному гидратационному твердению, и на их основе могут быть получены малоцементные бетоны и строительные растворы с прочностью 5-10 МПа, с заменой 40-50% цемента золой. При производстве армированных железобетонных конструкций в опытном порядке был разрешен ввод зол от сжигания канско-ачинских углей в количестве до 10-15% от массы цемента при условии ограниченного содержания свободного оксида кальция (до 9%) и сернистых соединений (до 5%).

Более высокое содержание оксида кальция обычно приводит к разрушению отформованных изделий при догашивании в них остаточных количеств свободной CaO в виде пережога, сопровождаемом увеличе-

нием внутренних напряжений в материале: продукт гидратации (гидроксид кальция) имеет больший объем, чем соответствующий оксид.

Увеличение концентраций соединений серы ведет к коррозии: сульфидной в арматуре железобетона и сульфатной в бетонной массе.

Отрицательное влияние оказывает также повышенное содержание оксида магния, который гидратирует с еще большим запозданием, чем пережог оксида кальция. С учетом изложенного, необходима обязательная паспортизация зол углей с указанием доли в них свободных оксидов кальция и магния.

Золы от сжигания большинства углей в основном соответствуют стандартным требованиям по химическому составу и могут быть использованы для производства почти всех железобетонных конструкций, за исключением предварительно напряженных, армированных термически упрочненной арматурой, склонной к коррозионному растрескиванию. Однако эффективность их применения решается в каждом конкретном случае с учетом стабильности химического состава и дисперсности. В этом отношении наиболее целесообразна утилизация зол сухого отбора. Вовлечение отвалных зол, зачастую засоренных и содержащих значительное количество шлаковых включений, менее надежно.

Эффективность утилизации зол и золо-шлаковых смесей возрастает при соблюдении оптимальных технологий и приемов их применения.

Использованию отходов ТЭС должна предшествовать подготовка частиц: у золы-уноса — гомогенизация или фракционирование (сортировка) с целью снизить потери при прокаливании до менее 5%; шлаки, как правило, измельчаются и просеиваются для достижения равномерной зернистости и сохранения постоянного внешнего вида. Поскольку зола-унос ТЭС, сжигающих малореакционные угли, содержит до 25% горючей массы, разработаны рекомендации по ее обогащению и утилизации с использованием углеродистой фракции в качестве энергетического топлива (Гоголев).

В ряде случаев необходима активация зол различными способами, приводящая к ускорению гашения пережогов и устранению деструктивных явлений. Здесь следует выделить механический (тонкий помол в различных мельницах), химический (введение необходимых добавок), тепловлажностный (предварительная обработка зол в пропарочных камерах или автоклаве), термический (дополнительный обжиг зол или их смесей с другими компонентами) способы активации. Возможно и комбинированное применение указанных методов.

В настоящее время не существует механических или химических способов активации, оказывающих положительное влияние при количестве $\text{CaO}_{\text{своб}}$, превышающем 6-7%. При любом из способов активации масса золы, вводимой в состав бетонных и растворяемых смесей, должна

быть тем меньше, чем больше $\text{CaO}_{\text{своб}}$ она содержит. Для зол с долей $\text{CaO}_{\text{своб}}$ 7-10% необходима автоклавная обработка, а при количестве $\text{CaO}_{\text{своб}}$ более 10% она может быть использована только после предварительной термической обработки (обжига).

При производстве силикатного кирпича из золы сухого отбора и ЗШС, с целью предотвращения деструкции изделий из-за гидратации остеклованных частиц оксидов кальция и магния, предлагают проводить мокрый помол золы.

Заканчивая изложение раздела, можно резюмировать, что на основе ЗШС, золы или шлака в промышленных условиях получены:

бетон на однокомпонентном заполнителе из золо-шлаковой смеси, в котором полностью исключаются природные заполнители;

бетон с добавкой золы-уноса, в котором она применяется одновременно взамен части вяжущего и природных заполнителей;

бетон на комбинированном заполнителе, включающем золо-шлаковую смесь или шлак в сочетании с природными заполнителями;

бетон жаростойкий с использованием золо-шлаковых материалов;

раствор строительный с утилизацией золо-шлаковых материалов;

тампоначный раствор и закладочная смесь для шахтного строительства с применением золо-шлаковой смеси;

бетоны легкие и ячеистые с добавкой золы-уноса;

бетоны на золо-шлаковых вяжущих.

