

УДК 669.054.82, 691.421

РЕЦИКЛИНГ ШЛАКОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СЖИГАНИЯ ТВЕРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

Шиманский А.Ф., Власов О.А., Никифорова Э.М., Еромасов Р.Г.,
Симонова Н.С., Васильева М.Н.

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: kmp198@inbox.ru

Настоящая статья посвящена исследованию процессов получения керамического кирпича с введением шлаков от термической переработки твердых бытовых отходов. Перспективным направлением признано проведение высокотемпературного сжигания твердых бытовых отходов без предварительной сортировки при температуре 1400–1600 °С с интенсивной продувкой ванны расплава окислительными газовыми струями. Метод сжигания отходов в печах со шлаковым расплавом позволяет получать тепло, электроэнергию и плавные шлаки для производства строительных материалов. Основными фазами шлака являются CaSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Выявлена возможность получения керамических стеновых материалов с использованием в качестве отошающей и топливной добавки шлаков от сжигания твердых бытовых отходов. Добавка шлаков в сырьевые смеси на основе высокочувствительных пластичных глин и суглинков способствует снижению их чувствительности к сушке, уменьшению воздушной усадки и, следовательно, повышению трещиностойкости. Минимальное значение 5,4% достижимо при использовании шлака 90–60 мас. % фракции $-0,5 + 0,4$ мм и 10–40 мас. % фракции $-0,4 + 0,27$ мм. Минимально возможное водопоглощение (19,5%) достижимо при использовании фракции шлаковых отходов $-0,27 + 0,2$ мм в количестве 60–85 мас. % и 40–15 мас. % фракции $-0,4 + 0,27$ мм. Возможность регулирования водопоглощения связана с наличием в составе керамической массы шлаковых отходов, содержащих стекловидную легкоплавкую составляющую, и реализацией механизма спекания с участием жидкой фазы.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, керамический кирпич, усадка, водопоглощение, симплекс-план, жидкофазное спекание, шлаковый расплав

RECYCLING OF SLAG FROM HIGH-TEMPERATURE INCINERATION OF MUNICIPAL SOLID WASTE IN THE TECHNOLOGY OF CERAMIC BRICKS

Shimanskiy A.F., Vlasov O.A., Nikiforova E.M., Eromasov R.G.,
Simonova N.S., Vasileva M.N.

Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: kmp198@inbox.ru

The real article is sanctified to research processes of expanded ceramic bricks with the introduction of slag from the thermal processing of municipal solid waste. A promising direction is recognized the high temperature incineration of municipal solid waste without pre-sorting at a temperature of 1400–1600 °C with intensive blowing molten bath oxidizing gas jets. The method of incineration in furnaces with molten slag produces heat, electricity and processed slag for production of building materials. The main phases of the slag is CaSiO_3 , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$. Revealed the possibility of ceramic wall materials to use as a fuel additive emaciated and slag from the combustion of municipal solid waste. The addition of slag in raw mixtures based on highly plastic clay loam and reduces their sensitivity to drying shrinkage reducing the air and, therefore, increase fracture toughness. The minimum value of 5,4% is achievable using slag 90–60 wt. % fraction $0,4 + -0,5$ mm and 10–40 wt. % of a fraction $-0,4$ mm + 0,27. The minimum possible water absorption (19,5%) is achievable by using fraction ash waste $-0,27 + 0,2$ mm in an amount of 60–85 wt. % And 40–15 wt. % Of a fraction $-0,4 + 0,27$ mm. Ability to control water absorption due to the presence in the composition of the ceramic paste of slag containing component and a vitreous fusible realization sintering mechanism involving the liquid phase.

Keywords: municipal solid waste, ceramic bricks, shrinkage, water absorption, the simplex plan, the liquid-phase sintering, molten slag

В современных условиях из многомиллионных городов России осуществляется вывоз ТБО на мусорные свалки, при этом не рассматриваются возникающие в связи с захоронением отходов проблемы испарения, проникновения загрязняющих веществ в почву, разложения и захвата громадного количества плодородных сельскохозяйственных земель. В среднем по России город с населением около 1 млн человек производит ТБО 300–360 тыс. тонн в год [3].

