

Министерство образования Российской Федерации
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.В. Русина

Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов

Учебное пособие

Рекомендовано Сибирским региональным учебно-методическим центром высшего профессионального образования для межвузовского пользования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по специальности 270106.65.

Братск 2007

УДК 666.965

Русина, В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учебное пособие. – Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. – 224 с.

ISBN 978-5-8166-0196-2

Пособие содержит материал курсов «Техногенные отходы как сырье для производства строительных материалов» и «Технология строительных материалов на основе техногенных отходов».

Рассмотрены состав, свойства, особенности образования и использования различных видов многотоннажных промышленных отходов. Дано общее представление об экологических и экономических аспектах ресурсопользования. Приведены основные уровни оценки техногенных отходов в производстве строительных материалов, а также классификация промышленных отходов. Изложены физико-химические основы использования промышленных отходов в производстве вяжущих веществ (обжиговых, безобжиговых и автоклавного твердения) с описанием технологических схем и особенностей технологических процессов.

Библиогр. 97 назв. Ил. 39. Табл. 47.

Рецензенты: **В.И. Калашников**, д-р техн. наук, профессор, засл. деятель науки РФ, советник РААСН, зав. кафедрой «Технологии бетонов, керамики и вяжущих» (Пензенский гос. ун-т архитектуры и строительства)
В.Л. Хвастунов, д-р техн. наук, профессор (Пензенский гос. ун-т архитектуры и строительства)
А.И. Кудяков, д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Строительные материалы и технологии» (Томский гос. архитектурно-строительный ун-т)

ISBN 978-5-8166-0196-2

© ГОУ ВПО «БрГУ», 2007

© В.В. Русина, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕСУРСОПОЛЬЗОВАНИЯ	8
2. УРОВНИ ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ.....	17
3. КЛАССИФИКАЦИЯ И ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ	25
4. ГИПСОСОДЕРЖАЩИЕ ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРОИЗВОДСТВА.....	38
5. ИЗВЕСТЬСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.....	50
5.1. Карбидная известь.....	50
5.2. Отходы содовой промышленности	54
5.3. Карбонатный отход производства нитроаммофоски.....	57
5.4. Коксозольные остатки	57
6. АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРОИЗВОДСТВА СЛОЖНОГО СОСТАВА	59
6.1. Шлаки черной и цветной металлургии	59
6.2. Нефелиновые (белитовые) шламы	82
6.3. Отходы горно-рудной промышленности и обогащения руд.....	88
6.4. Топливные золы, шлаки и золошлаковые смеси.....	89
7. КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	119
7.1. Отходы обогащения железистых кварцитов	119
7.2. Железосодержащие кремнеземистые отходы промышленности	120
7.3. Отходы литейного производства.....	121
7.4. Стеклобой	122
7.5. Микрокремнезем	122
7.6. Кремнегель.....	125
8. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	127
8.1. Основы физико-химического взаимодействия составных частей отходов промышленности	127
8.2. Взаимодействие отходов с водой	129
8.3. Гидратация смесей «золошлаковый отход – клинкер» ..	134

8.4. Активизация золошлаковых отходов.....	135
9. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ	139
9.1. Обжиговые вяжущие вещества. Портландцемент	139
9.2. Безобжиговые вяжущие вещества	143
9.3. Вяжущие вещества автоклавного твердения.....	176
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	207
ЛИТЕРАТУРА	209
Приложение 1. Федеральный классификационный каталог отходов	218
Приложение 2. Объем образованных, использованных и складированных многотоннажных отходов в Российской Федерации	223
Приложение 3. Плотность некоторых промышленных отходов и материалов на их основе.....	225

ВВЕДЕНИЕ

Природная сырьевая база России весьма разнообразна. Однако при этом распределяется сырье, как правило, неравномерно. Так, например, сосредоточение в отдельных зонах характерно для определенных горных пород, использующихся для производства строительных материалов: бокситов – для производства алюминиевых цементов; огнеупорных глин – для огнеупоров, фарфора, фаянса; чистых известняков – для портландцемента; хорошо вспучивающихся глин – для керамзитового гравия; плотных и прочных осадочных и магматических горных пород – для щебня. Относительно равномерно распределены строительные пески, легкоплавкие глины и суглинки.

Некоторые уникальные по качеству и мощности месторождения после распада СССР остались за рубежом – в странах СНГ. В результате некоторые регионы оказались в затруднительном положении, т.е. остались без сырья.

Не все в порядке и с оценкой качества сырья. В настоящее время состояние природной местной сырьевой базы оценивается по балансу месторождений строительных материалов области или района, составленному по результатам геологических изысканий. И если требования к сырью периодически пересматриваются в сторону улучшения, то подход геологических служб к оценке новых месторождений остался прежним; качественным сырьем считается то, которое практически без корректировки состава обеспечивает получение кондиционного продукта. При таком подходе некоторые месторождения нерационально бракуются. Вместе с тем возможны ситуации, когда сырье для выпуска заказанного материала является некондиционным, а для другого материала – качественным или когда две-три разновидности некондиционного сырья в определенной пропорции являются добротной сырьевой смесью для выпуска другого материала.

Негативную картину дополняет то обстоятельство, что в пределах одного месторождения кондиционность сырья колеблется и при выработке месторождений обычно понижается. Использование таких некондиционных остатков сказывается на качестве строительных материалов.

Таким образом, комплексный подход к использованию природного минерального сырья сегодня отсутствует, и возможности местной сырьевой базы реализуются недостаточно.

В то же время в регионах с развитым промышленным потенциалом образуется огромное количество промышленных отходов, источником которых являются предприятия химии, нефтехимии, нефтепереработки, энергетики, металлургии и другие, отчисляющие значительные средства на их хранение. С накоплением промышленных отходов нарушается экологическое равновесие, что фиксируется экологическими службами и проявляется в резком загрязнении окружающей среды, связанном с образованием свалок и выбросов. Земельным комиссиям приходится отводить участки для хранения отходов, которые с большей эффективностью могли бы быть использованы в градостроительстве или в сельском хозяйстве.

Вместе с тем накопленный научный и практический опыт использования отходов промышленности в России и за рубежом позволяет расценивать их как ценное сырье для производства строительных материалов. Сегодня имеются глубокие теоретические исследования в области шламовых, шлаковых и зольных отходов, отходов горнодобычи и переработки, отходов древесины и т.д. Как показывает практика, из отходов или из отходов в комбинации с природным минеральным сырьем могут быть изготовлены практически все основные строительные материалы.

Разработаны и апробированы технологии получения из отходов металлургических, нефтеперерабатывающих, нефтехимических, химических, энергетических предприятий дорогостоящих глиноземистого и расширяющегося цементов, жаростойкого бетона, высокоэффективных добавок для керамзита, керамического кирпича и других материалов. Из крупнотоннажных отходов энергетики – зол и шлаков – можно производить практически все строительные материалы, изделия и конструкции, используемые при возведении жилых и промышленных зданий, сельскохозяйственных объектов, дорожных сооружений и т.п.

Надо полагать, взятый ныне в России ориентир на производство строительных материалов, изделий и конструкций из отходов промышленности и местных материалов сулит весомые выгоды.

Целью настоящего учебного пособия является ознакомление студентов, будущих инженеров-строителей-технологов, с основными видами промышленных отходов, составляющими мощную сырьевую базу отечественной промышленности строительных материалов, с физико-химическими основами их применения, технологией переработки сырья и получения различных видов вяжущих веществ, а также с теоретическими основами твердения вяжущих, полученных на базе попутных продуктов производства.

1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕСУРСОПОЛЬЗОВАНИЯ

Подсчитано, что на производство промышленной продукции расходуется всего 1/3 потребляемых сырьевых ресурсов, а 2/3 утрачивается в виде побочных продуктов и отходов.

Среди промышленно развитых стран Россия отличается неблагоприятной экологической ситуацией. Достаточно отметить, что 16 % территории нашей страны, где проживают 50...70 млн человек, признано зоной экологического бедствия. Около 10 % городов имеют высокий уровень загрязнения. Все города страны относятся к территориям с «очень высоким» и «наиболее высоким» экологическим неблагополучием.

Острой, требующей незамедлительного решения является проблема экологически безопасного управления отходами производства и потребления. Несмотря на некоторое снижение объемов образования промышленных отходов, произошедшее в последние годы за счет сокращения промышленного производства, уровень их отрицательного воздействия на окружающую среду и качество жизни продолжает увеличиваться. Это является следствием сокращения объемов утилизации отходов и увеличения объемов их захоронения, причем в большинстве случаев на несанкционированных свалках, не имеющих должного инженерного обустройства.

В стране продолжается рост площади земель, загрязненных отходами промышленных предприятий, под складирование которых занято более 250 тыс. га. В 1998 г. органами Госкомэкологии выявлено 16,3 тыс. несанкционированных свалок отходов, занимающих площадь 32,9 тыс. га. На учтенных свалках накоплено 65 млрд т твердых отходов.

При бездумном расхищении потенциала, дарованного нам природой, мы находимся в состоянии хронического сырьевого и топливно-энергетического дефицита, особенно обострившегося в последнее время. Анализ показывает, что в России имеются гигантские резервы ресурсосбережения: наша страна потребляет на единицу валового внутреннего продукта (ВВП) нефти – 36 %, угля – на 56 %, газа – на 42 %, стали – на 138 % больше, чем США.

Ресурсоемкость единицы ВВП в России почти в два раза выше, чем в США, и примерно в четыре раза выше, чем в Западной

Европе. Это означает, что в общее загрязнение окружающей среды Россия вносит примерно такой же вклад, как США и Западная Европа, значительно уступая им по объему ВВП.

За последние 20 лет в индустриально развитом мире совершилась настоящая революция в ресурсосбережении и были достигнуты значительные успехи в снижении уровня загрязнения окружающей среды. В России, к сожалению, положение в области ресурсосбережения практически не изменилось, а экологическая ситуация заметно ухудшилась. Следует признать, что определенную роль в ресурсорасточительности нашего хозяйства в какой-то мере играет богатство природных недр страны, малая зависимость России от импорта сырья и энергоносителей.

Необходимо наведение элементарного порядка в хранении, перемещении и использовании сырья и энергии, а также стимулирование создания *новых ресурсосберегающих технологий и техники*. Важную роль в этом должны сыграть структурные сдвиги в экономике и *рециклирование большинства промышленных отходов*.

Одна из самых злободневных проблем городов России – скопление промышленных и бытовых отходов из-за отсутствия индустрии их переработки. Так, только в Москве площадь, занимаемая в черте города несанкционированными свалками, оценивается в 900 га, а в ближайшем Подмосковье – в несколько тысяч гектаров.

Важнейшей задачей государства в области ресурсопользования является создание механизмов, направленных на экономное использование сырья, материалов, энергии и других ресурсов. Управление ресурсопользованием осуществляется с помощью нормативно-правового, экономического и общественно-политического механизмов.

Нормативно-правовой механизм решает задачи экономного ресурсопользования с помощью системы законодательных актов, определяющих правовую ответственность ресурсопользователя.

Экономический механизм рационального ресурсопользования должен обеспечить создание ресурсосберегающих технологических процессов.

Общественно-политический механизм решает задачи рационального ресурсопользования путем воспитания и экологического образования населения страны.

Одной из форм государственного воздействия на ресурсопользование являются федеральные целевые программы. Так, постановлением Правительства Российской Федерации от 13.09.96 № 1098 была утверждена Федеральная целевая программа «Отходы», срок действия которой закончился в 2000 г. Она была нацелена на проведение единой государственной политики в сфере комплексной переработки, транспортировки, утилизации, безопасного хранения и обезвреживания производственных и бытовых отходов.

Программа касалась твердых отходов, а также отходов, улавливаемых защитными сооружениями. При ее выполнении необходимо было разработать правовые, экономические, методические, научно-технические и организационно-управленческие основы системы обращения с отходами. В рамках программы было намечено выполнить 156 пилотных проектов малоотходных технологий, а также производств по обезвреживанию, вторичному использованию и захоронению отходов. Выполнение программы должно было создать условия для ежегодной переработки до 55 млн т отходов; экономии различных видов материальных и энергетических ресурсов на 2–25 %; сокращения площади земель, занятых под полигоны и свалки отходов, разработки новых процессов и оборудования, связанного с переработкой отходов.

Реализация этой программы была направлена в конечном счете на решение крупных социальных проблем, вызванных негативным воздействием отходов на окружающую среду и качество жизни. К сожалению, Федеральная программа «Отходы» из-за крайне слабого финансирования была выполнена лишь в небольшом объеме и поэтому пролонгирована.

Карл Маркс в третьем томе «Капитала» писал, что при крупномасштабном производстве «отходы, получаемые в столь значительных массах, ... сами становятся предметами торговли, а следовательно, новыми элементами производства». Он рассматривал отходы в качестве нового сырья той же самой или другой отрасли промышленности. Их применение уменьшает затраты на сырье и экономит общественно полезный труд.

Использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов решает ряд важных хозяйственных задач, таких как экономия основного сырья, предотвращение загрязнения водоемов, почвы и воздушного бассейна, увеличение объемов производства деталей и изделий, выпуск новых для предприятия товаров.

Несмотря на это, вследствие различных, как правило организационных и экономических, причин в промышленности происходит накопление значительных масс отходов, прежде всего твердых, поскольку газообразные и жидкие выбрасываются в окружающую среду и распыляются в ней.

Уровень затрат важнейших видов сырья, материалов и топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) в экономике России значительно превосходит аналогичные показатели в развитых зарубежных странах.

Более высокий уровень потребления в расчете на единицу сопоставимого ВВП характерен для России по железной руде, стали, прокату, деловой древесине, цементу. Вместе с тем удельные показатели потребления прогрессивных материалов, таких как алюминий и пластмассы, в России ниже, чем в развитых странах, в среднем в два раза.

Основной причиной отставания России от ведущих стран мира по показателям ресурсоемкости экономики является более низкий уровень развития производственной базы. Доля многих видов продукции, выпускаемой по прогрессивным ресурсосберегающим технологиям, составляет несколько процентов. Лишь по отдельным видам эта доля превышает 50 %, в то время как в развитых странах мира она преимущественно близка к 100 %. Доля производства цемента по ресурсосберегающим технологиям составляет 8 %, стекла – 47 %, бумаги – 7 % и т.д.

Негативное воздействие на ресурсоемкость экономики России оказывает также широкое использование устаревшего оборудования. Степень износа машин и оборудования составляет: в промышленности строительных материалов – более 50 %; строительстве – 62 %; в черной металлургии, лесной и легкой промышленности – более 50 %; нефтеперерабатывающей промышленности – 83 %; химической и нефтехимической – свыше 60 %; сельском хозяйстве – 56 %; в сфере заготовок – 68 %, что увеличивает затраты на их содержание и эксплуатацию, приводит к удорожанию продукции.

Из-за преобладания материалоемких производств и несовершенства технологической базы значительная часть перерабатываемого сырья переходит в категорию *отходов*. Наибольшими удельными показателями образования отходов характеризуются те виды производства, которые связаны с добычей сырья и его первичной переработкой. Такие показатели в этих видах производства можно оценить в пределах от 30 до 95 % от добываемого сырья (в отдельных случаях и более).

Высоки объемы образования отходов и при переработке природного сырья: в химической промышленности – при производстве минеральных удобрений; в черной и цветной металлургии, в топливно-энергетическом комплексе – при сжигании углей. Так, образование фосфогипса в производстве экстракционной фосфорной кислоты составляет от 4,2 до 5,4 т/т кислоты; шлама при производстве борной кислоты – 2,7 т/т кислоты; галитовых отходов в производстве хлористого калия – 2,5...4,0 т/т продукции; пиритных огарков при производстве серной кислоты – 0,6...0,7 т/т кислоты; шлаков металлургических – от 30 кг до 3,2 т/т металлов и сплавов; золы и шлаков тепловых электростанций, работающих на каменном угле, – от 50 до 500 кг/т сжигаемого угля.

Отходы, появляющиеся при механической обработке материалов (металла, дерева, пластиков), зависят от вида материала, формы заготовки, используемой технологии. Масштабы их образования характеризуются величинами от единицы до десятков процентов от количества обрабатываемого материала. Так, металлическая стружка при изготовлении деталей из проката черных металлов составляют 15 % от массы заготовок (в среднем), при обработке чугунных отливок – 35 % от массы заготовки. Опилки при распиловке древесных материалов и изготовлении из них различной продукции образуются в количестве 7...18 % от объема или массы используемого сырья.

Отходы при переработке нефти составляют от нескольких килограммов до 2,5 т/т перерабатываемой нефти или полученного из нее продукта. Суммарные объемы образования отходов в России за 1998 г. составили около 2,5 млрд т. Более 90 % из них это отходы добычи и обогащения полезных ископаемых. Среди других видов крупномасштабных отходов следует выделить золошлаковые отходы ТЭС (объем их образования в 1998 г. составил около

40 млн т); лом и отходы черных металлов (18 млн т); металлургические шлаки (19 млн т); галитовые отходы (19 млн т); фосфогипс (5 млн т); макулатура (0,9 млн т); отработанные нефтепродукты (1,2 млн т); пиритные огарки (1,0 млн т); стеклобой (отходы производства) (0,2 млн т); текстильные отходы (0,2 млн т); древесные отходы (16 млн м³).

Средний уровень хозяйственного использования отходов составляет около 35 %. При этом большая часть используемых отходов (около 80 % преимущественно в виде вскрышных пород и отходов обогащения) применяется для закладки выработанных пространств шахт и карьеров.

Высокий уровень ресурсоемкости и образования отходов свидетельствует о низкой эффективности использования сырья и материалов в экономике России и о наличии значительных резервов их экономии. Для мобилизации этих резервов необходимо техническое перевооружение производственной базы в направлении расширения масштабов внедрения ресурсосберегающих технологий, а также наращивание мощностей по переработке отходов.

Последовательность образования отходов и возможные пути их утилизации в промышленности показаны на схеме рис 1.1.

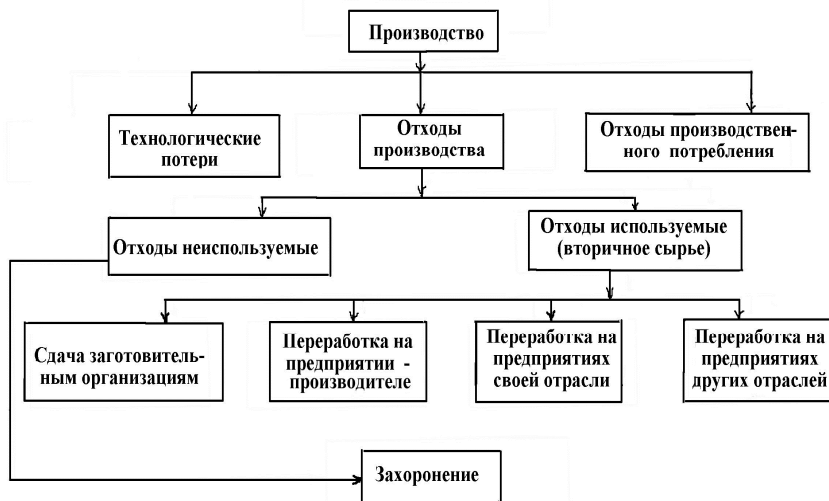


Рис. 1.1. Возможные пути утилизации промышленных отходов

Образование отходов происходит на всех стадиях движения сырья: от момента его добычи, когда оно еще является природным ресурсом, до завершения эксплуатации изготовленного из него изделия.

Резервы ресурсосбережения при комплексной переработке сырья и использовании отходов весьма значительны. Капитальные вложения, необходимые для переработки вторичного сырья, примерно в четыре раза меньше, чем при получении продукции из первичного сырья. Очевидно, что следует вкладывать средства в безотходные технологические процессы, которые сберегают сырьевые и энергетические ресурсы и вместе с тем обеспечивают высокое качество продукции.

Ресурсосберегающая технология – это такая организация производства, при которой отходы перерабатываются в реальные вторичные материальные ресурсы.

Из отраслей, потребляющих промышленные отходы, наиболее емкой является промышленность строительных материалов, доля сырья которой в себестоимости продукции достигает 50 % и более. *Многие отходы по своему составу и свойствам близки к природному сырью.* Установлено, что использование промышленных отходов позволяет покрыть до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах, а также на 10–30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья. Кроме того, из промышленных отходов можно создать новые строительные материалы с высокими технико-экономическими показателями.

Все отходы разделяют на две большие группы:

- минеральные;
- органические.

При этом преимуществом обладают *минеральные отходы*: их больше, они лучше изучены и *имеют огромное значение для производства строительных материалов.*

Важнейшие виды строительных материалов, получаемые из отходов промышленности, приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

*Отходы промышленности, используемые
в производстве строительных материалов*

Отходы	Материалы
1	2
<i>Шлаки черной металлургии:</i> доменные мартеновские ферромарганцевые и др.	Портландцемент (производство клинкера) Портландцемент с минеральной добавкой Шлакопортландцемент Шлакощелочные вяжущие Смешанные бесцементные вяжущие Заполнители для бетонов Шлаковая вата Шлакоситаллы и т.д.
<i>Отходы цветной металлургии:</i> шлаки (медеплавильных печей, никелевого производства, свинцовой шахтной плавки и т.д.) шламы (боксидный, нефелиновый, каолиновый, бокситонепфелиновый и др.)	Вяжущие автоклавного твердения Портландцемент (производство клинкера) Нефелиновый цемент Песок и щебень Материалы для укрепления грунтов Огнеупоры Теплоизоляционные материалы и т.д.
<i>Золы и шлаки тепловых электростанций</i>	Газобетон Вяжущие Пористый гравий Силикатные изделия Добавки к керамике и т.п.
<i>Вскрышные породы:</i> вскрышные и пустые породы хвосты обогащения флотационные хвосты	Портландцемент (производство клинкера) Воздушная известь Стекло Минеральная вата Пигменты Керамический кирпич Заполнители для бетонов и т.д.

1	2
Гипсовые отходы химической промышленности: Фосфогипс фторогипс титаногипс борогипс сульфогипс	Замена традиционного гипсового сырья
Отходы промышленности строительных материалов: цементная пыль каменная пыль крошка кирпичный бой бракованный и старый бетон и т.д.	Портландцемент Смешанные вяжущие вещества Минеральный наполнитель Заполнители для бетона Добавки и т.д.
Пиритные огарки	Портландцемент (корректирующая добавка)
Электротермофосфорные шлаки	Портландцемент (компонент сырьевой смеси) Шлакопортландцемент Сульфатостойкий шлакопортландцемент Стеновая керамика (компонент шихты) Шлаковая пемза Литой щебень и др.
Отходы угледобычи и углеобогащения: отходы коксохимических предприятий отходы углеобогачительных фабрик шахтные негорелые породы	Керамический кирпич Пористый наполнитель для бетона Материалы для строительства дорог
Прочие отходы: стекольный бой и отходы стекла	Вяжущее автоклавного твердения Стекло Наполнитель для асфальта Добавка при производстве стеновой керамики Заполнитель для бетона и т.д.

2. УРОВНИ ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

При разработке подхода к выбору экономически целесообразных направлений утилизации промышленных отходов в производстве строительных материалов приняты следующие положения:

- максимально использовать преимущества исходного состояния (химической активности, дисперсности и агрегатного состояния);
- из всех возможных направлений утилизации рекомендовать технологию с минимальной переработкой.

Для каждого вида отхода необходимо определить следующие задачи:

- 1) выбрать направление утилизации;
- 2) довести отход до кондиции;
- 3) обеспечить его гарантированное системное хранение.

При этом следует отметить, что направление утилизации выбирается и обосновывается технологами, а задачи доведения до кондиции и соблюдения правил хранения должны быть возложены на экологические и санитарные службы.

Основными параметрами, характеризующими любой промышленный отход, являются:

- химико-минералогический состав;
- агрегатное состояние;
- объем образования.

Для выбора направления использования отхода каждый его вид должен пройти несколько уровней оценки по различным критериям с учетом основных параметров.

Первый уровень – оценка по токсичности. Токсичность отхода оценивается путем сравнения состава с ПДК канцерогенных (токсичных) веществ и элементов. При этом возможны три варианта:

- отход содержит значительное количество токсичных веществ, концентрация которых превышает ПДК;
- в отходе имеется небольшое количество тяжелых металлов;
- отход не содержит вредные вещества.

В первом случае отход без специальных мер очистки не может быть использован при производстве строительных материалов и должен быть направлен на захоронение. При наличии в составе

отхода примесей тяжелых металлов можно рекомендовать использовать его в обжиговых технологиях при условии образования в массе достаточного для консервации (капсулирования) количества тяжелых металлов расплава. В этом случае не только обеспечивается их надежное захоронение, но и значительно возрастает прочность керамического материала посредством выполнения примесями тяжелых металлов роли гетерогенных катализаторов, способствующих кристаллизации расплава и соответственно повышению прочности материала. При отсутствии токсичных элементов рассматриваемый отход рекомендуется ко второму уровню оценки.

Второй уровень – оценка по химико-минералогическому составу. Указанный состав является определяющим фактором выбора направления использования отхода. Для объективной оценки необходимо определить:

- органическую и минеральную часть;
- вид органики (масла, смолы, битумы, дегти, растительные остатки и др.);
- в минеральной части кроме содержания основных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O) необходимо знать элементный состав с целью выявления редкоземельных металлов, а также наличие и количество аморфных компонентов.

По соотношению между органической и минеральной частью (с ориентацией на использование в строительных материалах) все отходы, как это принято, следует подразделить на три группы:

- 1) органические;
- 2) органо-минеральные;
- 3) минеральные.

Введение – в качестве критерия – содержания аморфных компонентов позволяет минеральные отходы разделить также на три группы:

- активные (в случае преобладания аморфных фаз);
- инертно-активные (при незначительном содержании активных фаз);
- инертные (при отсутствии аморфных компонентов).

Для облегчения оценки отходов на следующем уровне все их необходимо разделить по минералогическому составу на два вида:

- мономинеральные (с преобладанием двух минералов);
- полиминеральные.

После оценки отхода по содержанию органической и минеральной части, содержанию активных компонентов и количеству преобладающих минералов его рекомендуют к следующему уровню оценки. Первый и второй уровни оценки следует считать подготовительными, раскрывающими основную специфику анализируемого отхода. Конкретные же рекомендации по применению в строительных материалах можно получить на следующих уровнях оценки.

Третий уровень – выбор из отходов готовых строительных материалов или их компонентов. В случае, когда отход по химико-минералогическому составу является готовым строительным материалом, в первую очередь выявляется критерий его активности. Отходы, попавшие в группу «активный» или «инертно-активный», рекомендуются в качестве активной минеральной добавки в составы пуццоланового портландцемента и смешанных вяжущих. В качестве оценочных критериев всех остальных групп выступает минеральный состав традиционных строительных минералов. Химико-минералогический состав в этом случае сопоставляется с составом традиционных строительных материалов из соответствующей группы по количеству преобладающих минералов. На данном этапе оценки возможно два варианта:

- в случае совпадения параметров отход оценивается как готовый строительный материал;
- в противном случае отход направляется для дальнейшей оценки.

Четвертый уровень – выбор из отходов готовых сырьевых смесей (шихт) для производства стройматериалов. Осуществляется он путем сопоставления химических составов отходов и сырьевых смесей, используемых при производстве традиционных стройматериалов. Для этого предлагается графический способ, например такие, как на рис. 2.1.

Итак, при попадании фигуративной точки, характеризующей состав отхода, в область определенного строительного материала отход можно считать сырьевой смесью данного вида строительных материалов. Далее выполняют более детальную оценку применительно к конкретному виду строительного материала.

Если анализируемый отход по химико-минералогическому составу не соответствует известным строительным материалам, его

следует рассматривать как компонент сырьевых смесей, а выпуск строительных материалов на его основе возможен только при работе на искусственных, в достаточной степени гомогенизированных, шихтах. В мировой практике наметилась устойчивая тенденция применения многокомпонентных полидисперсных сырьевых смесей, в которых природное сырье составляет порой незначительную долю.

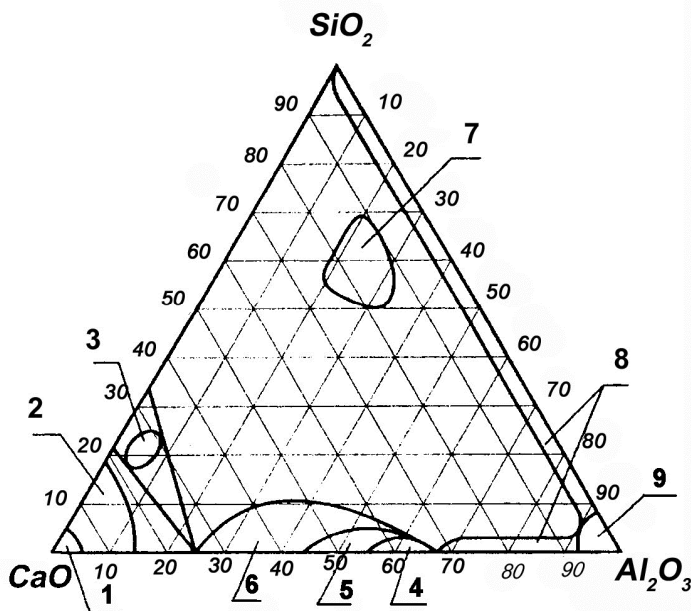


Рис. 2.1. Области основных строительных материалов на диаграмме $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (Σ плавней):

- 1 – воздушная известь; 2 – гидравлическая известь;
 3 – портландцемент; 4 – ОВГЦ; 5 – ВГЦ; 6 – ГЦ; 7 – керамзит;
 8 – огнеупорные заполнители; 9 – огнеупорные наполнители

Использование таких смесей требует качественно нового подхода к проектированию составов, программного компьютерного обеспечения, всестороннего применения расчетно-графических методов. Переход на искусственные шихты не вызовет осложнений

при компьютерном проектировании, для которого необходим банк данных различных групп сырья по химическому составу. В связи с этим предлагается следующая классификация сырья по основным, самым распространенным оксидам: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O и K_2O . По содержанию преобладающего или преобладающих оксидов минеральное сырье можно разделить на группы, которые показаны на диаграмме (рис. 2.2).

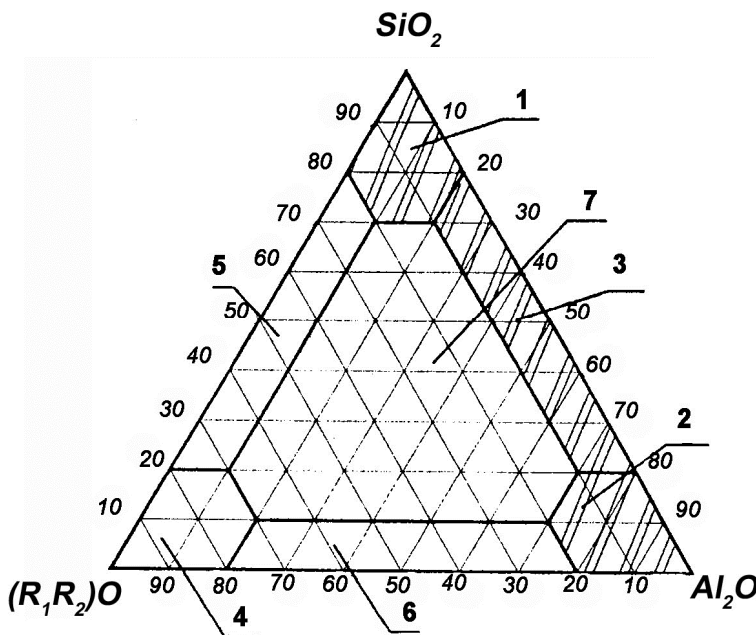


Рис. 2.2. Классификация минерального сырья по химическому составу на диаграмме $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{R}_1\text{R}_2)\text{O}$. Области сырья: 1 – кремнеземистого; 2 – глиноземистого; 3 – алюмосиликатного; 4 – щелочесодержащего; 5 – щелочесиликатного; 6 – щелочеалюминатного; 7 – щелочеалюмосиликатного

Определились три области сырья без модификаций:

- кремнеземистое;
- глиноземистое;
- алюмосиликатнос.

Остальные области имеют модификации, определяемые возможностями различных сочетаний между плавнями. Так, щелоче-содержащее сырье в зависимости от преобладания вида щелочей можно подразделить:

- на монощелочное (натриевое и кальциевое);
- двущелочное (щелочно-железистое, кальциево-магниевое и т.д.);
- полищелочное (когда присутствуют все оксиды-плавни и трудно выделить преобладающий компонент).

Пятый уровень – оценка по агрегатному состоянию. При этом выделяют отходы:

- 1) твердые:
 - сыпучие (кусковые, порошковые дисперсные и высокодисперсные);
 - волокнистые, листовые;
- 2) жидкие – эмульсии, сточные воды;
- 3) пастообразные – шламы, осадки, концентрированные эмульсии.

Шламы могут быть получены двумя способами:

- коллоидно-химическим осаждением из растворов (сточных вод) – так называемые истинные шламы;
- механической смесью тонкодисперсных частиц с водой.

Агрегатное состояние должно учитываться при выборе технологии производства строительного материала. Так, высокопластичные свойства истинных шламов должны быть использованы для улучшения технологических свойств строительных материалов, а значительное их водосодержание – для получения гомогенных масс, например, по технологии фильтр-прессования.

Шестой уровень – оценка по объему образования. При этом все отходы делят на многотоннажные и малотоннажные. Объем образования определяет функциональное назначение отхода: многотоннажным отводится роль основного сырья, а малотоннажным – роль корректирующих добавок.

После такой многоуровневой оценки отход обретает определенный статус. Но обычно перед использованием в стройиндустрии требуется первичная переработка отхода, которую необходимо осуществлять на месте его образования. В качестве основополагающей технологии подготовки следует считать интенсивную

раздельную технологию, предложенную академиком В.И. Соломатовым и получившую развитие в работах его учеников и последователей. Она предполагает разделение процесса подготовки на самостоятельные блоки, одним из которых является блок приготовления добавок и смесей. Доминирующая роль принципа раздельности непосредственно вытекает из полиструктурной теории композиционных строительных материалов. В соответствии с этой теорией все строительные композиты представляются полиструктурными, то есть составленными из большого числа структур (на атомно-молекулярном уровне, а также во всем объеме изделия), характеризующих макро- и микроуровни. Для оптимизации формирования каждого уровня структур рекомендуется определенный комплекс технологических переделов. Такой подход, например, детально проработан применительно к золам.

Качество строительных материалов на основе промышленных отходов также должно определяться показателями однородности. Обычно показатели неоднородности состава отходов выше неоднородности природного полиминерального сырья (глин, трепелов). Следовательно, применению отхода в технологии должна предшествовать подготовка, направленная преимущественно на усреднение и гомогенизацию состава до уровня минерального сырья. Например, серьезным препятствием для практического использования зол является высокая степень неоднородности по составу и свойствам, что объясняется условиями их образования. Эти особенности, как показал профессор С.И. Павленко, зависят от типов (конструкций) котлов, режимов сжигания углей, способов отбора золы и удаления. Так, например, показатели статистического анализа химического состава 39 проб зол от сжигания углей КАТЭКа (Канско-Ачинского топливно-энергетического комплекса) свидетельствуют о высокой степени изменчивости оксидов. Коэффициент

вариации содержания SiO_2 и SO_3 , составляет 17–23 %, а CaO и потеря при прокаливании – 34 и 51 % соответственно. Коэффициент вариации свойств материала, изготовленного с использованием золы, должен быть не более 25 %. Отход со значительным разбросом состава должен быть путем дополнительных технологических процессов доведен до стабильного состава, что можно сделать путем помола (с целью разрушения агрегированных частиц), корректив

ровки состава, нагревания и определенных методов хранения сырья. На базе таких отходов целесообразно организовать производство добавок и корректирующих компонентов, выделив его в самостоятельную подотрасль стройиндустрии.

Первичная подготовка определяет степень завершенности процесса и переводит отход в категорию вторичного сырья, имеющего определенную стоимость. На этой стадии отход подлежит обезвреживанию, очистке, сортировке, упаковке или вывозу на специальное место хранения. Вся необходимая для дальнейшего использования вторичного сырья информация должна быть отражена в техническом паспорте. Для многотоннажных отходов, не востребованных на момент образования, ответственным этапом, гарантирующим в дальнейшем качество строительных материалов, являются условия хранения. Этим вопросом должна заниматься специальная служба, а хранение – осуществляться системно на специальных полигонах.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ И ВИДЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

По данным академика И.В. Петрянова, из всего добываемого в мире минерального сырья в общественный продукт используется только 2 %, а остальные 98 % в измененном состоянии не применяются в деле и выбрасываются в виде отходов.

Промышленные отходы (или попутные продукты производства) – материалы, образующиеся в результате промышленного производства при переработке природного минерального сырья (руды, твердое топливо и др.):

- на основные продукты: металлы, сплавы, продукты сгорания, минеральные удобрения, химические вещества;
- так называемые побочные продукты: шлаки, золы, шламы, хвосты обогащения руд и др.

Большая номенклатура отходов, образующихся на предприятиях различных отраслей экономики, затрудняет их классификацию, учет, сбор и переработку. Вследствие многих причин в настоящее время и у нас в стране, и за рубежом отсутствует общепринятая научная классификация твердых отходов промышленности, охватывающая все их виды и формы. Существующие классификации твердых отходов весьма многообразные, но односторонние.

Разные подходы к классификации отходов базируются на определенных классификационных признаках:

- место образования отходов (отрасль промышленности);
- стадия производственного цикла;
- вид отхода;
- степень ущерба окружающей среде и здоровью человека;
- направление использования;
- эффективность использования;
- величина запаса и объемы образования;
- степень изученности и разработанности технологий утилизации.

Прежде всего различают отходы производства и потребления.

Отходы производства – это образующиеся в процессе производства продукции остатки сырья, материалов и полуфабрикатов, которые частично или полностью утратили свои качества и не со-

ответствуют стандартам. Эти остатки после предварительной обработки, а иногда и без нее могут быть использованы в сфере производства (в частности, побочных продуктов) или потребления.

Побочные продукты образуются наряду с основными продуктами производства, но не являются целью производственного процесса. Они в большинстве случаев бывают товарными, на них имеются ГОСТы, ТУ, их выпуск планируется предприятием.

Производственные отходы являются следствием несовершенства технологических процессов, неудовлетворительно организованного производства, а также несовершенного экономического механизма. К ним относят:

- отходы, образующиеся при механической и физико-химической переработке сырья и материалов;
- отходы, образующиеся при добыче и обогащении полезных ископаемых;
- вещества, улавливаемые при очистке отходящих технологических газов и сточных вод.

Отходы потребления – различные бывшие в употреблении изделия и вещества, восстановление которых экономически нецелесообразно, например изношенные или морально устаревшие машины, изделия производственного назначения (отходы производственного потребления), а также пришедшие в негодность или устаревшие изделия домашнего обихода и личного потребления (отходы бытового потребления).

Вторичные материальные ресурсы (ВМР) – совокупность отходов производства и потребления, которые могут быть использованы в качестве сырья для выпуска полезной продукции.

Исходя из возможностей использования ВМР, их можно подразделить на реальные и потенциальные ресурсы.

Реальные ВМР – такие ресурсы, для использования которых созданы эффективные методы и мощности для переработки, а также обеспечен рынок сбыта.

Потенциальные ВМР – все виды ВМР, не входящие в группу реальных. К ним относятся также побочные продукты, которые в настоящее время используются недостаточно полно и представляют собой резерв материальных ресурсов для промышленности.

Ресурсы вторичного сырья – количественное выражение объемов конкретных видов вторичного сырья. В эти объемы не входят

те отходы производства, которые используют без доработки в источниках их образования и включают во внутрипроизводственный баланс сырья.

Заготовкой вторичного сырья, т.е. его сбором, закупкой, предварительной обработкой и концентрацией, занимаются специализированные организации.

По способу использования отходов в качестве вторичного сырья выделяют:

- отходы как вторичное сырье, используемое в качестве добавки или полностью взамен первичного сырья и материалов (отдельные виды отходов пластмасс и металлов, макулатуры, строительных материалов и др.);

- отходы как исходный продукт для производства вторичного сырья, предназначенного для использования частично или полностью взамен первичного сырья (например, производство регенерата из изношенных шин с целью его использования в качестве сырьевой добавки в шинном производстве взамен каучука; гранулята из отходов отработанных изделий из термопластов взамен первичного полимерного сырья; макулатурной массы для использования вместо целлюлозы в производстве бумаги и картона);

- отходы как сырье или материалы, которые могут быть использованы в другом технологическом цикле (например, активные угли, отработавшие свой ресурс в качестве адсорбентов в производстве винилхлорида, могут применяться для очистки газов от ртути);

- отходы как сырье или материалы, характеризующиеся принципиально новыми свойствами, отсутствующими у первичного сырья (например, зола тепловых электростанций может быть использована в ряде случаев в производстве строительных материалов – в качестве вяжущего вместо цемента).

Отходы классифицируют не только *по отраслям промышленности* (отходы химической, металлургической, электротехнической и других отраслей), но и *по видам производств* (отходы сернокислотного, автосборочного, подшипникового производств и др.).

Все промышленные отходы можно разделить на два вида:

- нетоксичные;
- токсичные.

В своей основной массе твердые отходы нетоксичны. Примерами токсичных отходов могут служить шламы гальванических цехов и травильных ванн.

Отходы можно также классифицировать:

- на металлические;
- неметаллические;
- комбинированные (всевозможный промышленный и строительный мусор).

Неметаллические отходы, в свою очередь, подразделяются:

- на химически инертные (отвалы породы, зола и т.д.);
- химически активные (резина, пластмассы и т.д.).

Кроме того, отходы можно разбить на две группы:

1) *Основные* – отходы материалов, использованных непосредственно для изготовления товарной продукции. Это металлические, металлосодержащие (окалина, шламы, шлаки и пр.) и неметаллические (древесина, пластмассы, резина, клеи, текстиль, стекло и др.) отходы.

2) *Побочные* – отходы технологических материалов и веществ, использованных или образующихся при проведении технологических процессов.

Побочные отходы могут быть:

- твердыми (зола, абразивы, огнеупоры);
- жидкими (смазочно-охлаждающие жидкости, минеральные масла и другие нефтепродукты, отходы гальванопроизводства);
- газообразными (отходящие газы).

Широко используется *классификация отходов по степени их опасного воздействия* на человека и окружающую среду. Так, в странах ЕЭС установлено четырнадцать категорий опасности отходов для здоровья человека и риска для окружающей среды:

- 1 – взрывоопасные;
- 2 – оксиданты;
- 3А – отходы с высокой степенью воспламеняемости;
- 3В – воспламеняемые;
- 4 – раздражающие;
- 5 – вредные;
- 6 – токсичные;
- 7 – канцерогенные;
- 8 – коррозионно-активные;

- 9 – инфекционные;
- 10 – тератогенные (повреждающие зародыши – эмбрионотоксичные);
- 11 – мутагенные (вызывающие наследственные изменения);
- 12 – выделяющие при контакте с водой токсичные газы;
- 13 – выделяющие опасные вещества;
- 14 – экотоксичные.

Согласно отечественному стандарту ГОСТ 12.1.007–76 «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» все промышленные отходы делятся на четыре класса опасности:

- 1-й – чрезвычайно опасные;
- 2-й – высокоопасные;
- 3-й – умеренно опасные;
- 4-й – малоопасные.

Наличие в отходах ртути, хромово-кислого калия, треххлористой сурьмы (VI), оксида мышьяка и других высокотоксичных веществ требует отнесения их к первому классу опасности.

Присутствие в отходах хлористой меди, хлористого никеля, оксида сурьмы, азотнокислого свинца и других соединений относит их ко второму классу опасности.

Наличие в отходах сернокислой меди, оксида свинца, щавелево-кислой меди, четыреххлористого углерода требует отнесения их к третьему классу опасности.

Принадлежность к тому или иному классу опасности определяется расчетным путем по методике, утвержденной Минздравом России.

В соответствии с Временным классификатором токсичных промышленных отходов и методическими рекомендациями по определению токсичности промышленных отходов (1987г.) отходы также делятся на четыре класса опасности:

- к 1-му классу опасности относятся цианиды, ртуть, оксиды меди, хрома, кадмия, никеля, других тяжелых металлов, пентисернистый фосфор, хлорорганические соединения, бензапирен, инсектициды, а также отходы, содержащие эти компоненты в значительных концентрациях;
- ко 2-му классу опасности относятся мышьяк, нефтепродукты, спирты, смолы, серная кислота, фенол, толуол и отходы, содержащие эти компоненты в значительных концентрациях;

- к 3-му и 4-му классам опасности относятся отходы, содержащие те же опасные вещества 1-го и 2-го классов опасности в небольших концентрациях, а также шлаки и другие отходы.

По физическому состоянию отходы делятся на твердые, жидкие и газообразные. *По источнику возникновения* отходы подразделяются на бытовые, промышленные и сельскохозяйственные. *По составу* можно разделить отходы на органические и неорганические. Особую группу составляют энергетические отходы: тепло, шум, радиация, электромагнитное, ультрафиолетовое излучение и т.п.

Интересная *систематическая классификация* промышленных отходов предложена *НИИ Генплана г. Москвы*, согласно которой все виды отходов делятся на 13 групп:

1. Гальванические и другие шламы, содержащие отходы реагентов и химреактивов, хром, никель, кобальт, цинк, свинец, кислые и щелочные отходы химических производств, вещества неорганического характера.

2. Канализационные, водопроводные и нефтесодержащие осадки промышленных сточных вод, образующиеся на очистных сооружениях производственных зон.

3. Нефтеотходы, легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), кубовые остатки, отходы лакокрасочной промышленности.

4. Отходы пластмасс, полимеров, синтетических волокон, нетканых синтетических материалов и композиций на их основе.

5. Отходы резинотехнических изделий, шины и т.п.

6. Древесные отходы.

7. Отходы бумаги.

8. Отходы черных и цветных металлов и легированных сталей.

9. Шлаки, зола, пыль (кроме металлической).

10. Пищевые отходы (отходы пищевой, мясомолочной и других отраслей промышленности).

11. Отходы легкой промышленности.

12. Стеклоотходы.

13. Отходы стройиндустрии.

С видами промышленных отходов можно ознакомиться по рис 3.1.



Рис. 3.1. Классификация промышленных отходов по видам

Для единого подхода к классификации отходов при организации их учета, в том числе в связи с обеспечением выполнения международных обязательств Российской Федерации по государственному регулированию и контролю за трансграничными перевозками опасных отходов, Госкомэкологией России в 1997 г. введен в действие Федеральный классификационный каталог отходов, представляющий собой перечень видов отходов, систематизированных по совокупности следующих приоритетных признаков: происхождение отходов, агрегатное состояние, химический состав, экологическая опасность.

Вид отхода классифицируется этим каталогом как совокупность отходов, которые имеют одинаковые классификационные признаки и по химическому составу соответствуют одному и тому же уровню экологической опасности (относятся к одному и тому же классу опасности).

В соответствии с Каталогом отходы классифицируются по пяти иерархическим взаимосвязанным уровням в виде блоков, групп, подгрупп, позиций и субпозиций. Ключевое значение имеет клас-

сификация отходов по первому уровню (блокам), осуществляемая по признаку их происхождения. Согласно уровню отходы могут быть органические природного происхождения (животного и растительного); минерального и химического происхождения, а также коммунальные.

Классификация отходов по следующим двум уровням – группам и подгруппам – более полно характеризует происхождение отходов, в том числе их принадлежность к определенному виду производства и технологии. Четвертый и пятый уровень классификации отходов (по позициям и субпозициям) отражает состав и свойства отходов, в частности агрегатное состояние и степень их опасности.

В соответствии с установленной классификацией осуществляется кодирование видов отходов. В шестом разряде кода отходов используют буквенные символы, характеризующие виды опасности отходов:

Л – легковоспламеняющиеся жидкие отходы;

П – пожароопасные отходы;

В – взрывоопасные отходы;

С – самовозгорающиеся отходы;

И – отходы, способные вызвать инфекционные заболевания у людей и животных;

К – отходы, характеризующиеся коррозионными свойствами;

Т – отходы, способные выделять токсичные газы при контакте с водой или воздухом.

Согласно требованиям Федерального классификационного каталога для каждого отхода должен быть определен его вид и шестизначный код. Производитель отходов обязан представить в территориальные органы Госкомэкологии России исходные данные по каждому из отходов, в том числе сведения о происхождении отхода, его агрегатном состоянии, химическом составе, классе опасности. На основании этих данных территориальные органы Госкомэкологии России выдают производителю паспорт отхода с установленным кодом.

Классификатор отходов приведен в прил. 1.

Он позволяет определить пути дальнейшего движения отходов (утилизация на местах образования, передача другим предприятиям, вывоз на свалку, сброс в канализацию, сжигание и т.п.). На ос-

нове этой классификации разрабатывается схема сбора, вывоза и переработки промышленных отходов для использования в качестве вторичного сырья и для предотвращения их отрицательного воздействия на окружающую среду.