7.2.2.2. Кирпич, керамика и другие обожженные материалы

В настоящее время накоплен значительный опыт использования отходов ТЭС для производства обожженного кирпича и других керамических изделий, особенно стеновой керамики.

Проблема утилизации золо-шлаковых отходов ТЭС для производства стеновой керамики решается по двум основным направлениям. Первое — применение в качестве эффективной добавки к основному сырью на действующих кирпичных заводах взамен традиционных материалов. Второе — использование в виде основного сырья для производства стеновой керамики на специализированных предприятиях, расположенных в непосредственной близости от ТЭС.

По результатам систематических исследований массовых топливосодержащих отходов разработаны и опубликованы «Технические условия на золу ТЭС, пригодную для производства керамического кирпича и камней», «Указания по испытанию золы и золо-шлаковой смеси ТЭС как добавок при производстве стеновых керамических изделий» и «Рекомендации по выбору и использованию золо-шлаковой смеси отвалов ТЭС в производстве стеновых керамических изделий». Ука-

занными нормативными документами регламентированы требования к отходам ТЭС, применяемым в качестве добавки, методы их испытания и особенности промышленного производства стеновой керамики с вводом в глиняную массу золы.

В зависимости от применяемого глинистого сырья, количество вводимой в шихту золо-шлаковой добавки может изменяться в следующих пределах, об. %: для глин малопластичных — 10-20, умеренно пластичных — 20-30, среднепластичных — 30-40. При этом не ухудшается пластичность массы при одновременном значительном улучшении ее сушильных свойств, что ведет к сокращению сроков сушки, уменьшению количества брака, повышению марочности кирпича. За счет заметного содержания в золах частиц несгоревшего угля сокращается расход технологического топлива. При соответствующем подборе состава сырьевых шихт и технологических параметров производства возможно изготовление глино-зольного кирпича с использованием золы в количестве 60-70% от глино-зольной смеси. В этом случае более целесообразен полусухой способ формования, хотя возможно получение такого кирпича и по пластическому способу при применении высокопластичных глин. При содержании в ЗШС шлака крупностью свыше 3-5 мм в количестве более 5% необходимы его предварительные отсев и измельчение. С целью исключения этой операции следует использовать золу из участков отвала, расположенных вдали от места слива.

Технология производства обжигового кирпича на основе зол ТЭС состоит в следующем. Исходные сырьевые материалы (золы до 70%, остальное — глина) дозируются в заданном соотношении. Глинистое сырье естественной влажности направляется в камневыделительные вальцы. Затем шихта перемешивается и увлажняется до 18-20% в двухвальном смесителе. Подготовленную массу загружают в приемное устройство ленточного шнекового пресса со специальной насадкой и резательным приспособлением. Последнее дает возможность получать гранулы цилиндрической формы размером 12-16 мм. Сформованные сырцовые гранулы сушат на движущемся сетчатом конвейере до влажности 8-10%. Сушку ведут в непересыпающемся слое, что исключает необходимость в оснащении сушилок пылеулавливающими устройствами. Подсушенные гранулы передают в стержневой смеситель, в котором они измельчаются до крупности менее 1,5 мм. Приготовленный порошок транспортируют к прессу. Сформованный сырец устанавливается на печную вагонетку и передается в туннельную печь, в которой обжигается 48 ч.

Ограничения по применению зол для изготовления кирпича накладывает наличие в них избыточных количеств углерода и оксида кальция. По этим параметрам золы как сырье для промышленного производства мелкоштучных стеновых изделий могут быть

классифицированы на 4 группы: 1-я — с содержанием горючей массы менее 8%; 2-я — с содержанием горючей массы более 8%; 3-я — низкокальциевые (СаО менее 10%); 4-я — высококальциевые (СаО более 10%).

