

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«Оренбургский государственный университет»

В.И. ТУРЧАНИНОВ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И МЕСТНОГО СЫРЬЯ ОРЕНБУРСКОЙ ОБЛАСТИ

Рекомендовано Ученым советом государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности "Производство строительных материалов, изделий и конструкций"

Оренбург 2006

УДК 691:658.567(07)
ББК 38.39я73
Т 89

Рецензент

кандидат технических наук, доцент Л.В. Солдатенко

Т 89 Турчанинов, В.И.
Строительные материалы из промышленных отходов и
местного сырья Оренбургской области: учебное пособие/
В.И.Турчанинов - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2006.- 150 с.

ISBN

В пособии рассмотрены вопросы образования промышленных отходов и способы их утилизации при производстве строительных материалов. Приведена характеристика местной сырьевой базы промышленности Оренбургской области.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 270106 «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», по программам высшего профессионального образования.

Т160411000
6Л9-01

ББК 38.39я73

ISBN

© Турчанинов В.И., 2006

© ГОУ ОГУ, 2006

Содержание

Введение.....	7
1 Классификация промышленных отходов.....	9
2 Схема оценки отходов с точки зрения направления их использования.....	11
3 Общая характеристика промышленного потенциала Оренбургской области. 15	
3.1 Природные ресурсы.....	15
3.1.1 Газовый комплекс.....	15
3.1.2 Нефтяная и нефтеперерабатывающая промышленность.....	16
3.1.3 Угольная промышленность области.....	16
3.1.4 Черная металлургия.....	16
3.1.5 Цветная металлургия.....	17
3.1.6 Химическая промышленность.....	18
3.1.7 Промышленность строительного комплекса.....	18
3.1.7.1 Кирпичные глины.....	18
3.1.7.2 Керамзитовые глины.....	20
3.1.7.3 Пески и песчано-гравийные смеси	20
3.1.7.4 Мел и известняки.....	21
3.1.7.5 Облицовочный камень.....	22
3.1.7.6 Строительный камень.....	23
4 Материалы из отходов горнодобывающей промышленности.....	25
4.1 Отходы сырья металлургической промышленности.....	25
4.1.1 Аккермановское железнорудное месторождение	25
4.1.2 Новокиевский рудник	25
4.1.3. Гайский горно-обогатительный комбинат.....	26
4.2 Отходы промышленности строительных материалов	27
4.2.1 Орский щебёночный завод	27
4.2.2 ОАО «Оренбургасбест»	29
5 Материалы из отходов металлургической промышленности.....	33
5.1 Технологии образования и характеристики отходов чёрной металлургии.....	33
5.1.1 Доменный передел.....	34
5.1.2 Сталеплавильный передел.....	36
5.1.3 Характеристика шлаков	39
5.1.3.1 Доменные шлаки	39
5.1.3.2 Сталеплавильные шлаки.....	40
5.2 Технология образования и характеристика отходов цветной металлургии.....	41
5.2.1 Характеристика шлаков цветной металлургии.....	43
5.3 Состав, структура и свойства шлаковых расплавов.....	44
5.4 Вяжущие вещества.....	50
5.4.1 Гидравлическая активность шлаковых минералов.....	51
5.4.1.1 Ортосиликаты кальция.....	51
5.4.1.2 Метасиликаты кальция и магния.....	51
5.4.1.3 Алюмосиликаты кальция.....	52
5.4.1.4 Кальций-магниевые силикаты.....	54
5.4.1.5 Феррит и ферросиликат кальция.....	58
5.4.2 Гидравлическая активность и вяжущие свойства шлаков.....	60

5.4.2.1	Влияние направленной кристаллизации шлаковых расплавов на гидратационные и вяжущие свойства шлаков.....	61
5.4.3	Использование металлургических шлаков в производстве портландцемента.....	64
5.4.3.1	Применение металлургических шлаков в качестве компонента цементной сырьевой шихты	64
5.4.3.2	Применение металлургических шлаков в качестве активной минеральной добавки	66
5.4.3.3	Бесклинкерные шлаковые вяжущие.....	68
5.4.3.4	Шлакощелочные вяжущие.....	73
5.5	Заполнители из металлургических шлаков.....	76
5.5.1	Шлаковый щебень.....	76
5.5.2	Гранулированные шлаки.....	80
5.5.3	Шлаковая пемза.....	84
5.6	Бетоны	85
5.6.1	Тяжелые бетоны.....	85
5.6.2	Мелкозернистые бетоны	87
5.6.3	Легкие бетоны.....	92
6	Строительные материалы из отходов топливной промышленности.....	94
6.1	Системы золоулавливания, шлакоулавливания и золошлакоудаления на тепловых электростанциях.....	95
6.2	Состав и свойства золошлаковых отходов.....	99
6.3	Зола как активная минеральная добавка к цементам	101
6.3.1	Строительно-технические свойства цементов с добавкой золы-уноса ТЭС.....	105
6.4	Топливные шлаки как активная минеральная добавка к цементам.....	107
6.5	Топливные золы и шлаки как компонент цементной сырьевой смеси.....	111
6.5.1	Применение кислых зол.....	111
6.5.2	Применение основных зол.....	112
6.5.3	Использование топливных гранулированных шлаков.....	112
6.6	Бесклинкерные зольные вяжущие	113
6.7	Применение золошлаковых отходов ТЭС в производстве тяжелых бетонов и растворов.....	114
6.7.1	Использование золы-уноса.....	114
6.7.2	Использование топливных шлаков.....	119
6.7.3	Применение золошлаковых смесей.....	123
6.7.3.1	Золошлакобетоны для сборных и монолитных конструкций.....	124
6.7.3.2	Золошлаковая смесь для частичной замены заполнителей бетона.....	125
6.7.3.3	Золошлаковая смесь для улучшения гранулометрии мелкого песка.....	125
6.8	Применение золошлаковых отходов в производстве легких бетонов.....	126
6.8.1	Применение золы в качестве мелкого пористого заполнителя.....	126
6.8.2	Керамзитозолобетон для наружных стеновых панелей.....	129
7	Строительные материалы из отходов химической промышленности	133
7.1	Гипсодержащие отходы.....	133
7.1.1	Переработка попутных продуктов промышленности, содержащих сульфаты кальция.....	137
7.1.1.1	Производство строительного гипса (β -полугидрат).....	138
7.1.1.2	Производство высокопрочного гипса (α -полугидрат).....	138
7.1.1.3	Производство высокообжиговых гипсовых вяжущих.....	139
7.1.1.4	Особенности технологии строительного гипса из борогипса.....	139
7.1.1.5	Обогащение борогипса способом гидравлической классификации.....	140
7.1.1.6	Обогащение борогипса способом флотации.....	141

8 Отходы производства бетона. Способы переработки и утилизации.....	142
8.1 Методы разрушения бетона.....	142
8.1.1 Технология разрушения ударными методами.....	143
8.1.2 Технология разрушения раскалыванием.....	143
8.1.3 Технология разрушения резкой.....	144
8.1.4 Технология разрушения дроблением.....	144
8.1.5 Технология разрушения с помощью взрыва.....	145
8.2 Оборудование для переработки некондиционного бетона и железобетона.....	145
8.3 Технологические линии по переработке некондиционного бетона и железобетона....	146
8.4 Применение продуктов переработки бетона и железобетона.....	147
Список использованных источников.....	149

Введение

Использование и утилизация отходов промышленности в настоящее время является одним из наиболее актуальных вопросов, как в плане экономии минерально-сырьевых ресурсов, так и в плане охраны окружающей среды.

К таким отходам могут быть отнесены не только отходы производства, но и отходы потребления: остатки сырья, материалов или полуфабрикатов, образовавшиеся при изготовлении продукции и утратившие (полностью или частично) свои потребительские свойства (химические или физические); продукты физико-химической переработки сырья, которые могут быть использованы в народном хозяйстве как готовая продукция после дополнительной переработки.

Использование промышленных отходов чрезвычайно важно, поскольку обеспечивает производство богатым источником дешевого и частично уже подготовленного сырья; приводит к экономии капитальных вложений, необходимых для строительства предприятий, добывающих и перерабатывающих сырье; высвобождает значительные площади земельных угодий, занятых отвалами.

Одним из наиболее перспективных направлений утилизации вторичного сырья (промышленных отходов) является комплексное их использование в производстве строительных материалов. Это позволяет на 40 % удовлетворить потребности в сырье, на 10-30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов в сравнении с производством их из природного сырья, сократить объем капитальных вложений на 30-50 %.

Следует также отметить, что запасы кондиционного сырья, по мере его добычи, постепенно сокращаются и приходится работать с обедненным сырьем. В то же время ряд промышленных отходов содержат столь необходимые в сырье компоненты. Поэтому их использование позволяет устранить дефицит кондиционного сырья.

Использование ряда промышленных отходов также позволяет сократить расход технологического топлива в производстве строительных материалов. Так, топливные золы и шлаки могут содержать до 10-20 % топливных остатков и теплотворная способность их может достигать 600 кДж/кг, то использование таких отходов в производстве керамического кирпича и портландцемента может дать значительный экономический эффект. Однако в России утилизируется не более 15 % золошлаковых отходов, в то время как в других странах уровень их потребления выше: Германия – 80 %, Франция – 65 %, Великобритания – 53 %, Польша – 34 %.

Однако следует отметить лидирующую роль России в использовании металлургических шлаков при производстве портландцемента. И хотя при их использовании средняя марка цемента снижается и возрастает удельный расход цемента на 1 м³ бетона, тем не менее, за счет прироста объема выпускаемого цемента наблюдается значительный экономический эффект от использования металлургических шлаков в качестве активной минеральной добавки при производстве цемента.

Развитие и совершенствование производства строительных материалов, снижение экономических затрат на их изготовление на современном этапе в значительной степени определяются рациональным использованием сырьевых ресурсов, полнотой вовлечения в производство промышленных отходов.

1 Классификация промышленных отходов

Все промышленные отходы (побочные продукты) можно разделить на две группы: минеральные (неорганические) и органические. Для производства строительных материалов наибольшее значение имеют минеральные продукты.

Принято две схемы классификации побочных продуктов: первая – по агрегатному состоянию в момент выделения из основного технологического процесса; вторая – по отраслевому признаку.

Схема классификации по агрегатному состоянию предложена Боженковым П.И. и приведена в таблице 1. Такая классификация позволяет оценить побочный продукт с позиции дальнейшего его использования. Но она не дает представления о химических и минералогических характеристиках продукта и для окончательной оценки области его применения необходима дополнительная информация. Кроме того, от момента выделения продуктов из технологического процесса до времени их использования может пройти достаточно много времени, в течение которого отходы могут претерпеть существенные превращения и изменить свое агрегатное состояние.

По агрегатному состоянию продукты могут представлять собой:

- твердые зерна различного размера, которые при размере частиц менее 0,1 мм называют порошками; от 0,1 до 5 мм – песками; от 5 до 100 мм – щебнем; от 100 мм и более – крупным камнем;
- жидкости – расплавы, растворы, суспензии (шламы, грязи) и эмульсии;
- газы – чистые, смеси газов, водяной пар, парогазовая смесь.

Все многообразие попутных продуктов и отходов можно разделить на три класса:

- класс А - продукты, не утратившие природных (естественных) свойств;
- класс Б - искусственные продукты, полученные в результате глубоких физико-химических процессов;
- класс В - продукты, образовавшиеся в результате длительного хранения отходов в отвалах.

В свою очередь продукты, относимые к каждому из этих классов, можно разделить на несколько групп (смотри таблицу 1).

Класс А. Продукты этого класса сохраняют химический и минералогический состав исходных горных пород. Поэтому их область использования определяется, главным образом, гранулометрическим составом с учетом химического и минералогического состава.

Однако возникают проблемы экономического и экологического характера, связанные с накоплением значительных объемов хвостов обогащения и пустой породы в одной географической точке. Так при работе Оренбургского горно-асбестового комбината на полную мощность ежегодно в отвал направляется 13 млн. т вскрышных пустых пород и около 6,5 млн. т отходов обогатительной фабрики. Горно-обоганительные комбинаты Украины при обогащении

железных руд ежегодно перерабатывают 70 млн. т руды и более 45 млн. т хвостов складировуют в отвалах.

Класс Б. Продукты этого класса уже в исходном виде либо при относительно небольших затратах могут быть доведены до таких кондиций, которые позволяют получить продукцию высокого качества с меньшими материальными затратами, чем при традиционной схеме производства. К примеру, комплексная переработка апатито-нефелиновой породы позволяет получить удобрение, глинозем, соду, поташ и цемент; доменные гранулированные шлаки используются в качестве активной минеральной добавки при производстве портландцемента.

Следует отметить, что условия образования отходов этого класса оказывают влияние на однородность их химического и минералогического состава. Так зола ТЭС, образующиеся в результате процессов, протекающих при температуре ниже температуры спекания, характеризуются пестрым, т.е. неоднородным химическим и минералогическим составами. В то же время шлаки жидкого удаления, образующиеся одновременно с золами при сжигании углей – однородны по своему составу. Поэтому продукты, образовавшиеся при обработке ниже температуры спекания, при последующем использовании их в производстве строительных материалов, как правило, требуют более глубокой переработки, чем продукты, образовавшиеся в присутствии расплава.

Класс В. Продукты, относимые к этому классу, образуются в результате протекания физико-химических процессов в материалах, находящихся в отвалах (самовозгорание углесодержащих шахтных пород, распад шлаков с образованием порошка и т.д.). По составу эти продукты крайне неоднородны и в каждом конкретном случае необходима специфическая технология переработки.

Классификация отходов по отраслевому признаку представлена на рисунке 1.

2 Схема оценки отходов с точки зрения направления их использования

Любые промышленные отходы могут быть охарактеризованы следующими основными параметрами: химико-минералогический состав, агрегатное состояние и объем образования. Для выбора оптимального направления использования каждый вид промышленного отхода должен пройти несколько уровней оценки по различным критериям с учетом основных параметров. На рисунке 2 приведен фрагмент оценочной блок-схемы.

Первый уровень – оценка по токсичности. Токсичность отхода оценивается путем сравнения содержания токсичных веществ и химических элементов в отходе с ПДК этих веществ и элементов.

При этом возможно три варианта:

- отход содержит значительное количество токсичных веществ, концентрация которых превышает ПДК;
- отход содержит небольшое количество тяжелых металлов;
- отход не содержит вредных веществ.

В первом случае отход без специальных мер очистки, которые, как правило, технически сложно осуществить, 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 расплава, количество которого достаточно для консервации (капсулирования) тяжелых металлов. В случае отсутствия токсичных элементов, рассматриваемый отход рекомендуется ко второму уровню оценки.

Второй уровень — оценка по химико-минералогическому составу. Химико-минералогический состав является определяющим фактором выбора направления использования. Для объективной оценки необходимо определить: содержание органической и минеральной части; вид органики (масла, смолы, битумы, дегти, растительные остатки т. п.); в минеральной части, кроме содержания основных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O), также необходимо знать элементарный состав с целью выявления редкоземельных металлов, а также наличие и количество аморфных компонентов.

По соотношению между органической и минеральной частью все отходы можно подразделить на три группы: органические, органоминеральные и минеральные.

Исходя из содержания аморфных компонентов, минеральные отходы можно также разделить на три группы: активные (в случае преобладания аморфных фаз), инертно-активные (при незначительном содержании активных фаз), а оставшиеся следует отнести к инертным (при отсутствии аморфных компонентов). На этом же уровне проводится оценка отходов по минералогическому составу, позволяющая установить количественное содержание в отходах тех либо иных минералов.

После оценки отхода по содержанию органической и минеральной части, содержанию активных компонентов и количеству преобладающих минералов, следует перейти к следующему уровню оценки отхода

Третий уровень — выбор из числа отходов готовых строительных материалов или их компонентов. Бывают случаи, когда отход по химико-минералогическому составу является готовым строительным материалом. Такое сырье необходимо выявлять в первую очередь, сначала обратив внимание на его активность. Поэтому анализируемый отход, попавший в группу «активный» или «инертно-активный», можно рекомендовать в качестве активной минеральной добавки в составы пуццоланового портландцемента и смешанных вяжущих.

Оценочным критерием всех остальных групп отходов является минералогический состав традиционных строительных минералов. Химико-минералогический состав отхода в этом случае сопоставляется с составом традиционных строительных материалов по количеству преобладающих минералов. На данном этапе оценки возможно два варианта: в случае совпадения сравниваемых параметров отход оценивается как готовый строи-

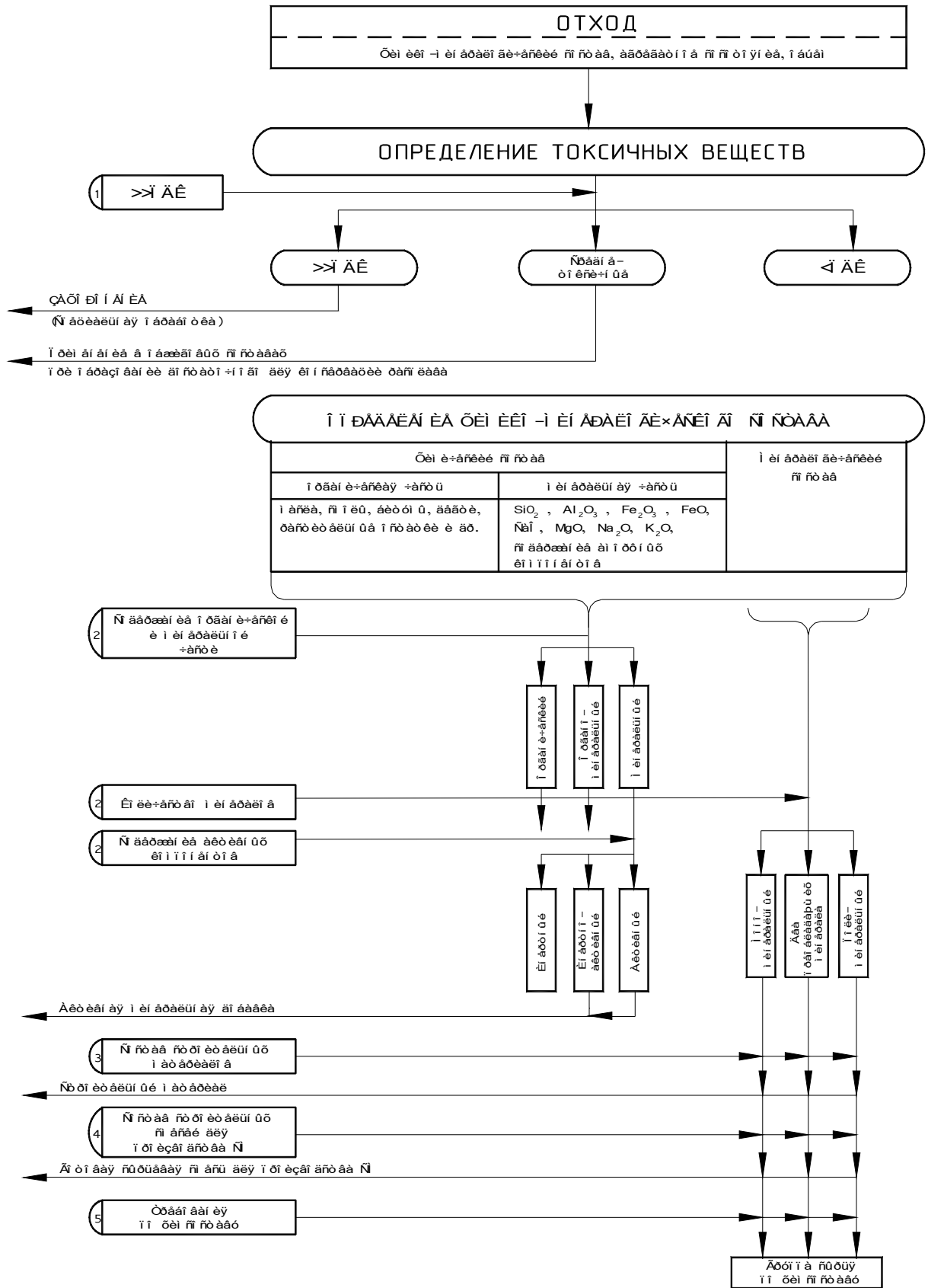


Рисунок 2 - Оценочная блок-схема для выбора направления использования минеральных отходов

тельный материал, в противном случае отход рекомендуется для дальнейшей оценки.

Четвертый уровень — выбор из числа отходов готовых сырьевых смесей (шихт) для производства строительных материалов. Отдельные виды отходов могут стать готовым сырьем (сырьевой смесью) или основным сырьем для производства строительных материалов. Чтобы выделить такие отходы, химический состав отхода сопоставляется с химическим составом сырьевых смесей для производства традиционных строительных материалов.

Если анализируемый отход по химико-минералогическому составу не соответствует известным строительным материалам, его следует рассматривать как компонент сырьевых смесей.

Пятый уровень — оценка по агрегатному состоянию. Условия образования отходов сказываются на их агрегатном состоянии.

Шламы могут быть получены двумя способами: коллоидно-химическим осаждением из растворов (сточных вод) — так называемые истинные шламы, и механическим смешением 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. По объему образования все отходы можно разделить на многотоннажные и малотоннажные. Объем образования определяет функциональное назначение его: многотоннажным отходам отводится роль основного сырья, а малотоннажным — роль корректирующих добавок.

3 Общая характеристика промышленного потенциала Оренбургской области

Оренбургская область – область с хорошо развитыми промышленностью и сельским хозяйством. Это объясняется богатейшими запасами полезных ископаемых и наличием плодородных земель. В области находятся крупные месторождения газа, нефти, руд, черных и цветных металлов, строительного и декоративного камня, керамзитовых глин, карбонатных и кремнеземистых пород, кирпичных и огнеупорных глин и т.п.

Наличие значительных запасов минерального сырья и топливных ресурсов вызвало развитие горнодобывающей и перерабатывающей отраслей промышленности. На территории области находятся крупнейшие предприятия государственного и мирового значения: ОАО «Уральская сталь» (г. Новотроицк), комбинат «Южуралникель» (г. Орск), «Медносерный комбинат» (г. Медногорск), АО «Гайский горно-обогатительный комбинат» (г. Гай), ОАО «Южноуральский криолитовый завод» (г. Кувандык), «Новотроицкий завод хромовых изделий», ОАО «Оренбургасбест» (г. Ясный), «Тюльганский угольный разрез» (р.п. Тюльган), предприятия «Оренбурггазпром», «Орская ТЭЦ-1».

Все указанные предприятия являются крупными поставщиками промышленных отходов, которые могут быть использованы при производстве строительных материалов. Имеется ряд более мелких предприятий, на которых также образуются отходы, которые могут быть использованы в производстве строительных материалов.

3.1 Природные ресурсы

Область располагает значительными природными ресурсами, в том числе и для производства строительных материалов. Мы рассмотрим лишь те месторождения, которые представляют интерес с точки зрения переработки в строительные материалы как непосредственно извлекаемых ископаемых, так и отходов их добычи и переработки.

3.1.1 Газовый комплекс

Газовый комплекс создан на базе открытого в 1966 году Оренбургского газоконденсатного месторождения. Разведанные запасы составляли 1,8 трлн.м³.

Оренбургский газ содержит многочисленные компоненты, %: метан – 83,3; этан – 4,6; пропан – 1,6; бутан – 0,8; пентан – 0,6; гексан и высшие углеводороды – 1,2; азот – 4,9; углекислота – 0,9; гелий; конденсат; сероводород – более 2.

