

*Д. В. Бесполитов, П. П. Панков, Н. А. Коновалова, Т. А. Гороян*

*Забайкальский институт железнодорожного транспорта – филиал Иркутского государственного университета путей сообщения», г. Чита, Российская Федерация*

## **ПОВЫШЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ С ЦЕЛЬЮ ИХ УТИЛИЗАЦИИ В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ**

**Аннотация.** В настоящей работе показана эффективность применения метода механической активации для повышения реакционной способности золы уноса, что позволит обеспечить ее эффективную утилизацию в составах дорожных грунтобетонных. Установлено, что механоактивация позволяет увеличить удельную поверхность золы и количество карбонатных фаз. Это будет способствовать повышению прочностных характеристик грунтобетонных. Механическую активацию золы уноса проводили с помощью истирателя вибрационного чашевого в воздушной атмосфере в течение 60 с, загрузка пробы в размольный стакан - 50 г. Отношение массы стальных размольных тел (ролик и кольцо) к массе образца составляло 32:1, доза подведенной механической энергии – 0,72 кДж/г. Выявлено, что вследствие механоактивации в золе происходят процессы дегидратации и карбонизации. Показано, что механическая активация золы уноса приводит к уменьшению истинной плотности от 1587 до 1469 кг/м<sup>3</sup> и увеличению ее удельной поверхности от 3130 до 6110 м<sup>2</sup>/кг, что свидетельствует о возможности более эффективного заполнения микропустот и пор частицами золы при формировании структуры грунтобетонных.

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы, зола уноса, механоактивация, утилизация отходов производства, дорожно-строительные материалы

*D. V. Bespolitov, P. P. Pankov, N. A. Konovalova, T. A. Goroyan*

*Zabaikalsk Rail Transport Institute, a branch of Irkutsk State Transport University, Chita, the Russian Federation*

## **INCREASING REACTIVITY OF ASH AND SLAG WASTE FOR THEIR UTILIZATION IN ROAD CONSTRUCTION**

**Abstract.** This paper shows the effectiveness of using the mechanical activation method to increase the reactivity of fly ash, which will ensure its effective utilization in road soil concrete compositions. It has been established that mechanical activation makes it possible to increase the specific surface area of ash and the amount of carbonate phases. This will help improve the strength characteristics of soil concrete. Mechanical activation of fly ash was carried out using a vibrating bowl grinder in air for 60 s, sample loading into the grinding jar was 50 g. The ratio of the mass of steel grinding bodies (roller and ring) to the mass of the sample was 32:1, the dose of mechanical energy supplied was 0.72 kJ/g. It was revealed that as a result of mechanical activation in the ash, the processes of dehydration and carbonization occur. It is shown that the mechanical activation of fly ash leads to a decrease in the true density from 1587 to 1469 kg/m<sup>3</sup> and an increase of its specific surface from 3130 to 6110 m<sup>2</sup>/kg, which indicates of the possibility of more efficient filling of microvoids and pores with ash particles during the formation of the soil concrete structure.

**Keywords:** ash and slag waste, fly ash, mechanical activation, production waste disposal, road construction materials

### **Введение**

Золошлаковые отходы, имеющие богатый химический состав и особые технико-эксплуатационные характеристики, могут выступать ценным вторичным сырьем для различных отраслей промышленности. Целесообразность утилизации зол уноса в составах дорожных грунтобетонных устанавливается с учетом их качества, дальности и стоимости перевозки, экономии цемента и ряда других факторов. Поэтому разработка эффективных составов дорожных грунтобетонных на основе техногенных грунтов и золошлаковых отходов ТЭЦ представляется актуальной задачей, позволяющей снизить материалоемкость производства и решить комплекс острых экологических проблем.

Наиболее эффективным способом утилизации зол уноса является их использование в качестве самостоятельного медленно твердеющего минерального вяжущего в составах грунтобетонных. При этом практически отсутствуют данные по применению инертных зол уноса.

Для перевода инертных зол в активное состояние используют методы механической активации [1], способствующие улучшению физико-механических характеристик дорожно-строительных материалов [2].

Под механической активацией следует понимать обработку вещества в высокоэнергетических аппаратах с целью количественного накопления дефектов структуры и повышения реакционной способности, что сопровождается увеличением удельной поверхности. В научной литературе указано, что длительность механической активации золошлаковых отходов может составлять 60-600 с [3-6] или даже 900-1200 с [1]. Однако увеличение времени обработки является экономически нецелесообразным и может приводить к снижению эффективности механической активации и, как следствие, уменьшению прочностных характеристик композиционных материалов [4]. Неоднородный состав золы уноса выступает сдерживающим фактором ее утилизации в составах дорожно-строительных материалов. Применение механохимической технологии позволяет провести гомогенизацию неоднородного состава золы уноса и решить эту проблему. Представляет интерес механоактивация золы уноса, позволяющая обеспечить достаточную дозу механической энергии и, вместе с тем, наименьшую энергозатратность. Для получения конкурентоспособных грунтобетонных основ на основе отходов производства целесообразным является применение механоактивации золы уноса длительностью 60 с.