Глобальные проблемы хранения и переработки твердых бытовых отходов (ТБО) помимо решения экологических задач должны быть интегрированы на достижение энергетических и экономических эффектов. При этом химический состав отходов потребления позволяет энергетически и экономически целесообразно находить эффективные пути их утилизации. Наиболее эффективным и распространенным в мире способом переработки ТБО является их сжигание в топочных

устройствах специальных котлоагрегатов, конструкция которых учитывает специфические свойства ТБО: высокая влажность (более 50%); широкое разнообразие компонентов, включая черные и цветные металлы, строительный мусор, пластмассу, древесину, текстиль, высоковязкие вещества и т.д. [4, 5].

Как отмечается [6], переработка ТБО осуществляется по типам и видам отходов путем предварительной сортировки, при этом все, что не прошло сортировку, сжигается в мусоросжигательных печах, а продукты сжигания захороняются на полигонах. Детальное обследование полигонов [3] показало, что в фильтрате полигонов содержится в сотни раз больше токсичных соединений, чем в выбросах в атмосферу. Крупным недостатком существующих способов сжигания ТБО является образование огромной массы (до 25% от исходной) вторичных отходов, шлаков, нуждающихся либо в утилизации в различных отраслях (стройиндустрии, металлургии, жилищно-коммунальном хозяйстве и т.д.), либо в повторном захоронении. Кроме того, экологическую опасность представляют отходящие газы при сжигании ТБО. Так, при сжигании 1 тонны ТБО образуется до 400 м³ газов в виде диоксида углерода, паров воды и различных примесей. Мусоросжигательные печи, как отмечают исследователи, могут быть источниками цинка, кадмия, свинца и других тяжелых металлов, оседающих вокруг мусоросжигательных заводов и образующих так называемые пятна загрязнения, попадая в грунтовые воды за счет водорастворимых форм отдельных металлов [6].

Основной недостаток существующих мусороперерабатывающих заводов – низкая температура сжигания 950–1150 °С, при этом в шлаках образуется несвязанный оксид кальция, который снижает стойкость материала при наличии влаги, что сдерживает применение шлаков в различных отраслях промышленности, например в производстве строительных материалов. Повысить температуру сжигания ТБО, а следовательно, температуру шлака до 1400–1600 °С и получить плавные шлаки позволяет использование кислорода при горении ТБО, что дает возможность связать СаО в шлаке с другими оксидами.

Перспективным направлением признано проведение высокотемпературного сжигания ТБО без предварительной сортировки при температуре 1400–1600 °С с интенсивной продувкой расплава окислительными газовыми струями [6], что обеспечивает отсутствие в отходящих газах высокотоксичных соединений уже при выходе их печи и перевод всех отходов в жидкое состояние,

включая металлы, камни, стекла, керамику и т.п., связывая их в легкоплавкие соединения. Имеется зарубежный и отечественный промышленный опыт получения при сжигании ТБО тепла, электроэнергии, бензина и дизтоплива из отходящих газов, полученных при сжигании ТБО [3–5]. Минеральная часть расплава при дальнейшей переработке может найти широкое применение в производстве разнообразного спектра строительных материалов.

В России имеются более эффективные технологии переработки ТБО методом сжигания в печах со шлаковым расплавом, не имеющих аналогов в мире и обладающих рядом достоинств по сравнению с зарубежными технологиями с получением тепла, электроэнергии и плавных шлаков для производства строительных материалов [3–5]. Температура плавления этих шлаков лежит в пределах 1200–1350 °С и зависит в основном от соотношения в них СаО/SiO₂.

Материалы и методы исследования

Фазовый состав шлака определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Температура плавления определена на термоанализаторе Simultaneous DSC-TGA Q Series TM (SDT Q 600). Элементный состав шлака определяли рентгеноспектральным анализом на спектрометре Lab Center XRF-1800 Shimadzu (Japan). Измельчение исходных сырьевых материалов осуществили на щековой дробилке ШД-6. Фракционирование проведено на ситовом анализаторе ВПТ-220. Оптимизация фракционного состава шлака от сжигания ТБО проведена методом симплекс-решетчатого планирования эксперимента путем реализации плана Шеффе.

Результаты исследований и их обсуждение

Производство керамических изделий в Сибирском регионе базируется на использовании запесоченных низкокачественных суглинков, нуждающихся в улучшении и направленном регулировании его технологических свойств. Перспективным путем интенсификации процесса спекания является использование корректирующих добавок-отходов промышленного производства и потребления, позволяющих переводить процесс спекания в фазу его интенсивного течения, в частности за счет увеличения количества жидкой фазы и реализации механизма жидкофазного спекания.