В настоящее время переработка газа составляет порядка 30 млрд. м³ в год. Продукцией газоперерабатывающего завода, наряду с сухим газом, является элементарная сера (около 1,0 млн. т.), стабильный конденсат (около 3 млн. т) и т.д.

С точки зрения производства строительных материалов наибольший интерес представляет сера. Она может быть использована в производстве серобетонов и асфальтосеробетонов. Основным направлением использования серы является производство серной кислоты, осуществляемое в других регионах России, в которые сера транспортируется железнодорожным транспортом. Но объем производства серы превышает объем ее отгрузки потребителям, поэтому на складах скопилось значительное количество серы, которое может быть использовано в производстве бетонов. По этому же назначению может быть использована некондиционная сера, загрязненная неорганическими примесями.

3.1.2 Нефтяная и нефтеперерабатывающая промышленность

Добыча нефти в Оренбургской области началась с конца пятидесятих годов XX века. В настоящее время добыча осуществляется на месторождениях Бугурусланского, Бузулукского, Сорочинского, Пономаревского районов, и на месторождениях Зайкинской группы, расположенных на юго-западе области. Добыча нефти в области в 1985г. достигала 8,5 млн. т. На этом уровне она сохраняется и сейчас.

Вся добываемая в области нефть направляется по трубопроводам на переработку в Самарскую область. Оренбургская нефтеперерабатывающая промышленность, представленная Орским нефтеперерабатывающим заводом (ОНПЗ) и Оренбургским опытным нефтемаслозаводом, работает на привозном сырье (из Западной Сибири и Башкортостана). На ОНПЗ наряду с другой продукцией производится битум различных марок, который может быть использован для производства гидроизоляционных материалов и асфальтобетонов.

На Оренбургском нефтемаслозаводе при производстве смазочных масел и образуется отход (технический сульфат натрия), содержащий некоторое количество примесей - от 2 до 8 %. Сульфат натрия образуется при сжигании в циклонных топках высокотоксичных органических отходов производства противозадирной присадки. Может быть использован в качестве добавки при производстве бетонов и в качестве сырьевого компонента при производстве стекла. В настоящее время вывозится в отвал.

3.1.3 Угольная промышленность области

Угольная промышленность области представлена Тюльганским угольным разрезом. Промышленные запасы бурого угля Тюльганского месторождения составляют 203 млн. т. Добыча угля достигает 6 млн. т в год. Уголь поставляется тепловым котельным и в виде брикетов – населению для отопления.

Разработка месторождения ведется открытым способом. При этом удаляется верхний вскрышной слой представленный высококачественными глинами, пригодными для производства керамических изделий.

3.1.4 Черная металлургия

Черная металлургия области представлена Орско-Халиловским металлургическим комбинатом, ныне ОАО «Уральская сталь», расположенным в г. Новотроицке.

Местная сырьевая база – Орско-Халиловский железорудный район с запасами более 179 млн. т. Содержание железа в руде от 32 до 41 %.

Предприятие – один из крупнейших экспортеров продукции области. В 1991 году производство чугуна составило 2,5 млн. т, стали – 3,8 млн. т и проката – 2,8 млн. т. Кроме того, цехом коксохимического производства выпускаются каменноугольные смолы, сульфат аммония, сырой бензол и пиридиновые основания.

3.1.5 Цветная металлургия

На территории области расположено четыре предприятия цветной металлургии: комбинат «Южуралникель», Гайский ГОК, «Медногорский медносерный комбинат», ПО «Южуралцветметобработка».

В состав комбината «Южуралникель», наряду с одноименным предприятием, расположенным в г. Орске, входит Буруктальский никелевый завод, расположенный в поселке Светлом. Комбинат в настоящее время работает на привозном сырье – концентрат из Кимперсая (Актюбинская область, Казахстан) и из Кубы. Продукцией комбината являются: никель электролизный и гранулированный, никель в сульфате и гидрате, кобальт металлический, медный купорос и минераловатные изделия, ферроникель (Буруктальский завод).

Гайский ГОК разрабатывает одноименное медноколчеданное месторождение. В составе ГОК карьер открытой добычи и подземный рудник «Глубокие горизонты» (добыча руды осуществляется с глубины более 800 м), обогатительная фабрика, вспомогательные производства. В настоящее время добыча ведется, в основном, подземным способом.

Запасы руд практически не ограничены. Месторождение изучено до глубины 1,6 км, но границы его не обнаружены. Кроме того, обнаружены залежи медноколчеданных руд в соседних Домбаровском и Адамовском районах.

Предприятие производит медный, цинковый и пиритный концентраты.

Медногорский медносерный комбинат был создан на базе Блявинского месторождения медных руд, запасы которого практически выработаны. В настоящее время предприятие использует в основном концентраты Гайского ГОК и привозные.

Продукцией предприятия является черновая медь (с извлечением из нее золота и серебра), серная кислота, черновой свинец (вместе с железом), германий, сера, известь строительная.

ПО «Южуралцветметобработка» имеет два предприятия по обработке цветных металлов в Орске и Гае. Объединение выпускает различные виды цветного проката: медный, латунный (медно-цинковый), медно-никелевый и никелевый.

3.1.6 Химическая промышленность

Химическая промышленность представлена Южно-Уральским криолитовым заводом (ЮУКЗ), расположенным в г. Кувандыке, Оренбургским заводом резинотехнических изделий, заводом синтетического спирта ПО «Оренбургнефтеоргсинтез» и Новотроицким заводом хромовых соединений.

ЮУКЗ работает на привозных рудах из Казахстана и производит криолит (Na_3AlF_6), используемый в качестве плавня при электролитическом получении алюминия, фтористый и серноокислый алюминий, борную кислоту, бормагниевые удобрения, плавиковую кислоту.

Новотроицкий завод хромовых соединений работает в настоящее время на привозном сырье (г. Хромтау Актыубинской области, Казахстан). Производит бихромат натрия, хромовый ангидрид, сульфат алюминия, сернистый натрий.

3.1.7 Промышленность строительного комплекса

Наличие в Оренбургской области значительных запасов минерального сырья способствовало развитию промышленности строительных материалов.

3.1.7.1 Кирпичные глины

Месторождения кирпичных глин отмечаются повсеместно. Наиболее крупные из них служат сырьевой базой для кирпичных заводов.

В Оренбургском районе находятся следующие месторождения:

- «Подгородняя Покровка», с запасами около 4 млн. м³; запасы могут быть увеличены. На глинах этого месторождения работал завод «Лик-92», производивший кирпич способом полусухого прессования;
- «Кушкульское» с запасами около 2 млн. м³; запасы могут быть увеличены. Месторождение обеспечивало сырьем кирпичный завод №2 г. Оренбурга, позднее – фирма «Сириус»;
- «Алимсайское», с запасами около 4 млн. м³; запасы могут быть увеличены. Является основной сырьевой базой комбината керамических стеновых материалов фирмы «Оренбургстройматериалы»;
- «Чернореченское», с запасами около 4 млн. м³; запасы могут быть увеличены. На глинах этого месторождения работает кирпичный завод в пос. Берды.

В Бугурусланском районе, в 3-6 км восточнее железнодорожной станции Бугуруслан, расположено Красноярское месторождение глин – сырьевая база Бугурусланского кирпичного завода. Запасы более 6 млн. м³; могут быть увеличены.

В Бузулукском районе, в 2-3 км северо-западнее железнодорожной станции Бузулук, расположено месторождение глин запасами около 5 млн. м³. На этих глинах работает Бузулукский кирпичный завод.

В Акбулакском районе вблизи станции Акбулак расположено два месторождения кирпичных глин, являющихся сырьем для двух кирпичных заводов (один – пластического, другой – полусухого способов формования), располо-

женных в пос. Акбулак. Суммарные запасы глин превышают 3 млн. м³; прирост запасов возможен.

В Илекском районе, в 2 км к северо-востоку от поселка Илек, расположено месторождение кирпичных глин с запасом около 340 тыс. м³, являющееся сырьевой базой для местного завода. Выпускается кирпич марки 150.

В Новосергиевском районе, в 45 км юго-западнее железнодорожной станции Новосергиевская расположено Мустаевское месторождение кирпичных глин с запасом 535 тыс. м³. Глины являются сырьём Новосергиевского комбината строительных материалов.

В Октябрьском районе вблизи с. Новоникитино (4 км к северу от села Октябрьское) расположено месторождение кирпичных глин, на которых работал местный кирпичный завод.

В Переволоцком районе, в 5 км восточнее железнодорожной станции Переволоцк, расположено месторождение глин запасом 1,4 млн. м³. Глины пригодны для производства кирпича марок 75-150 в зависимости от вида используемых отощающих добавок.

В Сакмарском районе, в 19 км северо-западнее железнодорожной станции Чебеньки вблизи с. Украинка, расположено месторождение суглино-супесей, пригодных для производства керамического кирпича марки 75. Запасы сырья 664 тыс. м³.

В Саракташском районе, в 1,5 км северо-западнее посёлка Саракташ, расположено Черкасское месторождение кирпичных глин запасом 250 тыс. м³. Из глин на местном кирпичном заводе производят кирпич марки 150.

В Соль-Илецком районе, вблизи станции Илецк, расположены 2 месторождения кирпичных глин общим запасом около 3 млн. м³. Глины являются сырьём для местного кирпичного завода.

В Тюльганском районе повсеместно залегают кирпичные глины; запасы четырёх разведанных месторождений составляют около 8 млн. м³, глины пригодны для производства кирпича марок 75-125.

В Адамовском районе у железнодорожной станции Адамовка располагается месторождение суглинков запасами более 1 млн. м³. Оно является сырьевой базой местного кирпичного завода, производящего кирпич марки 100.

В Гайском районе имеется ряд месторождений сырья для производства керамического кирпича: вскрыша Аккермановского месторождения железных руд; месторождение «Звероферма» в 12 км юго-восточнее железнодорожной станции Орск, запасы 4,2 млн. м³; месторождение Первомайское в 10 км севернее железнодорожной станции Орск, запасы 3,6 млн. м³; Орское месторождение в 8 км к юго-западу от железнодорожной станции Орск, запасы 8,5 млн. м³. На этом сырье работают два кирпичных завода в г. Новотроицке и один в Орске.

В Кваркенском районе, в 6 км юго-востоку от пос. Кваркено расположено Западно-Айдырлинское месторождение кирпичных глин, являющееся сырьевой базой для Айдырлинского кирпичного завода, запасы глин 550 тыс. м³.

В Кувандыкском районе имеются два месторождения кирпичных глин. Кувандыкский кирпичный завод использует глины Ишмуратовского месторождения, расположенного в 4 км юго-восточнее железнодорожной станции Ку-

вандык, запасы 960 тыс. м³. Производится кирпич марки 125. Идельбаевское месторождение расположено в 7,5 км северо-западнее железнодорожной станции Медногорск, запасы 664 тыс. м³

В 8 км юго-западнее Медногорска расположено Рысаевское месторождение кирпичных глин, запасы 585 тыс. м³. Глины пригодны для производства кирпича марки 200.

В Новоорском районе имеются глины, пригодные для производства керамического кирпича. Новоорское месторождение расположено в 5 км северо-восточнее железнодорожной станции Новоорск. Запасы составляют 200 тыс. м³.

В 3,5 км западнее пос. Новоорск расположено одноимённое месторождение беложгущихся глин, пригодных для производства пустотелых и лицевых керамических изделий. Запасы 11,8 млн. м³

Следует отметить также наличие Кумакского месторождения тугоплавких глин (Биш-Обинский участок), пригодных для производства строительной керамики. Запасы 22,76 млн. м³. Расположен участок в 20 км от Орска.

В Адамовском районе вблизи пос. Теренсай разведано и осваивается значительное месторождение каолинов, пригодных для изготовления тонкой керамики. В центральной части месторождения залегает каолин сорта «Экстра».

В Светлинском районе в 3 км юго-восточнее пос. Озерный расположено Озерное месторождение глин запасами 439 тыс. м³. А в 15 км северо-западнее пос. Светлый расположено Буруктальское месторождение глин запасами 1,8 млн. м³. Глины обоих месторождений пригодны для производства кирпича марки 75.

3.1.7.2 Керамзитовые глины

Месторождения керамзитовых глин находятся преимущественно в западных и южных районах области.

Наиболее крупное Южно-Оренбургское месторождение находится в 12 км к юго-востоку от Оренбурга. Мощность толщи 50-70 м. Запасы 9,5 млн. м³. Глина пригодна для производства керамзита марки 400, а с добавкой 1 % солярового масла - марки 350.

В 2,5 км к северо-востоку от пос. Акбулак находится месторождение глины с запасом 6,8 млн. м³. Мощность толщи 30 м. Глины пригодны для производства керамзитового гравия марки 450.

В Гайском районе в 7 км юго-восточнее железнодорожной станции Халилово расположено Воскресенское месторождение керамзитовых глин, пригодных для производства керамзита марки 500 при условии введения в массу 1 % солярового масла. Балансовые запасы 2,8 млн. м³.

3.1.7.3 Пески и песчано-гравийные смеси

Месторождения песков и песчано-гравийных смесей (ПГС) размещаются главным образом в поймах рек Урал и Сакмара.

К наиболее крупным следует отнести следующие. Никольское месторождение ПГС, расположенное в 45 км западнее г. Оренбурга. ПГС пригодны для устройства подстилающего слоя дорог, а гравий для производства бетона.

Городищенское месторождение ПГС расположено на границе Оренбургского и Илекского района, в 7 км северо-западнее села Городище.

Архиповское месторождение песков для силикатных изделий расположено в 3 км к востоку от села Архиповка и в 60 км от Оренбурга. Запасы 12,7 млн. м³.

Сакмарское месторождение ПГС (участок Гребени) находится в 25 км к северо-востоку от Оренбурга. ПГС пригодны для строительных работ. Запасы около 6 млн. м³.

Месторождение ПГС «Дворики» находится в 26 км к северо-востоку от Оренбурга. Запасы 19 млн. м³.

Губерлинское месторождение песка для силикатных изделий (юго-восточный участок) находится в 3 км юго-восточнее железнодорожной станции Губерля. Запасы 11 млн. м³. Северный участок Губерлинского месторождения представлен песками для бетона. Запасы 217 тыс. м³.

Колпакское месторождение ПГС находится в 20 км северо-западнее железнодорожной станции Новоорск. ПГС пригодны для производства бетона. Запасы - 7,4 млн. м³.

Месторождение ПГС «Левый берег реки Урал» находится в 2,5 км юго-восточнее г. Новотроицка. ПГС пригодны для производства бетона. Запасы 0,8 млн. м³.

Дубиновское месторождение ПГС расположено в 3 км севернее железнодорожной станции Дубиновка Кувандыкского района. Песок пригоден для производства тяжёлого и асфальтовых бетонов, строительных растворов. Запасы около 2 млн. м³.

В 20 км от Кувандыка, вблизи железнодорожной станции Канчерово расположено одноимённое месторождение ПГС с запасами около 4 млн. м³.

Озёрное месторождение песка расположено в 1 км к югу от пос. Новоорск. Пески пригодны для производства тяжёлого бетона. Запасы около 30 млн. м³.

Оринское месторождение песка находится в 2 км севернее пос. Тукай неподалеку от Орска. Пески пригодны для производства штукатурных и кладочных растворов, тяжёлых бетонов. Запасы более 40 млн. м³.

Новосергиевское месторождение ПГС расположено в 10 км южнее посёлка Новосергиевка. Гравий пригоден для производства бетона. Запасы более 7,5 млн. м³.

3.1.7.4 Мел и известняки

Месторождения мела и известняков, пригодных для производства цемента и извести, преобладают главным образом в восточных и центральных районах области.

Акбулакское месторождение мела находится в 11 км к северу-востоку от посёлка Акбулак. Мел пригоден для производства мела и цемента. Запасы 55 млн. м³.

Белогорское месторождение расположено в 36 км к западо-юго-западу от железнодорожной станции Новосергиевка; запасы 1 млн.т.

В Октябрьском районе в 6 км к северу-северо-востоку от райцентра расположено месторождение известняков; запасы 2,8 млн. т. Известняки пригодны для производства извести, облицовочного и бутового камня.

В 25 км восточнее г. Оренбурга расположено Неженское месторождение известняков, пригодных для производства извести, бутового камня и щебня. Запасы 2 млн. т.

В Саракташском районе в 3 км юго-восточнее пос. Кондуровка находится месторождение известняков. Запасы 16,3 млн. т. Месторождение является сырьевой базой для Оренбургского завода силикатного кирпича.

В Адамовском районе в 17 км к востоку от пос. Адамовка расположено Джуруктайское месторождение известняков, пригодных для производства извести, бутового камня и щебня. Запасы 8,3 млн. т.

В Гайском районе известняки, пригодные для производства извести и цемента, залегают во вскрышных пластах Аккермановского месторождения железных руд.

В Новоорском районе в 13 км к северу-востоку от железнодорожной станции Новоорск находится Ащебутакское месторождение известняков, пригодных для производства воздушной извести, а также бутового камня и щебня. Запасы 6 млн. т.

3.1.7.5 Облицовочный камень

Месторождения гранита и мрамора, пригодных для производства отделочных материалов, размещаются в восточных районах области.

В Адамовском районе в 5км от железнодорожной станции Адамовка расположено Яршалинское месторождение гранитов, пригодных для производства облицовочного камня, бутового камня и щебня для бетона. Запасы 2,8 млн. м³.

В Домбаровском районе в 4 км к юго-востоку от пос. Домбаровка расположено Ушкатынское месторождение гранитов, пригодных для производства строительного щебня марок 600-800, 1000-1200. Запасы 3,7 млн. м³.

В Кваркенском районе расположено два месторождения мрамора в 7 км к югу от села Кваркено: Кваркенское и Айдырлинское. Кваркенское имеет запасы 8 млн. м³, но выход блочного камня, пригодного для производства облицовочной плитки, незначителен. Поэтому мрамор этого месторождения используется для производства щебня, применяемого в технологии декоративного бетона.

Запасы мрамора Айдырлинского месторождения составляет 20 млн. м³; выход блочного камня около 20 % .

Мрамор указанных месторождений белого цвета с голубоватыми и кремовыми оттенками. В Новоорском районе в 7 км на север-восток от станции Но-

воорск расположены два месторождения гранитов. Новоорское - с запасами 65 млн. м³; граниты красноватого цвета, пригодны для производства облицовочного камня, щебня и бутового камня. Ульяновское месторождение имеет запасы 125 млн. м³. Граниты пригодны для производства заполнителей для бетона.

В Светлинском районе в 37 км западнее посёлка Буруктал расположено Буруктальское месторождение гранитов. Запасы 13 млн. м³. Граниты пригодны для производства бутового камня и щебня для бетонов.

3.1.7.6 Строительный камень

В восточных районах области залегают основные запасы строительного камня, используемого для производства бутового камня и щебня для бетона.

Наиболее крупным является Круторожинское месторождение габбро-диабазов, расположенных в Гайском районе у пос. Круторожино, в 4 км к северо-западу от Орска. Запасы 57 млн. м³. Породы пригодны для производства щебня марок от 1000 до 1400. Являются сырьём Орского щебёночного завода производительностью более 2 млн. м³ в год.

В этом же районе, в 25 км к западу от Гая и в 5 км к юго-западу от железнодорожной станции Новорудная, расположено Новокиевское месторождение амфиболитов.

Амфиболиты являются вскрышей месторождения железных руд. Получаемый из амфиболитов щебень пригоден в качестве заполнителей для бетонов, для балластного слоя железнодорожного пути.

Для производства строительного щебня могут быть использованы и отчасти используются пустые породы Гайского медноколчеданного месторождения, представленные диабазами, а также Киембаевского месторождения хризотил-асбеста, представленные серпентинитами. Названные породы характеризуются высокими физико-механическими показателями и могут быть использованы для получения высокомарочного щебня.

В 11 км юго-западнее Новотроицка расположено Хабарнинское месторождение габбро и габбро-норитов, отвечающих требованиям, предъявляемым к породам для производства бута и щебня для бетона. Можно использовать породы и для производства облицовочного камня. Запасы 18,8 млн. м³.

Вблизи Медногорска, в 2,5 км к юго-западу от города, расположено месторождение кератофилов, пригодных для получения щебня марки 1200. Большая часть пород месторождения пригодна для производства бутового камня марок 400 – 600. Запасы 2,3 млн. м³.

Также следует отметить наличие в области месторождений:

1) туфов:

а) Тереклинское; расположено в 3 км к юго-востоку от пос. Ириклинский. Запасы 1,1 млн. м³;

б) Мусогатское; расположено в 15 км на северо-восток от пос. Новоорск. Запасы 8 млн. м³;

2) опок и трепелов:

- а) Михайловское; расположено в Соль-Илецком районе, в 25 км восточнее железнодорожной станции Донгузская. Опоки пригодны для получения пильного стенового камня марок 75-100. Запасы 262 тыс. м³;
- б) Саринское; расположено в 3-6 км к северо-западу от железнодорожной станции Сара. Опоки пригодны для производства вяжущих материалов. Запасы 24 млн. м³;
- в) Акбулакское месторождение трепела и опок; расположено в 11-12 км к северо-востоку от железнодорожной станции Акбулак. Могут быть использованы при производстве портландцемента. Запасы 10,6 млн. т;
- 3) гипсового камня; месторождения «Слудная гора» и «Три карста» находятся в 10 км к юго-западу от железнодорожной станции Кондуровка - первое, и в 9 км к юго-западу от железнодорожной станции Дубиновка - второе. Запасы гипса в месторождении «Слудная гора» - 28 млн. т, а в месторождении «Три карста» – 16 млн. т. Гипс пригоден для производства гипсовых вяжущих и в качестве добавки в цемент;
- 4) хризотил-асбеста; Киембаевское месторождение. Расположено в Ясненском районе восточнее г. Ясный. Разрабатывается комбинатом «Оренбургасбест». Запасы асбеста 2-6 сортов 530 млн. т.

4 Материалы из отходов горнодобывающей промышленности

4.1 Отходы сырья металлургической промышленности

Ранее отмечалось, что основными горнодобывающими предприятиями металлургической промышленности Оренбургской области являются Гайский горно-обогатительный комбинат (ГОК), Новокиевский рудник, Аккермановский рудник. На Гайском ГОК осуществляется добыча медноколчеданной руды, а на Новокиевском и Аккермановском рудниках - добыча железной руды.

Процесс добычи руды на названных предприятиях во многом схож. В начале удаляется вскрыша, представленная в верхней своей части плодородными землями, которые, исходя из требований последующей рекультивации выработанных пространств, должны складываться неподалеку отдельно.

Затем, как правило, следуют глинистые и песчанистые породы, которые при благоприятном химическом либо гранулометрическом составе могут использоваться в производстве строительных материалов. Так глинистые породы верхнего слоя Аккермановского железнорудного месторождения используются в качестве глинистого компонента при производстве портландцемента на Новотроицком цементном заводе.

4.1.1 Аккермановское железнорудное месторождение

Основная масса вскрыши и вмещающих пород Аккермановского рудника представлена известняками. В верхних слоях - это малопрочные, засорённые примесями породы; в нижних - прочные крупнокристаллические флюсовые известняки. Химический состав известняков определяет и область их применения. Известняки, загрязненные глинистыми примесями, используют в качестве карбонатного компонента при производстве цемента на Новотроицком цементном заводе. На это предприятие поставляются и отсеvy дробления известняка (фракция менее 5 мм). Чистые известняки используют в доменном процессе при производстве чугуна на АО «Уральская сталь» и в качестве раскисляющей добавки (после обжига на известь) при производстве стали на этом же предприятии.