Как было сказано выше, в связи с изобилием видов рудного сырья и топлива, используемых промышленностью, и весьма широкой номенклатурой продукции, производимой по различным технологиям, техногенные отходы столь многообразны, что их классификация затруднена. Наиболее целесообразно классифицировать их *по отраслям промышленности* (с учетом специфики перерабатываемого каждой отраслью минерального сырья).

Объемы промышленных отходов находятся в строгой зависимости от уровня используемых промышленностью технологий.

Так, ситуация с наличием безотходных технологий наиболее неблагоприятная в химической и нефтехимической промышленности, которые дают наибольшее количество отходов как по объему, так и по ассортименту. Наименьшее количество отходов накапливается в отвалах машиностроительного комплекса.

Основных «поставщиков» промышленных отходов можно расположить в определенной последовательности:

- химическая промышленность (в том числе нефтехимическая, минеральных удобрений, микробиологическая и лесоперерабатывающая отрасли);
- промышленность цветных и редких металлов;
- черная металлургия;
- энергетический комплекс (в т.ч. ТЭС, ТЭЦ и углесланцедобывающая промышленность);
- промышленность строительных материалов;
- агропромышленный комплекс;
- лесная и деревообрабатывающая промышленность;
- текстильная промышленность;
- металлообрабатывающий комплекс (в том числе машиностроительная промышленность).

Классификация техногенного сырья *по агрегатному состоянию* (по П.И. Боженову) в момент выделения его из основного технологического процесса позволяет оценить отходы промышленности с позиций их дальнейшего использования (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Классификация техногенного сырья по агрегатному состоянию в момент выделения его из основного технологического процесса

Класс	Основные продукты	Попутные продукты	Агрегатное состояние	Характеристика
1	2	3	4	5
А	Продукты, не утратившие природных свойств	Карьерные остатки при добыче горных пород	Твердые	Крупный камень, щебень, пески, порошки
		Остатки после обогащения на полезное ископаемое	Жидкие	Растворы, суспензии, шламы, грязи
			Твердые	Крупный камень, щебень, пески, порошки
Б	Искусственные продукты, полученные в результате глубоких физико-химических процессов	Продукты, образовавшиеся при обработке ниже температуры спекания	Газы	Газы, смесь газов, водяной пар, парогазовая смесь
			Жидкие	Растворы, суспензии, шламы, грязи
			Твердые	Крупный камень, щебень, пески – остатки после выщелачивания, сепарации и отмучивания. Порошки – осажденная пыль, продукты самопроизвольного рассыпания крупных кусков

Окончание табл. 3.1

1	2	3	4	5
		Продукты, образовавшиеся при температурах, вызвавших полное или частичное расплавление	Газы	Газы, смесь газов, водяной пар, парогазовая смесь
			Жидкие	Растворы, смесь газов, водяной пар, парогазовая смесь
			Твердые	Крупный камень, щебень, пески, порошки, измельченная осажденная пыль
		Продукты, образовавшиеся осаждением из растворов	Жидкие	Растворы, шламы, грязи, суспензии
			Твердые	Крупный камень, щебень, порошки, измельченная осажденная пыль
В	Продукты, образовавшиеся в результате длительного хранения в отвалах	—	Газы	Газы, смесь газов, водяной пар
			Жидкие	Растворы, эмульсии, суспензии
			Твердые	Щебень, пески, порошки

Класс А – продукты, не утратившие природных свойств; подразделяются на две группы: карьерные остатки при добыче горных пород (твердые) и хвосты обогащения руд (твердые и суспензионные).

Класс В – искусственные продукты, полученные в результате глубоких физико-химических процессов; подразделяют на три группы:

1) продукты, образовавшиеся при температуре ниже температуры спекания и представляющие в основном силикатные системы неопределенного фазового состава; содержат остатки исходного сырья и значительное количество свободных CaO , MgO , SiO_2 .

В зависимости от валового химического состава в них могут присутствовать силикаты, алюминаты, ферриты кальция и др.;

2) продукты, образовавшиеся при высоких температурах с полным или частичным расплавлением масс. В зависимости от режима охлаждения и состава вторичное сырье может представлять собой кристаллические, стеклообразные и смешанные продукты;

3) продукты, образовавшиеся из растворов; состоят, как правило, из солей нерастворимых комплексов и органических соединений.

Класс В – продукты, образовавшиеся в результате длительного хранения в отвалах, шламонакопителях или прудах-отстойниках.

В данную классификацию, безусловно, следует внести органично-минеральные и органические отходы производства.

В зависимости от технологического процесса *основной* продукт получается из разного сырья и при различных температурных условиях, следовательно, *попутный* продукт также будет иметь различный химический, фазовый и зерновой состав.

В процессе многих производств побочные продукты выделяются в виде газов, жидкостей (растворов, расплавов, суспензий) и твердых материалов различных размеров (щебня, песка, тонкого порошка).

Температура переработки и условия охлаждения побочных продуктов оказывают влияние на фазовый состав и структуру продуктов синтеза. В ряде побочных продуктов реакции синтеза протекают в твердых фазах (например, в топливных шлаках), а в некоторых – с частичным появлением расплава (в золах ТЭС, сталеплавильных шлаках).

Все шлаки черной и цветной металлургии образуются в условиях высоких температур (выше 1600°C), проходя стадию полного расплавления. Скорость охлаждения влияет на структуру шлаков: плотнокристаллическая структура формируется при медленном охлаждении (отвальные шлаки), стекловидная – при быстром охлаждении (гранулированные шлаки, поризованные шлаки, пылевидные золы ТЭС).

Если побочный продукт появляется в результате химических преобразований исходного минерального сырья, то он представляет собой химически активное тонкодисперсное вещество (фосфогипс, шламы и др.).

Для промышленности, производящей вяжущие вещества, наибольший интерес представляют побочные продукты производства, состоящие из CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , которые в основном определяют свойства минеральных вяжущих веществ. Вид и количество основных оксидов в составе продуктов определяют область их использования в качестве сырья для производства того или иного вяжущего вещества. Минеральные отходы различных отраслей промышленности по содержанию основных оксидов могут быть разделены на 11 групп.

Химическая классификация побочных сырьевых материалов предусматривает разделение отходов промышленности по содержанию в них основной части, представляемой химическим соединением определенной структуры. При этом следует различать техногенные продукты:

I группа – гипсосодержащие (сульфатные) отходы (водные или безводные модификации CaSO_4), образующиеся при производстве фосфорной и борной кислоты, суперфосфата и др. (фосфогипс, борогипс и т.д.);

II группа – известьсодержащие (карбонатные) материалы (содержащие более 50 % CaO), различные по происхождению, например карбидная известь, фосфоизвесть, некоторые золы ТЭС;

III группа – кремнеземистые (кремнистые) материалы, содержащие более 50 % SiO_2 , образующиеся при обогащении руд (хвосты ГОК), при производстве кристаллического кремния или ферросплавов (микрокремнезем) и т.д.;

IV группа – алюмосиликатные материалы сложного состава, содержащие преимущественно силикаты и алюмосиликаты щелочноземельных и щелочных элементов. Это самая обширная группа, разнообразная по химико-минералогическому составу. Основные представители этой группы – металлургические шлаки, бокситовые шламы, золы ТЭС и другие продукты сложного состава.

Кроме четырех основных групп есть еще гидроксидные, хлорсодержащие, фторсодержащие, смешанно-минеральные, содержащие органические соединения, органоминеральные, водно-минерально-органические техногенные отходы.

Далее рассматриваются представители вышеуказанных групп химической классификации и области их применения.

4. ГИПСОСОДЕРЖАЩИЕ ПОПУТНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРОИЗВОДСТВА

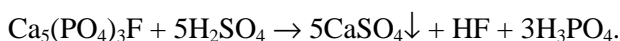
Дополнительным сырьем для производства гипсовых вяжущих материалов могут служить гипсосодержащие отходы химической промышленности.

Так, например, при химической переработке апатитовых и фосфоритовых концентратов, при производстве экстракционной фосфорной кислоты, борной кислоты, буры и суперфосфата образуются побочные продукты, содержащие гипсовый компонент, – фосфогипс, борогипс и др. Ежегодно в стране скапливается около 40 млн т этих отходов, которые почти полностью направляются в отвалы.

Устройство и содержание отвалов, а также транспортирование гипсосодержащих отходов сопряжено, по данным А.С. Болдырева, В.И. Добужинского и Я.А. Рекитара, с затратами, превышающими 30 % капитальных вложений на основное производство и его эксплуатацию. Кроме того, отвалы занимают значительные площади земельных угодий. Особенно нежелателен сброс отходов в отвалы из-за вреда, наносимого окружающей природе, в частности из-за наличия в отходах вредных примесей (серная, фосфорная кислоты, фтористые соединения в количестве 1,0...2,5 %).

Среди разновидностей попутного дигидрата сульфата кальция, образующегося при химической переработке руд, следует различать хлорогипс, титаногипс, феррогипс, цитрогипс, гидролизный гипс, кремнегипс, тартратогипс, аммогипс, фторогипс, названные и квалифицируемые по наиболее характерным в них примесям или техническим процессам, имеющим важное промышленное значение, хотя их объемы существенно ниже объемов получаемых фосфогипсов.

Фосфогипс в значительных количествах получают при серно-кислотной переработке фосфатов в фосфорную кислоту и фосфорные удобрения. В качестве отхода производства экстракционной фосфорной кислоты на 1 т P_2O_5 приходится около 4 т фосфогипса. Схематически процесс образования фосфогипса можно представить следующим образом:



В зависимости от условий производства различают три режима экстракции фосфорной кислоты:

- дигидратный;
- полугидратный;
- ангидритовый.

Как следствие этого, в осадке образуется двухводный, полуводный гипс или ангидрит.

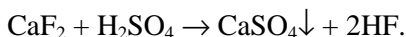
Получают фосфогипс в виде шлама, содержащего значительное количество воды (до 55 %). Твердая фаза шлама тонкодисперсна и имеет 50 % частиц размером менее 0,1 мкм. Фосфогипс (см. табл. 4.1) состоит в основном (до 98 %) из двухводного гипса с примесью фосфатов H_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, фторидов кремнезема Na_2SiF_6 и некоторых других соединений (Na_2SO_4 , CaF_2). Водорастворимая кислота P_2O_5 замедляет схватывание и снижает прочность готового продукта, поэтому фосфогипс целесообразно предварительно отмывать от фосфорной кислоты или в процессе производства гипсового вяжущего связывать ее в труднорастворимые соединения.

Таблица 4.1

Средний химический состав сульфатосодержащих отходов химических производств (% по массе)

Наименование отхода	CaO	SO ₃	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	P ₂ O ₅		земельные элементы	CaSO ₄ расч.
								Общий	Расчетный		
Фосфогипс	31,7	45,1	20,0	0,9	0,8	0,08	0,18	1,27	0,6	0,73	95,6
Фторогипс	38,6	52,5	3,7	2,0	0,3	0,2	0,2	0,02	–	–	97,4
Борогипс	25,4	35,2	16,0	20,8	0,4	1,3	1,1	–	–	–	76,7

Фторогипс является отходом производства фтористоводородной кислоты из плавленого шпата; состоит он в основном из сульфата кальция (80–85 %) и содержит некоторое количество фтористого кальция (2,0–2,5 %). Схематически процесс получения фторогипса имеет вид



Фторогипс представляет собой плотную, способную слеживаться массу влажностью 15...20 %.

Борогипс – отход при производстве бора сернокислотным методом; состоит он в основном из двухводного гипса (до 76 %) и кремнезема (до 21 %). Это пастообразная масса влажностью 43...45 %.

Титаногипс – отход, получаемый из нерастворимого ангидрита и двухводного гипса с примесью TiO_2 и редких элементов.

Фосфо- и борогипсы состоят в основном из двухводного, частично обезвоженного двуhydrата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, количество которых колеблется от 70 до 98 %. В них могут присутствовать примеси SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 и другие вещества из исходной породы.

В процессе переработки руды фосфогипс образуется в виде тонкодисперсного порошка, выделяющегося в осадок с высокой влажностью. Присутствие примесей и высокая влажность побочного продукта ухудшают его качество, поэтому при переработке требуется проведение дополнительных технологических операций (очистка от примесей, нейтрализация кислот, сушка и помол).

Химический состав фосфогипсов весьма разнообразен и зависит от уровня химической технологии, вида фосфатного сырья и химических агентов, используемых в производствах.

Качество фосфогипсовых отходов как сырья для производства вяжущего из него определяется не только химическим составом, данными по минералогии и гранулометрии, но и показателями марочности сырья.

Химический показатель марочности сырья K_M предложен для прогнозирования прочностных свойств получаемых гипсовых вяжущих. Являясь эмпирическим коэффициентом, этот показатель позволяет в конечном счете управлять технологией получения вяжущего из фосфогипса:

$$K_M = \frac{[(\text{CaO} + \text{SO}_3) - \sum \text{оксидов примесей}]}{(\text{CaO} + \text{SO}_3)}.$$

В табл. 4.2 представлены данные по химическому составу различных проб фосфогипса разных предприятий. Сопоставляя представленные результаты анализа с результатами анализа природных проб гипсового сырья, можно отметить, что фосфогипсовое сырье

– потенциально высококачественный исходный материал для получения различных типов вяжущего. Между тем вредные примеси (серная, фосфорная кислоты, фтористые соединения) часто включены в кристаллы сульфата кальция, поэтому они трудно поддаются отмывке водой или нейтрализации.

Наличие в гипсовых отходах примесей, обуславливающих их кислотность ($\text{pH} = 2 \dots 5$), осложняет возможность изготовления из них гипсовых и ангидритовых вяжущих по тем технологиям, которые применяются при производстве их из природного сырья. В частности, кислоты и фториды отрицательно отражаются на качестве продукции, вызывают повышенную сорбцию паров воды в изделиях и пониженную их морозостойкость, снижают прочностные показатели. Наконец, металлическое оборудование, используемое при производстве вяжущих и их применении, подвергается интенсивной коррозии. Улучшению качества отходов способствует промывка их водой с целью возможно более полного удаления примесей.

Таким образом, уже на стадии применения достаточно простой технологической операции промывки (сочетания промывки с измельчением или мокрым помолом) удастся значительно поднять марочность фосфогипсового сырья, которая становится сопоставимой с данными лучшего природного гипсового камня. Однако промывка отходов, требующая большого количества воды, усложняет производство и удорожает продукцию.

Таблица 4.2

Химический состав фосфогипса, % по массе

Предприятие	№ пробы	Операция	pH	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	P ₂ O ₅ *	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	F	CaSO ₄ x x 2H ₂ O	$\frac{SO_3}{CaO}$	K _М
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Воскресенское ПО «Минудоб- рения»	1	–	1,2	0,7	0,76	31,75	0,14	0,13	0,92	0,72	45,02	1,47	0,22	92,25	1,42	0,934
		Промывка	6	0,56	0,51	31,4	0,02	Следы	0,31	0,13	44,91	0,31	0,03	93,07	1,43	0,975
	2	–	1,3	0,58	0,93	31,76	0,18	0,16	0,76	0,85	34,69	1,37	0,23	84,8	1,41	0,934
		Промывка	6,2	0,44	0,78	30,85	0,01	Следы	0,24	0,15	44,52	0,24	0,02	94,9	1,43	0,975
	3	–	1,2	0,02	0,06	32,98	0,54	0,21	0,84	1,12	45,55	0,91	0,3	92,8	1,38	0,949
		Промывка	6,7	0,02	0,05	32,07	0,08	0,01	0,11	0,52	45,22	0,1	0,02	93	1,41	0,988
Алмалыкский химический комбинат	4	–	0,9	0,43	0,65	29,3	2,14	0,8	0,41	1,12	37,5	1,26	0,64	80,6	1,28	0,888
		Промывка	6,8	0,4	0,54	29	0,1	0,04	0,21	0,62	38,81	0,2	0,1	81,3	1,34	0,972
Уваровский химический комбинат	5	–	0,8	0,8	1,55	27,18	0,04	0,09	0,54	1,74	43,77	9,2	0,33	75,6	1,61	0,798
		Промывка	7	0,5	0,69	28,95	Следы	–	0,12	0,82	41,62	0,43	0,02	76,2	1,43	0,964
Среднеуральский химический комбинат	6	Промывка	6	–	0,15	32,6	0,2	0,24	0,33	0,3	54,8	0,9	0,12	–	1,4	0,983
Гомельский химический комбинат	7	Промывка	6	0,4	0,59	31,8	–	0,4	0,46	1,5	46,3	0,5	0,31	–	1,45	0,933

Окончание табл. 4.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Артемовский химический комбинат (гипсовый шпат)	8	–	–	0,02	0,06	32,49	0,1	–	–	0,04	46,57	–	–	99,52	1,43	0,997
Артемовский (разно-кристаллический гипс)	9	–	–	0,17	0,21	32,94	0,47	Следы	–	0,6	44,46	–	–	92,2	1,35	0,961
Чумкацкий (скрытно-кристаллический гипс)	10	–	–	0,08	0,26	32,52	1,02	Следы	–	0,42	45,78	–	–	93,5	1,42	0,971

Примечание. * РЗЭ – редкоземельные элементы.

В России разработан ряд технологических приемов переработки фосфогипса и намечены основные пути его использования в промышленности строительных материалов:

1) замена природного гипса – регулятора сроков схватывания в цементной промышленности;

2) получение гипсового вяжущего вещества из фосфогипса (может осуществляться по нескольким схемам);

3) получение гипсо-цементно-пуццоланового вяжущего, гипсо-известково-шлаковых и других смешанных вяжущих веществ.

Переработка фосфогипса в гипсовое вяжущее вещество предусматривает несколько технологических способов (рис. 4.1).

Разнообразные технологические принципы переработки сырья позволяют получать гипсовые вяжущие вещества с различными качественными показателями.

По I схеме при переработке сырья в варочных котлах образуется β -модификация полуводного гипса.

По II схеме при двустадийной обработке фосфополугидрата после обработки массы на бегунах образуется частично гидратированный продукт, используемый для производства гипсобетонных изделий, а после окончательной гидратации на ленточном конвейере – гранулы двугидрата сульфата кальция, применяемые в цементной промышленности. Твердение фосфогипса после механической обработки на бегунах обусловлено растворением мелких и ростом крупных кристаллов гипса, а также испарением воды и кристаллизацией гипса из перенасыщенного раствора.

По III схеме сырье обрабатывается в жидкой среде при добавке поверхностно-активных веществ с последующей обработкой в автоклавах.

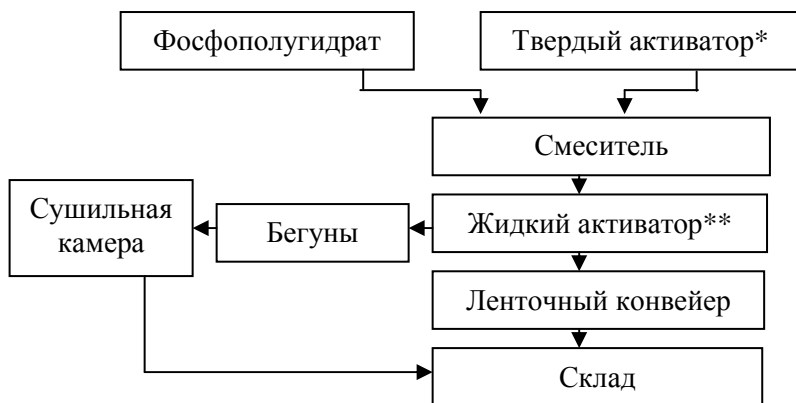
В процессе перекристаллизации гипсосодержащих отходов присутствующие в них вредные примеси, растворяясь, переходят в жидкую фазу и в значительной степени отделяются при фильтрации продукта. Получаемое гипсовое вяжущее (альфа-гипс) отличается от строительного гипса более высокими прочностными показателями и может быть применено для изготовления почти всего ассортимента гипсовых изделий.

I схема



a)

II схема



б)

Примечания: * Твердый активатор – портландцемент, нефелиновый шлам или другой силикатосодержащий компонент.

** Жидкий активатор – водный раствор серной, кремнефтористоводородной или другой сильной кислоты.

Рис. 4.1. Технологические схемы производства гипсового вяжущего (начало)

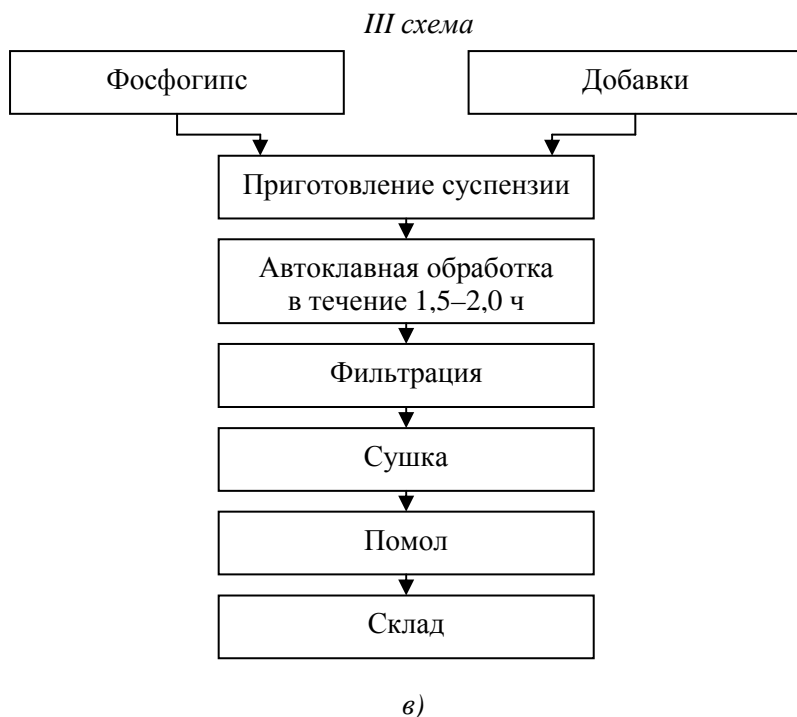


Рис. 4.1. Технологические схемы производства гипсового вяжущего (окончание)

Итак, переработка фосфогипса в вяжущее может осуществляться обжигом, варкой в гипсоварочных котлах или гидротермальной обработкой пульпы в автоклавах под давлением. При этом наиболее высокие физико-технические показатели вяжущих получены в результате перекристаллизации фосфогипса-дигидрата в полугидрат α -модификации через жидкую фазу при наличии регуляторов кристаллизации полугидрата (РКП) как в кислой, так и в щелочной среде. Прочность при сжатии таких вяжущих в высушенном до постоянной массы состоянии составляет 30...45 МПа.

Способ изготовления α -полугидрата с прочностью до 15 МПа через 2...4 ч из *фосфогипса* с добавкой извести (2...13 %) для нейтрализации вредных примесей и повышения значения рН среды до 7...10 разработан ВНИИСтромом. Термообработка осуществля-

ется в автоклаве. Продукт предназначен для получения гипсоцементно-пуццолановых вяжущих (ГЦПВ).

По другому способу ВНИИСтрома высокопрочный α -полуводный гипс можно получать обработкой *фосфогипсовой* суспензии, в которую до автоклавной обработки вводится портландцемент с активной минеральной добавкой. Более эффективным оказался ввод в суспензию предварительно гидратированного цемента с добавкой *фосфогипса*. Коэффициент размягчения продукта при этом достигает 0,6.

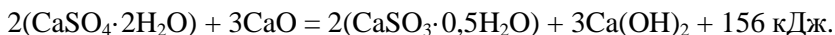
По данным МИСИ им. Куйбышева, α -полуводный гипс можно получать как в кислой, так и в щелочной среде. При вводе в полу-гидрат цемента совместно с активной минеральной добавкой получается смешанное водостойкое вяжущее (ГЦПВ) со сроками схватывания в пределах 20...40 мин, прочностью при сжатии 30...40 МПа и коэффициентом размягчения 0,7...0,8.

Изготовление вяжущих α - или β -модификаций без отмывки примесей либо с их нейтрализацией усложняет технологию вяжущих веществ и изделий из них из-за необходимости применять кислотостойкую аппаратуру.

β -полугидрат из непромытого сырья после его предварительного обезвоживания до влагосодержания 5...10 % с нейтрализацией исходного *фосфогипса* известью (3...5 % по массе) получают в варочных котлах при 150...180 °С.

В обжиговых установках непрерывного действия получают β -полугидрат, относящийся к маркам по прочности Г-4...Г-6, что зависит от свойств сырья и условий термообработки. Полученные фосфогипсовые вяжущие используют при изготовлении стеновых камней, блоков и других изделий для малоэтажного строительства. Ввод в них портландцемента с активной минеральной добавкой в количестве 20...40 % по массе общей смеси придает им высокую водостойкость.

Эффективным является получение сухих смесей из *фосфогипса* и негашеной извести не простым смешением компонентов, а путем обжига двуводного *фосфогипса* за счет теплоты гашения молотой негашеной извести. При этом происходит следующая экзотермическая реакция:



Исходный *фосфогипс* и молотую известь тщательно смешивают (например, в бегунах) в соотношении примерно 1:0,8...1:1,1, что зависит от активности извести и влажности *фосфогипса*, и быстро направляют в емкость, в которой проводится реакция при 140...160 °С. Охлажденная смесь используется для изготовления камней, штукатурных растворов прочностью 1,5...2,5 МПа. В целях повышения ее водостойкости возможен ввод активных добавок (трепел, зола и т.п.) в количестве 20...40 % по массе смеси всех компонентов.

Обычная высокая влажность гипсовых отходов требует разработки приемов использования их без сушки и обжига в сочетании с другими вяжущими, т.е. в виде дисперсных смесей, в которых отходы выполняют роль заполнителей (в ряде случаев с активными свойствами).

МИСИ им. Куйбышева совместно с Оргстройпроектом получены водостойкие изделия прочностью до 2...6 МПа при сочетании *фосфогипсовых* необожженных отходов с известью, цементом и активными минеральными добавками. Процесс сводится к тщательному смешиванию всех компонентов, формованию изделий из пластичных масс и их сушке.

Подобные смеси пригодны для устройства оснований дорог, а также для изготовления окатышей, применяемых в качестве гипсовой добавки при помоле портландцементного клинкера вместо природного двуводного гипса. Кроме того, высокоподвижные суспензии из указанных компонентов пригодны для заполнения выработок полезных ископаемых в шахтах. Это направление использования вредных *фосфогипсовых* отходов является особенно эффективным по его экономичности, простоте и возможности масштабного возврата всех компонентов добытых фосфорсодержащих руд в промышленный хозяйственный оборот.

Из *фосфогипсовых* отходов путем обжига их с добавками алюмокремнеземистых материалов (глины, золы, горелые породы и т.п.) в условиях 800...1100 °С получают водостойкие ангидритовые вяжущие с прочностью при сжатии образцов из малоподвижного теста через 28 суток твердения до 20...30 МПа, а из растворов с песком – до 10...15 МПа. Они пригодны, в частности, для дорожного строительства и изготовления армированных сталью изделий.

В Уральском политехническом университете (УПУ) доказана возможность получения водостойких бесцементных смешанных композиций на основе α -полугидрата сульфата кальция, кристаллизующегося из *фосфогипса* как в кислой, так и в щелочной среде. При этом в качестве активных минеральных добавок используются молотые гранулированные шлаки и негашеная известь. Получено водостойкое с гидравлическими свойствами гипсовое вяжущее, по своим свойствам пригодное для изготовления бетонов.

Там же разработан способ получения прочных гранул из α -полугидрата сульфата кальция с добавками водорастворимых фтористых соединений.

Радикальным является способ использования гипсовых отходов по принципу безотходной технологии, когда они в сочетании с золой, глинами или другими материалами, состоящими преимущественно из кремнезема и глинозема, перерабатываются в серную кислоту и портландцемент.

Описанные методы переработки фосфогипсовых отходов в строительные материалы могут быть применены в случае использования и других видов сульфатных отходов (борогипса, фторогипса, цитрогипса и т.п.). Однако при разработке соответствующих технологий необходимо учитывать их специфические свойства и особенности, т.е. при технологической оценке разновидностей фосфогипса обязательно следует учитывать, что каждый отдельный вид попутного сульфатного продукта может содержать опасные для здоровья вещества и соединения.

Так, в апатитовом фосфогипсе больше редкоземельных элементов, фтористых соединений, фосфатов и урана.

В фосфоритовом фосфогипсе больше канцерогенных органических примесей от флотореагентов, установленные ПДК которых в рабочей зоне во много раз ниже, чем в самом материале.

Борогипс содержит вредные примеси бора, в пересчете на H_3BO_3 – около 4...5 %, в то время как ПДК_{мр} на борную кислоту и ее соединения составляет 10 мг/м³ или $0,77 \cdot 10^{-3}$ %.

Для фторогипса при оценке перспектив его использования в промышленности строительных материалов целесообразно соотносить ПДК_{мр} на фториды (1 мг/м³ воздуха) и содержание фтористых соединений, достигающих в попутных продуктах 6...10 %.

5. ИЗВЕСТИЬСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

5.1. Карбидная известь

Карбидная известь – техногенный отход в виде порошкообразного продукта, образующийся при переработке карбида кальция на ацетилен.

Обычно карбидная известь содержит $\text{CaO} + \text{MgO}$ до 50...60 % и более (до 65 %). В таблице 5.1 представлено процентное содержание оксидов в карбидной извести.

Таблица 5.1

Средний химический состав карбидной извести, %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	П.П.П.
3,1	1,5	0,2	64,2	0,4	–	0,3	20,0

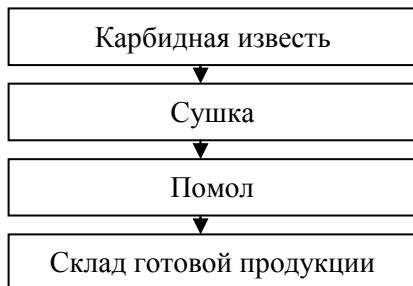
Карбидная известь может быть использована:

- как обычная строительная известь (маломagneзиальная);
- в качестве компонента известково-пуццолановых цементов;
- как материал для производства известково-кремнеземистого вяжущего автоклавного твердения путем совместного помола карбидной извести и кремнеземистого компонента;
- как известковый компонент сырьевой смеси при производстве белитового портландцемента.

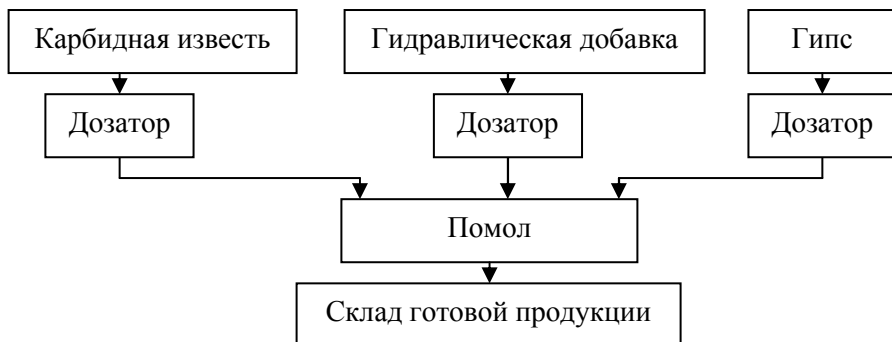
На рис. 5.1 представлены основные технологические схемы переработки карбидной извести.

По I схеме известковое вяжущее вещество по свойствам соответствует требованиям ГОСТа (2-го и 3-го сорта).

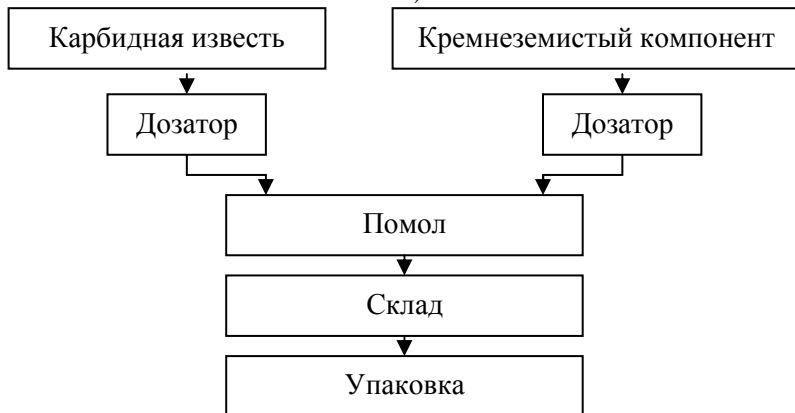
По II схеме на основе карбидной воздушной извести с использованием различных активных минеральных добавок получают группу известьсодержащих гидравлических вяжущих: известково-пуццолановых, известково-зольных, известково-шлаковых. Состав и свойства вяжущих этой группы регламентированы ГОСТом.



а)



б)



в)

Рис. 5.1. Технологические схемы переработки карбидной извести (начало)

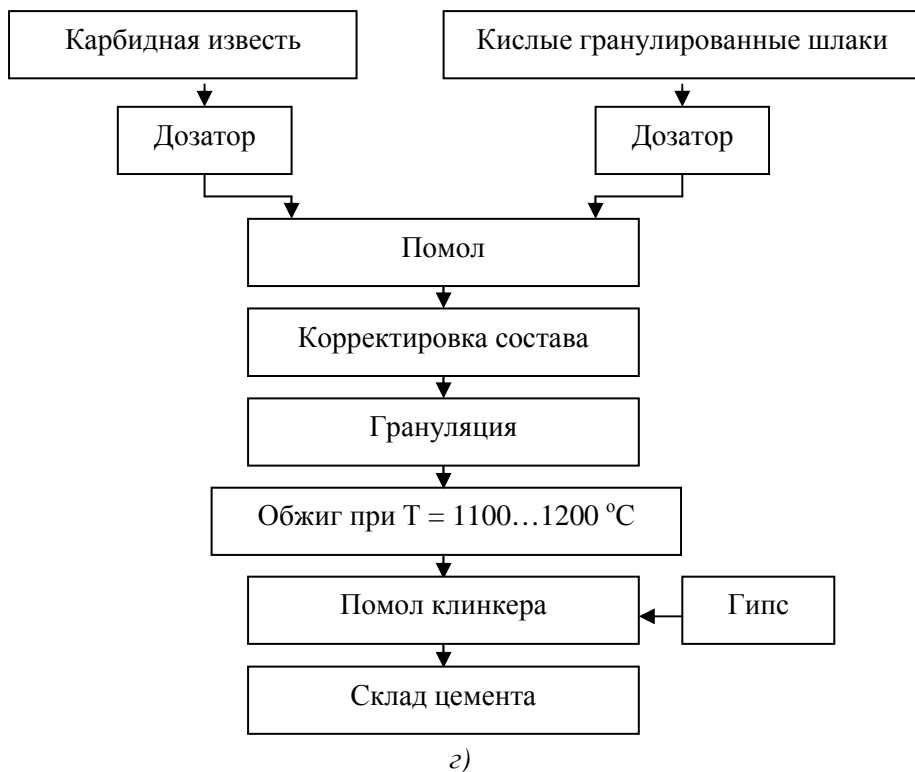


Рис. 5.1. Технологические схемы переработки карбидной извести (окончание):

- а – I схема. Производство маломagneзиальной извести;*
- б – II схема. Изготовление известково-пуццолоновых цементов;*
- в – III схема. Изготовление вяжущего автоклавного твердения;*
- г – IV схема. Производство белого цемента*

III схема предусматривает получение известково-кремнеземистых вяжущих автоклавного твердения на основе карбидной извести. Совместный помол исходных материалов должен обеспечить тонкость измельчения до удельной поверхности частиц 2 500...3 000 см²/г (по Товарову). Установлено, что совместный помол карбидной извести с песком обуславливает повышение

активности вяжущих в 2,0...2,5 раза по сравнению с активностью при раздельном помоле. В табл. 5.2 представлены сравнительные данные по прочности вяжущих на карбидной и строительной извести.

В качестве кремнеземистого компонента возможно использование не только природных песков, но и различных кремнеземсодержащих побочных продуктов, например «хвостов» обогащения различных руд, горелых пород, доменных и других (кислых) шлаков.

При запаривании композиций (от 0,8 до 1,2 МПа), состоящих из карбидной извести и указанных отходов (при соотношении И : К = 1 : 3...1 : 1), можно получить автоклавные материалы с прочностью на сжатие от 10 до 20 МПа, что удовлетворяет требованиям ГОСТа к силикатному кирпичу.

Таблица 5.2

*Активность вяжущих автоклавного твердения
на основе карбидной и обычной извести (с активностью 60 %)*

Содержание активного СаО в смеси, % по массе	Предел прочности при сжатии, МПа, при содержании в смеси молотого песка, % по массе				
	0	10	15	20	25
Известь-пушонка карбидная					
6	4,5	7,0	—	—	16,3
8	5,5	7,5	8,0	16,0	15,3
10	4,6	—	8,0	8,6	15,0
12	4,6	—	7,6	9,4	10,0
15	3,5	—	7,3	5,0	6,6
Известь-пушонка строительная					
6	4,2	5,6	7,5	—	12,2
8	4,5	7,0	6,0	13,0	12,5
10	4,0	—	6,5	9,5	9,9
12	3,8	—	5,6	8,0	7,6
15	3,5	—	6,0	6,0	5,0

По IV схеме предполагается производство высокобелитового клинкера из попутных продуктов производства при полной замене природного сырья карбидной известью и фосфорным шлаком. Предлагаемые двухкомпонентные смеси обладают высокой реак-

ционной способностью: карбидная известь-пушонка обеспечивает большую скорость реакции синтеза двухкальциевого силиката C_2S в интервале температур 100...200 °С вследствие высокой дисперсности гидроксида и разложения при более низкой температуре (550 вместо 900 °С), чем карбонаты кальция.

Сырьевая смесь в соотношении 60 % фосфорного шлака и 40 % карбидной извести-пушонки подготавливается по технологии, принятой на цементных заводах по «сухому» способу, и обжигается при температуре 100 °С. Белитовый цемент по свойствам отвечает требованиям ГОСТа к цементам марки 300.

5.2. Отходы содовой промышленности

При производстве соды в качестве побочного продукта образуется так называемый *дистиллярный шлам*. На территории Башкирии накоплено большое количество этих отходов. Так, только на Стерлитамакском ПО «Сода» в шламоотстойниках складировано свыше 20 млн т твердых остатков дистиллярных стоков содового производства.

Твердый осадок дистиллярных стоков содового производства – мелкообразный материал, состоящий из рыхлых пористых зерен размером не более 0,2...0,6 мм, легко растираемый в порошок.

Минеральный состав твердого остатка шлама представлен карбонатом кальция CaCO_3 (50...60 %), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (4...10 %), примесями глиняных минералов и кварца (5...10 %), хлористым кальцием CaCl_2 (5...10 %), гипсовым камнем (до 10 %), а также незначительным количеством кремнезема, карбоната магния и глинистых примесей. В табл. 5.3 представлен химический состав твердого остатка дистиллярных стоков содового производства.

В целом указанные отходы достаточно однородны по химическому составу, однако наблюдаются некоторые колебания содержания в них CaCl_2 и NaCl ввиду их высокой растворимости, приводящей к вымыванию этих соединений из верхних слоев отходов. Таким образом, названный отход по составу может служить сырьем для производства эффективных вяжущих веществ автоклавного твердения, в частности вяжущего известково-белитового типа.

Таблица 5.3

*Химический состав твердого остатка дистиллярных стоков
Стерлитамакского объединения «Сода»*

Компонент	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	R ₂ O	SO ₃	Cl ⁻	П.П.П.
Содержание, % по массе	45,63	1,64	2,26	0,86	2,11	0,18	4,53	5,16	38,18

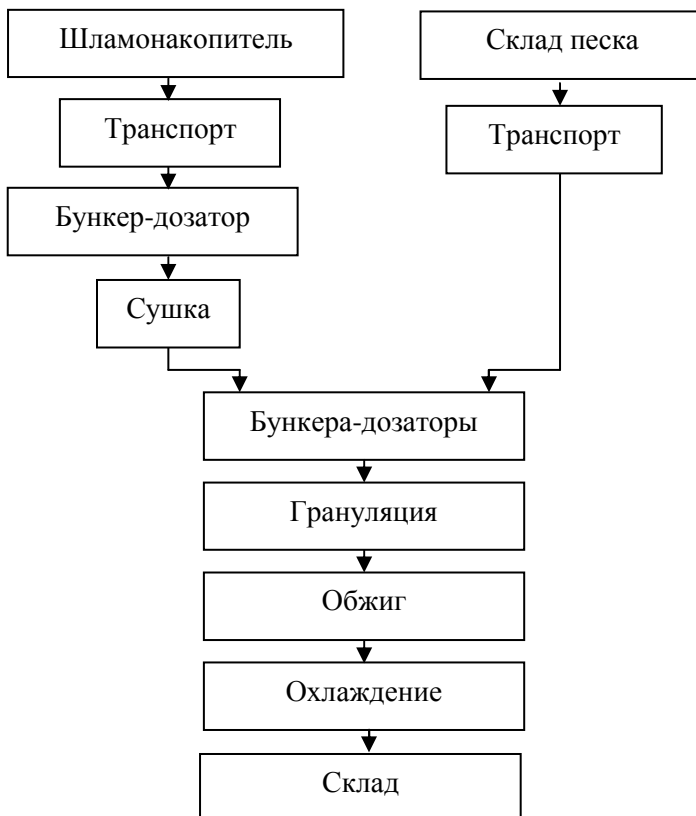
Для получения вяжущего известково-белитового типа на основе данных отходов требуется приготовление искусственной сырьевой смеси, состоящей из кальцийсодержащего твердого остатка и кремнеземистого компонента, необходимого для образования в процессе обжига нужного количества двухкальциевого силиката ($C_2S \geq 30\%$). По обычной схеме получения известково-белитового вяжущего предусматривается измельчение сырьевой смеси до удельной поверхности 3 000...3 500 см²/г с последующим ее обжигом.

Наличие в отходах значительного количества минерализаторов (CaCl₂ и гипса) способствует более интенсивному связыванию сырьевых компонентов в процессе обжига, тем самым нивелируется отрицательное воздействие на процесс минералообразования грубодисперсного состояния материала в случае его обжига без предварительного помола.

На рис. 5.2 представлена технологическая схема получения известково-белитового вяжущего с использованием отходов содового производства.

Готовая продукция после обжига представляет собой сыпучий светло-серого цвета материал в виде гранул, обладает активными свойствами воздушной извести (время гашения не более 15 мин) и гидравлическими свойствами белитового вяжущего вещества.

Вяжущее выпускается в соответствии с разработанными техническими условиями ТУ 406.412. «Вяжущее известково-белитового типа – из отходов содового производства».



*Рис. 5.2. Технологическая схема производства
известково-белитового вяжущего
на базе отходов содового производства*

Применение известково-белитового вяжущего взамен извести в силикатной промышленности имеет ряд существенных преимуществ: повышается марочность изделий (на 1...2 марки); возможно снижение расхода вяжущего на 1 м³ изделий, а также снижение давления пара при автоклавной обработке с 0,8 до 0,5 МПа, что убеждает в экономической выгоде применения этого вяжущего вещества.

5.3. Карбонатный отход производства нитроаммофоски

При производстве некоторых видов азотных удобрений образуется карбонатный отход производства, представляющий собой мелкодисперсный порошок с размером частиц 0,0015...0,0450 мм и удельной поверхностью около 1000 м²/кг, содержащий в своем составе 93–96 мас.% CaCO₃. В качестве примесей в отходе содержатся, мас.%: NaNO₃ – 0,45; NaNO₂ – 0,6; соединения железа – 0,3; фосфатные соединения в пересчете на P₂O₅ – 0,35; следы TiO₂ и SO₃.

Исследования, выполненные в Белорусском технологическом институте им. С.М. Кирова, показали, что карбонатный отход производства нитроаммофоски может частично заменять привозной мел при производстве клинкера высокоглиноземистого цемента.

5.4. Коксозольные остатки

Объединение «Ленинградсланец» ежегодно добывает 6 млн т горной массы, которая подается на обогатительную фабрику, где получают концентрат 30...125 мм (технологический сланец), отсев 0...30 мм (энергетический сланец), породы в отвал (известняк – отход), товарный щебень 30...125 мм, отсев товарного щебня 0...30 мм, шлам + потери.

Энергетический сланец представляет собой низкокалорийное топливо ($Q^{\circ}_6 = 2\,500$ ккал/кг) и частично поступает на Сланцевский цементный завод и в топку ТЭЦ СПЗ «Сланцы». Однако 1,25 млн т энергетического сланца не находит сбыта и остается на складе. Его ежегодный прирост составляет 0,4...0,8 млн т.

Отсев щебня (фракция 0...30 мм) представляет собой вязкую глинистую массу, загрязняющую территорию обогатительной фабрики. Количество этого отсева составляет около 4 млн т при ежегодном поступлении в отвал 90...100 тыс. т. Поэтому утилизация энергетического сланца и отсева щебня на территории города Сланцы, помимо производственной пользы, улучшает экологические условия и освобождает земельные площади.

Гипроцементом установлена возможность применения коксозольного остатка в качестве сырьевого компонента портландцементной сырьевой шихты.

Отсев щебня фракции 10...30 мм используется в роли карбонатного компонента, а фракции 0...10 мм – для предварительного приготовления окатышей.

Коксозольный остаток характеризуется высоким содержанием оксида кальция (43,4...44,8 %). Присутствие в отходе существенного количества свободного оксида кальция (5,2...6,0 %) препятствует наиболее полному использованию этого техногенного продукта по технологии мокрого способа производства цемента.

Еще одной характерной особенностью минеральной части горючего сланца является высокое содержание так называемых примесных компонентов, мас. %:

MgO	– 3,61...4,20;
R ₂ O	– 4,10...2,90;
S	– 3,43...4,61;
ППП	– 3,36...8,73.

Данные химического анализа свидетельствуют о необходимости тщательного усреднения коксозольного остатка перед подачей в технологический процесс и дошихтовки его карбонатным компонентом для получения клинкера традиционного состава. По фазовому составу этот отход представляет собой искусственной материал, приближающийся к высокоосновным доменным шлакам.

Отсев щебня фракции 10...30 мм – это карбонатный продукт, содержащий высокое количество оксида кальция (43,0 мас.%). Потери при прокаливании составляют 40,9 мас.%. В отсеве несколько повышено присутствие MgO и щелочных компонентов.

Достоинством сырьевых составов, включающих коксозольный остаток и отсев щебня, является возможность получения клинкеров традиционного состава с использованием двухкомпонентной смеси. При этом нет необходимости вводить корректирующие добавки, это более экономично и упрощает процесс.

Цемент, изготовленный из клинкера на основе коксозольного остатка и отсева щебня, соответствует требованиям, предъявляемым к ПЦ-400-Д 0-Б.

Таким образом, коксозольный остаток, получаемый в процессе термической переработки энергетического сланца, может быть использован в сырьевых смесях традиционного состава после предварительного усреднения и применения сухого способа производства цемента.

6. АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ПОБОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРОИЗВОДСТВА СЛОЖНОГО СОСТАВА

6.1. Шлаки черной и цветной металлургии

Термин «шлак» применяют как название отходов, получаемых при плавке различных металлов и при сжигании минерального топлива. В зависимости от происхождения шлаки делят на две большие группы:

- металлургические;
- топливные.

Они различаются химическим и минералогическим составом, кристаллической структурой, вследствие чего их химические, физические и, следовательно, технические свойства имеют свои особенности.

Металлургия традиционно является одним из главных «поставщиков» техногенного сырья для промышленности строительных материалов, в том числе для производства минеральных вяжущих веществ. Особенность ее многотоннажных отходов заключается в том, что техногенное сырье уже прошло высокотемпературную обработку, кристаллическая структура в отходах сформирована и они не содержат органических примесей.

В металлургической промышленности ежегодный выход шлаков составляет: около 45 млн т – доменных, почти 20 млн т – мартеновских, почти 10 млн т – цветной металлургии и 5 млн т – других металлургических производств, не считая огромного количества шлаков, накопленных в отвалах металлургических предприятий. Только доменных шлаков каждый год сливается в отвалы около

15 млн т расплава, остальная часть гранулируется. Еще большие проблемы возникают со шлаками сталеплавильных производств и ферросплавов. Между тем это ценное сырье используется в стройиндустрии недостаточно полно. Из указанного количества шлаков лишь небольшая их часть применяется в разных областях промышленного производства как вторичный продукт, а остальное идет в отвалы. Отвалы занимают тысячи гектаров полезных земель, транспортировка шлака и содержание отвалов требуют больших средств. Поэтому использование шлаков, в том числе в производ-

стве различных строительных материалов, имеет большое значение (экономия средств, труда, природных ресурсов).

Замена природного сырья шлаками при производстве строительных материалов позволяет получить значительный экономический эффект за счет уменьшения дальности перевозок сырья, снижения себестоимости основной продукции (металла), ликвидации отвалов и возвращения пахотных земель, оздоровления воздушного бассейна и других мероприятий по комплексному использованию природных ресурсов.

