

Применение серы и золы ТЭЦ Норильского региона при строительстве и реконструкции гидротехнических сооружений

К.т.н., доцент Н.В. Личман,
ФГБОУ ВПО Норильский индустриальный институт,
ФГБОУ ВПО Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет*

Ключевые слова: серное вяжущее; серные композиты; зола ТЭЦ; утилизация отходов промышленности; гидротехническое строительство

Разработка долговечных и надежных эффективных строительных изделий и конструкций продолжает оставаться одной из актуальных проблем строительного материаловедения. Если под долговечностью понимать устойчивость по отношению к широкому диапазону агрессивных воздействий в течение длительного периода эксплуатации без значительной потери технических характеристик, то очевидно, что повышенные требования, предъявляемые к гидротехническим сооружениям, совершенно оправданы. Эксплуатация в жестких агрессивных условиях (особенно в зоне переменного уровня воды в периоды межсезонья при многократно повторяющихся циклах замораживания-оттаивания) приводит к разрушению конструкций в силу прогрессирующей коррозии и неравномерных температурно-влажностных деформаций в бетоне конструкций. В этом случае для длительной эксплуатации необходимо проводить дорогостоящие регулярные ремонтные и восстановительные работы. В связи с этим наиболее рациональным с точки зрения технико-экономической целесообразности является использование на этапе изготовления бетонных смесей особых технологий, снижающих проницаемость бетона гидротехнических сооружений [1]. Композиты при этом должны отличаться сравнительно низкой стоимостью при повышенных плотности, водонепроницаемости, морозостойкости, трещиностойкости, долговечности. Достичь сочетания указанных параметров возможно в случае использования ряда техногенных отходов [2,3] и замены высокомарочного цемента на модифицированное комплексными наполнителями серное вяжущее [4,5,6,7,8,9].

Известно, что серные бетоны, являясь относительно новым видом материалов, отличаются рядом положительных свойств по сравнению с традиционными цементными бетонами: повышенной плотностью, отсутствием усадочных деформаций, меньшей ползучестью, водонепроницаемостью, гидрофобностью, атмосферо- и морозостойкостью, высокой химической стойкостью к слабым щелочам, кислотам, сульфатам, органическим растворителям (табл. 1), способностью твердеть под водой, быстрым набором прочности, связанным только с периодом остывания смеси, низкой стоимостью исходных материалов, что и определяет их высокую востребованность в гидротехническом строительстве. Т.о. наиболее целесообразно применять такие бетоны при аварийных работах для предотвращения фильтрации воды под давлением. В этом случае обеспечивается надежная совместная работа в силу высокого сцепления (более 1,7 МПа) серобетона с бетонными поверхностями при схожести их деформативных характеристик: модуле упругости при кратковременном нагружении у серобетона $E_b = (35-40) \cdot 10^3$ МПа, у традиционного цементного бетона – $E_b = (32-37) \cdot 10^3$ МПа, коэффициенте линейного температурного расширения в диапазоне температур от +20°C до +60°C у серобетона $(9,3-10,3) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, у цементного бетона на крупном заполнителе из гранита – $(9,5-9,8) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Также эффективно применять серобетоны в «горячих» технологиях устройства отдельных конструктивных элементов гидротехнических сооружений при замене ими традиционных для этой области материалов.

В серных бетонах в качестве связующего используют серу, серосодержащие отходы или серные руды, которые являются попутным продуктом металлургической и нефтеперерабатывающей промышленности. Очевидно, что только строительная индустрия, как одна из самых материалоемких отраслей, способна их утилизировать, решая тем самым не только техническую задачу, но и устраняя экологическую и экономическую проблемы некоторых регионов России [10].

Таблица 1. Коэффициент химической стойкости серного бетона в различных средах

Среда	Коэффициент химической стойкости
Растворы кислот 10% концентрации	
– серная	0,87–0,90
– соляная	0,78–0,83
– азотная	0,86–0,89
Растворы солей 10% концентрации	
– сульфат натрия	0,90–0,95
– хлорид натрия	0,92–0,95
– фторид натрия	0,90–0,92
– гидроксид натрия	0,78–0,83
Магнезиально-хлоридно-сульфатная (в грунтовых водах)	0,95–0,98
Машинное масло	0,95–0,98

Эффективные решения подобных вопросов осуществляются не только в нашей стране, но и за рубежом (в частности – в Канаде, США, Чешской республике, Японии) [9,11,12], где работают крупнейшие заводы по производству сероцемента, серобетона, сероасфальта и изделий строительного назначения на их основе. В целом наблюдается общемировая тенденция вовлечения во вторичный производственный цикл серосодержащих отходов [13]. При этом основы технологии серобетонов отражены в отечественных работах Ю.М. Баженова, Г.И. Бердова, И.И. Бернея, А.Н. Волгушева, Е.В. Королева, В.И. Соломатова, Д.А. Угинчуса, В.М. Хрулева и зарубежных трудах Р. Грегора, Д. Каретти, М. Штейнберга и др. В настоящее время интерес к данной проблематике не исчерпал себя, и исследования продолжаются.