Из чистых известняков также обжигают известь на Новотроицком заводе силикатных стеновых материалов.

Плотные известняки могут быть использованы при необходимости и для производства щебня.

4.1.2 Новокиевский рудник

Новокиевский щебёночный завод перерабатывает на щебень амфиболитовую породу, являющуюся вскрышей железорудного месторождения, принадлежащего АО «Уральская сталь», г. Новотроицк.

Месторождение амфиболитов находится в 25 км западнее г. Гая и в 5 км к юго-западу от железнодорожной станции Новорудная. Запасы 19,6 млн. м³.

Амфиболиты – плотные крепкие породы от черного до зелено-серого цветов. Истинная плотность – 2,95-3,11 г/см³, пористость – 0,66-6,35 %, средняя плотность – 2,7-3,05 г/см³, водопоглощение – 0,06-1,26 %. Марочная прочность пород 800-1000 кг/см². При дроблении породы получают щебень, который пригоден для получения тяжелого, декоративного и дорожного бетона, балластного слоя железнодорожного пути. Морозостойкость щебня – не ниже марки 150. Щебень может быть использован для получения тяжелого бетона марок не менее 300. Балансовые запасы по категориям В+С1, составляет 17 млн. м³. Прирост запасов возможен.

В процессе дробления амфиболитов на щебень, в свою очередь, образуются отходы – отсеvy дробления размером частиц не более 5 мм. Проектная производительность щебёночного завода 600 тыс. м³ в год. При работе щебёночного завода на полную мощность таких отходов ежегодно образуется около 90 тыс. м³.

Отсевы дробления могут быть использованы в качестве мелкого заполнителя при производстве асфальтобетонов. Следует отметить, что отсутствие в составе асфальтобетонной смеси песчаной фракции из отсеvов дробление горных пород существенно снижает качество асфальтобетона.

Одной из областей использования амфиболитов является производство строительной керамики. Это объясняется хорошей спекаемостью амфиболитов - магнезиальных силикатов, - с керамическим алюмосиликатным черепком. Установлено, что добавка амфиболитового песка с размером зёрен не более 2 мм в количестве до 40 % не снижает прочности обожженного черепка. Следует ожидать положительного эффекта от использования отсеvов дробления амфиболитовых пород в качестве отошающей добавки при производстве керамического кирпича способом пластического формования.

4.1.3. Гайский горно-обогатительный комбинат

Основной продукцией Гайского ГОК являются медный и медно-цинковый концентраты, получаемые при флотационном обогащении соответствующих руд. При добыче руд удаляется вскрыша и извлекается значительное количество скальных вмещающих пород. Вскрыша представлена пиррофиллитовыми кварцитами. Основная толща месторождения (вмещающие породы) представлены диабазами и диабазовыми порфирами. Породы имеют высокие, но крайне неоднородные физико-механические характеристики: плотность - 2,68-3,08 г/см³; пористость - 0,34-4,9 %; прочность при сжатии - 220-1300 кг/см².

Более низкими показателями обладают верхние слои вскрыши; нижние слои вскрыши и вмещающие породы характеризуются более высоким каче-

ством и могут быть переработаны в щебень для бетона. Породы из верхних слоев вскрыши отвечают требованиям, предъявляемым к бутовому камню и щебню для балластного слоя железнодорожных путей.

В отвалах Гайского ГОК находится 216 млн. м³ вскрышных пород и некондиционных руд и 32,6 млн. т хвостов обогащения. Хвосты обогащения представлены частицами размером менее 1 мм, причем содержание фракции менее 0,074 мм составляет 35-40 %. Ежегодно образуется около 1,5 млн. т хвостов обогащения.

Хвосты характеризуются высоким содержанием кремнезёма (до 75 %) и поэтому могут быть использованы в качестве кремнеземистого компонента при производстве ячеистого бетона. Челябинский УралНИИСТРОМ разработал технологию производства ячеистого бетона с использованием хвостов обогащения.

4.2 Отходы промышленности строительных материалов

К данной группе отходов относят попутные продукты, которые образуются при производстве строительных материалов непосредственно из горных пород. Подобные отходы образуются на Орском щебёночном заводе и ОАО «Оренбургасбест».

4.2.1 Орский щебёночный завод

Расположен в непосредственной близости от г. Орска (в 12 км северо-западнее города). На заводе перерабатываются на щебень габбро-диабазовые породы Крутороженского месторождения. Разведанные запасы составляют 60 млн. т.

Породы характеризуются высокой плотностью и прочностью. Прочность пород на большинстве участков составляет 1000-1200 кг/см², а на некоторых достигает 1400 кг/см². Слабые вскрышные породы (прочность 300-500 кг/см²) направляются в отвал, объём которого превышает 4 млн. м³. Переработка вскрышных пород нецелесообразна, т.к. наряду со слабыми породами в отвале находятся и грунты.

Товарной продукцией завода является щебень марок 1000, 1200, 1400 фракций 5-10, 5-20, 10-20, 20-40, 40-70 мм. Иногда выпускают фракции 3-10 и 3-20 мм.

В качестве отходов образуются отсеивы дробления размером 0-3 и 0-5 мм, которые по своим характеристикам отвечают требованиям на песок из отсеивов дробления горных пород по ГОСТ 8736-93. Такой песок может быть использован в качестве мелкого заполнителя при производстве тяжёлых бетонов, растворов, устройства оснований и покрытий автомобильных дорог.

При производительности завода около 2,1 млн. м³ в год выход отсеивов дробления достигает 0,28 млн. м³. Песок, в основном, отгружают асфальтобетонным заводам области.

В последние годы наблюдается тенденция использовать отсе́вы дробления в качестве заполнителя при производстве стеновых материалов – кирпича и камней бетонных.

Технические характеристики песка, фракция 0-5 мм, приведены ниже (результаты анализа усреднённой пробы).

Насыпная плотность – 1,55 т/м³.

Содержание пылевидной фракции, определённой методом отмучивания – 9,7 %.

Зерна слабых пород – отсутствуют.

Содержание зёрен крупнее 10 мм – 3 %.

Содержание зёрен крупнее 5 мм – 23 %.

Модуль крупности песка – 2,85.

Зерновой состав песка (фракция менее 5 мм) приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Зерновой состав песчаной фракции

Зерновой состав	Размер отверстий сит, мм					
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,14	Менее 0,14
Частные остатки, %	22,0	20,0	18,0	15,0	11,0	14,0
Полные остатки, %	22,0	42,0	60,0	75,0	86,0	100,0

В последние годы в России, а несколько ранее за рубежом, интенсивно развивается технология грунтобетонов, связующим в которых является грунт (глинистые частицы), а заполнителем песок, в том числе и из отсе́вов дробления.

Нами была разработана технология производства кирпича бетонного способом полусухого прессования из цементно-песчаной смеси с добавкой минерального наполнителя. Последняя позволяет повысить прочность сырца до значений, обеспечивающих безопасное транспортирование и укладку сырца на поддоны (не менее 20 кг/см²). В качестве добавки следует использовать тонкодисперсные компоненты (золу ТЭС, глины и т.п.), обеспечивающие оптимальную капиллярно-пористую структуру сырца. Известно, что именно на действие капиллярных сил приходится более 80 % прочности свежесформованного сырца. Поэтому, несмотря на то, что кирпич, сформованный из чисто цементно-песчаной смеси, имеет более высокую конечную прочность в сравнении с кирпичом, сформованным из подобной смеси, но с добавкой тонкодисперсных компонентов, технологически целесообразно и возможно изготовление кирпича из смесей, содержащих наряду с мелким заполнителем оптимального зернового состава и цементном также тонкодисперсный наполнитель.

Прочность при сжатии изделий достигает 200 кг/см^2 , а при изгибе 35 кг/см^2 , что полностью отвечает требованиям, предъявляемым к стеновым материалам. Изделия также отвечают требованиям по морозостойкости, предъявляемым к стеновым материалам, используемым для наружных работ.

Нами были разработаны технические условия на кирпич бетонный из отсеков дробления и технологический регламент на процесс производства кирпича из мелкозернистого бетона на основе отсеков дробления. Заложенная в регламенте технологическая схема отличается простотой и надёжностью. Но в связи с простотой схемы для неё характерен низкий уровень механизации погрузочно-разгрузочных работ и процесса укладки сырья на поддон. Технологическая схема приведена на рисунке 3.

Производительность технологической линии определяется производительностью формовочного участка. При установке одного пресса ПСКА-2050 с часовой производительностью 275 шт. усл. кирпича годовая производительность участка при условии его двухсменной работы по 8 часов в смену и пятидневной рабочей неделе при коэффициенте использования оборудования равном 0,82 составляет около 1 млн. шт. усл. кирпича в год.

Существенным недостатком изделий является их высокая плотность, достигающая 2400 кг/м^3 , что исключает их использование непосредственно для кладки наружных стен вследствие высокой теплопроводности материала. Однако, отмечаемая в последнее время тенденция к возведению многослойных стен с использованием эффективных теплоизоляционных материалов (пенополистирол, минераловатные плиты и т.п.), позволяет использовать грунтобетонный кирпич и для возведения наружных стен. Для возведения внутренних и наружных стен неотапливаемых помещений такой кирпич может использоваться практически без ограничений.

Другая область использования отходов и отсеков дробления Орского щебеночного завода - производство асфальтобетонов.

4.2.2 ОАО «Оренбургасбест»

Предприятие расположено в г. Ясном Ясненского района. Предприятие производит хризотил-асбест 3-6 сортов. Проектная производительность предприятия 550 тыс. т асбестового волокна в год. В 1991 г. было произведено 555 тыс. т асбестового волокна, 300 тыс. м^3 щебня фракции 5-20 мм и 360 тыс. м^3 щебеночно-песчаной смеси и посыпки для рубероида.

Для ОАО «Оренбургасбест» в сравнении с другими предприятиями Оренбуржья характерно то, что отходы на нем образуются в наибольшем количестве, а перерабатываются в наименьшем. Последнее обстоятельство объясняется неблагоприятным географическим расположением комбината в юго-восточной малонаселённой части области на тупиковой железнодорожной ветке.

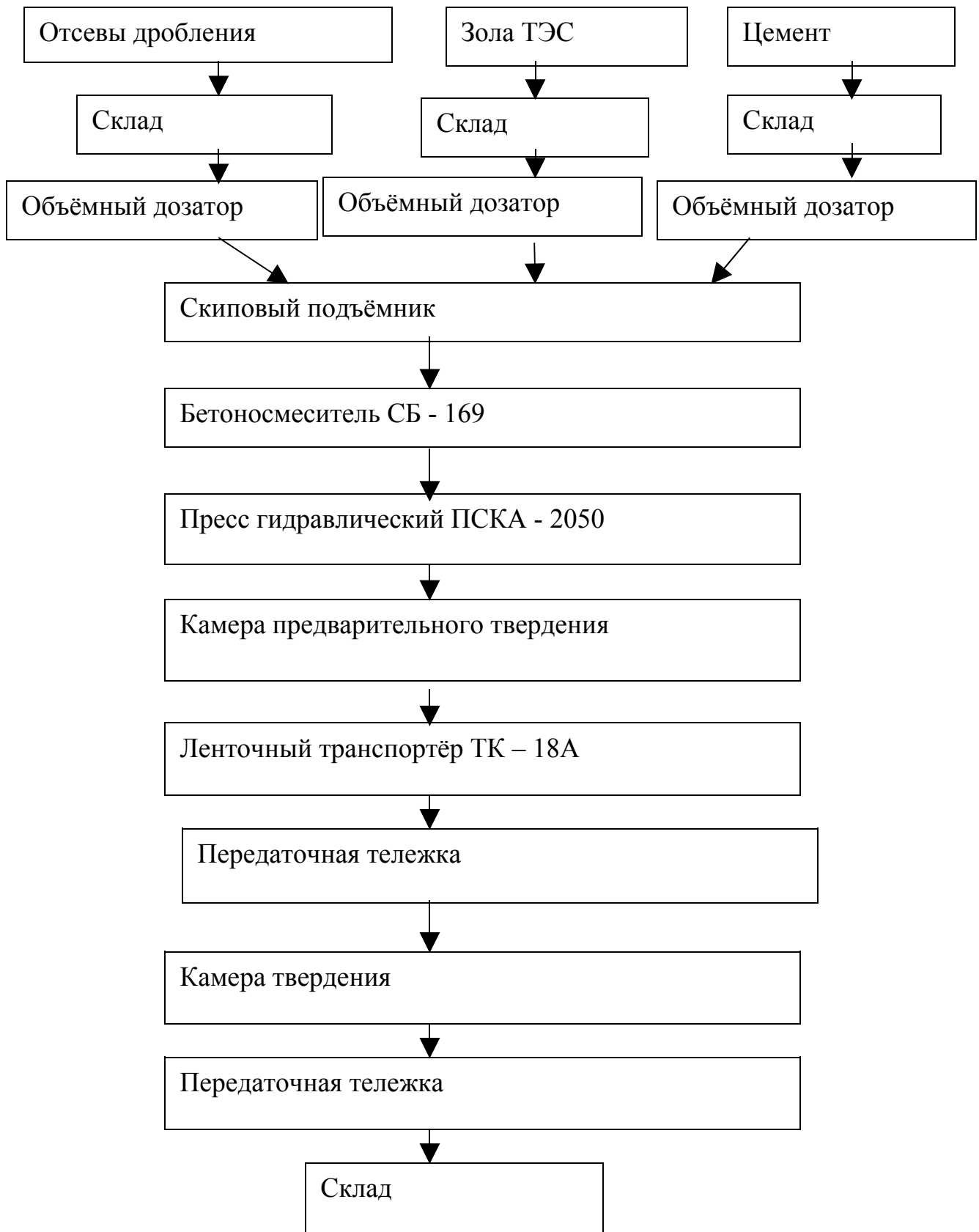


Рисунок 3 – Технологическая схема производства грунтобетонного кирпича.

Отходы образуются при переработке асбестосодержащего сырья серпентинитовых, перидотитовых, порфириновых и прочих вмещающих пород. Разработка месторождения началась с 1979 г.

Вскрыша представлена слабыми серпентенистыми породами, не представляющими интереса, и отправляется в отвал.

Разрабатываются коренные породы прочностью 1400-2100 кг/см². Ежегодно извлекается 20 млн. т горной массы. Из них 7 млн. т руды направляется на переработку на асбестообогащительную фабрику (АОФ), а 13 млн. т породы складывается вблизи карьера, а затем используется для засыпки горных выработок. Объём отвалов вскрышных, малопрочных и пустых пород вблизи карьера превышает 200 млн. т.

Переработка асбестосодержащих руд осуществляется по схеме, представленной на рисунке 4.

Руда, поступающая с карьера, на первой стадии переработки в приемно-дробильном отделении подвергается измельчению в щековой дробилке крупного дробления. Затем после грохочения мелкая фракция направляется на склад, а крупная на дробление по трёхступенчатой схеме в конусных дробилках КМД.

Далее руда подвергается сушке, а затем направляется на измельчение в вертикальные молотковые дробилки. Измельчение в последних осуществляется в несколько стадий, а продукт измельчения подвергается грохочению на резиновых ситах с одновременной интенсивной аспирацией сит. Аспирационный воздух направляется в систему пылеосаждения, оборудованную циклонами и рукавными фильтрами, в которых осаждаются асбестовое волокно. Из бункеров циклонов и рукавных фильтров асбест направляется на прессы-упаковщики, на которых осуществляется упаковка продукции в бумажные мешки. В качестве отхода при грохочении продуктов дробления руды в молотковых дробилках образуются: щебень, фракция 0-20 мм; посыпка марка ПК-1,25.

В 1998 г. было переработано 7832 тыс. т руды. При этом было получено: асбеста 3-6 сортов 560 тыс. т; посыпки ПК - 1,25- 56,5 тыс. т; щебня – 183,5 тыс. м³. Остальное (около 6953 тыс. т) - щебёночно-песчаная смесь.

Полностью используется в производстве строительных материалов посыпка (изготовление рубероида) и щебень (дорожное строительство). Частично используется и щебёночно-песчаная смесь - отсыпка дорог, благоустройство городских территорий, производство асфальтобетонов. Количество отгружаемых потребителю отходов – посыпка, щебень, щебёночно-песчаная смесь, - может быть увеличено в любой момент в зависимости от потребности.

В отвале АОФ по состоянию на 1997 г. находилась 80 млн.т щебёночно-песчаной смеси ежегодный выход отходов с АОФ на 1999 г. составил 7,5 млн.т.

Каковы пути и перспективы расширения утилизации отходов комбината «Оренбургасбест»?

Расширения производства посыпки для рубероида ожидать не приходится. Да и незначительный объём её производства и потребления в сравнении с объёмом отходов комбината проблемы не решает.

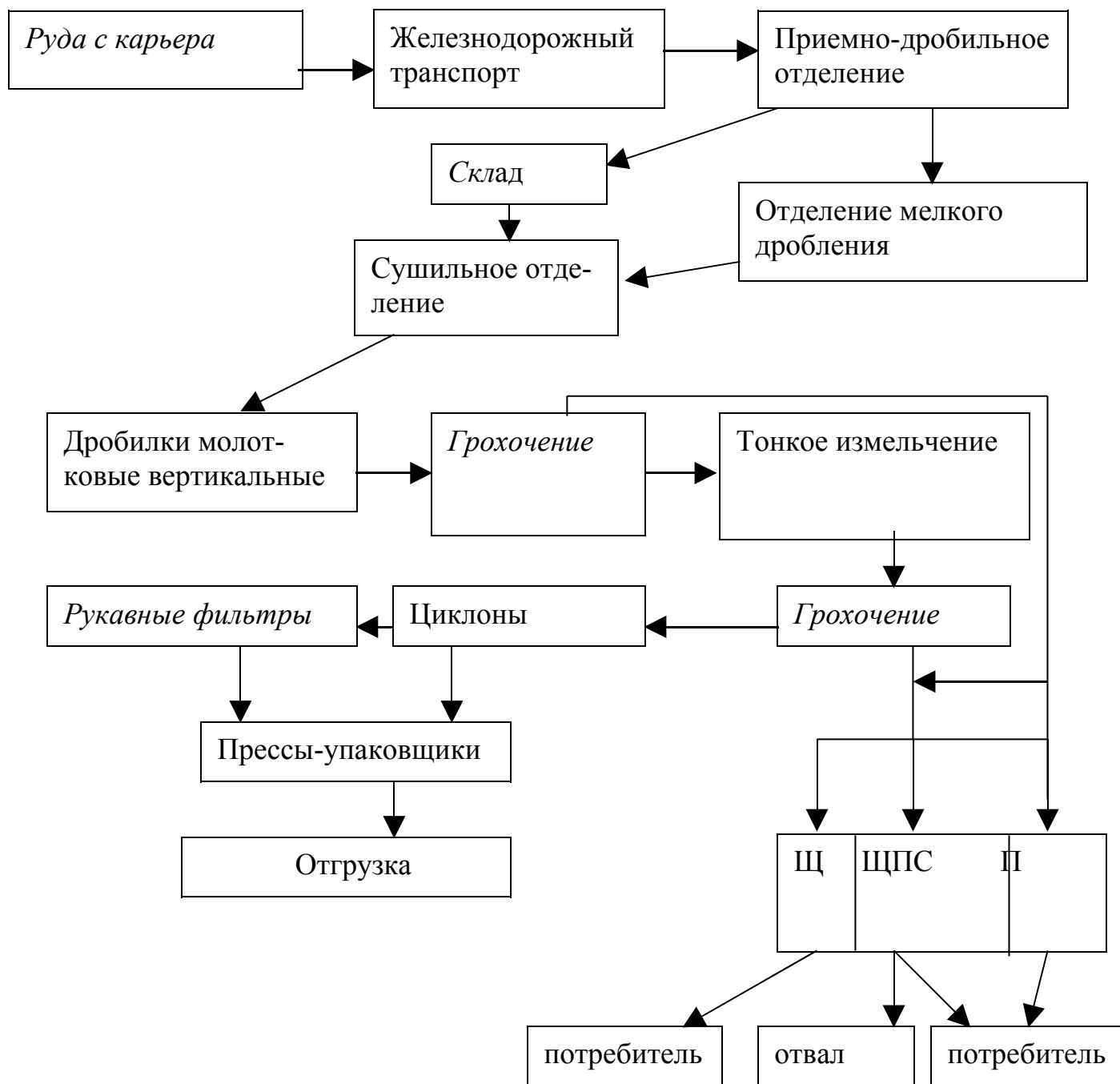


Рисунок 4 – Схема производства асбеста

Увеличение объёма потребления щебня для производства бетона тоже маловероятно, поскольку содержание в нем асбеста превышает нормативные 1 %, а это приводит к повышению водопотребности бетонной смеси и снижению качества бетона. К тому же область располагает прекрасным круторожинским щебнем, который используют при производстве бетона все строительные организации Оренбуржья.

Наиболее реальным и перспективным направлением использования многотоннажных отходов (щебёночно-песчаная смесь и щебень) нам представляется отсыпка дорог и производство асфальтобетона. Опыт подобного исполь-

зования рассматриваемых отходов имеется и на комбинате «Оренбургасбест» и на родственных ему по профилю производства предприятиях, в частности, на Боженковском и Джетыгаринском асбестовых комбинатах. Особенно широко используют серпентинитовый щебень при отсыпке железнодорожного полотна. Установлено, что с течением времени под воздействием воды пылевидная фракция схватывается и омоноличивает отвал либо отсыпаемое дорожное полотно.

5 Материалы из отходов металлургической промышленности

Отходы металлургической промышленности в зависимости от места их образования и агрегатного состояния подразделяются на следующие основные группы:

- попутно добываемые нерудные породы и отходы обогащения;
- металлургические шлаки;
- пыли и шламы газоочистки;
- шламы основного технологического производства.

В зависимости от химического состава эти отходы, равно как и вообще отходы в целом, могут быть подразделены на три группы:

- кремнеземистые материалы – содержание SiO_2 превышает 50 %;
- известковые материалы - содержание CaO превышает 50 %;
- известково-кремнеземистые материалы - содержание CaO составляет 20-50 % и содержание SiO_2 также находится в пределах 20-50 %.

Попутно добываемые продукты и отходы обогащения представлены, главным образом, кремнеземистыми породами. Если, к примеру, рассмотреть вскрышу Курской магнитной аномалии, то в ней преобладают гнейсы, амфиболиты, кварциты, сланцы, кварцитопесчаники. Кремнезем в породах может содержаться как в свободном, так и в связанном (амфиболиты) состоянии. Содержание оксидов меняется по различным фракциям.

Вскрыши также могут быть представлены карбонатными и глинистыми породами. Карбонатные породы – известняк (содержание CaO превышает 50 %). Глинистые породы характеризуются высоким содержанием SiO_2 , причем до 35-45 % кремнезема находится в свободном состоянии. Промежуточной породой является мергель, в котором содержание SiO_2 достигает 10-15 %.

5.1 Технологии образования и характеристики отходов чёрной металлургии

В настоящее время металлургию рассматривают как совокупность переделов, необходимых для получения из сырья химически чистого металла или сортового сплава, пригодного для использования в других отраслях промышленности.

Около 95 % выплавляемого металла составляют чёрные металлы: железо и его сплавы, мировой выпуск которых в 90-е годы достиг 800 млн. т.