Усредненный состав шлака, получаемого при сжигании ТБО, приведен в табл. 1, химический состав объекта исследований приведен в табл. 2.

Схема переработки ТБО представлена на рис. 1 [3–5]. Бытовые отходы доставляются на завод автотранспортом, где разгружаются в бункер-накопитель. С помощью

грейферного крана 1 шихта загружается в горловину шлюзового загрузочного устройства 2, откуда периодически попадает непосредственно в печь шлакового расплава 3. В печь через фурмы 4 осуществляется подвод смеси воздуха с кислородом, обогащенного на 40% по кислороду. Кислород берется от мембранных кислородных станций производительностью от 2000 до 6000 м³/ч, выпускаемых в России и Китае чистотой до 95% по кислороду. Температура в печи колеблется от 1400 до 1600 °С в зависимости от схемы переработки. В печи ТБО либо смесь ТБО и кускового угля размером до 200 мм в связи с большими термическими напряжениями разрывается на мелкие части и в течение 3–5 с сгорает за счет насыщения расплава шлака кислородом. Расплав шлака, получаемый в результате горения ТБО и угля, удаляется периодически либо непрерывно в зависимости от производительности печи через шпуровое отверстие 5 и направляется на складирование для последующей утилизации. Пылеунос из печи, как показывает практика работы этих печей, не превышает 0,15%.

Металлы, содержащиеся в золе угля и ТБО, восстанавливаются углеродом ТБО и угля при указанных температурах, собираются в нижней части печи и имеют состав, близкий к чугуна (обычно из-за высокого присутствия железа в золе угля).

После накопления металла в печи, его периодически сливают через шпуровое отверстие 6 и отправляют на дальнейшую переработку. Усредненный состав чугуна, мас. %: С – 4,2–4,6; Si – 0,03; Mn – 0,04; P – 0,1; S – 0,08; остальное железо. Исходя из диаграммы плавкости системы Fe – С температура плавления его лежит в пределах 1150–1200 °С.

Получаемые высокотемпературные газы, содержащие горючие газы СО и Н₂, дожигаются в котле-утилизаторе 7 за счет подачи воздуха через фурму 8. Горячие газы идут на получение перегретого пара, который подается в парогенератор 9 для получения электроэнергии, а отработанный пар поступает в систему отопления. В расчетах КПД преобразования пара в электроэнергию принят 41% [1].

Охлажденные после котла-утилизатора до температуры 250 °С газы поступают в систему пылегазоочистки.

В табл. 2 приведен химический состав плавленного шлака, полученного от сжигания ТБО.

Основными фазами шлака являются CaSiO₃, Ca₂MgSi₂O₇, что близко по минералогическим составляющим к доменным шлакам. Температура плавления шлака составляет 1210 °С.

Результаты элементного состава шлака представлены в табл. 3.

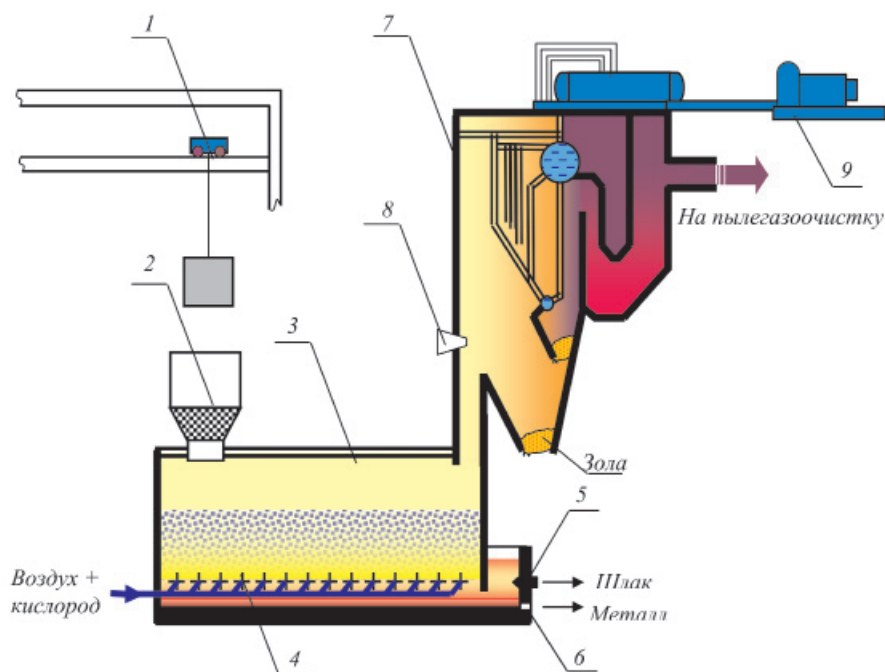


Рис. 1. Схема переработки ТБО:

1 – грейферный кран; 2 – шлюзовое загрузочное устройство; 3 – печь шлакового расплава;
4 – дутьевые фурмы; 5 – шпур выпуска шлака; 6 – шпур выпуска металла;
7 – котел-утилизатор; 8 – воздушная фурма; 9 – парогенератор

Таблица 1

Химический состав шлаков от сжигания ТБО (мас. %) [1]

Наименование отхода	Содержание компонентов				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Шлак от сжигания ТБО	7–40	7–9	9–11	7–40	9–11

Таблица 2

Средний химический состав шлака от сжигания ТБО (мас. %)

Состав шлака, % мас. %	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Прочие
ТБО	51,74	20,83	10,06	1,01	1,88	1,53	1,52	2,43	9

Таблица 3

Элементный состав шлака, мас. %

Состав	O	Si	Ca	C	Al	Fe	Mg	Прочие
Шлак	43,3	20,1	16,8	4,3	2,8	6,4	3,1	3,2

Использование шлаков от сжигания твердых бытовых отходов (ТБО) в качестве топливного и отощающего компонента шихты в производстве керамического кирпича в количестве 15–40 мас. % к пластичным глинам улучшает формовочные, сушильные и обжиговые свойства смеси. Добавка шлаков в сырьевые смеси на основе высокочувствительных пластичных глин и суглинков способствует снижению их чувствительности к сушке, уменьшению воздушной усадки и, следовательно, повышению трещиностойкости [1, 2]. В качестве объектов исследования выбраны фракции шлака –0,5 + 0,4 мм; –0,4 + 0,28 мм; –0,28 + 0,2 мм. С целью выявления оптимального количества шлаковых отходов в керамической массе были проведены опыты по оценке водопоглощения, а также линейной и объемной воздушной усадки опытных масс. Результаты изменения свойств приведены на рис. 2 и в табл. 4.

Данные табл. 4 свидетельствуют о некотором повышении водопоглощения с ростом содержания отхода. Увеличение вводимого шлака свыше 15 мас. % признано нецелесообразным ввиду резкого повышения водопоглощения. При этом эффект

снижения усадочных явлений затухает с увеличением содержания отхода свыше 15 мас. %. Кроме того, был учтен фактор существенного отощения керамической заводской шихты при увеличении содержания отхода свыше 15 мас. %. Исследования по оптимизации фракционного состава шлака проведены на заводской шихте ООО «Сибирский элемент» (г. Красноярск) с корректировкой содержания суглинка Кубековского месторождения в сторону уменьшения его содержания на 15 % за счет дополнительного введения в шихту техногенного продукта. Замена глины Кантатского месторождения на отход не предусматривалась во избежание ухудшения пластических свойств шихты.

В качестве параметров оптимизации выбраны размеры фракций шлака от сжигания ТБО: x_1 – фр. –0,5 + 0,4 мм; x_2 – фр. –0,4 + 0,27 мм; x_3 – фр. –0,27 + 0,2 мм.

На фиксированном уровне поддерживались следующие технологические параметры: размер частиц глины – менее 1 мм; формовочная влажность – 25%; состав шихты (мас. %): глина кантатская – 15, шлак – 15, суглинок кубековский – 70; давление формования – 0,9 МПа.

Таблица 4

Свойства керамических масс (усадка) и обожженных образцов (водопоглощение)

Количество вводимого отхода, мас. %	$l_{\text{возд}}$, %	$V_{\text{возд}}$, %	W , %
5	4,50	27,0	6,1
10	4,70	16,95	7,1
15	4,70	16,95	8,9
20	4,70	16,95	18,4
Масса без отхода (заводская шихта)	10,00	24,50	13,00