Золы, характеризующиеся низким содержанием горючих остатков (1-я группа), пригодны в качестве сырья для производства обжиговых керамических изделий. Золы с высоким содержанием горючих остатков (2-я группа) не подходят для этих целей ввиду отсутствия печей для обжига сырья с содержанием топлива, превышающим нормативные требования (углерода не более 5%). Использование таких зол как основного сырья возможно лишь при их обогащении (флотацией), что дает возможность снизить содержание углистых остатков до 1-5% и получить кирпич М 125-150. Высококальциевые золы 4-й группы, например Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса, не пригодны в качестве основного сырьевого материала для производства обжиговых керамических изделий.

Характерной особенностью кирпича на основе зол являются устойчивые и высокие показатели прочности при изгибе. Он выдерживает 50 циклов попеременного оттаивания и замораживания и по этому показателю относится к марке МРЗ-50.

Высокая влажность золы в отвалах служит одной из причин, сдерживающих применение ее в производстве керамических изделий. Снижения влажности золы достигают естественной ее сушкой на месте выхода или потребления путем окучивания в гряды (бурты) или рыхления и перелопачивания.

На основе зол возможно получение и других, помимо кирпича, керамических изделий (фасадная плитка, плитка для полов), а также золоситаллов.

Из других направлений утилизации зол ТЭС для производства строительных материалов можно указать следующие.

Зола сухого отбора пригодна для применения в производстве асфальтовых бетонов, выполняя роль дефицитного минерального порошка, вместо которого часто используют цемент.

Перспективной является утилизация ЗШС для подсыпок при строительстве дорог, площадок под крупные объекты, насыпей под железнодорожное полотно, засыпок шахтных выработок; при этом целесообразно смешение золо-шлаков с природным грунтом с целью получения большей плотности и прочности.

Центробежное грохочение ЗШС и обогащение золы-уноса электросепарацией позволяют получить зольные щебень и песок, гранулирование — зольный гравий.

Возможно также применение золы и шлаков ТЭС в производстве кровельных рулонных материалов, для заполнения околотрубного пространства нефтяных скважин.

В последние годы выявляется новое направление в переработке зол — плавление в печах Ванюкова (ПЖВ) с получением материалов, по свойствам не уступающих гранулированным доменным шлакам.

7.2.3. Утилизация в металлургии

Золы — не только практически не исчерпаемый источник сырья для производства вяжущих и строительных материалов, но могут представлять интерес как потенциальный источник техногенного сырья для металлургии, поскольку в их состав входят соединения железа, цветных металлов.

Известна технология комплексной переработки каменноугольных зол на глинозем и портландцемент.

Основными технологическими стадиями процесса извлечения глинозема из зол являются: приготовление известняково-зольно-содовой шихты совместным мокрым или сухим помолом компонентов; спекание шихты в печи (вращающейся или шахтной); измельчение спека; выщелачивание спека содовым раствором; фильтрация; осаждение из фильтра гидроксид алюминия с помощью отходящих газов, содержащих CO_2 ; кальцинация с получением глинозема (Комплексная... 1992).

В процессе производства глинозема сода регенируется и возвращается в технологический цикл. Образующийся при данной технологии побочный продукт представляет собой материал, по химическому составу подобный белитовому шламу обычного глиноземного производства. Он содержит, %: 3,79 ПМПП; 30,2 SiO_2 ; 3,0 Al_2O_3 ; 0,40 Fe_2O_3 ; 57,1 CaO ; 0,85 MgO ; 0,25 SO_3 ; 2,5 R_2O .

На основе этого материалы были изготовлены и обожжены трехкомпонентные (известняк, белитовый шлам, огарки) и четырехкомпонентные (известняк, белитовый шлам, исходная зола, огарки) цементные сырьевые смеси. Клинкеры после измельчения до удельной поверхности $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ с добавкой 5% гипса при испытаниях на 28-е сутки твердения имели активность 440-625 $\text{кг}/\text{см}^2$.

Реализация технологии комплексной переработки зол на глинозем и портландцемент в значительной степени базируется на оборудовании цементного завода, следовательно, время и затраты на освоение данной технологии на нем существенно сокращаются. При этом производительность печи обжига цементного клинкера возрастет на 20-25%, расход топлива снизится на 15-18%. Предварительные расчеты пока-

зывают, что рентабельность производства может составить 50% при сроке окупаемости 2-3 года.

