

А. Майконов¹, А.М. Абдыров², Л.С. Шаншарова³,
Р.К. Ниязбекова³, С.С. Алдабергенова², Р. Тлегенов²

¹Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

²Казахский агротехнический исследовательский университет
им. С. Сейфуллина, Астана, Казахстан

³РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии»,
Астана, Казахстан

(E-mail amaykonov@gmail.com, rimma.n60@mail.ru, tlegenovrassul@gmail.com)

Автор для корреспонденции: ³lyazzat_240488@mail.ru

Исследование химического состава «летучей» золы и ее влияние на прочность цементного камня

Аннотация. Статья посвящена проблемам, связанным со снижением негативного воздействия золошлаковых отходов ТЭЦ Казахстана на окружающую среду. Вырабатываемая в больших количествах летучая зола как продукт сгорания топлива на энергостанциях отрицательно влияет на внешнюю среду, загрязняя воздух, почвы, сточные воды и т.п.

В статье приведены результаты химического состава золошлаковых отходов. Рассмотрены возможные пути использования золы. Также изучен фазовый состав цементного камня с добавлением летучей золы с помощью современных методов анализа: рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный. Было выявлено, что к основным макроэлементам золы относятся Si, Al, Fe, O, Ca, Ti, Mg, S, K, Na.

Помимо изучения размеров и форм микросфер в работе ставились задачи определения видов термоактивных фаз, составляющих цементного камня при термообработке; изучение структурных изменений при термообработке. Рентгенофазовый анализ по исследованию зольных микросфер показал следующие фазы: муллит $Al_6Si_2O_{13}$, кварца SiO_2 и аморфной стеклофазы.

Применение золы как источника оксидов алюминия и кремния не только позволит снизить использование невозобновляемых ресурсов, но и получить материалы с улучшенными теплофизическими характеристиками (прочность, термостойкость и теплопроводность). Выбор оптимального количества золы уноса взамен части цемента способствует образованию желательной структуры цементного камня.

Ключевые слова: летучая зола, золоотвал, отходы производства, элементный анализ, рентгенофазовый метод, цемент.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-144-3-42-50>

Введение

Актуальность. С каждым годом увеличивается большое количество выбросов золошлаковых отходов (летучая зола), образующихся на ТЭЦ. В настоящее время мировое ежегодное производство ЗШО (золошлаковых отходов) составляет примерно 750 миллионов тонн, и ожидается, что в ближайшем будущем это количество отходов будет расти. Данный факт является одной из серьезных экологических проблем, связанных с угрозой здоровью населения и экологической безопасности (нанесение ущерба почве, растениям, атмосфере). Летучая зола может даже попасть в почву и загрязнить грунтовые

воды тяжелыми металлами [1-2]. Из золошлаковых отходов из угля, вырабатываемых ТЭЦ, в Казахстане перерабатывается около 8 % золы (менее 1,9 млн тонн).

Республика Казахстан занимает 8-е место в мире по разведанным запасам угля, содержит 3,4 % мировых запасов в недрах и входит в десятку крупнейших производителей угля на мировом рынке. Использование многотоннажной золы из месторождений является неотложной проблемой. Одним из способов решения является ее применение при производстве бетона. Повышение экологической безопасности предполагает снижение расхода природного сырья при производстве бетона и сокращение промышленных отходов.

Целью данного исследования является изучение химического состава летучей золы из золоотвалов тепловых электростанций, а также влияния в качестве добавки на структуру и свойства цементного камня.

Материалы и методы

Для изучения потенциального использования золы, отобранной из золоотвалов и золоуловителей, элементный состав определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Epsilon 1 (Malvern Panalytical, Малверн, Великобритания). В качестве источника рентгеновского излучения в спектрометре использовалась рентгеновская трубка с набором первичных фильтров ($U = 50 \text{ кВ}$, $I'' = 0,5 \text{ мА}$; максимальная мощность 5 ВА; материал анода — серебро).