Анализ состояния переработки шлаков за рубежом свидетельствует, что в большинстве развитых стран шлаки (на 80–100 %) перерабатываются в сырье для извлечения дополнительных ценных продуктов (редких металлов, химических веществ и т.д.), а оставшаяся часть используется в строительстве или применяется в сельском хозяйстве в качестве удобрений.

Металлургические шлаки образуются при выплавке чугуна из руд, в процессе получения чугуна из стали, при выплавке цветных металлов и ферросплавов.

Все металлургические производства при использовании электропечей являются высокотемпературными (1 200...2 000 °С), поэтому все физико-химические процессы, происходящие при переработке руды и синтезе новообразований, протекают в состоянии полного расплава массы.

На состав и свойства шлаков влияют следующие факторы:

1. Химический и минералогический состав компонентов шихты для выплавки металла.
2. Технология получения металла (вид печи, режим и температура).
3. Технология и скорость охлаждения расплава (грануляция, медленное охлаждение в отвалах).
4. Химико-минералогический состав и структура синтезированных новообразований.

Металлургические шлаки делят на шлаки черной и цветной металлургии.

Широко распространенные отходы черной металлургии образуются в основном в металлургических печах при выплавке чугуна, стали, ферросплавов.

Шлаки черной металлургии – это продукты высокотемпературного взаимодействия топлива, руды, плавней и газовой среды.

В зависимости от характера процесса и типа печей шлаки черной металлургии подразделяют:

- на доменные;
- сталеплавильные;
- шлаки производства ферросплавов.

На 1 т чугуна выход доменного шлака составляет до 0,6...0,7 т; в процессе выплавки стали – до 0,2...0,3 т при мартеновском, до 0,1...0,2 т – при бессемеровском и томасовском способах, до 0,1...0,04 т – при использовании ваграночных и электропечей.

На предприятиях черной металлургии в России ежегодно образуется около 79 млн т шлаков, а общее количество металлургических шлаков, накопленных в отвалах, достигает 500 млн т. Поскольку площади, отводимые для захоронения отходов, ограничены, утилизация такого количества отходов представляет важную и очень перспективную с точки зрения экономики задачу. Так, использование доменных шлаков при производстве шлакопортландцемента позволяет заменить глину, снизить в 1,2...1,6 раза расход известняка, увеличить объем производства цемента в 1,5...2,0 раза, сократить расход энергии на 40 %.

Возможность использования доменных шлаков цементной промышленностью настолько велика, что их может не хватить, поэтому в данной отрасли проводятся работы по вовлечению в производство других металлургических шлаков (конверторных, ферросплавных, мартеновских и т.д.).

Шлаки в цветной металлургии получают при выплавке меди, свинца, никеля, цинка, олова и др. В таких шлаках содержится не более 0,5 % меди, 0,15 % никеля, 0,03 % кобальта, 1,0...1,5 % цинка и 0,1 % свинца.

Объем их образования в десятки раз превышает объем образования шлаков при производстве такого же количества чугуна. Так, если при выплавке 1 т чугуна получают до 1 т шлака, то при выплавке 1 т меди или никеля – до 30 и 150 т шлака.

Ежегодно в цветной металлургии образуется до 10 млн т шлаков, уровень использования которых не превышает 15 %. В значительной мере это объясняется тем, что в шлаках цветной металлургии

гии содержится ценное металлургическое сырье и переработка их на строительные материалы менее эффективна, чем потенциальное его извлечение.

В общем выходе шлаков цветной металлургии примерно половину составляют гранулированные шлаки никелевого производства, третью часть – отвальные медеплавильные, а остальные шлаки представлены гранулированными медеплавильными и полиметаллическими, а также отвальными полиметаллическими.

По составу и свойствам они существенно отличаются от шлаков черной металлургии. Для производства многих цветных металлов основным сырьем служат сульфидные руды, содержащие значительное количество железа. В них сравнительно мало оксидов кальция и магния, зато часто присутствуют примеси серы, цинка, свинца, никеля, кобальта и некоторых редких металлов.

По химическому составу эти шлаки отвечают поликомпонентной силикатной системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с примесями TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O , составляющими в сумме до 25 %. Общим для них является высокое содержание кремнезема, оксидов железа и магния. Минералогический состав шлаков представлен преимущественно соединениями пироксенового (диопсидового) состава.

Оценка гидравлических свойств гранулированных шлаков цветной металлургии производится при помощи критерия качества K_k , %, который определяют по формуле

$$K_k = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{FeO}}{\text{SiO}_2 + \frac{1}{2}\text{FeO}}.$$

В зависимости от критерия качества и химического состава шлаки цветной металлургии подразделяются на сорта, приведенные в табл. 6.1.

Таблица 6.1

*Технические требования
к гранулированным шлакам цветной металлургии*

Показатели	Нормы для сорта		
	I	II	III
Критерий качества	> 1	0,7...1,0	< 0,7
Массовая доля, %:			
SiO ₂	26...32	33...52	33...52
CaO+MgO, не менее	20	17	8
FeO, не более	30	30	35

Наиболее перспективны шлаки никелевого производства, которые не содержат остатков цветных металлов в отличие от цинковых, свинцовых, медных.

6.1.1. Доменные шлаки

Доменные шлаки образуются в результате соединения пустой породы руд, золы топлива и флюсов в процессе выплавки чугуна. Железные руды, наряду с оксидами железа, содержат то или иное количество примесей (кварцевый песок, глина, карбонаты кальция и магния, соединения фосфора и серы и др.), называемых в совокупности пустой породой. Некоторые из них (соединения фосфора и серы) вредно отражаются на качестве чугуна. Неорганические примеси есть и в топливе, загружаемом в домну для плавления руды. Поэтому в процессе доменного производства необходимо не только восстановить железо из оксидов, но и освободить его от примесей, вносимых с рудой и топливом.

Так как пустая порода в руде редко бывает легкоплавкой, то для ее удаления в шихту вводят специальные добавки – плавни (флюсы), способные образовывать с ней легкоплавкие соединения. В качестве плавней применяют обычно карбонатные породы – известняк, доломит и т.п.

В процессе плавки карбонаты вступают в химическое взаимодействие с компонентами пустой породы и минеральной части

топлива, образуя легкоплавкие силикаты и алюмосиликаты кальция и магния. При 1 400...1 500 °С эти соединения плавятся и в виде шлакового расплава, скапливающегося вследствие меньшей плотности над слоем чугуна, выпускаются из доменной печи.

Выход доменных шлаков как отходов производства очень велик. На 1 т чугуна образуется до 0,65 т доменных шлаков. Количество шлака как попутного продукта на различных металлургических комбинатах сильно зависит от содержания в коксе серы, извести, применяемой для шихтовки, а также уровня используемой технологии. Так, на заводах Кузбасса выход шлака составляет всего 0,05 т, Украины – 0,61 т, Урала – 0,25...0,27 т на 1 т чугуна.

Состав и физические свойства доменных шлаков зависят от вида используемого сырья, качества сжигаемого топлива и сорта чугуна. Химический состав доменных шлаков достаточно сложен, в них встречается до 30 различных химических элементов, влияние которых на свойства шлака зависит от количества оксида в продукте. Преобладающими оксидами в шлаке являются SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , FeO и SO_3 . По характеру и протонодонорным свойствам доменные шлаки подразделяются на кислые (с преобладанием SiO_2 и Al_2O_3), основные (с преобладанием CaO и MgO) и нейтральные (с содержанием примерно равного количества кислотных и основных оксидов), что оценивается модулем основности M_o , %, по формуле

$$M_o = \frac{(\text{CCa} + \text{MgO})}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)}.$$

Более точная запись этого модуля может быть сделана с учетом всех примесных элементов, т.е.

$$M_o = \frac{\sum \text{содержания основных оксидов}}{\sum \text{содержания кислых и амфотерных оксидов}}.$$

В результате анализа причин вязущих свойств различных материалов и последовательности процессов минералообразования в твердой фазе П.И. Боженковым предложено в качестве главной

химической характеристики силикатов использовать эмпирический коэффициент основности $K_{\text{осн}}$:

$$K_{\text{осн}} = \frac{(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O}) - (0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3)}{0,93\text{SiO}_2},$$

где числитель показывает количество условно свободного CaO, необходимого для образования силикатов кальция, а знаменатель – количество CaO для связывания SiO₂ в моносилкат кальция.

Нейтральные шлаки содержат 42...48 % CaO. К ним относятся доменные шлаки металлургических заводов европейской части России. Для черной металлургии характерно повышение основности шлаков в связи с увеличением содержания в них MgO, Fe₃O₄, TiO₂, CaO из-за совершенствования технологии. Химический состав основных видов доменных шлаков приведен в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Химический состав шлаков, % по массе

Шлак	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	FeO	M ₀
Доменный (кислый)	31,95	2,70	–	11,61	40,70	3,56	0,38	8,29	0,84
Доменный (основной)	30,85	1,12	0,02	2,63	40,54	4,83	0,93	4,12	1,35
Доменный (нейтральный)	36,25	4,12	–	10,62	45,12	1,21	0,24	5,17	1,01

Оценка гидравлических свойств доменных гранулированных шлаков производится при помощи коэффициента качества (k), который определяется по следующим формулам:

– при содержании MgO до 10 %

$$k = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{TiO}_2};$$

– при содержании MgO более 10 %

$$k = \frac{\% \text{CaO} + \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 10}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{TiO}_2 + \% (\text{MgO} - 10)}.$$

В зависимости от коэффициента качества и химического состава доменные гранулированные шлаки подразделяются на три сорта (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Изменение химического состава и коэффициента качества в зависимости от сорта шлака

Наименование показателей	Показатели для сортов		
	I	II	III
Коэффициент качества, не менее	1,65	1,45	1,20
Содержание оксида алюминия, %, не менее	8,0	7,5	Не нормируется
Содержание оксида магния, %, не более	15,0	15,0	15,0
Содержание двуокиси титана, %, не более	4,0	4,0	4,0
Содержание закиси марганца, % не более	2,0	3,0	4,0

При охлаждении огненно-жидких шлаков в зависимости от скорости процесса образуется стекловидная или плотнокристаллическая структура, представляющая собой сложную минеральную систему. В шлаках преобладают силикаты, алюминаты, алюмосиликаты и сульфиды.

Силикатную группу составляют минералы:

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (метасиликат кальция);

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (ортосиликат кальция);

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (ранкинит);

$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (монтichelлит);

$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (клиноэнстатит);

$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (окерманит).

Алюмосиликаты:

$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (геленит);

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (анортит);

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (силиманит);
 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (муллит).

Алюминаты кальция:

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;

$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$;

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;

$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (геденбергит) и CaS (ольдгамит).

Этот перечень далеко не исчерпывает всех минералов, их соединений и разновидностей.

В процессе охлаждения и кристаллизации шлаков образуются также изоморфные смеси и стекловидная фаза.

Наиболее частыми примерами изоморфизма является образование αCS и $\beta\text{C}_2\text{S}$ (псевдоволластонит волластонит). Полиморфизм C_2S имеет 5 различных модификаций. Из них наиболее изучены $\alpha\text{C}_2\text{S}$ (ларнит), $\beta\text{C}_2\text{S}$ и $\gamma\text{C}_2\text{S}$.

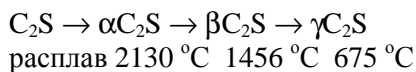
Естественно, в каждой группе шлаков (основные, кислые, нейтральные) присутствуют наиболее характерные для нее минералы.

Наличие силикатной и алюминатных фаз в шлаках характеризует их как материал, близкий по составу к цементному клинкеру и, следовательно, способный обладать вяжущими свойствами.

На активность и свойства шлаков влияет способ их охлаждения, определяющий разную степень кристаллизации расплава.

По скорости охлаждения доменные шлаки делятся на медленноохлажденные (отвальные с кристаллической структурой) и быстроохлажденные (гранулированные со стекловидной структурой).

Основные шлаки при медленном охлаждении представляют собой плотную, хорошо закристаллизованную структуру. В процессе охлаждения высокоосновных шлаков часто наблюдается явление полиморфизма, сопровождающееся рассыпанием шлака в тонкий порошок, причиной чего является переход $\beta\text{C}_2\text{S}$ в γ -модификацию (так называемый силикатный распад):



В результате грануляции шлак приобретает стекловидную структуру, находится в неустойчивом состоянии и является более активной разновидностью, так как обладает большим запасом внутренней химической энергии.

Вязущие свойства доменных шлаков связаны с химическим и минералогическим составами, определяющими их структурные особенности (табл. 6.5). В шлаках с $M_o = 1$ содержится примерно 50...70 % кристаллитов, а высокоосновные шлаки с $M_o = 1,3$ вообще нельзя получить в стекловидном состоянии. И наоборот, в кислых шлаках со значительным количеством глинозема, имеющих высокую вязкость расплава, даже при медленном охлаждении фиксируется главным образом стекловидная структура.

По современным представлениям шлаковое стекло не является аморфным, полностью изотропным веществом, как полагали раньше, представляя его в виде затвердевшей бесструктурной жидкости. В действительности стекло характеризуется микронеоднородностью.

В соответствии с ионной теорией жидкий шлак – это микронеоднородный расплав, состоящий из простых катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} и других катионов-модификаторов), анионов кислорода и серы, а также устойчивых комплексных анионов. Последние возникают при взаимодействии атомов кремния, алюминия, фосфора и других, так называемых стеклообразующих, катионов с атомами кислорода, которые связываются с первыми ковалентными связями.

Комплексные анионы вида $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и т.д. представляют собой тетраэдр, в углах которого находятся центры атомов кислорода. В центре же тетраэдра между четырьмя атомами кислорода находится атом кремния или алюминия. Своими свободными кислородными связями комплексные анионы могут взаимодействовать как друг с другом, так и с катионами-модификаторами. Например, тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ могут образовывать политетраэдрические цепи типа $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$, $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_n$ и т.п. В них кремнекислородные тетраэдры могут замещаться тетраэдрами $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и др. Катионы-модификаторы и комплексные силикатные анионы общей формулой $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{z-}$ образуют группировки, встречающиеся в расплавах. Эти сложные образования по своему строению приближа-

ются к соответствующим кристаллическим веществам, например к Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 и др.

Наибольшей активностью характеризуются группы, состоящие из простейших анионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$, разобщенных катионами кальция, как в структуре ортосиликата. Образованию ортосиликатовой структуры способствует присутствие в расплаве магния. Нарушает эту структуру, снижая активность групп, наличие марганца.

С повышением температуры расплава происходит разрыв связей, группировки ионов становятся более мелкими и менее упорядоченными по строению и вместе с тем более реакционноспособными вследствие термодинамической неустойчивости. Подобные микронеоднородные ионные группы в шлаковых расплавах при быстром охлаждении могут быть в той или иной степени зафиксированы в шлаковом стекле (гранулированные шлаки), а при достаточно медленном охлаждении из этих групп могут путем некоторой перегруппировки и агрегации образоваться кристаллические фазы затвердевшего шлака.

В стеклах химический состав смежных полимерно-кристаллитных областей подвержен колебаниям. Так, в шлаковых стеклах с $M_0 \approx 1$ содержание упорядоченных участков (кристаллитов) достигает 50...70 %. Между этими участками размещаются собственно аморфные прослойки.

Шлаковые стекла, как и всякое стекло, не имеют определенной температуры плавления; при нагревании они постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние. Находясь в термодинамически неустойчивом состоянии, они проявляют способность кристаллизоваться. Однако кристаллизация тормозится высокой вязкостью при обычных температурах и малой подвижностью крупных анионных радикалов, поэтому при обычной температуре шлаковые стекла сохраняются в термодинамически неустойчивом состоянии неопределенно долгое время.

Некоторые доменные (основные) шлаки обладают самостоятельными гидравлическими свойствами, но медленно твердеют в обычных условиях.

Большинство же шлаков даже при самом благоприятном химическом составе (ни быстроохлажденные остеклованные, ни тем более медленноохлажденные закристаллизованные шлаки)

при температуре до 15...25 °С почти не проявляют активности во взаимодействии с водой и, следовательно, не твердеют.

Однако в доменных шлаках как в кристаллической, так и в стекловидной фазе имеются составляющие, способные при раздельном или совместном воздействии на них механических, химических и тепловых факторов к взаимодействию с водой и гидравлическому твердению, которое обусловлено образованием новых нерастворимых в воде веществ.

Многочисленными исследованиями доказана возможность резко активизировать гидравлические свойства шлаков путем введения различных добавок – активаторов и использования интенсивной тепловлажностной обработки.

Явная или потенциальная (проявляющаяся при тепловой обработке в присутствии активаторов) гидравлическая активность шлаковых фаз убывает следующим образом:

- трехкальциевый силикат;
- алюмоферриты кальция;
- β -2CaO·SiO₂;
- основное шлаковое стекло;
- мелилит;
- γ -2CaO·SiO₂;
- мервинит;
- монтичеллит;
- низкоосновные алюмосиликаты и силикаты кальция:
- анортит;
- ранкинит;
- псевдоволластонит;
- фаялит;
- пироксены.

Поэтому ценность шлака (или золы) тем выше, чем больше в них гидравлически активных фаз.

В этой связи выявилось несколько основных направлений применения доменных шлаков в области производства вяжущих веществ:

- 1) как сырья для производства портландцемента;
- 2) в качестве добавки к клинкеру при производстве шлако-портландцемента;

3) при производстве шлаковых вяжущих с добавкой активаторов;

4) при изготовлении вяжущих веществ автоклавного твердения;

5) при получении шлакощелочных вяжущих.

Основной потребитель шлаков – цементная промышленность, использующая ежегодно 23...25 млн т гранулированных доменных шлаков.

Поскольку у стекловидных шлаков гидравлическая активность повышена, то доменные шлаки, предназначенные для изготовления вяжущих веществ, гранулируют путем быстрым охлаждением их водой, паром или воздухом.

Грануляция доменных шлаков

На металлургических заводах применяют два способа грануляции шлаков – мокрый и полусухой. При мокром способе грануляции огненно-жидкие шлаки сливают из шлаковозных ковшей в бассейн с водой. Бассейнные установки – прямоугольные бетонные резервуары объемом 450...800 м³ размещают вблизи доменных печей. При соприкосновении струи расплавленного шлака с водой происходит мгновенное его охлаждение, причем под воздействием образующегося пара и выделяющихся из шлака растворенных газов масса распадается на мелкие зерна-гранулы размером до 5...10 мм. При мокрой грануляции на 1 т шлака расходуется 2,0...2,5 м³ воды. Из бассейнов шлак подают в вагоны и другие транспортные средства с помощью грейферных мостовых или порталных кранов, экскаваторов, скреперных лебедок и т.п.

Мокрому способу грануляции присущи серьезные недостатки: получаемые шлаки имеют высокую влажность (20...30 %), поэтому при их перевозке увеличивается непроизводительная загрузка вагонов; необходимы повышенные затраты теплоты на сушку шлака (до 82 кг условного топлива на 1 т сухого шлака); в зимних условиях вследствие высокой влажности шлаки в вагонах, бункерах и на открытых складах могут смерзаться, что вызывает затруднения в работе, простои вагонов и большие затраты труда на их разгрузку.

Полусухой способ грануляции более эффективен. Его осуществляют в барабанных, гидроударных, гидрожелобных и других установках. Наиболее эффективны гидрожелобные установки. Их преимущественно применяют при грануляции шлаков вне доменного цеха.

Для снижения количества воды применяют водовоздушную грануляцию: к гидрожелобу через сопло вентилятором высокого давления подают воздух. Расход воды на таких установках около $1,5 \text{ м}^3$ на 1 т шлака; влажность гранулированного шлака 5...7 %.

Гранулированные доменные шлаки используют:

- как материал для изготовления смешанных гидравлических вяжущих веществ (шлакового портландцемента, сульфатно-шлакового и известково-шлакового цемента);
- в качестве компонента для производства портландцемента, а также как активную минеральную добавку к портландцементу при его помоле;
- в виде заполнителей при изготовлении бетонов.

Отвалы медленно охлажденные доменные шлаки до недавнего времени применяли в строительстве лишь как заполнители при изготовлении легких и тяжелых бетонов. Сейчас установлена возможность их использования для производства шлаковых цемента автоклавного твердения, шлакощелочных вяжущих.

Известно широкое вовлечение доменных шлаков в производство гипсошлаковых блоков для одноэтажного строительства, использование при изготовлении быстротвердеющего шлакопортландцемента, обладающего повышенной антикоррозионной стойкостью, прочностью. В качестве сырьевых материалов применяют доменный шлак Западно-Сибирского, Нижнетагильского, Магнитогорского, Невьянского, Горнозаводского и других металлургических комбинатов (табл. 6.4, 6.5).

На Первоуральском заводе ЖБИК изготавливают пенобетонные панели на основе шлакопортландцемента марки 300 Невьянского завода, где содержание шлака в цементе составляет 40...55 %.

Таблица 6.4

*Химический состав доменных шлаков
Западно-Сибирского металлургического комбината*

Шлак	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
Гранулиро- ванный	36,3	16,6	0,73	0,59	31,4	12,2	0,01	1,02	1,22
Отвальный	35,3	16,5	0,82	0,66	31,6	12,7	0,06	0,26	1,02

Таблица 6.5

Химический состав доменных шлаков, %

Доменный шлак	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ +FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂
Нижнетагильский	34,58	0,79	13,63	36,97	7,66	0,36	1,1
Магнитогорский	35,68	0,84	14,32	40,09	5,54	1,17	0,8
Кузнецкий	37,60	0,59	13,60	35,64	0,50	0,65	–
Карагандинский	37,40	0,50	13,67	39,92	0,72	0,99	0,45
Новолипецкий	37,29	0,50	9,84	41,97	0,60	1,19	–
Западно-Сибирский	37,68	0,50	15,82	34,61	0,82	0,52	–
Череповецкий	39,80	0,55	9,00	39,20	0,26	0,60	–
Чусовской	31,50	1,04	15,10	31,50	0,30	0,63	7,10
Челябинский	40,34	0,28	10,09	37,17	0,82	0,67	–
Тульский	40,30	0,42	5,10	45,80	0,10	1,55	–

6.1.2. Сталеплавильные шлаки

Сталеплавильные шлаки образуются в процессе переработки чугуна в сталь. Несмотря на большой масштаб выплавки стали, количество получаемых сталеплавильных шлаков сравнительно невелико – 7...10 % от массы выплавленной стали.

К сталеплавильным относятся ваграночные, мартеновские и конверторные шлаки, которые подразделяются на основные и кислые, а также на первичные и конечные (вторичные).

В России сталь плавят главным образом мартеновским способом, при котором побочным продуктом являются мартеновские шлаки. Эти шлаки не гранулируются, а сливаются в отвалы, где медленно остывают. При остывании из-за высокой основности они практически полностью кристаллизуются и, как правило, почти не содержат стекла. Фазовый состав мартеновских шлаков более сложен по сравнению с доменными. Это обусловлено большим разнообразием сырьевых материалов, включающих легирующие добавки, раскислители и т.д. В основных мартеновских шлаках почти всегда имеются включения металла.

Сталеплавильные шлаки используют примерно на 25 %. В настоящее время их применяют в основном в виде щебня и песка

только при изготовлении тяжелых высокопрочных бетонов и при строительстве дорог.

Сталеплавильные шлаки характеризуются повышенным содержанием CaO , так как при переработке чугуна в сталь в состав шихты добавляется известь, которая в процессе обжига переходит в шлак, синтезируя новообразования.

В табл. 6.6 представлен химический состав сталеплавильных шлаков некоторых заводов России.

Таблица 6.6

Химический состав сталеплавильных шлаков

Шлаки заводов	Содержание оксидов, %								
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe_2O_3	P_2O_5	S
<i>Мартеновские шлаки</i>									
Череповецкий завод	13,7	5,6	41,5	11,8	2,5	15,2	5,8	0,8	0,07
Челябинский завод	15,6	4,7	34,2	9,2	5,4	13,3	–	0,9	0,1
<i>Конверторные шлаки</i>									
Енакиевский завод	19	1,2	55	3,6	6,6	9,9	–	0,42	0,1
Нижнетагильский завод	11,4	4,0	48,8	7	3,15	12,5	7	0,7	0,05

Минералогический состав мартеновских и конверторных шлаков сложен и включает:

$\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ (монтичеллит), где R – Fe, Mn, Mg;

$3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (мервинит);

$5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$;

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$;

$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;

$\beta 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$;

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$;

CaS ;

FeS ;

$\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и др.

Основную долю сталеплавильных шлаков составляют мартеновские. Их отличительными особенностями по сравнению с доменными являются повышенная основность, более разнообразный минералогический состав: белит β - C_2S , монтичеллит $CaO \cdot RO \cdot SiO_2$ (где R – Fe, Mg, Mn), периклаз (MgO), ферриты кальция $2CaO \cdot xFeO \cdot yO_3$, алюмоферриты кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, силикокарнотит $5CaO \cdot xP_2O_5 \cdot 2CaO \cdot SiO_2$, томасит $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3CaO \cdot 2CaO \cdot xSiO_2$, фторапатит $3(CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaF_2$, магнезиальная шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, ольдгалит CaS, троилит FeS. Из них преобладают фазы: мервинита – 42, белита – 12 и шпинели – 1...2 %. Первичные мартеновские шлаки имеют $M_0 = 1...2$, а конечные – 2...4.

Конверторные шлаки характеризуются соотношением $CaO : SiO_2 > 2,5$.

В конверторных шлаках за счет повышенной основности ($C : S = 3$) содержится до 11 % $3CaO \cdot SiO_2$ и 32% $2CaO \cdot SiO_2$, 35 % ферритной фазы и 22 % оксидов RO (MgO, MnO, FeO), свободная известь. Минералогический состав сталеплавильных шлаков близок к составу минералов портландцементного клинкера, поэтому сами шлаки обладают вяжущими свойствами и могут служить сырьем для производства различных вяжущих веществ.

6.1.3. Шлаки ферросплавных производств

Ферросплавные шлаки, несмотря на возможность широкого применения, пока нашли лишь ограниченное использование.

Наибольшее количество производимых ферросплавов приходится на долю ферросилиция, ферромарганца, феррохрома и ферроникеля. При этом выход шлака составляет примерно 6...10 % от массы ферросплава. Так, только на Актюбинском комбинате ферросплавов направляется в отвалы около 360 тыс. т шлаков в год, из них 210 тыс. т отходов производства рафинированного феррохрома, представляющих собой пылевидные, саморассыпающиеся материалы. Феррохромовые шлаки состоят в основном из C_2S β - и γ -модификации, имеют до 10 % железохромовой шпинели, незначительное количество мервинита, периклаза и хромита кальция.

Химический состав некоторых видов ферросплавных шлаков приведен в табл. 6.7.

Таблица 6.7

Химический состав ферросплавных шлаков

Вид шлака	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	S или SO ₃	P ₂ O ₅	R ₂ O
Ферро- мар- ганце- вый	29,62	10,5	40,32	0,35	–	0,42	–	–	0,21
Ферро- хромо- вый	28,2	5,4	49,47	10,43	–	5,21	сл.	–	–
Ферро- вана- диевый	42,9	2,96	45,44	3,18	–	0,58	0,36	0,38	1,07
Ферро- сили- циевый	42,1	20,3	28,2	0,33	–	0,6	0,6	–	–
Ферро- нике- левый	52,0	8,0	23,3	6,1	–	7,5... 10,0	–	–	–

Некоторые ферросплавные шлаки содержат большое количество ценных сплавов и оксидов (например, MnO до 18 %, Cr до 15 %), и поэтому их целесообразно применять как оборотный продукт для переплавки и доизвлечения ценных металлов.

Многие шлаки по химико-минералогическому составу близки к портландцементному и глиноземистому клинкеру и вполне могут заменить указанные вяжущие вещества.

Благодаря высокому содержанию CaO в некоторых ферросплавных шлаках обнаруживается C₂S в β- и γ-форме; шлак подвержен силикатному распаду, при этом образуется тонкодисперсный порошок γC₂S с удельной поверхностью до 2 000 см²/г.

Подобные шлаки активны и проявляют вяжущие свойства в процессе тепловлажностной обработки, что позволяет считать их сырьем для производства безобжиговых вяжущих веществ автоклавного твердения.

Так, известно использование шлаков производства рафинированного феррохрома в качестве минерального порошка – заполнителя битумных замазкок, мастик, асфальтобетона и силикатных автоклавных изделий.

6.1.4. Никелевые шлаки

Шлаки никелевого производства по химико-минералогическому составу представляют особую группу. Своеобразные особенности минералообразования в никелевых шлаках состоят в выделении разновидности магнезиально-железистых пироксенов – клиноферросимита (богатого FeSiO_3) твердого раствора ряда $\text{MgSiO}_3 - \text{FeSiO}_3$. Кроме пироксенов в шлаках встречаются сульфиды (в основном пирротин Fe_{1-x}F), периклаз MgO , магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, хромовая шпинель $(\text{Fe}^{+2}, \text{Mg}) \cdot (\text{Fe}^{+3}, \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$. Суммарное содержание минералов в шлаке не превышает 5...6 %, преобладающей фазой является стекло магнезиально-железистого состава (90...95 %). Эти шлаки относятся к категории кислых с низким модулем основности (от 0,14 до 0,45) и содержат 20...40 % оксидов железа, что определяет их свойства и ограничивает применение в качестве вяжущих веществ.

Химический состав некоторых видов никелевых шлаков представлен в табл. 6.8.

Кислый характер шлаков требует обогащения их недостающими компонентами, главным образом CaO , в результате чего усиливается возможность образования силикатной фазы за счет взаимодействия CaO с кремнеземом шлака. Таким образом, никелевые шлаки являются сырьем для производства смешанных вяжущих веществ (автоклавного твердения), а также могут быть использованы в качестве заполнителей для бетонов (дробленые отвалы и гранулированные шлаки).

Таблица 6.8

Химический состав никелевых шлаков

Предприятие	Вид шлака	Содержание оксидов, %								M_o
		CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	R ₂ O	
Никелевый комбинат Уфалейский	Гранулированный	10,7	1,7	31,6	2,4	45,6	1,14	0,09	0,18	0,155
Надеждинский металлургический завод	Гранулированный	6,15	6,15	39,1	8,15	$\Sigma = 38,5$		3,15	–	0,14
Объединение «Печенганикель»	Отвальный	4,6	0,7	40,4	10,25	32,2	1,8	0,5	–	0,16
Буруктальский никелевый завод	Отвальный	5,9	0,04	54,8	12,2	$\Sigma = 17,2$		0,26	–	0,19
Буруктальский никелевый завод	Гранулированный	3,6	11,8	50,1	12,1	$\Sigma = 13,3$		–	–	0,21
Орско-Халиловский металлургический комбинат	Гранулированный	14,6	9,3	43,0	6,0	20,9	–	–	–	0,34
Комбинат «Южуралникель»	Гранулированный	23,3	8,1	43,2	9,1	14,6	1,2	0,1	–	0,45

6.1.5. Медеплавильные шлаки

Медеплавильные шлаки относятся к категории высокожелезистых с низким содержанием основных оксидов. Эти шлаки бывают как гранулированными, так и отвальными.

Отвальные шлаки представлены минералами группы пироксенов (диопситгеденбергит), фаялитом. Около 30 % этих минералов находится в стекловидной фазе.

В гранулированных шлаках преобладает шлаковое стекло, а кристаллические фазы (пироксены, фаялит) занимают второстепенное положение.

Все шлаки медеплавильных производств относятся к категории кислых с низким M_o (табл. 6.9), самостоятельными вяжущими свойствами не обладают, но могут служить сырьем для вяжущих веществ автоклавного твердения при введении в них соответствующего активатора.

Таблица 6.9

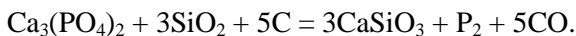
Химический состав медеплавильных шлаков

Вид шлака	Номер пробы	Состав оксидов, %								M_o
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	S	
Отваль валь- ный	1	30,8	9,8	2,8	33,4	13,9	2,4	1,0	1,1	0,21
Отваль валь- ный	2	40,8	9,5	5,5	28,1	12,8	1,2	1,3	0,4	0,15
Отваль валь- ный	3	29,0	4,7	2,9	40,7	10,0	3,1	3,1	0,8	0,16
Грану- лиро- ванный	1	35,3	6,3	–	47,7	6,6	0,9	2,4	0,6	0,08

6.1.6. Электротермофосфорные шлаки

Электротермофосфорные шлаки – значительные по объему техногенные отходы, образующиеся при термическом способе получения фосфора путем нагревания в электропечах фосфатного минерального сырья (концентраты фосфоритов и апатитов) в смеси с кварцевыми соединениями. Выход электротермофосфорных шлаков составляет в среднем до 10...12 т на 1 т фосфора.

Процесс переработки руды осуществляется при температуре 1450...1550 °С, в результате чего извлекается фосфор:



Расплав шлака подвергается быстрому охлаждению (грануляции). Эти шлаки характеризуются преобладанием прозрачного бес-

цветного стекла. Получающийся спек силикат-кальций-магниевого минералов содержит фосфат и фториды в малых количествах. Отношение CaO к SiO_2 в шлаках колеблется от 1 до 1,3. Шлаки отличаются низким содержанием оксидов Al и Fe (табл. 6.10). По своим свойствам гранулированные фосфорные шлаки идентичны доменным, поэтому могут быть использованы в качестве сырья для производства вяжущих веществ.

Электротермофосфорные гранулированные шлаки по химическому составу должны удовлетворять следующим требованиям:

- содержание SiO_2 , %, не менее 38;
- содержание $\text{CaO} + \text{MgO}$, %, не менее 43;
- содержание P_2O_5 , %, не более 2,5.

Таблица 6.10

Химический состав электротермофосфорных шлаков

№ пр об ы	Пред-приятие	Содержание оксидов, % по массе							M_o	П.П.П.
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Про-чие		
1	ПО «Фос-фат» (г. Чим-кент)	45,3	3,7	42,7	0,5	1,4	0,1	1,1	0,9	0,9
2	ПО «Фос-фат» (г. Чим-кент)	43,9	2,6	46,8	0,9	3,2	1,5	0,3	1,1	0,4
3	ПО «Фос-фат» (г. Чим-кент)	41,5	3,6	46,1	0,6	1,5	0,8	4,6	1,0	–
4	ПО «Куйбы-шев-фосфор»	39,0	1,5	5,8	1,2	1,6	0,2	10,6	0,2	–

6.2. Нефелиновые (белитовые) шламы

При производстве глинозема из алюминиевых руд – бокситов образуется отход в виде белитового шлама, выбрасываемого в отвалы миллионами тонн.

Сырьем для производства глинозема служат бокситы и известняк, которые после соответствующей технологической подготовки в виде влажной пульпы поступают во вращающиеся печи на обжиг при температуре 1 150...1 250 °С. Полученный спек подвергают обработке щелочами с целью растворения и выделения оксидов Al и Na. Остальные компоненты: C_2S , CA , CF – удаляются в виде шлама. Шлам представляет собой водную суспензию дисперсных частиц. Такими отходами являются алунитсодержащие шламы Кировобадского алюминиевого завода, нефелиновый шлам Ачинского глиноземного комбината, нефелиновые хвосты Волховского комбината, нефелиновые отходы ПО «Апатит». В зависимости от вида сырья различают белые, нефелиновые и бокситовые шламы. Выход шламов на каждую тонну продукции составляет 3...9 т. Кроме того, в уже накопленных отвалах шламы находятся в огромных количествах, и ежегодно их запас пополняется.

Основные составляющие шламов (табл. 6.11) – это оксиды кальция, кремния, алюминия и железа. По химическому составу нефелиновый шлам занимает промежуточное положение между портландцементом, доменным шлаком и глиноземистым цементом.

Оксид кальция и кремнезем связаны в β -модификацию двух-кальциевого силиката (белит), содержание которого достигает 55...85 % по массе. Оксиды железа представлены магнетитом и гематитом. Имеются алюминаты кальция. Кроме того, в составе шлама присутствуют в небольшом количестве алюминаты Ca и Na, $CaCO_3$. Наличие значительного количества воды приводит к частичной гидратации минералов и образованию гидросиликатов, гидроалюминатов и гидроферритов.

По гранулометрическому составу высушенные шламы подобны мелкозернистым пескам.

Многочисленными исследованиями отечественных и зарубежных ученых установлено, что все шламы представляют собой низкоосновное белитовое вяжущее вещество, способное проявлять гидравлическую активность.

Таблица 6.11

Химический состав нефелинового (белитового) шлама, % по массе

Предприятие	Содержание оксидов, %								П.П.П., %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂	
Павлодарский завод	22,6	7,2	21,3	38,1	0,5	0,4	2,7	–	7,0
Бокситогорский завод	18,3	9,8	20,5	38,3	–	0,3	3,8	–	5,3
Ачинский глиноземный комбинат	28,7	3,6	4,8	55,2	2,1	0,2	2,2	–	4,1
Кировобадское ПО «Апатит»	40,7	22,0	10,0	9,2	1,2	–	11,8	3,2	1,2

Основные направления использования нефелиновых шламов:

- производство высококачественного портландцемента путем вторичного обжига шихты, состоящей из шлама и соответствующих корректирующих компонентов;
- изготовление самостоятельного нефелинового вяжущего (безобжигового) путем введения добавок – активаторов (известь, гипс, портландцемент и др.).

Нефелиновое вяжущее – это продукт совместного помола нефелинового шлама (80...85 %), извести или портландцемента (15...20 %) и гипса (4...7 %). Его марка от 100 до 250. Применяется вяжущее для кладочных и штукатурных растворов, а также для бетонов нормального и особенно автоклавного твердения. В последнем случае марки по прочности бывают до 500 при расходе 250 кг/м³. Особенности бетонов на нефелиновом вяжущем – низкая экзотермия, высокое сцепление со стальной арматурой после автоклавной обработки, повышение стойкости в минерализованных водах.

Смешанные вяжущие вещества на базе нефелиновых шламов применяются для изделий, твердеющих в условиях автоклавной обработки.

Близкими по составу к нефелиновому вяжущему являются вяжущие на основе бокситового, сульфатного, монокальцевого и белого шламов.

Бокситовый (красный) шлам образуется как отход переработки боксита – основного сырья для производства алюминия. Отход – это тонкослоистая, неоднородная нелипкая средней твердости частично сцементированная смесь с широким – от +5 мм (23 %) до –0,8 мм (28 %) – диапазоном гранулометрического состава. Влажность шламов 20...70 %, поэтому они могут использоваться после подсушивания. По химическому составу отход представляет собой алюмосиликатный материал. Например, химический состав красного шлама Днепровского алюминиевого завода таков (в %): SiO_2 – 6...8; Al_2O_3 – 15...18; Fe_2O_3 – 24...48; CaO – 8...15; Na_2O – 4...7. Малое содержание белита не позволяет применять шлам как основное сырье в производстве вяжущего. Его используют лишь в качестве добавки, снижающей силикатный модуль сырьевой смеси. Он используется также для получения автоклавных бетонов.

Сульфатные шламы получают при замене соды сульфатом натрия в производстве глинозема способом спекания. Они характеризуются наличием соединений, содержащих серу различной степени окисления.

Монокальцевый шлам образуется при получении глинозема из алюмосиликатных пород методом спекания высокощелочной шихты. Может быть использован как кремнеземистый компонент сырьевой смеси в производстве портландцемента.

Белый шлам – отход химико-металлургической промышленности. В них наряду с большим количеством белита содержится 12...20 % гидроалюминатов.

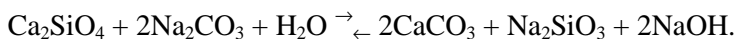
Все виды рассмотренных шламов могут быть использованы как компоненты портландцементных сырьевых смесей и материалов автоклавного твердения. Для активизации шламов во все виды вяжущих на их основе целесообразно вводить добавки извести и гипса.

Шламовые вяжущие являются эффективными местными вяжущими.

В последние годы, учитывая, что полностью перерабатывать нефелиновый шлам на портландцемент общестроительного назна-

чения на крупных глиноземных комбинатах нецелесообразно из-за высокой концентрации производства на одном предприятии (более 10 млн т), создан ряд новых технологических схем по переработке нефелинового шлама для различных отраслей промышленности (рис. 6.1).

В частности, созданы основы гидрохимической переработки нефелинового шлама путем обработки его содовыми, содово-поташными и поташными растворами. В этом случае протекает реакция:



Количество карбоната кальция в нефелиновом шламе увеличивается от 10 до 30...35 %, а кремнекислоты уменьшается с 27 до 17 %, что позволяет получать портландцементный клинкер без дополнительной дошихтовки шлама известняком. Образующиеся при этом силикатные растворы щелочных металлов могут быть переработаны по различным схемам с получением кремнекислоты, полисиликатов и других ценных технических продуктов.

Гидрогранатовые шламы – техногенный отход глиноземного производства, содержащий в качестве основной фазы гидрогранат кальция состава



где $x = 0,10 \dots 0,25$.

На основе гидросиликоалюминатов кальция типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (1,5-2x)\text{H}_2\text{O}$ получен литейный цемент путем обжига гидрогранатового шлама глиноземного производства при 400...500 °С с последующим тонким измельчением. Цемент используется для приготовления литейных форм и стержней. Благодаря этому вяжущему разработаны формовочные смеси с регулируемой живучестью, упрочнением при длительном выдерживании и сохранением достаточной прочности при высоких температурах для заливки форм жидким металлом, а также сознательным разупрочнением форм при их остывании. Последнее позволяет в несколько раз снизить затраты на самых трудоемких операциях – выбивке и очистке отливок и улучшить условия труда литейщиков.

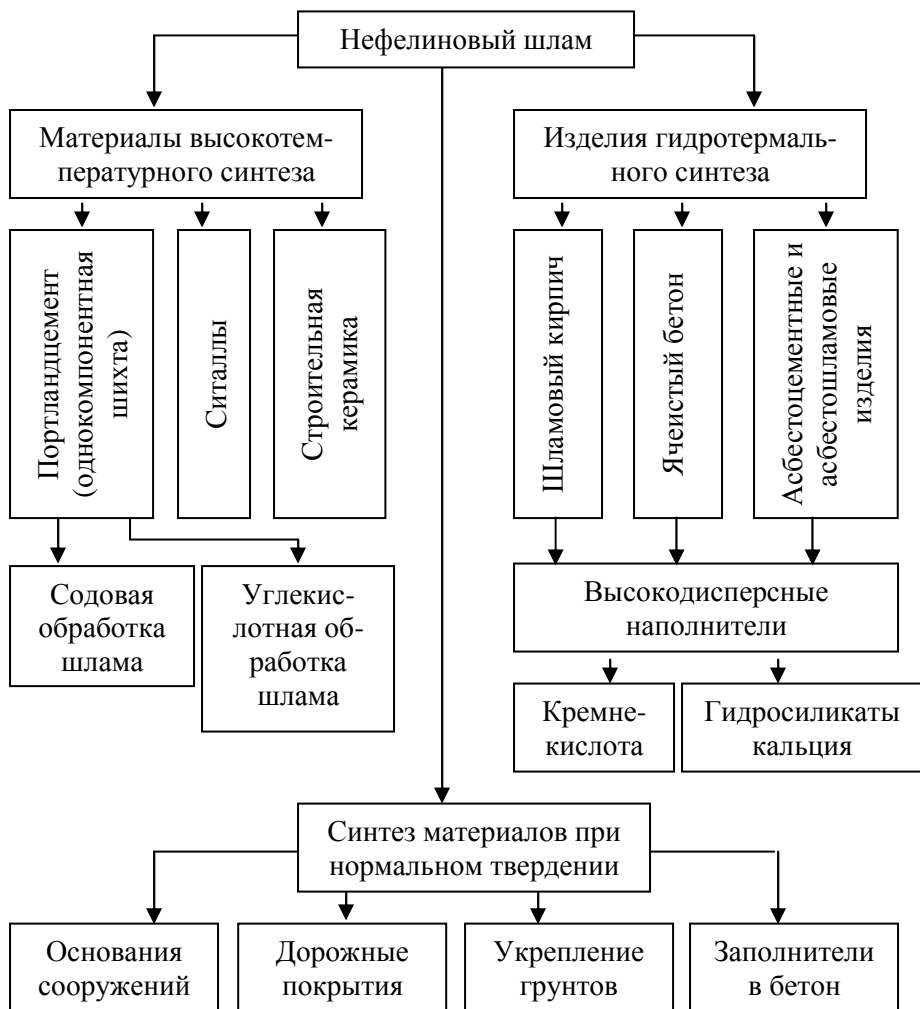


Рис. 6.1. Перспективные области использования нефелинового шлама

Для развития производства высокоглиноземистого цемента, сдерживаемого дефицитом сырья, большое значение имеет использование алюмосодержащих отходов различных отраслей промышленности.

В этом плане представляют интерес так называемые «белые шламы», являющиеся промышленными отходами при производ-

стве глинозема и представляющие собой тонкодисперсную однородную массу, содержащую основные оксиды – Al_2O_3 и CaO , так необходимые для получения высокоглиноземистого цемента.

В табл. 6.12 приведен химический состав двух видов белого шлама:

- шлам, получаемый на стадии каустификации;
- оксалатный шлам, образующийся на стадии сгущения и промывки.

Таблица 6.12

Химический состав шламов

Шлам	Содержание оксидов, мас.%							П.П.П., %
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	R_2O	
Шлам каустификации	0,60	18,04	0,35	38,49	0,62	–	1,80	40,31
Шлам оксалатный	–	65,39	–	–	–	–	–	36,41

Применение шламов каустификации и оксалатного в качестве сырьевых компонентов высокоглиноземистого цемента позволяет снизить температуру обжига на $50\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$, улучшить степень усвоения Al_2O_3 с 4 до 0,5 % (что приводит к улучшению минералообразования), увеличить прочность цемента в возрасте 1 сут более чем в 2 раза, снизить пылеунос и процент пылевидной фракции.

Одним из крупнотоннажных неиспользуемых шламов является *красный шлам*, по дисперсности напоминающий глинистое сырье и удаляемый в шламонакопитель в виде пульпы влажностью 70 %. Только на Днепровском алюминиевом заводе ежегодно образуется до 250 тыс. т (в пересчете на сухое вещество) этого отхода. Химический состав (в %) красного шлама следующий:

SiO_2	– 6–8;
Al_2O_3	– 15–18;
Fe_2O_3	– 24–48;
CaO	– 8–15;
Na_2O	– 4–7.

6.3. Отходы горно-рудной промышленности и обогащения руд

На многочисленных горно-металлургических комбинатах скапливается огромное количество отходов в виде «хвостов» обогащения различных руд.

«Хвосты» представляют собой по гранулометрическому составу мелкодисперсный песок с размером частиц менее 0,3...0,5 мм. Химический состав таких отходов представлен в табл. 6.13.

Таблица 6.13

Химический состав отходов ГОК

Побочный продукт	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	П.П.П.
Отходы обогащения медных руд	75–80	2–3	10–12	2–4	0,5–0,8	0,7–2,0	1–4	2–4
Отходы обогащения ванадиевых руд	79,0	4,8	5,1	0,5	0,4	1,4	2,4	4,8
«Хвосты» флюоритовой руды	72,5	5,45	1,08	4,13	0,53	–	2,3	3,2
«Хвосты» титано-магнетитовой сепарации	47,8	7,32	9,15	20,2	13,5	0,25	–	0,86
Отходы обогащения молибденовых руд	55,6	13,31	8,16	6,83	3,78	0,24	5,62	–

Минералогическая их часть состоит главным образом из кварца, полевого шпата, кальцита, слюды, каолина.

Отходы ГОК целесообразно использовать в качестве заполнителей и тонкодисперсного кремнеземистого компонента в силикатных тяжелых и ячеистых бетонах.

6.4. Топливные золы, шлаки и золошлаковые смеси

Среди промышленных отходов одно из первых мест по объему образования занимают золы и шлаки от сжигания твердых видов топлива, т.к. основным источником для выработки электроэнергии в нашей стране являются топливосодержащие ископаемые (антрацитовые, бурые и каменные угли, горючие сланцы, торф).

Значительное количество шлаков и золы образуется при сжигании твердых видов топлива:

бурого угля	10...15 %;
каменного угля	3...40 %;
антрацита	2...30 %;
торфа	2...30 %;
сланцев	50...80 %.

На многих ТЭС ежегодный выход золы и шлака превышает 1 млн т, а на станциях, сжигающих многозольное топливо, – достигает 5 млн т.

Огромное количество золы и шлака скопилось в отвалах, занимающих ценные земельные угодья. Содержание золошлаковых отходов требует значительных затрат. В то же время золы и шлаки ТЭС являются материалами, прошедшими высокотемпературную обработку и получившими специфические свойства, предопределяющие возможность их эффективного использования в производстве различных строительных материалов (в том числе – в производстве вяжущих), что подтверждается не только научными исследованиями, но и практическим опытом.

Использование отходов теплоэлектростанций (ТЭС) имеет большое экономическое и экологическое значение, поскольку их очень много, а создание и содержание отвалов требует значительных средств. За сутки работы ТЭС мощностью 1 млн кВт сжигает 10 000 т угля и выделяет 1 000 т шлака и золы. Ежегодно для такого захоронения шлаков (при его высоте 8 м) требуется более 1 га площадей.