В Казахском политехническом институте (г. Алма-Ата) была изучена комплексная переработка зол экибастузских углей на глинозем и железный концентрат. Магнитная сепарация показала, что при напряженности магнитного поля порядка 119,5 кА/м при сухом и 83,5 кА/м при мокром методе из золы удается выделить до 10% магнитной фракции в первом случае и 4-5% во втором. Содержание Fe_2O_3 в основной немагнитной фракции снижается с 4 до 2,2-3,2%. В магнитной фракции доля железа достигает 41-43%, или 60% по Fe_2O_3 (Гоголев).

Перспективным представляется направление в области использования золы, связанное с извлечением из нее железа, цветных, особенно редких, металлов.

В частности, на стадии лабораторных исследований показано, что железосодержащая фракция золы извлекается электромагнитной сепарацией и может быть электроплавкой переработана в чугуны. Кроме чугуна, из золы получают и другие продукты. Их стоимость в пересчете на 1 млн т золы составляет, дол. США: 7500 — коагулянт в виде оксихлорида алюминия, 10000 — цемент, 4000 — концентрат индия, 600 — циркония, 285 — лантана, 1500 — иттрия, 315 — галлия. Состав перерабатываемой золы: 28-34 Al_2O_3 , 6-12 Fe_2O_3 , 45-49 SiO_2 , 1-3 TiO_2 (все — мас%), а также 25-30 скандия, 150-200 циркония, 10-30 галлия, 60-100 лантана, 100-150 иттрия (все — г/т).

Переработка золы на территории СНГ впервые внедрена в 1997 г. (Украина, Луганская ГРЭС). Технологическая схема установки производительностью 400 тыс. т/год золы предусматривала сгущение золовой пульпы, основную и перечистную флотацию сгущенного продукта с получением угольного концентрата, отделение последнего фильтрацией и его сушку. Концентрат имеет зольность 22-25%, содержит 0,5-0,6% S и потребляется предприятиями металлургии и энергетики. Извлечение в него угля достигает 90%. Предусмотрено дополнить созданное производство строительством завода керамических изделий, что позволит утилизировать всю золу ГРЭС и в перспективе ликвидировать ее отвалы (Мнушкин).

Известна технология производства окатшей из тонкоизмельченных железорудных концентратов и отходов, в которой наряду и известью в качестве одного из компонентов вяжущей композиции применяют 2,5-5% зольной пыли (зольно-известковое вяжущее). — Пат. 1574719 Великобритании.

7.2.4. Использование в качестве адсорбента и наполнителя

Большие возможности утилизации золы связаны с ее сорбционными свойствами. По составу она близка к природным неорганическим катионитам класса пермутита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, особенно при гидрозолоудалении. Активным адсорбентом по отношению к органическим малодиссоциирующим соединениям типа нефтяных загрязнений выступают также несгоревшие частицы угля, присутствующие в золе.

Статическая емкость золы по катионам металлов составляет, мг/г: 3-10 Cu, 2-5 Zn, 4-6 Pb. Поскольку она не слишком велика, то золу целесообразно использовать только для очистки слабозагрязненных сточных вод. Степень очистки зависит от количества вводимой золы. Опыты показывают, что при концентрации Cu, Zn, Pb в исходном растворе на уровне 0,25-6,6 мг/л расходом золы, достаточным для снижения содержания металлов до следов, является 3 мг/л. Увеличение кислотности раствора подавляет сорбцию металлов.

Опытно-промышленные испытания золы ТЭЦ при очистке сточных вод Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината (Казахстан) показали возможность ее использования в следующих случаях: применение золы взамен извести на существующих очистных сооружениях; смешение стоков с золопульпой в насосной станции с последующей транспортировкой смеси в золоотвал и ее нейтрализацией (*Утилизация.... 1994*).

Сложную проблему, в том числе для самой теплоэнергетики, представляет очистка отходящих газов, особенно от оксидов серы и азота.

Из выполненных разработок представляет интерес применение гидрозоловой пульпы для адсорбции оксидов серы. В основе метода лежит связывание этих оксидов гидроксидом кальция, содержащимся в щелочной гидрозоловой пульпе. Достигнута 90%-я степень улавливания SO_x с получением сульфата кальция. Установка производительностью 10 тыс. м³/ч работала на ТЭЦ г. Фрунзе (*Гоголев*).