### **Материалы и методы**

Фазовый состав изучали методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 3.0,  $U = 25$  кВ,  $I = 20$  мА, излучение –  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\text{Ni}$  – фильтр,  $2\theta = 5-55^\circ$ , шаг сканирования –  $0.05^\circ$ . Минералогический состав проб расшифровывали с помощью программы поиска фаз EVA (Diffracplus PDF-2, 2007 г.). ИК-спектры регистрировали инфракрасным Фурье спектрометром FTIR-8400S (SHIMADZU, Япония) на таблетках с  $\text{KBr}$ . Относительную интенсивность полос поглощения рассчитывали методом базисных линий, за единицу принимали наиболее интенсивную полосу поглощения с максимумом при  $1000-1100 \text{ см}^{-1}$ . Химический состав минерального сырья определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре эмиссионном Optima 5300DV 167-403 нм (Perkin Elmer, США). Истинную плотность и удельную поверхность золы уноса измеряли пикнометрическим методом и методом воздухопроницаемости с помощью прибора Товарова, соответственно.

Зола уноса отобрана на ТЭЦ-2 (г. Чита). Механическую активацию золы уноса проводили с помощью стирателя вибрационного чашевого ИВЧ-3 в воздушной атмосфере в течение 60 с. Загрузка пробы в один размольный стальной стакан составляла 50 г. Отношение массы стальных размольных тел (ролик и кольцо) к массе образца составляло 32:1, доза подведенной механической энергии –  $0,72 \text{ кДж/г}$ .

### **Результаты и их обсуждение**

Химический состав золы уноса,  $\omega$ , %:  $53,0 \text{ SiO}_2$ ;  $20,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ;  $9,2 \text{ CaO}$ ;  $8,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ;  $1,4 \text{ MgO}$ ;  $1,4 \text{ K}_2\text{O}$ ;  $1,2 \text{ TiO}_2$ ;  $0,7 \text{ SO}_3$ ;  $0,6 \text{ SO}_3$ ;  $0,4 \text{ CaO}_{\text{св}}$ ;  $0,3 \text{ MnO}$ ;  $0,2 \text{ Na}_2\text{O}$ ;  $1,1 \text{ C}$ ;  $1,8$  п.п.п. Минералогический состав: кварц, кальцит, полевой шпат, гётит, рентгеноаморфная фаза. ИК-спектр,  $\nu \text{ см}^{-1}$ :  $1454, 1435 (\nu \text{CO}_3^{2-})$ ;  $876 (\delta \text{CO}_3^{2-})$ ;  $797, 779 (\nu \text{SiO}_2)$ ;  $692, 671 (\nu \text{SiO}_2)$ ;  $3458 (\nu \text{OH})$ ;  $1092 (\nu \text{Si-O-Si(Al)})$ ;  $461 (\delta \text{Si-O-Si(Al)})$ ;  $563 (\delta \text{Fe-O-Fe})$ . Удельная эффективная активность естественных радионуклидов ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ):  $248 \text{ Бк/кг}$ .

Выявлено, что вследствие механоактивации в золе происходят процессы дегидратации и карбонизации. Так, в ИК-спектре (рисунок 1) исчезает полоса поглощения с максимумом при  $3458 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями ОН-групп молекул воды. Появляется полоса при  $2778 \text{ см}^{-1}$ , что связано с поглощением углекислого газа из воздуха. Повышается на 11 % относительная интенсивность дублета при  $1454$  и  $1435 \text{ см}^{-1}$ , отвечающего валентным колебаниям группы  $\text{CO}_3^{2-}$ . Изменения претерпевает область  $1200 - 1000 \text{ см}^{-1}$ : наблюдается трансформация полосы поглощения валентных колебаний группы  $\text{Si-O-Si(Al)}$  при  $1092 \text{ см}^{-1}$  на два максимума ( $1074$  и  $1179 \text{ см}^{-1}$ ) и смещение в сторону меньшей длины волны одного из них на  $22 \text{ см}^{-1}$ .