Химический и фазовый состав используемых материалов осуществлялся с применением современных методов анализа: рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный. Рентгенофазовый анализ осуществлялся с помощью рентгеновского дифрактометра общего назначения, который предназначен для измерения интенсивности и углов дифракции рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте, для решения задач рентгенодифракционного и рентгеноструктурного анализа материалов.

Была использована летучая зола из золоотвала Петропавловского ТЭЦ.

Результаты и обсуждения

Для полезного использования золы-уноса и зольного остатка в качестве сырья, для безопасного хранения и использования золошлаковых отходов (ЗШО) необходимо располагать информацией об их свойствах и характеристиках [3].

Золошлаковые отходы (ЗШО) энергетической промышленности относятся к числу многотоннажных промышленных отходов. Состав ЗШО определяется минеральным составом углей, который зависит от месторождения, глубины залегания пластов, методов добычи и обогащения.

Химические свойства ЗШО сильно варьируются в зависимости от типа угля, температуры горения, технологии сжигания, соотношения воздух / топливо и размера частиц угля. К основным макроэлементам золы относятся Si, Al, Fe, O, Ca, Ti, Mg, S, K, Na, которые составляют до 98-99 % золошлаковых отходов. Также в золе содержатся микроэлементы в концентрации 0,1 % и менее. Часть микроэлементов, таких, как Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr и др. при сгорании угля концентрируется в шлаке. При температурах выше 1000 °C некоторые элементы улетучиваются из зоны высоких температур и оседают в электрофильтрах, циклонах (при 110–120 °C) [4].

Химический состав золы приведен в таблице 1. Химический состав исходных материалов определялся по [5].

Таблица 1 – Химический состав летучей золы из золоотвала Петропавловского ТЭЦ

Элемент %	Образец №1	Образец №2
Al	10,377	10,763
Si	18,798	17,240
P	0,868	0,720
S	0,019	0,063
Cl	0,099	0,014
K	0,491	0,188
Ca	3,400	4,560
Ti	1,003	0,255
V	0,029	0,008
Cr	0,039	0,001
Mn	1,107	1,250
Fe	62,617	40,633
Cu	0,043	0,032
Zn	0,021	0,007
Ga	0,011	0,012
As	0,010	0,004
Rb	0,004	0,006
Sr	0,140	0,143
Y	0,022	0,003
Zr	0,104	0,014
Nb	0,003	
Sn	0,036	0,016
Te	0,024	0,011
Ba	0,265	0,045
Eu	0,433	0,015
Yb	0,036	0,002

Как видно из результатов анализа, образцы летучей золы содержат макроэлементы Al, Si, S, K, Ca, Fe и микроэлементы P, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr. Особенностью летучей золы является повышенное содержание.

Результаты, полученные с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа с радиоизотопным возбуждением К-линий, подтвердили, что данный метод адекватен для анализа твердых образцов в широком диапазоне концентраций. В данной работе установлено, что в исследуемых золах Sr присутствует относительно высокая концентрация, в то время как концентрация La чрезвычайно низкая.

Средние значения концентраций в исходных пробах Ba (барий), Sr (стронций), Zr (цирконий) было обнаружено составляют менее 1%. Как правило, такие элементы и их соединения могут быть токсичными. Известно, что особенно летучая зола размером менее 1 мкм также оказывает вредное воздействие на здоровье человека. Представленные результаты могут быть полезными для экологических, химических, геохимических, промышленных и других исследований.

Показатели качества материала (летучей золы) в значительной степени определяются их элементным составом. Макроэлементы (Al, Si, K, Ca, Fe) влияют на качество конечной продукции, а микроэлементы (Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Ba, Pb, РЗЭ) определяют экологические аспекты утилизации золошлаков.

Основной состав летучей золы качественно близок к природным материалам, таким, как почва, глина, сланцы. Окислы (окисленные соединения) Si, Al, Fe и Ca составляют почти 90% состава летучей золы. Другие элементы, такие, как Mg, K, Na, Ti и S встречаются в качестве второстепенных компонентов и составляют небольшой процент суммарного объемного состава. Как правило, все остальные элементы встречаются в диапазоне частот на миллион и в совокупности редко превышают 1% от общего состава. Летучая зола связана с различными полезными составляющими, такими, как Ca, Mg, Mn, Fe, Cu, Zn, B, S и P, а также со значительными количествами токсичных элементов, таких, как Cr, Pb, Hg, Ni, V, As и Ba. Концентрация микроэлементов в золе чрезвычайно изменчива и зависит от состава исходного угля, условия при сжигании угля, полноты сгорания и прочее [6-7].