По заключению ряда специализированных организаций (Московского НИИ им. Ф.Ф. Эрисмана, Санкт-Петербургского Института токсикологии и др.), проводивших в 1996–1998 гг. исследования на животных, золошлаковые отходы являются нетоксичными.

Это открывает более широкие перспективы для их экономически выгодного и экологически безопасного использования в промышленном, гражданском и дорожном строительстве.

Принятая в 1994 г. федеральная программа по переработке золошлаковых отходов ТЭС предусматривает строительство в различных регионах страны предприятий по переработке этих отходов в стройматериалы с последующей рекультивацией земель.

Сегодня известны более 100 технологий производства вяжущих веществ и бетона с использованием золошлаковых отходов.

Возможно применение золы в процессе гидротехнических работ (производство сборного железобетона, изготовление бетонных растворов при строительстве плотин, дамб и других гидротехнических сооружений). Такой опыт накоплен при строительстве Братской ГЭС, когда была использована зола Иркутской ТЭС-1.

Однако объемы утилизации золы и топливных шлаков в России пока незначительны. Объемы использования топливных минеральных отходов достигают 62 % во Франции и 76 % в Германии, в России же в 1998 г. было утилизировано менее 5 % образовавшихся золошлаковых отходов ТЭС (из 40 млн т утилизировано только 1,8 млн т).

6.4.1. Процессы, происходящие при сжигании твердого топлива

Зола и шлак ТЭС представляют собой остаток от сжигания твердого топлива. Это продукты высокотемпературной (до 1200...1700 °С) обработки минеральной, несгорающей части углей. Переработка твердого топлива в тепловую энергию осуществляется либо на установках с колосниковыми решетками путем обжига кускового сырья (размером 3–150 мм), либо в топках пылевидного сжигания предварительно измельченного сырья во взвешенном состоянии. Кусковое топливо используют только на мелких предприятиях. Основная масса зол и шлаков образуется на тепловых электростанциях из пылевидного угля. При этом в камерных топках получаются отходы двух видов: зола уноса и шлак.

Шлак образуется в результате слипания размягченных частиц золы в объеме топки или на ее стенках и накапливается в шлаковом бункере под топкой. Размер зерен шлака 1...50 мм.

Зола уноса (в дальнейшем – зола ТЭС) удаляется из топки с дымовыми газами и улавливается при их очистке в циклонах и электрофильтрах. Размер частиц золы менее 0,3 мм.

Свыше 80 % минеральной части углей переходит в золу, до 20 % – в шлак. Поэтому наибольший практический интерес для переработки в строительные материалы представляет зола ТЭС.

Минеральная часть твердого топлива обычно включает глинистые минералы, слюды, кварц, полевые шпаты, сульфиды железа, оксиды и гидроксиды железа, карбонаты кальция, магния и др. В процессе сжигания компоненты минеральной части изменяются, взаимодействуют друг с другом и образуют различные соединения, которые обуславливают образование зол и шлаков переменного химического и минералогического состава в зависимости от температуры сжигания топлива и состава его минеральной части.

Глинистые минералы и слюды, содержащиеся в топливе, при сжигании последовательно дегидратируются (теряют воду) и аморфизуются, т.е. переходят из кристаллического состояния в аморфное. Аморфизация происходит в результате деформации и разрушения кристаллической решетки минерала при нагревании.

Зерна кварца, находящегося в топливе, при сжигании почти не изменяются. Происходит лишь их растрескивание и оплавление. Значительно сильнее оплавляются зерна полевых шпатов. Соединения железа в процессе сжигания топлива переходят в гематит или магнетит. Карбонаты кальция и магния диссоциируют с образованием CaO , MgO и т.д.

Органическая часть исходного топлива в процессе сжигания теряет летучие компоненты и переходит в полукокс (неспекшиеся частицы) и кокс (спекшиеся частицы) с последующим окислением до CO и CO_2 . Из-за неравномерности температуры в топочном пространстве полнота этих превращений существенно различается, и золы ТЭС могут содержать невыгоревшие органические остатки с различными свойствами.

Таким образом, в процессе сжигания топлива полностью или частично выгорает органическая часть, а неорганическая претерпевает изменения в зависимости от температуры и режима обжига, превращаясь в побочный продукт сложного химико-минералогического состава.

6.4.2. Способы отбора золы и шлака

Для извлечения золы из дымовых газов на электростанциях применяют различные золоуловители: циклоны и батарейные циклоны, мокрые золоуловители (скрубберы), электрофильтры.

В *циклонах* используется центробежная сила, развивающаяся при вращательно-поступательном движении газового потока. Под действием центробежной силы частицы золы отбрасываются к стенке циклона, теряют кинетическую энергию и выпадают в бункер. Циклоны хорошо задерживают крупные фракции золы, а мельчайшие – плохо. Они улавливают 50...80 % золы. Для повышения эффективности очистки газов циклонные элементы уменьшают в диаметре и объединяют в батарейные циклоны.

Степень улавливания золы в *скрубберах* составляет 80...95 %. Дымовые газы подводятся к ним так же тангенциально, как и к циклонам. Внутренние стенки скруббера омываются водой. Частицы золы, отбрасываемые к стенкам центробежной силой, стекают вместе с водой вниз в систему гидрозолоудаления.

Весьма высокую степень очистки газов от золы (99...99,5 %) обеспечивают *электрофильтры*, работающие на постоянном электрическом токе высокого напряжения (40...70 кВ). В камере электрофильтра на строго определенном расстоянии друг от друга установлены осадительные и коронирующие электроды. При подаче на них высокого напряжения возникает коронный разряд. Частицы золы заряжаются и оседают на электродах, а очищенный газ выводится наружу. Осевшая на электродах зола непрерывно или периодически стряхивается и попадает в бункер электрофильтра. Для повышения эффективности очистки газа устанавливают несколько ячеек (полей) из электродов.

Из бункеров золоуловителей золу удаляют двумя основными способами:

- гидравлическим;
- пневматическим.

Простой и надежный гидравлический способ используют на подавляющем большинстве электростанций. Он позволяет перемещать золошлаковые отходы на расстояние 5...10 км от электростанции и совмещать гидротранспортирование и грануляцию шлака. Недостаток этого способа – большой расход воды.

Возможно совместное и раздельное гидротранспортирование золы и шлака.

Шлак и золу можно раздельно удалять *гидротранспортом* по следующим схемам (рис. 6.2). Гидротранспортировку шлака осуществляют аппаратами Москалькова, а золы – шламовыми насосами (рис. 6.2, *а*). Зола из бункеров (1) поступает в канал (4), где установлены побудительные сопла (3). Вода к каналам подается насосом (2). Зола в виде пульпы поступает в бункер (5) и затем в шлаковый насос (7), соединенный с пульпопроводом (6), по которому пульпа транспортируется в золоотвал. Шлак из бункера котлов (12) поступает в шлаковый канал (11), по которому его транспортируют в гидроаппарат (9), соединенный с пульпопроводом (8). Воду к гидроаппарату подают эжектирующим насосом (10).

Гидротранспортировка шлака в золоотвал осуществляется багерными насосами, а гидротранспортировка золы – шламовыми насосами (рис. 6.2, *б*). Пульпа (зола) из канала (3) попадает в шламовый насос (1), а затем в пульпопровод (2). Шлаковая пульпа из канала (4) поступает в дробилку (5), затем в металлоуловитель (6), а из него – в багерный насос (7). Для преодоления суммарных гидравлических сопротивлений пульпопровода при недостаточном напоре одного бегерного насоса устанавливают багерный насос второго подъема (8), соединенный последовательно с первым насосом. Шлаковая пульпа из второго насоса поступает в пульпопровод (9). Удаление золы и шлака по приведенной схеме может оказаться особенно экономичным в тех случаях, когда выход золы значительно больше, чем выход шлака, который можно периодически транспортировать багерными насосами.

Гидротранспортировку золы осуществляют шламовыми насосами, а гидротранспортировку шлака – по открытым каналам в шлакоотстойник (рис. 6.2, *в*).

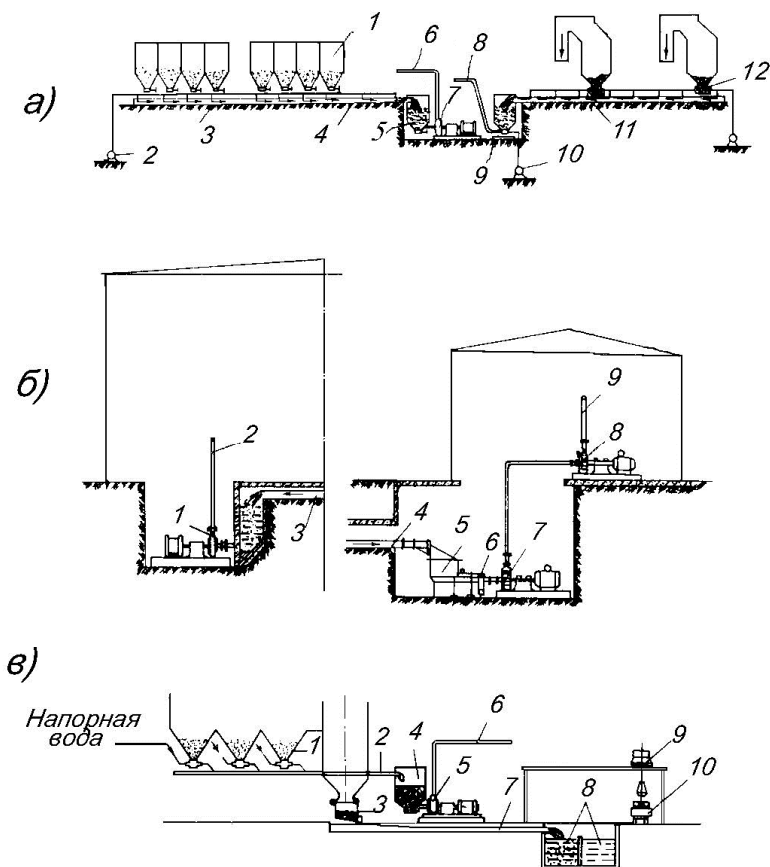


Рис. 6.2. Схемы удаления шлака и золы гидротранспортом:
 а – удаление шлака аппаратом Москалькова, золы – шламовыми насосами;
 б – удаление шлака багерными насосами, золы – шламовыми насосами;
 в – удаление шлака по открытым каналам, золы – шламовыми насосами

При значительных расстояниях от ТЭС или котельных до золоотвала (более 10 км) применяют следующую схему золошлакоудаления. Зола из бункера (1) поступает в канал (2), по которому ее транспортируют в бункер (4), а затем в шламовый насос (5). Из насоса золовая пульпа поступает в пульпопровод (6) и далее в золошлакоотвал. Шлак из бункера (3) направляют в канал (7), по ко-

торому его транспортируют в шлакоотстойник (8), откуда грейферным краном (9) погружают в автомобили или железнодорожные вагоны (10). Осветленную воду из шлакоотстойника возвращают в котельную (ТЭС) для нужд гидрозолошлакоудаления. При благоприятном рельефе местности и близко расположенных от электростанции золошлакоотвалах применяют самотечные каналы, по которым транспортируют весь золошлаковый материал.

На ТЭС в основном используется совместное гидротранспортирование, при котором удаляемая из котельных помещений золошлаковая смесь гидравлическим способом направляется на специально оборудованные участки местности, называемые золоотвалами (рис. 6.3). Выбрасываемая из жерла трубопровода 17 шлакозольная пульпа распределяется по площади отвала неравномерно: более крупные частицы оседают ближе к месту выброса, а более мелкие уносятся дальше, образуя зольную зону отвала. Таким образом получается различный гранулометрический (зерновой) состав золошлаковой смеси по площади отвала. Неоднородность по зерновому составу вызывает и некоторую неоднородность химического состава, что ухудшает свойства золошлаковых отходов как сырья для производства строительных материалов и затрудняет их использование.

Достаточно эффективным способом усреднения гидроудаленных зол считается их многократная перевалка, например в ходе погрузочно-разгрузочных работ при транспортировании золы. Большие осложнения производству приносят колебания влажности золы. Возможно загрязнение отвальных зол посторонними включениями.

Всех вышеописанных недостатков лишены золы, отобранные *пневматическим способом*. Такой сухой способ в наилучшей степени удовлетворяет технологическим требованиям, предъявляемым к использованию зол в производстве строительных материалов, и более экономичен: капитальные затраты на удаление и складирование 1 т золошлаковых отходов при сухом способе почти в два раза меньше, чем при гидравлическом, а эксплуатационные затраты соответственно ниже на 30 %. Этот способ сравнительно редко применяют на ТЭС.

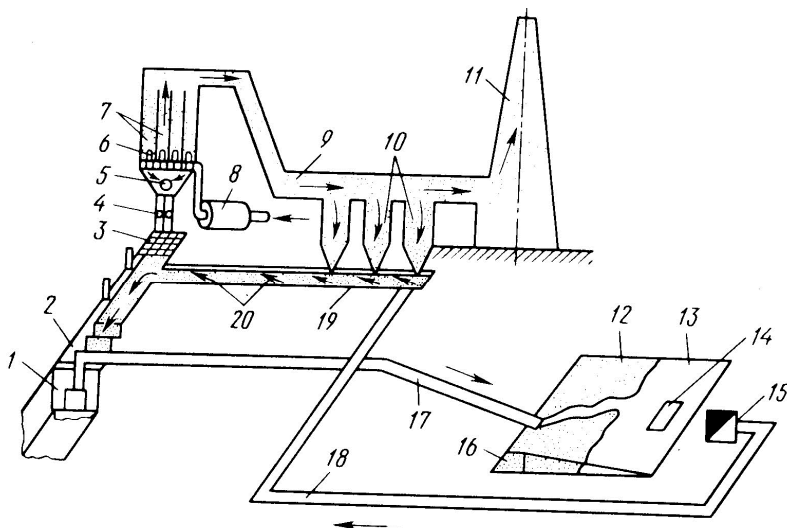


Рис. 6.3. Принципиальная схема гидрозолошлакоудаления на ТЭС:

- 1 – багерный насос; 2 – приемный зумпф; 3 – решетка, задерживающая крупные включения шлака; 4 – шлаковые дробилки; 5 – шлаковая шахта и устройство, удаляющее из нее шлак; 6 – форсунки для подачи пылеугольного топлива; 7 – котлоагрегат; 8 – пылеугольная мельница; 9 – дымовой (зольный) канал; 10 – золоуловители; 11 – дымовая труба; 12 – надводный откос намыва золоотвала; 13 – отстойный пруд; 14 – водосбросный колодец; 15 – насосная станция обратного водоснабжения; 16 – первичная дамба отвала; 17 – напорный пульпопровод; 18 – водовод очищенной воды; 19 – смывной канал гидрозолоудаления; 20 – побудительные сопла*

По типовой схеме (рис. 6.4) сухого отбора зола из бункеров-золосборников под электрофильтром пневматическим способом подается в вакуумный золопровод, осадительную камеру с фильтром и в бункер-накопитель. Вакуум в системе отсоса создается вакуум-насосом. Из бункера-накопителя зола захватывается пневмовинтовым насосом и по напорному золопроводу закачивается в силосный склад. С помощью сжатого воздуха, подаваемого по тру-

бопроводе, производится погрузка золы в железнодорожные золо-
возы или автозоловозы.

Система золошлакоудаления на ТЭС (рис. 6.5), разработанная
ВНИИГ им. Д.Е. Веденеева, позволяет отгружать потребителям су-
хие золу и шлак, а при необходимости излишки материалов направ-
лять в отвалы. Зола от золоуловителей 2 направляется в силосы 4
большой вместимости, откуда она может отгружаться для доставки
потребителям либо в зависимости от заполнения силоса через сме-
сительное устройство 8 подаваться в напорную гидротранспортную
систему 10 для перемещения в отвал 11. При этом возможно создать
консистенцию пульпы, соответствующую оптимальному режиму
работы гидротранспорта. Шлак из котла удаляется по лоткам в от-
стойник 6, откуда выгружается грейферным краном в автосамосвалы
и направляется потребителям либо в отвал.

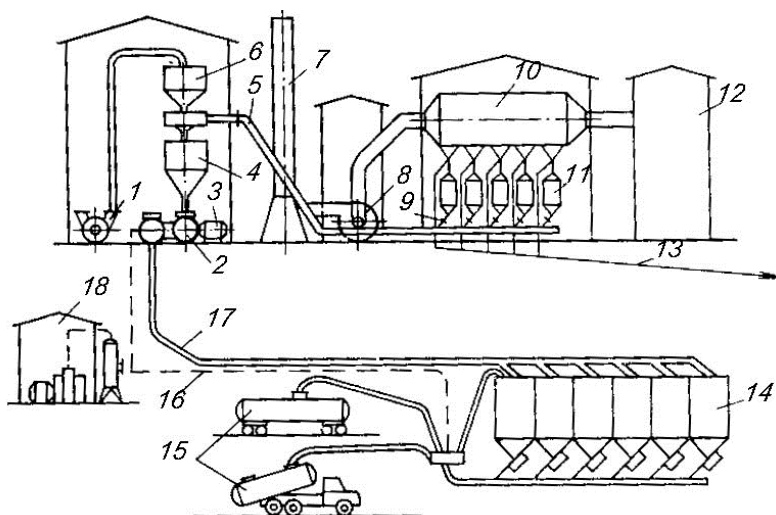


Рис. 6.4. Схема установки сухого отбора золы:

- 1 – вакуум-насос РМК -4; 2 – пневмовинтовой насос НПВ-36-4; 3 – мотор;
4 – бункер-накопитель; 5 – золопровод вакуумный; 6 – осадительная камера
с фильтром; 7 – дымовая труба; 8 – дымосос; 9 – электропневматические
задвижки; 10 – электрофильтры; 11 – золосборники; 12 – котел ГЭС;
13 – шламопровод на отвал золы и шлака; 14 – склад золы силосный;
15 – отгрузка золы на железнодорожный и автотранспорт; 16 – трубопро-
вод сжатого воздуха; 17 – золопровод напорный; 18 – компрессорная

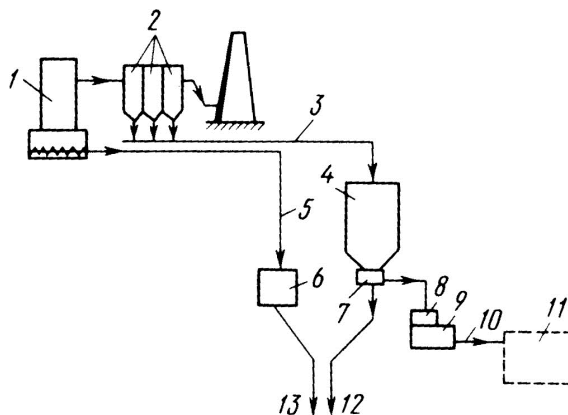


Рис. 6.5. Система золошлакоудаления на ТЭС, разработанная ВНИИГ им. Д.Е. Веденеева: 1 – котлоагрегат; 2 – золоуловители; 3 – пневматическая система золоудаления; 4 – зольный силос; 5 – гидравлическая система шлакоудаления; 6 – шлакоотстойник; 7 – устройство для выдачи золы; 8 – смеситель; 9 – багерная насосная станция; 10 – магистральный пульпопровод; 11 – отвал; 12 – отгрузка сухой золы; 13 – отгрузка шлака

По способу удаления шлаков топki котлов бывают с твердым (гранулированным) и расплавленным (жидким) шлакоудалением. На ряде крупных электростанций действует система огненно-жидкого шлакоудаления с последующей грануляцией, позволяющая получить шлак повышенной однородности. В подтопочном бункере котла поддерживается высокая температура, в результате чего в нем скапливается шлак в жидком состоянии. Для его удаления и грануляции под топками котлов установлены ванны с водой. Попадая в воду, расплавленный шлак в результате быстрого охлаждения гранулируется, т.е. распадается на гранулы размером 10...15 мм, состоящие в основном из стекла. Периодически шлак удаляют из ванны, смывая его водой под напором. При гидроудалении он направляется в отвалы. При сухом удалении, что предпочтительнее, установленные под ванной непрерывные питатели по-

дают шлак на ленточный конвейер к дробилке, измельчающей шлак до требуемой крупности.

6.4.3. Классификация золошлаковых отходов

С целью наиболее рационального использования золошлаковых материалов их классифицируют по различным признакам. Из-за непостоянства состава и свойств этих материалов еще не создано единой их классификации, которая охватывала бы все признаки. Поэтому ниже будут рассмотрены несколько классификаций, применяемых в строительстве.

По физическому состоянию все золошлаковые материалы могут быть представлены:

а) шлаком – продуктом спекания и оплавления наиболее легкоплавкой части золы с размером кусков до 15...25 см. В большинстве случаев шлак имеет малопористую стекловидную структуру. При сжигании бурых и смешанных каменных углей образуются пористые шлаки ячеистой структуры;

б) золой – техногенным отходом, образующимся на тепловых электростанциях в результате сжигания углей в пылевидном состоянии, с частицами размером менее 0,315 мм пористой структуры. Это тонкодисперсная масса с удельной поверхностью от 800 до 5000 см²/г;

в) золошлаковыми смесями (ЗШС) – техногенными отходами, образующимися при совместном гидроудалении золы и шлака.

В зависимости от места осадения и отбора золы классифицируются следующим образом (рис. 6.6). Зола-провал, выпадающая из турбулентных потоков газов в бункер подтопочного пространства, имеет крупные частицы с наибольшей истинной плотностью. Зола-унос, выносимая из зоны сгорания топлива дымовыми газами и улавливаемая в аппаратах очистки, высокодисперсна. Чем больше ступеней очистки проходят отходящие газы, тем мельче выпадающие из них частицы золы. Мелкие и мельчайшие фракции золы содержат наибольшее количество шарообразных частиц и мало несгоревших органических остатков.

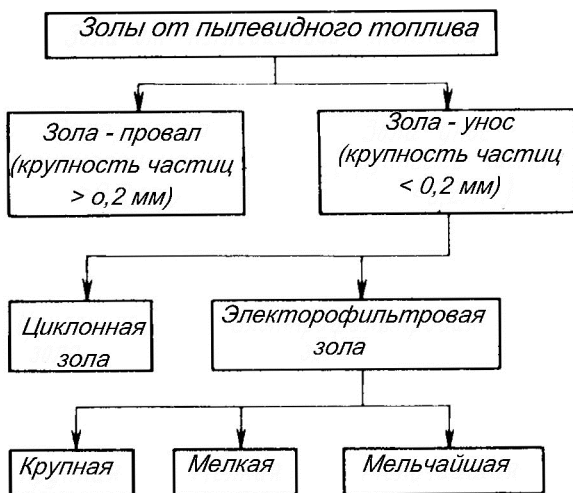


Рис. 6.6. Классификация зол в зависимости от места осаждения и отбора

По виду сжигаемого топлива все золошлаковые отходы подразделяют:

- на антрацитовые, образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита и тощего каменного угля (А);
- каменноугольные, образующиеся при сжигании каменного, кроме тощего, угля (КУ);
- буроугольные, образующиеся при сжигании бурого угля (Б).

Существует ряд классификаций золошлаковых отходов по химическому составу. В их основу положено содержание различных оксидов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO . В зависимости от их соотношения золы делят на два класса:

I – золы, затвердевающие в камневидное тело после смешения с водой;

II – золы, затвердевающие лишь после смешения с водой и известью, т.е. обладающие пуццолановыми свойствами.

Класс золы определяется значением модуля основности ($M_o = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$).

Золы и шлаки с высоким содержанием $\text{CaO} + \text{MgO}$ целесообразно использовать в первую очередь в качестве сырья для производства вяжущих веществ, а низкокальциевые – в качестве активных заполнителей в ячеистых бетонах, активных минеральных добавок к цементам и бетонам, в производстве кирпича, искусственных пористых заполнителей и т.д.

Классификация зол и шлаков ТЭС по фазовому составу учитывает три возможные фазовые составляющие:

- стекло, возникающее при быстром охлаждении расплавленных компонентов топлива;
- частично закристаллизованная фаза, образующаяся при медленном охлаждении шлакового расплава;
- аморфизованное вещество неорганической части топлива.

Наиболее активная составляющая зол и шлаков – стекло. Аморфизованное глинистое вещество также является активной составляющей. Частично закристаллизованная фаза обладает пониженной активностью. От соотношения трех указанных фазовых составляющих и их индивидуальных особенностей зависит гидравлическая активность зол и шлаков, а следовательно, и возможные направления их использования.

6.4.4. Состав, строение и свойства золошлаковых отходов

На химический, минералогический и фазовый составы зол и шлаков влияет не только качественный состав минеральной части топлива, который изменяется в широких пределах, но также условия его сжигания и теплотворная способность, способ улавливания и удаления золы и шлака, место их отбора. Поэтому и конечный продукт, образующийся после сжигания, имеет сложный, часто нестабильный состав.

Содержание основных оксидов в минеральной части топлива колеблется в следующих пределах (в %):

SiO_2	– от 9 до 90;
Al_2O_3	– от 2 до 45;

$\text{CaO} + \text{MgO}$	– от 1 до 57;
Fe_2O_3	– от 1 до 40.

В процессе сжигания топлива происходит синтез новообразований. Причем в зависимости от температуры реакции протекают:

- либо в твердой фазе;
- либо в условиях частичного образования расплава;
- либо при полном расплавлении компонентов (если температура превышает 1200°C).

Химический состав золы и шлаков от сжигания каменных углей и антрацитов представлен в основном SiO_2 и Al_2O_3 , содержание CaO обычно не превышает в них 5 %. Такова основная масса топливных зол.

Соотношения главных оксидов в золах ТЭС в среднем таковы:

SiO_2	– 40...58 %;
Al_2O_3	– 21...27 %;
CaO	– 4...6 %;
Fe_2O_3	– 4...17 %;
Na_2O	– 0,4...1,4 %;
K_2O	– 0,4...4,7 %.

Помимо этого золы включают SO_3 , MgO , TiO_2 и др. Соблюдение нормативных требований к химическому составу зол ТЭС позволяет обеспечить надлежащую прочность и долговечность бетона. Верхний предел содержания SO_3 ($\leq 3\%$) в золах ограничен требованиями сульфатостойкости. Для обеспечения равномерности изменения объема при твердении вяжущего с золой содержание свободного CaO не должно превышать 2...5 % в зависимости от вида золы, а MgO – 5 %. Суммарное содержание Na_2O и K_2O в золах должно быть менее 1,5...3,0 % (в зависимости от вида исходного угля) во избежание возможных деформаций при их реакции с заполнителями.

Стандарты ограничивают также нижний предел содержания SiO_2 – 40 %, либо $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 50...70 % (в зависимости от вида золы), от чего в значительной степени зависит активность золы.

Высококальциевые золы и шлаки образуются при сжигании углей Канско-Ачинского бассейна (CaO – 20...40 %), бурых углей месторождений Украины и Урала, каменных углей некоторых месторождений Средней Азии и дальнего Востока ($\text{CaO} \geq 10\%$), а также горючих сланцев (CaO до 45 %).

В зависимости от вида углей и условий их сжигания в золах может содержаться 0,5...20,0 % и более несгоревших органических частиц топлива. Они считаются вредными примесями, ухудшающими важнейшие технические свойства бетонов, имеющих в составе золу. Содержание остатков топлива оцениваются по потерям в условиях прокаливания пробы золы при $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Стандарты устанавливают допустимое содержание органических остатков в золах в зависимости от вида исходного угля (антрацит, каменный или бурый уголь), вида бетона (тяжелый, легкий), вида бетонной конструкции (армированная, неармированная). По этим признакам допустимое содержание органических остатков колеблется в бурогольных золах в пределах 2...5 %, в каменноугольных – 3...10 %, в антрацитовых – 5...20 %.

Топливные остатки в шлаках практически отсутствуют. В отдельных случаях их содержание достигает 1 %.

В табл. 6.14 представлен химический состав наиболее представительных типов топливных шлаков и зол.

Из таблицы видно, что разнообразие химического состава шлаков и зол после сжигания твердого топлива требует для каждого месторождения поиска рационального пути их переработки и использования в строительстве.

Оценку качества этих побочных продуктов необходимо проводить по следующим параметрам:

- химико-минералогический состав (с учетом показателя основности);
- зерновой состав (кусковые материалы или пылевидные).

Это определяет технологию их дальнейшей переработки. Кроме того, нужно обратить внимание на содержание в золошлаковых отходах таких элементов, как ванадий, уран, рений, никель, медь и сера.

Чтобы определить основные свойства золошлаковых отходов с целью выяснения пригодности в качестве сырья для производства вяжущих веществ, рекомендуется дать им оценку по «модулю основности» (M_0):

$$M_0 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Таблица 6.14

Химический состав золошлаковых отходов

Вид отхода	Содержание оксидов, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO + MgO	R ₂ O	SO ₃	П.П.П.
1. Шлак (уголь Кузнецкого бассейна)	40–60	16–23	6–9	3–6	2–4	0,2–1,0	8–30
2. Шлак (уголь Донецкого бассейна)	40–50	22–27	15–18	3–6	–	0,3–1,0	2–13
3. Шлак (бурые угли Экибастузский бассейн)	45–54	23–28	8–10	3–5	0,6–1,0	0,5–0,8	1–4
4. Шлак (печорский уголь)	60,4	22,9	8,96	6,9	–	0,87	0,81
5. Шлак (подмосковный уголь)	46,4	31,6	15,3	5,3	0,63	0,69	–
6. Зола (угли Кузнецкого бассейна)	48	23	18	4–6	–	0,3	4–6
7. Зола (угли Канско-Ачинского месторождения)	38–42	9–11	13–15	28–36	–	0,3–0,8	2–4
8. Зола (горючие сланцы)	27–32	5–8	4–6	38–42	0,3–3,0	3–5	2–10
9. Зола (Печорский уголь)	56,37	20,64	8,65	6,32	0,94	1,87	5,74
10. Зола (Подмосковный уголь)	45,75	35,67	9,42	5,18	0,61	0,42	2,95

По аналогии с металлургическими шлаками топливные золошлаковые отходы подразделяют:

- на кислые;
- нейтральные;
- основные.

Большинство топливных отходов являются кислыми. К основным шлакам и золам, содержащим повышенное количество закиси железа и до 40 % оксида кальция, относятся топливные отходы от сгорания бурых углей (некоторых месторождений) и сланцев.

Модуль основности топливных отходов колеблется в широком диапазоне от 0,06 до 1,5, а «потери при прокаливании» говорят о неполном сгорании топлива (10–30 %), что также свидетельствует о «пестром» составе шлаков и зол.

Так, например, остаток топлива в отходах от сгорания антрацитовых углей представляет высокотемпературный органический комплекс, близкий по свойствам к коксу, содержит 92–98 % элементного углерода, по данным термического анализа неустойчив при температурах выше 400 °С, нерастворим в щелочах. Основная часть этого топлива находится внутри зерен аморфизированного глинистого вещества, снаружи нередко остеклованных. Крупные частицы топлива сохраняют структуру угля.

Независимо от условий образования все топливные шлаки и золы делятся на 4 группы:

- 1) высококальциевые ($\text{CaO} > 45 \%$);
- 2) среднекальциевые ($\text{CaO} = 20 \dots 45 \%$);
- 3) низкокальциевые ($\text{CaO} = 10 \dots 20 \%$);
- 4) сверхкислые ($\text{CaO} < 10 \%$).

Высококальциевые и среднекальциевые шлаки и золы целесообразно использовать в качестве сырья для производства вяжущих веществ, а низкокальциевые и сверхкислые – в качестве активных добавок к цементам и заполнителей в тяжелых и ячеистых бетонах.

1-я и 2-я группы отходов могут обладать самостоятельными вяжущими свойствами либо требуют небольшого введения добавки – активизатора для усиления вяжущих свойств золы или шлака.

3-я и 4-я группы отходов могут служить основой для производства вяжущих веществ автоклавного твердения и использоваться как кремнеземистый компонент. Некоторые виды кислых шлаков обогащаются в процессе сгорания бурых углей путем добавки к углю известняка, что повышает их основность и соответственно вяжущие свойства.

Гидравлическая активность золошлаковых отходов может также оцениваться по «модулю активности» (M_a).

$$M_a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}.$$

С повышением M_o и M_a гидравлическая активность шлаков и зол возрастает.

Минерально-фазовый состав. Компоненты, слагающие топливные отходы, имеют различную реакционную способность. В случае кристаллизации двойных или тройных соединений, например волластонита, анортита, муллита, золошлаковый отход можно считать реакционноспособным. Кристаллизация одинарного соединения, например кристобалита, – признак недостаточной реакционной способности золы или шлака. Состав таких отходов необходимо корректировать добавками.

Из результатов процессов, происходящих при сжигании твердого топлива, следует, что золы ТЭС состоят из неорганической и органической фаз. Неорганическая фаза включает аморфную и кристаллическую составляющие. Аморфная составляющая может быть представлена стеклом и аморфизованным глинистым веществом. Кристаллическая составляющая включает, во-первых, слабоизмененные зерна минералов исходного топлива (кварц, полевые шпаты и другие термически устойчивые минералы), а во-вторых, кристаллические новообразования, возникшие при сжигании топлива (муллит, гематит, алюминат кальция и др.).

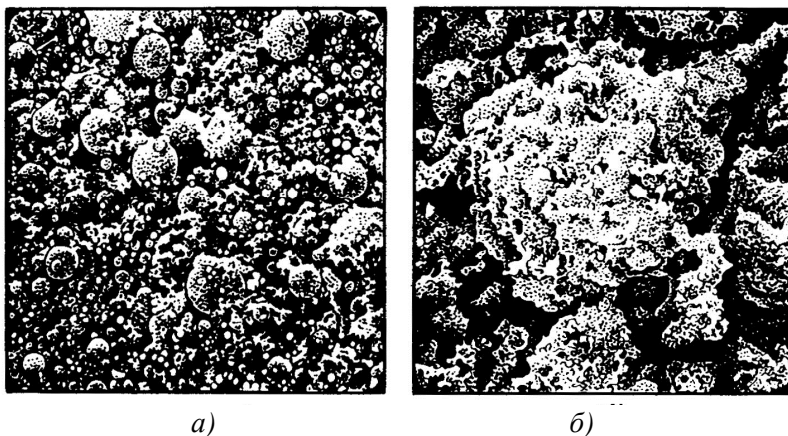
Стекло в золах может быть силикатного, алюмосиликатного, а иногда железистоалюмосиликатного состава. В зависимости от состава стекло бывает бесцветным, желтым, бурым и даже черным.

Вид аморфной фазы (метакаолинит, слабоспекшееся аморфизованное глинистое вещество, спекшееся и частично остеклованное стекло) определяет химическую активность золы, форму и характер поверхности зольных частиц.

Большинство зол имеет сферическую форму частиц и гладкую остеклованную фактуру поверхности (рис. 6.7, *а*). Однородность шарообразных частиц может быть различной. Наиболее однородны частицы, полностью состоящие из стекла. Имеются также частицы, внутренняя часть которых не расплавилась в процессе сжигания топлива и состоит из мельчайших минеральных и коксовых зерен. Бывают и полые шарики, образовавшиеся в результате вспучивания стекла в момент формирования частицы. Размер сферических частиц колеблется от нескольких микрон до 50...60 мкм.

Встречаются в золах стекловидные частицы неправильной формы (рис. 6.7, *б*). Некоторые частицы содержат различное количество пузырьков, так что их поверхность может быть губчатой.

Они тоже могут содержать во внутренней части большое количество кристаллических веществ.



*Рис. 6.7. Частицы топливной золы (увеличение в 460 раз):
а – шарообразные частицы золы Ладыжгинской ГРЭС;
б – агрегированные частицы золы Архангельской ТЭЦ*

Если температура сжигания топлива недостаточно высокая, а его зольная часть тугоплавкая, образуются золы, состоящие в основном из аморфизованного глинистого вещества, представленного пористыми частицами неправильной формы с высоким водопоглощением.

В крупных фракциях золы содержатся частицы – агрегаты, образовавшиеся в результате спекания множества мелких зерен. Эти частицы неоднородны и непрочны, что отрицательно сказывается на свойствах бетона, содержащего золу. Измельчение таких частиц повышает однородность и гидравлическую активность золы и ввиду их низкой прочности не требует больших затрат и энергии.

По сравнению с золами в шлаках меньше (либо нет совсем) органических остатков и аморфизованного глинистого вещества и больше стеклофазы (до 95 %). Это обусловлено длительностью нахождения шлака в высокотемпературной зоне. Кристаллическая фаза в шлаках представлена кварцем, муллитом, магнетитом и т.д.

Физические свойства. К числу важнейших физических свойств зол и шлаков ТЭС относится их насыпная и истинная плотность, а также гранулометрический состав.

Гранулометрический (зерновой) состав пылевидных зол зависит от вида топлива, условий его подготовки, режима сжигания, способа улавливания золы и места ее отбора. Наиболее крупные частицы золы улавливаются циклонами, мелкие и мельчайшие – электрофильтрами, причем на каждом поле электрофильтра собирается определенная фракция золы. Например, зола из циклонов Прибалтийской ГРЭС содержит лишь 47...63 % мельчайших частиц размером менее 50 мкм, в то время как электрофильтровая зола со второго поля содержит 61...87 % таких частиц, с третьего поля – 78...99 %, а фракция золы с четвертого поля электрофильтра практически вся состоит из мельчайших частиц. При этом происходит разделение вещества не только по крупности, но и по химическому и фазовому составу. Максимальное содержание сферических стекловидных частиц отмечается в мельчайших фракциях золы. Чем крупнее фракция, тем выше в ней содержание агрегированных, шероховатых пористых частиц.

Системы совместного гидроудаления золы и шлака направляют в отвалы полидисперсные шлакозольные смеси. Вблизи места выпуска пульпы образуется шлаковая зона отвала с преобладанием частиц крупнее 0,25 мм, в отдалении – зольная зона с частицами менее 0,25 мм.

В стандартах разных стран используется характеристика дисперсности золы, оцениваемая по удельной поверхности, которая должна быть не менее 2 700...4 000 см²/г. Этим подчеркивается желательность использования мелких фракций золы.

От гранулометрического, химического и фазового состава золы зависит ее насыпная плотность, которая для различных зол находится в пределах 600...1 300 кг/м³. Истинная плотность зол различных углей может колебаться от 1,75 до 3,5 г/см³ и в среднем составляет 2,1...2,4 г/см³. Топливные гранулированные шлаки имеют крупность зерен 10...15 мм, истинную плотность 2,83...3,26 г/см³, насыпную плотность 1 100...1 300 кг/м³.

Гидравлическая активность является наиболее важным свойством зол и шлаков ТЭС, обуславливающим возможность их применения в составе вяжущих веществ и бетонов. Способности

к непосредственному взаимодействию с водой у топливных зол и шлаков, как правило, нет. Это характерно лишь для высококальциевых зол, содержащих свободные оксиды кальция и магния. В то же время аморфные компоненты зол и шлаков обладают так называемой пуццолановой активностью, т.е. способностью при обычных температурах связывать гидроксид кальция с образованием нерастворимых соединений, что характерно для вулканических горных пород – пуццоланов, которые и дали название данному явлению. Накопление нерастворимых новообразований дает возможность гидравлического (сначала на воздухе, а затем и в воде) твердения вяжущих из смесей извести или портландцемента с золой или шлаком.

Пуццолановой активностью в составе зол и шлаков обладают продукты обжига глин:

- аморфизованное глинистое вещество типа метакаолинита;
- аморфные SiO_2 и Al_2O_3 ;
- алюмосиликатное стекло.

Реакционная способность по отношению к гидроксиду кальция у них различна и связана с температурными превращениями каолиновых глин при сжигании топлива:

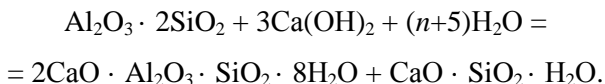
– при нагревании каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) до $550 \dots 700^\circ\text{C}$ происходит его дегидратация до частично аморфизованного метакаолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$);

– при температуре $850 \dots 1050^\circ\text{C}$ происходит перестройка кристаллической решетки метакаолинита с частичным отщеплением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образованием твердого раствора SiO_2 и Al_2O_3 ;

– при температуре $900 \dots 1100^\circ\text{C}$ за счет взаимодействия ионов в твердой фазе кристаллизуются муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и кристобалит (SiO_2);

– при дальнейшем повышении температуры начинается спекание, а затем и плавление аморфизованного глинистого вещества.

Обладающий большой удельной поверхностью метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ активно реагирует с Ca(OH)_2 при обычных температурах с образованием гидросиликатов кальция и гидрогеленита в соответствии со следующей формулой:



Активность образующихся при более высоких температурах аморфных SiO_2 и Al_2O_3 заметно меньше, что объясняется резким снижением удельной поверхности вследствие спекания и кристаллизации новообразований (муллита, кристобалита).

Высокотемпературное спекание и плавление глинистых минералов резко снижает их удельную поверхность и соответственно активность, поэтому стеклофаза зол и шлаков малоактивна при обычных температурах. Повышение температуры сжигания топлива сверх допустимого предела приводит к падению активности большинства топливных зол.

Водотепловая обработка (пропаривание при нормальном давлении, автоклавирование) резко увеличивает активность всех аморфных фаз зол и шлаков, в особенности спекшихся и остеклованных. Продуктами взаимодействия пуццоланового компонента с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при повышенных температурах являются гидросиликаты кальция состава $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и гидроалюмосиликаты кальция (гидрогранаты).

При повышенных давлении и температуре проявляют активность и некоторые кристаллические компоненты зол и шлаков (кварц, полевые шпаты, алюмосиликаты кальция).

Пуццолановая реакция золы в бетоне начинается с адсорбции на поверхности частиц золы гидроксида кальция, выделяющегося при гидролизе минералов – силикатов портландцемента. Причем между покрытием из гидроксида кальция и частицами золы возникают тонкие водные слои толщиной 0,5...2,0 мкм. Через них ионы кальция поступают к поверхности частиц золы и взаимодействуют с ее активными компонентами.

Скорость заполнения водных промежутков зависит от химического и фазового состава золы или шлака и их дисперсности.

Считается, что пуццолановая реакция золы (молотого шлака) в бетоне начинается не сразу, а по истечении определенного времени после приготовления раствора. Разные исследователи называют различные сроки – от 6 до 40 дней. Этот срок, во время которого зола (шлак) инертна, также зависит от качества золошлаковых отходов.

Кислые топливные шлаки и золы

Область утилизации кислых и основных золошлаковых отходов зависит от их химического состава и содержания в них несгоревшего угля.

На рис. 6.8 приведена диаграмма химического состава зол.

По химическому составу кислые шлаки и золы отличаются от других видов побочных продуктов наличием частиц несгоревшего топлива, повышенным содержанием оксидов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (до 80 %), что определяет их кислый и сверхкислый характер (рис. 6.8, поле 1).

Фазовый состав этих отходов характеризуется значительным содержанием стекла – до 75 %.

Количество частиц несгоревшего топлива колеблется в значительных пределах и может достигать 30 %. При этом установлено, что частицы остаточного топлива находятся во фракциях золы 85 мкм. Поэтому для более полной утилизации зол необходима переработка, основанная на фракционном ее разделении на магнитную, содержащую топливо (фракцию 85 мкм) и остаточную.

Магнитная фракция составляет 15...18 % и содержит 40...50 % оксидов железа, поэтому ее целесообразно использовать в качестве корректирующей добавки при производстве цемента.

Остаточная часть может быть широко использована в производстве вяжущих веществ автоклавного твердения (кремнеземистый компонент), как гидравлическая добавка к цементам, а также как заполнитель в тяжелых и ячеистых бетонах.

Кислые золошлаковые отходы целесообразно применять как сырьевой компонент в цементной промышленности. Именно в этом направлении утилизируется значительное количество зол.

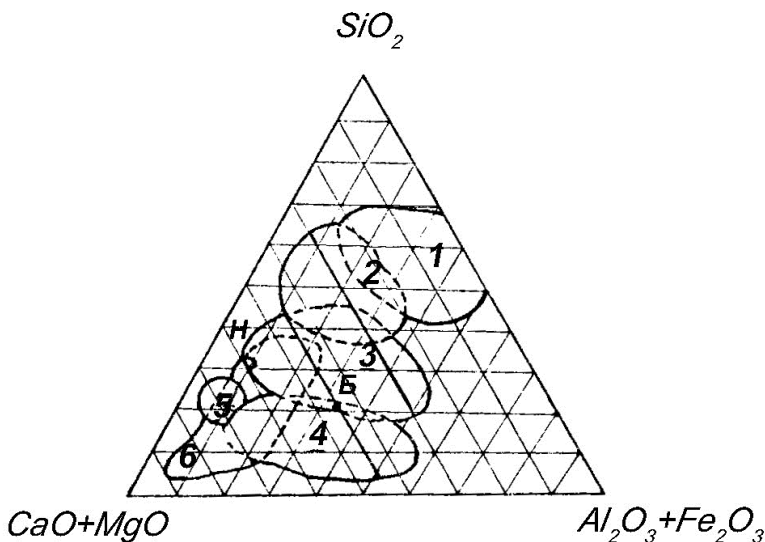


Рис. 6.8. Химический состав зол твердого топлива:

- 1** – низкокальциевые золы, содержащие от 0 до 20 % $\text{CaO}_{\text{общ}}$ при отсутствии $\text{CaO}_{\text{своб}}$ (золы Кузнецкого, Богословского, Азейского, Подмосковного, Экибастузского и других каменных углей);
- 2** – среднекальциевые золы, содержащие от 20 до 30 % $\text{CaO}_{\text{общ}}$ и до 3 % $\text{CaO}_{\text{своб}}$ (золы Ирша-Бородинского, Абаканского бурых углей Канско-Ачинского бассейна, Тюменского торфа);
- 3** – высококальциевые золы, содержащие от 30 до 45 % $\text{CaO}_{\text{общ}}$ и до 9 % $\text{CaO}_{\text{своб}}$ (золы Назаровского, Урюпинского, Итатского бурых углей Канско-Ачинского бассейна);
- 4** – ультравысококальциевые золы, содержащие более 45 % $\text{CaO}_{\text{общ}}$ и более 10% $\text{CaO}_{\text{своб}}$ (золы Березовского и Барандатского бурых углей Канско-Ачинского бассейна);
- 5** – портландцементный клинкер;
- 6** – романцемент и гидравлическая известь;
- Н, Б** – соответственно нефелиновый и бокситовый шлам

Основные золы

При сгорании некоторых видов топлива в установках пылевидного сжигания образуется огромное количество (до 70 % от массы исходного материала) тонкодисперсного побочного продукта – золы, которая прошла температурный обжиг в интервале от 1 270 до 1 350 °С.

В результате физико-химических преобразований в неорганической части золы происходит разложение карбоната и синтез следующих групп минералов:

- двухкальциевого силиката ($\beta\text{C}_2\text{C}$);
- монокальциевого силиката ($\alpha\text{C}_2\text{C}$);
- минералов из группы меллилитов;
- ферритов и алюминатов кальция;
- гематита и магнетита;
- сульфатов и свободной извести (до 20 %).

Удельная поверхность таких зол может достигать дисперсности $S_{\text{уд}} = 1\,600 \dots 2\,200 \text{ см}^2/\text{г}$.

Золы с $M_0 = 0,6 \dots 1,5$ обладают самостоятельными вяжущими свойствами и во многом аналогичны по свойствам гидравлической извести (рис. 6.8, поля 1–4).

Основные золошлаковые отходы обладают свойствами гидравлически активных добавок и зольного вяжущего материала. В зависимости от природы топлива и содержания в золах $\text{CaO}_{\text{св}}$ их свойства как вяжущего материала изменяются.

Рассмотрим важнейшие направления утилизации основных золошлаковых отходов, содержащих до 5 % недожога, в зависимости от количества присутствующего в них CaO :

1) Среднекальциевые золы содержат 20...30 % $\text{CaO}_{\text{общ}}$ и до 3 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ (рис 6.8, поле 2). Они обладают свойствами пуццоланов и могут применяться для производства строительных растворов марок 10–20, автоклавных изделий, смешанных вяжущих материалов (добавка к золе 5...20 % извести, гипса и т.п.), в качестве гидравлически активных добавок к цементу, а также как сырье для цементной промышленности.

2) Высококальциевые золы, содержащие 30...45 % $\text{CaO}_{\text{общ}}$ и до 9 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ (рис 6.8, поле 3), представляют собой наиболее ценный самостоятельный зольный вяжущий материал, используемый

в производстве строительных растворов марок 50...100, различных золобетонных для дорожного, малоэтажного строительства и строительства на селе (жидкость затворения – вода, 3 %-е растворы CaCl_2 или HCl). Высококальциевые золы, добавляемые к цементу в количестве 30 %, не снижают марку последнего; повышают пластичность и морозостойкость изделий на смешанном вяжущем. Хорошими свойствами обладают смешанные вяжущие на основе высококальциевой золы и добавки 10...50 % отвалных шламов глиноземного производства.