5.1.1 Доменный передел

Основным технологическим переделом чёрной металлургии является доменный. Сущность его сводится к тому, что шихта - смесь рудных и флюсующих материалов, - подвергается термической обработке в домне, в результате которой получают чугуны. Мировое производство чугуна достигает 550 млн. т в год. В СССР в период 1981-1990 г. выпуск чугуна составлял 109-115 млн. т в год.

Основными компонентами доменной шихты являются железные руды, агломерат, окатыши. Железные руды по химическому составу чаще всего представлены магнетитами, гематитами, бурыми железняками и сидеритами. Магнетит Fe_3O_4 содержит в чистом виде 72,4 % железа, гематит Fe_2O_3 – 70 % железа. Бурые железняки представлены водными минералами лимонитом ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) и гетитом ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$); содержат 37-40 % железа.

Сидеритовые руды образованы одноимённым минералом сидеритом $FeCO_3$; руды содержат 30 % железа.

Современная технология доменной плавки нуждается в богатых по железу и хорошо окискованных материалах. Этого достигают обогащением руд, агломерацией или обжигом окатышей. В состав доменной шихты, помимо рудной части и флюсов, входит топливо (кокс) при расходе его около 500 кг/т чугуна, а также ряд отходов производства (колошниковая пыль и т.п.) и специальных добавок.

Материалы, поступающие в доменную печь, претерпевают физические и химические изменения в соответствии с температурными зонами.

Удаление влаги, включая гидратную, происходит в верхней части шахты доменной печи при температуре не превышающей 400-600 °С. Карбонатные породы разлагаются при температуре 900-1000 °С (известняк) и 600-800 °С (доломит).

Основным физико-химическим процессом доменной плавки, определяющим её цель, является восстановление оксидов железа монооксидом углерода и углеродом. Сгорание кокса протекает в нижней части домны на уровне фурм, через которые подаётся под давлением 0,3-0,4 МПа воздух, предварительно нагретый до 1200-1400 °С. При этом протекает реакция



Диоксид углерода затем взаимодействует с углеродом



В зоне горения температура достигает 1850-1900 °С.

Поднимаясь по печи, газы, содержащие оксид углерода, восстанавлива-

ют оксиды железа до металлического состояния в соответствии с правилом последовательных превращений



Возможно также непосредственное восстановление FeO углеродом



Наряду с оксидами железа в домне практически полностью восстанавливаются примеси – оксиды никеля, свинца, меди, цинка, фосфора, – частично – оксиды кремния, марганца, хрома, ванадия, титана. Эти элементы, за исключением свинца и цинка, практически полностью переходят в чугун.

Восстановление рудной части заканчивается образованием железной губки, которая при контакте с коксом науглероживается, образуя железоуглеродистый сплав (чугун). Металл, расплавляясь, каплями стекает по кускам кокса, растворяя углерод. Чугун, содержащий 4,3 % углерода, плавится при температуре 1130 °С.

Невосстановленная часть доменной шихты представлена преимущественно кислыми (SiO_2 , Al_2O_3) и основными (CaO , MgO) оксидами пустой породы и золы кокса и образует шлаковый расплав. Вследствие существенного различия в плотности чугуна ($6,0 \text{ г/см}^3$) и шлакового расплава ($3,3\text{-}3,5 \text{ г/см}^3$) наблюдается их разделение в нижней части домны - в горне.

Чугун и шлаковый расплав периодически выпускают из домны (4-8 раз в сутки) - сначала шлак, а затем чугун. Чугун сливают в чугуновозный ковш ёмкостью до 140 т, шлаковый расплав - в шлаковозные ковши объёмом до 24 м³.

Чугун содержит более 90 % железа, 1,7-4,5 % углерода, некоторое количество кремния, марганца фосфора и серы. По назначению чугуны подразделяют на передельные, предназначенные для переработки в сталь, и литейные.

Для доменного процесса характерно наличие значительного количества участков пылевыделения. Основное количество пыли образуется в колошниках доменной печи, через которые производится загрузка шихты и кокса. Поскольку работа печи осуществляется под разрежением, то колошниковая пыль удаляется из рабочего пространства печи вместе с аспирационными газами. Характеристика колошниковых газов: температура 175-250 °С, выход 1100-2200 м³ на 1 т чугуна; состав, %: CO - 23-40; CO₂ - 1,5-6,0; остальное – азот; теплота сгорания - около 4 МДж/м³; запылённость - 30-60 г/м³. Вынос пыли с колошниковыми газами достигает 100 кг на 1 т чугуна.

Колошниковые газы проходят три стадии очистки от пыли: грубую, полутонкую и тонкую.

Грубую очистку осуществляют в циклонах, степень очистки до 80 %, запыленность газов на выходе 4-20 г/м³. Состав осаждённой при грубой очистке пыли близок к составу шихты. Колошниковую пыль используют в агломерационной шахте.

Полутонкую очистку с эффективностью 80-96 % производят в скрубберах; остаточное содержание пыли - 0,45-1,60 г/м³. Образовавшийся шлак направляют в шламохранилище и на утилизацию.

Шламы содержат, %: Fe - 30-45; Fe₂O₃ и FeO – 45-70; CaO - 3-20; SiO₂ – 6-9; C – 10-25; Zn – 1,5-15; S – 0,2-0,6.

Тонкая очистка газов осуществляется обычно в мокрых электрофильтрах, вместе с которыми устанавливаются трубы Вентури производительностью до 380 тыс. м³/ч. Содержание пыли в газах после тонкой очистки составляет 5-15 мг/м³.

Доменных шлаков образуется около 400-600 кг на 1 т чугуна. В 1984 г. выход доменных шлаков в СССР составил 50 млн. т.

5.1.2 Сталеплавильный передел

Сталь - основной конструкционный материал всех сфер материального производства. Мировой выход стали достигает 800 млн. т в год. В 1988 г. в СССР выпускали 163 млн. т стали.

Сущностью сталеплавильного процесса является переработка чугуна в сталь за счёт понижения содержания углерода с 1,7-4,5 % до 0,01-1,7 %. Этого достигают выжиганием углерода кислородом. Наряду с углеродом из жидкого чугуна выжигают и другие примеси (Si, P, S, Mn). Примеси, взаимодействуя с кислородом воздуха, а также дополнительно вводимыми флюсами, образуют оксид углерода, а также жидкие оксиды кремния, марганца, фосфора, сульфатной и сульфидной серы. Последние образуют расплавленный сталеплавильный шлак.

При переработке чугуна в сталь дополнительно могут вводиться легирующие добавки (хром, никель, ванадий, титан и др.), придающие металлу специфические свойства.

В настоящее время в металлургии развивают в основном кислородно-конвертерное производство стали (ККП), на долю которого приходится 60-80 % её выплавки, а также электроплавильное – 18-37 %. В странах СНГ также применяют устаревший мартеновский способ. В 1990 г. в СССР структура производства стали была следующей, %: ККП - 35, электроплавка - 13, мартеновский способ - 52.

В 1999 г. в России мартеновским способом производилось только 27 % стали. Все названные способы производства стали являются периодическими.

Сущность **кислородно-конвертерного процесса** заключается в том, что через жидкий чугун, залитый в конвертер, продувают технически чистый кислород, окисляющий углерод и другие примеси. Для процесса характерна высо-

кая скорость окислительных реакций, обуславливающая минимальную длительность продувки (10-30 мин), автогенность его, не требующая дополнительного использования топлива, т.к. процессы окисления примесей являются экзотермическими.

Также наблюдается и окисление железа до закисного состояния FeO, но большая часть FeO, взаимодействуя затем с кремнием по реакции (4.7), вновь восстанавливается до металла



И лишь незначительная часть железа переходит в шлак. В шлак, наряду с кремнием, марганцем и фосфором, переходит до 30-40 % серы; 10 % серы переходит в газообразное состояние. Остальное количество серы и других примесей удаляют последующим внепечным рафинированием металла в сталеразливочных ковшах за счёт ввода синтетических шлаков и других реактивов.

При конвертерном процессе температура расплава за счёт протекания окислительных реакций возрастает с 1450 до 1650-1700 °С. Исходные материалы ККП чугуна (78-90 %) и скрап (металлолом) - остальное.

Усреднённые отходящие газы конвертерной плавки имеют состав, %: CO – 67-79; CO₂ – 13-16; H₂ – 0-3; H₂O – 0-3; N₂ – 5-14. Запылённость газов составляет 10-30 г/м³. Поскольку в газах содержится значительное количество оксида углерода и высока опасность взрыва при последующей их очистке в электрофильтрах, то практикуют дожигание газов путём смешения их с воздухом.

Очистку газов осуществляют по мокрой схеме в скрубберах и трубах Вентури. В случае полного дожигания оксида углерода в газах их очистку производят в электрофильтрах.

При мокрой газоочистке образуются конвертерные шламы в количестве 1,5-2 % от массы металла. Плотность шлама в сухом состоянии 3,5-5 г/см³. Химический состав шламов, %: Fe – 50-66; Fe_nO_m – 90-92; CaO – 5-12; SiO₂ – 1,5-2,5; C – 1-2; Zn – 0,2-4; S – 0,04-2.

Гранулометрический состав шламов, %: частиц крупнее 100 мкм - 30-35; 8-100 мкм - 50-60; менее 8 мкм - до 20.

Электросталеплавильные печи используют при получении высококачественных сталей с пониженным содержанием серы (менее 0,05 %) и фосфора (менее 0,04 %). Наиболее распространены трехфазные дуговые электропечи с тремя электродами и непроводящей подиной. Нагрев металла происходит в основном за счёт тепла, выделяемого дугами.

Наиболее распространены печи с основной по химическому составу футеровкой. При такой футеровке печей шихту составляет стальной лом, легированные металлические отходы, передельный чугун, шлакообразующие и легирующие добавки, раскислители и другие материалы. Плавку ведут с полным окислением примесей и без их окисления.

Процесс с полным окислением проводят тогда, когда перерабатывают материалы с повышенным содержанием фосфора и серы. В этом случае в ших-

ту загружают дополнительно железную руду и в процессе плавки дополнительно продувают кислород, что позволяет окислять не только серу и фосфор, но и углерод, и прочие примеси. Для перевода окисленных примесей в шлак и лучшего шлакоотделения в печь присаживают известь или известняк (1,5-2,0 % от садки).

После окисления переходят к восстановительному периоду плавки с целью раскисления (обескислороживания) металла и удаления серы. С этой целью в расплав вводят сильные восстановители (молотый кокс, ферросилиций, силикокальций, алюминий), в результате чего оксиды железа и марганца восстанавливаются до металлического состояния.

Конечный состав шлака, %: (CaO+CaF₂) – 55-60; SiO₂ – 18-23; MgO – 9-14; Al₂O₃ – 5-10; FeO, MnO, S – менее 0,5 каждого.

Плавка без окисления (переплав) применяется для легированных отходов и отходов металлообрабатывающих предприятий.

Химический состав шламов газоочистки определяется марками выплавляемых сталей и изменяется в широких пределах, %: Fe – 30-55; CaO – 15-17; SiO₂ – 2-12; Al₂O₃ – 0,3-10; MgO – 5-27; MnO – 1,5-5,5; P₂O₅ – 0,02-0,25; S_{общ.} – 0,02-0,5; Cr – до 10; Ni – до 8; Pb – до 1.

Плотность шламов (сухое вещество) 3,0-4,5 г/см³; они мелкодисперсны (смотри таблицу 3).

Таблица 3 - Гранулометрический состав шламов

Характеристика шламов	Размер частиц, мкм			
	Более 100	10-100	5-10	Менее 5
Массовая доля, %	1,7-7,0	17-48	20-40	20-40

Мартеновский процесс ведут на поду пламенной отражательной печи. Печь имеет прямоугольное сечение; длина печи значительно превышает ширину и высоту. Нагрев шихты осуществляется за счёт сжигания топлива в горелках, расположенных в фасадной части печи над шихтой. Отдав тепло шихте, газы удаляются с противоположной от горелок стороны. Значительная часть теплового потока отражается от свода печи и за счёт лучеиспускания передаётся ванне печи.

В мартеновских печах осуществляется регенерация отходящих газов, заключающаяся в подогреве воздуха и газообразного топлива до 1100-1200 °С перед вводом их в печь. Топливо сжигают в печи с коэффициентом избытка воздуха 1,05, что обеспечивает создание в печи окислительной атмосферы (1-3 % O₂ и 7-15 % CO₂).

Реализуют две разновидности мартеновского процесса: скрап-процесс и скрап-рудный процесс. На металлургических заводах с доменным процессом

осуществляет скрап-рудный процесс. Основной частью шихты в данном варианте является жидкий чугун (55-80 % от массы металла в шихте), остальное: добавки скрапа (стальной лом) - 10-15 % , железные руды и известняки.

Шлак мартеновского производства близок по составу конверторному и при основности 2,0-3,5 содержит, %: CaO – 31-56; SiO₂ – 16-22; MgO – 6-14; Al₂O₃ – 1-10; FeO – 6-18; P₂O₅ – 0,6-2,1.

Газы мартеновских печей имеют запыленность 2-10 г/м³ и очищаются в тканевых фильтрах, трубах Вентури, сухих горизонтальных электрофильтрах. Химический состав шламов, %: Fe – 55-64; Fe_nO_m – 67 – 85; S – 0,04-1,4; Zn – 0,5-1,15; Cu – 0,11-0,20; C – 0,2-0,7; F – 0,02-0,16; Cl – 0,02-0,2. Плотность шламов (сухое вещество) - 4,5-5,0 г/см³, выход около 1,5 % от массы стали.

Наиболее массовым видом отходов сталеплавильного производства являются шлаки. Их образуется 7-10 % от массы выплавляемой стали. В СССР в 1984 г. было получено 23,3 млн. т сталеплавильных шлаков.

5.1.3 Характеристика шлаков

5.1.3.1 Доменные шлаки

Доменные шлаки наиболее благоприятны по своему химическому составу для последующей переработки в строительные материалы.

Основу шлаков составляют четыре компонента - CaO, SiO₂, Al₂O₃ и MgO, - суммарное содержание которых может достигать 98 %. Кроме того в шлаке содержатся MnO, FeO и сера и в значительных количествах микропримеси (соединения титана, ванадия, хрома, никеля, меди, стронция и т.д.).

Важной характеристикой шлаков является модуль основности

$$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (8)$$

где CaO, MgO, SiO₂ и Al₂O₃ - содержание указанных оксидов в шлаке, %.

В зависимости от его величины шлаки подразделяются на: основные - M_o более 1; кислые - M_o менее 1 и нейтральные - M_o около 1. Модуль основности позволяет судить о гидравлической активности вяжущих материалов, получаемых способом спекания (гидравлическая известь, роман-цемент), т.е. в системах, в которых SiO₂ и Al₂O₃ связаны в силикаты и алюминаты кальция и магния.

Однако в шлаках SiO₂ и Al₂O₃ могут входить в комплексные соединения - алюмосиликаты кальция и магния и другие соединения. Поэтому для оценки гидравлической активности шлаков, как компонентов портландцемента введен коэффициент качества КК

$$KK = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + TiO_2} \quad (9)$$

при MgO менее 10 %;

$$KK = \frac{CaO + Al_2O_3 + 10}{(SiO_2 + TiO_2) + (MgO - 10)} \quad (10)$$

при MgO более 10 %.

Достаточно объективную характеристику шлаков можно получить исходя из их минералогического состава. Тороповым Н.А. и Астреевой О.М. была предложена классификация шлаков по минералогическому составу. В соответствии с ней выделяют 5 групп шлаков.

1. Аллюминатные: 50-56 % Al_2O_3 при 36-40 % CaO и 8-11 % SiO_2 .
2. Геленитовые (содержат C_2AS): 36-41 % CaO, 18-38 % Al_2O_3 , 26-33 % SiO_2 , 3-5 % MgO.
3. Окерманитовые: в отличие от геленитовых содержат больше MgO (6-8 %) и меньше Al_2O_3 (11-14 %) и CaO (30-38 %).
4. Ортосиликатные:
 - а) кальциевые - 41-42 % CaO, до 22-24 % Al_2O_3 и до 30 % SiO_2 ;
 - б) марганцевые (тефронитовые) - содержат до 24 % MnO.
5. Метасиликатные:
 - а) волластонитовые - 7-8 % Al_2O_3 , 38-41 % CaO, 41-43 % SiO_2 ;
 - б) анортитовые - 24-28 % CaO, 23-31 % Al_2O_3 , 34-38 % SiO_2 ;
 - в) родонитовые - 9-13 % MnO.

В зависимости от условий охлаждения различают шлаки гранулированные и негранулированные. Грануляция шлаков способствует фиксации в их структуре стекловидной фазы, обладающей, как правило, большей активностью, чем большинство кристаллических фаз шлаков.

5.1.3.2 Сталеплавильные шлаки

Химический состав сталеплавильных шлаков достаточно подробно приведен в разделе 5.1.2. Дополнительно можно отметить, что основность сталеплавильных шлаков рассчитывается по формуле отличной от применяемой при расчёте основности доменных шлаков. Для сталеплавильных шлаков модуль основности равен

$$M_o = \frac{CaO}{SiO_2} \quad (11)$$

где CaO и SiO_2 - содержание соответствующих оксидов в шлаке, в %

По величине модуля основности сталеплавильные шлаки подразделяются на:

- низкоосновные - $M_o=1-1,5$;
- средней основности - $M_o=1,6-2,5$;
- высокоосновные - M_o более 2,5;
- кислые - M_o менее 1.

При варке стали шлак сливают дважды: первый раз по окончании процесса окисления примесей, а второй - после проведения процесса раскисления, за счёт ввода сильных восстановителей. Вторичные шлаки характеризуются большей основностью в сравнении с первичными. Для мартеновских шлаков: $M_o=1-2$ - первичные; $M_o=2-4$ - вторичные. Электросталеплавильные шлаки: первичные - $M_o=1,6-2,4$; вторичные - $M_o=1,7-3,1$.

5.2 Технология образования и характеристика отходов цветной металлургии

Одним из основных цветных металлов является медь. В основе технологии её получения лежат металлургические процессы. Технология других цветных металлов, отходы производства которых рассматриваются в данном курсе, подобна технологии меди.

Чистая медь – металл розового цвета плотностью 8,9 г/см³ и температурой плавления 1083 °С. Общий объём мирового производства меди в 90-е годы составил 15 млн. т, в том числе в США - 1,5 млн. т.

Содержание меди в руде невелико, обычно 1-2 %. Минимальное количество меди в промышленных рудах - 0,6-0,8 %. Около 85 % её извлекают из сульфидных, а остальное из окисленных руд.

Основные медьсодержащие минералы: халькопирит $CuFeS_2$ (медный колчедан), борнит Cu_3FeS_4 , халькозин Cu_2S , ковеллин CuS , куприт Cu_2O , тенорит CuO .

Основные типы медных руд (колчеданные и полиметаллические) включают наряду с медью 15-40 % Fe, 20-44 % S, 5-12 % SiO_2 , а также другие цветные металлы – цинк, свинец, никель, золото, серебро и т.д.

Руду подвергают обогащению методом флотации, получая при использовании сульфидного сырья концентраты, содержащие, %: Cu - 25-60; Fe - 10-36; S - 15-40; SiO_2 - 5-25. В концентрат из руды извлекают до 90 % меди. Низкое содержание меди в руде обуславливает весьма значительную добычу медных руд до - 2 млрд. т ежегодно.

Пирометаллургический способ производства меди включает обжиг концентратов, плавку на штейн, конвертирование штейна, огневое и электролитическое рафинирование меди.

Обжиг концентратов проводят для снижения содержания серы и перевода части сульфидов в оксиды, что обеспечивает при последующей плавке получение более богатого по меди сплава сульфидов (штейна). Обжигают бедные концентраты, содержащие не более 25 % меди.

Шихта для обжига содержит 70-80 % концентрата, 15-20 % кварцевых флюсов, 2-3 % известняка и 2-3 % оборотных материалов. Окислительный обжиг проводят при температуре 800-850 °С.

На начальной стадии обжига протекают реакции разложения высших сульфидов, например:



Затем протекают реакции окисления сульфидов кислородом воздуха:



Но практически окисляется только FeS, т.к. куприт вступает с ним в реакцию и вновь сульфидируется:



Обжиг, как правило, осуществляют в печах кипящего слоя. Продукт обжига – твёрдый огарок, содержащий 9-15 % серы. На обжиг подаётся концентрат или руда крупностью 3-5 мм.

Используют также технологию обжига во взвешенном состоянии. В этом случае шихта вентилятором или инжектором вводится в верхнюю часть камеры сжигания. Здесь она распыляется и воспламеняется в подаваемом снизу сжатом воздухе. В отходящих газах содержится 6-12 % сернистого ангидрита, поэтому газы после очистки от пыли используют для получения серной кислоты.

Плавка на штейн имеет основной целью разделить шихту на две части: сульфидную (штейновую) и шлаковую. Штейн скапливается на дне плавильного агрегата, а шлак располагается над ним вследствие различия их плотности – 5 г/см³ у штейна и 3 г/см³ у шлака.

Состав штейна, %: Cu - 20-70; Fe - 20-45; S - 24-27. В него переходят также благородные металлы (золото и серебро). Состав шлаков, %: Cu - 0,3-0,5; FeO - 30-45; CaO - 4-10; Al₂O₃ - 4-10; SiO₂ - 35-45.

Плавка на штейн может проводиться по двум принципиально различным схемам: автогенной и неавтогенной. Неавтогенные способы плавки осуществляются в отражательных, шахтных и электрических печах. При этом основным источником тепла является сжигаемое топливо.

Для автогенных процессов единственным источником тепла являются реакции окисления сульфидов. Автогенные процессы реализуются в агрегатах взвешенной и барботажной плавки.

Штейн перерабатывается на черновую медь в горизонтальных цилиндрических конверторах с боковым дутьем через фурмы. В верхней части конвертера расположена горловина, через которую заливают штейн, подают кварцевый флюс, а по окончании процесса плавки сливают шлак и черновую медь. Агрегат снабжён механизмом поворота вокруг продольной оси. Конвертирова-

ние состоит из двух периодов. В первом (окислительном) сульфид железа взаимодействует с кислородом дутья и кварцем, образуя фаялит $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$. Окисление сульфида меди невозможно из-за реакции (15). В течение всего этого периода количество CuS в штейне возрастает; образуется белый матт, содержащий 78-80 % Cu и 20-21 % S . Конверторный шлак первого периода содержит, %: FeO - 60-70; SiO_2 - 17-28; Cu - 1,5-2,5. Шлак постепенно сливают и направляют на переработку с целью доизвлечения меди. Во втором (реакционном) периоде продувают белый матт; при этом протекают реакции (14 и 16)



Отходящие газы конвертерного производства содержат до 4-6 % сернистого ангидрида и могут быть использованы для производства серной кислоты. Медь после конвертирования разливают в изложницы. Она содержит до 350 г/т золота до 2500 г/т серебра, примеси железа, серы, кислорода и т.д. Для очистки меди от примесей и извлечение благородных металлов её подвергают рафинированию.

Подобная схема переработки применяется и при извлечении ряда других цветных металлов, в частности никеля и кобальта.