Сущность рентгеновского метода анализа заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов. Так как интенсивность дифракционного отражения определенной фазы является прямой пропорциональной в зависимости от объемной доли конкретной фазы в исследуемом многофазном материале, можно сделать вывод о количественном значении искомой фазы в композите. Рентгено-дифракционный анализ заключается в проведении количественного сопоставления эталонных линий известной интенсивности, полученных в определенных условиях, с линейной интенсивностью для исследуемых фаз, полученных в подобных условиях.

Результаты химического фазового состава летучей золы был определен с помощью рентгено-флуоресцентной спектрометрии (XRF) (рисунок 1).

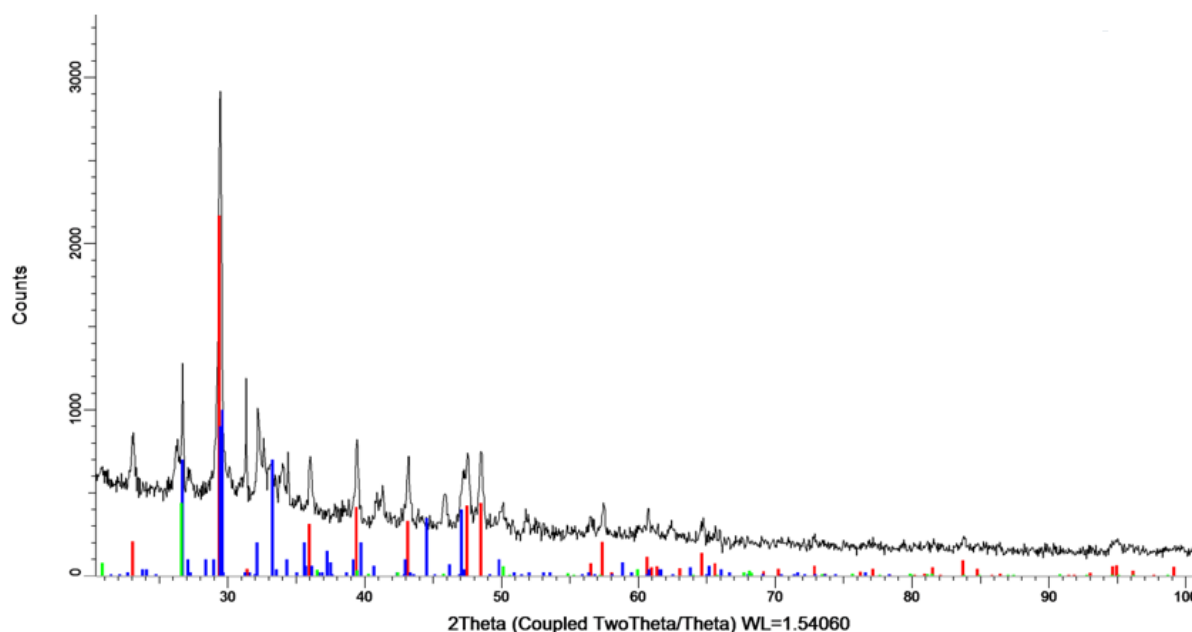


Рисунок 1 - Рентгеновская дифракция образца

Как видно на рисунке 1, CaO, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ составляют большую часть летучей золы. По мере увеличения CaO содержание SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ уменьшается. Однако, когда увеличивается CaO, содержание щелочей, включая Na₂O и K₂O, а также SO₃, увеличивается.

Из рисунка 1 можно сделать вывод, что в процессе сжигания угля все органоминеральные компоненты разрушаются и на первой стадии образуются кислородсодержащие соединения - чаще всего оксиды. Оксиды вступают в химическое взаимодействие друг с другом и материалом котла. Более важные термические изменения происходят с неорганическими соединениями как основных золообразующих элементов, так и микроэлементов [6-7].