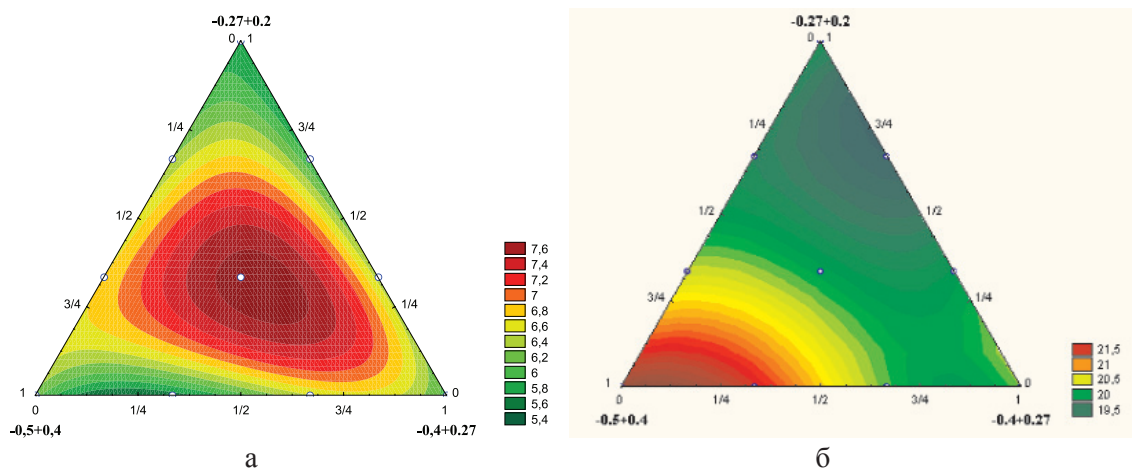


Рис. 2. Проекция линий равных линейной воздушной усадки (а) и водопоглощения на трёхкомпонентный симплекс (б)

Результаты влияния фракционного состава шлаков ТБО на усадочные явления в керамических массах и водопоглощение обожженных образцов приведены на рис. 2.

Уравнение регрессии:

$$I_{\text{лин.возд}} = 6,1 \cdot x + 5,9 \cdot y + 5,7 \cdot z - 0,225 \cdot x \cdot y + 2,25 \cdot x \cdot z + 1,125 \cdot y \cdot z - 6,525 \cdot x \cdot y \cdot (xy) + 1,8 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 2,925 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 39,15 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

Как следует из рис. 2, минимальная усадка достижима в весьма широких пределах. Минимальное значение 5,4% достижимо при использовании шлака 90–60 масс. % фракции –0,5 + 0,4 мм и 10–40 масс. % фракции –0,4 + 0,27 мм.

Эффект снижения воздушной линейной и объемной усадки связан с отошающим эффектом за счет понижения содержания глинистых частиц ввиду замены части глинистого пластичного сырья на непластичную корректирующую добавку. При этом в работе уделено внимание эффекту отошения, связанному с гранулометрическим составом шлака. Введение отошающей добавки снижает усадочные напряжения, улучшает структуру и снижает свилеобразование при экструзии глиняного бруса. С вводом шлака воздушная, огневая линейная и объемная усадки уменьшаются. С целью снижения усадочных напряжений доказана целесообразность применения крупной фракции отходов – фр. –0,5 + 0,4 мм.

Уравнение регрессии:

$$W = 21,93 \cdot x + 20,21 \cdot y + 19,71 \cdot z - 1,305 \cdot x \cdot y - 3,87 \cdot x \cdot z - 2,2275 \cdot y \cdot z + 4,905 \cdot x \cdot y \cdot (xy) + 0,135 \cdot x \cdot z \cdot (x - z) + 3,8025 \cdot y \cdot z \cdot (y - z) + 4,2075 \cdot x \cdot y \cdot z.$$

Минимально возможное водопоглощение (19,5%) достижимо при использовании фракции шлаковых отходов –0,27 + 0,2 мм в количестве 60–85 и 40–15 мас. % фракции –0,4 + 0,27 мм.

Возможность регулирования водопоглощения связана с наличием в составе керамической массы шлаковых отходов, содержащих стекловидную легкоплавкую составляющую, и реализацией механизма спекания с участием жидкой фазы.

