

## ГИДРАВЛИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ВЯЖУЩИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ СЖИГАНИЯ ТБО

**Жудина В.И., Майстренко О.Ф.** (Одесская государственная академия строительства и архитектуры, г. Одесса, Украина)

Приведены исследования гидравлической активности продуктов сжигания твердых бытовых отходов (ТБО) четырех отечественных заводов по термической переработки отходов. Оценена возможность использования таких материалов в стройиндустрии.

Многие разновидности металлургических, особенно доменных, шлаков по химическому составу приближаются к портландцементу и глиноземистому цементу. Преобладающими в таких шлаках являются  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и отчасти  $\text{MgO}$ , суммарное содержание которых достигает 90...95%. Гидравлической активностью обладают доменные гранулированные шлаки, горелые породы, а топливные золы и шлаки обладают, в основном, скрытыми гидравлическими свойствами [1]. Ниже приведены исследования гидравлической активности продуктов сжигания ТБО.

Зола-унос образуется, в основном, при сжигании бумажных, древесных отходов, травы, опавших листьев, зелени, кустарников, текстиля и т.п. Начальная температура плавления компонентов бытовых отходов, составляющих золу-унос, около  $1200^\circ\text{C}$ . В процессе сжигания минеральной части в котлоагрегатах, оплавление и спекание тонкой механической смеси аморфных кремнезема и глинозема не происходит из-за низкой температуры сжигания ( $800...1000^\circ\text{C}$ ), а, следовательно, и образование стекловидной массы ограничено. Кроме того, содержание кремнезема и глинозема в золе-унос от сжигания бытовых отходов значительно меньше, чем в топливных золах.

Золошлаковая смесь состоит в основном, из инертных шлаковых составляющих: стекло, керамика, камни, кости и т.п. и золы-провал. Зола-провал образуется из тех же компонентов, что и зола-унос. Однако, при подаче бытовых отходов в котлоагрегатах на валки, происходит неравномерное распределение их на площади колосников, а следовательно, и неравномерное сжигание. Не полностью сгоревшие частицы золы проваливаются через решетку колосников. Зола-провал по сравнению с золой-унос обладает меньшей удельной поверхностью и, естественно, большим содержанием потерь при прокаливании (до

17%). В отличие от топливных шлаков, шлаки от сжигания бытовых отходов инертны, так как в них отсутствует вторичный шлак из-за низкой температуры сжигания, а также собственно шлак из-за различного происхождения ТБО и рядового топлива, т.е. отсутствия в бытовых отходах сопутствующих углям, сланцам, торфу пород и минералов.

Таким образом, ожидать значительного проявления гидравлической активности и вяжущих свойств для продуктов сжигания ТБО не приходится.

Для определения степени гидравлической активности продуктов сжигания ТБО и вяжущих свойств нами:

- определены условные модули золошлаковых смесей;
- проведены сравнения ДТА золы-унос и золошлаковых смесей с ДТА гидратированных образцов этих же продуктов;
- исследована возможность образования кристаллогидратов в продуктах сжигания ТБО;
- установлено влияние частичной замены цемента золой-унос на прочность и плотность бетона.

Для сравнения активности золошлаковой смеси термических заводов (табл. 1) нами определены показатели модулей основности (Мо), активности (Ма), силикатного (Мс), глинисто-железистого модуля (Мгж) и химической активности (К).

Таблица 1

Условные модули золошлаковых смесей

Мо- дули	Термические заводы			
	Крым- ский	Киев- ский	Харьков- ский	Москов- ский
Мо	0,53	0,28	0,22	0,29
Ма	0,62	0,31	0,17	0,17
Мс	1,3	2,7	4,89	4,6
Мгж	0,73	0,37	0,38	0,22
К	1,5	0,67	0,35	0,5

При сравнении величин значений модулей доменных гранулированных шлаков, горелых пород, топливных зол и шлаков и золошлаковой смеси бытовых отходов установлено, что последние можно отнести к кислым продуктам, качество которых ниже третьего сорта с высоким значением силикатного модуля. По глинисто-железистому модулю – это активные и высокоактивные продукты.