5.2.1 Характеристика шлаков цветной металлургии

В цветной металлургии выход шлаков составляет 10-50 т на 1 т выплавляемого металла. Складировано более 300 млн. т шлаков, утилизируются лишь 34 % шлаков текущего выхода. В одной только Оренбургской области в отвалах находится более 170 млн. т шлаков цветной металлургии. Текущий выход шлаков цветной металлургии меньше, чем черной, но вред, причиняемый ими природе, гораздо больше, чем шлаками чёрной металлургии. Поэтому проблема утилизации шлаков цветной металлургии стоит наиболее остро. Шлаки медеплавильного производства представляют собой застывший расплав ферросиликатов с небольшими примесями других оксидов. На медеплавильных заводах Урала шлаки подвергаются грануляции, поэтому около 70 % частиц имеют размер 0,25-2 мм, остальные – более крупные. Гранулы – пористые, малопрочные. Исключение составляет Медногорский медносерный комбинат, на котором шлаковый расплав сливается в изложницы и после затвердевания охлаждается водой. В результате получают плотные литые шлаки с размером кусков до 5-7 см. Основной минерал шлаков - фаялит $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ (до 85 %). Присутствуют магнетит Fe_3O_4 (до 5 %), стекло (до 10 %), сульфиды (не более 5 %).

Химический состав Медногорских шлаков, % (Горшков В.С.): Zn – 0,35; Cu – 0,25; Pb – 0,04; S – 1,0; Fe – 32; SiO_2 - 37; $\text{CaO}+\text{MgO}$ - 7.

Шлаки кобальт-никелевого производства имеют пироксеновый состав, характеризующийся общей формулой $\text{Mg}(\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. В их составе также присутствуют сульфиды, периклаз (MgO), магнетит (Fe_3O_4), хромовая шпинель ($\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$). Количество примесей обычно не превышает 5-6 %.

Процесс выплавки никеля и кобальта, также как и меди, является много-передельным. На первой стадии осуществляется восстановительная плавка в шахтной печи. Образующийся при этом шлаковый расплав подвергается водной грануляции. Гранулированный шлак загружается на вагонетки и вывозится в отвал. Поскольку грануляция расплава проводится в присутствии значительного избытка воды, то для шлака характерно преобладание пористой структуры, а содержание стекла достигает 95-100 % .

Штейн, образующийся после плавки в шахтных печах, направляется на дальнейшую переработку на файнштейн в конвертеры. Образующийся конвертерный шлак вывозится в огненно-жидком состоянии и сливается. Эти шлаки характеризуются плотной структурой, средняя плотность составляет 4-4,5 г/см³.

5.3 Состав, структура и свойства шлаковых расплавов

Основными компонентами металлургических шлаков являются оксиды кремния, кальция, алюминия и магния, суммарное содержание которых достигает 90-98 %.

Составы шлаков черной и цветной металлургии относятся к бинарным системам (CaO-SiO₂, CaO-FeO, CaO-Fe₂O₃, FeO-SiO₂, Fe₂O₃-SiO₂, CaO-TiO₂, MnO-SiO₂) и тройным (CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-MgO-SiO₂, CaO-FeO-SiO₂, CaO-TiO₂-SiO₂, CaO-Fe₂O₃-SiO₂, CaO-SiO₂-P₂O₃) .

Шлаковый расплав – микронеоднородная ионная жидкость, состоящая из катионов кальция, магния, натрия и других, обладающих преимущественно ионной связью с кислородом, и простых (кислород, сера и другие), а также комплексных анионов [K_xO_y]^{z-} различной сложности, где К – Si, Al, P, Cr, V и другие.

Наиболее характерным комплексообразователем является ион кремния, имеющий наибольшую энергию связи с кислородом. Комплексные кремнекислородные анионы типа [Si_xO_y]^{z-} обладают различной степенью сложности; размер их зависит от отношения O/Si. Когда O/Si=2, что представляет собой расплав кремнезема, расплав сложен из бесконечной трехмерной сетки, состоящей из тетраэдров [SiO₄]⁴⁻ с общими вершинами.

При добавлении в расплав кремнезема 10-20 % MeO (CaO, MgO) сетка сохраняется, но наблюдаются разрывы, число которых возрастает вместе с количеством введенных ионов Me²⁺. Так увеличение концентрации CaO в расплавах системы CaO-SiO₂ приводит к замене трехмерной сетки кремнезема менее конденсированными группировками вследствие разрыва связей Si-O.

В интервале концентраций 20-33 % MeO в расплаве отсутствует сетка SiO₂ и появляются дискретные кольцевые силикатные анионы типа [Si_{2n}O_{6n+3}]⁶⁻ или [Si_{4n}O_{8n+4}]⁴⁻, которые при дальнейшем росте концентрации MeO (33-50 %) распадаются на смесь более простых полимеров и кольцевых анионов типа [Si₈O₂₀]⁸⁻, [Si₆O₁₅]⁶⁻, [Si₄O₁₂]⁸⁻, [Si₃O₉]⁶⁻.

Затем в области 50-66 % MeO возникают короткие (n≤3) цепочки [Si_nO_{3n+1}]⁽²ⁿ⁺²⁾⁻ и сохраняются простейшие кольцевые ионы. При увеличении со-

держания MeO свыше 66 % происходит прогрессивное разрушение полимеров до простейших тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Таким образом наблюдается непрерывный переход в расплаве более сложных ионов в простые и, учитывая длительность этого процесса во времени, следует ожидать наличия в расплаве анионов различной сложности. У щелочных металлов рассмотренные переходы протекают при вдвое меньшей концентрации, чем у щелочноземельных, так как последние стремятся сохранить непрерывность связи, образуя мостики по схеме $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$, а у Me_2O : $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$ - связи обрываются.

Катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} характеризуются преимущественно ионной связью с кислородом и находятся в расплаве в катионной форме. Они являются ионами-модификаторами, в отличие от ионов Si^{4+} - комплексообразователей.

Ионы Al^{3+} и Fe^{3+} являются амфотерными, т.к. в зависимости от основности расплава могут находиться как в октаэдрической координации по кислороду (играть роль модификатора), так и в тетраэдрической, т.е. присутствовать в расплаве в виде комплексных ионов $[\text{MeO}_4]^{5-}$ и участвовать в построении анионного каркаса жидкой фазы. Примесные элементы в зависимости от химического состава расплава могут проявлять в нем как кислотные (комплексообразователь), так и основные (модификатор) свойства.

Размер и количество кремнекислородных и других кислотных комплексов определяют не только структуру расплавов, но и основные физико-химические свойства: вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность и другие, а структура охлажденных шлаковых расплавов будет определять гидратационные и вяжущие свойства шлаков.

Вязкость металлургических расплавов колеблется в широких пределах и определяется, главным образом, величиной и количеством образующихся в жидкой фазе комплексных анионов вследствие изменения кислотно-основного равновесия расплава. Последнее зависит от химического состава и температуры расплава.

Высокое значение вязкости кремнезема ($3 \cdot 10^5$ Па·с) при температуре 1720°C и большая энергия активации вязкого течения (563 кДж/моль) указывают, что связи $\text{Si}-\text{O}$ остаются достаточно прочными и в жидкости. Вязкое течение включает в себя разрыв этих связей.

При введении в расплав кремнезема MeO трехмерная сетка SiO_2 разрывается на отдельные куски – комплексные анионы, вследствие чего уменьшается как вязкость, так и энергия активации вязкого течения. Так при температурах выше 1700°C энергия активации вязкого течения всех составов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ниже, чем SiO_2 . Для сравнения вязкость жидкого глинозема Al_2O_3 при 2100°C низка - $0,05$ Па·с.

При понижении температуры вязкость расплава кислых доменных шлаков возрастает плавно благодаря образованию крупных кремнекислородных комплексов, в то время как вязкость основных шлаковых расплавов растет быстро вследствие выпадения мельчайших кристалликов, образующих в расплаве гетерогенную дисперсную фазу.

Таким образом, вязкость шлакового расплава повышается при переходе к составам более богатым кремнеземом, вследствие повышения степени кон-

денсации указанных выше комплексов и при переходе к составам с большим содержанием СаО из-за увеличения температуры ликвидуса и выпадения из расплава более высокотемпературных фаз, в частности кристаллов ларнита (C₂S).

Вязкость шлаков сталеплавильного производства при 1595 °С составляет 0,002-0,25 Па·с и выше, а плотность – 3,5-4,1 г/см³.

Понижение вязкости расплавов наблюдается при введении в их состав соединений фтора (флюорита в медно-никелевые шлаки), что приводит к разрыву связей с образованием отдельных группировок силикатных анионов меньшего размера, которые не могут замкнуться ни между собой, ни через катион кальция, т. к. на концах их появляются одновалентные ионы F⁻, не несущие избыточного заряда.

Основными компонентами шлаков цветной металлургии являются SiO₂, СаО и FeO. Также присутствуют Al₂O₃ (до 20 %), MgO (до 15%), ZnO (до 30 %), ВаО (до 20 %), MnO (до 10 %), S (до 3 %) и в малых количествах оксиды хрома, титана, натрия, калия, меди, рубидия и др. Вязкость никелевых шлаков при температуре 1100-1350 °С составляет 0,5-9 Па·с. У медеплавильных шлаков увеличение содержания кремнезема и глинозема повышает вязкость расплава, а увеличение содержания оксида кальция вязкость расплава снижает.

Поверхностное натяжение расплавов дает информацию о поверхностных межчастичных силах взаимодействия в расплавах и строении их поверхности.

Поверхностное натяжение – сила, действующая на единицу длины поверхности жидкости тангенциально (по касательной) к поверхности. Численно равно свободной поверхностной энергии, т. е. работе, затрачиваемой на увеличение поверхности на единицу площади.

В свою очередь свободная поверхностная энергия определяется из равенства

$$E_s = \sigma + q, \quad (17)$$

где E – поверхностное натяжение;

s – площадь поверхности;

σ – свободная поверхностная энергия (работа, затрачиваемая при увеличении поверхности на единицу площади);

q – тепло, поглощаемое системой (скрытая теплота образования поверхности раздела).

Величина поверхностного натяжения зависит от химического состава расплава. Поверхностное натяжение доменных шлаковых расплавов составляет 0,385-0,52 Н/м, а сталеплавильных – 0,3-0,58 Н/м.

Электропроводность характеризует интенсивность прохождения электрического тока через шлаковый расплав. Энергия активации вязкого течения для шлаковых расплавов всегда больше энергии электропроводности. Следовательно, частицы, являющиеся единицами течения, всегда крупнее, чем частицы, определяющие электропроводность шлаковых систем.

Электропроводность шлаковых расплавов интенсивно возрастает с ростом температуры и резко падает (примерно в 100 раз) при затвердевании, что подтверждает ионную природу шлаковых расплавов.

Электропроводность расплава кремнезема при температурах 1700-2800 °С почти постоянна (около 10^{-3} см/м). Электропроводность алюмосиликатных расплавов системы CaO-SiO₂-Al₂O₃ при постоянном соотношении CaO/SiO₂ и CaO/Al₂O₃ в интервале 1500-1600 °С составляет 1,1-1,9 см/м. Расплавы системы FeO-SiO₂-CaO, основной для шлаков цветной металлургии, в интервале температур 1200-1500 °С имеют вязкость 2,2-356 см/м. Введение в систему FeO-SiO₂-CaO, при температуре 1450 °С, до 30 % оксида цинка повышает электропроводность со 137 до 675 см/м, что связано с увеличением в расплаве содержания подвижных ионов Zn²⁺.

Газовая фаза. В расплавах содержится значительное количество растворенных газов. При охлаждении расплавов из них выделяется многокомпонентная по составу газовая фаза. При охлаждении шлаковых расплавов в присутствии воды наблюдается дополнительное выделение газов, приводящее к вспучиванию расплава. Газовыделение вызывается парами воды, поступающей извне, продуктами взаимодействия сульфидов шлака с водой, с растворенным кислородом, с Fe₂O₃ и MnO₂.

Установлено присутствие в шлаковых расплавах растворенных азота, оксида углерода, водорода, паров воды.

Количество газов, растворившихся в шлаковом расплаве, называют газонасыщенностью. В 1 м³ расплавленного шлака, выпущенного из печи, содержится около 1 м³ газа. Газонасыщенность доменных шлаков может достигать 1,1-1,6 л на 100 г шлакового расплава и вполне достаточна для того, чтобы произвести работу по вспучиванию расплава. Поэтому технология литого шлакового щебня должна предусматривать своевременное удаление этих газов, пока вязкость расплава не понизилась до значения, придающего шлаку газодерживающую способность.

Так как доменные шлаки длительно контактируют с восстановительной средой, то 10-30 % от общего объема растворенных газов составляет оксид углерода.

Вторым важным компонентом газовой фазы шлаков с повышенным содержанием серы являются продукты взаимодействия сульфидов с водой по схеме



Так как при протекании этой реакции шлак не успевает охладиться и имеет температуру около 1000 °С, то сероводород сгорает по реакции



При содержании в шлаковом расплаве 1 % серы выделяется более 1500 см³ газа на 100 г расплава, что значительно превышает количество растворенных в расплаве газов.

Газонасыщенность основных и нейтральных шлаков выше, чем кислых, но так как первые являются «короткими», т.е. характеризуются быстрым нарастанием вязкости, то часть газовой фазы не успевает выделиться из расплава, и он затвердевает со значительной пористостью.

Для получения плотного литого щебня из основных шлаковых расплавов необходимо удалить растворенные газы и локализовать отрицательное действие сульфидной серы или снизить ее содержание до допустимого предела.

Кристаллизационные свойства. Физико-механические свойства шлаков связаны со сложным комплексом факторов, важнейшими из которых являются минералогический состав и характер кристаллизации, в том числе степень закристаллизованности, форма и размер кристаллов, пространственное соотношение кристаллической и стекловидной фаз, термические и фазовые напряжения.

Представления о процессах кристаллизации, температурах образования различных минералов можно получить по диаграммам состояния. Преобладающими кристаллическими фазами в основных доменных шлаках являются C₂S, C₂AS, C₃S₂ или C₃S₂, α-CS, C₂AS; в кислых - α-CS, CAS₂ или α-CS, CAS₂, C₂AS.

Но в реальных доменных шлаках всегда содержится больше компонентов, чем это указано на диаграмме состояния, а условия охлаждения не могут обеспечить равновесной кристаллизации, поэтому фактический минералогический состав шлаков отличается от расчетного. Основные минералы доменных шлаков: α-CS, MnO·SiO₂, C₃S₂, α-C₂S, CAS₂, C₂AS, CaO·MgO·SiO₂, CaO·MgO·2SiO₂, 2CO·MgO·SiO₂, 2CaO(Al₂O₃, MgO, SiO₂)·Si₂O₇, 3CaO·MgO·2SiO₂, C₂F, C₂FS, сульфиды, CaO·TiO₂, CaO·TiO₂·SiO₂.

Для шлаков с одним и тем же химическим составом физико-механические показатели связаны с характером их кристаллизации. Температура кристаллизации зависит от химического состава шлаков и определяется силой связи катионов с кремнекислородными атомами. Вводя определенные добавки для корректировки химического состава шлакового расплава, можно обеспечить наиболее благоприятные условия кристаллизации шлака.

Процесс кристаллизации состоит из 2-х стадий:

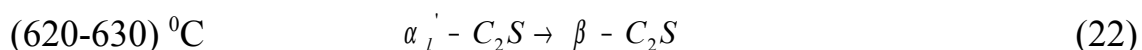
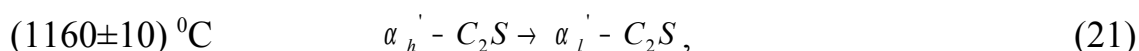
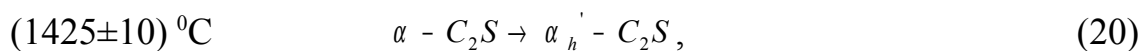
- 1) возникновение зародышей кристаллизации;
- 2) рост зародышей и возникновение собственно кристаллов.

Первая стадия характеризует кристаллизационную способность шлаковых расплавов.

Устойчивость шлаковых структур. При использовании шлаков в качестве заполнителей бетонов важна стабильность их структуры. В противном случае может наблюдаться распад шлаков, под которым понимается способность шлаков при определенных условиях самопроизвольно разрушаться или рассыпаться в порошок. Для доменных шлаков характерны силикатный, марганцовистый и железистый распады.

Причиной силикатного распада являются полиморфные превращения C_2S . Известно пять полиморфных модификаций C_2S : высокотемпературная α - C_2S , две промежуточные стабильные α_h' - C_2S и α_l' - C_2S , промежуточная метастабильная β - C_2S и низкотемпературная γ - C_2S . Переход $\beta - C_2S \rightarrow \gamma - C_2S$ - монотропный, т.е. протекает в одном направлении, остальные – энантиотропные, т.е. протекают в двух взаимно противоположных направлениях.

При охлаждении переходы наблюдаются при следующих температурах



Точная температура перехода $\beta - C_2S \rightarrow \gamma - C_2S$ не установлена; разные авторы указывают температуры 300, 375, 450, 525 $^\circ C$. При повышении температуры в интервале 780-860 $^\circ C$ из γ - C_2S медленно образуется α_l' - C_2S .

В процессе переходов наблюдается изменение координационного числа катионов по кислороду. Для β - C_2S координационное число (КЧ) иона кальция равно шести и восьми, а для γ - C_2S $KЧ_{CaO} = 6$. При переходе β - $C_2S \rightarrow \gamma$ - C_2S наблюдается увеличение удельного объема минерала до 120 % , что приводит к распаду.

Каким образом можно оценить вероятность силикатного распада конкретного доменного шлака? По британскому стандарту BS-1047 «Крупный заполнитель из охлажденного доменного шлака для бетона» шлаки, отвечающие одному из ниже излагаемых условий или обеом, следует рассматривать как шлаки нераспадающиеся

$$(CaO + 0,8MgO) \leq (1,2SiO_2 + 0,4Al_2O_3 + 1,75S), \quad (23)$$

$$CaO \leq (0,9SiO_2 + 0,6Al_2O_3 + 1,75S) \quad (24)$$

Устойчивость шлаков возрастает с увеличением содержания MgO и Al_2O_3 .

В.С. Григорьев и Г.И. Поладко предложили следующие формулы для оценки устойчивости шлаков

$$SiO_{2min} = \frac{100 - \Sigma RO}{2,25}, \quad (25)$$

$$CaO_{max} = \frac{100 - \Sigma RO}{1,8} \quad (26)$$

где RO - сумма всех оксидов шлака, за исключением CaO и SiO_2 .

Шлаки распадаются, если содержание кремнезема меньше, а оксида кальция больше, чем их количество, определенное расчетом по этим формулам.

Устойчивость структуры шлака разрешается предварительно оценивать по формуле

$$CaO = 0,92SiO_2 + Al_2O_3 + 0,2MgO \quad (27)$$

Шлаки устойчивы, если содержание CaO не выше вычисленного по этой формуле.

Согласно ГОСТ 5578-94 «Щебень и песок из шлаков черной и цветной металлургии для бетонов. Технические условия» для обеспечения устойчивости шлаков должны выполняться следующие требования:

- содержание оксидов железа и марганца (FeO+MnO) не должно превышать 3 % , при этом содержание серы сульфидной – не более 1,5 %;

- потери массы шлака при определении стойкости против силикатного и железистого распада не должны превышать 5 и 8 % соответственно.

Однако все выше приведенные формулы не дают достаточно надежных прогнозов по устойчивости шлаков против силикатного распада. Это объясняется наличием микропримесей, оказывающих существенное воздействие на стабильность шлаков, отличием расчетного минералогического состава от фактического.

К тому же переход $\beta - C_2S \rightarrow \gamma - C_2S$ может происходить не только при переходе через критическую температуру, но и спустя длительное время (от суток до года) при нормальной температуре.

Одним из путей стабилизации шлаков является доменная стабилизация, т.е. получение шлаков с устойчивой структурой в процессе доменной плавки. Использование доломитизированных известняков вызывает замену части CaO на MgO, что повышает стабильность шлаков.

Внедоменная стабилизация шлаков осуществляется двумя способами минералохимическим и кристаллохимическим. Минералохимический – регулирование процесса кристаллизации расплава при помощи изменения химического состава шлака за счет миксеризации жидкого шлака и больших количеств стабилизирующих добавок (5 % и более). Это приводит к изменению минералогического состава кристаллизующихся шлаков и снижению в них содержания двухкальциевого силиката.

Кристаллохимическая стабилизация достигается за счет растворения в кристаллической решетке C_2S небольших количеств стабилизирующих добавок. Образующиеся твердые растворы имеют более дефектную решетку, чем чистый C_2S , что предотвращает переход $\beta - C_2S \rightarrow \gamma - C_2S$. Такими стабилизаторами являются ионы $[BO_3]^{3-}$, $[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[Cr_2O_3]^{2-}$, щелочи в комбинации с Al_2O_3 и Fe_2O_3 .

5.4 Вяжущие вещества

Основным потребителем металлургических шлаков, преимущественно доменных гранулированных, является цементная промышленность. В составе цемента шлаки используются в качестве активной минеральной добавки. Следовательно, они должны обладать гидравлической активностью по отношению к оксиду кальция.

Активность шлаков определяется их химическим и минералогическим составом и структурой и в значительной степени зависит от условий охлаждения исходных расплавов.

5.4.1 Гидравлическая активность шлаковых минералов

В металлургических шлаках присутствует около 20 минералов, которые можно объединить в несколько групп.

5.4.1.1 Ортосиликаты кальция

Ортосиликаты кальция представлены двухкальциевым силикатом, имеющим пять полиморфных модификаций: высокотемпературная α - C_2S , промежуточные α_n '- C_2S , α_1 '- C_2S , β - C_2S и низкотемпературная γ - C_2S . Все модификации обладают высокой гидравлической активностью за исключением γ - C_2S , проявляющим активность лишь в присутствии добавки-активатора CaO .

5.4.1.2 Метасиликаты кальция и магния

В шлаках представлены псевдоволластонитом α' - CS , который в нейтральной среде практически не гидратируется. При наличии щелочного активатора $Ca(OH)_2$ процесс гидратации минерала существенно ускоряется. Продуктом гидратации является $C_2SH(A)$. Наиболее благоприятными условиями твердения α' - CS с добавкой $Ca(OH)_2$ является гидротермальная обработка при 185 °С.

Прочность при сжатии, МПа, образцов на основе α' - CS , гидратированного в присутствии активаторов в различных условиях твердения (состав: минерал:песок = 1:3) представлена в таблице 4.

Таблица 4 - Предел прочности при сжатии, МПа, псевдоволластонита

Фазовое состояние	Содержание активатора, %		В воздушно-влаж-ных условиях в течение		В гидротермальных условиях, 8 ч	
	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	CaO	7 суток	1 месяц	95 °С	185 °С
Кристаллический α' - CS	-	-	2,5	2,8	0	2,5
	-	5	4,5	5,0	5,0	11,3
	9,1	-	2,5	5,0	5,8	3,8

Вследствие медленно протекающего взаимодействия α' - CS с $Ca(OH)_2$ в нормальных условиях твердения, наряду с $C_2SH(A)$ образуется $CaCO_3$, так как наблюдается карбонизация $C_2SH(A)$ углекислотой воздуха.

Сульфат кальция не оказывает воздействия на процесс гидратации, но в присутствии извести модифицирует новообразования, придавая им волокнистое строение.