3) Ультравысококальциевые золы, в состав которых входят более 45 % $\text{CaO}_{\text{общ}}$ и свыше 10 % $\text{CaO}_{\text{св}}$ (рис 6.8, поле 4), могут применяться как вяжущий материал для автоклавных изделий при затворении 3 %-м раствором HCl . Наиболее целесообразно использовать их в качестве известково-силикатного компонента для производства цемента из двухкомпонентной сырьевой шихты.

Из-за наличия свободной извести, находящейся в стадии пережога в виде оплавленных частиц, золное вяжущее требует специальной технологической обработки (помола или предварительного гашения) до применения его в качестве вяжущего вещества с целью устранения возникающих объемных деформаций в процессе твердения золы.

4) Основные шлаки в размолотом состоянии могут использоваться как пуццолановые и гидравлически активные добавки.

У высококальциевых золошлаковых отходов при содержании несгоревшего угля более 5 % вяжущие свойства резко ухудшаются, и их рекомендуется использовать в цементной промышленности в качестве известково-силикатного компонента сырьевой шихты.

Наиболее технологичным вяжущим материалом являются летучие золы Канско-Ачинских бурых углей, содержащие 30...45 % $\text{CaO}_{\text{общ}}$. Именно такие золы образуются при сжигании назаровского угля. Специфичность этих отходов, характеризующаяся отсутствием в них C_3S , высокой дисперсностью ($S_{\text{уд}} = 1...3 \text{ м}^2/\text{г}$), быстрыми сроками схватывания (начало – 9...10 мин, конец – 15...30 мин), позволяет считать их перспективными вяжущими для производства строительных материалов с органическими заполнителями (древесные опилки, отходы хлопчатобумажной промышленности и т.п.).

Использование золошлаковых отходов в промышленности строительных материалов

Направления использования топливных зол и шлаков в промышленности строительных материалов многообразны, однако объемы их применения в России, Украине, Казахстане и других государствах невелики. Например, из 14 млн т зол и шлаков энергетических установок Украины используется всего 450 тыс. т. Золы донецких антрацитовых (и тощих) углей образуются при 1 500...1 800 °С, более высокой, чем при образовании буро- и каменноугольных зол и содержат 60...80 % остеклованных частиц. Дисперсность зол антрацитовых углей также выше, в них преобладает фракция менее 50 мкм. Однако количество несгоревшего топлива в этих золах достигает 30 %, что в 2–6 раз выше нормативных требований к золам, применяемым для производства силикатных строительных материалов.

Следует отметить, что тепловые электростанции Среднего Урала направляют в отвалы более 11 млн т золы и шлака, а утилизируют всего 120 тыс. т.

Качество изготавливаемых из золошлаковых отходов строительных материалов определяется фазовым составом новообразований, возникающих при обработке золо- или шлакосодержащих масс. Например, значительное количество кремнезема (51,2...55,7 %) и глинозема (22,14...22,40 %), характерное для зол и шлаков от сгорания бурых подмосковных углей, в сочетании с щелочными и сульфатными добавками обеспечивает повышенную активность известково-зольных вяжущих, а довольно высокая удельная поверхность золы (3 800 см²/г) способствует ее использованию в вяжущем без дополнительного помола.

Применение топливных зол и шлаков дает возможность производить бетонные, керамические, золо- и шлакоситалловые эффективные строительные материалы с улучшенными техническими свойствами, что, в свою очередь, позволяет развивать перспективные архитектурно-конструкционные направления в индустриальном и жилищном строительстве.

Из топливных зол и шлаков можно производить практически все (рис 6.9) строительные материалы, изделия и конструкции, необходимые при возведении жилых и промышленных зданий, сель-

скохозяйственных объектов, дорожных и гидротехнических сооружений и т.п.

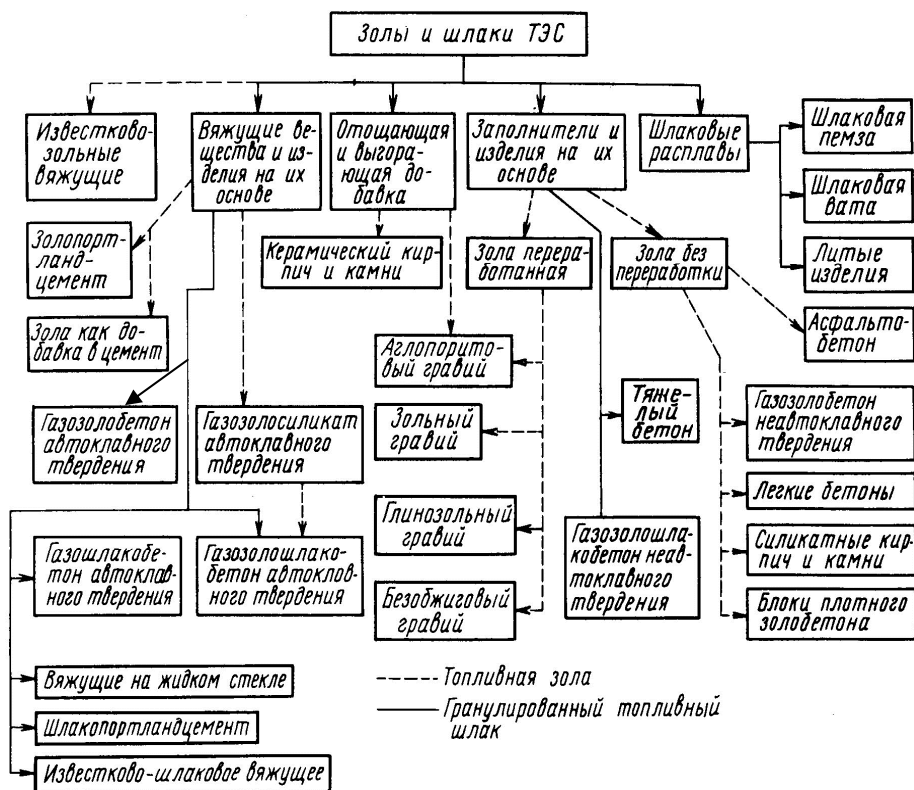


Рис. 6.9. Направления использования зол и шлаков ТЭС в промышленности строительных материалов

Характер мероприятий и оборудование, необходимое для приема и подготовки зол и золошлаковых смесей на заводах, определяются системами золоулавливания и удаления зол от котельных агрегатов. При сухом способе золоудаления золу хранят на ТЭС в емкостях, оборудованных устройствами для ее загрузки в автоци-

стерны или железнодорожные вагоны для транспортирования на заводы железобетонных изделий.

На заводах прием, хранение, подачу к бетоносмесительным агрегатам, дозирование золы осуществляют аналогично использованию цемента. Вместе с тем емкости, где хранится зола, целесообразно оборудовать пневмоустройствами для ее усреднения и предотвращения слеживания с возможной перекачкой из одного силоса в другой.

Более сложно организовать утилизацию золошлаковых смесей при удалении их от котельных агрегатов в отвалы. Примером рационального использования таких смесей может служить технологический комплекс Южно-Кузбасской ГРЭС на Полысаевском заводе (рис. 6.10). Комплекс введен в действие в 1974 г.

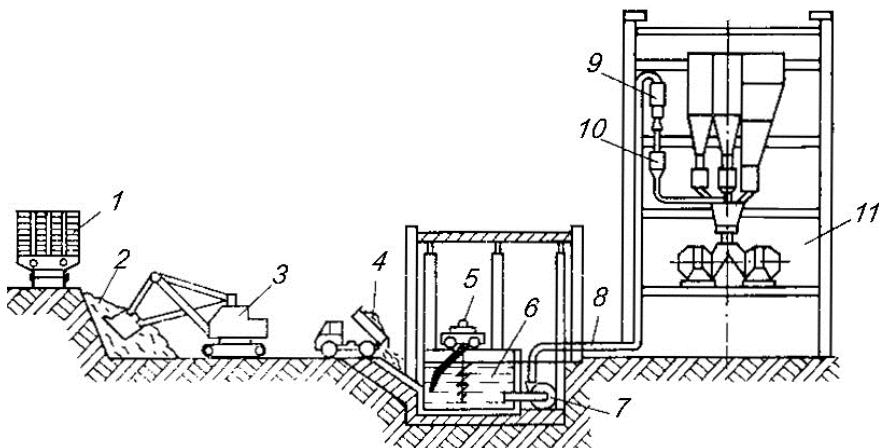


Рис. 6.10. Схема переработки золошлаковой смеси и использования шлама: 1 – железнодорожный полувагон; 2 – открытый склад золошлаковой смеси, доставленной из отвала; 3 – экскаватор на гусеничном ходу; 4 – самосвал для подачи золошлаковой смеси в бассейн; 5 – самоходная шламомешалка; 6 – бассейн для приготовления шлама; 7 – шламонасос; 8 – шламопровод в бункер бетоносмесительного отделения; 9 – бункер для шлама; 10 – дозатор для шлама; 11 – бетоносмесительное отделение

Золу в отвале электростанции с помощью бульдозера отсыплют в конуса, из которых экскаватором грузят в железнодорожные вагоны (думпкары). На завод ее доставляют с мая по сентябрь. Средняя влажность отгружаемой золы 26 %. На заводе создают запас золы для годовой работы на открытом складе штабельного типа. Отсюда с помощью экскаватора и автосамосвала ее подают в отделение для приготовления шлама, где смешивают с водой, добавляя лигносульфонат технический (ЛСТ), а затем с помощью шламонасоса направляют в дозировочное отделение.

Отделение приготовления шлама представляет собой здание из сборного железобетона размером 9×12 м в плане, где расположены два шламбассейна вместимостью 36 м^3 каждый. При приготовлении шлама вводится такое количество воды, которое обеспечивает получение бетонной смеси (с учетом введения цемента и заполнителей) необходимой консистенции. Это соответствует 50...60 % содержания воды в шламе. Шламбассейны работают поочередно: в одном шлам готовят, из другого отбирают. ЛСТ подается в шламбассейн самотеком из мерного бачка, установленного в отделении. Шлам для подачи его в дозатор бетоносмесительного отделения отбирают растворомасосом с подачей $10 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Для контроля и обеспечения постоянной плотности шлама бассейны оборудованы ареометрами.

7. КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ ОТХОДЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

7.1. Отходы обогащения железистых кварцитов

Отходы обогащения железистых кварцитов горно-обогатительных комбинатов, выделяемые в виде тонких фракций, представляют собой качественное кремнеземсодержащее сырье для производства эффективных строительных материалов широкой номенклатуры. Так, суммарная производительность горно-обогатительных комбинатов Курской магнитной аномалии (с учетом Губкинского, Новооскольского, Стойлинского, Чернянского и Лебединского) составляет 60...80 млн т отходов ежегодно. Только отвалы Лебединского ГОКа занимают свыше 1 200 га плодородных земель. Перспективно использование этих отходов в качестве основного сырьевого материала для изделий строительной индустрии, как активных кремнеземистых компонентов смешанных бесклнкерных и малоклинкерных вяжущих автоклавного синтеза. Благоприятный химико-минералогический состав и дисперсность отходов обуславливают их широкое применение для изделий высокопрочного автоклавного бетона классов В25–В45 (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Химический состав отходов

ГОК	Содержание, % по массе										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	П.П.
Криворожский	75	0,22	12	1,02	2,82	3,9	0,93	0,12	0,83	1,56	–
Лебединский	75,06	0,02	3,12	10,3	2,8	1,12	1,18	0,17	0,75	1,82	3,17
Сорского мо- либденового комбината ($Mo=3,5 \cdot 10^{-2}\%$)	63,52	15,13	2,29	2,01	3,14	1,74	0,57	сл.	3,84	4,56	2,17

В составе отходов преобладает кварц (63...65 %), в значительном количестве присутствуют гематит (около 10 %), железистые хлориты типа шамозита-диопсид (10...11 %), щелочные амфиболы

группы глаукофанарибекита (8...10 %), примеси сидерита и биотита (в сумме до 5 %) и имеются единичные включения пирита.

7.2. Железосодержащие кремнеземистые отходы промышленности

В связи с прекращением поставок цементным заводам пиритных огарков актуальным является изыскание альтернативных дешевых и доступных железосодержащих компонентов портландцементных сырьевых шихт.

При добыче и обогащении железистых кварцитов образуется большое количество отходов производства. Как железосодержащий материал представляют интерес отходы мокрой магнитной сепарации, содержащие 20...45 % оксида железа (из них до 35 % железа в закисной форме), что усиливает спекаемость цементных сырьевых смесей, снижает вязкость жидкой фазы клинкерного расплава. Реакционная способность такой сырьевой шихты достаточно высока.

Основной причиной повышенной реакционной способности кварца в составе этих отходов является тонкое переслаивание его и железистых соединений. Ионы железа при нагревании довольно быстро диффундируют в кристаллическую решетку диоксида кремния. Этот процесс (в соответствии с кристаллохимией) вызывает растягивающие напряжения в структуре кремнекислоты, что повышает ее реакционную способность.

Ранее на горно-обогатительных комбинатах применялось мокрое обогащение железных руд, при котором производился их помол в каскадных мельницах и последующее извлечение из пульпы ферромагнитных частиц с применением электромагнитного сепаратора. При этом вся немагнитная фракция руды – кварц, силикаты, гематит и часть магнетита – в виде пульпы удалялась в отвалы, где происходило ее частичное обезвоживание. В последнее время стали применять совместное сухое и мокрое обогащение неокисленных железистых кварцитов, что повышает степень извлечения железа в концентрат.

Наиболее кондиционные из «хвостов» обогащения железистых кварцитов характеризуются удельной поверхностью

до 200...250 м²/кг в «пляжной» зоне хвостохранилищ, а содержание общего железа (Fe_{общ}) составляет не менее 20...25 %.

Лабораторными исследованиями и промышленными испытаниями доказано, что замена пиритных огарков (содержащих мышьяк, серу и свинец выше ПДК в 2–3 раза) на железосодержащие кремнеземистые «хвосты» технологически, экономически и экологически целесообразна. Клинкер с «хвостами» не уступает контрольным, и на его основе можно получать цемент марки 500. Использование отходов мокрой магнитной сепарации ГОКов позволяет решить проблему снабжения 10–12 цементных заводов страны высококачественным и дешевым компонентом.

7.3. Отходы литейного производства

Промышленными отходами, образующимися на литейных заводах, являются шлак и отработанная формовочная смесь. Большая часть этих отходов не находит применения и накапливается в отвалах.

Отработанная формовочная земля сильно загрязнена примесями кварцевого песка, формовочной глины и различных добавок. Петрографическое исследование показало, что в составе отработанной формовочной смеси преобладает кремнистая составляющая (85...90 %), отмечены зерна полевого шпата, глауконита, обломки песчаника. Зерна кварца и других минералов трещиноватые, покрытые пленкой окалина; по трещинам зерен кварца и других обломков пород, некоторых зерен полевого шпата отмечается распространение железа. Кремнистая часть представлена в основном зернами кварца, в меньшей степени – халцедоновыми кремнями и обломками кварцитов.

В табл. 7.2 представлено химический состав отработанной формовочной смеси одного из заводов страны.

Таблица 7.2

*Химический состав отработанной формовочной смеси
Каширского завода «Центролит»*

Содержание, % по массе										
SiO ₂	SiO ₂ ^{св.}	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	SO ₃	R ₂ O
89,6	80,1	4,4	0,6	0,4	0,2	1,6	0,2	–	0,1	1,0

Исследованиями установлено, что эта смесь может служить основой получения высокоактивного вяжущего для изделий марок 500...600.

7.4. Стеклобой

Масштабы образования этого отхода весьма внушительны. Так, только на отходы производства приходится 0,32 млн т в год. Кроме того, стекло как одна из категорий твердых бытовых отходов составляет 5...7 % от всего объема последних (это приблизительно 1,3...1,9 млн т ежегодно).

С химическим составом техногенных стекол можно ознакомиться по табл. 7.3.

Таблица 7.3

Химический состав стекол

Вид стекла	Содержание, % по массе						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃
Оконное	71,8– 72,5	1,5– 2,0	3,5– 4,1	6,5– 6,7	Сл.– 0,2	14,0– 14,8	Сл.– 0,5
Тарное	71,5– 73,7	0,2– 3,3	1,7– 3,2	5,2– 9,1	0,1– 0,6	15,2– 16,0	Сл.– 0,2

Установлено что, стеклобой в тонкодисперсном состоянии представляет собой вяжущее вещество автоклавного твердения, а в естественных условиях и при пропаривании он вяжущих свойств не проявляет. В процессе автоклавной обработки образуется низкотемпературный кварц, кристобалит, а также в незначительных количествах низкоосновные гидросиликаты натрия.

7.5. Микрокремнезем

При производстве кристаллического кремния, ферросилиция, ферросиликохрома, силикомарганца, феррохрома и других кремнистых сплавов образуются пылевидные отходы. Количество пыли,

улавливаемой от печи средней мощности, достигает в среднем 1 т/ч. Эта пыль, собранная в электрофильтрах и характеризующаяся высоким содержанием SiO_2 (как правило 84...98 %), называется «микрокремнезем». В России, Казахстане и Украине заводы по производству ферросплавов и кристаллического кремния ежегодно дают около 100...120 тыс. т микрокремнезема, что составляет примерно четверть объема, улавливаемого системами газоочистки на всех аналогичных производствах в мире.

Микрокремнезем – тончайшая пыль от светло-серого до темно-серого цвета, состоящая из рыхлых агломератов. Это супердисперсный (средний размер частиц составляет 0,1...0,2 мкм) материал с $S_{\text{уд}} = 25\,000...35\,000 \text{ см}^2/\text{г}$ с весьма малой насыпной плотностью (0,12...0,43 т/м³). Частицы микрокремнезема имеют гладкую поверхность и сферическую форму. Основным компонентом отхода является диоксид кремния в аморфной форме.

В табл. 7.4 представлены основные физические характеристики микрокремнезема, а в табл. 7.5 – его химический состав на различных металлургических предприятиях России.

Таблица 7.4

Основные физические свойства микрокремнезема

Предприятие	Свойства микрокремнезема				
	$S_{\text{уд}},$ м ² /г	Средний размер частиц, мкм	$\rho_{\text{нас}},$ т/м ³	$\rho_{\text{ист}},$ т/м ³	Водопотребность, %
Кузнецкие ферросплавы	20,2	0,25	0,26	2,22	40
Челябинский электрометаллургический комбинат	24,6	0,30	0,24	2,20	61
Ермаковский завод ферросплавов	44,9	0,17	0,16	2,07	137
Братский алюминиевый завод	25,0	0,20	0,15	2,16	42

Таблица 7.5

Химический состав микрокремнезема

Предприятие	Содержание, % по массе							
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	П.П.П.
Кузнецкие ферросплавы	90,1	2,1	1,7	2,3	0,8	1,9	0,6	1,6
Челябинский электрометаллургический комбинат	89,2	0,4	1,7	2,1	1,7	1,4	0,5	1,8
Ермаковский завод ферросплавов	70,1	3,4	2,0	11,4	0,1	0,9	0,4	11,7
Братский алюминиевый завод	91,7	0,4	0,5	1,2	—	—	—	2,0

Уникальные свойства микрокремнезема позволяют активно применять его при изготовлении самых различных строительных материалов. Сегодня во всем мире с использованием этого отхода производятся сухие строительные смеси, пенобетон, тяжелый бетон, резина, керамика, пластмассы, красители, стекло, облицовочные материалы и черепица, огнеупорные массы и жидкое стекло. Микрокремнезем находит применение в мостостроении, дорожном строительстве, при возведении жилых и производственных объектов, плотин и дамб, буровых платформ и скважин, коллекторных трасс и т.д.

7.6. Кремнегель

Решить задачи экономии клинкера, сокращения энергозатрат и расхода природного сырья при производстве цемента можно путем использования техногенного отхода – кремнегеля.

Кремнегель – продукт, образующийся при производстве бифторида аммония, представляет собой порошок белого цвета с плотностью $1,9 \text{ г/см}^3$, удельной поверхностью более $8\,000 \text{ см}^2/\text{г}$, состоящий более чем на 60 % из SiO_2 .

В табл. 7.6 приведен состав кремнегеля ПО «Аммофос» (г. Череповец), а в табл. 7.7 – его основные характеристики.

Таблица 7.6

Состав кремнегеля

Составляющие	Содержание, % по массе
Оксид кремния	90,000
Аммиак связанный ($\text{NH}_3_{\text{связ}}$)	1,890
Аммиак свободный ($\text{NH}_3_{\text{св}}$)	–
Фторид кальция (CaF_2)	4,740
Вода	1,970
Оксид магния	0,007
Оксид кальция	0,070
Оксид железа	0,060
Ионы натрия	0,093
Потери при прокаливании ($900\ldots 1000^\circ\text{C}$)	4,6...4,8

Таблица 7.7

Основные свойства кремнегеля

Свойства	Показатель	Примечание
Насыпная плотность, г/см^3	0,64–0,66	–
Остаток на ситах, %:		–
№ 0,10	0,23–0,27	
№ 0,16	0,24–0,29	
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	4,0–4,4	По адсорбции фенола
рН водной вытяжки	3,5–3,8	5 г кремнегеля + + 100 мл воды

При введении кремнегеля в состав вяжущего (на основе портландцемента марки 400) в количестве от 5 до 20 мас.% плотность затвердевшего цементного камня снижается на 6...10 %, коэффициент теплопроводности – на 15...30 %, а прочностные показатели (при оптимальном содержании кремнегеля) повышаются на 7...12 %.

Кремнегель частично вступает в химическое взаимодействие с гидроксидом кальция. Увеличение содержания гидросиликатов кальция в цементном камне сопровождается соответствующим повышением прочностных характеристик последнего. Одновременно происходит рост аморфной фазы, что положительно сказывается на снижении теплопроводности вяжущего.

Независимо от времени года кремнегель годен для подачи в производство имеющимся на цементных предприятиях транспортом, т.к. условия его погрузки и разгрузки не отличаются от таковых для цемента.

Использование кремнегеля позволяет в отдельных видах бетонов довести экономию цемента до 20 мас.% и снизить энергозатраты на 15...18 % в единицах условного топлива.

8. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

8.1. Основы физико-химического взаимодействия составных частей отходов промышленности

Взаимодействие всех составных частей отходов производства можно рассматривать по следующим направлениям:

1) Взаимодействие минеральных составляющих (при нормальных температуре и давлении; при повышенных температуре и давлении; при высоких температурах).

2) Взаимодействие органических составляющих (при нормальных температуре и давлении; при повышенных температуре и давлении; при повышенной температуре; при повышенном давлении).

3) Взаимодействие минеральных и органических составляющих (при нормальных температуре и давлении; при повышенных температуре и давлении; при повышенной температуре).

В основе всех взаимодействий составных веществ отходов промышленности лежит принцип совместимости по протонодонорным свойствам этих соединений. В связи с этим уместно использовать известный химический подход к соединениям «*Similar solventus similar*» (сходное растворяется в сходном), который оказался весьма плодотворным в аналитической, физической и органической химии.

При синтезе новых связей на основе минеральных или минерально-органических веществ необходимо оценить протонодонорные и акцепторные свойства последних. Как правило, при взаимодействии протонодонорных и протооакцепторных веществ наблюдается множество метастабильных состояний и фаз, которые сопровождаются возникновением ступенчатого образования связей, псевдосвязок, удлиняющих процессы формирования камневидных тел.

Сами техногенные отходы характеризуются определенной протонодонорной способностью, находящейся во взаимосвязи с их основностью и косвенно описываемой модулем основности $M_{\text{осн}}$.

Исследование прочности в зависимости от $M_{\text{осн}}$ показывает наличие определенных закономерностей. При нормальном твердении появление вяжущих свойств фиксируется у материалов с $M_{\text{осн}} > 1,5$, причем увеличение $M_{\text{осн}}$ в таком материале вызывает планомерное повышение активности (его вяжущих свойств). Числовое значение $M_{\text{осн}}$ может изменяться в очень широких пределах.

По $M_{\text{осн}}$ все попутные продукты можно разбить на несколько классификационных групп:

- 1) $M_{\text{осн}} < 0$ – ультракислые;
- 2) $M_{\text{осн}} = 0 \dots 0,8$ – кислые (вяжущими свойствами не обладают; пригодны в качестве заполнителей в бетонах и растворах, а также в качестве кислого компонента сырьевой смеси различных производств технологии силикатов);
- 3) $M_{\text{осн}} = 0,8 \dots 1,2$ – нейтральные (вяжущие свойства выражены слабо, пригодны для стекольной, керамической и автоклавной технологии; используются в качестве заполнителей в бетонах и растворах);
- 4) $M_{\text{осн}} = 1,2 \dots 3,0$ – основные (обладают вяжущими свойствами; пригодны в качестве основного компонента сырьевой смеси);
- 5) $M_{\text{осн}} > 3$ – ультраосновные (известы и их аналоги).

При точной оценке модуля основности весьма важно учитывать влияние на его абсолютную величину не только отходообразующих компонентов, но и содержания микропримесей, а также органических веществ.

Для каждой пары веществ существует область pH, которая оптимальна при образовании максимального количества связей и новых фаз. Интервал, или область $\text{pH}_{\text{опт}}$ для двух веществ, входящих в состав отходов промышленности, можно регулировать количеством третьих веществ, имеющих различные протонодонорные свойства.

При создании новых строительных материалов из техногенного сырья необходимо учитывать микроколичество редких элементов, катализирующих процессы образования новых фаз и связей, так называемый эффект «легирования» (до настоящего времени никем глубоко не изучался, хотя факты каталитического влияния микропримесей широко известны), например эффект миграционного влияния фторида при синтезе керамических изделий, снижающего температуру образования стеклофазы; кислых солей фосфа-

тов, активных кремниевых соединений и кислых углекислых солей, участвующих в образовании таумасита и бирунита при строго определенных интервалах pH суспензий; ванадатов, молибдатов, повышающих прочность новых материалов.

Таким образом, определяющими и решающими факторами при образовании новых фаз и связей в процессе получения новых эффективных строительных материалов и изделий из техногенного сырья выступают протонодонорные свойства составляющих его веществ и оптимальный pH их взаимодействия, который зависит от природы компонентов и микропримесей.

8.2. Взаимодействие отходов с водой

Способность некоторых видов техногенных отходов (тонко-молотых кристаллических и стекловидных шлаков, а также зол) взаимодействовать с водой и затвердевать в прочный камень называют их гидратационной активностью. Степень гидратационной активности шлаков (зол) зависит от их фазового состава, кристаллической структуры, дисперсности, вида и количества сопутствующих минералов и практически изменяется в широких пределах.

Гидратация шлаков (зол) имеет свои особенности. Полностью закристаллизованные основные и кислые доменные шлаки обладают весьма незначительными вяжущими свойствами или вовсе лишены их. Обуславливается это тем, что большинство входящих в состав шлака минералов очень медленно взаимодействуют в водой, при этом получается лишь небольшое количество гелеобразных продуктов (преимущественно геля кремневой кислоты). Гидравлически активный β - C_2S , присутствующий в шлаках в незначительном количестве, также отличается медленным твердением и, следовательно, не может способствовать росту прочности изделий из шлака или золы в начальные сроки.

По данным В.С. Горшкова, скорость взаимодействия кристаллических минералов шлака с водой увеличивается в присутствии избыточных ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Так, если на зернах геленита C_2SA при длительном пребывании их в чистой воде образуются лишь каемки из гелеобразной массы, то при гидратации в известковой воде в системе наблюдается образование уже мелких кристаллов

кальциевых гидратов, а в известково-гипсовой – крупных призматических кристаллов гидросульфоалюмината кальция, которые возникают в результате взаимодействия ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} с новообразованиями в пленках, покрывающих исходные кристаллы. Происходящее при этом разрушение коллоидной пленки на кристаллах создает условия для дальнейшего течения реакции их взаимодействия с водой. При повышенных температурах (368...523 K) геленит в присутствии CaO гидратируется в гидрогеленит $\text{C}_2\text{SA} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и образует гидрогранаты в ряду $\text{C}_3\text{AH}_6 - \text{C}_3\text{AS}_3$ (типа $\text{C}_3\text{AS}_{0,8}\text{H}_{4,4}$; $\text{C}_3\text{AS}_{1,2}\text{H}_{3,6}$ и др.).

Кристаллический окерманит C_2MS_2 при обычных температурах практически не взаимодействует с чистой водой, а в известковой и известково-гипсовой – активизируется (хотя и в очень небольшой степени), образуя гелеобразные гидросиликаты кальция. При повышенных температурах в присутствии CaO окерманит распадается с образованием гиллебрандита C_2SH (А) и гидросиликатов магния $\text{M}_3\text{S}_2\text{H}_2$.

Минералы монтichelлит CMS , волластонит, анортит CAS_2 , диопсид CMS_2 , перовскит при нормальных температурах слабо взаимодействуют с водой: кристаллы этих минералов после длительного пребывания в воде покрываются лишь тонкой (< 1 мкм) пленкой гелеобразной массы. В присутствии Ca^{2+} и SO_4^{2-} указанные минералы (за исключение $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) незначительно активизируются. Марганецсодержащие минералы – родонит, тефроит, марганцовистая шпинель – проявляют слабую гидравлическую активность, а C_2F твердеет более активно. Минералы CA , C_5A_3 и C_4AF твердеют в составе шлаков интенсивно, поэтому высокоглиноземистые кристаллические шлаки характеризуются высокой гидратационной активностью. С заметной скоростью взаимодействует с водой и кристаллический мервинит C_3MS_2 , гидратируясь до афвиллита, $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ и гидросиликатов магния.

Стекловидные шлаки вступают в реакцию с водой активнее, чем кристаллические. Обусловлено это тем, что при обычных температурах стекло является неустойчивой фазой и под воздействием внешних факторов (в данном случае воды) стремится перейти в стабильную кристаллическую фазу. Высокая внутренняя химическая энергия стекла обеспечивает ему повышенную растворимость, результатом чего является образование в первый момент метаста-

бильных пересыщенных растворов и их кристаллизация. Особенно активно растворяются микрогетерогенные по структуре стекла, содержащие ликвационные участки. Инконгруэнтная поверхностная реакция растворения приводит одновременно и к образованию на поверхности частиц стекла пленки из коллоидных частиц преимущественно Si(OH)_4 и Al(OH)_3 , которая затрудняет доступ молекул H_2O к негидратированной поверхности зерен. Вместе с тем образующиеся гидраты вызывают медленное затвердевание образцов из гранулированного шлака.

Большинство минералов шлака проявляет вяжущие свойства в стекловидном состоянии, тогда как в кристаллическом состоянии, как показано выше, этим свойством обладают лишь некоторые из них. Так, стекловидные окерманит и геленит гидратируются даже в чистой воде с образованием соответственно гидросиликатов кальция типа CSH (В) и гидрогеленита. С повышением температуры интенсивность гидратации минералов в стекловидном состоянии возрастает, и среди продуктов твердения появляются гидрогранаты.

Скорость гидратации и твердения стекловидных и кристаллических шлаков возрастает в присутствии извести и гипса. Стекловидные монтичеллит, диопсид, мервинит в присутствии Ca^{2+} и SO_4^{2-} гидратируются с заметной скоростью; возрастает также скорость гидратации в известково-сульфатных водах и стекловидных геленита, окерманита и мелилитов. Продуктами их гидратации в интервале температур от 268 до 523 К являются CSH , C_2SH , $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}$, гидрогеленит, гидрогранаты, отмечалось и образование гидросульфогеленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{CaSO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$.

Ускорение процесса гидратации стекловидных шлаков в присутствии в воде затворения ионов Ca^{2+} вызвано разрушением оболочки из Al(OH)_3 и Si(OH)_4 на гидратированных зернах стекла в результате взаимодействия гидроксидов с кальцием до образования кристаллов низкоосновных гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Кристаллизация оболочки сопровождается образованием в ней сети капилляров, по которым молекулы воды достигают негидратированных глубинных частиц. До тех пор пока в водном растворе имеются свободные ионы Ca^{2+} , новые сплошные оболочки на частицах не появляются, что обеспечивает медленное, но непрерывное протекание реакции гидратации. В результате создания

условий для постоянного контакта структурных частиц воды (H^+ , OH^- , H_2O) возможен и ионный обмен катионов – модификаторов стекла (Na^+ , Mg^{2+} и др.) на H^+ , сопровождающийся поступательной деформацией поверхностного слоя частиц на определенную глубину, что ускоряет процесс их последующего растворения. Повышенная растворимость стекла в воде учитывается при реакции взаимодействия гидратированных ионов алюминия, кремния и кальция непосредственно в водном растворе, сопровождающейся кристаллизацией соответствующих гидратов. Ускоряя гидратацию малоактивных минералов, ионы Ca^{2+} могут, однако, затормаживать взаимодействие реакционноспособных минералов C_2S , CA , C_5A_3 , C_4AF , если они присутствуют в шлаке, с водой.

В присутствии ионов SO_4^{2-} (и Ca^{2+}) в твердеющей системе «стекловидный шлак – вода» формируются кристаллы гидросульфатоалюминатов кальция, которые затрудняют образование водонепроницаемых оболочек из гидроксидов алюминия и кремния на частичках стекла, а в случае раннего образования таких оболочек способствуют их разрушению. При этом интенсифицируется и ионный обмен $\text{Me}^+ \rightarrow \text{H}^+$ в поверхностном слое частиц, вызывающий деформацию структуры стекла. В растворе в присутствии SO_4^{2-} формируются игольчатые кристаллы гидросульфатоалюмината кальция, которые способствуют упрочнению твердеющей массы.

При использовании в качестве интенсификаторов процесса твердения шлаков соединений натрия на поверхности их частиц образуются вначале гидросиликаты натрия, которые постепенно перекристаллизуются в гидросиликаты кальция.

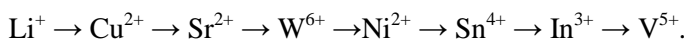
Основные и нейтральные шлаки при нормальных условиях твердения наиболее заметно активизируются в присутствии повышенного количества ионов SO_4^{2-} . При термовлажностной обработке, наоборот, более полезно введение в систему преимущественно ионов Ca^{2+} . Кислые шлаки активнее взаимодействуют с водой во всех случаях в присутствии одновременно двух ионов: SO_4^{2-} и Ca^{2+} . Шлаки феррохрома и феррованадия также активизируются в присутствии сульфатно-кальциевого возбудителя твердения.

В практических условиях в качестве щелочных ускорителей твердения шлака применяются $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и портландцемент, при гидратации которого выделяется гидроксид кальция, со-

да, жидкое стекло и др., а в качестве сульфатных ускорителей – двуводный или полуводный гипс, ангидрит, сульфат натрия.

В самих шлаках источником извести и, следовательно, интенсификатором твердения является сульфид кальция. Гидроксид кальция образуется при взаимодействии CaS с водой, реакция протекает по схеме $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

По данным различных исследователей, гидратационная активность стекловидных шлаков повышается при введении в их состав MgO (не более 5 %), BaO , TiO_2 . Микропримеси в стекле (0,05...0,30 %), как правило, также повышают его гидратационную способность. Эффективность их влияния зависит от характера происходящих изменений в энергии решетки стекла: чем меньше сила связи микроэлемента в структуре стекла и чем больше он способствует разукрупнению сложных комплексов, тем выше гидратационная активность последнего. Различные микроэлементы можно расположить в порядке убывания эффективности их влияния на растворимость стекловидного шлака в воде:



Способствует росту гидратационной активности шлаков и эффективный режим их охлаждения, позволяющий получить, во-первых, оптимальное соотношение стекла (80...95 %) и кристаллов (5...20 %) и, во-вторых, активное состояние стекла и кристаллов. Отмечено, что активность стекла возрастает, если в нем начались процессы микроликвации или кристаллизации. В этот период стекловидная фаза испытывает перестройку структуры, решетка матрицы деформируется, новая фаза еще должным образом не сформировалась, т.е. материал находится в состоянии, которое условно можно назвать «бесструктурным». Стабилизация этого состояния в стекле положительно сказывается на гидратационной активности шлаков. В этой связи чрезвычайно важно подобрать наиболее точную температуру расплава перед его охлаждением (~ 1 673...1 733 К) и скорость охлаждения (решение этой задачи облегчается при грануляции шлаковых расплавов).

При содержании TiO_2 в шлаке до 4 % ион Ti^{4+} выступает как катион – модификатор и имеет шестерную координацию, а при большем количестве титана в стекле образуются преимущественно анионные группировки TiO_4^{4-} . Отмечается повышенная активность

шлаков при 4 % TiO_2 , объясняемая изменением структуры стекла в результате указанного катионно-анионного превращения титана. С увеличением количества TiO_2 возрастает число сложных кремне-титаноокислородных комплексов, что сопровождается снижением гидратационной активности шлака. Разукрупнение комплексов с помощью, например, 1...2 % NaO_2 , вводимых в состав стекла, повышает гидратационную способность последнего.

Влияние MgO на гидратационную активность стекловидных шлаков зависит от количества в них Al_2O_3 : при содержании 5 % Al_2O_3 и более 10 % MgO снижается гидратационная активность системы, а при содержании 10...15 % Al_2O_3 скорость взаимодействия стекол с водой не изменяется, если в них растворено даже до 20 % MgO . Подобный переменный характер влияния MgO объясняется возможностью нахождения Mg^{2+} в разных координационных состояниях: MgO_4^{6-} и MgO_6^{10-} . Гидратационная активность шлаков остается высокой, когда магний образует группировки MgO_4^{6-} и под его воздействием возрастает доля групп AlO_6^{9-} . С повышением количества Mg в стекле степень перехода $\text{Al}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Al}^{\text{VI}}$ увеличивается.

Оксиды MnO , FeO и SO_3 при содержании их в шлаках в повышенном количестве отрицательно влияют на гидратационную активность системы.

8.3. Гидратация смесей «золошлаковый отход – клинкер»

Гидратационная активность шлаков и зол в большинстве случаев испытывается в смеси с тем или иным количеством портландцементного клинкера как возбудителя их твердения. Так, прочность образцов из смесей «шлак (зола) – клинкер» (при постоянных количестве шлака (золы) и дисперсности компонентов) линейно возрастает при увеличении доли стекла в шлаке (золе) от 0 до 100 %.

Активность шлаковых стекол в смеси с портландцементом изменяется по весьма сложному закону в зависимости от соотношения в стекле группировок AlO_6^{9-} и MgO_6^{10-} , с одной стороны, и AlO_4^{5-} , MgO_4^{6-} – с другой. Изменение отношения $\text{MeO}_6 / \text{MeO}_4 = 0,2...0,35$ способствует росту активности золошла-

ковых отходов, увеличение же этого отношения сверх 0,4 вызывает резкое падение активности системы. Это связано с характером нарушения кислотно-основного равновесия в стекле.

8.4. Активизация золошлаковых отходов

Как было показано ранее, ценность шлака или золы тем выше, чем больше в них гидравлически активных фаз. При этом наличие определенного количества самостоятельно твердеющих фаз (C_3S , алюмоферритов кальция, β - C_2S или основного шлакового стекла) обуславливает возможность использовать такие отходы для изготовления бетонов, твердеющих в нормальных воздушно-влажностных условиях. Если же этих фаз нет или они наблюдаются в небольшом количестве, то необходимо вводить активизаторы твердения. Введение в стекловидные шлаки (золы или шламы) небольшого количества щелочей и сульфатов как бы активизирует (возбуждает) их скрытые гидравлические свойства. В соответствии с видом вводимой добавки различают *щелочную*, *сульфатную* и *комбинированную* активизацию золошлаковых отходов.

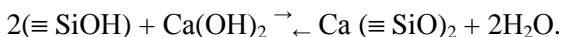
Обычно в качестве щелочных активизаторов применяют известь и портландцемент, выделяющий при взаимодействии с водой $Ca(OH)_2$, а в качестве сульфатных – гипс в различных модификациях и ангидрит $CaSO_4$. При комбинированном возбуждении эти активизаторы вводят одновременно.

Обобщение результатов ряда современных исследований в области коррозии стекол и условий образования гидросиликатов и гидроалюминатов кальция позволяет составить следующую *схему щелочной активизации*.

При соприкосновении с водой наиболее активные участки стекла на поверхности шлаковых (зольных) зерен адсорбируют молекулы воды. Стекло состоит из комплексных анионов $(SiO_4)^{4-}$, $(AlO_4)^{5-}$ и др., соединенных друг с другом кислородными связями в политетраэдрические структуры разного состава и вида. К этим анионам присоединяются и катионы-модификаторы по схеме $\equiv Si - O \dots Me$. При адсорбции воды стеклом происходит обмен относительно слабо связанных ионов-модификаторов щелочных и щелочноземельных металлов из стекла на ионы водорода с обра-

зованием на поверхности частичек стекла пленок гидратированного кремнезема, содержащего группы $\equiv \text{Si} - \text{O} \dots \text{H}$. Эти пленки препятствуют дальнейшему взаимодействию шлака с водой.

Введение в водный раствор щелочных соединений в виде гидроксидов натрия, калия, кальция и т.д. приводит к образованию соответствующих силикатов (например, кальция) по схеме



Эта реакция является обратимой, и устойчивое существование тех или иных силикатов возможно только при определенной концентрации соответствующих гидроксидов металлов в водном растворе. В частности, стабильность наименее основных гидросиликатов кальция достигается при концентрациях CaO в растворе не ниже $0,08 \dots 0,10$ г/л. Для стабильности же низкоосновных гидроалюминатов кальция необходима концентрация CaO около $0,3$ г/л.

Образование устойчивых силикатов (и алюминатов) при предельных концентрациях гидроксидов металлов сопровождается разрушением пленок гидратированного кремнезема. В результате обнажаются и становятся доступными для воды более глубокие участки стекла. Это, в свою очередь, сопровождается дальнейшим его гидролизом и гидратацией. Значительная растворимость в воде глинозема, а также алюминатов кальция способствует их выносу в окружающий раствор и образованию в последнем пор и капилляров, обеспечивающих дальнейший интенсивный доступ воды, гидролизующей стекло.

Таким образом, введение небольшого количества щелочных активизаторов является своеобразным толчком, нарушающим термодинамически неустойчивое равновесие шлакового стекла. Последнее в дальнейшем при взаимодействии с водой самопроизвольно перестраивается с образованием более устойчивых гидросиликатов, гидроалюмосиликатов и гидроалюминатов кальция, обуславливающих схватывание и твердение всей системы. Состав новообразований при этом зависит от состава самого стекла, количества активизаторов, концентрации в водном растворе гидроксильных ионов и температурного фактора.

Повышенной интенсификации гидратации шлакового стекла способствует щелочная среда с pH , близким к 14. В этом случае

особенно эффективно затворяют известково-шлаковые смеси водными растворами щелочей, создающих высокую концентрацию гидроксильных ионов. Последние, характеризуясь малым ионным радиусом ($0,96 \cdot 10^{-3}$ мкм), относительно легко проникают в структуру стекловидного шлака и способствуют его гидратации.

Основные доменные шлаки содержат обычно 44...48 % оксида кальция, 35...38 % кремнезема и 5...10 % глинозема. При введении 5...10 % извести (или портландцемента) они подвергаются щелочной активизации. Гидратация таких шлаков (не говоря уже о кислых) при обычных температурах может привести к образованию лишь низкоосновных волокнистых гидросиликатов кальция состава $(0,8...1,35)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ [C-S-H(I), по Х. Тейлору, или CSH (B), по Р. Боггу], а также двухкальциевого гексагонального метастабильного гидроалюмината $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или, скорее, гидрогеленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Образованию последнего должно особенно благоприятствовать непосредственное взаимодействие кремнезема и глинозема, составляющих аморфную и кристаллическую части стекла во время полной перестройки его структуры при гидролизе. Обычно в таких условиях концентрация CaO в водном растворе не превышает 0,2...0,3 г/л, что обеспечивает, однако, устойчивость указанных соединений.

Введение же в основные доменные шлаки значительного количества извести (до 25...40 %) или портландцемента (50...65 %) вызывает образование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция с повышенной основностью. При нагревании указанных гидросиликатов типа CSH (B) до 100 °C возникает соединение с 1 молекулой, а при нагревании до 220 °C – с 0,5 молекулы гидратной воды. Нагревание до 450...550 °C приводит к полному обезвоживанию вещества.

Сульфатная активизация шлаков отличается от щелочной тем, что сульфат кальция непосредственно взаимодействует с глиноземом, гидроксидом кальция и водой с образованием гидросульфалюминатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, способствующих, наряду с другими новообразованиями, твердению шлаковых цементов.

Скрытая способность к гидравлическому твердению, проявляющаяся под воздействием небольших добавок активизаторов, отличает некоторые виды золошлаковых и шламовых отходов

от кислых активных (гидравлических) добавок. Последние не обладают самостоятельными вяжущими свойствами. Цементирующие новообразования в них возникают только в результате прямого взаимодействия гидроксида кальция с активным кремнеземом и глиноземом добавок.

9. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Сложный физико-химический состав и структура отходов ряда промышленных производств позволяют рассматривать их как реальную сырьевую базу промышленности строительных материалов, в том числе производства вяжущих веществ.

Многочисленными исследованиями и практическим внедрением доказана возможность производить обычный портландцемент, шлакопортландцемент, жидкое стекло, силикатные, шлако- и золощелочные вяжущие вещества, используя шлаки черной и цветной металлургии, золы ТЭЦ, микрокремнезем, белитовые шламы и другие многотоннажные отходы промышленности.

9.1. Обжиговые вяжущие вещества. Портландцемент

Шлаки черной и цветной металлургии, бокситовые шламы, топливные золы и некоторые другие отходы промышленности содержат CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , которые лежат в основе расчета состава сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера необходимого минералогического состава.

Однако в ряде случаев содержание элементов в отходах бывает недостаточно стабильным, и в нем недостает некоторых компонентов для полного обеспечения расчетного состава.

В таких случаях, приняв за основу химический состав техногенного сырья, производят расчет недостающих компонентов (оксидов) и определяют количественный состав добавок и возможность обогащения сырья природными материалами или какими-либо побочными продуктами в виде корректирующей добавки.

Подготовка сырьевой смеси к обжигу для получения портландцементного клинкера должна вестись традиционным (мокрым или сухим) способом, характерным для существующей цементной технологии, с учетом физической структуры и влажности исходного сырья.

Техногенное сырье может быть представлено в виде плотной закристаллизованной массы (отвальные шлаки), гранул после мокрой, полусухой или сухой грануляции с разной влажностью (гранулированные шлаки) либо в виде песка (шламы, отходы ГОК).

Таким образом, подготовительные операции должны отвечать требованиям переработки исходных материалов и параметрам сырьевой смеси, поступающей на обжиг в печь.

На рис. 9.1 представлены основные технологические схемы получения портландцемента на основе промышленных отходов.