Зола-унос по химическому составу относится к сульфатным ( $\text{SO}_3 > 8\%$ ), высококальциевым ( $\text{CaO} > 20\%$ ), а по модулю основности к кислым продуктам (табл. 2).

Таблица 2

Условные модули золы-унос

Модули	Термические заводы			
	Крымский	Киевский	Харьковский	Московский
Mo	0,85	0,31	0,44	0,67
Ma	0,6	0,36	0,35	0,33
Me	1,3	0,84	1,2	0,46
K	1,97	0,79	0,95	1,19

Исследование гидравлической активности нами проводилось при сравнении ДТА золы-унос и золошлаковой смеси с ДТА этих же гидратированных продуктов сжигания.

Исследовались термограммы исходной и гидратированной золошлаковой смеси, а также исходной и гидратированной золы-унос. Известно, что гидратация золы-унос проходит медленно, несколько месяцев, т.е. зола-унос обладает некоторой гидравлической активностью. Однако, в нашем примере, существенных отличий в термограммах исходных и гидратированных образцов золошлаковой смеси и золы-унос не наблюдается. Есть незначительные изменения в области низких температур. Например, на кривых ДТГ гидратированной золошлаковой смеси имеются два пика изменения скорости потери массы 1,4% и 1,2% при температуре 135°C и 190°C, тогда как на ДТГ исходной золошлаковой смеси эндотермические эффекты с потерей массы 2,1% и 1% наблюдаются при температуре 160°C и 170°C. Таким образом, можно констатировать, что гидравлическая активность продуктов сжигания ТБО Крымского термического завода практически отсутствует.

Также получены термограммы гидратированного цемента, гидратированных золошлаковой смеси и цементных бетонов, содержащих 50% и 80% (по массе) золошлаковой смеси. На кривых ДТА для бетонов наблюдается эндотермический эффект при температуре 580...600°C, который отсутствовал в исходных материалах. Различие термограмм бетонов с 50% и 80% содержанием золошлаковой смеси и исходных предварительно гидратированных образцов золошлаковой смеси, свидетельствует о наличии химического взаимодействия компонентов с образованием новых соединений.

Термограммы гидратированного гипса, гидратированной золошлаковой смеси и гипсобетонов с содержанием 50% и 80% золошлаковой

смеси показали, что на кривых ДТА и ДТG гипсобетона с добавкой 50% и 80% золошлаковой смеси имеются эндотермические эффекты при 160°C и 190°C за счет потери гидратной воды: 7% и 4,4% при 160°C; 4,7% и 3,7% при 190°C. Эндотермический эффект разложения карбоната кальция наблюдается при 850°C. При температуре 580°C для гипсобетонов наблюдается эндотермический эффект без изменения скорости потери массы, возможно, связанный с фазовыми превращениями соединения, не имевшегося в исходной золошлаковой смеси и гипсе. Различие кривых ДТА, ДТG и TG для исходных гидратированных золошлаковой смеси и гипса, и двух образцов гипсобетона, также подтверждает наличие химического взаимодействия компонентов, приводящее к образованию новых соединений, не имевших места в исходных материалах.

При затворении водой вяжущих (цемент, гипс) идут процессы гидратации – образования кристаллогидратов. Для определения количества образующихся кристаллогидратов при затворении водой свежепрокаленных продуктов сжигания ТБО нами проведен следующий эксперимент. Прокаленные до постоянной массы образцы золы-унос и золошлаковой смеси заливались водой в соотношении 1:20. Через сутки образцы отфильтровывались и высушивались при температуре 105°C и вновь прокаливались при 900°C. Потери химически связанной и кристаллизационной воды составили: для образцов золошлаковой смеси 0,9...1,9%; для образцов золы-унос – отсутствовали. Следовательно, образование нерастворимых в воде кристаллогидратов происходило только для золошлаковой смеси, причем в незначительном количестве.

