

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Исследование возможности применения золы сланца в качестве
минерального порошка при приготовлении асфальтобетонных
смесей**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы
направления 18.03.01 «Химическая технология»
Института химии

Лобанкова Евгения Валерьевича

Научный руководитель
к.х.н., доцент

С.Б. Ромаденкина

Заведующий кафедрой
д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

Саратов 2016

Введение. Выпускная квалификационная работа посвящена решению проблемы использования твердого техногенного отхода, образующегося при термической переработке горючих сланцев.

Актуальность работы. В связи с ростом потребностей человечества в энергии большое внимание уделяется производству жидкого и газообразного топлива, а также твердых углеродистых материалов. Особое место в научных разработках занимают низкосортные угли и сланцы. Использование их в энергетических установках приводит к тому, что твердые отходы, получаемые на стадиях добычи, обогащения и сжигания, являются источниками загрязнения окружающей среды.

С 60-х годов XX века важное место в энергетике Эстонии, Германии, США начали занимать горючие сланцы. Горючие сланцы можно рассматривать как перспективный источник для получения искусственного жидкого топлива и сырья для химической промышленности.

Как правило, промышленная переработка сланца с получением целевых продуктов осуществляется термически, т.е. пиролизом. Следствием термической переработки данного твердого топлива является накопление большого количества техногенного отхода - золы (до 800 кг золы из 1 т исходного сланца). В связи с этим перед сланцеперерабатывающей промышленностью встает проблема поиска новых способов её использования в промышленности. Наиболее рациональным направлением использования золы сланца как техногенного сырья является производство различного вида продукции строительного назначения.

На основе применения отходов промышленности возможно развитие производства не только традиционных, но и новых эффективных строительных материалов. Новые материалы обладают комплексом улучшенных технических свойств и в то же время характеризуются наименьшей ресурсоемкостью как в процессе производства, так и при применении.

Масштабы применения промышленных отходов от переработки сланцев в производстве строительных материалов в России и других развитых странах мира неуклонно увеличиваются. Одним из основных потребителей золы сланца может являться дорожное строительство.

В данной работе предложен способ использования золы сланца Коцебинского месторождения Саратовской области при приготовлении асфаль-

тобетонных смесей.

Целью работы являлось определение возможности замены доломитового порошка в асфальтобетоне на золу сланца Коцебинского месторождения Саратовской области.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

- провести экспериментальные исследования по термической переработке горючего сланца Коцебинского месторождения методом пиролиза;
- установить параметры процесса пиролиза, при которых удастся достичь максимального выхода продуктов;
- провести сравнительную характеристику физико-химических показателей доломитового порошка и золы сланца;
- определить основные физико-химические показатели приготовленных асфальтобетонных образцов: водонасыщение, предел прочности при сжатии, предел прочности на растяжение при расколе и изгибе, водостойкость, сцепление вяжущего с минеральной частью смеси.

Бакалаврская работа Лобанкова Евгения Валерьевича «Исследование возможности применения золы сланца в качестве минерального порошка при приготовлении асфальтобетонных смесей» представлена на 45 страницах и состоит из трех глав:

Глава 1 - Литературный обзор;

Глава 2 - Объекты и методы исследования;

Глава 3 - Экспериментальная часть.

Основное содержание работы. В первой главе выпускной квалификационной работы выполнен обзор научно-технической литературы и патентный поиск по термической переработке горючих сланцев и их применению в строительной промышленности.

Рассмотрены два принципиальных способа термической переработки сланцев - газификация и пиролиз. Изучен состав продуктов пиролиза, а также рассмотрены некоторые факторы, влияющие на их количественное соотношение: состав минеральной части сланцев, тип и происхождение ор-

ганического вещества, скорость нагрева, конечная температура процесса, время пребывания в зоне высоких температур, давление и т.д.

Исследована энерготехнологическая переработка сланцев, в результате которой благодаря их комплексному использованию путем комбинирования технологических и энергетических процессов производятся разного рода энергоносители.

Акцентируется внимание на способе технологической переработки сланцев на установке с твердым теплоносителем (УТТ), в качестве которого для нагрева сырья используют собственную горячую золу сланца. Данная технология получила название «Галотер».

Приводится краткая характеристика похожих термических методов переработки горючих сланцев: «Энефит», «Кивитер» (Эстония), «Петросикс» (Бразилия), «ТоскоII», «Парахо» (США), «Фушунь» (Китай), «Лурги-Рургаз» (Германия) и др.