а) I схема

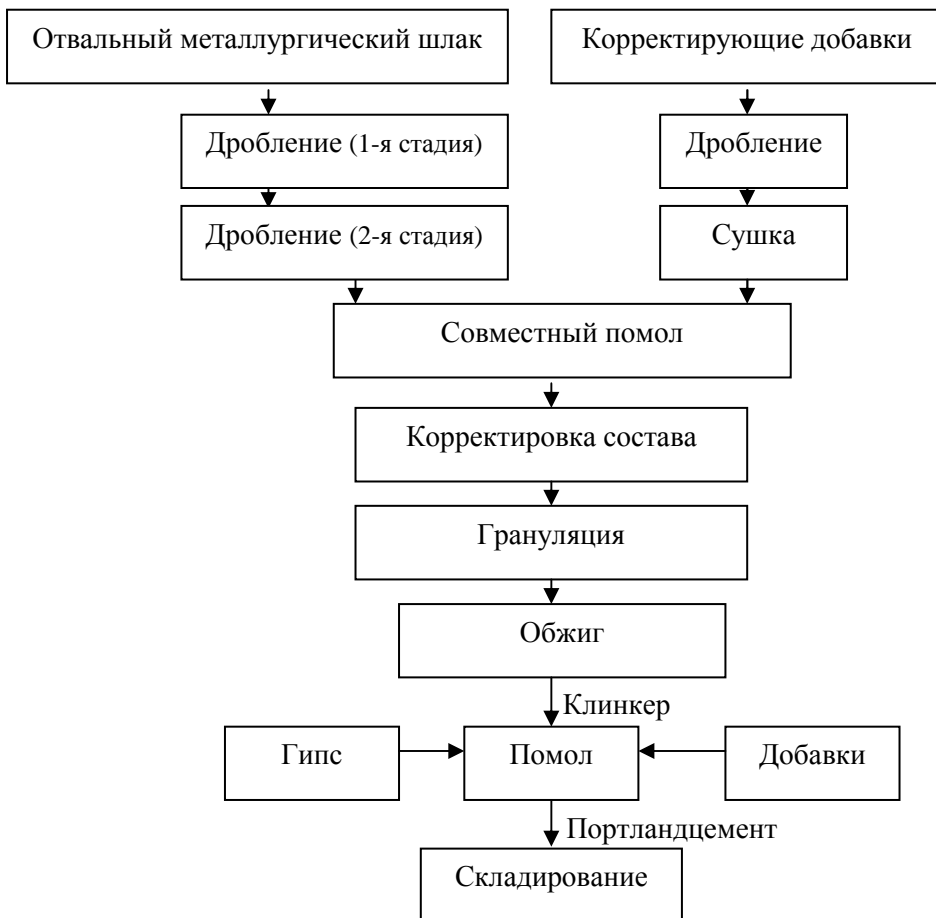


Рис. 9.1. Технологические схемы производства портландцемента на основе техногенного сырья (начало)

б) II схема

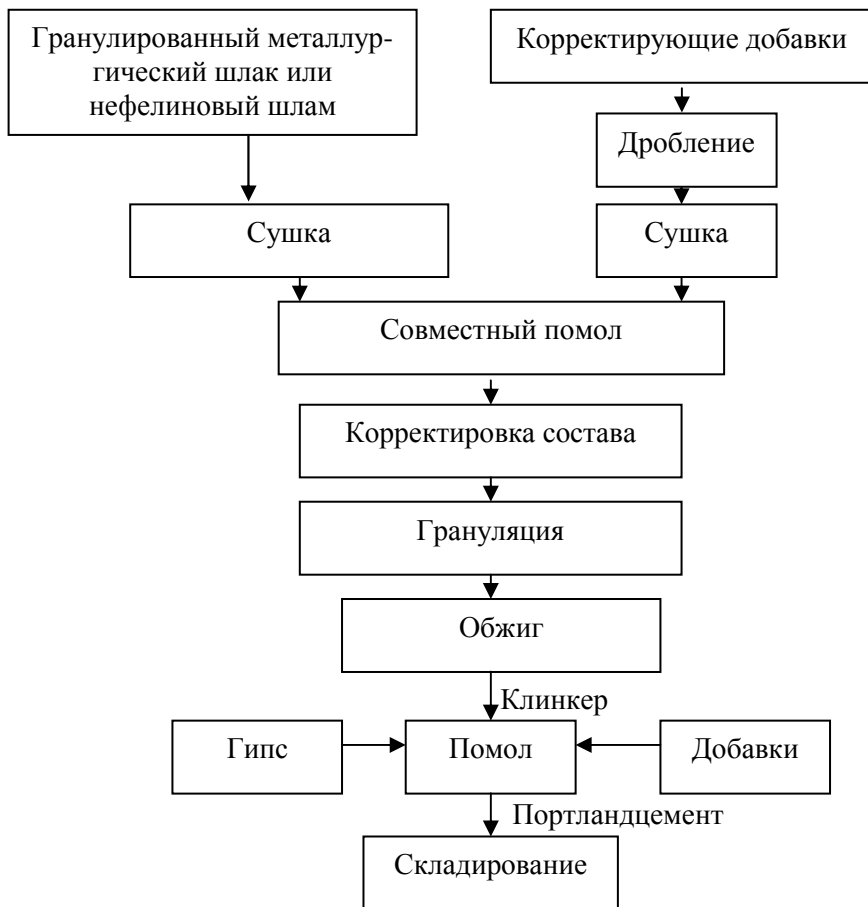


Рис. 9.1. Технологические схемы производства портландцемента на основе техногенного сырья (продолжение)

в) III схема

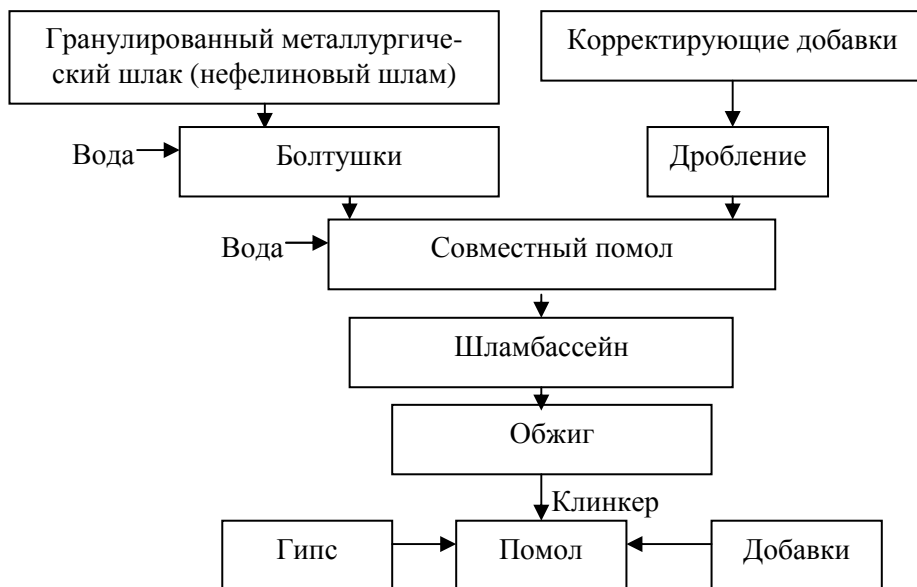


Рис. 9.1. Технологические схемы производства портландцемента на основе техногенного сырья (окончание)

Полученный по любому из указанных способов портландцементный клинкер по свойствам аналогичен клинкеру из природного сырья, однако себестоимость его значительно ниже.

Известны также способы производства цемента с золошлаковыми отходами:

- при спекании клинкера, когда золошлаки рассматриваются как компонент сырьевой смеси;
- при совместном помоле, когда зола-унос вводится в качестве добавки.

В процессе производства портландцементного клинкера количество золы на 1 т сырья может составлять 300...500 кг. При мокром способе производства цемента замена глинистого компонента золой позволяет уменьшать содержание воды в сырьевом шламе

до 33...35 %, что связано с уменьшением расхода топлива в ходе обжига и увеличением производительности печи.

Весьма эффективно использование золы и при сухом способе. Золу-унос можно вводить в сырьевую смесь без предварительного измельчения.

Использование золы дает возможность не только экономить энергию при производстве цемента, но и увеличивать количество получаемого вяжущего, а также объем производства бетона на этом вяжущем.

Применение зол в составе вяжущего, изготовляемого на цементных заводах, имеет ряд технологических преимуществ по сравнению с автономным введением их в бетонную смесь. Эти преимущества состоят:

- в активизации зольных частиц при их помоле до необходимой дисперсности, что весьма эффективно для зол с плохо растворимыми наружными слоями;
- измельчении крупных частиц, включающих несгоревшее топливо, с возможностью их сепарации;
- достижении однородности продукта;
- контроле за введением золы в вяжущее.

Затраты на производство 1 т золопортландцемента (содержание золы-уноса 25 %) следующие:

- тепловая энергия – 2,38 ГДж/т (ПЦ – 3,13);
- электроэнергия – 86 кВт · ч/т (ПЦ – 97);
- общие затраты энергии – $\frac{3,24}{79} \frac{\text{ГДж/т}}{\%}$ (ПЦ – 4,1/100);
- суммарная стоимость с учетом капиталовложений – 94 % (ПЦ – 100).

9.2. Безобжиговые вяжущие вещества

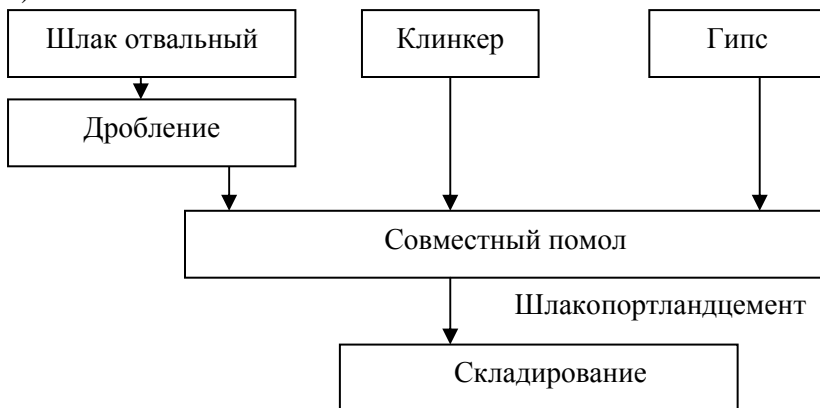
9.2.1. Шлакопортландцемент

Идентичная химико-минералогическая основа шлаков и клинкера портландцемента дает основание использовать их в качестве минеральной добавки и создать целую серию шлакопортландце-

ментов, играющих существенную роль в производстве бетонных и железобетонных изделий.

На рис. 9.2. представлены основные технологические схемы выпуска шлакопортландцемента.

а) I схема



б) II схема

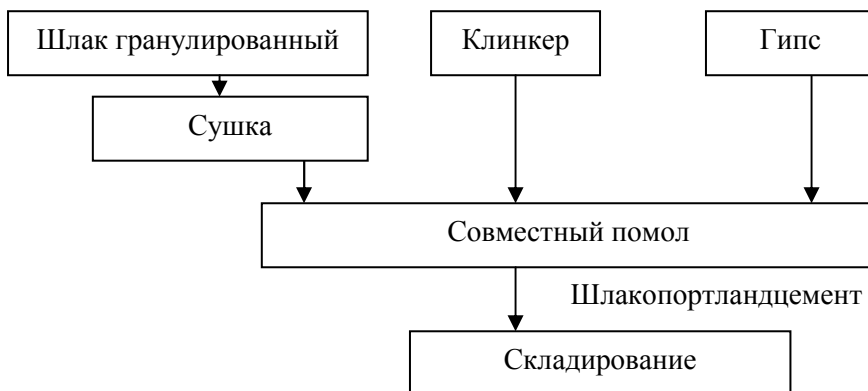


Рис. 9.2. Технологические схемы производства шлакопортландцемента

Шлакопортландцемент – гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем тонкого измельчения портландцементного клинкера совместно с двухводным гипсом и шлаком. По ГОСТ в качестве шлакового компонента в шлакопортландцементе могут быть использованы гранулированный доменный или электротермофосфорный шлаки, а их содержание допускается от 20 до 60 % от массы вяжущего. Роль гипса заключается не только в регулировании сроков схватывания шлакопортландцемента, но и в активизации процесса твердения шлака.

Технология производства шлакопортландцемента предусматривает предварительное дробление отвальных шлаков или сушку ($T = 600...700\text{ }^{\circ}\text{C}$) влажных гранулированных шлаков, дозировку компонентов (шлак, клинкер, гипс) и совместный их помол в шаровой мельнице до удельной поверхности $3000...4000\text{ см}^2/\text{г}$. (рис. 9.3). Для облегчения помола можно вводить поверхностно-активные вещества (до 1 % от массы цемента).

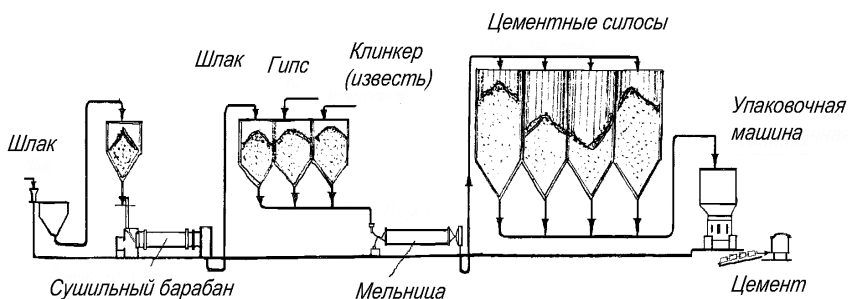


Рис. 9.3. Технологическая схема производства шлакопортландцемента

Свойства шлакопортландцемента определяются главным образом количественным соотношением компонентов: клинкера и шлака. Но процессы гидратации и твердения шлакопортландцемента значительно сложнее по сравнению с обычным цементом, так как в реакции взаимодействия с водой участвуют оба компонента, но с разной скоростью. Поэтому в процессе гидратации следует различать первичные реакции клинкерной составляющей и вторичные – взаимодействие новообразований со шлаковой составляющей, что приводит к активизации шлака (известково-щелочной, сульфатной).

В дальнейшем клинкерная часть новообразований под воздействием активизированного шлака претерпевает значительные изменения, которые приводят в итоге к возникновению большого количества низкоосновных гидросиликатов и алюминатов кальция. Динамика твердения шлакопортландцемента представлена на рис. 9.4. Аналогичный характер твердения у цементно-золевых вяжущих (рис. 9.5).

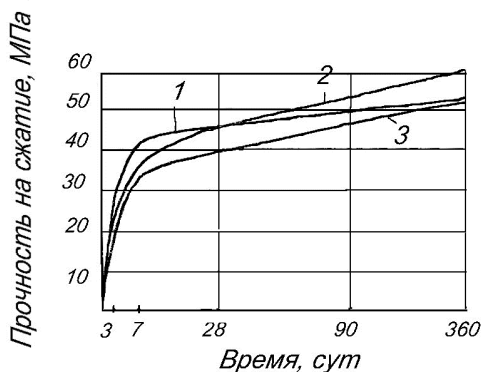


Рис. 9.4. Влияние количества шлака на твердение цемента:
 1 – ПЦ – 100 %; 2 – ПЦ – 70 %; ШЛАК – 30 %;
 3 – ПЦ – 50 %; ШЛАК – 50 %

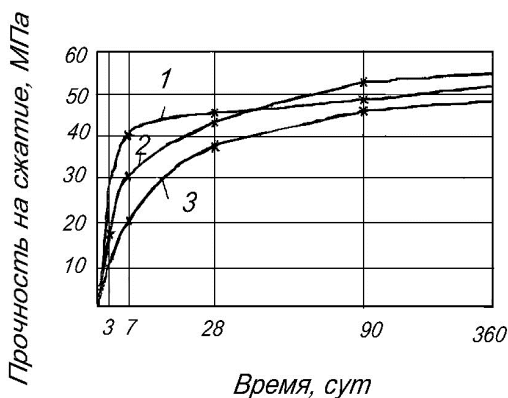


Рис. 9.5. Влияние количества кислой золы на твердение цементно-золевых вяжущих: 1 – ПЦ – 100 %;
 2 – ПЦ – 80 %, зола – 20 %; 3 – ПЦ – 70 %, зола – 30 %

Основные свойства шлакопортландцемента

Плотность шлакопортландцемента колеблется в пределах 2,8...3,1 г/см³ в зависимости от вида шлака и доли его в составе вяжущего.

Такие параметры данного вяжущего, как *водопотребность*, *нормальная густота* и *сроки схватывания*, приближаются к обычным для портландцемента.

Прочность регламентируется ГОСТ: марки 200, 300, 400 и 500. Рядовой шлакопортландцемент характеризуется относительно медленным нарастанием прочности в ранние сроки. Но в более отдаленные сроки твердения, когда в реакцию вступает основная масса шлака, прочность его возрастает и даже превосходит прочность портландцемента той же марки (рис. 9.4).

Для шлакопортландцемента характерен высокий темп нарастания прочности при тепловлажностной обработке.

Шлакопортландцементы обладают пониженным *тепловыделением*, повышенной *стойкостью при действии сульфатных и мягких вод*, по *морозостойкости* несколько уступают обычному цементу.

Применение шлакопортландцемента

Шлакопортландцемент применяется в основном в тех же областях строительства, где используется обычный портландцемент. Вследствие пониженного тепловыделения его предпочитают цементу при изготовлении бетонов для массивных сооружений и в гидротехническом строительстве.

Шлакопортландцемент широко применяют при производстве сборных бетонных и железобетонных конструкций, изготавливаемых с использованием тепловлажностной обработки.

Разновидности шлакопортландцемента

Быстротвердеющий шлакопортландцемент обладает более интенсивным, чем обычный шлакопортландцемент, нарастанием прочности в начальный период твердения: по ГОСТ через 3 сут прочность стандартных образцов при изгибе должна быть не менее

3,5 МПа и при сжатии – не менее 20 МПа; через 28 сут прочность при изгибе – 5,5 МПа, при сжатии – не менее 40 МПа.

Повысить активность шлакопортландцемента можно если:

1) применяется клинкер, содержащий 55...65 % C_3S и 8...12 % C_3A и отличающийся хорошим качеством;

2) содержание основного шлака в шлакопортландцементе составляет 30...50 %;

3) помол шлакопортландцемента выполняется двухступенчатым способом с доведением $S_{уд}$ до 400...500 м²/кг (при этом должно обеспечиваться значительно более тонкое измельчение клинкера по сравнению со шлаком);

4) количество частиц размером менее 30 мкм в цементе доводится до 65...80 %;

5) вводится гипс в оптимальном количестве (4...5 %), так как уменьшение или увеличение сульфата кальция замедляет твердение шлакопортландцемента;

6) применяются добавки – ускорители твердения, главным образом хлористые соли натрия, алюминия и железа, вводимые с водой затворения в количестве 0,5...1,5 % от массы цемента, оксиды кальция в количестве 2...5 %;

7) повышается температура твердения.

Высокая удельная поверхность быстротвердеющего шлакопортландцемента приводит к интенсивной потере им активности при хранении, поэтому такой цемент рекомендуется использовать не позднее 2...3 недель после приготовления.

Быстротвердеющий шлакопортландцемент применяют для изготовления сборных бетонных и железобетонных конструкций и изделий с повышенной начальной прочностью, а также для производства монолитных изделий.

Сульфатостойкий шлакопортландцемент. Быстротвердеющий шлакопортландцемент характеризуется повышенной сульфатостойкостью при следующих параметрах:

- содержание в клинкере C_3S не более 55 % и C_3A не более 8 %, а Al_2O_3 в шлаках должно быть не менее 6 %;
- содержание шлака в шлакопортландцементе не более 45 %;
- удельная поверхность цемента около 400 м²/кг при содержании фракции размером 3...30 мкм в пределах 65...70 %.

Указанные параметры позволяют получать шлакопортландцементный камень повышенной плотности, что является основной причиной его стойкости в условиях сульфатной агрессии.

Шлакопортландцемент на основе электротермофосфорных шлаков. Эти шлаки состоят на 95...98 % из стекла псевдovolластонитового состава. Получен шлакопортландцемент М 300 и М 400 при следующих оптимальных параметрах:

- шлак – 30...50 %;
- SO_3 – 1,0...2,5 %;
- C_3S и C_3A – не менее 68...70 %;
- удельная поверхность – 400...460 $\text{м}^2/\text{кг}$.

Активность цемента повышается при увеличении содержания в шлаке фтора до 0...3 % и снижается в сроки до 3 месяцев с возрастанием количества P_2O_5 . В процессе твердения фосфаты связываются в нерастворимые в воде соединения типа фторгидросилапатита.

Шлакопортландцемент на основе топливных гранулированных шлаков. Эти шлаки состоят из сверхкислого и кислого стекла алюмосиликатного состава. При содержании 30...45 % шлаков и 55...70 % рядового портландцементного клинкера шлакопортландцементы с удельной поверхностью 300...500 $\text{м}^2/\text{кг}$ позволяют получать затвердевший цементный камень прочностью 25...40 МПа, характеризующийся пониженным тепловыделением при твердении. Такие цементы применимы для приготовления гидротехнического бетона.

Цветной шлакопортландцемент. Этот цемент получают при совместном помоле 30...50 % гранулированного шлака, 3...15 % минеральных красителей (охры, сурика, оксида хрома, редоксайда и др.), 35...60 % клинкера и до 5 % гипса. Возможно введение в состав цемента для связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ небольшого количества гидравлической добавки. После твердения в нормальных условиях и при пропаривании изделия из такого цемента приобретают соответствующий цвет (красный, зеленый и др.), яркость которого возрастает с увеличением количества красителя. Марочная прочность цементов 35...50 МПа.

Энергошлакопортландцемент. Этот цемент получают путем обогащения угля известняком и сжиганием такой шихты в энергопечах с жидким шлакоудалением. Наибольшую гидравлическую

активность показывают гранулированные шлаки, содержащие 46...48 % CaO , 16...20 % Al_2O_3 , 27...32 % SiO_2 . Шлакопортландцемент, состоящий из 70% таких шлаков и 30 % рядового портландцементного клинкера, показывает прочность, равную 85...94 % прочности исходного портландцемента.

9.2.2. Шлакощелочные вяжущие

Шлакощелочное вяжущее (ШЩВ) – это гидравлическое вяжущее, состоящее из алюмосиликатного и щелочного компонентов.

Алюмосиликатный компонент этих вяжущих может быть представлен:

- доменными шлаками;
- электротермофосфорными шлаками;
- шлаками цветной металлургии (шлаки от выплавки свинца, цинка, никеля, меди и т.д.);
- сталеплавильными шлаками (мартеновские, конверторные, ваграночные, феррохромовые);
- белитовыми шламами (например, нефелиновый – отход производства глинозема; бокситовый и др.);
- топливными отходами (золы, шлаки и золошлаковые смеси);
- отходами производства минеральной ваты.

В качестве щелочного компонента могут быть использованы любые соединения щелочных металлов, способных создавать в воде щелочную среду. Такими соединениями являются едкие щелочи (натр едкий технический, гидрат оксид калия технический), несиликатные соли слабых кислот (сода кальцинированная техническая из нефелинового сырья, калий углекислый технический, натрий фтористый), силикатные соли и растворимые стекла с силикатным модулем от 0,5 до 3 (растворимый и кремнекислый силикаты натрия), отвечающие требованиям соответствующих нормативных документов.

Кроме указанных технических продуктов в производстве шлакощелочных вяжущих могут быть использованы щелочесодержащие отходы промышленных производств. По степени пригодности для производства ШЩВ они условно разделены на четыре группы (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Основные характеристики щелочесодержащих отходов

Группа отходов		Ориентировочное количество отходов, тыс.т	Возможный объем выпускаемого бетона, тыс. м ³
Номер группы	Характеристика		
I	Твердые; не требуют дополнительной обработки	52,5	1,8
II	В виде растворов; требуют упаривания или сжигания	36,1	1,2
III	В виде шламов; требуют сушки	169,5	22
IV	Твердые; требуют переработки	Не установлено	—

Выявлено такое количество щелочесодержащих отходов, которое позволяет изготовить на их основе около 30 млн т ШЩВ М300...900 и более и 25 млн м³ бетона.

В качестве сырья для производства щелочных соединений можно использовать не только природный сульфат натрия (мирабилит), но и отходы, его содержащие (группа IV). Запасы сульфата натрия практически не ограничены.

Некоторые отрасли производств, имеющих щелочесодержащие отходы, приведены в табл. 9.2.

ШЩВ получают путем совместного измельчения алюмосиликатного компонента (высушенного) с соединениями щелочных металлов или путем затворения первого растворами этих соединений.

В зависимости от вещественного состава алюмосиликатного компонента ШЩВ подразделяют:

- 1) на щелочные – на основе бескальциевых алюмосиликатных стекол (кислые топливные шлаки, никелевые шлаки и т.д.);
- 2) щелочно-щелочеземельные – на основе кальцийсодержащего сырья (доменные, электротермофосфорные и другие шлаки).

Таблица 9.2

Производства, имеющие щелочесодержащие отходы

Технологический процесс	Группа отходов
1	2
<i>Металлообрабатывающая и машиностроительная промышленность</i>	
Химическая очистка отливок от керамики, пригара и окалины в расплавах щелочных солей	1, 2
Оксидирование металлов в растворе щелочи	1
Обезжиривание металлов в растворе NaOH	1
Химическое фрезерование в щелочном растворе	1
Щелочное травление алюминия	1
<i>Химическая промышленность</i>	
Производство:	
капролактама	1, 2, 4
азотистых удобрений	1
соды	1, 3
изопропилового спирта	1
аммиака	1
сульфата натрия безводного	1
органического стекла	1
кислорода	1
металлического натрия	1
катион-активного ПАВ	1
полиэтиленполиаминов	1
тетраэтилвинца	1
метилцеллюлозы	1
фенола	1
перманганата калия	1
этилена	1
красителей	1
сернистого натрия	1
химволокна	2
хлорметана	2
бикарбоната натрия	1
нафтола	1, 2

Окончание табл. 9.2

1	2
бензола	2
коксохимическое	2
суперфосфата	2
фолиевой кислоты	2
вискозного высокомолекулярного штапельного волокна	4
резорцина	4
<i>Медицинская промышленность</i>	
Приготовление скелетного катализатора при выщелачивании алюмоникелевого сплава	1
Химическая очистка стрептомицина	2
Производство:	
витаминов В ₂ , С, Д ₂	1
кровезаменителей и антибиотиков	2
анальгина	2
диацетата	2
<i>Целлюлозно-бумажная промышленность</i>	
Производство целлюлозы	1, 4
<i>Цементная промышленность</i>	
Очистка от пыли электрофильтров клинкерообжигательных печей	1
<i>Металлургическая промышленность</i>	
Производство:	
глинозема из бокситов	1, 4
двуокиси титана	1
глинозема из нефелинов и сиенитов	1
<i>Нефтеперерабатывающая промышленность</i>	
Очистка прягонных бензиновых фракций от сернистых соединений	2
Производство алюмосиликатного катализатора	3
<i>Пищевая промышленность</i>	
Мойка тары, инвентаря, оборудования	2
Стирка спецодежды	2
Регенерация ионообменных смол	2

В целях изготовления изделий и конструкций из бетонов на основе ШЩВ может использоваться как основное, так и кислое алюмосиликатное сырье при условии правильного выбора щелочного компонента. Критерием его выбора может служить модуль основности алюмосиликатного компонента.

Для основного сырья с $M_o > 1$ можно применять любые щелочные компоненты; для кислого сырья с $M_o < 1$ наиболее эффективно применение в качестве щелочного компонента ШЩВ жидкого стекла.

Технология производства шлакощелочных вяжущих

Процесс получения ШЩВ включает операции сушки шлака до остаточной влажности 0...1 % и совместный помол компонентов.

Принципиальная схема производства ШЩВ представлена на рис. 9.6.

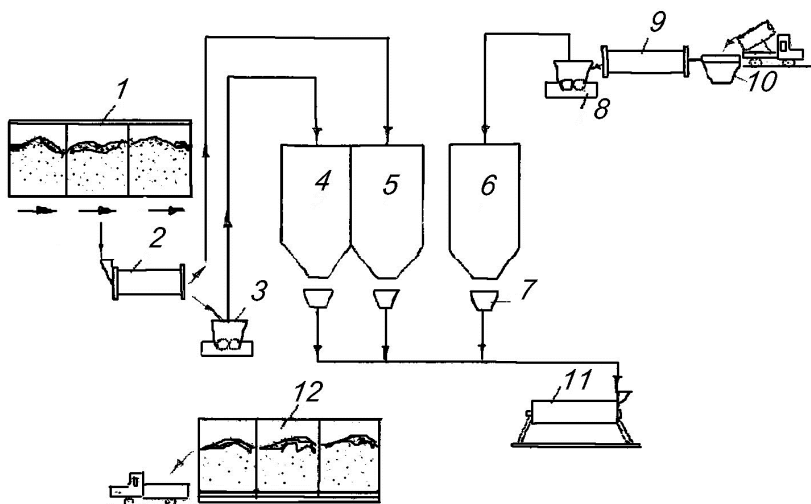


Рис. 9.6. Технологическая схема производства шлакощелочных вяжущих веществ: 1 – склад шлака и добавок; 2 – сушильный барабан; 3 – вальцы; 4, 5 – расходные бункера; 6 – бункер щелочного компонента; 7 – дозаторы; 8 – вальцы; 9 – сушильный барабан; 10 – щелочной компонент; 11 – шаровая мельница; 12 – склад вяжущего

Щелочной компонент либо вводится при совместном помоле со шлаком, либо применяется в виде растворов, которые вводятся непосредственно в бетоносмеситель вместо воды затворения.

Помол шлака. Шлак измельчают на заводах по производству портландцемента и шлакопортландцемента (централизованно) или на помольных установках по изготовлению местных вяжущих (в условиях заводов ЖБИ и ЖБК). При проектировании технологической линии помола шлака предусматривают сушильные барабаны, работающие на любом виде топлива и обеспечивающие получение высушенного материала с остаточной влажностью не более 1 %. Температура топочных газов при входе в сушильный барабан не должна превышать 500 °С.

Шаровые, струйные и другие мельницы обеспечивают тонкость помола не менее 3 000 см²/г. Температура материалов, поступающих для измельчения, составляет не выше 80 °С, а после него – 100 °С.

Можно также применять способ измельчения, совмещающий грануляцию расплава шлака и помол и позволяющий значительно сократить энергозатраты. Расплав шлака, выпускаемый из доменной печи, распыляется струей сжатого воздуха. Этим же потоком воздуха, нагреваемым за счет тепла шлака, осуществляют пневмотранспортирование гранул шлака в циклон, где он отделяется от горячего воздуха и осаждается в бункере, охлаждаясь при этом до 1 000 °С. В бункере его продувают холодным воздухом от вентилятора и затем направляют в струйную противоточную мельницу, а нагретый воздух – в котел-утилизатор, генерирующий тепло воздуха в пар. Перегретый пар используют в качестве энергоносителя в струйной противоточной мельнице.

Принципиальные конструктивные решения по реализации этого способа целесообразно заимствовать из практики гранулирования расплавов в химической и металлургической промышленности, технологии порошковой металлургии, а использование тепла шлака для генерации пара в котле-утилизаторе – из способа сухого сушения кокса в коксохимии.

Приготовление раствора щелочного компонента. Раствор щелочного компонента получают растворением несиликатных соединений щелочных металлов в воде. Плотность приготовленного раствора несиликатных соединений щелочных металлов существенно

влияет на активность вяжущего, марку бетона, назначенную в зависимости от этих показателей, и ее необходимо постоянно контролировать, корректируя с учетом влажности заполнителей до необходимых значений.

Технологическая схема приготовления раствора щелочного компонента (рис. 9.7) включает оборудование для его дробления, дозирования и растворения, баки для хранения концентрированного и разбавленного до необходимой плотности раствора, а также складские помещения и транспортные линии подачи сухого сырья и растворов.

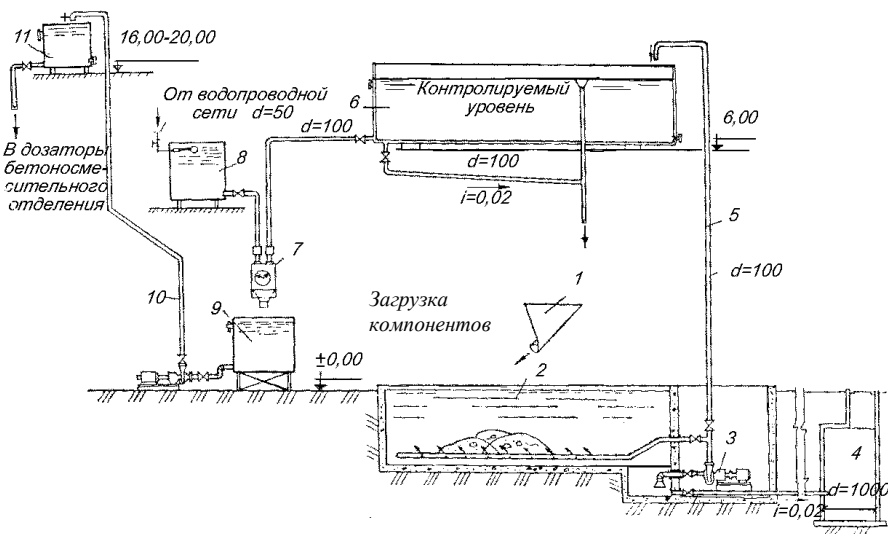


Рис. 9.7. Принципиальная технологическая схема приготовления раствора щелочного компонента:

- 1 – приемник щелочного компонента; 2 – бассейн для растворения;
- 3 – насос; 4 – колодец для сбора осадка; 5 – трубопровод подачи раствора;
- 6 – бак для раствора заданной плотности;
- 7 – дозатор; 8, 9, 11 – баки соответственно для воды, готового раствора, расходный;
- 10 – подача готового раствора

Смесительный бак должен быть оборудован устройством для механического или пневматического перемешивания с паровым

подогревом. В случае затворения компонентов бетонной смеси в две стадии следует предусмотреть два расходных бака, в которых должны находиться щелочные растворы различной плотности. Температура готового к употреблению раствора должна быть не ниже 20 °С и кроме того не должна превышать температуру окружающего воздуха.

Массовая доля щелочного компонента в вяжущем должна быть при пересчете на Na_2O не менее 2 и не более 5, при пересчете на K_2O – не менее 3 и не более 15 %. Обычно соду и содощелочной сплав используют в виде 15 %-ных водных растворов плотностью 1,14...1,16 г/см³ (по ареометру), а жидкое стекло – с плотностью более 1,25 г/см³.

Твердение шлакощелочных вяжущих

Шлакощелочное вяжущее – гидравлическая система, в которой содержание щелочей в пересчете на R_2O составляет от 5 до 15 %. Поэтому соединения натрия или калия выступают в ней в роли самостоятельных структурообразующих компонентов в отличие от ранее известных композиций, содержащих небольшое количество щелочей, которые выполняют только функции катализатора и не участвуют в процессе формирования структуры материала.

Процессы гидратации ШЩВ прежде всего связаны с процессами разрушения силикатной составляющей шлакового стекла под действием щелочи.

На первом этапе происходит обменная реакция между содой и CaO , выделяющимся в небольшом количестве из шлака, в результате чего образуется CaCO_3 и щелочь. Последняя, взаимодействуя с поверхностью зерен шлакового стекла, образует пленку из геля кремнекислоты, а затем и растворимые силикаты натрия, которые вступают в обменную реакцию с CaO , в результате чего возникают гидросиликаты типа CSH (В) и вновь выделяется щелочь. В дальнейшем под действием щелочной среды происходит разрушение алюмосиликатной составляющей стекла и образуются гидрогранаты и гидроалюмосиликаты натрия. Таким образом, щелочь играет двойную роль. Она разрушает шлаковое стекло и сама частично входит в состав новообразований, а остаточная щелочь карбонизи-

руется и способствует созданию устойчивой высокощелочной среды, повышающей стойкость арматуры в твердеющем вяжущем.

Основными продуктами гидратации ШЩВ являются низкоосновные гидросиликаты кальция тоберморитовой группы, кремневая кислота, щелочные и щелочно-щелочноземельные гидроалюмосиликаты (аналоги природных порообразующих минералов – цеолитов и слюд), кальцит и т.п. В них отсутствуют характерные для кальциевых вяжущих систем, в частности для портландцемента, свободная известь, высокоосновные гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты кальция. В присутствии кальция с системе наряду с низкоосновными гидросиликатами кальция и щелочными алюмосиликатами формируются цеолиты смешанного состава типа шабазита, фошазита, томсонита, жисмондина и др. Низкая основность продуктов гидратации ШЩВ и отсутствие в их составе высокоосновных гидратов определяют высокие физико-механические свойства бетонов на их основе.

Свойства шлакощелочных вяжущих

Шлакощелочные вяжущие конкурентоспособны по свойствам с портландцементными вяжущими, бетонами и отличаются более высокой прочностью, низкой энергоемкостью и себестоимостью в связи с включением в сферу производства отходов промышленности.

Для ШЩВ направленный синтез фазового состава продуктов гидратации открывает возможность управления их свойствами и создания на их основе так называемых многопрофильных и специальных вяжущих и бетонов с прочностью при сжатии 100...140 МПа.

Для таких вяжущих (по сравнению с портландцементом) характерны:

- более низкие (в 2–3 раза) экзотермия и контракция;
- более высокая стойкость в ряде агрессивных сред;
- более низкая температура начала морозной деструкции ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- высокая коррозионная стойкость в минеральных и органических средах;

- более высокие пределы прочности на растяжение;
- способность твердеть как при невысоких положительных (+5...0 °С), так и при отрицательных (–5...–15 °С) температурах.

Нормальная густота теста составляет 25...30 %.

Сроки схватывания регулируются в зависимости от вида алюмосиликатного компонента, его дисперсности и т.д. В среднем сроки схватывания колеблются от 30 мин до 1 ч (начало) и от 2 до 5 ч (конец).

Активность вяжущего с удельной поверхностью алюмосиликатного компонента 3000...3500 см²/г, при содержании щелочного компонента в пересчете на Na₂O – 3 %, в тесте нормальной густоты изменяется в пределах 50,0...130,0 МПа, а при испытании в растворе 1:3 – от 40,0 до 100,0 МПа (рис. 9.8).

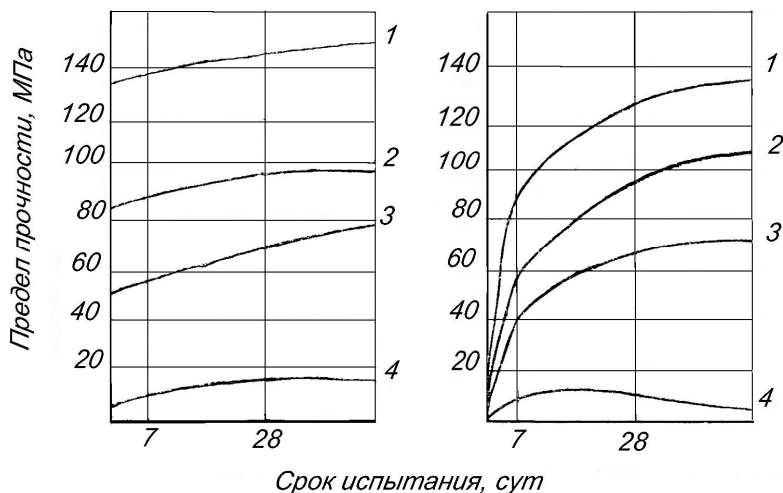


Рис. 9.8. Влияние щелочных компонентов на прочность пропаренных (на рисунке слева) и твердеющих в нормальных условиях (на рисунке справа) шлакощелочных вяжущих, содержащих 3 % данных компонентов в пересчете на Na₂O: 1 – Na₂O · 1,5SiO₂; 2 – Na₂CO₃; 3 – NaOH; 4 – на воде (без щелочного компонента)

Прочностные показатели ШЩВ на основе растворимого стекла приведены в табл. 9.3.

Таблица 9.3

Прочностные показатели ШЩВ

Группа шлаков	Силикатный модуль растворимого стекла	Прочность на сжатие теста нормальной густоты, МПа	
		нормального твердения	после пропаривания
Основные	1,0	100–140	119–151
	1,6	110–130	126–160
Кислые	1,0	70–90	115–133
	1,6	80–97	130–136

Активность и скорость набора прочности ШЩВ поддается регулировке за счет изменения основности щелочного компонента и шлака путем введения добавок минерального и органического происхождения.

Экономическая эффективность. Удельные капитальные вложения на 1 т ШЩВ с учетом производства щелочного компонента в 2,5...3,5 раза (в зависимости от марки) ниже удельных капитальных вложений на 1 т портландцемента.

Классификация шлакощелочных вяжущих

Шлакощелочные вяжущие классифицируются по активности, определяющей их марку (М300...М1200), и проявлению специальных свойств.

Высокопрочные ШЩВ. Эти вяжущие, разработанные на основе гранулированных доменных и электротермофосфорных шлаков, шлаков цветной металлургии и соединений щелочных металлов, предназначены для использования в строительстве наравне с портландцементом и специальными цементами.

Высокопрочные ШЩВ характеризуются марками М50...М150, которые зависят от природы применяемого щелочного компонента и плотности его раствора. Скорость набора прочно-

сти регулируется изменением основности щелочного и алюмосиликатного компонентов, а также количеством вводимых добавок.

С понижением основности дисперсной фазы вяжущего и усложнением ее состава основность новообразований уменьшается, повышается степень подобия параметров кристаллических решеток продуктов гидратации, что увеличивает вероятность эпитаксиального сrostания возникающих фаз и образования более совершенной структуры высокомарочного цементного камня. Усложнение состава дисперсной фазы обуславливает развитие изоморфизма, что подтверждается более высокой активностью вяжущих.

Быстротвердеющие ШЩВ. Отличительная особенность быстротвердеющих ШЩВ – наличие в их составе небольшого количества (1...8 %) высокоосновной быстрогидратирующейся добавки.

Ниже приведена характеристика набора прочности камня вяжущего, МПа:

- в течение 1 суток – 20...45;
- в течение 2 суток – 40...45;
- в течение 3 суток – 50...80;
- в течение 28 суток – 70...120.

Для сравнения отметим, что максимальная марка портландцемента и глиноземистого цемента составляет 60 МПа. Таковую марку ШЩВ может набирать так же интенсивно, как глиноземистый цемент, и в 10 раз быстрее, чем портландцемент, а к 28 суткам можно превысить их максимальную марку в 2 раза.

Скорость набора прочности таких вяжущих регулируют изменением основности щелочного и алюмосиликатного компонентов, а также варьированием вида добавки.

Использование шлаков с $M_o > 1$, измельченных до $S_{уд} = 450...550 \text{ м}^2/\text{кг}$, и растворимых силикатов позволяет получать особо быстротвердеющие ШЩВ, прочность которых через 1 сут достигает 45...53, через 3 сут – 65...75, через 28 сут – 120...145 МПа.

Быстротвердеющие ШЩВ обладают комплексом специальных свойств:

- высокой морозостойкостью (F400...F1000);
- коррозионной стойкостью в различных минеральных и органических агрессивных средах;

- водонепроницаемостью (W10...W30);
- способностью твердеть при отрицательных температурах;
- долговечностью;
- возможностью использования для приготовления высокопрочных бетонов некондиционных заполнителей (мелкие пески, супеси, нефракционированные щебни и т.п.).

Жаростойкие ШЩВ. Эти вяжущие предназначены для изготовления сборных жаростойких конструкций или для монолитной футеровки тепловых агрегатов с температурой эксплуатации от 300 до 1 600 °С. Массовая доля компонентов составляет:

- 50...90 % – гранулированный шлак;
- 5...20 % – соединения щелочных металлов;
- 5...40 % – корректирующие добавки.

Для производства жаростойких ШЩВ, эксплуатируемых при температурах до 1 200 °С, применяют гранулированные шлаки ортосиликатной, мелилитовой, волластонитовой и анортитовой структур (массовая доля стекловидной фазы 70...90 %), а для изготовления вяжущих с температурой эксплуатации до 1 600 °С – шлаки алюмотермического производства (массовая доля минерала СА – не менее 75 %).

Процессы твердения жаростойкого ШЩВ интенсифицируют введением в его состав в качестве корректирующих добавок отходов различных отраслей промышленности, по химическому составу относящихся к кальцийалюминатным (шлаки алюмотермического производства, синтетические шлаки электросталеплавильного производства), алюможелезистым (красный шлак, пиритные огарки) и магнийсиликатным (дегидратированные серпентиновые и дунитовые породы) веществам (рис. 9.9).

Техническая характеристика жаростойких ШЩВ:

Прочность при сжатии	30...110 МПа;
Жаростойкость	300...1600 °С;
Термостойкость	более 20 теплосмен;
Остаточная прочность	80...140 %;
Огневая усадка	0,4...1 %.

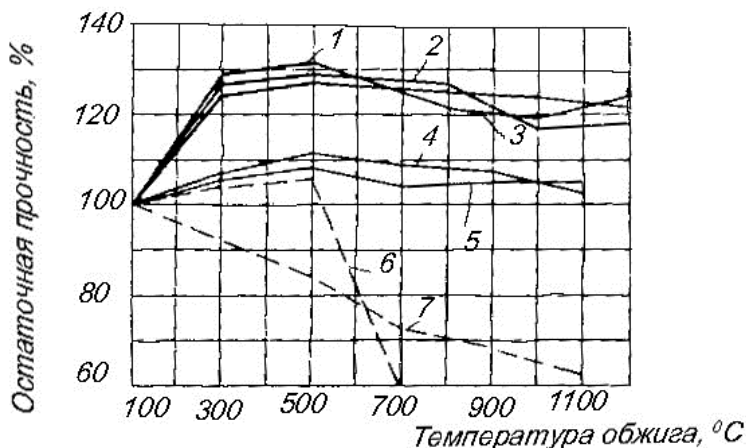


Рис. 9.9. Изменение остаточной прочности при нагревании: алюминатных композиций на основе: 1 – высокоглиноземистого цемента; 2 – шлака алюмотермического производства; 3 – алюмината кальция, затворенного метасиликатом натрия; 7 – алюмината кальция, затворенного водой; композиций на основе нейтрального шлака, растворимого стекла и добавки: 4 – 10 % красного шлака; 5 – 10 % пиритных огарков; 6 – без добавки

Использование жаростойких ШЩВ позволяет сократить срок выдержки объекта перед вводом в эксплуатацию в 1,5...2,0 раза, увеличить срок его службы в 2...3 раза по сравнению со сроком службы объектов, где в качестве вяжущего использован портланд-цемент.

Безусадочные ШЩВ. Эти вяжущие предназначены для изготовления сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций и изделий, в том числе с предварительно напряженной арматурой, применяемых в дорожном, подземном строительстве и при тампонажных работах. Их получают на основе шлаков цветной металлургии, соединений щелочных металлов и добавок. При этом используют шлаки от выплавки свинца, никеля, меди, а в качестве

добавки – портландцементный клинкер и сульфат натрия или отходы промышленности, содержащие не менее 70 % сульфата натрия.

Соотношение компонентов в вяжущем составляет:

шлак цветной металлургии	63...85 %;
силикат натрия с $M_c = 1$ в пересчете на Na_2O	5...12 %;
портландцементный клинкер	5...15 %;
сульфат натрия	5...10 %.

Шлакощелочные безусадочные вяжущие при твердении в воздушно-сухих условиях обладают умеренной усадкой:

- после 3 суток – 0,09...0,014 %;
- после 28 суток – 0,011...0,016 %.

При твердении вяжущего в нормальных условиях и в воде наблюдается эффект расширения, составляющий на 28-е сутки 0,2 %. У пропаренных образцов после твердения в течение 28 суток в воздушно-сухих условиях деформации усадки составляют 0,012...0,015 %, а в нормальных условиях и в воде эффект расширения равен 0,11...0,16 %.

Прочность безусадочных ШЩВ составляет от 40 до 90 МПа. Начало схватывания наступает не ранее, чем через 20 мин, а конец – не позднее 1 ч 10 мин.

В отличие от традиционных безусадочных вяжущих на основе глиноземистого цемента и портландцемента шлакощелочное безусадочное вяжущее может быть подвергнуто тепловлажностной обработке при температуре изотермической выдержки от 89 до 95 °С.

Отсутствие собственных деформаций при твердении обусловлено составом новообразований, характеризующимся повышенным содержанием кристаллических алюминатных и ферритных сульфатных фаз.

Сульфатостойкие ШЩВ. К ним относятся вяжущие на основе доменных и электротермофосфорных шлаков. Их повышенная стойкость в агрессивных средах определена высокой плотностью и прочностью камня вяжущего, низкой растворимостью и химической устойчивостью гидратных новообразований, отсутствием условий для возникновения гидросульфатоалюминатов типа этрингита. Коэффициент стойкости ШЩВ зависит от ионного состава и концентрации солевых растворов, а также от его веще-

ственного состава (тип шлака, вид и количество щелочного компонента).

Сульфатостойкость ШЩВ зависит также от растворошлакового отношения (возрастает по мере его уменьшения) и условий твердения (возрастает при нормальном твердении у бетонов на мента- и дисиликате натрия, а также на жидком стекле).

При эксплуатации в органических средах (бензин, керосин, дизельное топливо, минеральное масло, сернистая нефть, раствор сахара и др.) стойкость ШЩВ превышает стойкость портландцемента.

Сульфатостойкие ШЩВ рекомендуются к применению в гидротехническом, промышленном, сельскохозяйственном и дорожном строительстве.

Тампонажные ШЩВ – это вяжущие, куда в качестве щелочных компонентов вводят вещества, которые интенсивнее диссоциируют при повышенной температуре, чем при нормальной (например, смесь карбоната и бикарбоната натрия, силикат-глыбы и Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Шлакощелочные тампонажные вяжущие обеспечивают возможность регулирования времени загустевания раствора (от 55 мин до 3 ч 15 мин) при различных температурах. Сроки схватывания составляют от 50 мин до 4 ч 10 мин (начало) и от 1 ч 40 мин до 7 ч 20 мин (конец). Эти вяжущие обладают высокими прочностными свойствами, жаро- и коррозионной стойкостью, седиментационной устойчивостью, низкой газопроницаемостью.

Шлакощелочные тампонажные вяжущие можно применять при работах в холодных скважинах, а также при цементировании обсадных колонн в интервале температур от 120 до 140°C и давлении до 65 МПа.

Применение шлакощелочных вяжущих

На ШЩВ получают практически все виды бетонов – от тяжелых до легких – на различных заполнителях.

Шлакощелочные бетоны относятся к классу В10...В110 и превосходят бетоны на портландцементе по плотности, однородности, долговечности, призмочной прочности, прочности на растяжение, а также по предельной сжимаемости и растяжимости. Эти бетоны

характеризуются высокой морозостойкостью (F300...F1000), водонепроницаемостью (W8...W30) и атмосферостойкостью. Из шлакощелочного бетона изготовлены изделия и конструкции широкой номенклатуры.