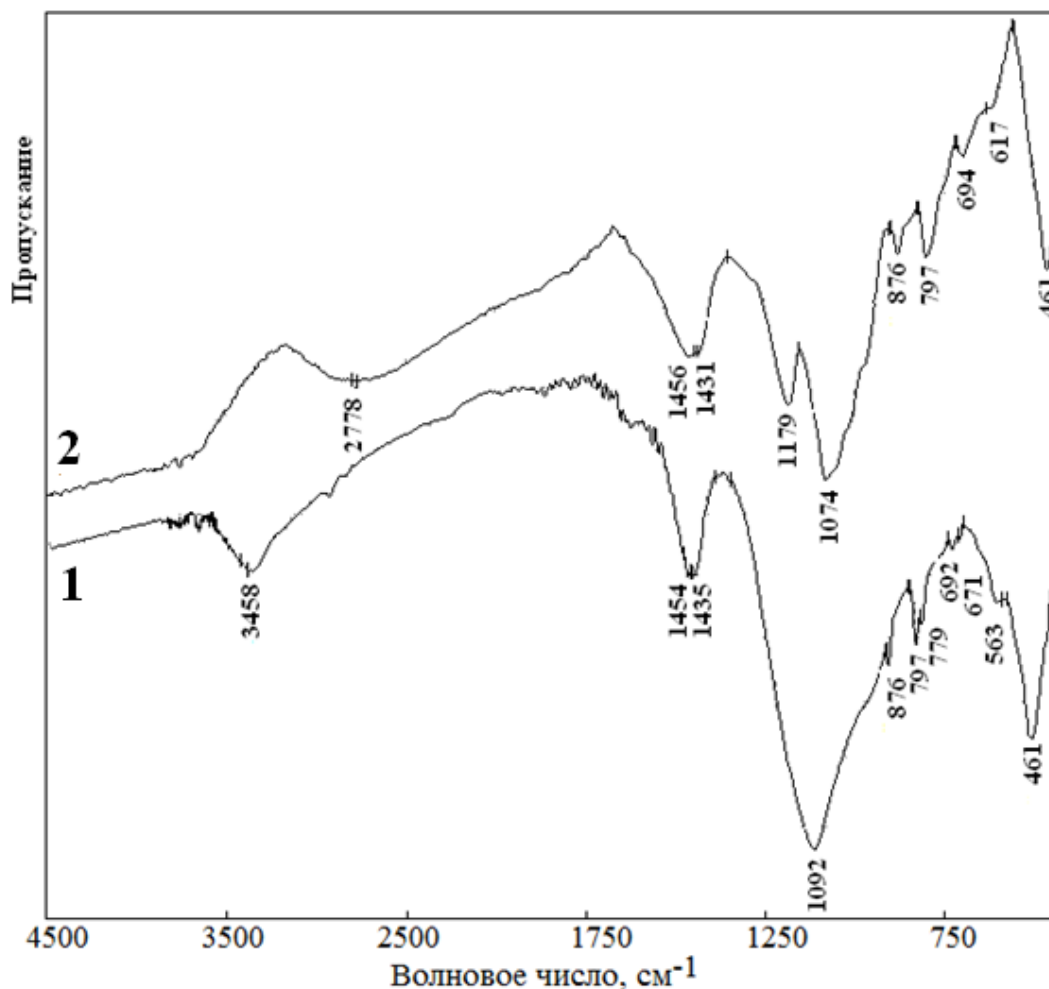


Рис 1. ИК-спектры образцов золы уноса: исходной (1), механоактивированной (2)

Данное смещение полосы поглощения объясняется замещением кремния на алюминий в кремнекислородных тетраэдрах. Учитывая разницу в валентностях атомов Si и Al, такие перестановки будут повышать дефектность структуры.

Установлено, что вследствие механической активации золы уноса истинная плотность уменьшается от 1587 до 1469 кг/м<sup>3</sup>, а ее удельная поверхность увеличивается от 3130 до 6110 м<sup>2</sup>/кг. Это позволяет предполагать возможность более эффективного заполнения микропустот и пор частицами золы при формировании структуры грунтобетонов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Власова В.В., Власов А.И. Особенности процесса механоактивации золошлаковых отходов теплостанций // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2009. – № S15. – С. 351-355.
2. Ломовский О.И., Болдырев В.В. Механохимия в решении экологических задач // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. – 2006. – № 79. – С. 1-221.
3. Калинин А.М., Гуревич Б.И., Калинин Е.В., Залкинд О.А. О гидратации механоактивированной низкокальциевой золы ТЭС // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 4. – С. 395-402.
4. Калинин А.М., Гуревич Б.И., Калинин Е.В., Семушин В.В., Залкинд О.А. Синтез геополимеров на основе золы уноса с применением механоактивации // Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2020. – № 17. – С. 241-245.