Так, в частности, предлагается перспективное, на наш взгляд, направление применения серобетонов при устройстве противофильтрационных экранов.

Известно, что одним из недостатков проектирования и строительства хвостохранилищ Норильского промышленного региона является либо полное отсутствие противофильтрационных мероприятий, либо их некачественное исполнение. Этим и объясняются потери объемов оборотного водоснабжения, загрязнение поверхностных и подземных вод (ярким примером чего являются хвостохранилища Надеждинского металлургического завода и «Лебяжье»), оттаивание вечномёрзлых грунтов оснований и сопровождающие их деформации подпорных конструкций. Все это в последующем приводит к существенным затратам на обеспечение статической и фильтрационной устойчивости сооружений.

Различные предлагаемые мероприятия по устройству противофильтрационных экранов, способных полностью предотвратить фильтрацию из накопителя, схожи одним существенным недостатком – сравнительно сложной технологией при высоких трудозатратах и стоимости работ. Учитывая положения концепции развития горно-металлургического комплекса ОАО «ГМК «Норильский никель», в соответствии с которыми предполагается наращивание объемов перерабатываемой руды, можно предположить, что количество отходов также будет постоянно увеличиваться. Таким образом, возникает весьма важная проблема не только безопасного и экологически чистого складирования отходов, но и поиска технологий их утилизации, в том числе и при устройстве гидротехнических сооружений.

Задача наших исследований заключалась в использовании зол ТЭЦ и серосодержащих материалов Норильского промышленного региона в строящихся и проектируемых хвостохранилищах с учетом особенностей эксплуатации в криолитозоне. Одновременно изучались возможности пропитки серой и серным вяжущим существующих дамб; устройства водонепроницаемых покрытий из серы и серного вяжущего на откосах ограждающих дамб и в пляжной зоне; устройства противопылевых завес в основаниях пионерных дамб строящихся хвостохранилищ.

Одним из основных используемых компонентов в решении поставленных задач является техническая сера Норильского горно-металлургического комбината – это практически чистый продукт, структура и свойства которого отвечают требованиям ГОСТ 127.1-93. Она характеризуется оптимальной температурой плавления (112,8°C), низкой вязкостью, достаточной механической прочностью, низкой химической активностью, высокой адгезией к заполнителям бетона благодаря кристаллизации при переходе из расплавленного состояния в силу своей термопластичности, низкой себестоимостью и доступностью. Гидрофобность, высокая химическая стойкость серы к кислотной и солевой агрессии, химическая инертность по отношению к металлической арматуре делают серное связующее предпочтительнее цементного для производства изделий и конструкций, эксплуатирующихся в воде и химически агрессивных средах. При этом недостатки чистого серного связующего – хрупкость и невысокая прочность, устраняются модификацией наполнителями и химическими добавками.

Наполнители, вводимые в расплав, в зависимости от их природы, количества и дисперсности существенным образом повышают твердость и прочность, уплотняя и стабилизируя структуру получаемого композита, а также снижают расход серы [14,15]. В качестве наполнителей используются тонкодисперсные материалы с удельной поверхностью не менее 2000 см²/г. В любом промышленно развитом регионе имеются такие материалы, примером которых являются золы ТЭЦ.

За годы реформ и структурной перестройки промышленности в России почти на треть снизилось использование золошлаковых отходов, и в настоящее время их выход не превышает 5%, что в пересчете составляет примерно 0,5 млн. т на 1 млн. кВт мощности ТЭЦ в год [16]. В Норильском промрайоне ежегодно складывается около 4 тыс. тонн золы ТЭЦ. Содержание золошлаковых отвалов, в которых скопились миллионы тонн золы ТЭЦ, требует значительных затрат. При этом в последнее время в России экологическим аспектам развития техники и технологии стали уделять более пристальное внимание, в связи с чем вновь актуальным стал комплексный подход в решении задач по утилизации различных отходов, в том числе зол и шлаков, которые обладают специфическими свойствами, определяющими возможность их эффективного использования в производстве различных строительных материалов, что подтверждается многолетними научными исследованиями и практическим опытом.