На основании анализа фаз были определены вклады каждой фазы на прочность цемента. Результаты анализа представлены на рисунке 2.

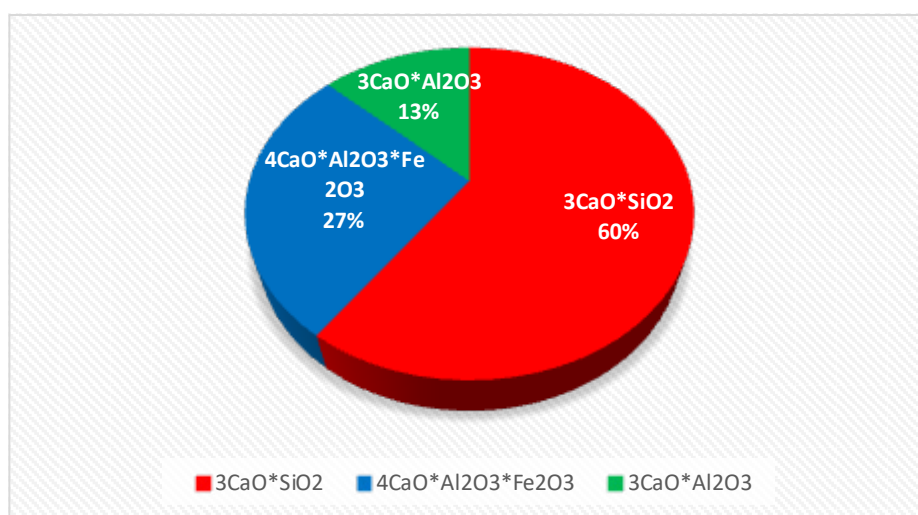


Рисунок 2 - Фазовый состав цементного камня с добавлением летучей золы

Как показано на рисунке 2, фазовый состав цементного камня с добавлением летучей золы разнообразен. Исследования структуры рентгенофазовым методом показали, что в образцах присутствуют следующие фазы: трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Это дает возможность использования данных материалов в качестве вторичного сырья взамен силикатной и кальциевой составляющей в производстве цемента, силикатного кирпича, бетона и композиционных материалов.

В таблице 2 представлены данные структурных параметров, установленных в ходе анализа основных фаз.

Таблица 2 – Структурные параметры основных фаз

№	Наименование фазы	Тип структуры	Параметры кристаллической решетки, Å
1	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Rhombo.H.axes	$a=4.97436, c=17.09880, V=366.41 \text{ Å}^3$
2	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Orthorhombic	$a=12.59110, b=15.70192, c=7.70441, V=1523.20 \text{ Å}^3$
3	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Hexagonal	$a=4.92518, c=5.39059, V=113.24 \text{ Å}^3$

Весьма значительно изменяется в углях содержание железа, основными соединениями которого являются сидерит и пирит, которые иногда образуют довольно крупные конкреции. На рисунке 3 приведена микрофотография частиц летучей золы.