В данных процессах источниками нагрева горючего сланца являются твердый теплоноситель (керамические шарики, сланцевая зола) и газовый теплоноситель (с внутренним и внешним нагревом). Термическая обработка происходит при температуре $500 \div 600^{\circ}\text{C}$, размер частиц сланца от 3 до 75 мм.

Также рассмотрено энергетическое использование горючих сланцев на основе методов прямого сжигания. Обращено внимание на ограниченное использование горючего сланца на электростанциях в качестве топлива из-за повышенного содержания серосодержащих соединений, загрязняющих окружающую среду.

Рассмотрены технологии комплексной переработки горючих сланцев (совместно с органическими отходами, автопокрышками), в результате которых отходы сланцевого производства находят применение в строительстве, нефтехимии, тонком органическом синтезе, сельскохозяйственной промышленности.

Описываются современные принципы ресурсосберегающих технологий, которые требуют вовлечения вторичных продуктов от переработки первичного сырья в производство новых товарных продуктов.

В Российской Федерации утилизация зол от сжигания твердых горючих ископаемых не превышает 4-5%, в зарубежных странах - 45%, в Германии

и Франции - 65%, а в Финляндии - 85% от их выхода. В данных странах находят применение в основном сухие золы, использование которых стимулируется государственной политикой.

Обращено внимание на одно из возможных направлений использования золы сланца - строительная промышленность, а именно производство цемента и бетонов.

Указаны важнейшие физические свойства зол: зерновой состав, насыпная и истинная плотности, водонасыщение, способность к морозному пучению, битумоемкость.

Представлена классификация зол в соответствии с нормативными документами и практическими рекомендациями. Описаны гидравлические или пуццоланические свойства золы в зависимости от ее химического состава.

Показано главное преимущество применения золы сланца в качестве активной минеральной добавки, которое состоит в более низком показателе водопотребности (на 10-20%) твердеющих систем, чего не наблюдается в системах без добавок или с другими добавочными компонентами. На основании этого увеличивается прочность систем, и улучшаются другие технологические показатели.

Описаны два способа введения золы сланца в твердеющие системы. Первый способ заключается в введении золы в цемент как активную минеральную добавку при совместном помоле компонентов портландцемента. По второму способу зола непосредственно вводится в бетонную смесь или другую твердеющую систему на основе портландцемента.

Также проработано другое направление эффективного использования сланцевого полукокса - производство керамических материалов повышенной пористости с высокими теплотехническими свойствами. В данном случае полукокс применяют как отощающую и выгорающую добавку. По результатам исследований можно сделать следующие выводы: сланцевый продукт в качестве отощающей добавки снижает пластичность глиняной смеси, уменьшает ее воздушную усадку и требует увеличения формовочной влажности; в качестве выгорающей добавки - уменьшает среднюю плотность и увеличивает водопоглощение получаемого кирпича.

Проведен анализ результатов исследований золы-уноса от переработки горючего сланца, на основании которого можно говорить о том, что дан-

ный материал представляет собой весьма ценный продукт, который можно эффективно применять в следующих областях строительной промышленности: в дорожном строительстве (при сооружении земляного полотна, для устройства укрепленных оснований, для возведения насыпей, для устройства дорожных одежд); при стабилизации грунтов; в асфальто- и цементобетонах (в качестве заполнителя и минерального порошка в асфальтобетонах); в качестве самостоятельного вяжущего, а также как активную добавку к неорганическим и органическим вяжущим веществам; при изготовлении смесей сухих строительных и цементов, которые используются при строительстве, реконструкции, ремонте зданий и сооружений.

Во второй главе выпускной квалификационной работы описываются объекты и методы исследования. Объектами исследования являлись горючий сланец Коцебинского месторождения Саратовской области, зола сланца, доломитовый порошок и битум нефтяной дорожный марки БНД 60/90.

В качестве методов исследования использовали: рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный, термогравиметрический анализы, газо-жидкостную хроматографию, ИК-спектроскопию. Описаны методики определения удельной поверхности, пористости, водонасыщения и водостойкости, предела прочности при сжатии и изгибе, битумоемкости, сцепления вяжущего с минеральной частью смеси.

Третья глава посвящена экспериментальной части выпускной квалификационной работы. Описан процесс пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения, представлена схема лабораторной установки. Получены следующие продукты пиролиза сланца: углеводородный газ, сланцевая смола, неструктурная вода и твердый остаток (зола).

Указаны установленные параметры процесса, при которых удается достичь максимального выхода продуктов: температура нагрева 700°C , скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, давление в реакторе атмосферное.