Имеются основательные теоретические проработки вариантов утилизации золы применительно к выпуску широкой номенклатуры строительных материалов [17,18]. Однако на практике довольно часто не используются исходные преимущества этих отходов: дисперсность, агрегатное состояние, наличие химически активных фаз и поверхностно-активных веществ. Обычно основным критерием выбора отходов служит их химический состав. При таком подходе вторичное сырье безвозвратно теряет свои уникальные свойства [6].

Зола Норильской ТЭЦ, как показали исследования, имеет высокую удельную поверхность (3000–4000 см²/г), термостойкость (до 200°C), при этом ее отличает стабильный химический состав (табл. 2) по вертикали и горизонтали в пределах основного отвала, что и определяет возможность ее использования в качестве структурообразующего наполнителя при изготовлении серного вяжущего.

Таблица 2. Химический состав золы ТЭЦ

Наименование	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃	п.п.п.
Зола ТЭЦ	57,24	24,37	–	1,81	7,3	8,35	0,93	11,86

Наполнение расплава серы тонкодисперсным инертным наполнителем, играющим роль зародышей кристаллов, приводит к увеличению структурных центров с образованием плотно упакованной матрицы, что подтверждается электронномикроскопическими исследованиями (рис. 1, 2), выполненными в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН на электронном микроскопе SEM ABT 55 (Япония) с применением микрозондовой приставки Link AN 10000 (Великобритания).

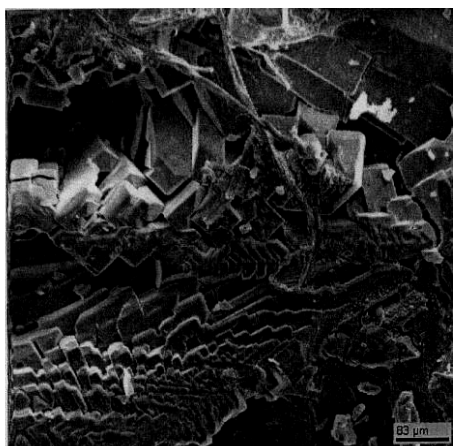


Рисунок 1. Кристаллы застывшего расплава серы (увеличение 100х)

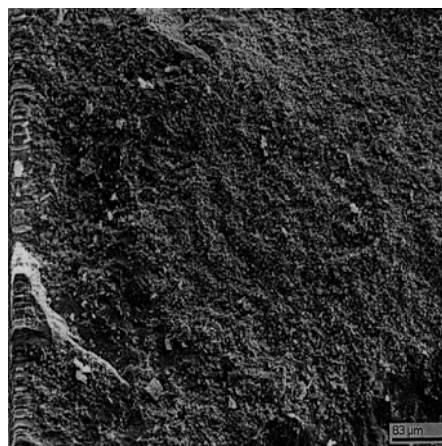


Рисунок 2. Сера с золой в качестве наполнителя (увеличение 100х)

Оптимальное соотношение между количеством серы и наполнителя способствует снижению пористости, повышению водостойкости и прочности серного бетона или застывшего серного вяжущего, которое может применяться само по себе вне состава композита. Исследуя зависимости свойств серного вяжущего от степени наполнения, удалось получить композит с высокими физико-механическими характеристиками (табл. 3), определенными по стандартным методикам ГОСТ 10180-90, ГОСТ 12730.3-78, ГОСТ 27677-88.

Таблица 3. Свойства серозольного композита оптимизированного состава

Серозольное вяжущее	Показатели качества	
Техническая сера (ГОСТ 127.1-93), зола ТЭЦ	Предел прочности при сжатии, МПа	26,7
	Водопоглощение, масс. %	1,0–1,1
	Коэффициент коррозионной стойкости в магниезольно-сульфатно-хлоридной среде	0,9

При изготовлении бетонов на серозольном вяжущем в качестве заполнителей в наших исследованиях использовались отходы металлургической промышленности: шлаковые пески (табл. 4) и отсеы базальтовых горных пород, которые способствуют увеличению прочности композита за счет повышения сцепления с серной матрицей в силу весьма развитой шероховатой поверхности зерна. В результате исключительно из техногенных отходов был получен мелкозернистый прочный ($R_{сж} = 40$ МПа) серный бетон ($\rho = 2300\text{--}2500$ кг/м³), превосходящий цементный бетон по плотности, водонепроницаемости, морозостойкости и химической стойкости.