Для определения вяжущих свойств продуктов сжигания ТБО нами проводились опыты по замене в бетонах части цемента Одесского цементного завода золой-унос Харьковского термического завода. Составы бетонов для каждого опыта приведены в таблице 3.

Зола-унос и цемент, взятые в оптимальном соотношении, тщательно перемешивались. Количество песка и воды для каждого опыта принималось постоянным, что обеспечивало подвижность бетонной смеси 2...3 см. Для каждого опыта готовились образцы-кубы размером 70,7×70,7×70,7 мм, вибрировались 30 сек. на стандартном вибростоле ВС-1. Отформованные образцы подвергались термовлажностной обработке по режиму 4+8+3 ч.

Проведенные опыты показали, что при увеличении содержания золы-унос Харьковского термического завода в цементе на 12% по массе, прочность бетона при сжатии уменьшается на 27%, а плотность бетона, при этом, уменьшается на 5%.

Таблица 3

Зависимость свойств бетона от содержания золы-унос в цементе

	Содержание золы-унос в цементе, %	Расход материалов на опыт, г				Плотность бетона, кг/м <sup>3</sup>	Прочность при сжатии, МПа
		цемент	зола-унос	песок	вода		
	0	700	0	2100	400	2128	15,4
	2	686	14	2100	400	2113	13,6
	4	672	28	2100	400	2083	13,4
	6	658	42	2100	400	2069	12,9
	8	644	56	2100	400	2055	12,6
	10	630	70	2100	400	2047	11,9
	12	616	84	2100	400	2027	11,2

Таким образом, полагают, что гидравлическая активность проявляется в тех топливных золах, осадочные породы которых содержат условно глинистое вещество (каолинит)  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ , которое в процессе нагревания теряет химически связанную воду и переходит в метаксаолин  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Однако, для большинства зол такая реакция не характерна, что объясняется разным поведением глинистых минералов, содержащихся в угле при нагревании. Для глинистого вещества монтмориллонитового состава плавление наблюдается при температуре  $900 \dots 1050^\circ C$ . Гидрослюдистые глины дают расплав при более высоких температурах  $1000 \dots 1200^\circ C$ .

Для образования метаксаолина требуются два условия: соответствующий минеральный состав исходной глинистой породы и требуемая температура в топке. В продуктах сжигания ТБО метаксаолин, видимо, практически отсутствует. Золо-унос из продуктов сжигания бытовых отходов по сравнению с топливными золами-уносом обладают незначительной гидравлической активностью. Ограничение гидравлической активности золо-уноса можно объяснить незначительным содержанием условно глинистого вещества в бытовых отходах и низкой температурой сжигания. Наряду с этим, считают, что твердение смешанных вяжущих, состоящих из золы ТЭС и портландцементного клинкера, следует рассматривать как пуццолановую реакцию. Хотя в золах пуццоланы как таковые отсутствуют, при сгорании угля происходит переход его минеральной части в аморфное или чаще в стекловидное состояние. Единого мнения по этому вопросу нет. Отмечают положительное

влияния взаимодействия частиц цемента, золы и шлака, находящихся в тесном контакте и плотном соприкосновении друг с другом, т.е. улучшается гранулометрия такой смеси.