5. Кожухова Н.И., Жерновский И.В., Фомина Е.В. Фазообразование в геополимерных системах на основе золы-уноса Апатитской ТЭЦ // Строительные материалы. – 2015. – № 12. – С. 85-88.

6. Endzhievskaya I.G., Vasilovskaya N.G., Dubrovskaya O.G., Baranova G.P., Chudaeva A.A. The effect of mechanical activation on the stabilization of ash properties of Krasnoyarsk CHP // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2018. – № 11 (7). – pp. 842-855.

## REFERENCES

1. Vlasova V.V., Vlasov A.I. [The main features of processes of mechanical activation of ashes and slag waste from thermoelectric plants], *Gornyj informacionno-analiticheskiy byulleten'* [Mining informational and analytical bulletin], 2009, no. S15, pp. 351-355. (In Russ.)

2. Lomovsky O.I., Boldyrev V.V. [Mechanochemistry for solving environmental problems], *Ekologiya. Seriya analiticheskikh obzorov mirovoj literatury* [Ecology. A series of analytical reviews of world literature], 2006, no. 79, pp. 1-221. (In Russ.)

3. Kalinkin A.M., Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Zalkind O.A. [On hydration of mechano-activated low-calcium ash of thermal power plants], *Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development], 2018, vol. 26, no. 4, pp. 395-402. (In Russ.)

4. Kalinkin A.M. Gurevich B.I., Kalinkina E.V., Semushin V.V. Zalkind O.A. [Synthesis of polymers based on fly ash using mechanical activation], *Trudy Fersmanovskoj nauchnoj sessii GI KNC RAN* [Proceedings of the Fersman scientific session of the GI KNC RAS], 2020, no. 17, pp. 241-245. (In Russ.)

5. Kozhukhova N.I., Zhernovsky I.V., Fomina E.V. [Phase Formation in Geo-Polymer Systems on the Basis of Fly Ash of Apatity TPS], *Stroitel'nye materialy* [Building materials], 2015, no. 12, pp. 85-88. (In Russ.)

6. Endzhievskaya I.G., Vasilovskaya N.G., Dubrovskaya O.G., Baranova G.P., Chudaeva A.A. [The effect of mechanical activation on the stabilization of ash properties of Krasnoyarsk CHP], *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2018, no. 11 (7), pp. 842-855.

## Информация об авторах

*Бесполитов Дмитрий Викторович* – младший научный сотрудник Научно-исследовательского проектно-технологического бюро «ЗабИЖТ-Инжиниринг», Забайкальский институт железнодорожного транспорта – филиала Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Чита, e-mail: zabizht\_engineering@mail.ru

*Панков Павел Павлович* – к.т.н., старший научный сотрудник Научно-исследовательского проектно-технологического бюро «ЗабИЖТ-Инжиниринг», Забайкальский институт железнодорожного транспорта – филиала Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Чита, e-mail: zabizht\_engineering@mail.ru

*Коновалова Наталья Анатольевна* – д.т.н., ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского проектно-технологического бюро «ЗабИЖТ-Инжиниринг», Забайкальский институт железнодорожного транспорта – филиала Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Чита, e-mail: zabizht\_engineering@mail.ru

*Гороян Тигран Андраникович* – студент, Забайкальский институт железнодорожного транспорта – филиала Иркутского государственного университета путей сообщения, г. Чита, e-mail: zabizht\_engineering@mail.ru

## Information about the authors

*Bespolitov Dmitry Viktorovich* – junior researcher of the Research Design and Technology Bureau "ZabIZhT-Engineering", Zabaikalsk Rail Transport Institute, a branch of Irkutsk State Transport University, Chita, e-mail: zabizht\_engineering@mail.ru

*Pankov Pavel Pavlovich* – candidate of technical sciences, senior researcher of the Research Design and Technology Bureau "ZabIZhT-Engineering", Zabaikalsk Rail Transport Institute, a branch of Irkutsk State Transport University, Chita, e-mail: [zabizht\\_engineering@mail.ru](mailto:zabizht_engineering@mail.ru)

*Konovalova Natalia Anatolyevna* – Doctor of Technical Sciences, leading researcher of the Research Design and Technology Bureau "ZabIZhT-Engineering", Zabaikalsk Rail Transport Institute, a branch of Irkutsk State Transport University, Chita, e-mail: [zabizht\\_engineering@mail.ru](mailto:zabizht_engineering@mail.ru)

*Goroyan Tigran Andranikovich* – student, Zabaikalsk Rail Transport Institute, a branch of Irkutsk State Transport University, Chita, e-mail: [zabizht\\_engineering@mail.ru](mailto:zabizht_engineering@mail.ru)