Серийно выпускаются изделия и конструкции следующей номенклатуры:

- лотки теплотрасс;
- бордюры;
- плиты для полов;
- плиты для заборов;
- тротуарные плиты;
- сваи;
- фундаменты под колонны;
- сборные железобетонные колодцы для телефонной канализации;
- фундаментные блоки;
- товарный бетон;
- безнапорные трубы;
- блоки коллектора;
- плиты дорожные;
- лестничные площадки;
- карнизные плиты;
- плиты железобетонные для ленточных фундаментов;
- блоки бетонные для стен подвалов;
- трехслойные стеновые панели;
- сборные дорожные плиты;
- силосохранилища;
- кормушки;
- выгульные площадки и многое другое.

Изделия и конструкции из ШЩБ эксплуатируются в основном в сложных условиях при воздействии постоянных и переменных нагрузок и агрессивных сред. Марка бетона за период эксплуатации от 5 до 10 лет возрастает в 1,5...2,0 раза.

Доказательство эффективности и высоких эксплуатационных качеств шлакощелочных бетонов – повышение прочности в 2...3 раза после 30-летней службы в различных условиях эксплуатации сооружений водохозяйственного, дорожного, шахтного, промышленного, сельскохозяйственного строительства, строитель-

ства жилых и общественных зданий, обеспечившее их высокую долговечность и надежность.

9.2.3. Жидкое стекло

Растворимое стекло – твердые водорастворимые силикаты натрия или калия. Получают его сплавлением кремнезема с щелочными компонентами. Обычно растворимые стекла являются исходным материалов для производства жидкого стекла.

Понятие «жидкое стекло» значительно более широкое. Под таким стеклом подразумевают водные щелочные растворы силикатов, независимо от вида катиона, концентрации кремнезема, его полимерного строения и, главное, способа получения таких растворов.

Так, основной способ промышленного производства жидкого стекла основан на получении расплавов щелочных силикатов при температуре 1 400 °С с последующим их охлаждением до стеклообразного состояния (получение растворимого стекла) и на дальнейшем автоклавном растворении этого стекла в воде (получении жидкого стекла). Основным сырьем для получения жидкого стекла этим, так называемым «сухим», способом являются:

- кварцевые пески, кварц, пылевидный кристаллический кремнезем и т.п. (силикатная составляющая);
- сода, поташ, сульфат натрия, едкий натр, едкое кали, бисульфат натрия, натриевая или калиевая селитра, сернистый натрий, хлористый натрий или калий и др. (щелочная составляющая).

Жидкое стекло можно получать также прямым растворением кремнезема в щелочах, минуя процесс плавления и образования растворимого стекла. Это так называемый «мокрый» способ.

Реакция растворения протекает согласно уравнению



Скорость растворения кремнезема зависит от дисперсности его частиц, концентрации раствора щелочи, температуры и давления. Чем меньше размер частиц кремнезема и чем выше температура и давление, тем быстрее заканчивается процесс растворения. Физическое состояние растворяемого кремнезема имеет очень большое значение. Так, например, кварцевый песок не может упо-

требуется для производства жидкого стекла «мокрым» способом из-за очень медленного его растворения в растворах едких щелочей. Только при значительном увеличении давления (до 2,5...3,0 МПа) и температуры (до 200...300 °С) удается растворить кварцевый песок в едкой щелочи.

Аморфный природный кремнезем, встречающийся в виде трепела, опоки, инфузорита и других минералов, а также аморфный кремнезем, получаемый искусственным путем в виде промышленных отходов, легче и полнее растворяется в растворах едких щелочей, чем кристаллический. Так, например, жидкое стекло можно получить путем прямого растворения *кремнегеля* (отход производства фтористого алюминия), *сиитофа* (отход производства коагулянтов), *микрокремнезема* (отход производства кристаллического кремния, ферросилиция и т.д.) в едкой щелочи при атмосферном давлении и температуре ниже 100 °С.

Жидкое стекло из микрокремнезема

Способ получения жидкого стекла из микрокремнезема разработан в Братском государственном университете.

В качестве кремнеземистого компонента при получении жидкого стекла используется микрокремнезем Братского завода ферросплавов (БЗФ).

Микрокремнезем БЗФ представляет собой тончайшую пыль, улавливаемую электрофилтрами при газоочистке плавильных печей производства ферросилиция. Отход на 80...95 % состоит из SiO_2 и характеризуется небольшой насыпной плотностью (120...430 кг/м³), высокой удельной поверхностью (более 25 000 см²/г) и весьма малым размером частиц (до 200 мкм). Микрокремнезем представлен агрегатами, состоящими из очень мелких чешуек-пластинок и шариков, диаметры которых составляют от 0,01 до 0,7 мкм.

Значительное содержание в микрокремнеземе SiO_2 , находящегося в активной аморфной форме, а также его чрезвычайно высокая дисперсность позволяет использовать этот отход в производстве жидкого стекла «мокрым» безавтоклавным способом, т.е. путем прямого растворения в щелочном растворе при $T = 85...95$ °С.

Схема получения жидкого стекла из указанного сырья представлена на рис. 9.10.

Аппарат-нагреватель оборудован механическим перемешивающим устройством с паровым подогревом. Для предотвращения кристаллизации жидкого стекла в температура трубопроводах должна быть не ниже $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, для чего их помещают в тепловые рубашки. В случае кристаллизации жидкого стекла необходима продувка трубопроводов паром. Для этого предусмотрены промежуточные штуцера. Трубопроводы следует устраивать таким образом, чтобы после окончания работы жидкого стекла в трубах не оставалось. Температура готового к употреблению жидкого стекла должна быть не ниже $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, но не выше температуры окружающего воздуха.

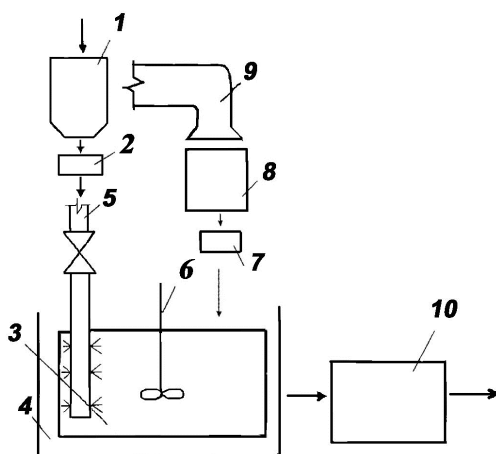


Рис. 9.10. Технологическая схема получения жидкого стекла из микрокремнезема: 1 – сборный бункер микрокремнезема из-под фильтров; 2 – дозатор микрокремнезема; 3 – аппарат-нагреватель; 4 – паровая рубашка;

5 – труба для подачи пара; 6 – перемешивающее устройство; 7 – дозатор NaOH; 8 – емкость NaOH; 9 – аспирационное устройство; 10 – емкость для охлаждения жидкого стекла

Жидкое стекло из микрокремнезема характеризуется широким спектром свойств:

- силикатный модуль (n) находится в диапазоне $1...5$;

- плотность (ρ) составляет 1,20...1,55 г/см³;
- щелочность (рН) изменяется в интервале 11,2...14,0.

Кроме того, жидкое стекло из микрокремнезема обладает хорошей клеящей способностью.



Рис. 9.11. Области применения жидкого стекла в качестве связующего



Рис. 9.12. Области применения жидкого стекла в качестве компонента ЗШВ, ШШВ, ЗШШВ

В связи с этим такое стекло находит следующее применение:

1) как самостоятельное воздушное вяжущее в составе композиционных материалов, силикатных клеев и силикатных покрытий (рис. 9.11). Это направление связано с проявлением жидким стеклом вяжущих свойств;

2) как щелочной компонент (рис. 9.12) гидравлических вяжущих веществ: шлако-, золо- и золошлакощелочных вяжущих веществ (см. выше раздел 2.2 главы 9). Это направление обусловлено высокой щелочностью жидкого стекла.

Результаты экспериментов, представленные в табл. 9.4, показывают высокую эффективность использования жидкого стекла из микрокремнезема в качестве щелочного компонента золощелочных (алюмосиликатный компонент – зола-унос) вяжущих (ЗЩВ) и шлакощелочных вяжущих (ШЩВ) (алюмосиликатный компонент – молотый гранулированный ваграночный или молотый гранулированный доменный шлак).

Таблица 9.4

Свойства ЗЩВ и ШЩВ на жидком стекле из микрокремнезема

Алюмосиликатный компонент вяжущего	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{г}$	Свойства жидкого стекла		Прочность при сжатии образцов вяжущего после ТВО, МПа
		Силикатный модуль	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	
Ваграночный шлак ($M_o = 0,45$) ПО «Сибтепло-маш» г. Братска	5 000	1	1,23	51,6
		1	1,28	63,5
		1	1,44	55,1
		2	1,28	52,0
		3	1,37	46,0
		3	1,28	50,9
Доменный шлак ($M_o = 0,78$) ЗСМК г. Новокузнецка	5 313	1	1,28	67,1
		3	1,37	59,0
Зола-унос ($M_o = 0,44$) Иркутской ТЭЦ-7 г. Братска	5 234	1	1,36	49,1

9.2.4. Строительный гипс из фосфогипса

Фосфогипс является отходом производства серной кислоты и может быть использован в качестве сырья для получения гипсовых вяжущих материалов. Процесс переработки фосфогипса в строительный гипс заключается в следующем. Фосфогипс влажностью до 55 % из цеха по производству серной кислоты подают в приемный бункер цеха по переработке его в гипсовое вяжущее. Если фосфогипс в качестве примеси содержит более 0,5 % водорастворимого P_2O_5 , то он поступает на промывку, а при меньшем содержании примеси P_2O_5 он подается (рис. 9.13) ленточным транспортером 1 в репульгатор 2, где готовится водная пульпа с отношением Ж : Т = 1. В результате промывки водой и флотации, а также репульгации с поверхности кристаллов фосфогипса удаляются растворимые в воде H_3PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2SiF_6 и нерастворимые в воде фосфаты CaF_2 , H_2SiO_3 и органические вещества. Далее центробежным насосом 3 суспензию фосфогипса подают в накопительную емкость 4, откуда через промежуточную емкость 5 дозируют в автоклав 7. Если фосфогипс в качестве примеси содержит более 0,5 % водорастворимого P_2O_5 , то он поступает на промывку, а при меньшем содержании примеси P_2O_5 он подается (рис. 9.13) ленточным транспортером 1 в репульгатор 2, где готовится водная пульпа с отношением Ж : Т = 1. В результате промывки водой и флотации, а также репульгации с поверхности кристаллов фосфогипса удаляются растворимые в воде H_3PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2SiF_6 и нерастворимые в воде фосфаты CaF_2 , H_2SiO_3 и органические вещества. Далее центробежным насосом 3 суспензию фосфогипса подают в накопительную емкость 4, откуда через промежуточную емкость 5 дозируют в автоклав 7.

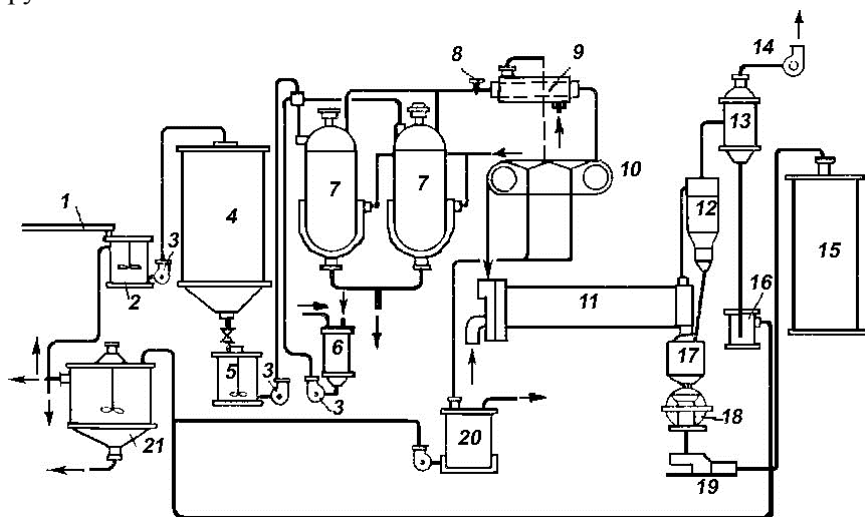


Рис. 9.13. Принципиальная технологическая схема переработки фосфогипса в α -полугидрат сульфата кальция

Следующей стадией переработки фосфогипса является его гидротермальная обработка в автоклаве при температуре 423...448 К и давлении 0,4...0,7 МПа. При этом фосфогипс дегидратируется и в автоклаве образуется пересыщенный раствор сульфата кальция, из которого кристаллизуется полугидрат сульфата кальция. Так как процесс осуществляется в гидротермальных условиях и при дегидратации фосфогипса вода удаляется в капельно-жидком состоянии, то в результате этого образуется α -полугидрат сульфата кальция. Дегидратация фосфогипса и последующая кристаллизация α -полугидрата сопровождаются удалением из продукта примесей, входивших в кристаллическую решетку $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для регулирования процесса кристаллизации α -полугидрата в автоклав из специальной емкости 6 дозируют «регулятор» кристаллизации полугидрата (РКП) в количестве 0,1 % от массы исходного фосфогипса. В качестве РКП используют жидкое стекло или малеиновую кислоту, нейтрализованную поташом.

Последняя стадия переработки фосфогипса включает отделение твердой фазы α -полугидрата от водного раствора. Суспензию α -полугидрата по трубопроводу 8, теплообменнику 9 подают на вакуум-фильтр 10, где твердая фаза отделяется. Массу влажностью около 10 % транспортируют в сушильный барабан 11. Отходящие из сушильного барабана газы проходят две стадии очистки: сначала в циклоне 12, затем в скруббере 13 – и далее выбрасываются в атмосферу вентилятором 14. Высушенный продукт из сушильного барабана и циклона поступает в приемный бункер 17, а из него – на помол в мельницу 18. Измельченный α -полугидрат пневмонасосом 19 подают на склад готовой продукции 15.

Пульпа из скруббера 13 через промежуточную емкость 16 поступает в отстойник-нейтрализатор 21 и включается в основной производственный цикл. Фильтрат из фильтра 10 поступает в ресивер 20 и далее направляется в отстойник 21.

Прочность гипсового вяжущего, полученного из фосфогипса, достигает 40...50 МПа; водопотребность составляет 30...36 %.

9.3. Вяжущие вещества автоклавного твердения

В современной строительной практике при изготовлении изделий и конструкций применяется широкая номенклатура вяжущих веществ. В ходе организации производства бетонных и железобетонных изделий задачей технологов является разработка технологического процесса, обеспечивающего высокую степень твердения вяжущих веществ и создающего условия для повышения прочности бетона.

Один из эффективных приемов получения бетонов высокой прочности в сравнительно короткие сроки – изменение температурно-влажностных условий твердения – автоклавная обработка при повышенных параметрах водяного пара.

В автоклавах в процессе запаривания создаются наиболее благоприятные условия для ускорения реакций гидратации за счет увеличения растворимости исходных вяжущих веществ. Кроме того, кремнезем, являющийся пороодообразующим минералом заполнителей бетонов и тонкомолотых добавок, в этих условиях активизируется и взаимодействует с известково-алюминатными компонентами вяжущих, что создает дополнительное количество новообразований, обеспечивающих повышенное сцепление в зоне контакта «вяжущее – заполнитель» и повышающих прочность бетонов.

Глубокие теоретические исследования и практический опыт использования автоклавной обработки силикатных изделий, ячеистых бетонов и других строительных материалов позволяют считать автоклавную технологию одним из эффективнейших методов получения бетонов и изделий различного назначения, плотности и структуры с использованием широкой номенклатуры вяжущих веществ, в том числе вяжущих на основе отходов промышленности (шлаков, зол, шламов, отходов ГОК, стеклобоя и многих других). На рис. 9.14 и 9.15 представлены принципиальные технологические схемы получения смешанного вяжущего вещества и изготовления изделий на его основе.

Большинство промышленных отходов, рассмотренных в главе 6, состоит главным образом из SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , которые определяют свойства многих строительных материалов, в том

числе и вяжущих веществ, бетонов, керамики, стекла, огнеупоров и др.

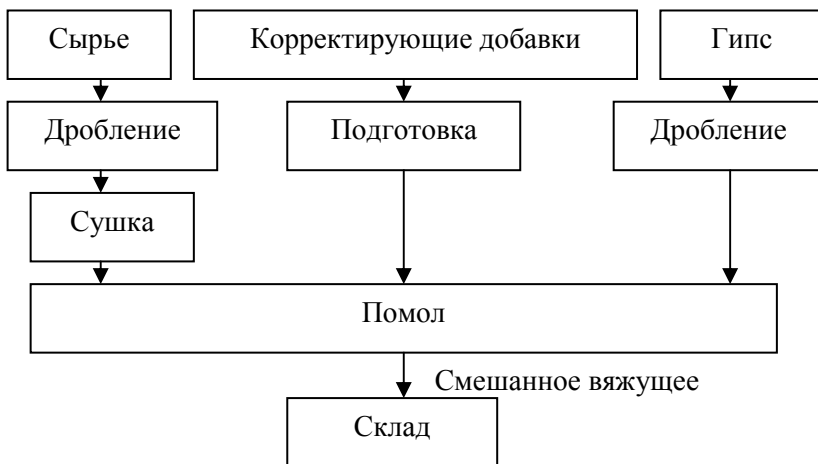


Рис. 9.14. Принципиальная технологическая схема получения смешанного вяжущего вещества

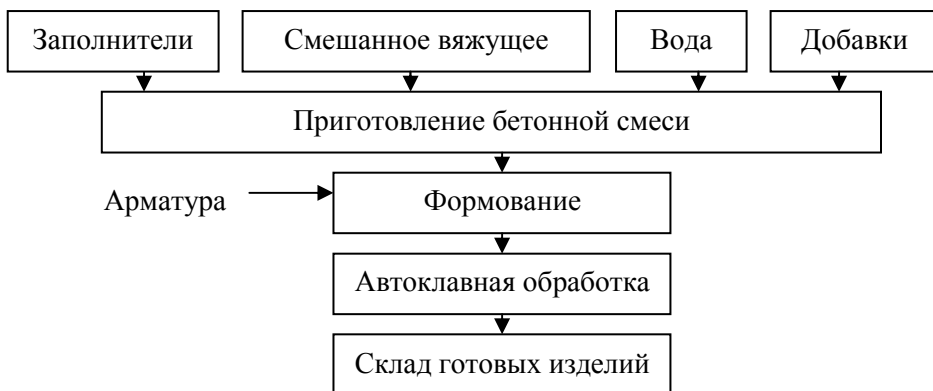


Рис. 9.15. Принципиальная технологическая схема изготовления изделий на основе смешанного вяжущего

*Теоретические основы расчета техногенного сырья
для производства вяжущих автоклавного твердения*

Все побочные продукты представляют собой полидисперсные материалы и состоят из «химически активной» части, которая определяет свойства цементирующей связки и зерен «механически активного» сырья, не претерпевающих особых химических изменений в процессе производства нового вида строительного материала.

Для характеристики химической активности широкой группы промышленных отходов П.И. Боженовым предложен расчетный коэффициент основности $K_{\text{осн}}$, позволяющий судить о химической активности исходного материала:

$$K_{\text{осн}} = \frac{(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O}) - (0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3 + \text{R}_n\text{O}_m)}{0,93\text{SiO}_2 \pm y\text{R}_n\text{O}_m}.$$

В соответствии с величиной $K_{\text{осн}}$ все попутные продукты можно разделить на пять групп:

1. Ультраосновные ($K_{\text{осн}} > 2$).
2. Основные ($K_{\text{осн}} = 1,2 \dots 2$).
3. Нейтральные ($K_{\text{осн}} = 0,8 \dots 1,2$).
4. Кислые ($K_{\text{осн}} = 0 \dots 0,8$).
5. Ультракислые ($K_{\text{осн}} = 0$).

Оценив по этому показателю любой отход, можно определить степень его пригодности для производства различных строительных материалов.

Сырье с $K_{\text{осн}} > 1$ обладает самостоятельными вяжущими свойствами, которые могут быть усилены, если ввести активаторы или если твердение осуществляют в условиях автоклавной обработки.

При $K_{\text{осн}} < 1$ в сырье преобладают кислотные оксиды, и его либо используют в виде «механически активного сырья», либо его состав корректируют введением добавок, содержащих СаО, с целью повышения $K_{\text{осн}}$ и усиления вяжущих свойств.

Таким образом, рассчитав коэффициент основности исходного сырья, можно определить и правильно оценить его технологические свойства, выбрать необходимую корректирующую добавку, а также выяснить параметры переработки сырья в строительный материал.

Многочисленными исследованиями отечественных и зарубежных ученых установлена эффективность гидротермальных условий твердения различных силикатных и алюмосиликатных материалов. В условиях повышенных температур и давления насыщенного водяного пара происходит синтез новообразований силикатной, алюминатной и ферритной групп гидратированных минералов, обеспечивающих высокие прочностные свойства искусственного камня.

Широко известно применение известково-кремнеземистого сырья для получения силикатных изделий при автоклавной обработке. Сегодня доказана возможность замены природного сырья и извести группой техногенного сырья, содержащего силикатную основу. Поэтому все промышленные отходы, рассмотренные с главы 3, могут быть приняты как полноценное техногенное сырье для производства автоклавных материалов и изделий.

Расчет состава сырья

Как было показано выше, для оценки качества попутного продукта необходимо определить его $K_{\text{осн}}$. В предложенной формуле $K_{\text{осн}}$ первый член $(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O})$ показывает общее (валовое) содержание «условной» CaO , и чем ее больше, тем активнее интересующий нас материал. Второй член $(0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3)$ определяет количество CaO в %, которое связывается в новообразования (алюминаты и ферриты кальция и гипс) и поэтому не участвует в формировании будущих гидросиликатов. Разность между первым и вторым членом в числителе показывает остаточное количество «условной» $\text{CaO}_{\text{св}}$, способной взаимодействовать с остаточным кремнеземом, представленным в знаменателе, и сформировать силикатную фазу.

Знаменатель $(0,93\text{SiO}_2 - yR_n\text{O}_m)$ выражает количество сырья, способного вступить во взаимодействие с известьсодержащим компонентом.

Некоторые корректировочные действия необходимо производить, если в состав сырья входят дополнительные оксиды. В зависимости от функций (со знаком «плюс» или «минус») оксиды вводят в числитель или знаменатель формулы $K_{\text{осн}}$.

Пример: P_2O_5 вводится во 2-й член числителя со знаком «минус».

Пример: FeO вводится в знаменатель со знаком «минус», т.к. взаимодействует с кремнеземом, снижая его количество для реакции с CaO .

Определив таким образом окончательное соотношение $CaO : SiO_2$, можно установить основность сырья.

Свойства автоклавных материалов регулируются цементирующей связкой. Крупные зерна с поверхности этих материалов могут участвовать в формировании структуры конгломератов с возникновением новообразований, особенно на поверхности заполнителей из отходов промышленности.

Для цементирующей связки желательно использовать расчетное соотношение $CaO : SiO_2$, равное 1, что соответствует $K_{осн} = 0,8...1,2$. В сырье, имеющее $K_{осн} > 1,2$, следует вводить корректирующие добавки, которые повышают содержание кремнезема, а сырье с $K_{осн} < 0,8$ необходимо обогатить известьюсодержащим компонентом.

В процессе автоклавной обработки вода и водяной пар при высоких давлениях (0,8...1,6 МПа) обеспечивают необходимые условия для физико-химических преобразований в исходном сырье.

Химические реакции протекают в твердой, жидкой и парогазовой фазах значительно быстрее, чем в нормальных температурно-влажностных условиях, за счет повышения растворимости исходных компонентов и скорости их взаимодействия.

В настоящее время общепризнано, что взаимодействие компонентов смеси автоклавных силикатных материалов происходит главным образом в жидкой фазе. Поэтому среди свойств промышленных отходов особое место занимает их способность к растворению в гидротермальных условиях.

На рис. 9.16 представлена растворимость различных веществ в условиях гидротермальной обработки.

Минералы, слагающие тот или иной техногенный продукт, даже при одинаковом химическом составе могут иметь различную кристаллическую структуру, что обуславливает их реакционную способность.

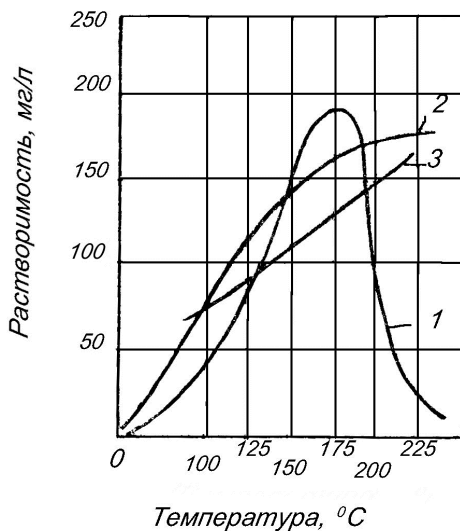


Рис. 9.16. Растворимость оксидов в зависимости от температуры: 1 – CaO ; 2 – SiO_2 ; 3 – Al_2O_3 .

Параметры и режимы автоклавной обработки

Вода и водяной пар являются наиболее распространенными теплоносителями, применяемыми в промышленности строительных материалов и изделий.

Водяной пар используется в практике в очень широком диапазоне: при атмосферном давлении с температурой $70\ldots 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, при давлении $0,2\ldots 0,8\text{ МПа}$ с температурой $130\ldots 174\text{ }^{\circ}\text{C}$, а также при более высоких параметрах ($0,8\ldots 2,5$). В промышленных агрегатах (котлы, автоклавы, паровые двигатели) используется в основном насыщенный водяной пар, обладающий определенными термодинамическими параметрами в зависимости от давления и температуры. Причем каждой температуре насыщенного пара соответствует определенное значение давления (рис. 9.17).

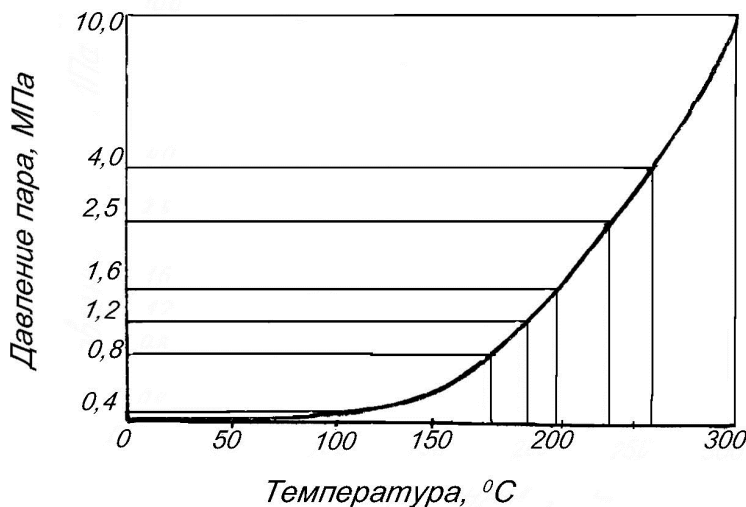


Рис. 9.17. Зависимость давления водяного пара от его температуры $P = f(t^\circ)$

Количество тепла, необходимого для получения 1 кг пара (табл. 9.5), зависит от величины давления и рассчитывается по формуле

$$\lambda_p = q + 0,98r,$$

где λ_p – затраты тепла на превращение 1 кг воды в пар, кДж; r – теплота парообразования; q – удельный поток теплоты.

Из таблицы видно, что максимальная энергия на превращение воды в пар затрачивается для получения пара давлением до 0,8 МПа, а на получение каждого килограмма пара высокого давления (например, 1,2...2,5 МПа) необходимо затратить только на 21,0...58,8 кДж больше (на 1,0...2,2 %).

Таблица 9.5

Затраты тепла на превращение 1 кг воды в пар

Давление, МПа	Температура, °С	λ_p , кДж
0	99,04	—
0,1	119,62	2 119
0,8	174,56	2 742
1,2	190,71	2 760
1,6	203,35	2 779
2,0	213,85	2 790
2,5	225,0	2 801
4,0	253,2	2 777
10,0	309,53	2 712
20,0	364,08	2 390
22,5	374,15	2 096
Критическое	—	—

Более интенсивные гидротермальные условия твердения вяжущих веществ и бетонов способствуют ускорению взаимодействия вяжущих с водой, глубине реакции гидратации, при этом прочность изделий нарастает в более короткие сроки.

В основу выбора режимов автоклавной обработки следует закладывать следующие параметры:

- вид вяжущего вещества (химико-минералогическая характеристика);
- качество заполнителей (дисперсность, химический состав, его соотношение с вяжущим веществом);
- структура бетона (ячеистый, поризованный, плотный);
- габариты изделий (толщина конструкции, объем изделия);
- насыщенность изделия арматурой.

Технологический режим автоклавной обработки включает три этапа:

1. Повышение температуры и давления до максимального значения.

2. Изотермическое выдерживание под определенным давлением в заданном интервале времени.

3. Снижение давления до атмосферного и охлаждение до $T = 70...50\text{ }^{\circ}\text{C}$ к моменту выгрузки изделий из автоклава.

Параметры автоклавной обработки являются функцией многих переменных, и поэтому для каждого вида изделий должен быть установлен оптимальный режим, обеспечивающий его высокую прочность. Однако при назначении и выборе режима и величины давления пара следует учитывать основную закономерность, заключающуюся в том, что повышение давления пара влечет за собой сокращение общей продолжительности запаривания изделий, что наглядно изображено на рис. 9.18.

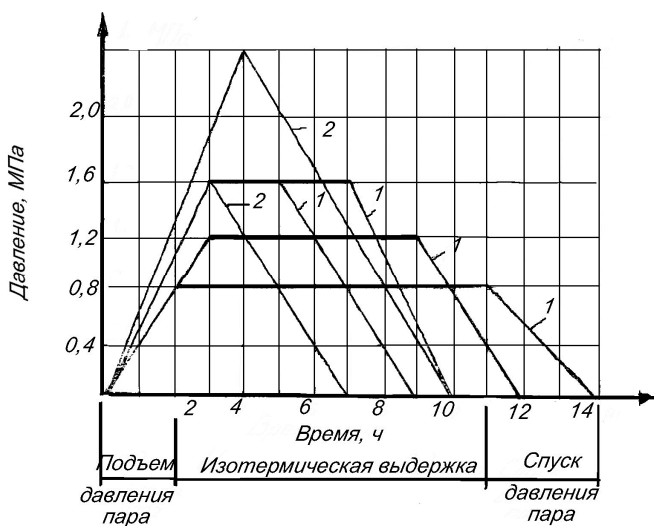


Рис. 9.18. Зависимость режимов автоклавной обработки от величины давления пара: 1 – сокращенные режимы; 2 – «пиковые» режимы

Отечественными и зарубежными учеными установлено, что при автоклавной обработке более интенсивно и глубоко протекают реакции образования новых гидросиликатов и других минералов как за счет первичных реакций между исходными материалами, так и в результате вторичного взаимодействия между собой и с компонентами исходного сырья. При этом в процессе автоклавной обра-

ботки меняется структура новообразований, быстро переходя из гелеобразного состояния в кристаллическое, что часто приводит к резкому снижению прочностных показателей изделия.

Поэтому, повышая давление пара в автоклаве и изменяя режим обработки, можно регулировать процессы минералообразования, с тем чтобы в результате получить технический продукт с высокими технико-экономическими показателями и в короткие сроки.

С ростом давления пара от 8 до 16 атм. сокращается общий цикл автоклавной обработки с 15 до 6–8 ч и одновременно повышается прочность изделий.

Для многих промышленных отходов (металлургические шлаки, бокситовые шламы, топливные золы и шлаки), а также вяжущих веществ на их основе автоклавная обработка является высокоэффективным технологическим методом, позволяющим интенсифицировать гидратацию и твердение этих материалов.

Разновидности вяжущих веществ автоклавного твердения на основе техногенного сырья

Высокие температура и давление насыщенного водяного пара создают условия для синтеза гидратных новообразований в системе $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

К вяжущим веществам автоклавного синтеза относятся:

- известково-кварцевое вяжущее (учитывается использование промышленных отходов, содержащих CaO и SiO_2);
- смешанные шлаковые вяжущие вещества;
- сланцезольные вяжущие вещества;
- нефелиновые вяжущие;
- вяжущее на основе стеклобоя и др.

Далее будут рассмотрены основные представители указанных вяжущих, технологические принципы их производства и свойства.

Технология производства этих вяжущих веществ достаточно проста, может быть выполнена на существующих дробильно-помольных агрегатах современной строительной индустрии и предусматривает следующие технологические переделы:

1. Подготовка исходного сырья (дробление, сушка, обогащение, промывка и пр.).

2. Подготовка корректирующих компонентов.
3. Дозировка всех составляющих.
4. Совместный помол.
5. Хранение, упаковка и отгрузка готового вяжущего.

9.3.1. Известково-кварцевые вяжущие

Известково-кварцевые вещества – это наиболее изученные вяжущие автоклавного твердения.

Известково-кремнеземистые вяжущие в настоящее время являются основой для всей силикатной технологии изготовления различных изделий – от ячеистых пено- и газосиликатов до плотных высокопрочных силикатобетонов.

Твердение известково-кварцевых вяжущих обусловлена интенсивным взаимодействием CaO и SiO_2 , растворимость которых резко возрастает в условиях повышенного давления пара и высокой (выше 100°C) температуры.

На процесс твердения и активность взаимодействия этих компонентов влияют:

- качество исходных материалов;
- соотношение активных CaO и SiO_2 ;
- дисперсность вяжущего;
- параметры и режимы автоклавной обработки.

Рассмотрим роль каждого из указанных факторов.

Качество исходных материалов

Для силикатных изделий может быть использована *известь* любого химико-минералогического состава: содержание активных CaO и MgO не ограничивается, присутствие активных оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3) не лимитируется, т.к. в процессе автоклавной обработки все составляющие извести вступают во взаимодействие, синтезируя новообразования.

При изготовлении силикатных изделий возможно использование высокомагнезиальных и доломитовых известей, а также многих известьсодержащих побочных продуктов производства (основные шлаки, золы ТЭЦ).

Кварц является основным минералом кремнеземистого компонента, качество которого играет существенную роль при взаимодействии его с известью и зависит от его реакционной способности и структуры.

Кремнезем, содержащийся в кварцевом песке, имеет плотную кристаллическую структуру, поверхность частиц малоактивна, слабо растворима.

Более активен кремнезем, имеющийся в осадочных породах (диатомит, трепел) и представляющий собой водный кремнезем H_2SiO_3 или стекловидную фазу в породах вулканического происхождения (туфы, пемзы, пуццоланы и др.). Чтобы повысить активность песка, требуется разрушение его структуры, что достигается дополнительным помолом в шаровых мельницах.

Известна широкая номенклатура кремнийсодержащих промышленных отходов: кислые золы ТЭЦ, отходы ГОК, молотые кислые шлаки, отходы химических производств и другие, которые могут служить кремнеземистым компонентом в силикатных материалах вместо природного сырья.

Соотношение исходных компонентов

Соотношение исходных компонентов, в состав которых входят активные CaO и SiO_2 , влияет на количество и качество новообразований.

В результате взаимодействия $n\text{CaO} + m\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ образуются различные гидросиликаты кальция ($n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Согласно расчетному $K_{\text{осн}}$ при соотношении $\text{C} : \text{S} = 2$ образуются гидросиликаты высокой основности. Однако более высокой прочностью обладают низкоосновные гидросиликаты кальция. Поэтому рекомендуется вести расчет и подбор состава сырьевой шихты из разных исходных материалов с учетом предполагаемого синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция с $K_{\text{осн}}$ в пределах $0,8 \dots 1,2$.

Оксиды магния, алюминия и железа (MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3) и другие, встречающиеся в составе сырьевой шихты, способствуют возникновению соответствующих гидросиликатов магния, гидроалюминатов и гидроферритов кальция, увеличивая количество но-

вообrazований в процессе автоклавной обработки и участвуя в формировании структуры силикатного камня.

Дисперсность исходных материалов

Дисперсность исходных материалов и тонкость помола смесей играют существенную роль в формировании структуры силикатных материалов.

Увеличение тонкости помола кремнеземистого компонента значительно повышает его реакционную способность. Причем совместный помол извести и песка позволяет усилить их контактную связь на поверхности зерен, создавая прочные сростки новообразований в процессе автоклавной обработки, что приводит к значительному росту прочности искусственного силикатного камня.

Кинетика твердения силикатных смесей и состав новообразований

При гидротермальной обработке шихты, состоящей из известково-кремнеземистых материалов, в зависимости от ее длительности и температуры могут образовываться разнообразные по составу и структуре гидросиликаты кальция.

Для их изучения и идентификации применяются различные методы физико-химического анализа: рентгеноструктурный, электронно-микроскопический, термографический, метод инфракрасной спектроскопии, петрография.

В процессе гидротермальной обработки на разных ее стадиях происходит синтез гидросиликатов. Идентифицировано более 20 гидросиликатов кальция, одни из которых сходны по структуре с природными гидросиликатами, а другие обнаружены лишь как продукты синтеза.

Существует несколько подходов к классификации гидросиликатов. В табл. 9.6 представлены наиболее часто встречающиеся в природе и синтезированные гидросиликаты кальция.

В процессе автоклавной обработки начало синтеза гидросиликатов зависит от дисперсности и активности исходных материалов и параметров обработки. Вначале образуются более высокоосновные гидросиликаты (типа C_2SH), но по мере повышения темпера-

туры и увеличения длительности обработки они переходят в менее основные соединения, более стабильную, главным образом тоберморитовую, фазу CSH, что способствует упрочнению силикатного камня.

Таблица 9.6

Гидросиликаты кальция

Происхождение	Наименование	Химический состав	Молекулярное соотношение C/S
Природный	Гиллебрандит	C_2SH	2,0
	Фошагит	$C_5S_3H_3$	1,67
	Афвиллит	$C_3S_2H_3$	1,5
	Ксонотлит	C_5S_5H	1,0
	Тоберморит	$C_4S_5H_5$	0,8
	Гиролит	$C_2S_3H_2$	0,66
	Окениит	CS_2H_2	0,5
Синтезированные гидросиликаты	Группа гиллебрандита	C_2SH (A, B, C, D)	2,0
		C_2SH_2	2,0
		α -гидрат C_2S	2,0
	Группа фошагита	$C_5S_3H_n$	1,67
	Группа афвиллита	C_3S_2H (3...2)	1,5
	Группа тоберморита	CSH (A, B), $C_5S_6H_2$	1,0...0,8
	Гиролит	$C_2S_3H_2$	0,66
	Волластонитовая группа	CS_2H (0,5...3,0)	0,5

Регулируя составы смесей (соотношение известковых и кремнийсодержащих компонентов), их дисперсность, водотвердое отношение формовочных масс, технологические параметры формования и твердения, можно получать изделия как ячеистой, так и плотной структуры с широким диапазоном характеристик по плотности и прочности, что представлено в табл. 9.7.

В табл. 9.8 и 9.9 отражено влияние параметров автоклавной обработки и соотношения компонентов силикатных составов на прочностные характеристики искусственного камня.

Таблица 9.7

Свойства силикатных материалов

Вид материала	Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа, при давлении, МПа	
		0,8	1,6
Газосиликат	600–900	3,5–5,0	5,0–10,0
Силикатный кирпич	1600	10,0	20,0–30,0
Силикатобетон	1600–1800	20,0–40,0	50,0–60,0

Таблица 9.8

*Влияние технологических факторов
на прочностные показатели автоклавных материалов*

Давление, МПа	Прочность при сжатии, МПа, при удельной поверхности кремнеземистого компонента, см ² /г		
	800	4 900	7 400
0,8	13	47	32
1,6	33	77	64
2,5	51	69	65

Таблица 9.9

Влияние состава смеси на прочность автоклавных материалов

Состав смеси известковый компонент: кремнеземистый компонент, %	Прочность при сжатии, МПа, при давлении пара, МПа			
	0,8	1,2	1,6	2,5
10 : 90	35	37	36	27
15 : 85	32	34	33	31
25 : 75	46	58	75	75
30 : 70	32	52	71	93

Перспективным направлением утилизации отходов ТЭС считается их применение в производстве ячеистых бетонов. Поскольку основной фазой, определяющей состав золы, является стекловид-

ное вещество, а не кристаллический кварц, как в песке, ее активность в безавтоклавных ячеистых бетонах выше, чем у песка.

В технологии заводского производства изделий из ячеистого золобетона известны три направления, отличающиеся способом ухода за бетоном после формования.

Безавтоклавный способ характеризуется электропрогревом или влажностной обработкой на тепловых стендах и в пропарочных камерах.

При двухстадийном твердении газобетонные изделия в формах выдерживают в пропарочной камере, пока они не достигнут распалубочной прочности; затем их подают в автоклав.

При одностадийном процессе автоклавного твердения бетон выдерживают в автоклаве при температуре 174...180 °С и давлении 8...12 Па, что значительно сокращает время технологического процесса.

На рис. 9.19 представлена технологическая схема производства газосиликатных изделий – автоклавных газозолобетонных панелей на базе золы сухого отбора.

Наиболее крупным предприятием, использующим сухую золунос для изготовления автоклавных газобетонных панелей, является Ступинский завод ячеистых бетонов. Применение золы на этом предприятии началось с 1961 г. Так, только за первые 10 лет заводом изготовлено около 2,5 млн м³ изделий, в том числе:

- 126 тыс. м³ панелей для стен жилых и общественных зданий;
- 52 тыс. м³ панелей для промышленных зданий;
- 310 тыс. м³ газобетонных плит для покрытий промышленных зданий;
- остальное – теплоизоляционный бетон и стеновые камни.

Следует отметить, что проектирование и строительство Ступинского завода – это пример того, как можно такое крупное мероприятие (в 1971 г. больше половины всей использованной золы в Советском Союзе приходилось на этот завод) осуществить с целью утилизации золы, в частности со Ступинской ТЭЦ-17. Последняя работает на бурых углях Подмосковского бассейна. Основными минеральными породами, сопровождающими уголь, бывают каолиновая глина, кварц, пирит и гипс. Эти породы рассеяны в углистой массе не только в дисперсном состоянии, но и в виде отдельных прослоек, вследствие чего химический и минералогический

состав золы весьма изменчив. Вместе с тем положительной особенностью пород является повышенное содержание глинозема, умеренное количество сульфатов и малое (2,5 %) количество органических частиц.

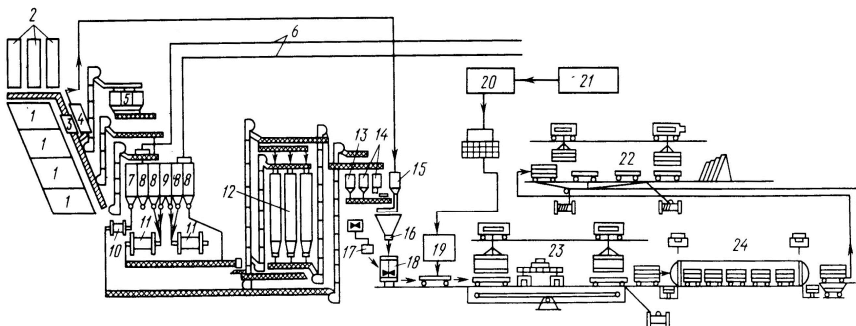


Рис. 9.19. Технологическая схема производства газосиликатных изделий: 1 – открытый склад известнякового, гипсового камня, угля и аглопорита; 2 – известковые печи; 3 – дробилка для комовой извести и гипсового камня; 4 – сушильный барабан для гипсового камня; 5 – силосы для хранения негашеной извести; 6 – золопровод с ТЭС; 7 – расходный бункер гипсового камня; 8 – бункера для золы; 9 – расходный бункер негашеной извести; 10 – шаровая мельница для гипса; 11 – шаровые мельницы совместного помола извести и золы; 12 – гомогенизаторы; 13 – бункер молотого гипсового камня; 14 – бункера известково-зольной смеси; 15 – бункер для аглопорита; 16 – весовой дозатор; 17 – установка для приготовления водно-алюминиевой суспензии; 18 – самоходная газобетонемешалка; 19 – пост очистки, смазки, укладки фактурного слоя и арматурных каркасов в формы крупногабаритных изделий; 20 – отделение антикоррозийной защиты закладных деталей и арматурных каркасов; 21 – арматурное отделение; 22 – распалубочное отделение и склад готовой продукции; 23 – резательная машина; 24 – автоклавы

Глиноземистая составляющая переходит при сжигании угля в аморфизированное глинистое вещество, которое слагает основную массу золы. Эта особенность ступинской золы связана также с пониженной теплотворной способностью бурого угля: при его сжигании температура в топке котлов ТЭЦ ниже, чем при сжигании каменного угля. В результате зола ТЭЦ-17 характеризуется повышенной гидравлической активностью и может затвердевать в смеси с известью. Удельная поверхность ее колеблется в пределах от 2 200 до 4 300 см²/г.

Отмеченные особенности зольного сырья позволили организовать на Ступинском заводе изготовление изделий без цемента. Вяжущее для ячеистого бетона готовят путем помола известково-зольной смеси с содержанием активной СаО 33...35 %. Помол ведут до удельной поверхности смеси 4 000...5 500 см²/г. Таким образом, изготовление изделий проводится по золосиликатной схеме.

Кроме основного производства на территории Ступинского предприятия имеется известковый завод с цехом помола гипсового камня и пневматический золопровод, по которому сухая зола подается непосредственно с ТЭЦ-17.

Высокая производительность Ступинского предприятия позволила строительство школьных зданий, детских садов и яслей в Московской области осуществлять с использованием наружных стеновых панелей из армированного газосиликата. Эти конструкции применяются при строительстве ряда крупных промышленных объектов, в частности зданий аэропорта Домодедово и др. Надежность ограждающих конструкций из ячеистого золобетона прошла широкую производственную проверку на многих ответственных объектах.

Производство конструкций и изделий проводится в соответствии со следующей технологической схемой (рис. 9.19). Из подаваемой пневмотранспортом в бункера золы треть идет на изготовление вяжущего. С этой целью ее совместно с дробленой известью подвергают помолу в шаровой мельнице. Полученное вяжущее смешивают с немолотой золой в соотношении 1:1 по массе в гомогенизаторах.

Аглопорит с насыпной плотностью 700...800 кг/м³ вводят для повышения трещиностойкости бетона конструкций. Крупность пористой добавки и ее количество установлены в результате многих

экспериментов. Рабочая смесь получается стабильной, зерна аглопорита в ней не подвержены седиментации.

При вспучивании сырьевой смеси пористые зерна, поднимаясь вместе с ней, равномерно распределяются по объему. Двуводный гипс в тонкомолотом виде применяют для замедления гашения извести. Сульфанол используется как поверхностно-активное вещество, позволяющее применять алюминиевую пудру без прокаливания.

Твердение изделий осуществляется в автоклавах проходного типа, диаметром 2,6 м по режиму 2 + 9 + 4 ч.

Основные показатели изделий представлены в табл. 9.10.

Таблица 9.10

Основные показатели различных изделий из ячеистого золобетона

Показатель	Изделия			
	Стеновые панели	Плиты покрытия	Неармированные мелкие стеновые блоки	Теплоизоляционные изделия
Средняя плотность, кг/м ³ , не более	800	800	700–800	400–500
Проектная марка, МПа	3,5	3,5	2,5–3,5	–
Прочность на сжатие, МПа	5	5	3,5–5,0	0,8–1,2
Отпускная влажность, %	25	25	35	35
Морозостойкость, циклы	25	25	10–25	–

9.3.2. Смешанные вяжущие на основе портландцемента

Производство смешанных вяжущих с использованием минеральных добавок (инертных или активных) ставит целью экономию дорогостоящего клинкера и улучшение некоторых свойств цемента. Интенсификация процессов гидратации при автоклавной обра-

ботке всех видов вяжущих веществ позволяет с большой эффективностью применять смешанные вяжущие вещества на основе клинкера портландцемента и кремнеземсодержащего компонента (в том числе промышленных отходов).

Количество вводимого тонкодисперсного компонента зависит от минералогического состава клинкера и дисперсности молотого песка или другого кремнеземсодержащего вещества.

Целесообразность введения в состав молотого кремнеземистого компонента иллюстрируется данными табл. 9.11.

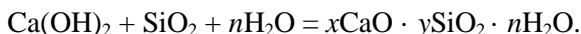
Таблица 9.11

Влияние добавки тонкомолотого кремнеземистого компонента на прочность автоклавных материалов на основе портландцементных клинкеров

Вид клинкера	Содержание кремнеземистого компонента, %	Прочность при сжатии, МПа				
		Через 28 сут нормального твердения	Давление пара, МПа			
			0,8	1,2	1,6	2,0
Алито-алюмо-ферритовый	0	47	61	63	66	65
	25	37	63	70	69	69
	40	32	59	61	60	61
	50	26	48	50	46	40
Белитовый	0	37	58	61	59	56
	25	27	59	68	61	58
	40	24	54	56	54	56
	50	15	41	38	39	40
Алито-алюминатный	0	39	56	58	58	53
	25	30	60	61	63	62
	40	24	62	67	66	61
	50	22	49	55	55	51

Анализ данных этой таблицы показывает, что любой цемент допускает замену 50 % клинкера молотым кремнеземистым компонентом без снижения прочности по сравнению с прочностью в возрасте 28 суток нормального твердения, т.е. еще раз подтвержден эффект автоклавной обработки для всех видов цемента.