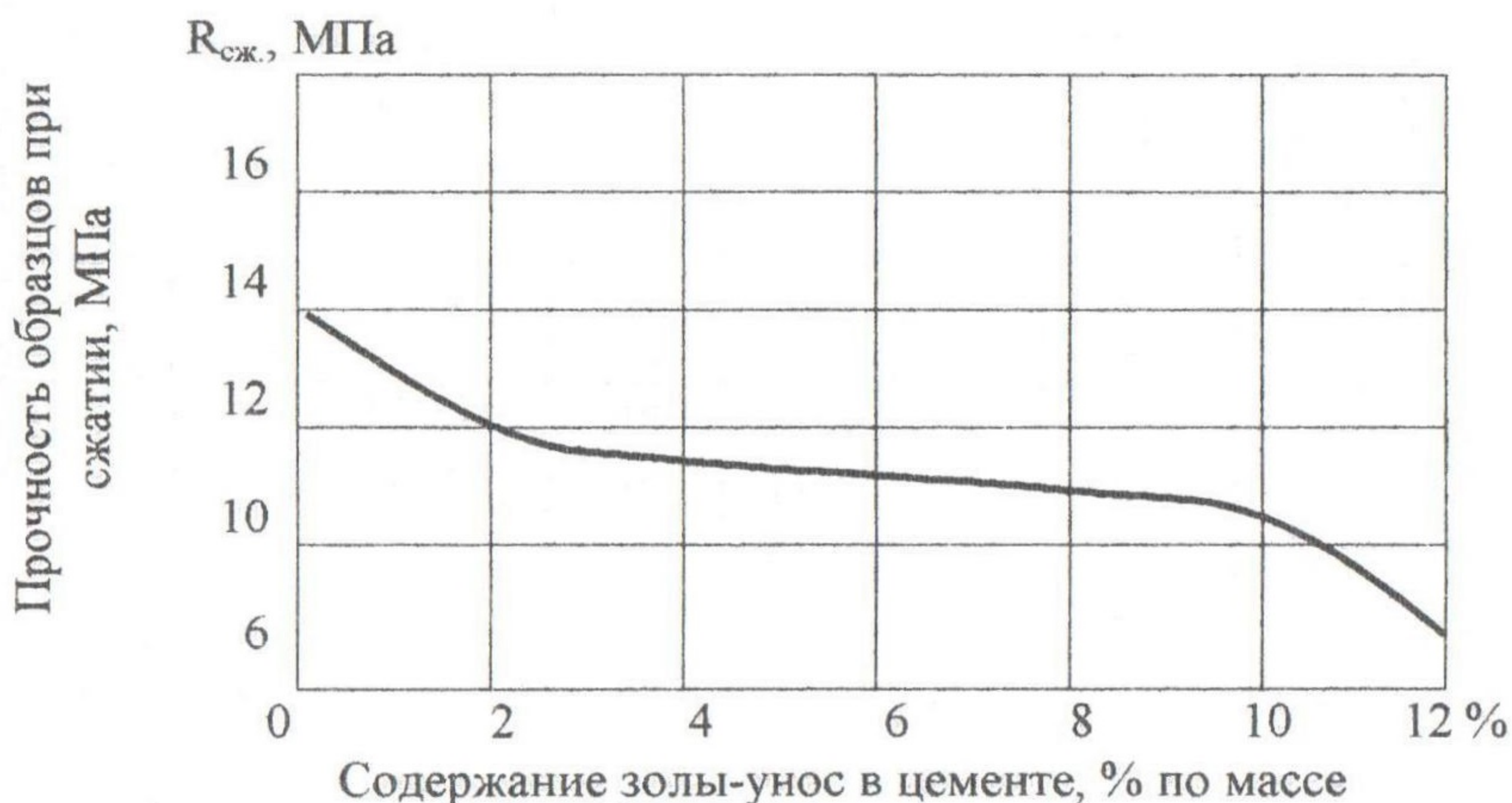


Рис. 1. Влияние замены части цемента в бетонах золой-унос

Таким образом, хотя нами определено образование кристаллогидратов и других новообразований при затворении продуктов сжигания ТБО водой (а также смеси этих продуктов с вяжущими), но их количество так незначительно, что заметного положительного влияния на прочность образцов бетона, изготовленных с частичной заменой цемента на продукты сжигания ТБО, эти процессы не оказывают.

Для выяснения закономерности при взаимодействии золы-унос и золошлаковой смеси с известковой водой, нами проводились кратковременный и долговременный эксперименты.