Таблица 4. Химический состав шлакового песка

Наименование	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	S
Гранулированный шлак Никелевого завода	39	8	6	6	1,01	0,99	–	38	–

Также были исследованы возможности использования технической серы и композиций на ее основе в гидротехническом строительстве в качестве противодиффузионного экрана при подготовке оснований строящихся и действующих хвостохранилищ. В частности, было предложено использовать искусственный щебень на основе технической серы с наполнителем – золой ТЭЦ (табл. 2) [19, 20]. Щебень был получен путем охлаждения серного вяжущего с последующим его дроблением и рассеиванием на фракции 5–10 мм, 10–20 мм и 20–40 мм. В дальнейшем искусственный щебень использовался при подборе составов различных материалов, которые могут служить противодиффузионным экраном. Для этого щебень разных фракций заливался расплавом серы, вязкость которого при температуре 155°C составляет 0,0065 Па·с и приближается к вязкости воды.

С целью изучения свойств получаемых серобетонных композитов в лабораторных условиях изготавливались образцы с размером ребра 100 мм путем заполнения предварительно нагретых металлических форм серозольным щебнем с последующей заливкой расплавом серы (140°C). Распалубливание образцов производилось после полного остывания.

Сравнительно простая технология пропитки серозольного щебня серным расплавом [15] обеспечивает его равномерное распределение по всему объему, в результате чего достигается высокая плотность и низкое водопоглощение образцов, физико-механические характеристики которых приведены в табл. 5. При этом определение коэффициента фильтрации выявило высокую водонепроницаемость.

Основными параметрами материала, обеспечивающего устойчивость ограждающих дамб хвостохранилищ, являются плотность, удельное сцепление, угол внутреннего трения, коэффициент фильтрации как намывного массива, так и материала (шлак металлургических заводов), используемого для отсыпки дамб под распределительный пульпопровод. Сравнительная характеристика серосодержащих материалов и металлургического шлака, используемого в настоящее время на хвостохранилищах Норильского промышленного района, приведена в табл. 6.

Очевидно, что физико-механические характеристики предложенных серосодержащих композитов существенно отличаются в положительную сторону от применяемых в настоящее время материалов. При этом оценочные расчеты устойчивости ограждающей дамбы, проведенные по двум вариантам: существующая технология (металлургический шлак); использование серосодержащих материалов, показывают, что значения коэффициента устойчивости с применением серосодержащих материалов повышаются на 10-15%. Промышленная апробация, проведенная в 2005 г. на хвостохранилище, подтвердила выводы лабораторных исследований и предварительных расчетов.

Таким образом, проведенные исследования позволяют утверждать, что на основе техногенных отходов можно получить высококачественные бетоны и серные композиты специального назначения, что позволит существенно расширить области и степень утилизации техногенных отходов.

Таблица 5. Физико-механические свойства противофильтрационных материалов на основе серозольного щебня и серного связующего

№ образца	Состав композиции	Фракция серощебня, мм	Степень пропитки	Основные свойства		
				ρ_0 , кг/м ³	W, %	$R_{сж}$, МПа
4	серозольный щебень, расплав серы	5-10	равномерная до дна	2024	0,1	21,5
5		10-15		1865	0,1	21,1
6		10-20		1887	0,2	20,2

Таблица 6. Сравнительная характеристика серосодержащих материалов и металлургического шлака

Наименование параметра	Металлургический шлак	Металлургический шлак с наполнителем из отвалных «хвостов»	Серозольный щебень	Серозольный щебень, пропитанный модифицированной серой
Плотность, т/м ³	1,8–2,0	2,0–2,4	1,8–2,2	2,0–2,5
Удельное сцепление, МПа	0,01	0,05–0,2	0,04–0,8	3,0–12,0
Угол внутреннего трения, градус	35–40	30–35	28–33	35–40
Коэффициент фильтрации, м/сут	20–50	0,01–1,0	5–50	0

По результатам комплексных исследований определены наиболее перспективными направлениями использования предлагаемых материалов:

- строительство морских и речных портовых сооружений, пирсов, волнорезов, дамб, причалов;
- устройство противофильтрационных экранов и противофильтрационных завес действующих и строящихся хвостохранилищ;
- совмещение противофильтрационных устройств с сооружением дамб в виде монолитных конструкций из серных бетонов.