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа установлен химический состав золы сланца, который представлен в табл. 1, из которой видно, что зола сланца представляет собой смесь различных оксидов, некоторые из которых обладают вяжущими свойствами (CaO , MgO).

Таблица 1 - Состав золы сланца Коцебинского месторождения

Вещество	Содержание, мас.%
CaO	59,4
Fe ₂ O ₃	13,7
MgO	11,3
TiO ₂	7,7
Al ₂ O ₃	6,5
SiO ₂	1,4
Всего	100,0

Газообразные продукты термической обработки сланца проанализированы на хроматографе «Кристалл 2000». Хроматографические данные сведены в табл. 2, из которой видно, что основными компонентами газовой фазы являются метан, этан, водород, сероводород, оксиды углерода (II и IV). Самыми ценными, с точки зрения теплотворной способности, являются углеводородные газы, а также водород и оксид углерода (II).

Таблица 2 - Состав газовой фазы горючего сланца

Компонент газа пиролиза	Содержание, об.%
H ₂	11,9 ± 0,2
CO	12,1 ± 0,3
CO ₂	44,3 ± 0,1
SO ₂	3,5 ± 0,1
H ₂ S	2,3 ± 0,2
CH ₄	19,2 ± 0,4
C ₂ H ₆	0,4 ± 0,3
C ₃ H ₈	1,8 ± 0,1
C ₄ H ₁₀	1,2 ± 0,5
C ₅ H ₁₂	0,4 ± 0,4
C ₂ H ₄	2,9 ± 0,3
Всего	100,0

Установлены функциональные группы в органическом жидком сланцевом продукте. В химический состав сланцевой смолы входят следующие функциональные группы C=C, C-H, S-H, S=O, S-O, S-H, N=O, N-HS, H₂O

и алифатические соединения. Наличие серосодержащих групп обусловлено процессами окисления керогена сланца, содержащего серу и пирит.

Также в данной работе готовились асфальтобетонные смеси, которые представляли собой искусственный строительный материал, полученный в результате уплотнения рационально подобранной и специально приготовленной смеси минерального материала (щебня, песка, минерального порошка) и битума марки БНД 60/90.

Как правило, минеральная часть асфальтобетонных смесей представлена доломитовым порошком, аналогом которого может являться зола сланца - твердый остаток процесса пиролиза горючего сланца.

Проводилась сравнительная характеристика доломитового порошка и зольного наполнителя по химическому составу и физико-химическим характеристикам (плотность и удельная поверхность). Определен один из важнейших показателей минеральных порошков - показатель битумоемкости.

Для приготовления асфальтобетонных смесей проводился рассев минеральных компонентов: щебня, песка и минерального порошка. Рассев производился по десяти фракциям, которые были взяты в определенной дозировке.

Приготовлены три асфальтобетонные смеси, составы которых отличались количественным соотношением доломитовый порошок:зола сланца. Все смеси приготовлены по горячей технологии в соответствии с ГОСТ 12801-98.

Из приготовленных смесей готовились образцы цилиндрической формы (50/50 мм) и образцы в виде призм квадратного сечения (160x40x40 мм), которые тестировались на основные физико-механические показатели: водонасыщение и водостойкость, предел прочности при сжатии, изгибе и расколе, сцепление вяжущего с минеральной частью смеси.

Заключение. Проведен анализ результатов всех испытаний, который позволяет сделать вывод о том, что все определенные физико-механические показатели образцов из смеси №1, в составе которой отсутствует зола сланца, соответствуют требованиям ГОСТ. Образцы из смесей №2 и №3, в которых доломитовый порошок заменялся (частично или полностью) на золу сланца, так же соответствуют требованиям ГОСТ, кроме показателя во-

донасыщенности. Таким образом, по итогам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Исследована возможность замены минерального доломитового порошка в асфальтобетоне на золу горючего сланца Коцебинского месторождения;

2. Определен показатель битумоёмкости сланцевой золы, который составил 62 г, что соответствует требованиям ГОСТ;

3. Установлено, что асфальтобетоны с золой сланца в качестве минерального порошка по таким эксплуатационным характеристикам как предел прочности при сжатии при различной температуре, пределы прочности на растяжение при расколе и изгибе соответствуют требованиям ГОСТ;

4. Проведена сравнительная характеристика физико-химических показателей доломитового порошка и золы сланца;

5. По выполненной работе опубликовано 2 статьи в центральной печати и 4 статьи в сборниках научных трудов.