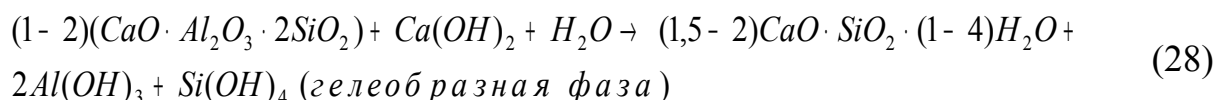
5.4.1.3 Алюмосиликаты кальция

В шлаках представлены анортитом CAS_2 , геленитом C_2AS и стеклами их составов.

Анортит в нейтральной среде практически не гидратируется; в щелочной среде при повышенной температуре (90-95 °С) гидратация усиливается, что сопровождается образованием гидрогранатов среднего состава $C_3AS_{0,4}H_{5,2}$ и небольшого количества гелеобразной массы.

Анортитовое стекло по отношению к действию воды проявляет те же свойства, что и кристаллический анортит. Но при гидротермальной обработке (185 °С) стекло оказывается малоустойчивым, наблюдается кристаллизация из гелеобразной массы гиллебрандита C_2SH с размером зерен 0,1-0,5 мкм.

При наличии щелочного активатора $Ca(OH)_2$ гидратация анортита протекает по схеме:



В течение года связывается до 3 % $Ca(OH)_2$. Таким же образом со щелочным активатором взаимодействует анортитовое стекло.

При совместном вводе добавки извести и гипса образуется гидросиликат кальция типа $CSH(I)$. Между гипсом и анортитом взаимодействия при этом не наблюдается.

Прочностные характеристики образцов из вяжущего на основе анортита (раствор с песком состава 1:3) представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Предел прочности при сжатии, МПа, анортита

Минералы	Добавка к минералу, %		Условия твердения			
	CaO	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	В воздушно-влажностной среде		95 °С, 8 часов	185 °С, 8 часов
			7 дней	1 месяц		
CAS ₂	-	-	2,5	2,5	0	0
	5	-	4,5	10	9	5
	-	9,1	2,5	5	5,8	3,8

Таким образом максимальная прочность отмечается у смеси $CAS_2 + 5\% CaO$, твердевшей в воздушно влажных условиях в течение 1 месяца.

Геленит в составе портландцемента не гидратируется и сильно снижает его активность. Доменный шлак, содержащий геленит, также гидравлически инертен.

Установлено, что в системе C_2AS+H_2O при $20\text{ }^\circ\text{C}$ через месяц на поверхности кристаллов наблюдается образование тонких гелеобразных пленок, идентифицируемых как гидрат геленита C_2ASH_8 . Образование геля наблюдается уже спустя 2 часа после затворения водой. Для геленистого стекла характерна большая степень гидратации, чем для кристаллического геленита. Однако количество новообразований недостаточно для проявления геленистом вяжущих свойств.

Гидратация геленита и стекла его состава при $95\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается образованием одинаковых новообразований – гидрогеленита.

При автоклавном твердении ($185\text{ }^\circ\text{C}$, 8 час) геленита также образуется гидрогеленит. При гидратации стекла состава геленита, кроме того, выделяется гидросиликат состава CS_2H_2 . Количество гелеобразных фаз, образующихся при автоклавной обработке, меньше чем при $20\text{ }^\circ\text{C}$ и $95\text{ }^\circ\text{C}$, за счет большего количества кристаллических фаз.

Вследствие незначительной степени гидратации геленита и геленистого стекла при температуре 20 , 95 и $185\text{ }^\circ\text{C}$ сформировавшиеся новообразования не обеспечивают гидратирующемуся гелениту вяжущих свойств.

Гидратация в насыщенном растворе $Ca(OH)_2$ геленита и стекла его состава сопровождается спустя 30 суток образованием как коллоидной массы, так и кристаллической фазы.

Гидратация геленита и стекла его состава в присутствии сульфата кальция сопровождается образованием гидрогеленита. Наблюдается также незначительное связывание SO_3 (1,3-2,8 %). В продуктах гидратации также присутствует исходный геленит и продукты его взаимодействия с сульфатом кальция.

Взаимодействие гидрогеленита с сульфатом кальция протекает с образованием гидросульфогеленита по реакции:



Количество SO_3 , связавшегося при гидротермальной обработке, выше, чем при нормальных условиях обработки. Но прочность цементных образцов понижается с ростом температуры твердения; это объясняется крупнокристаллической структурой продуктов гидратации геленита при повышенных температурах твердения. Концентрация $Ca(OH)_2$ в гидратирующейся системе с течением времени снижается.

В начальной стадии взаимодействия геленита с известково-гипсовым раствором, наряду с гелеобразной массой окружающей зерно геленита, образуются кристаллы гидросульфогеленита кальция (ГСАК). Дальнейшая гидратация сопровождается ростом размеров кристаллов ГСАК. Более активным по отношению к $CaSO_4$ является стекло состава геленита. При совместной активации минерала добавкой $CaSO_4+CaO$ стекловидный геленит проявляет меньшую активность по отношению к CaO в сравнении с кристаллическим.

Основным продуктом гидратации геленита в присутствии комплексной добавки $\text{CaSO}_4 + \text{CaO}$ является гидросульфогеленит.

Прочностные показатели образцов из вяжущего на основе геленита в присутствии активаторов твердения приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Гидравлическая активность геленита

Фазовое состояние	Содержание активатора, %		Количество непрореагировавших добавок, %						Предел прочности при сжатии, МПа, образцов, твердевших в условиях			
			SO_3			CaO						
	SO_3	CaO	1 мес 20 °C,	8 ч 95 °C,	8 ч 185 °C,	1 мес 20 °C,	8 ч 95 °C,	8 ч 185 °C,	1 мес 20 °C,	8 ч 95 °C,	8 ч 185 °C,	
Кристаллический C_2AS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0	0,8
	11	-	9	8,7	7,46	-	-	-	-	5	5,9	0,9
	11	5	4,51	2,42	7,32	1,73	0,74	0	18,7	19,7	2,4	
Стекло состава C_2AS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0,3
	11	-	9,68	8,1	5,16	-	-	-	-	5,1	2,8	1,0
	11	5	2,62	0,84	3,28	2,35	2,48	0	29	29,2	2,8	

5.4.1.4 Кальций-магниево-силикат

Кальций-магниево-силикат в шлаках представлены монтичеллитом, диопсидом, окерманитом и стеклами их составов.

Монтичеллит ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ или в сокращенной форме записи CMS) при нахождении в воде в течение 1 месяца образует незначительное количество гелеобразной массы, покрывающей тонким слоем поверхность зерен. Новообразования представлены тоберморитом CSH(I). Скорость гидратации выше у стекла состава CMS.

Тепловлажностная обработка (95 °C) CMS сопровождается образованием меньшего количества тоберморита, в сравнении с нормальными условиями твердения. Запаривание образцов из кристаллического CMS при 185 °C сопровождается образованием лишь $\text{Mg}(\text{OH})_2$; стекловидный CMS гидратируется с образованием небольшого количества тоберморита, однако последний выкристаллизовывается и вяжущих свойств продукты гидратации не проявляют.

Гидратация CMS в насыщенном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в течение 1 месяца приводит к образованию наряду с гелеобразной массой кристаллических гидросиликатов кальция.

Совместное введение в реакционную среду $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaSO_4 не меняет характера процесса гидратации, однако ускоряет этот процесс. В длительные

сроки твердения увеличивается количество кристаллической фазы за счет уменьшения количества гелеобразной. Продуктами гидратации являются гидросиликаты кальция состава $C_2SH(C)$.

Наблюдается снижение прочности при сжатии образцов из CMS как кристаллического, так и стеклообразного, содержащих сульфатно-щелочной активатор, по сравнению с прочностью образцов из CMS, содержащих лишь $CaSO_4$. Это объясняется образованием вместо тоберморита (активатор сульфат кальция) гидросиликатов типа $C_2SH(C)$ при совместном вводе CaO и $CaSO_4$.

Результаты определения прочности образцов изготовленных из минерала и стекла состава CMS и твердевших в воде в присутствии добавок – активаторов твердения представлены в таблице 7.

Таблица 7- Гидравлическая активность монтичеллита

Фазовое состояние	Содержание активатора, %		Предел прочности при сжатии, МПа, образцов, твердевших в условиях		
	SO_3	CaO	20 °C, 1 мес	95 °C, 8 ч	185 °C, 8 ч
Кристаллический CMS	-	-	4,0	1,3	0
	11	-	9,1	3,1	0
	11	5	6,3	1,5	0
Стекло состава CMS	-	-	15,8	12,1	0
	11	-	20	18	5
	11	5	9,2	13	3,1

Диопсид (CMS_2), кристаллическая форма, в водной среде независимо от температуры среды (20-185 °C) гидратных соединений не образует. Не проявляет он гидравлических свойств и в воздушно-влажных условиях спустя месяц от времени затворения.

В отличие от кристаллического диопсида стекло состава диопсида проявляет гидравлические свойства. В результате гидратации стекла образуется гелеобразная масса. Известь, присутствующая в образцах гидратирующегося стекла, вступает в реакцию с гелеобразной массой. В присутствии комплексной добавки ($CaSO_4+CaO$) характер гидратации подобен наблюдаемому в присутствии только одной извести.

Прочностные характеристики гидратированного диопсидового стекла представлены в таблице 8.

Окерманит (C_2MS_2) - стекло состава окерманита.

Кристаллическая форма в нейтральной среде при нормальной температуре не гидратируется; при температуре 95 и 185 °C твердеет. Стекло является более активной формой и твердеет даже в нормальных условиях.

Таблица 8 - Предел прочности, МПа, образцов на основе диопсидового стекла (состав: стекло:песок=1:3), гидратированного в присутствии активаторов твердения в различных условиях

Фазовое состояние	Содержание активатора, %		Воздушно-влажные условия				Гидротермальные условия, 95 °С, 8 ч			
			28 сут.		6 мес.		Через 1 сут.		Через 6 мес.	
	CaSO ₄ · 0,5H ₂ O	CaO	R _{изт}	R _{сж}	R _{изт}	R _{сж}	R _{изт}	R _{сж}	R _{изт}	R _{сж}
Стекло состава CMS ₂	-	-	2,9	6,6	4,5	18,5	2,9	-	3,4	16,6
	-	3	2,5	5,7	3	6,6	1,6	4,3	2,1	6,6
	2	3	2,8	7,3	3,4	9,3	2,6	11,9	3	10,6

Примечание - В двух последних колонках таблицы указаны результаты испытания образцов, выдержанных в воздушно-влажных условиях в течение месяца после гидротермальной обработки.

Продуктом гидратации стекла в нормальных условиях является CSH(I). Продуктом гидратации кристаллического окерманита при 95 °С являются гидросиликаты C₂SH(C), но они образуются в незначительных количествах в отличие от стекла, образующего в этих условиях C₂SH(C) в значительно больших количествах. Стекло, твердеющее при 95 °С, наряду с гидросиликатом кальция образует гидросиликаты магния типа хризотила 3MgO·2SiO₂·2H₂O.

При повышении температуры гидратации окерманитового стекла от 20 до 95 °С наблюдается переход низкоосновного CSH(I) в высокоосновной C₂SH(C), что сопровождается резким изменением вяжущих свойств стекловидного окерманита.

Следует заметить, что во всех случаях более высокая прочность наблюдается при образовании тоберморита состава CSH(I); снижение прочности наблюдается при образовании более высокоосновных гидросиликатов типа C₂SH(A) и C₂SH(C).

Гидратация окерманитового стекла при температуре 185 °С приводит к росту содержания кристаллической фазы типа C₂SH(C) и 3MgO·2SiO₂·2H₂O и снижению содержания коллоидной фазы, следствием чего является снижение вяжущих свойств окерманита.

Окерманит, гидратирующийся в течение 5 лет в нормальных условиях, образует гидросиликаты кальция и гидросиликаты магния.

Добавка гипса до 20 % не приводит к химическому взаимодействию гипса с окерманитом в процессе гидратации. Наблюдающееся повышение прочности гидратированного окерманита объясняется пептизирующим действием ионов SO₄²⁻ на стекловидную фазу.

Гидратация окерманита в насыщенном растворе Ca(OH)₂ сопровождается интенсивным образованием гелеобразной массы. В пограничном с жидкой фазой слое образуются кристаллы C₂SH(A). Совместное присутствие ионов Ca²⁺ и OH⁻ не изменяет состава новообразований.

Прочностные характеристики образцов, изготовленных из минерала и стекла состава C_2MS_2 и твердевших в воде в присутствии добавок – активаторов твердения, представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Гидравлическая активность окерманита

Фазовое состояние	Содержание активатора, %		Предел прочности при сжатии, МПа, образцов, твердевших в условиях		
	SO ₃	CaO	20 °С, 1 мес.	95 °С, 8 ч	185 °С, 8 ч
Кристаллический C_2MS_2	-	-	2,1	1,3	0,8
	11	-	3,8	1,6	0,3
	11	5	2,4	0,3	0,3
Стекло состава C_2MS_2	-	-	11,5	6,7	9
	11	-	15,3	13	21,2
	11	5	10	11,5	2,9

Мелилит. Представляет собой твердый раствор состава $Ca_2(Al,Mg,Si)Si_2O_7$. В гидротермальных условиях кристаллический мелилит и стекло его состава гидратируются с образованием гидрогеленита.

Исследования синтезированного мелилита состава: 85 % C_2MS_2 + 15% C_2AS показали, что гидратация кристаллического мелилита в нормальных условиях сопровождается образованием незначительного количества гелеобразной массы.

Стекло, равно как и кристаллический мелилит, обладает крайне низкой гидратационной способностью в условиях нормальных температур. Образуется небольшое количество сложного по составу геля (наблюдаются геленитовая и окерманитовая составляющие). Гидротермальная обработка мелилита и стекла его состава не приводит к повышению их активности.

В гидротермальных условиях (95 и 185 °С) кристаллический мелилит реагирует с известью, образуя тоберморит. Но количество новообразований небольшое и прочность образцов низкая.

Стекло состава мелилита гидратированное в течение года в присутствии 3 % CaO, характеризуется большей степенью гидратации в сравнении с кристаллическим мелилитом, гидратированным при повышенных температурах.

Комплексная добавка (3 % CaO + 2% $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) при гидратации мелилита вызывает формирование новообразований сложного состава, в которые входят и CaO и SO₃.

Прочностные характеристики мелилита состава 85 % C_2MS_2 +15 % C_2AS представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Предел прочности при сжатии и изгибе, МПа, образцов из мелилита

Фазовое состояние мелилита	Количество активатора		Условия твердения					
			Воздушно-влажные, 20 °С, 1 мес.		Пропаривание 95 °С, 8 ч		Запаривание 185 °С, 8 ч	
	CaO	CaSO \cdot 0,5H $_2$ O	R $_{изг}$	R $_{сж}$	R $_{изг}$	R $_{сж}$	R $_{изг}$	R $_{сж}$
Кристаллический	-	-	0	0	0	0	0	0
	3	-	1,08	3,08	1,02	-	1,08	3,97
	3	2	1,55	6,63	0,96	1,33	1,32	4,11

5.4.1.5 Феррит и ферросиликат кальция

В металлургических шлаках представлены двухкальциевым ферритом $2CaO \cdot FeO$ (сокращенная форма записи C_2F) и железистым геленитом $2CaO \cdot FeO \cdot SiO_2$ (сокращенно C_2FS).

Феррит кальция. Гидратация C_2F и стекла его состава в нормальных условиях сопровождается образованием на их поверхности бурых гелевидных оболочек, в которых выявлены $Ca(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ и C_2FH_x . Гидроферрит образуется в результате присоединения к ферриту воды. Состав новообразований не изменяется в течение 5 лет, лишь $Ca(OH)_2$ частично карбонизируется и переходит в $CaCO_3$.

Гидратация C_2F в гидротермальных условиях (95°С) сопровождается более глубоким гидролизом C_2F , чем при нормальной температуре. Гидроксида кальция выделяется значительно больше, чем при твердении в нормальных условиях в течение одного месяца.

Автоклавная обработка (185°С) характеризуется меньшей степенью гидролиза как кристаллического феррита, так и стекла его состава, в сравнении с твердением при 95 °С, что отражается на прочностных характеристиках образцов. Снижение прочности образцов твердевших при 185°С в сравнении с аналогичными, но гидратированными при 95°С имеет место и при наличии добавки извести и гипса.

Гидратация феррита с добавкой извести уже спустя 2 часа после затворения водой сопровождается образованием гелеобразной массы на поверхности зерен. Спустя 30 суток гель структурируется и появляются новообразования типа C_4FH_n .

Гидратация C_2F в насыщенном растворе $CaO-CaSO_4$ спустя 3 месяца позволяет обнаружить гидросульфферрит кальция $3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$.

C_2F и стекло его состава при гидратации в нормальных условиях с добавкой 20 % $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ через месяц образуют гидросульфферрит. Дополнительное введение 5 % CaO способствует более интенсивному образованию не только гидросульфферрита, но и гидроферрита кальция. Количество гелеобразной массы снижается за счет образования большего количества кристаллического гидросульфферрита.

Количество CaO, вступающего во взаимодействие с C₂F в присутствии CaSO₄, снижается с ростом температуры гидратации.

Прочностные характеристики гидратированного феррита кальция представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Гидравлическая активность феррита кальция

Фазовое состояние	Содержание активатора, %		Предел прочности при сжатии, МПа, образцов, твердевших в условиях		
	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	CaO	20 °С, 1 мес	95 °С, 8 ч	185 °С, 8 ч
Кристаллический C ₂ F	-	-	21,2	24,2	19,4
	20	-	21,1	15,5	10,6
	20	5	10,1	6,8	5,1
Стекло состава C ₂ F	-	-	16,5	29,0	23,5
	20	-	19,0	8,4	7,7
	20	5	4,0	5,3	4,1

Железистый геленит C₂FS. Обладает низкой температурой плавления (около 1250–1300⁰С) и входит в основном в состав стекловидной фазы шлака.

C₂FS (до 5 % кристаллической фазы содержится в составе стекла) в нормальных условиях гидратации выделяет в состав жидкой фазы Ca(OH)₂ и Fe(OH)₃, которые, реагируя между собой, образуют гидроферрит кальция C₃FN₆. В продуктах гидратации также присутствуют Ca(OH)₂ и Fe(OH)₃.

Повышение температуры гидратации стекла до 95⁰С снижает количество Fe(OH)₃, снижает степень гидролиза стекла, сопровождающегося выделением Ca(OH)₂, следствием чего является отсутствие вяжущих свойств у стекла состава C₂FS, твердеющего при 95⁰С. Фазовый состав стекла гидратированного при 185⁰С тот же, что и при 95⁰С. В продуктах гидратации стекла состава C₂FS спустя 5 лет после начала гидратации обнаружены гидросиликаты типа C₂SH(C), гелеобразная масса, а также гидроферрит C₃FN₆.

Стекло состава C₂FS в присутствии 20 % CaSO₄·0,5H₂O в нормальных условиях даже спустя месяц после затворения водой не проявляет с гипсом химического взаимодействия. Тепловая обработка (95⁰С и 185⁰С) также не изменяет картины.

Гидратация C₂FS в присутствии Ca(OH)₂ сопровождается образованием гидроферрита кальция; образуется и Fe(OH)₃.

При совместной активации стекла состава C₂FS комплексной добавкой (20 % CaSO₄·0,5H₂O + 5 % CaO) наблюдается химическое их взаимодействие, сопровождающееся значительным повышением прочности образцов нормального твердения. При повышении температуры твердения (95 и 185⁰С) комплексная добавка не вызывает повышения прочности, что объясняется нарушением структуры твердеющих образцов за счет кристаллизации гидратных новообразований по мере повышения температуры.

Прочные характеристики гидратированного стекла состава C_2FS представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Гидравлическая активность железистого геленита

Содержание активатора, %		Предел прочности при сжатии образцов, МПа, различных условий твердения		
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	CaO	20 °С, 1мес.	95 °С, 8 ч	185 °С, 8 ч
-	-	5,3	0	2,7
20	-	6,4	5,1	2,1
20	5	11,9	2,6	2,5

5.4.2 Гидравлическая активность и вяжущие свойства шлаков

Приведенные выше результаты исследования вяжущих свойств шлаковых минералов показали, что каждый из них проявляет гидравлическую активность в определенных условиях и при использовании определенных активаторов твердения.

Близкими по химическому составу доменным шлакам АО «Уральская сталь» являются доменные шлаки Новотульского и Магнитогорского металлургических комбинатов. Их составы приведены в таблице 13.

Доменный шлак Новотульского завода - высокопористый, темно-серый. Сложен псевдоволластонитом (40-50 %) и мелилитом (25-30 %). Размер кристаллов псевдоволластонита не более 0,1 мм. Содержание стекловидной фазы – 20-25 %. Размер пор – несколько миллиметров. Тип шлака – псевдоволластонито-мелилитовый.

Таблица 13 - Химические составы шлаков

Вид шлака	Содержание, %								Сумма
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	SO ₃	S	
Доменный №1, АО «Уральская сталь»	40,72	8,62	0,54	39,84	5,15	н.о.	н.о.	0,83	100,2
Доменный новотульский	41,8	7,6	0,85	40,9	1	2,5	0,14	0,9	96,9
Доменный №2, АО «Уральская сталь»	37,7	7,09	0,34	46,74	4,83	н.о.	0,16	0,68	96,17
Доменный магнитогорский	39,4	6,2	0,77	44,3	2,8	0,6	1,1	0,4	95,57

Примечания: 1. Содержание TiO_2 составляет 0,88 %, а щелочных оксидов R_2O - 1,25 % в доменном шлаке №1 АО «Уральская сталь» и 0,68 % и 0,94 % в шлаке № 2 соответственно;

2. Обозначение «н.о.» относится к оксидам, содержание которых не определялось.

Доменный шлак Магнитогорского комбината – пемзовидный, светло-серый. Состоит из мелилита (60-70 %) с размером кристаллов 0,01-1 мм и псевдovolластонита (15-20 %); остальное – стекловидная фаза.

Вяжущие свойства шлаков представлены в таблице 14.

Для шлаков псевдovolластонито-мелилитовой группы эффективным активатором как для нормальных, так и гидротермальных условий твердения является СаО. Сульфатная и сульфатно-щелочная активация шлаков - малоэффективна.

Мелилито-псевдovolластонитовые шлаки эффективно активируются известью; при этом наблюдается формирование гидросиликатов кальция типа тоберморита.

5.4.2.1 Влияние направленной кристаллизации шлаковых расплавов на гидратационные и вяжущие свойства шлаков

Принято считать, что повышение гидравлической активности шлаков связано прямой пропорциональной зависимостью с содержанием в них стекловидной фазы. Но практика показывает, что не всегда эта закономерность соблюдается. В ряде случаев стекловидный шлак из расплавов одного и того же химического состава не всегда обладает более высокими вяжущими свойствами, в сравнении со шлаком, содержащим некоторое количество кристаллической фазы.

Исследования вяжущих свойств доменных шлаков Новолипецкого металлургического завода, полученных в результате охлаждения по трем различным режимам, позволили установить оптимальное соотношение между стекловидной и кристаллической фазами, обеспечивающее получение шлаков максимальной гидравлической активности.

Охлаждение шлаков проводили по трем различным режимам:

- 1) огненно-жидкий шлак из литейной канавы подавали непосредственно в воду и после резкого охлаждения сразу же извлекали из воды;
- 2) огненно - жидкий шлак того же состава направляли на грануляционную установку, на которой проводили его мокрую грануляцию;
- 3) огненно – жидкий шлак подавали в шлаковозный ковш, который транспортировали к бассейну, предназначенному для получения шлаковой пемзы, т.е. условия охлаждения отвечали наиболее полной кристаллизации шлакового расплава.