Новая область утилизации зольных отходов сжигания углей — приготовление на их основе наполнителя, получившего название «термин», для резиновой промышленности. Термин используется взамен традиционных наполнителей (белая сажа, каолин) для легковых покрышек, ободных лент, резинотехнических изделий (*Новый...*).

7.3. Применение кремнеземо-глинистых отходов

Кремнеземо-глинистые отходы, как отмечалось в начале главы, представлены горелыми землями, некоторыми видами пылей производства ферросплавов, отходами глин.

7.3.1. Горелые земли и отходы глин

Эти материалы составляют основную долю отходов литейного производства. Большую их часть регенерируют, не подлежащие регенерации горелые земли также можно использовать.

Способы *регенерации* рассматриваемых отходов относятся к числу физических. Их можно разделить на *механические* (мокрый и сухой) и *электростатический*. Последний называют также электрокоронным.

При регенерации *мокрым* способом формовочные и стержневые смеси, т.е. горелая земля, поступают в систему последовательно расположенных отстойников. Их донную фракцию (песок) после выгрузки просушивают и возвращают в производство. Таким же образом поступают с кеком фильтрации слива отстойников, представленным в основном глинистой фракцией. Мокрая регенерация применяется, как правило, в сочетании с гидравлической очисткой литья.

Сухой способ регенерации заключается в интенсивной продувке горелой земли воздухом в закрытом барабане. Таким образом достигается отдирка с поверхности зерен песка связующих веществ с последующим отсосом и улавливанием их, а также других пылевых фракций.

Электростатический способ, разработанный и использовавшийся еще в СССР, основан на пропускании горелой земли в пространство между коронирующим и осадительным электродами электрофильтра с напряжением до 100 кВ. При высокой удельной поверхности мелких частиц они в сравнении с крупными зёрнами получают больший по отношению к массе электрический заряд. Это обуславливает преимущественное улавливание на осадительном электроде пылевидной фракции.

Одним из видов формовочных и стержневых материалов являются также разработанные в нашей стране жидкие самотвердеющие смеси, в частности жидкостекольные. До недавнего времени жидкостекольные смеси (ЖСС) не регенерировали: традиционными способами из них не удавалось извлечь кондиционный песок, а введение отработанной смеси в свежую приводило к накоплению в ней легкоплавких соединений натрия из ЖСС. Лишь в 80-х гг. 20 в. ГНЦ РФ «Уральский институт металлов» разработал и внедрил процесс сухой регенерации ЖСС, позволяющий получать песок высокого качества.

Технология предусматривает самоизмельчение кусков регенируемой смеси в барабанной или вибрационной мельнице с получением песка, дезинтегрированного до нескольких зерен. Далее микроагломераты очищают от связующих одновременно с тепловой сушкой в кипящем слое. Это позволяет отделить (в разупрочненном состоянии) быстровысыхающие пленки связующего и удалить их с отходящим воздушным потоком на пылеулавливание. В качестве обрабатывающего инструмента применяют более прочные и твердые, чем кварцевый песок, вращающиеся абразивные круги.

Основными агрегатами линии регенерации отработанных ЖСС являются барабанная мельница и установка очистки песка в кипящем слое (рис. 7.1). Схема включает также магнитный сепаратор, системы дозирования и транспортирования сыпучих материалов, очистки воздуха от пыли (на рисунке не показана).

Линия производительностью 5-6 т/ч по песку внедрена на Уральском заводе металлургического машиностроения. Выход регенированного песка составляет 85-90% от исходного при вдвое меньшей стоимости, его доля при приготовлении ЖСС равна 30%. После некоторой реконструкции технологической линии ожидалась возможность полной замены свежего песка регенератом (Радя)