Литература

1. Пухаренко Ю. В., Аубакирова И. У., Староверов В. Д. Коррозионностойкие наномодифицированные цементные бетоны // Технологии бетонов. 2010. №7–8. С. 24–27.
2. Боженков П. И. Комплексное использование минерального сырья и экология: Учебное пособие. М. : АСВ, 1994.
3. Волженский А. В., Иванов И. А., Виноградов Б. Н. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов. М. : Стройиздат, 1984. 216 с.
4. Альбакасов А. И., Гарькина И. А., Данилов А. М., Королев Е. В. Дисперсные фазы для серных композитов специального назначения // Региональная архитектура и строительство. 2011. №2. С. 18–23.
5. Киселев Д. Г., Королев Е. В., Прошина Н. А., Альбакасов А. И. Комплексный способ управления структурой и свойствами серных радиационно-защитных строительных материалов // Региональная архитектура и строительство. 2010. № 1. С. 4–10.
6. Личман Н. В. Комплексное исследование золы ТЭЦ как наполнителя в серные композиционные материалы // Строительные материалы. 2009. №12. С. 75–77.
7. Личман Н. В., Уголков В. Л. Создание строительных связующих серных композиций как один из путей утилизации золы ТЭЦ // Сухие строительные смеси. 2010. №3. С. 32–33.
8. Пат. 2276115 Российская Федерация, МПК С04В 12/00. Вяжущее / Л.В. Кухаренко, Н.В. Личман, И.В. Никитин. – №2003136225/03; приоритет 15.12.2003; опубл. 10.05.2006. Бюл. №13.
9. McBee W. C., Saylak D., Sullivan T. A., Barnett R. W. Sulfur as a partial replacement for asphalt cement // World Construction. 1977. №10. Pp. 44–47.
10. Draycott T., Schoor K., Wong G. World sulfur outlook [presentation] // Sulphur 2005: conference, 23–26 october, 2005, Moscow, Russia. Pp. 1-15.
11. Chases K., Mulhall A. North American sulphur: a volatile future // Conference. 2–5 november, 2003. Alberta, Canada. Pp. 37–50.
12. Thaulow Niels. Sulphuric impregnated concrete // Cement and Concrete Research. 1974. №2. Pp. 269-277.
13. Kaitmazov N. G., Kozlov A. N., Ilyukhin I. V. Sulphur dioxide recovery from smelting off-gas // Sulphur 2003, Banff–Canada, 2-5 November, 2003. Pp. 23–35.
14. Алехин М. Н., Васильев В. Ю., Мотин Н. В., Сарычев И. Ю. Сероасфальтобетонные смеси // Строительные материалы. 2011. №10. С. 17–19.
15. Пат. 2276119 Российская Федерация, МПК С04В 28/36. Сырьевая смесь для изготовления строительных конструкций и изделий / Л. В. Кухаренко, Н. В. Личман, И. В. Никитин, Б. А. Дунаев. – №2004101342/03; приоритет 16.01.2004; опубл. 10.05.2006. Бюл. №13
16. Чистов Ю. Д., Чумаков Л. Д. Технологические и эколого-экономические аспекты утилизации отходов ТЭС // Строительные материалы XXI века. 2004. №3. С. 66–67.
17. Панибратов Ю. П., Староверов В. Д. К вопросу применения зол ТЭС в бетонах // Технологии бетонов. 2011. №1–2. С. 43–47.
18. Стольников В. В., Кинд В. В. Гидротехнический бетон с добавкой топливной золы-уноса. М.–Л. : Госэнергоиздат, 1963. 86 с.
19. Кухаренко Л. В., Личман Н. В., Личман Я. В. Искусственный щебень из техногенных отходов Норильского комбината // Материалы региональной научно-технической конференции «Молодые ученые Норильского промышленного района – Российскому Северу». Норильск : НИИ, 2006. С. 115–118.
20. Пат. 2302531 Российская Федерация, МПК Е21F 15/00. Состав закладочной смеси / Л. В. Кухаренко, Н. В. Личман, Н. Н. Плеханова, Я. В. Личман. – №2005120480/03; приоритет 30.06.2005; опубл. 10.07.2007. Бюл. №19.

* Нелли Викторовна Личман, г. Норильск, Россия

Тел. раб.: +7(3919) 42-16-32; эл. почта: norvuz.nii@norcom.ru