Заключение

Выполненный комплекс исследований выявил возможность реализации жидкофазного спекания керамических масс за счет ввода корректирующей добавки шлаков от сжигания твердых бытовых отходов в печах без предварительной сортировки при температуре 1400–1600 °С с интенсивной продувкой ванны расплава окислительными газовыми струями. Метод сжигания в печах со шлаковым расплавом не имеет аналогов в мире и обладает рядом достоинств по сравнению с зарубежными

технологиями с получением тепла, электроэнергии и плавящихся шлаков для производства строительных материалов. Минимально возможное водопоглощение (19,5%) достижимо при использовании фракции отходов $-0,27 + 0,2$ мм в количестве 60–85 и 40–15 мас. % фракции $-0,4 + 0,27$ мм. Минимальная усадка достижима в весьма широких пределах. Минимальное значение усадки 5,4%, достижимое при использовании шлака 90–60 мас. % фракции $-0,5 + 0,4$ мм и 10–40 мас. % фракции $-0,4 + 0,27$ мм.

Список литературы

1. Власов О.А. Теплофизическая оценка работы печи со шлаковым расплавом при переработке ТБО / О.А. Власов, В.В. Мечев, П.В. Мечев // ТБО. – 2015. – № 11. – С. 19–21.
2. Книгина Г.И., Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей / Г.И. Книгина, Э.Н. Вершинина, Л.Н. Тацки. – М.: Высшая школа, 1985. – 196 с.
3. Мечев В.В. Термическая переработка углей, бытовых и промышленных отходов с получением электроэнергии и товарных продуктов / В.В. Мечев, О.А. Власов, П.В. Мечев; под ред. заслуженного деятеля науки и техники РСФСР проф. д-р. техн. наук В.В. Мечева – М.: Буки Веди, 2012. – 346 с.
4. Мечев В.В. Реконструкция ТЭЦ, ТЭС и ГРЭС для переработки ТБО / В.В. Мечев, О.А. Власов // ТБО. – 2013. – № 4. – С. 27–30.
5. Мечев В.В. Переработка ТБО в печах со шлаковым расплавом / В.В. Мечев, О.А. Власов // ТБО. – 2014. – № 2. – С. 20–25.
6. Нефедов Б.Н. Высокотемпературное сжигание промышленных и бытовых отходов в едином технологическом

процессе / Б.Н. Нефедов, В.Ф. Павлов, И.В. Зеньков // Экология и промышленность России. – 2014. – № 11. – С. 4–7.

7. Никифорова Э.М. Расширение сырьевой базы техногенных корректирующих добавок в производстве керамических материалов / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, Т.В. Ступко, Н.С. Симонова, М.Н. Васильева, Д.С. Астрединов, Е.А. Каплина // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: www.science-education.ru/121-19342.

References

1. Vlasov O.A. Mechev Teplofizicheskaya ozenka raboti pechi so shlakovim rasplavom pri pererabotke TBO / O.A. Vlasov, V.V. Mechev, P.V. Mechev // TBO 2015. no. 11. pp. 19–21.
2. Knigina G.I. Laboratornyye raboty po tekhnologii stroitelnoy keramiki i iskusstvennykh poristykh zapolniteley / G.I. Knigina, E.N. Vershinina, L.N. Tatski – M.: Vysshaya shkola, 1985. 196 p.
3. Mechev V.V. Termicheskaya pererabotka ugley, bytovykh i promyshlennykh otkhodov s polucheniyem elektroenergii i tovarnykh produktov / V.V. Mechev, O.A. Vlasov, P.V. Mechev; Pod red. zasluzhennogo deyatelya nauki i tekhniki RSFSR prof. d-r.tekhn.nauk V.V. Mecheva. M.: Buki Vedi, 2012. 346 p.
4. Mechev V.V. Rekonstruktsiya TETS, TES i GRES dlya pererabotki TBO / V.V. Mechev, O.A. Vlasov // TBO. 2013. no. 4. pp. 27–30.
5. Mechev V.V. Pererabotka TBO v pechakh so shlakovym rasplavom / V.V. Mechev, O.A. Vlasov // TBO. 2014. no. 2. pp. 20–25.
6. Nefedov B.N. Vysokotemperaturnoye szhiganiye promyshlennykh i bytovykh otkhodov v yedinom tekhnologicheskome protsesse // B.N. Nefedov, V.F. Pavlov, I.V. Zenkov / Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2014. no. 11. pp. 4–7.
7. Nikiforova E.M. Rasshireniye syrvevoy bazy tekhnogennykh korrektiruyushchikh dobavok v proizvodstve keramicheskikh materialov / E.M. Nikiforova, R.G. Yeromasov, T.V. Stupko, N.S. Simonova, M.N. Vasilyeva, D.S. Astredinov, Ye.A. Kaplina // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya. 2015. no. 1; URL: www.science-education.ru/121-19342.