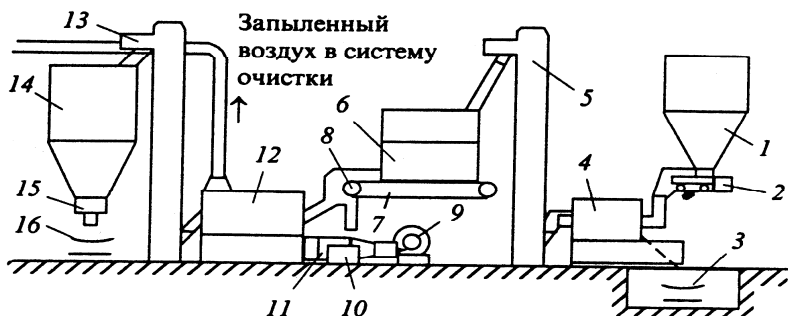


Рис. 7.1. Схема линии регенерации отработанных жидкостекляных смесей:

- 1 — бункер отработанной смеси; 2 — дозатор; 3 — ленточный транспортер; 4 — барабанная мельница; 5 — элеватор; 6 — бункер-накопитель; 7 — ленточный питатель; 8 — магнитный сепаратор; 9 — вентилятор; 10 — конвейер для металлических отходов; 11 — электрокалорифер; 12 — оттирочная камера; 13 — элеватор; 14 — бункер для регенированного песка; 15 — затвор-дозатор; 16 — ленточный транспортер

Горелые земли, как и золо-шлаковые смеси, используют при изготовлении вяжущих и строительных материалов.

Так, отработанные формовочные и стержневые смеси применяются в известьсодержащих вяжущих композициях. При оптимальном составе (%: 10-20 отработанных смесей, 80-90 гашеной извести) вяжущие через 28 сут нормального твердения имели активность 16-20 МПа. Основными новообразованиями системы выявлены гидросиликаты кальция. Образцы из 70% горелой земли и 30% извести после автоклавирования достигали прочности 48 МПа (Малахов...).

Горелые земли (33-40%) предложено использовать также в составе портландцементсодержащих (40-60%) комплексных гидравлических вяжущих с небольшими (7-20%) добавками доменного шлака и в сырьевой смеси для изготовления шлакоблоков, %: 12-14 портландцемента, 7-10 молотого вагранчного шлака, 20-24 отработанной формовочной смеси, 7-9 щелочной воды продувки паровых котлов, остальное — вагранчный гранулированный шлак. Такие технологии уже внедрены в промышленных масштабах.

Отработанные смеси могут найти применение в производстве плавеных вяжущих, при получении которых их утилизируют в качестве кремнеземсодержащей добавки.

Горелые земли используют также при производстве сборного железобетона. Известно их вовлечение в качестве мелких заполнителей бетона, при изготовлении стеновых камней, пено- и ячеистого бетона, автоклавного и безавтоклавного кирпича. Бетоны с добавлением отработанных смесей в качестве мелкого заполнителя отличает ускоренный набор прочности, их морозостойкость на 20-30% выше нормируемой величины. Плотность бетона может быть при этом увеличена на 5-8%. На составах с 50% цемента и 50% отработанной смеси неавтоклавированный пенобетон с плотностью 300 кг/м³ набирает прочность до 1,3 МПа. Автоклавный пенобетон имеет прочность 2,7-4,6 МПа, коэффициент теплопроводности 0,7-0,8 Вт/м·К, морозостойкость 23-31 цикл.

Технология утилизации горелой земли при производстве обожженного кирпича применяется в Литве. После магнитной сепарации с целью удаления металлических включений землю направляют на кирпичный завод, где она полностью заменяет кварцевый песок.

Кроме рассмотренных областей применения, можно отметить также использование отработанных формовочных и стержневых смесей для получения шлакоблоков, как балластный материал для выравнивания рельефа и устройства насыпей, при изготовлении холодного и горячего асфальтобетона и др.

В настоящее время нашли применение технологии утилизации глиняных отходов карьеров. В частности, французская фирма «РМЕ

Entema» ввела в эксплуатацию промышленные микроволновые печи для переработки при 1200°C отходов карьеров на куски обожженной глины сферической формы. Печи диаметром 2 и высотой 3 м оборудованы генераторами микроволн частотой 915 МГц. Продолжительность обработки составляет 30 мин. Ей предшествует сушка глины при температуре до 700°C до остаточной влажности 20-24%. Печи могут работать в непрерывном режиме, их работа автоматизирована. При общей мощности 400 кВт их суммарная производительность равна 1,6 т/ч. Себестоимость производства глины по данной технологии на 40% ниже в сравнении с применением вращающихся печей (Scondella).