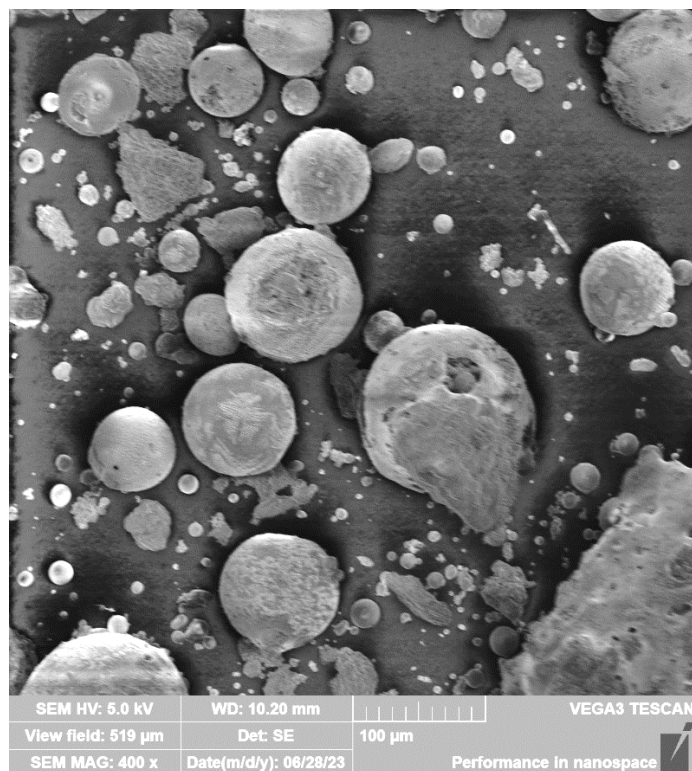


Рисунок 3 – Микрофотография летучей золы

На рисунке 3 видно, что частицы летучей золы представляют собой сферы и агрегаты компактной формы, размер частиц которых колеблется от 10 до 100 микрон. Из приведенных данных можно сделать вывод, что данный образец очень мелкодисперсный.

Летучая зола содержит диоксид кремния (SiO_2), оксид кальция (CaO), оксид алюминия (Al_2O_3) и оксид железа (Fe_2O_3). Компоненты варьируются в зависимости от типа сжигаемого угля. Как показано на рисунке 3, летучая зола образуется в результате быстрого охлаждения расплавленной золы. Следовательно, большинство частиц летучей золы находятся в аморфном состоянии. Частицы летучей золы обычно имеют сферическую форму с диаметром от менее 1 мкм до 150 мкм, в то время как частицы цемента имеют размер менее 45 мкм. Такая сферическая форма и размер частиц повышают текучесть бетонной смеси и снижают водопотребность.

Заключение

Исследования показали, что минеральная часть зол ТЭС на 90-92% состоит из стекловидной фазы. Основным компонентом этой фазы является кремнезем, который в значительной степени формирует физические и химические свойства золы. Он участвует в процессах гидратационного твердения вяжущего, а также в процессах синтеза, образуя различные гидросиликаты.

Вопросы утилизации золы ТЭЦ во всех регионах Казахстана актуальны, если принять во внимание следующие факторы: близость золоотвалов к городской застройке; ограниченные площади для расширения золоотвалов; ущерб, наносимый окружающей среде. Как видно из элементного анализа состава золы, все образцы золы содержали кальциевые и силикатные компоненты и могли быть использованы в промышленности строительных материалов.

Список литературы

1. Hemmings R.T., Berry E.E. On the Glass in Coal Fly Ashes: Recent Advances//Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1988. - Vol. 113. – P.3-38. <https://doi.org/10.1557/PROC-113-3>.
2. Reis J., Freire F., de Brito J. The effect of fly ash on the carbonation resistance of Portland cement-based materials//Mag. Concr. Res. – 2021. - Vol. 73, – P.61–72.
3. Durdziński P.T., Dunant C.F., Haha M.B., Scrivener K.L. A New Quantification Method Based on SEM-EDS to Assess Fly Ash Composition and Study the Reaction of Its Individual Components in Hydrating Cement Paste//Cem. Concr. Res. – 2015, - Vol. 73, – P.111–122. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.008>.
4. Golewski G.L. Combined Effect of Coal Fly Ash (CFA) and Nanosilica (nS) on the Strength Parameters and Microstructural Properties of Eco-Friendly Concrete// Energies. – 2023. - Vol. 452. <https://doi.org/10.3390/en16010452>.
5. ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».
6. Dvorkin L., Zhitkovsky V., Sitarz M., Hager I. Cement with Fly Ash and Metakaolin Blend-Drive towards a More Sustainable Construction// Energies. – 2022. - Vol. 15, – P.3556. <https://doi.org/10.3390/en15103556>.
7. Szostak B., Golewski G.L. Improvement of Strength Parameters of Cement Matrix with the Addition of Siliceous Fly Ash by Using Nanometric C-S-H Seeds// Energies. – 2020, - Vol. 13, – P.6734. <https://doi.org/10.3390/en13246734>.