В таблице 15 представлены результаты испытаний гидравлической активности образцов, полученных из шлаков, охлажденных по различным режимам.

Таблица 15 - Гидравлическая активность шлаков

№ пробы	№ режима охлаждения	Фазовый состав шлака, %		Предел прочности при сжатии, МПа
		кристаллическая фаза	стекло	
1	1	-	100	0,22
	2	8-10	90-92	9,7
	3	30	70	10
2	1	-	100	0,17
	2	15-18	82-85	12
	3	20	80	7,4
3	1	-	100	0
	2	1-2	98-99	0,5
	3	35	65	3,7

Из таблицы видно, что в зависимости от режима охлаждения, изменяющегося соотношение между кристаллической фазой и стеклом, резко изменяются вязущие свойства шлака. У шлакового расплава, выдержанного в ковше и сгранулированного по мокрому способу, вязущие свойства возрастают с увеличением содержания кристаллической фазы от 1-2 % до 15-18 % соответственно с 0,5 до 12 МПа.

Кристаллизация расплава в бассейне приводит к значительному росту кристаллической составляющей шлаков (до 20-35 %), что сопровождается резким падением их вязущих свойств (прочность при сжатии 3,7-7,4 МПа).

Таким образом, оптимальные по составу шлаки должны содержать 8-18 % кристаллической фазы.

Время выдерживания шлакового расплава в шлаковозном ковше перед грануляцией определяет, в конечном счете, содержание в гранулированном шлаке кристаллической фазы, а, следовательно, и активность шлака. При выдержке расплава в течение 30-50 минут количество кристаллической фазы составляет 1-5 %, а прочность при сжатии не превышает 0,24-0,5 МПа. При увеличении времени предварительной выдержки до 2 часов количество кристаллической фазы достигает 20 %, а прочность при сжатии образцов - 8,2 МПа.

Содержание кристаллической и стекловидной фаз, а также активность шлаков различаются в зависимости от зернового состава гранулированных шлаков. Фракция 5-10 мм имеет прочность при сжатии около 4,7 МПа, в то время как фракция менее 0,315 мм с большим содержанием стекла – менее 0,19 МПа.

Исследование путей кристаллизации кислого доменного шлака показало, что первым из расплава при температуре 1250 °С выделяется анортит, затем кристаллизуется псевдоволластонит (1220 °С), а затем при 1150 °С наблюдается кристаллизация волластонита, мелилита, ранкинита.

Проведение неравновесной направленной кристаллизации шлакового расплава позволяет обеспечить преимущественное выделение наиболее активной кристаллической фазы. В промышленных условиях этого можно добиться путем быстрого охлаждения шлакового расплава до температуры начала кри-

сталлизации наиболее активной кристаллической фазы. Затем проводят медленное охлаждение, обеспечивающее кристаллизацию высокоактивного минерала, а затем вновь проводят резкое охлаждение с целью фиксации остального расплава в стекловидном состоянии.

В.В. Серовым была предложена подобная технология получения портландцементного клинкера, основанная на внедоменном обогащении шлаковых расплавов известью и железосодержащими добавками. На Тульском опытном конвертере В.Ф. Крыловым был получен портландцементный клинкер из доменного шлакового расплава, извести и железной руды путем их совместной обработки в конвертере. Температура расплава, заливаемого в конвертер, составляла 1300-1350 °С, а температура клинкерного расплава на выпуске достигала 1900 °С, т.к. только при такой температуре вязкость расплава снижается до значений, обеспечивающих эффективное перемешивание расплава и усвоение добавок.

На основе плавленных клинкеров был получен портландцемент марок 500 и 600 (из растворов жесткой консистенции). Технология не была внедрена в связи со значительными энергетическими затратами на нагрев расплава до 1900°С и получением очень плотного и вязкого клинкера.

5.4.3 Использование металлургических шлаков в производстве портландцемента

Металлургические шлаки нашли широкое применение в технологии портландцемента, причем они используются как в качестве компонента сырьевой шихты, так и в качестве активной минеральной добавки.

5.4.3.1 Применение металлургических шлаков в качестве компонента цементной сырьевой шихты

В качестве компонента цементной сырьевой смеси шлаки черной металлургии использовались несколькими цементными заводами бывшего Советского Союза. Имеет место подобное использование шлаков и за рубежом и в настоящее время в России.

Возможность использования металлургических шлаков в составе сырьевой смеси объясняется относительной близостью химических составов шлаков черной металлургии и портландцементного клинкера. Как правило, необходима только корректировка состава сырьевой смеси на основе шлаков железистыми и известковыми добавками. Но в ряде случаев встречаются шлаки такого состава, когда объем корректирующих добавок возрастает настолько, что оказывается более выгодным отказаться от шлаков, а использовать природные сырьевые компоненты.

Наиболее целесообразно использовать в качестве сырьевого компонента (глинистого) шлаки цветной металлургии. Наряду с основными компонентами - CaO, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃, - они содержат легирующие (модифицирующие) элементы - Zn, Cu, Ni, Co, Ti, Mg, F, Cr, B и т.п., - которые дают возможность ин-

тенсифицировать реакции минералообразования как в твердой, так и в жидкой фазах, улучшить тонкую структуру клинкерных минералов.

В присутствии примесных элементов, как правило, катализируются твердофазовые реакции и наблюдается образование промежуточных соединений: $2C_2S \cdot CaCO_3$ – спуррит, $C_2S \cdot CaF_2$, $3CA \cdot CaSO_4$, $C_2S \cdot CaCl_2$, $2C_2S \cdot CaSO_4$ и т.п. Образование промежуточных соединений понижает температуру взаимодействия SiO_2 и $CaCO_3$ на 40-80 °С.

Скорость жидкофазового спекания клинкера в наибольшей степени определяет скорость клинкерообразования. Образовавшиеся на стадии твердофазового спекания низкоосновные клинкерные минералы (C_2F , C_2S , CF , CA , C_2AS) с появлением расплава в дальнейшем претерпевают существенные изменения, усваивая через расплав оксид кальция и переходя в высокоосновные более активные соединения – C_3S и т.д. Скорость этих превращений, главным образом, определяется свойствами расплава и в основном скоростью диффузии через расплав ионов Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и т.п. Скорость диффузии зависит от вязкости расплава. С понижением вязкости скорость диффузии возрастает.

Вязкость расплава зависит от его химического состава и изменение в расплаве содержания щелочных и щелочно-земельных элементов приводит к изменению вязкости расплава. По интенсивности воздействия на изменение вязкости расплава элементы располагаются в такой последовательности: $Mg < Ca < Sr < Ba < Na < K$.

Микроэлементы также влияют на поверхностное натяжение расплава и при концентрации добавок 0,1М (моля) поверхностное натяжение понижается в ряду $Mg \rightarrow Sr \rightarrow Ba \rightarrow Na \rightarrow K$. Величина поверхностного натяжения расплава влияет на гранулометрический состав клинкера.

Особый интерес представляет применение недеплавильных шлаков, которые характеризуются следующим химическим составом, %: SiO_2 – 33,8-36,45; Al_2O_3 – 5,8-10,48; Fe_2O_3 – 2,32-2,92; FeO – 32,55-35,45; CaO – 1,75-2,57; CuO – 0,34-0,67; ZnO – 0,59-1; PbO – 0,07-0,46; прочие – до 3.

Отклонения в содержании основных компонентов не превышают 20 %. Для сравнения те же отклонения в глинах и огарках достигают 30-50 %.

Медеплавильные шлаки (отходы группы заводов – Красноуральский, Карабашский, Среднеуральский, Кировоградский, - все расположены вблизи Нижнетагильского цементного завода) состоят из частиц размером 0,25-2 мм (до 70 %), вследствие чего не требуется их предварительное измельчение перед приготовлением сырьевой смеси. По минералогическому составу шлаки представляют собой расплав ферросиликатов с примесями других оксидов. Содержание фаялита, включающего до 90 % Fe_2SiO_4 , достигает 85 %, магнетита (Fe_3O_4) – до 5%, стекла – до 10 %, сульфидов – до 5%. Медь, цинк, свинец находятся в шлаках в виде мелкодисперсной взвеси металлов, а также в виде сульфидов. Температура плавления сульфидов - 1100-1193 °С – значительно ниже температуры образования в клинкере жидкой фазы. Поэтому наличие в цементной сырьевой шихте недеплавильных шлаков способствует более раннему появлению расплава, что интенсифицирует процесс клинкерообразования.

Медеплавильные граншлаки находятся в основном в стекловидном состоянии, а кристаллическая фаза представлена, главным образом, феррошпинелидами в виде твердых растворов между маггемитом ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетитом (Fe_3O_4).

Применение на Нижнетагильском цементном заводе в качестве сырьевого компонента 2,8-5 % медеплавильного шлака дало возможность значительно упростить технологию, перейдя с пятикомпонентной сырьевой шихты на трехкомпонентную. Снизилась вязкость и повысилась текучесть шлама, что, в конечном счете, позволило снизить его влажность на 2-4 %.

Добавка шлаков повысила реакционную способность сырьевой смеси: декарбонизация известняка начинается на 5-10 °С раньше, чем в контрольной смеси. В контрольной смеси C_2S образуется одновременно с появлением расплава, и C_2S имеет более крупную кристаллическую структуру в сравнении с опытной сырьевой смесью с добавкой шлака.

Жидкая фаза появляется в опытной шихте на 25-30 °С раньше, чем в контрольной; жидкофазовые процессы в опытной шихте наблюдаются в температурном интервале 990-1320 °С, а в контрольной при 910-1350 °С. Кристаллизация минералов в опытной шихте более мелкая, чем в контрольной.

В клинкере увеличилось количество гранул размером 2,5-20 мм, наиболее активных, количество гранул размером более 40 мм уменьшилось на 20-25 %.

В опытном клинкере увеличилось содержание алюмоферритов и уменьшилось содержание алюминатов, гидравлическая активность клинкера возросла на 5-10 МПа в сравнении с контрольным. Повышение активности клинкера - следствие повышения содержания алюмоферритов за счет снижения содержания алюминатов и модифицирования всех минералов.

Металлургические шлаки можно вводить не только непосредственно в состав сырьевой шихты, но и проводить ими дополнительное питание печей. Шлак обычно подают с горячего конца печи. Это мероприятие позволяет повысить производительность печи и снизить затраты тепла на обжиг клинкера на 10 %.

Интерес представляет подача шлака с холодного конца печи: либо вместе со шламом (сырьевой мукой), либо за теплообменное устройство. Поскольку шлак вступает в реакцию с основной массой сырьевой смеси на заключительной стадии клинкерообразования при участии расплава и полностью переходит в него, то степень измельчения шлака не будет иметь такой важной роли как для основных сырьевых компонентов. В этой связи печи можно дополнительно питать шлаками с величиной зерен до 5-7 мм.

5.4.3.2 Применение металлургических шлаков в качестве активной минеральной добавки

Россия занимает ведущее место в мире по производству шлакопортландцемента и других разновидностей портландцемента с добавкой доменного гранулированного шлака. За счет использования шлака в качестве активной минеральной добавки значительно сокращаются расходы топлива и электроэнергии на производство цемента. Использование добавки дает народному хозяйству страны огромную экономию. Несмотря на снижение средней марки шлакопортландцемента и пуццоланового цемента в сравнении с портландцементом (средний предел прочности при сжатии в один из отчетных годов составил 349, 378 и 430 кг/см² соответственно), а также увеличение удельных норм расхода цемента с добавками по сравнению с бездобавочным цементом равной марки на 3-5 %, экономия клинкера, эквивалентная росту ресурсов цемента в стране составила 12-14 млн. т в год при уровне его производства около 120 млн. т в год. Экономия топлива за счет использования добавок составляет 2,5 млн. т условного топлива в год.

Строительно-технические свойства шлакопортландцемента определяются химическим составом и структурой входящих в него компонентов: шлака, клинкера и гипса. Основными характеристиками шлака являются химический состав и степень закристаллизованности.

В шлаках нормируют содержание MgO и SO₃. Так содержание MgO должно быть увязано с концентрацией в шлаке Al₂O₃. При содержании в шлаке 5-7 % Al₂O₃ количество MgO не должно превышать 5-6 %. Если же в шлаке присутствует 15-18 % Al₂O₃, то содержание MgO может достигать 10-12 %. Но содержание Al₂O₃ не должно превышать 11-14 %, т. к. в противном случае снижается начальная прочность шлакопортландцемента (в возрасте 7 и 28 суток).

Установлено, что присутствие микропримесей, влияющих на тонкую структуру минералов, повышает гидравлическую активность шлака.

Структура шлаков, прежде всего, определяется соотношением в нем кристаллической и стекловидной фаз. Наиболее активны шлаки с содержанием 5-20 % кристаллической фазы, причем оптимальное содержание кристаллической фазы определяется химическим составом шлака. Но тонкая структура кристаллической и стекловидной фаз зависит от вида и количества микропримесей. Тонкая структура, в свою очередь, определяет гидравлическую активность шлаков.

Установлено, что оптимальная активность шлакопортландцемента наблюдается при содержании в его составе около 40 % доменного гранулированного шлака.

Механизм гидратации шлаков выглядит следующим образом. При термовлажностной обработке наблюдается выщелачивание граншлаков и появление первичных новообразований. В первую очередь, начиная с 60-80⁰С, дают новообразования ортосиликатные шлаки. Затем при температуре 160-210⁰С - мелилитовые и волластонитовые; анортитовые шлаки дают новообразования при температуре выше 300⁰С. Таким образом повышение степени конденсации кремнекислородных тетраэдов приводит к повышению температуры возникновения первичных фазовых новообразований при термовлажностной обработке шлаков.

При гидратации низкоалюминатных шлаков первично выделяется аморфный или полукристаллический гидросиликат CSH. В наибольшей степени эта закономерность проявляется в шлаках состава $\text{CaO/SiO}_2 = 0,8-1,3$. С повышением содержания Al_2O_3 более 5 % количество этой фазы снижается. В случае ортосиликатных шлаков с повышенным содержанием Al_2O_3 первично выделяется низкокремнеземистая гидрогранатная фаза. Для стекла состава анортита первичными новообразованиями являются цеолиты. При повышении температуры и длительности обработки возрастает степень кристаллизации первичных новообразований, а также протекают фазовые превращения гидросиликатов, что приводит к снижению прочности затвердевших дисперсий.

Фазы, кристаллизующиеся при изотермической выдержке, относятся к трем типам структур: островным - возникают в шлаках ортосиликатного и мелилитового типа, содержащих $\beta\text{-C}_2\text{S}$ и геленит; ленточно-слоистым - шлаки волластонитового и частично мелилитового типов; слоистым и каркасным – шлаки анортитового и частично волластонитового типов. Таким образом, степень конденсации кремнекислородных тетраэдров в продуктах гидратации близка таковой в исходных шлаках.

Наибольшую прочность обеспечивают гидросиликаты тоберморитовой и гиролитовой групп в шлаках волластонитового типа при низком содержании Al_2O_3 . Гидрогранатные новообразования в шлаках ортосиликатного и мелилитового типа вызывают наиболее быстрое нарастание прочности при 150°C , но значение ее в поздние сроки ниже, чем таковые, обусловленные гидросиликатными фазами.

Дисперсии стекла состава анортита затвердевают в автоклаве, достигая значительной прочности при 250°C .

Указанные закономерности важны при разработке технологии шлаковых цементов для глубоких и сверхглубоких скважин.

5.4.3.3 Бесклинкерные шлаковые вяжущие

К этой группе вяжущих могут быть отнесены вяжущие на основе тонкомолотых гранулированных шлаков с добавкой активатора твердения.

Сульфатно-шлаковый цемент получают путем совместного размола 80-85 % шлака, 10-15 % ангидрита и около 5 % портландцементного клинкера либо 2 % извести.

Будниковым П.П. предложен сульфатно-шлаковый цемент, в котором в качестве добавок-активаторов используют обожженный доломит и ангидрит или двухводный гипс. При использовании основных доменных шлаков оптимальному составу вяжущего отвечает такой, %: шлак – 90, ангидрит -5, доломит обожженный при температуре $800-900^\circ\text{C}$ – 5. Цемент на основе кислых доменных шлаков характеризуется составом, %: шлак – 85, ангидрит – 5-8, доломит обожженный при температуре $1000-1100^\circ\text{C}$ – 7-8. Введение доломита вместо извести уменьшает опасность сульфоалюминатного разрушения и позволяет получить продукт с более однородными свойствами.

При производстве сульфатно-шлакового цемента целесообразно использовать основные доменные шлаки с повышенным содержанием глинозема (10-20 %) и пониженным закиси марганца (не более 3 %) , а также кислые с модулем основности не менее 0,8 и модулем активности не менее 0,45 при содержании MnO и Al_2O_3 не более 3,5 и 20 % соответственно.

Ангидрит, используемый в качестве сульфатного возбuditеля, более активен, чем гипсовый камень. Поэтому гипсовый камень перед использованием целесообразно обжечь при температуре 600-800⁰С. Применение ангидрита повышает стабильность свойств цемента.

Тонкость помола цемента - 1-3 % остатка на сите 008, что способствует резкому увеличению его активности.

Механизм гидратации цемента выглядит следующим образом. Через несколько часов после затворения цемента водой образуется сульфатная форма гидросульфатоалюмината кальция (ГСАК) – $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$, так как в воде затворения высока концентрация CaO . По мере снижения концентрации CaO до 0,2-0,3 г/л начинается переход ГСАК в моносульфатную форму гидросульфатоалюмината кальция (МГСАК) – $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ и самостоятельное образование МГСАК из исходных фаз. При указанной концентрации CaO в растворе наблюдается и образование гидросиликатов кальция состава $(1-1,3)CaO \cdot SiO_2 \cdot 2,5H_2O$ или по сокращенной форме записи $CSH(B)$.

Введение в состав цемента избыточного количества извести либо портландцементного клинкера вызывает неравномерность изменения объема цементного камня в поздние сроки твердения. Видимо, это является следствием того, что при повышенной концентрации CaO в жидкой фазе (до 0,7-0,8 г/л CaO и более) создаются условия к переходу МГСАК в ГСАК, что сопровождается значительным увеличением объема новообразований и разрушением цементного камня. Дальнейший рост прочности обуславливается образованием гидросиликатов и гидрогранатов.

Строительно-технические свойства сульфатно-шлакового цемента: истинная плотность 2,9-3,1 г/см³; водопотребность - близка таковой у шлакопортландцемента; сроки схватывания: начало схватывания - не ранее 30 минут, конец - не позднее 10 часов. Но, в отличие от шлакопортландцемента, сульфатно-шлаковый связывает при гидратации значительно большее количество воды, поэтому превышение В/Ц сверх необходимого для получения раствора нормальной консистенции не приводит к сбросу прочности, а, наоборот, максимальная прочность наблюдается при ВЦ = 0,5-0,6 .

В возрасте 28 суток прочность сульфатно-шлакового цемента, определенная на образцах, изготовленных из цементно-песчаного раствора жесткой консистенции состава 1:3 составляет 30-40 МПа.

Наиболее интенсивное твердение наблюдается при температуре 20-30⁰С. При понижении температуры до 10⁰С рост прочности заметно снижается, а при температуре выше 40⁰С и при пропаривании (температура выше 60⁰С) цемент приобретает невысокую прочность. При применении цемента для наземных сооружений необходимо организовать уход за бетоном, исключаящий по-

терю влаги в начальные сроки твердения, т. к. в противном случае не будет происходить полного набора прочности и бетон будет разрушаться.

При длительном хранении изделий из сульфатно-шлакового цемента на воздухе прочность их снижается. В отличие от портландцемента и шлакопортландцемента сульфатно-шлаковый характеризуется повышенной стойкостью против воздействия мягких и сульфатных вод. Конструкции из сульфатно-шлакового цемента не рекомендуется эксплуатировать в условиях попеременного увлажнения и высыхания.

Известково-шлаковое вяжущее – гидравлическое вяжущее получаемое совместным измельчением негашеной извести и гранулированных шлаков с добавкой небольшого количества гипса (не более 5 % по массе).

Содержание извести в вяжущем определяется качеством шлаков и составляет 10-30 % от массы. При повышенном содержании СаО (более 20 %) может наблюдаться чрезмерно быстрое схватывание и даже неравномерное изменение объема цементного камня. В этом случае следует уменьшить количество извести.

Лучшими шлаками для производства вяжущего являются основные и слабокислые с повышенным содержанием Al_2O_3 и низким MnO (не более 3-4 %).

Тонкость помола вяжущего - 3-5 % остатка на сите 008. Истинная плотность вяжущего – 2,5-2,9 г/см³, насыпная плотность – 0,8-0,9 г/см³.

Водопотребность известково-шлакового вяжущего выше, чем у шлакопортландцемента и зависит от содержания извести. Начало схватывания вяжущего - не ранее 25 минут, конец - не позднее 24 часов.

Марки вяжущего – 50, 100, 150 и 200. Определение прочности проводят на образцах–балочках размером 4x4x16 см, изготовленных из цементно-песчаного раствора состава 1:3 пластичной консистенции, в возрасте 28 суток. Повышение тонкости помола вяжущего сопровождается резким ростом прочности.

Повышение температуры ускоряет твердение вяжущего. Пропаривание (95 °С) и запаривание (185 °С) уже через 8-10 часов обеспечивает прочность образцов, достигаемую через 1-3 месяца твердения в нормальных условиях. Прочность быстро снижается при хранении на воздухе.

При гидратации вяжущего при нормальной температуре и пропаривании возникают соединения в виде гелевидных образований. Поэтому для изделий на известково-шлаковом вяжущем характерны значительные объёмные деформации (усадка и набухание). При автоклавной обработке образуется значительное количество кристаллической фазы, что уменьшает объёмные деформации. Прочность известково-шлакового вяжущего при твердении в воздушно-сухой среде обычно ниже, чем при твердении в воде или во влажной среде.

Низкая основность новообразований, возникающих при твердении вяжущего в условиях пониженного содержания Са(ОН)₂, предопределяет повышенную его стойкость при действии мягкой пресной, морской и сульфатной вод.

Морозостойкость вяжущего вследствие повышенной его водопотребности ниже, чем у шлакопортландцемента и достигает 25-50 циклов.

Известково-шлаковое вяжущее можно применять для изготовления изделий для наружных стеновых и ограждающих конструкций, а также частей гидротехнических сооружений, не подвергающихся частым замораживаниям и оттаиваниям.

Вяжущее также используют при изготовлении растворов и бетонов низких марок для жилищного и сельского строительства на заводах, использующих тепловую обработку, в том числе и автоклавную. В этом случае можно получить бетонные изделия с прочностью при сжатии 20–30 МПа при пропаривании и 40–50 МПа – при запаривании.

Бесклинкерное вяжущее – разновидность вяжущих этого класса, получаемое путём совместного размола доменного гранулированного шлака с пылью электрофильтров печей для обжига портландцементного клинкера. Количество пыли в вяжущем может достигать 30 % по массе.

Пыль можно вводить не только в помольный агрегат совместно со шлаком, но и дозировать в приёмный бункер пневмотранспортной установки. В последнем случае смешение пыли и молотого шлака происходит в пневмопроводе по пути в силос.

Пыль электрофильтров обладает пёстрым составом, поскольку вынос её наблюдается из всех зон печи, вплоть до зоны охлаждения. Наибольший вынос пыли из зоны декарбонизации.