Повышение прочности автоклавных материалов на основе смешанных вяжущих происходит в результате более глубоких процессов гидратации клинкерной части и выделения большего количества гидратной извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) при гидратации алита, а также за счет вторичных реакций взаимодействия извести с кремнеземистым компонентом и синтеза дополнительного количества новообразований:



Чем выше содержание алита в составе клинкера, тем больше синтезируется гидросиликатов.

Согласно расчетному $K_{\text{осн}}$ определяется оптимальное количество кремнеземистого компонента. Если установлено, что силикатная фаза должна составлять примерно 0,8...1,2, то, зная $K_{\text{осн}}$ портландцементного клинкера, можно подсчитать необходимое количество SiO_2 для снижения $K_{\text{осн}}$ до требуемой величины.

Подведем итоги:

1. Любые известь- и кремнеземсодержащие промышленные отходы пригодны для создания смешанных вяжущих веществ автоклавного твердения.
2. Для расчета состава сырьевой шихты необходимо знать химический состав компонентов, структуру и $K_{\text{осн}}$.
3. Смешанное вяжущее должно иметь $K_{\text{осн}} \approx 0,8...1,2$; при таком составе возможно получение вещества с оптимальными физико-механическими свойствами.
4. Автоклавная обработка позволяет экономить до 50 % клинкера портландцемента при замене его кремнеземсодержащим компонентом.

9.3.3. Смешанные шлаковые и зольные вяжущие

Разнообразие металлургических шлаков и топливных зол по химико-минералогическому составу (см. гл. 6) требует дифференцированного подхода к их использованию в качестве сырьевого компонента вяжущих автоклавного твердения.

Прежде всего необходимо определить $K_{\text{осн}}$ шлака или золы согласно их химическому составу, а после этого подбирать соответствующий корректирующий компонент:

- для кислых шлаков и зол (с целью повышения основности) – известьсодержащее вещество;
- для основных шлаков и зол (с целью снижения основности) – кремнеземистый компонент.

Как было отмечено ранее, $K_{\text{осн}}$ необходимо довести путем корректировки состава до величины 0,8...1,2, так как при этих значениях $K_{\text{осн}}$ создается оптимальное количество силикатной фазы и может быть достигнута оптимальная прочность шлаковых или зольных вяжущих.

Кроме корректировки состава известково-кремнеземистыми добавками, активацию шлаков и зол можно осуществлять путем введения сульфатных, хлористых, щелочных и других веществ, количество которых подбирают экспериментальным путем.

На все виды смешанных шлаковых и зольных вяжущих веществ автоклавная обработка оказывает положительное действие, резко повышая их активность за счет синтеза большого количества новообразований в сложной системе $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$.

Степень гидравлической активности шлаков и зол зависит от содержания в них CaO , количества и состава стекловидной фазы. Это необходимо учитывать при назначении и выборе добавок-активаторов.

Все шлаковые и зольные материалы можно условно разделить на четыре группы:

1. Высококальциевые – содержание $\text{CaO} > 45 \%$.
2. Среднекальциевые – содержание $\text{CaO} < 45 \%$.
3. Низкокальциевые – содержание $\text{CaO} < 20 \%$.
4. Сверхкислые – содержание $\text{CaO} < 10 \%$.

Первую и вторую группу промышленных отходов целесообразно использовать в качестве сырья для вяжущих веществ автоклавного твердения, а третью и четвертую – в качестве активных заполнителей, содержащих SiO_2 , и гидравлической добавки.

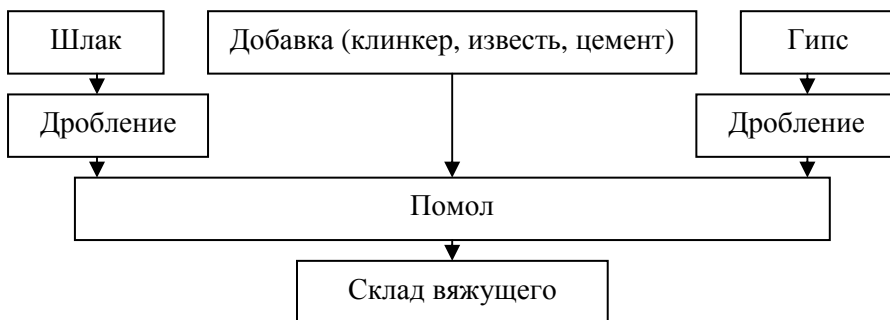
Согласно теоретическим расчетам (см. выше) определяется соответствующий активатор твердения и количественное его содержание в составе вяжущего.

Технология производства смешанных шлаковых и зольных вяжущих сводится к совместному измельчению компонентов до требуемой тонкости помола ($S_{уд} = 3\,000 \dots 4\,000 \text{ см}^2/\text{г}$).

Начальные стадии переработки шлаков и зол зависят от качественного их состояния: твердости, влажности, дисперсности.

На рис. 9.20 представлены технологические схемы, по которым производят смешанные шлаковые и зольные вяжущие.

а)



б)

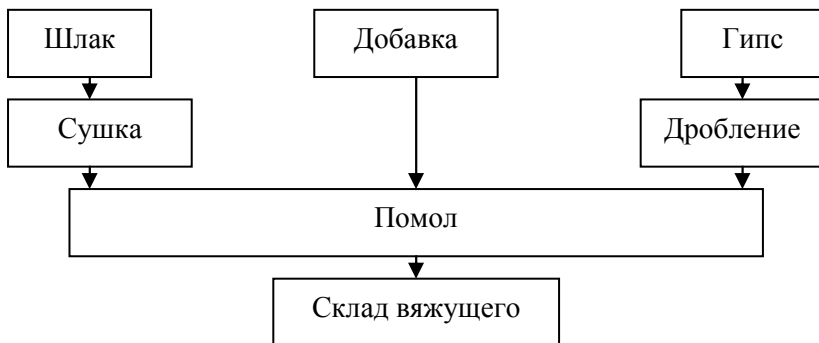


Рис. 9.20. Технологические схемы производства шлаковых и зольных вяжущих веществ (начало):

а – I схема (сырье – отвальные шлаки);

б – II схема (сырье – гранулированные шлаки)

в)



г)

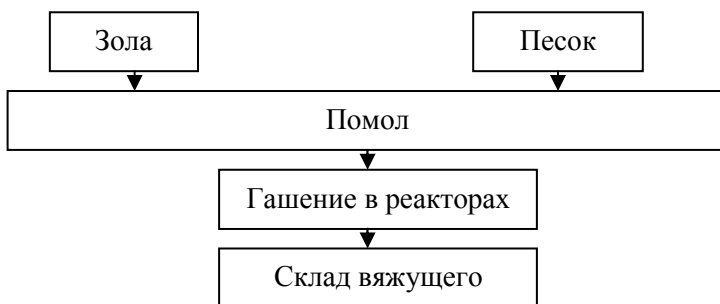


Рис. 9.20. Технологические схемы производства шлаковых и зольных вяжущих веществ (окончание):
 в – III схема (сырье – кислые золы ТЭЦ);
 г – IV схема (сырье – основные золы)

Оптимальные составы шлакозольных вяжущих, полученных при использовании шлаков и зол, в соответствии с принятой классификацией по содержанию CaO представлены в табл. 9.12.

При оценке качества зол следует учитывать, что в топливных кислых золах часто присутствуют частицы несгоревшего топлива, содержание которых ограничивается соответствующими нормативными документами, а высокоосновные золы содержат $\text{CaO}_{\text{св}}$ в состоянии «пережога», что также требует специальных технологических операций при их использовании в условиях автоклавной обработки (гашение в реакторах паром при давлении 0,4 МПа в течение 1...2 ч).

Таблица 9.12

Оптимальные составы шлакозольных вяжущих

Виды шлаков и зол	Содержание по массе, %			Марка вяжущих	
	<u>Шлак</u> Зола	<u>Известь</u> Порт- ландце- мент	Двуво- дный гипс	при пропа- ривании (90...95 °C)	при запа- ривании (0,8...1,2 МПа)
<i>Гранулированные шлаки</i>					
Высококаль- циевые (CaO > 45 %) доменные, электротер- мофосфорные	<u>85</u> 80	<u>10</u> 15	<u>5</u> 5	<u>200...250</u> 150...200	<u>300...400</u> 300...400
Среднекаль- циевые (CaO от 45 до 20 %) доменные, мартеновские, топливные	<u>80</u> 65...5 5	<u>15</u> 30...40	<u>5</u> 5	<u>150...200</u> 200...300	<u>250...300</u> 300...400
Низкокальци- евые (CaO от 20 до 10 %) ваграночные, топливные	<u>75</u> 65...5 5	<u>20</u> 30...40	<u>5</u> 5	<u>100...150</u> 200...300	<u>250...300</u> 300...400
Сверхкислые (CaO < 10 %) цветной ме- таллургии, топливные	<u>75</u> 65...5 5	<u>20</u> 30...40	<u>5</u> 5	<u>100...150</u> 200...300	<u>150...250</u> 300...400
<i>Пылевидные золы</i>					
Высококаль- циевые (CaO > 20 %)	<u>80</u> 55	<u>15</u> 40	<u>5</u> 5	<u>150</u> 150...200	<u>200...250</u> 250...300
Сверхкислые (CaO < 10 %)	<u>60</u> 55	<u>35</u> 40	<u>5</u> 5	<u>100</u> 100...150	<u>200...250</u> 250

9.3.4. Нефелиновые вяжущие

Для выпуска нефелиновых вяжущих веществ автоклавного твердения используются промышленные отходы глиноземного производства – нефелиновые шламы, содержащие $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (до 85 %), и добавки – активаторы твердения.

Свойства нефелинового шлама позволяют рассматривать его как сырьё для производства обжигового портландцемента, а также как исходный материал для безобжигового вяжущего. В качестве активаторов применяются известь, гипс и портландцемент.

Нефелиновый шлам представляет собой тонкодисперсную массу с влажностью до 30 %. После высушивания и помола шлам при затворении его водой обладает способностью схватываться и твердеть. Однако в естественном состоянии является медленнотвердеющим воздушным вяжущим веществом.

Сроки схватывания:

- начало – от 4 до 6 ч;
- конец – от 15 до 18 ч.

Прочность при сжатии:

- через 3 сут – 0,30 МПа;
- через 7 сут – 0,35 МПа;
- через 28 сут – 2,40 МПа.

При введении в нефелиновый шлам небольшого количества добавок-активаторов (5...15 %) резко сокращаются сроки его схватывания и в несколько раз возрастает прочность на воздухе, во влажных условиях и при автоклавной обработке, что позволяет рассматривать этот шлам с добавками как самостоятельное гидравлическое вяжущее вещество.

Изготовление смешанного вяжущего на основе нефелинового шлама требует нескольких технологических операций (рис. 9.21).

Тонкость измельчения вяжущего оказывает существенное влияние на его активность, поэтому требование по тонкости помола соответствует значениям $S_{уд} = 3\,000 \dots 4\,000 \text{ см}^2/\text{г}$.

Состав нефелинового вяжущего может изменяться в зависимости от того, для каких целей оно будет использоваться.

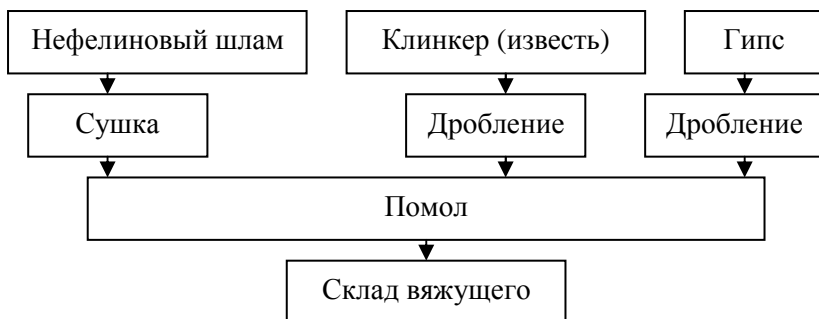


Рис. 9.21. Технологическая схема получения нефелинового вяжущего

Так, для изготовления ячеистых бетонов, где в основном требуется получение устойчивой равномерной структуры, хорошие результаты дает следующий состав:

- 85 % шлама;
- 10...15 % извести;
- 5 % строительного гипса.

При изготовлении высокопрочных бетонов к шламу целесообразно добавлять 20...30 % клинкера портландцемента и 4...5 % гипса. Прочность такого вяжущего после автоклавной обработки (в растворе состава 1:3 пластичной консистенции) достигает 25,0...40,0 МПа. Введение в состав нефелинового вяжущего части молотого песка (или другого кремнеземсодержащего компонента) дает положительный эффект при автоклавной обработке: повышает прочность материалов на основе вяжущего с одновременно сокращает его расход, что показано в табл. 9.13.

В качестве кремнеземистого компонента также применяют различные попутные продукты производства, в том числе золы ТЭЦ и кислые молотые шлаки, кремнеземсодержащие отходы ГОК и другие (при соответствующем расчете оптимального состава смешанного нефелинового вяжущего).

Таблица 9.13

Прочность автоклавных материалов на основе нефелино-кремнеземистого вяжущего (при давлении 1,2 МПа)

Состав вяжущего, %		Прочность при сжатии теста, МПа	Прочность образцов из раствора состава 1 : 3 пластичной консистенции, МПа	
Нефелиновое вяжущее	Молотый песок		при сжатии	при изгибе
85	15	72	37,4	6,6
80	20	85	40,7	7,8
75	25	94	44,6	8,0
70	30	83	38,7	6,8

Высокие прочностные показатели смешанных вяжущих веществ на основе нефелиновых шламов объясняются тем, что в процессе автоклавной обработки двухкальцевый силикат при взаимодействии как с известьсодержащими активаторами, так и с добавками, содержащими кремнезем, образует менее основные, более устойчивые гидросиликаты кальция, формирующие прочную структуру искусственного камня.

Таким образом, нефелиновый шлам является ценным сырьем для производства большой группы вяжущих веществ автоклавного твердения, пригодных для изготовления строительных изделий различного назначения.

9.3.5. Вяжущее на основе стеклобоя

В МГСУ им. В.В. Куйбышева (ранее МИСИ) разработаны бесцементные бетоны, где в качестве вяжущего используют различные виды стекольных отходов.

Основными факторами, влияющими на активность вяжущего из стеклобоя, являются его химический состав, тонина помола, водовяжущее отношение и параметры автоклавной обработки.

Влияние тонины помола стеклобоя на его активность приведено в табл. 9.14.

Таблица 9.14

Прочностные показатели стеклобетона в зависимости от удельной поверхности стекольного вяжущего

Удельная поверхность вяжущего, м ² /кг	Водовязующее отношение	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	
			$R_{сж}$	$R_{изг}$
248	0,35	1895	20,3	1,4
296	0,35	1900	29,5	4,6
360	0,35	1900	36,3	6,1
408	0,35	1905	37,6	6,4
460	0,35	1910	39,1	6,6
514	0,35	1905	40,4	6,8
553	0,35	1910	41,1	7,0

Рост прочности стеклобетона с увеличением тонины помола вяжущего связан с более высокой растворимостью тонкодисперсного стекла, возникновением большого количества центров кристаллизации и образованием множества контактов между частицами стеклобоя и заполнителя. Наиболее рациональным является помол до удельной поверхности 400...450 м²/кг.

Водовязующее (водостекольное) отношение при изготовлении бетона на основе стеклобоя оказывает еще большее влияние на прочностные характеристики бетонов, чем при производстве цементных бетонов, так как излишняя вода стеклобетонной смеси понижает pH среды, в результате чего интенсивность растворения аморфного кремнезема резко падает.

На рис. 9.22 показана зависимость свойств стеклобетона от водостекольного отношения.

Технологическая линия для производства бетонных изделий на основе стекольных отходов включает в себя подготовительное отделение, смесительное отделение (пост приготовления стеклобетонной смеси), пост виброформования, пост гидротермальной обработки и отделение доводки изделий.

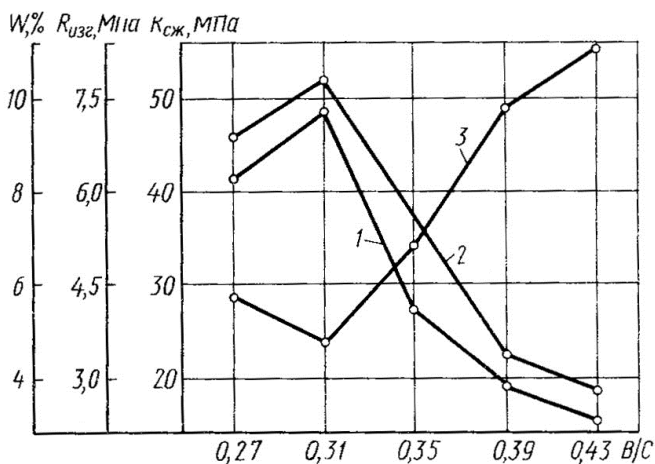


Рис. 9.22. Зависимость физико-механических свойств стеклобетона от водостекольного отношения (В/С):
 1, 2 – влияние В/С на прочность при изгибе и сжатии;
 3 – влияние В/С на водопоглощение

Характеристики строительных материалов на основе боя стекла приведены в табл. 9.15.

Таблица 9.15

*Основные физико-механические характеристики
строительных материалов на основе стеклобоя*

Наименование показателя	Наименование материалов				
	Мелко-зернистый стеклобетон (заполнитель кварцевый песок)	Отделочный коррозийный стеклобетон	Легкий стеклобетон (заполнитель керамзит)	Бесцементный стеклогазобетон	Кирпич одинарный полнотелый М200...300
Средняя плотность, кг/м ³	1900...2100	2000...2100	1100...1300	700...800	1900...2000
Прочность, МПа: при сжатии при изгибе	40...45 7,5...9,0	40...45 7,0...9,0	15...20 —	5...7 —	20...30 7,0...8,5
Водопоглощение, % по массе	3...5	4...6	6...8	—	6
Истираемость, г/см ²	0,4	—	—	—	—
Морозостойкость, циклы, более	250	200	150	50	10
Щелочестойкость, %	—	96	—	—	—
Кислотостойкость, %	—	94	—	—	—
Экономия портландцемента М400, 500, кг/м ³	500...600	300...350	280...320	—	Экономия извести 120 кг на 1000 шт. усл. кирпича
Экономия условного топлива, кг/м ³	100...110	60...70	60...70	—	—

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможность использования тех или иных промышленных отходов для производства вяжущих веществ определяется разнообразием свойств исходного сырья, степенью его подготовленности для применения в строительстве и т.д. Эти различия должны быть учтены при выявлении экономической эффективности их использования.

Для каждого отхода необходимо определить не только наиболее рациональный способ переработки, но и соответствующую область применения.

Как показано в данном учебном пособии, технология производства зольных, шлаковых, шламовых и других вяжущих веществ сводится в основном к дроблению кусковых материалов, сушке и их помолу и связана с возможностью быстрой организации сушильно-помольных установок при минимальных капиталовложениях. В этом отношении рассматриваемые вяжущие во много раз эффективнее портландцемента, для производства которого необходимы подготовительные сырьевые отделения и обжиговые установки, требующие значительных удельных затрат металла, топлива и энергии.

Ниже в таблице приведены данные, которые показывают, что наиболее экономичными по затратам сырья, топлива и электроэнергии являются шлаковые и зольные вяжущие вещества.

Таблица

*Основные экономические показатели производства
вяжущих веществ*

Вяжущие	Расход на 1 т		
	сырья, т	топлива, кг	электроэнергии, кВт/ч
Портландцемент марки 400	1,7	230	100
Известь негашеная	1,8	180	25
Гипс строительный	1,3	50	30
Шлаковые и зольные цементы марок 100...300	1,1...1,3	60	65

Рациональное применение и комплексная переработка попутных продуктов производства выгодны еще и потому, что на удаление шлаков, зол, шламов, отходов ГОК с территорий предприятий, их вырабатывающих, затрачиваются значительные материальные и трудовые ресурсы. При получении из этих отходов материалов, ценных для строительства, указанные затраты частично отпадут, частично войдут в стоимость полезной продукции.

Комплексное использование отходов металлургической, химической, энергетической и других отраслей промышленности в широких масштабах обеспечивает большой экономический эффект. Весьма значительные результаты дает сокращение капитальных вложений на развитие материально-технической базы строительства, а также ликвидация отвалов промышленных отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобович, Б.Б. Переработка отходов производства и потребления: справочное издание / Б.Б. Бобович, В.В. Девяткин; под ред. Б.Б. Бобовича. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 496 с.
2. Российский статистический ежегодник: стат. сб. – М.: Госкомстат России, 1998. – 813 с.
3. Россия в цифрах: краткий стат. сб. – М.: Госкомстат России, 1998. – 427 с.
4. Гиндис, Я.П. Технология переработки шлаков / Я.П. Гиндис. – М.: Стройиздат, 1991. – 280 с.
5. Вторичные материальные ресурсы цветной металлургии: лом и отходы (образование и использование): справочник. – М.: Экономика, 1984. – 152 с.
6. Бобович, Б.Б. Переработка промышленных отходов: учебник для вузов / Б.Б. Бобович. – М.: Интермет Инжиниринг, 1999. – 445 с.
7. Волков, А.Ю. Переработка промышленных отходов / А.Ю. Волков, В.П. Нагорнов // Автомобильная пром-сть. – 1993. – № 5. – С. 32–33.
8. Матросов, А.С. Управление отходами / А.С. Матросов. – М.: Гардарики, 1999. – 480 с.
9. Крючкова, Л.Я. Техногенное минеральное сырье России и направления его использования / Л.Я. Крючкова, С.И. Иванков // «Ресурсосберегающие технологии»: Экспресс-информация. – 1995. – № 20. – С. 2–34.
10. Утилизация твердых отходов / под ред. Д. Вильсона; сокращ. пер. с англ. Э.Г. Тетерина и А.С. Скотникова. – М.: Стройиздат, 1985. – Т.1. – 336 с.
11. Гельвановский, М.И. Экология и ресурсосбережение: наши проблемы и зарубежный опыт/ М.И. Гельвановский, М.И. Трофимова // Мировая экономика и международные отношения. – 1991. – № 12. – С. 126–137.
12. Карпенко, И.С. Шлакопемзобетон для ограждающих конструкций / И.С. Карпенко. – Донецк: Донбасс, 1990. – 93 с.
13. Колобов, Г.А. Сбор и обработка вторичного сырья цветных металлов: учебник для вузов / Г.А. Колобов, В.Н. Бредихин, В.М. Чернобаев. – М.: Металлургия, 1993. – 289 с.

14. Лебедев, В.Н. Изготовление бесцементных строительных материалов на основе утилизации промышленных и коммунальных отходов / В.Н. Лебедев, Б.А. Бальчугов // Метроном: российско-германский экологический журн. – 1993. – № 5–6. – С. 55–57.

15. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / М.И. Панфилов [и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 239 с.

16. Вторичные материальные ресурсы нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (образование и использование): справочник / Л.В. Жужкова, И.Н. Шимелис, И.Ф. Тептяев [и др.]. – М.: Экономика, 1994. – 142 с.

17. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии: справочник / В.Г. Барышников, А.М. Горелов, Г.Ю. Папков [и др.]. – М.: Экономика, 1986. – Т.1. – 229 с.; Т.2. – 344 с.

18. Русина, В.В. Бетоны специального назначения на основе жидкого стекла из микрокремнезема / В.В. Русина, Н.Ю. Тарасова, Е.О. Грызлова // Технологии бетонов. Информ. научно-техн. журн. – 2006. – № 1. – С. 34–35. – (Строительные материалы, оборуд., технологии XXI века).

19. Русина, В.В. Жидкое стекло из микрокремнезема / В.В. Русина // Строительство. – 2004. – № 9. – С. 122–125. – (Известия высших учебных заведений).

20. Данилович, И.Ю. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов / И.Ю. Данилович, Н.А. Сканава. – М.: Высш. шк., 1988. – 72 с.

21. Волженский, А.В. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / А.В. Волженский, И.А. Иванов, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 255 с.

22. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: учебник для вузов / А.В. Волженский. – Изд. 4-е, перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.

23. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев; под ред. В.В. Тимашева. – М.: Высш. шк., 1980. – 472 с.

24. Баженов, Ю.М. Технология бетона: учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 500 с.

25. Строительные материалы (Материаловедение и технология): учеб. пособие / В.Г. Микульский [и др.]; под общ. ред. В.Г. Микульского. – М.: Изд-во АСВ, 2002. – 536 с.

26. Арбузова, Т.Б. Принципы формирования местной сырьевой базы стройиндустрии / Т.Б. Арбузова, Н.Г. Чумаченко // Строительство. – 1994. – № 12. – С. 87–90. – (Известия высших учебных заведений).

27. Арбузова, Т.Б. Проблемы стройиндустрии и возможные варианты решений / Т.Б. Арбузова, Н.Г. Чумаченко // Строительство. – 1995. – № 3. – С. 37–40. – (Известия высших учебных заведений).

28. Стройматериалы из промышленных отходов / Т.Б. Арбузова [и др.]. – Самара: Кн. изд-во, 1993. – 96 с.

29. Коренькова, С.Ф. Регрессионная зависимость химического состава и свойств минеральных шламов / С.Ф. Коренькова, А.К. Чемоданов // Проблемы строительного материаловедения и новые технологии: международная конф.; «Промышленность строительных материалов и стройиндустрии, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений»; сб. докл. / Белгород: Белгород, 1997. – Ч.5. – С. 198–202.

30. Арбузова, Т.Б. Утилизация глиноземсодержащих осадков промстоков / Т.Б. Арбузова. – Самара: Изд-во Саратовского ун-та, Самарский филиал, 1991. – 136 с.

31. Соломатов, В.И. Новый подход к проблеме утилизации отходов в стройиндустрии / В.И. Соломатов, С.Ф. Коренькова, Н.Г. Чумаченко // Строительные материалы, оборуд., технологии XXI века. – 2000. – № 2. – С. 5–8.

32. Долгорев, А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: физико-химический анализ: справ. пособие / А.В. Долгорев. – М.: Стройиздат, 1990. – 456 с.

33. Суворова, Г.Ф. Вяжущие вещества на базе попутных продуктов производства: учеб. пособие / Г.Ф. Суворова. – Л.: ЛИСИ, 1987. – 67 с.

34. Чистяков, Б.З. Использование минеральных отходов промышленности / Б.З. Чистяков, А.И. Лялинов. – Л.: Стройиздат, 1984. – 132 с.

35. Паримбетов, Б.Б. Бокситовые шламы – сырье для производства автоклавных бетонов / Б.П. Паримбетов, Н.А. Требухина. – М.: Стройиздат, 1980. – 98 с.

36. Павленко, С.И. Мелкозернистые бетоны из отходов промышленности: учеб. пособие / С.И. Павленко. – М.: Изд-во АСВ, 1997. – 176 с.

37. Овчаренко, Г.И. Оценка свойств зол углей КАТЭКа и их использование в тяжелых бетонах / Г.И. Овчаренко, Л.Г. Плотникова, В.Б. Францен. – Барнаул.: Изд-во АлтГТУ, 1997. – 149 с.

38. Баженов, Ю.М. Развитие теории формирования структуры и свойств бетонов с техногенными отходами / Ю.М. Баженов, В.В. Воронин // Строительство. – 1996. – № 7. – С.55–58. – (Известия высших учебных заведений).

39. Дворкин, Л.И. Цементные бетоны с микронаполнителями / Л.И. Дворкин [и др.]; под ред. Л.И. Дворкина. – Киев: Будивельник, 1991. – 136 с.

40. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л.И. Дворкин, И.А. Пашков. – Киев: Выща шк., 1989. – 210 с.

41. Алехин, Ю.А. Экономическая эффективность использования вторичных ресурсов в производстве строительных материалов / Ю.А. Алехин, А.Н. Люсов. – М.: Стройиздат, 1988. – 141 с.

42. Гордашевский, П.Ф. Производство гипсовых вяжущих материалов из гипсосодержащих отходов / П.Ф. Гордашевский, А.В. Долгорев. – М.: Стройиздат, 1987. – 172 с.

43. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих / В.Д. Глуховский [и др.]; под ред. В.Д. Глуховского. – Киев: Будівельник, 1988. – 144 с.

44. Соломатов, В.И. Интенсивная технология бетонов / В.И. Соломатов, М.К. Тахиров, Шах Мд. Тахер. – М.: Стройиздат, 1989. – 253 с.

45. Соломатов, В.И. Интенсивная раздельная технология бетонов на наполненном известковом вяжущем / В.И. Соломатов, И.В. Барабаш // Строительные материалы. – 1992. – № 1. – С. 4–5.

46. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака, золашлаковой смеси тепловых электростанций / Науч.-исслед. ин-т бетона и железобетона. НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1986. – 31 с.

47. Волженский, А.В. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков в строительстве / А.В. Волженский // Строительные материалы. – 1986. – № 5. – С. 28.

48. Производство ферросилиция: справочник / Ю.П. Снитко [и др.]; под ред. Ю.П. Снитко. – Новокузнецк, 2000. – 426 с.

49. Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоочистки печей / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.М. Газизулин [и др.] // Сталь. – 1992. – № 5. – С. 83–85.

50. Кудяков, А.И. Технология получения легкого зернистого материала на основе микрокремнезема / А.И. Кудяков, Т.Н. Радина, Н.А. Свергунова // Строительные материалы. – 2002. – № 10. – С. 34.

51. Керамические теплоизоляционные материалы из природного и техногенного сырья Сибири / В.И. Верещагин, В.А. Погребенков, Т.В. Вакалова [и др.] // Строительные материалы. – 2000. – № 4. – С. 34–35.

52. Протасов, В.Ф. Экология, здоровье и охрана окружающей среды в России: учеб. и справ. пособие / В.Ф. Протасов. – М.: Финансы и статистика, 2000. – 427 с.

53. Пальгунов, П.П. Утилизация отходов / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. – М.: Стройиздат, 1990. – 174 с.

54. Погорелов, С.А. Техногенное сырье для получения гипсовых вяжущих веществ и изделий на их основе / С.А. Погорелов // Строительные материалы, оборуд., технологии XXI века. – 2003. – № 3. – С. 16.

55. Батраков, В.Г. Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства / В.Г. Батраков, С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд // Бетон и железобетон. – 1989. – № 8. – С. 24–25.

56. Использование отходов производства ферросплавов / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, А.И. Твердоступов [и др.] // Строительство. – Шахтное стр-во. – 1990. – № 9. – С. 26–28.

57. Наназашвили, И.Х. Строительные материалы, изделия и конструкции: справочник / И.Х. Наназашвили. – М.: Высш. шк., 1990. – 495 с.

58. Шморгуnenко, Н.С. Комплексная переработка и использование отвальных шламов глиноземистого производства / Н.С. Шморгуnenко, В.И. Корнеев. – М.: Metallургия, 1982. – 128 с.

59. Боженев, П.Б. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности / П.Б. Боженев, И.В. Галибина, Б.А. Григорьев. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.

60. Использование попутных продуктов обогащения железных руд в строительстве на Севере / В.В. Прокофьева [и др.]. – Л.: Стройиздат, 1986. – 176 с.

61. Использование отхода производства ферросилиция / Б.Я. Трофимов, И.В. Жуков, В.А. Башев [и др.] // Бетон и железобетон. – 1987. – № 4. – С. 39.

62. Горбунов, С.П. Высокопрочный бетон с добавкой микрокремнезема / С.П. Горбунов, И.А. Зинов // Строительство и архитектура. – 1990. – № 9. – С. 55–58. – (Известия высших учебных заведений).

63. Овчаренко, Г.И. Зола углей КАТЭКа в строительных материалах / Г.И. Овчаренко. – Красноярск: Изд-во Красноярского ун-та, 1992. – 216 с.

64. Меренцова, Г.С. Современные технологии использования бурых углей для производства бетонов / Г.С. Меренцова. – Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 1994. – 145 с.

65. Галибина, Е.А. Автоклавные строительные материалы из побочных отходов ТЭЦ / Е.А. Галибина. – Л.: Стройиздат, 1986. – 128 с.

66. Рекомендации по технологии изготовления и применения растворов, бетонов и строительных конструкций на основе или с добавками высококальциевых зол бурых углей Канско-Ачинского бассейна / под ред. А.Т. Логвиненко. – Красноярск, 1989. – 57 с.

67. Андреев, В.В. Автоклавные материалы на основе зол ТЭЦ / В.В. Андреев, В.А. Халин, И.П. Политов // Использование отходов и попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий: сб. тр./ВНИИЭСМ. – М., 1982. – Вып. 9. – С. 5–7.

68. Козлова, В.К. Получение силикатных материалов из зол бурых углей / В.К. Козлова, Г.И. Овчаренко, В.М. Каракулов // Пути использования вторичных ресурсов для производства строительных материалов. – Чимкент, 1986. – С. 891–892.

69. Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоочистки печей / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.М. Газизулин [и др.] // Сталь. – 1992. – № 5. – С. 83–85.

70. Куатбаев, К.К. Силикатные бетоны из побочных отходов промышленности / К.К. Куатбаев. – М.: Стройиздат, 1981. – 152 с.

71. Глуховский, В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – Киев: Будівельник, 1978. – 184 с.

72. Безотходная технология в промышленности / Б.Н. Ласкорин [и др.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 175 с.

73. Мещеряков, Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Ю.Г. Мещеряков. – Л.: Стройиздат, 1982. – 142 с.

74. Чистов, Ю.Д. Эколого-экономические перспективы использования фосфогипсобетонов / Ю.Д. Чистов // Строительные материалы, оборуд., технологии XXI века. – 2003. – № 2. – С. 16.

75. Зайцева, Е.И. Пенобетон на основе стеклобоя – решение проблемы утилизации техногенного отхода / Е.И. Зайцева, Д.А. Черников // Строительные материалы оборуд., технологии XXI века. – 2002. – № 9. – С. 10.

76. Зола-унос от сжигания Ирша-Бородинских углей и микрокремнезем как сырье для производства строительных материалов / В.В. Шарова, Н.А. Лохова, Е.Н. Подвольская [и др.] // Строительство. – 1999. – № 4. – С. 55–59. – (Известия высших учебных заведений).

77. Боженков, П.П. Строительная керамика из побочных продуктов промышленности / П.П. Боженков, И.В. Глибина, Б.А. Григорьев. – М.: Стройиздат, 1986. – С. 79–99.

78. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов. Структурообразование и тепловая обработка / А.В. Нехорошев [и др.]; под ред. А.В. Нехорошева. – М.: Стройиздат, 1991. – 488 с.

79. Новые пути использования отходов металлургической и энергетической промышленности в технологии вяжущих / М.А. Суханов, С.Н. Ефимов, Н.Н. Долгополов [и др.] // Строительные материалы. – 1991. – № 7. – С. 22–23.

80. Утилизация пылей и шламов в черной металлургии / А.И. Толочко [и др.]. – Челябинск: Металлургия, 1990. – 152 с.

81. Проняхин, А.Ю. Производство и использование силиката натрия на базе отходов металлургии / А.Ю. Проняхин, А.Б. Павлович // Строительные материалы, оборуд., технологии XXI века. – 2002. – № 11. – С. 36.

82. Воробьев, Х.С. Состояние и перспективы использования вторичных отходов и продуктов промышленности в производстве строительных материалов / Х.С. Воробьев // Строительные материалы. – 1985. – № 10. – С. 6–7.

83. Карнаухов, Ю.П. Жидкое стекло из отходов кремниевого производства для шлакощелочных и золощелочных вяжущих / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова // Строительные материалы. – 1994. – № 11. – С. 14–15.

84. Карнаухов, Ю.П. Особенности формирования структуры и свойств шлакощелочных вяжущих на жидком стекле из микрокремнезема / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова // Строительные материалы. – 1995. – № 9. – С. 26–28.

85. Карнаухов, Ю.П. Вяжущее на основе отвальной золошлаковой смеси и жидкого стекла из микрокремнезема / Ю.П. Карнаухов, В.В. Шарова, Е.Н. Подвольская // Строительные материалы. – 1998. – № 5. – С. 12–13.

86. (1985; Москва). Всесоюзное совещ. «Безотходные технологии и использование вторичных продуктов и отходов промышленности строительных материалов»: материалы Всесоюзного совещ. – М., 1985. – 114 с.

87. Глуховский, В.Д. Использование отходов в производстве шлакощелочных бетонов / В.Д. Глуховский // Республиканская конференция по проблемам комплексного использования в народном хозяйстве республики отходов горнообогатительных, коксохимических и металлургических предприятий: материалы конф. / СОПС АН УССР. – Киев, 1972. – Вып. 5. – С. 109.

88. Дворкин, Л.И. Золощелочные вяжущие / Л.И. Дворкин, А.В. Мироненко, В.М. Орловский // Цемент. – 1991. – № 3–4. – С. 57–59.

89. (1981; Москва). Всесоюзное совещ. «Использование вторичных продуктов и отходов промышленности в производстве автоклавных строительных материалов и создание безотходной технологии»: тез. докл. Всесоюзного совещ. – М., 1981. – 98 с.

90. Удачкин, И.Б. Использование отходов промышленности на предприятиях Министерства строительных материалов УССР / И.Б. Удачкин // Строительные материалы. – 1986. – № 3. – С. 17–19.

91. К вопросу получения прочных материалов на основе нефелинового шлама и пористых отходов карьерной разработки карбонатных пород / А.К. Яворский, В.А. Войтович, И.А. Сафонов [и др.] // Строительные материалы из попутных продуктов промышленности: сб. тр. – Л., 1978. – С. 71.

92. Фишман, И.Р. Современные способы производства жидкого стекла / И.Р. Фишман // Технология, экономика, организация производства и управления. – М., 1989. – Сер. 8, вып. 37. – С. 40.

93. Денисов, Г.А. Заводы СССР, безотходные ТЭС и экологически чистые технологии / Г.А. Денисов // Строительные материалы. – 2002. – № 9. – С. 36–37.

94. Лесовик, В.С. Строительные материалы из отходов горнорудного производства Курской магнитной аномалии / В.С. Лесовик. – Белгород, 1996.

95. Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология / П.И. Боженков. – М., 1994.

96. Гидратация и дегидратация шлакощелочных материалов на основе марганецсодержащих шлаков / П.В. Кривенко, Е.К. Пушкарёва, В.В. Маляренко [и др.] // Цемент. – 1989. – № 10. – С. 8–14.

97. Завадский, В.Ф. Выбор вяжущего для лигноминеральных материалов / В.Ф. Завадский, Н.ф. Ерлина, Т.М. Волкова // Строительство. – 1993. – № 2. – С. 22–35. – (Известия высших учебных заведений).

Приложение 1

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ КЛАССИФИКАЦИОННЫЙ КАТАЛОГ ОТХОДОВ

Коды отходов	Наименование
1	2
100000	ОТХОДЫ ОРГАНИЧЕСКИЕ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ (ЖИВОТНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО)
110000	<i>Отходы пищевых и вкусовых продуктов</i>
111000	Отходы производства пищевых продуктов
114000	Отходы производства вкусовых продуктов
117000	Отходы производства кормовых продуктов (кормов)
120000	<i>Отходы растительных и животных продуктов</i>
121000	Отходы производства растительных и животных масел
123000	Отходы производства растительных и животных жиров и восков
125000	Эмульсии и смеси, содержащие растительные и животные продукты
126000	Отходы продуктов из растительных масел
127000	Шламы производства и животных жиров
129000	Остатки рафинирования при переработке растительных и животных жиров
130000	<i>Отходы содержания животных, убоя скота и птицы, рыбы, морепродуктов и др.</i>
131000	Отходы убоя скота и птицы
133000	Отходы переработки рыбы и других морепродуктов
134000	Тела животных
137000	Фекалии животных
140000	<i>Отходы шкур и кожи</i>
141000	Отходы дубилен (кроме дубильных веществ)
147000	Отходы кожи
170000	<i>Древесные отходы</i>
171000	Отходы обработки и переработки древесины
173000	Отходы лесозаготовок

Продолжение прил. 1

1	2
180000	<i>Отходы целлюлозы, бумаги и картона</i>
181000	Отходы производства целлюлозы
184000	Отходы переработки целлюлозы
187000	Отходы бумаги и картона
190000	<i>Другие отходы от переработки продуктов животного и растительного происхождения</i>
199000	Другие отходы от переработки и улучшения качества продуктов животного и растительного происхождения
300000	ОТХОДЫ МИНЕРАЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
310000	<i>Отходы минерального происхождения (исключая отходы металлов)</i>
311000	Печной бой, металлургический и литейный щебень (брак)
312000	Металлургические шлаки, съемы и пыль
313000	Золы, шлаки и пыль от топочных установок и от термической обработки отходов
314000	Прочие твердые минеральные отходы
316000	Минеральные шламы
340000	<i>Отходы горнодобывающей промышленности</i>
350000	<i>Отходы металлов и сплавов</i>
351000	Лом и отходы цветных металлов и сплавов
355000	Металлические шламы
390000	<i>Другие отходы минерального происхождения</i>
399000	Другие отходы минерального происхождения, а также отходы рафинирования продуктов
500000	ОТХОДЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ
510000	<i>Отходы оксидов, гидрооксидов, солей</i>
511000	Гальванические шламы
513000	Отходы оксидов и гидрооксидов
515000	Отходы солей
520000	<i>Отходы кислот, щелочей и концентратов</i>
521000	Отходы неорганических кислот
522000	Отходы органических кислот
524000	Отходы щелочей
527000	Концентраты

Продолжение прил. 1

1	2
530000	<i>Отходы средств защиты растений, средств дезинфекции, отходы фармацевтической продукции</i>
531000	Отходы средств обработки и защиты растений от вредителей
533000	Отходы гигиенических средств
535000	Отходы фармацевтической продукции, ее производства и приготовления
540000	<i>Отходы продуктов переработки нефти, угля и сланцев</i>
541000	Отходы синтетических и минеральных масел
542000	Отходы жиров (смазок) и парафинов из минеральных масел
544000	Отходы эмульсий и смесей нефтепродуктов
547000	Шламы минеральных масел
548000	Остатки рафинирования нефтепродуктов
549000	Прочие отходы нефтепродуктов, продуктов переработки нефти, угля и сланцев
550000	<i>Отходы органических растворителей, красок, лаков, клеев, мастик и смол</i>
552000	Отходы органических галогенсодержащих растворителей, их смесей и других галогенированных жидкостей
553000	Отходы негалогенированных органических растворителей и их смесей
554000	Шламы, содержащие растворители, краски, лаки, клеи, мастики и смолы
555000	Отходы лакокрасочных средств
559000	Отходы клея, клеящих веществ, мастик, незатвердевших смол
570000	<i>Отходы полимерных материалов и резины</i>
571000	Затвердевшие отходы пластмасс
572000	Отходы незатвердевших пластмасс, формовочных масс и компонентов
573000	Шламы и эмульсии полимерных материалов
575000	Отходы резины, включая старые шины
577000	Резиновые шламы и эмульсии
578000	Остатки в размельчителях

Продолжение прил. 1

1	2
580000	<i>Отходы текстильного производства, производства волокон</i>
581000	Текстильные отходы и шламы
582000	Текстиль загрязненный
590000	<i>Другие химические отходы</i>
591000	Отходы взрывчатых веществ
592000	Отходы, содержащие металлоорганические соединения, не вошедшие в другие пункты
593000	Лабораторные отходы и остатки химикалий
594000	Отходы чистящих и моющих средств
595000	Катализаторы
596000	Сорбенты, не вошедшие в другие пункты
598000	Отходы упакованных газов
599000	Прочие отходы процессов преобразования и синтеза
900000	ОТХОДЫ КОММУНАЛЬНЫЕ (ВКЛЮЧАЯ БЫТОВЫЕ ОТХОДЫ)
910000	<i>Твердые бытовые отходы</i>
911000	Отходы из жилищ
912000	Отходы потребления на производстве, подобные бытовым
915000	Мусор уличный
916000	Мусор рыночный
917000	Растительные отходы садов и парков
940000	<i>Отходы от водоподготовки, обработки сточных вод и использования воды</i>
941000	Шламы водоподготовки (очистки)
943000	Нестойкие осадки (шламы) при биохимической обработке сточной воды
945000	Стабильные осадки (шламы) при биохимической обработке сточной воды
947000	Остатки канализаций и от обработки воды (кроме шламов)
948000	Шлам при обработке сточных вод
949000	Отходы от водозащиты

Окончание прил. 1

1	2
950000	<i>Жидкие отходы очистных сооружений</i>
951000	Фекалии из выгребных ям
953000	Инфильтрационные воды объектов размещения отходов
954000	Жидкие отходы термической обработки отходов и от топочных установок
970000	<i>Медицинские отходы (больниц и лечебно- оздоровительных учреждений)</i>
971000	Медицинские отходы
990000	Прочие коммунальные отходы

Приложение 2

ОБЪЕМ ОБРАЗОВАННЫХ, ИСПОЛЬЗОВАННЫХ И СКЛАДИРОВАННЫХ МНОГОТОННАЖНЫХ ОТХОДОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Отходы	Объем образования отходов, млн т/год	Объем использования отходов, млн т/год	Объем складирования, млн т	Уровень использования, %
1	2	3	4	5
Вскрышные породы (отвалы, шахтные)	4200	1600–1650	65000	38
В том числе:				
от добычи угля	900–1000	400–500	16000	47
черной металлургии	800	200–250	15000	28
цветной металлургии	300	70	9000	23
строительной промышленности	1700–1800	700–800	10000	43
горной химии	160	80	1200	50
прочего	200–300	50	3000	20
Отходы обогащения: угольной отрасли	60	10–11	1500	17
черной металлургии	320	30	3500	9
цветной металлургии	49	1,4	1300	3
горной химии	80	9	1000	11
Отходы производства и использования строительных материалов	50	10	1200	20
Золышлаковые отходы	55	3,4	920	6
Шлаки:				
никелевого производства	13,2	5,3	295	40
доменные	18,4	18,4	150	100
сталеплавильные	11	7,1	325	65
ферросплавные	1,7	1	25	59
медного производства	1,5	0,7	77	47
свинцово-цинкового производства	0,044	0,035	0,27	78

Окончание прил. 2

1	2	3	4	5
Шламы глиноземных производств алюминийевой промышленности	10,9	4,2	157	38
Мышьякосодержащие отходы цветной металлургии	0,093	–	1,9	–
Ртутьсодержащие промышленные отходы	0,023 (200 т ртути)	–	–	–
Фосфогипс (фторогипс, борогипс, титаногипс)	13	2	65	15
Пиритные огарки	4	3,2	15-20	80
Галитовые отходы	25	3	300	12
Отходы хроматного производства	0,4	–	10	–
Нефтяные шламы	0,6	0,34	7	57
Гальваношламы	1	0,05	10	5
Шламы после металлообработки	1,2	0,06	–	5
Шины изношенные	0,14	0,09	–	64
Стеклобой	0,46	0,37	–	80
Твердые бытовые отходы	140	5	–	3,6
Осадки сточных вод	80	0,8–1,2	–	1,0–1,5
Осадки водоподготовки	150	1,5	–	1
Осадки промышленных сточных вод	30-35	0,4	1,2	–
Ртутьсодержащие отработанные гальваноэлементы и батареи, приборы, люминесцентные лампы	250	–	–	–

Приложение 3

ПЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Наименование материалов	Плотность, кг/м ³
Бетон легкий:	
на гранулированных шлаках	1100–1200
котельном шлаке	1350–1450
Газобетон цементно-шлаковый на гранулированных шлаках	500–900
Гипсобетон:	
на котельном шлаке	1300
доменном гранулированном	1000
Засыпка шлаковая	700–1000
Зола:	
сухая	400–800
влажная	700–1100
горючих сланцев	600–750
древесного топлива	450–700
коксовая	750
Камни бетонные пустотелые на шлаке	800–1600
Кладка:	
из шлакобетонных сплошных камней	1420–1600
из шлакобетонных пустотелых камней (пустотность 35 %)	1300–1415
Песок шлаковый	800–900
Плиты гипсошлаковые	1100–1300
Смазка глиношлаковая	1100–1300
Цемент известково-шлаковый	1300–1400
Шлак:	
доменный отвальный	750–1100
доменный гранулированный	400–1000
коксовый	600
котельный	700–1000
мартеновский	1700–1800
Шлаковата уплотненная	400
Шлакопеноситалл	250–600

Вера Владимировна Русина

**МИНЕРАЛЬНЫЕ
ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА
НА ОСНОВЕ МНОГОТОННАЖНЫХ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

Учебное пособие

Редактор Н И Щербина
Компьютерная верстка А.В. Петухова

Подписано в печать 26.01.2008

Формат 60 × 84 ¹/₁₆

Печать трафаретная.

Уч.-изд. л. 14,3. Усл. печ. л. 14,3.

Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в РИО ГОУ ВПО «БрГУ»
665709, Братск, ул. Макаренко, 40