A. Maykonov¹, A.M. Abdyrov², L.S. Shansharova³, R.K. Niyazbekova³,
S.S. Aldabergenova², R.Tlegenov²

¹ Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

² S. Seifullin Kazakh Agro Technical Research University, Astana, Kazakhstan

³ RSE «Kazakhstan Institute of Standardization and Metrology», Astana, Kazakhstan

Investigation of the chemical composition of «fly» ash and its effect on the strength of cement stone

Abstract. The article is devoted to the problems associated with reducing the negative impact of ash and slag waste from the CHP of Kazakhstan on the environment. The fly ash produced in large quantities, as a product of fuel combustion at power plants, negatively affects the external environment, polluting air, soil, sewage, etc.

The article presents the results of the chemical composition of ash and slag waste. Possible ways of using ash are considered. The phase composition of cement stone with the addition of fly ash was also studied using modern methods of analysis: X-ray phase and X-ray fluorescence. It was found that the main macroelements of ash include Si, Al, Fe, O, Ca, Ti, Mg, S, K, Na.

In addition to studying the sizes and shapes of microspheres, the work set the tasks of determining the types of thermoactive phases that make up cement stone during heat treatment; studying structural changes during heat treatment. X-ray phase analysis of ash microspheres showed the following phases: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ mullite, SiO_2 quartz and amorphous glass phase.

The use of ash as a source of aluminum and silicon oxides will not only reduce the use of non-renewable resources, but also obtain materials with improved thermophysical characteristics (strength, heat resistance and thermal conductivity). Choosing the optimal amount of fly ash instead of a part of cement contributes to the formation of the desired structure of cement stone.

Keywords: fly ash, ash dump, production waste, elemental analysis, X-ray phase method, cement.

А. Майконов¹, А.М. Абдыров², Л.С. Шаншарова³, Р.К. Ниязбекова³,
С.С. Алдабергенова², Р. Тлегенов²

¹ Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

² С. Сейфуллин ат. Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан

³ «Қазақстан стандарттау және метрология институты» РМК, Астана, Қазақстан

«Ұнтақ» күлдің химиялық құрамын және оның цемент беріктігіне әсерін зерттеу

Аңдатпа. Мақала Қазақстанның ЖЭО күл-қож қалдықтарының қоршаған ортаға теріс әсерін төмендетуге байланысты мәселелерге арналған. Энергетикалық станциялардағы отынның жану өнімі ретінде көп мөлшерде өндірілетін күл сыртқы ортаға теріс әсер етеді, ауаны, топырақты, ағынды суларды және т.б. ластайды.

Мақалада күл-қож қалдықтарының химиялық құрамының нәтижелері келтірілген. Күлді қолданудың мүмкін жолдары қарастырылған. Сондай-ақ, қазіргі заманғы талдау әдістерін қолдана отырып, күл қосылған цемент тасының фазалық құрамы зерттелді: рентгендік және флуоресцентті. Күлдің негізгі макронутриенттеріне Si, Al, Fe, O, Ca, Ti, Mg, S, K, Na элементтері кіретіні анықталды.

Микросфералардың өлшемдері мен формаларын зерттеумен қатар, жұмыста термиялық өңдеу кезінде цемент қоспасын құрайтын термоактивті фазалардың түрлерін анықтау; термиялық өңдеу кезіндегі құрылымдық өзгерістерді зерттеу міндеттері қойылды. Күл микросфераларын зерттеуге арналған рентгендік фазалық талдау келесі фазаларды көрсетті: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ муллиті, SiO_2 кварцы және аморфты шыны фазасы.

Күлді алюминий және кремний оксидтерінің көзі ретінде пайдалану қалпына келмейтін ресурстарды пайдалануды азайтып қана қоймай, сонымен қатар жақсартылған жылу-физикалық сипаттамалардан тұратын материалдарды (беріктік, ыстыққа төзімділік және жылу өткізгіштік) алуға мүмкіндік береді. Цементтің бір бөлігінің орнына күлдің оңтайлы мөлшерін таңдау цемент қоспасының қажетті құрылымын қалыптастыруға ықпал етеді.

Түйін сөздер: күл, күл үйіндісі, өндіріс қалдықтары, элементтік талдау, рентген-фазалық әдіс, цемент.