Кратковременный эксперимент проводился следующим образом. Навески золошлаковой смеси заливались известковой водой и дистиллированной водой в соотношении 1 : 10. Колбы встряхивались на вибраторе 40 минут. Отфильтровывались водная или водно-щелочная вытяжки и анализировались. Опыт повторялся 4 раза. Параллельно аналогично проводились холостые опыты со щелочным раствором. Результаты анализов водной и щелочной вытяжек золошлаковой смеси приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Взаимодействие золошлаковой смеси при контакте с известковой водой, соотношение 1 : 10, время взаимодействия 40 минут

Показатель	Золошлаковая смесь, мг-экв. ионов в 100 г	Известковая вода, мг-экв./л	Анализ водной вытяжки		Анализ щелочной вытяжке	
			мг-экв./л	% от исходного в золошлаковой смеси	мг-экв./л	% от исходного в золошлаковой смеси
Щелочность	-	37,6	5,4 ± 0,78	-	31 ± 4,0	-
Хлориды	2,5	-	0,98 ± 0,2	39	1,4 ± 0,25	56
Сульфаты	325	-	2,9 ± 1,4	0,9	30,8 ± 1,1	9,5
Кальций	596	71,5	6,1 ± 2,4	1,05	56,7 ± 2,4	2,5

Таблица 5

Результаты анализа щелочной вытяжки золы-унос и золошлаковой смеси при соотношении вещество : известковая вода – 1 : 30, время взаимодействия 20 суток

Показатель	Зола-унос			Золошлаковая смесь			Известковый раствор
	проба 1	проба 2	проба 3	проба 1	проба 2	проба 3	
Навеска пробы, г	2,8368	2,8184	2,8234	3,0939	3,0802	2,9613	-
Щелочность, мг-экв./г	33	40	22	31	38	37	44
Ca(OH) <sub>2</sub> , г/л	1,22	1,48	0,81	1,14	1,40	1,36	1,628
Сульфаты, г-ион/л SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,047	0,036	0,018	0,61	0,99	1,03	0,036
% SO <sub>3</sub> от навески	0,035	0,027	0,014	0,50	0,52	0,30	-

Эксперимент показал, что:

- часть гидроксильных групп задерживаются (расходятся) в золошлаковой смеси. Щелочность в щелочной вытяжке ниже, чем в исходном щелочном растворе;
- количество сульфатов и хлоридов, переходящих в раствор, значительно повышается в щелочной вытяжке;
- часть ионов кальция задерживается в шлаке, вероятно, из-за образования гидросиликатов кальция, плохо растворимых в воде;
- разница между катионами и анионами в водной вытяжке, видимо, приходится на щелочные металлы.

Долговременный эксперимент проводили следующим образом. Около 3 г каждого из образцов золы-унос и золошлаковой смеси заливали 90 мл известковой воды, содержащей 0,0408 г-экв/л  $\text{Ca}^{2+}$  (0,82 г/л) и 0,044 г-экв/л  $\text{OH}^-$  (0,748 г/л). Выдерживали 20 суток, периодически встряхивая. Отфильтровали и определили щелочность фильтрата, содержание в фильтрате сульфатов и изменение концентрации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по сравнению с холостым опытом. Результаты (табл. 5) подтверждают данные кратковременного эксперимента. Закономерности изменения этих показателей одинаковы для всех образцов, т.е. проявляется взаимодействие золы-унос и золошлаковой смеси с известью.

Итак, приведенные в таблицах 4 и 5 данные однозначно показывают, что имеет место взаимодействие золошлаковой смеси и золы-унос с гидроокисью кальция: часть гидроокиси расходуется. В литературе также имеются данные о возможности образования плохо растворимого гидросиликата кальция в аналогичных условиях.

### *Вывод*

На основании проведенных исследований установлено, что гидравлическая активность продуктов сжигания ТБО по сравнению с топливными золами и шлаками незначительна, из-за низкого содержания условно глинистого вещества в бытовых отходах и относительно низкой температуры сжигания ТБО. Установлено, что имеет место взаимодействие золошлаковой смеси и золы-унос с гидроокисью кальция. Содержание  $\text{SiO}_2$  в продуктах сжигания ТБО в 2...3 раза ниже, а  $\text{CaO}$  в 3 раза выше топливных.

### *Литература*

Использование продуктов сжигания твердых бытовых отходов в строительстве / Дорофеев В.С., Жудина В.И., Майстренко О.Ф. Одесса: Город мастеров, 2002. - 134 с.