7.3.2. Пыли и шлаки ферросплавного производства

Пыли, в согласии с данными разд. 7.1, разделяются на две группы: высокодисперсные, крупностью несколько микрометров, выплавки ферросплавов при их доле 3-5% от массы шихты;

грубые — стадии дробления и отсева ферросплавов по фракциям. Их выход может быть весьма значителен. Например, количество фракции 3,2-0 мм при получении крупки (10-3,2 мм) из ферросилиция достигает 50-60% (Оборудование...).

Эти отходы утилизируют обычно в двух направлениях: окускование и возвращение в плавку; использование для производства вяжущих и строительных материалов.

В соответствии с практикой ЧМК брикетируются и возвращаются в плавку: пыль системы сухой газоочистки при производстве высокоуглеродистого феррохрома в рудовосстановительных печах; циклонная пыль фракционирования ферросиликохрома ФСХ48 и ферросилиция ФС65 и ФС75; мелкофракционные (<5 мм) феррохром и ферросилиций всех марок.

Установка для окускования пыли сухой газоочистки имеет производительность 1,5 т/ч брикетов при усилии прессования 35-40 МПа. Она расположена за открытой рудовосстановительной печью мощностью 16,5 МВА, с рукавными фильтрами. Основное оборудование установки — двухвалковый пресс (диам. валков 580) шириной 40 мм. Размеры брикетов 60×50×25 мм, связующее — дисперсный оксид магния, шихта перед прессованием перемешивается и увлажняется. Окускованный материал водостойчив, обладает высокой термостойкостью. Его применение повышает извлечение хрома в товарную продукцию на 1-2%.

На комбинате осваивается также технология выплавки углеродистого феррохрома с использованием автоклавированных брикетов без связующего, представленных мелочью хромитовой руды (Освоение...).

Аналогичные схемы брикетирования внедрены и для других вышеотмеченных материалов, в том числе с введением в качестве вяжущего жидкого стекла (Оборудование...; Способ...).

На Запорожском заводе ферросплавов (Украина) освоены технологии утилизации отходов производства ФС и ферросиликомарганца (ФСМ). В частности, из аспирационных пылей сухих газоочисток производств марганца и кремния получают окатыши (диам. 10-15 мм), содержащие, %: 17-26 Mn, 20-27 SiO₂, 13-17 С, 1,6-1,75 S. Состав других получаемых из отходов продуктов представлен ниже, %:

Отход	Mn	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	C	S
Металлоконцентрат из отвальных шлаков ФСМ	18-19	7-11	49-50	6-10	—	1-4	0,6-0,8
То же, от выплавки ФС	—	—	66-79	10	19-20	2-3	0,3
Металлоконцентрат из текущих скрапов ФСМ	36-50	8,2	40-50	—	10,7	3,6	0,5

Вторичные ресурсы используют при производстве ФСМ в электрических печах мощностью 23 МВ·А при напряжении 165 В. На 1 т сплава расходуется, кг: 25 — окатышей, 28 — металлоконцентратов из отвальных шлаков, 180 — металлоконцентрата из скрапов, 100 — отвальных шлаков ФС (65-66% SiO₂, 27% Al₂O₃).

Утилизация вторичных ресурсов при выплавке ФСМ позволила повысить извлечение марганца на 4%, снизить удельный расход электроэнергии на 5,3%, марганецсодержащего сырья на 6,5%, восстановителя на 15,6% (Утилизация...).

Высокодисперсные пыли плавки на ферросилиций с успехом могут быть также использованы как добавка при получении цемента и самостоятельное вяжущее, в качестве упрочняющих и пластифицирующих добавок в бетонные смеси (силикатные, ячеистые), кладочные и штукатурные растворы, силикатный кирпич. В частности, введение в состав бетонной смеси 5% пыли производства ферросилиция повышает прочность бетона на 50%, до уровня 90-100 МПа (Concrete...).

ОАО «Кузнецкие ферросплавы» наладило поставки микрокремнезема на внешний рынок: с 2002 г. как сертифицированный продукт для Японии количеством около 7 тыс. т (Кузнецкие...).