References

1. Hemmings R.T., Berry E.E. On the Glass in Coal Fly Ashes: Recent Advances//Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 113. 3-38(1988). <https://doi.org/10.1557/PROC-113-3>.
2. Reis J., Freire F., de Brito J. The effect of fly ash on the carbonation resistance of Portland cement-based materials//Mag. Concr. Res. 73. 61–72(2021).
3. Durdziński P.T., Dunant C.F., Haha M.B., Scrivener K.L. A New Quantification Method Based on SEM-EDS to Assess Fly Ash Composition and Study the Reaction of Its Individual Components in Hydrating Cement Paste//Cem. Concr. Res. 73. 111–122(2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.008>.
4. Golewski G.L. Combined Effect of Coal Fly Ash (CFA) and Nanosilica (nS) on the Strength Parameters and Microstructural Properties of Eco-Friendly Concrete// Energies. 452(2023). <https://doi.org/10.3390/en16010452>.
5. GOST 5382-91 «Cementy i materialy cementnogo proizvodstva. Metody himicheskogo analiza» [Cements and materials for cement production. Chemical analysis methods].
6. Dvorkin L., Zhitkovsky V., Sitarz M., Hager I. Cement with Fly Ash and Metakaolin Blend-Drive towards a More Sustainable Construction// Energies. 15. 3556(2022). <https://doi.org/10.3390/en15103556>.
7. Szostak B., Golewski G.L. Improvement of Strength Parameters of Cement Matrix with the Addition of Siliceous Fly Ash by Using Nanometric C-S-H Seeds// Energies. 13. 6734(2020). <https://doi.org/10.3390/en13246734>.

Сведения об авторах:

Майконов Аслан – магистр технических наук, докторант Казахстанско-Британского технического университета, ул. Толе би, 59, Алматы, Казахстан.

Абдыров Айтжан Мухамеджанович – д.п.н., профессор, НАО «Казахский агротехнический исследовательский университет им. С. Сейфуллина», пр. Женис, 62, Астана, Казахстан.

Шаншарова Лаззат Сарсенбаевна – магистр технических наук, научный сотрудник, РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии», проспект Мәңгілік Ел, 11, Астана, Казахстан.

Ниязбекова Римма Калманбаевна – д.т.н., профессор кафедры «Стандартизация, метрология и сертификация», НАО «Казахский агротехнический исследовательский университет им. С. Сейфуллина», пр. Женис, 62, Астана, Казахстан.

Алдабергенова Сауле Салимжановна – PhD, заведующий кафедрой «Стандартизация, метрология и сертификация», НАО «Казахский агротехнический исследовательский университет им. С. Сейфуллина», пр. Женис, 62, Астана, Казахстан.

Тлегенов Расул – магистр технических наук, докторант кафедры «Стандартизация, метрология и сертификация», НАО «Казахский агротехнический исследовательский университет им. С. Сейфуллина», пр. Женис, 62, Астана, Казахстан.

Maikonov A. – Master of Technical Sciences, doctoral student of the Kazakh-British Technical University, Tolebi 59, Almaty, Kazakhstan.

Abdyrov A.M. – d.p.s, Professor, Member of the Board, First Vice-Rector of S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Zhenis avenue, 62, Astana, Kazakhstan.

Shansharova L.S. – Master of Technical Sciences, Researcher, RSE “Kazakhstan Institute of Standardization and Metrology”, 11 Mangilik El Avenue, “Standard Center” Building, Astana, Kazakhstan.

Niyazbekova R.K. – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Standardization, Metrology and Certification, S. Seifullin Kazakh Agro Technical Research University, 62 Zhenis avenue, Astana, Kazakhstan.

Aldabergenova S.S. – PhD, Head of the Department of Standardization, Metrology and Certification, S. Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, 62 Zhenis avenue, Astana, Kazakhstan.

Tlegenov R. – Master of Technical Sciences, PhD student, Standardization, Metrology and Certification Department, S. Seifullin Kazakh Agro Technical Research University, 62 Zhenis avenue, Astana, Kazakhstan.



Copyright: © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).