Активность вяжущего достигает 200 кг/см² на образцах-балочках размером 4x4x16 см, твердевших в течение 28 суток в нормальных условиях. Вяжущее не следует использовать для изготовления изделий, твердеющих в условиях тепловлажностной обработки, так как при этом наблюдается разрушение изделий вследствие неравномерности изменения объёма.

Сульфатно-шлаковый цемент повышенной активности.

Для возведения сооружений в районах с засоленными грунтами и подпочвенными водами требуются специальные сульфатостойкие цементы, имеющие высокую морозостойкость. Имеется опыт разработки сульфатостойкого шлакового цемента на основе доменных гранулированных шлаков Карагандинского металлургического комбината. Разработанный цемент по сульфатостойкости не уступает сульфатостойкому пуццолановому цементу, но значительно превосходит последний по морозостойкости.

Установлена зависимость оптимальной дозировки клинкера от его минералогического состава, обеспечивающая наибольшую активность сульфатно-шлакового цемента

$$A = 30 (1 - x/ 24), \quad (30)$$

где A – оптимальная дозировка добавки клинкера, % от массы цемента;
 x – содержание алюминатов в клинкере, %.

Из уравнения видно, что для повышения активности цемента при сохранении его сульфатостойкости следует использовать клинкер с минимальным содержанием алюминатов кальция.

Ориентировочный состав такого цемента, %:

- доменный гранулированный шлак – 60-70;
- клинкер, содержащий не более 8 % C_3A - 20-30;
- гипс двуводный – 10.

Этот цемент отличается от традиционного сульфатно-шлакового цемента повышенным содержанием клинкера – 20–30 % против 5 % у традиционного.

Тонкость помола – 7–9 % остатка на сите 008; нормальная густота – 25 %; сроки схватывания: начало - 3 часа, конец - 5 часов 20 минут; прочность при изгибе – 57 кг/см²; прочность при сжатии – 325 кг/см².

Шлаковые вяжущие вещества для бетонов автоклавного твердения.

К таким вяжущим веществам относят продукты совместного помола нестандартных гранулированных или медленноохлажденных (отвальных) шлаков чёрной и цветной металлургии с активаторами их твердение (портландцементный клинкер, известь и гипс). Вяжущие проявляют гидравлическую активность при автоклавной обработке (температура 175–200°C).

Для производства подобных вяжущих можно также применять электротермофосфорные шлаки и золы ТЭС, содержащие до 20–40 % CaO. Цемент или известь вводят в вяжущее в количестве 10–20 %, гипс - 3–5 %.

Активность вяжущего зависит от ряда факторов и, прежде всего, от минералогического состава шлака. Наличие в шлаках значительного количества фаз, способных самостоятельно твердеть (алюмоферриты, $\beta-C_2S$, основное шлаковое стекло) даёт возможность получать вяжущее, проявляющее вяжущие свойства при нормальных температурах или пропаривании при температуре 90–100°C.

При наличии в шлаках менее активных минералов (мервинит, $\gamma-C_2S$, монтичеллит, анортит, ранкинит, $\alpha-CS$, фаялит), не проявляющих самостоятельной активности при температуре 20–100°C, можно активизировать их путём тепловлажностной обработки в автоклавах при температуре 174–200°C и давлении пара 0,8–1,5 МПа. Прочность раствора состава 1:3 на основе этого вяжущего достигает 20–30 МПа.

Нежелательными компонентами в вяжущем являются свободные оксиды кальция и магния, а также сульфиды марганца и железа, вызывающие неравномерность изменения объёма. Ввиду трудной размалываемости литых мартеновских шлаков и им подобных, шлаки необходимо предварительно дробить до кусков размером 3–5 мм. Тонкость помола вяжущих – до остатка на сите 008 не более 10–15 %; оптимальная тонина - 3–5 % остатка на сите 008.

В вяжущих из кислых топливных шлаков с добавкой извести при автоклавной обработке сначала возникают низкоосновные гидросиликаты типа CSH(V). Новообразования первоначально возникают в гелевидном состоянии, а затем приобретают тонкокристаллическое строение.

В вяжущем, как ранее отмечалось, может наблюдаться неравномерность изменения объёма, которую можно устранить, введя в состав вяжущего тонкомолотый песок и активные кремнезёмистые добавки.

Наибольшая активность вяжущего достигается при автоклавной обработке (прочность при сжатии составляет 10–40 МПа). Изделия из этого вяжущего

шего отличается малой усадкой, так как для гидратных новообразований характерна значительная закристаллизованность. Для вяжущего характерно малое тепловыделение при твердении. Вяжущее стойко к воздействию мягких и сульфатных вод, поскольку в цементном камне отсутствует свободная известь, а глинозём связан в гидротанаты.

Морозостойкость достигает 35–50 циклов. Выше морозостойкость у вяжущих из мартеновских и доменных шлаков.

Коррозия арматуры в железобетонных изделиях на основе этих вяжущих выше, чем на портландцементе, поэтому арматуру необходимо защищать.

5.4.3.4 Шлакощелочные вяжущие

Щелочная активация доменных граншлаков может достигаться не только введением в них извести, но и добавкой щелочей NaOH и KOH, а также щелочных солей слабых кислот (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , жидкое стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$). Причем степень активации определяется pH среды твердения, т. е. щелочной активностью активатора твердения. По щелочной активности оксидов и гидроксидов щелочные и щелочноземельные металлы можно расположить в ряд «основности»: Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Mg. pH и растворимость гидроксидов убывают слева направо.

Наиболее полно и активно работы по технологии и исследованию свойств шлакощелочных цементов (ШЩЦ) и бетонов проводились и проводятся в Проблемной научно-исследовательской лаборатории Киевского инженерно-строительного института (ПНИЛГ КИСИ). Работают в этой области и другие институты и лаборатории.

Различают щелочные цементы, представленные системой оксидов $\text{R}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, и щелочно-щелочноземельные, представленные оксидами $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,

где R_2O - щелочные оксиды - Cs_2O , Rb_2O , K_2O , Na_2O , Li_2O ;

RO - щелочноземельные оксиды - BaO , SrO , CaO , MgO ;

R_2O_3 - амфотерные оксиды - Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Выделяют чистые и смешанные цементы. Чистые цементы – дисперсные вещества, получаемые путем тонкого помола стекол, спеков или продуктов обжига не до спекания указанных оксидов, взятых в соотношениях:

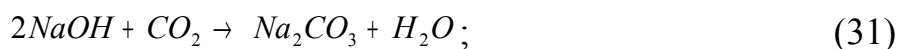
$\text{R}_2\text{O}:\text{R}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=(1-1,5):1:(2-4)$;

$\text{R}_2\text{O}:\text{RO}:\text{R}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:(2-4):1:(2-4)$.

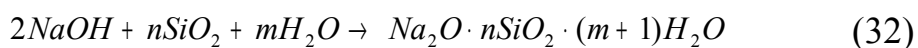
Смешанные цементы – смесь соединений щелочных металлов, дающих щелочную реакцию, с дисперсными веществами, получаемыми помолом стекол, спеков, продуктов обжига не до спекания или веществ природного происхождения, в которых соотношение между амфотерными оксидами и кремнеземом находится в пределах $\text{R}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:(2-4)$ для щелочных цементов, а между щелочноземельными, амфотерными оксидами и кремнеземом $\text{RO}:\text{R}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = (2-8):1:(2-6)$ - для щелочно-щелочноземельных.

Набор прочности ШЩЦ обусловлен протеканием трех процессов (рассмотрим на примере гидроксида натрия):

- 1) NaOH вследствие удаления воды затворение кристаллизуется и связывает зерна заполнителя кристаллогидратами;
- 2) NaOH, взаимодействуя с углекислотой воздуха, образует связку из Na_2CO_3 :



- 3) наблюдается образование связки из щелочных гидросиликатов:



Основным процессом, обеспечивающим набор высокой прочности, является взаимодействие между щелочным оксидом и кремнеземом.

Обычно шлакощелочной цемент получают путем совместного измельчения граншлака с соединениями щелочных металлов или затворения граншлака растворами этих соединений.

В зависимости от вещественного состава силикатного компонента ШЩЦ подразделяются на щелочные - на основе бескальциевых алюмосиликатных стекол (граншлаки ТЭС, никелевого производства и т. п.), - и щелочно-щелочноземельные на основе кальциевых стекол (шлаки гранулированные доменные, электротермофосфорные и т. п.).

В качестве щелочных компонентов в ШЩЦ используют соединения щелочных металлов:

- 1) едкие щелочи;
- 2) несиликатные соли слабых кислот (Na_2CO_3 , K_2CO_3);
- 3) силикатные соли (растворимые стекла с силикатным модулем менее 2);
- 4) щелочные алюминаты.

В качестве щелочного компонента можно использовать побочные продукты и отходы, дающие щелочную реакцию. Например пыль электрофильтров клинкерообжигательных печей, содержащую более 10 % щелочных карбонатов. На ее основе могут быть получены ШЩЦ марок 300-400, состава, %:

- пыль электрофильтров – 25;
- основной граншлак – 75.

Щелочной является пыль Новотроицкого цементного завода, до недавнего времени вывозившаяся в отвал. В последнее время на ее основе и молотом гранулированном шлаке основано производство бесклинкерных вяжущих и шлаковых блоков для индивидуального строительства.

Качество ШЩЦ определяется правильностью выбора щелочного компонента. Для основных шлаков всех сортов независимо от условий твердения можно применять щелочные компоненты любой группы; для кислых 1 сорта ($M_o=0,9-1$) и 2 сорта ($M_o<0,9$) щелочные компоненты 2 группы эффективны в условиях тепловлажностной обработки, а в сочетании с едкой щелочью или щелочными силикатами их можно применять и при твердении в естественных условиях.

Строительно-технические свойства ШЩЦ:

- нормальная густота - 25-30 %:

- сроки схватывания зависят от природы и количества щелочного компонента, основности шлака, его структуры, дисперсности, вида и состояния добавки и т.п. Для вяжущих на основе щелочных компонентов 1 и 2 группы колеблются в пределах:

- начало схватывание – 0 часов 30 мин – 1 час 00 мин;

- конец схватывания - 2-5 часов;

- на щелочных компонентах 3 группы изменяются в весьма широких пределах;

- активность цемента с $S_{уд.} = 3000-5000 \text{ см}^2/\text{г}$ при содержании щелочного компонента 3 % (в пересчете на Na_2O) в зависимости от его природы и вида шлака при испытании в тесте нормальной густоты изменяется в пределах $500-1300 \text{ кг}/\text{см}^2$, а при испытании в растворе жесткой консистенции - $400-1000 \text{ кг}/\text{см}^2$. Может быть повышена за счет увеличения тонкости помола шлака или расхода щелочного компонента.

Продолжительность пропаривания влияет на активность ШЩЦ. С увеличением длительности пропаривания прочность цементного теста возрастает. Пропаривание в 2 этапа – сначала 6 часов, а затем 12 часов – значительно увеличивает его прочностные показатели. Активность ШЩЦ на низко модульном стекле высока при любых режимах твердения. Ввод добавки глины и особенно горелой породы повышает активность ШЩЦ. Активность ШЩЦ увеличивается с ростом основности шлака независимо от вида растворителя.

Основной фазой ШЩЦ является стекло. Как ранее отмечалось, стекла характеризуются различной гидравлической активностью, определяемой химическим составом стекла. В отношении щелочной активации стекла также ведут себя различным образом. Режим твердения оказывает существенное влияние на набор прочности твердеющих стекол.

Присутствие глинистых минералов в заполнителях служит серьезным препятствием на пути их использования в портландцементных бетонах. В то же время глинистые минералы и глины, взаимодействуя с едкими щелочами в естественных условиях и в условиях тепловлажностной обработки, образуют кристаллические щелочные гидроалюмосиликаты состава:

- $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - нефелин;

- $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - натролит;

- $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - анальцим;

- $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - мусковит.

Указанные новообразования связывают заполнители в монолитный камень. С наибольшей скоростью взаимодействие щелочей с глинистыми минералами протекает в условиях тепловлажностной и автоклавной обработки.

Основными продуктами гидратации ШЩЦ являются: низкоосновные гидросиликаты тоберморитовой группы, кремневая кислота, щелочные и щелочно-щелочноземельные гидроалюмосиликаты - аналоги природных породообразующих минералов (цеолитов и слюд) и кальцит. В продуктах гидратации ШЩЦ отсутствуют характерные для портландцемента гидроксид кальция, вы-

соосновные гидросиликаты, гидроалюминаты, гидроферриты и гидросульфалюминаты. Это обуславливает их высокие физико-механические свойства и химическую стойкость.

На основе ШЩЦ может быть получен шлакощелочной бетон (ШЩБ). В качестве заполнителей в составе бетона могут быть использованы как обычные песок и щебень, так и дисперсные мелкие пески, супеси, суглинки.

Получены тяжелые бетоны на крупных заполнителях марок 200-1400, а на песчаных и супесчаных заполнителях марок 200-1600. Также разработаны составы легких бетонов плотностью 900-1800 кг/м³, марочной прочностью 75-700 и перлитобетоны марок 5-40 плотностью 100-400 кг/м³. Выпускают ячеистые бетоны плотностью 200-800 кг/м³, марок 5-100.

5.5 Заполнители из металлургических шлаков

В качестве заполнителей для бетона могут быть использованы шлаковый щебень, шлаковая пемза и гранулированный шлак.

5.5.1 Шлаковый щебень

Для производства шлакового щебня пригодны все металлургические шлаки, за исключением склонных к распаду высокоосновных, содержащих более 42 % СаО. Таким образом, производство шлакового щебня возможно и на предприятиях Оренбуржья: из доменных и мартеновских шлаков АО «Уральская сталь», медеплавильных Медногорского медносерного комбината и конверторных комбината «Южуралникель».

Из доменных шлаков получают 2 вида щебня: из огненно-жидких - литой, - и из ковшовых остатков - коржевой.

Разновидности сталеплавильных шлаков, из которых могут вырабатывать щебень - мартеновские, конвертерные и электросталеплавильные. Для производства щебня можно также использовать шлаки ферросплавного производства.

В 1984 г. черной металлургией СССР было выработано 14 млн. м³ шлакового щебня, в том числе 3 млн. м³ фракционированного, остальной щебень рядовой фракции 0-120 мм и 0-400 мм. Из отвальных шлаков выработано 3 млн. м³ щебня. Количество вырабатываемого шлакового щебня в сравнении с общим объемом перерабатываемых металлургических шлаков (около 90 млн. т) незначительно. В то же время следует отметить, что основное количество доменных шлаков в США и Великобритании перерабатывается в щебень.

Щебень из доменных шлаков получают, главным образом, переработкой ковшовых остатков и только металлургические заводы «Азовсталь» (Украина), Новолипецкий металлургический комбинат и Тульский завод строительных материалов производят литой щебень. Щебень из ковшовых остатков - прекрасный материал для дорожного строительства. Для производства бетона более эффективным является литой щебень, т. к. технология его производства

является более гибкой и позволяет регулировать свойства щебня в соответствии с необходимым требованиями.

Литой шлаковый щебень может быть использован при производстве тяжелых бетонов высоких марок. Им может быть полностью заменен гранитный щебень, который является дефицитным. Литого щебня выпускается около 0,8 млн. т.

Литой шлаковый щебень получают траншейным способом, схема которого представлена на рисунке 5. Сущность траншейного способа сводится к тому, что в специально подготовленные траншеи шлаковый расплав заливается слоями толщиной 10-40 см, с охлаждением водой каждого слоя. После заполнения всей траншеи шлак выдерживается для формирования его кристаллической структуры, фаз и текстуры. Вследствие неравномерного охлаждения массива он растрескивается. Для усиления растрескивания и облегчения последующей разработки экскаватором, а затем и переработки шлак после естественного охлаждения до 900 °С поливают водой. Траншейная технология обеспечивает получение литого щебня высокого качества только из нейтральных и кислых шлаков, которые вырабатываются заводами Урала и Сибири.

Производство же щебня из основных шлаков, к которым относятся доменные шлаки европейской части страны, ощущающих острый дефицит в высококачественном щебне, сдерживается из-за необходимости предотвращения силикатного распада и вспучивания этих шлаков, что усложняет технологический процесс. В этом случае технологическая схема производства литого щебня должна быть дополнена узлом для введения в расплав дегазирующих добавок в количестве 3-5 % от массы шлака.

Корректировка расплава осуществляется путем ввода рационально подобранной смеси, содержащей P_2O_5 , Fe_2O_3 и другие добавки. Если усвоение шлаком добавок предусмотрено только за счет собственного тепла расплава, то такой узел должен быть расположен на литейном дворе доменной печи, чтобы обеспечить введение добавок в струю расплава во время его выпуска из печи в шлаковозный ковш.

Дегазацию расплава можно также осуществить путем продувки через расплав сжатого воздуха с целью окисления сульфидов и перевода серы в сернистый газ, и, кроме того, путем изменения скорости остывания с целью свободного удаления содержащихся в расплаве газов. Регулирование скорости остывания расплава возможно путем изменения толщины разливаемого слоя.

Другой особенностью производства литого щебня из основных доменных шлаков является необходимость слива откорректированных расплавов в литейные траншеи слоями, в несколько раз превышающими по толщине слои, формируемые при сливе в траншеи кислых доменных шлаков. При большей толщине слоев расплава, слитых один на другой, процесс охлаждения шлаков, даже при интенсивной поливке, составляет несколько десятков часов.

Таким образом, траншейный способ получения литейного щебня недостаточно совершенен. К тому же выход плотного высокопрочного щебня при разборе массива остывшего шлака составляет 80 %. Под траншеей занимают большие площади.

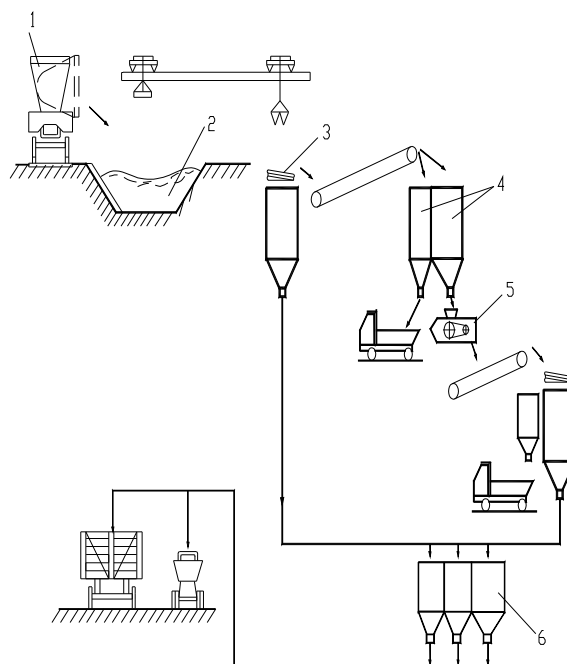


Рисунок 8. Схема производства литого щебня траншейным способом:
1-шлаковый ковш; 2-траншея для шлаковых расплавов; 3-грохот; 4-бункеры;
5-дробилка; 6-бункеры для готовой продукции (шлакового щебня)

- 1 - шлаковозный ковш; 2 – траншея для шлаковых расплавов; 3 - грохот; 4 – бункеры; 5 – дробилка; 6 – бункеры для готовой продукции

Рисунок 5 – Схема производства литого шлакового щебня траншейным способом

Коржевой щебень, как ранее было отмечено, получают из ковшовых остатков, которые остаются на стенках шлаковозных ковшей после слива из них расплава на грануляционных установках. Ковши после слива расплава направляются на дробильно-сортировочную установку, оборудованную эстакадой, на которой установлен мостовой кран с массивной магнитной шайбой. Ковш опрокидывается, по его днищу ударяют, при необходимости, магнитной шайбой и корж вываливается на площадку. Затем магнитной шайбой корж разбивается на отдельные куски, магнитной же шайбой извлекается металл, а шлак направляется на дробление в дробилки и на классификацию на грохоты.

Большая часть получаемого шлакового щебня используется в дорожном строительстве. Но щебень из доменного шлака является и эффективным заполнителем для бетона. Прочность при сжатии такого бетона достигает 50-100 МПа. Бетон имеет высокую ударную прочность.

Степень использования сталеплавильных шлаков значительно ниже, чем доменных. В 1983 г. в СССР было выпущено более 23 млн. т сталеплавильных шлаков, в том числе: мартеновских -13,84, конвертерных – 8,47, электросталеплавильных – 1,04. На щебень было переработано лишь 5 млн. т. Объясняется это тем, что в сталеплавильных шлаках, особенно вторичных, содержание оксида кальция, как правило, превышает 40 % и высока опасность их силикатного распада.

За рубежом сталеплавильные шлаки перерабатывают на щебень после выдержки в течение 4 лет. За это время могут пройти распады, и в дальнейшем шлаки будут отличаться стабильностью. В ряде стран шлаки подвергают искусственному старению. С этой целью их периодически увлажняют, а через месяц дробят до фракции размером 50 мм. Затем выдерживают ещё месяц, после чего шлак считается пригодным для использования.

Отвальные шлаки как доменные, так и сталеплавильные используют, главным образом, в дорожном строительстве. Причем их можно использовать для этой цели в нефракционированном виде. Благодаря развитой поверхности, они легче уплотняются в процессе укатки, цементируются и образуют монолитное основание. Из старых отвальных шлаков как доменных, так и сталеплавильных может быть получен фракционированный щебень для бетона. Для этого отвальные шлаки необходимо подвергнуть дроблению, классификации и извлечь из них металл.

Шлаки цветной металлургии при отсутствии других областей переработки могут быть использованы для производства шлакового щебня. Это относится к литым шлакам. Граншлаки обычно используют для производства песка или непосредственно в его качестве. Низкое содержание в этих шлаках оксида кальция (не более 5-7 %) исключает силикатный распад.

В Оренбургской области на АО «Уральская сталь» производится шлаковый щебень из ковшовых остатков в объеме 62,3 тыс. т в год. Отгружаются нефракционированные отвальные шлаки дорожным организациям. Планируется производство из них фракционированного щебня.

Эпизодически используются медносерные шлаки (нефракционированные литые) для сооружения оснований дорог.

Разработаны рекомендации для использования никелевых граншлаков в качестве мелкого заполнителя бетонов. Согласно этим рекомендациям шлаки подвергаются дроблению в стержневых мельницах, а затем используются в качестве песка в тяжелых бетонах. Для бетонных смесей характерно повышенное водоотделение. Производство песков из никелевых гранулированных шлаков Буруктальского никелевого завода организовано на местном заводе сборного железобетона в пос. Светлом.

5.5.2 Гранулированные шлаки

В наибольшей степени металлургические шлаковые расплавы, особенно доменные черной металлургии, перерабатываются в гранулированные шлаки. В таком виде они и легче утилизируются, и обладают большей активностью. Грануляции можно подвергать практически все виды шлаков, но предпочтение следует отдавать основным, если предполагается их использование в качестве активной минеральной добавки при производстве портландцемента. Кислые шлаки более пригодны для производства шлаковой пемзы, минеральной ваты, литых изделий и использования в качестве заполнителей при производстве бетонов.

Существует несколько способов грануляции шлаковых расплавов: мокрый (желобной, бассейновый), полусухой (гидрожелобной, барабанный, гидроударный), сухой и припечной.

При *бассейновом способе* установки мокрой грануляции обычно состоят из двух или более секций, включающих в себя железобетонные бассейны, заполненные водой. Каждая секция имеет несколько постов слива шлакового расплава. Бассейны оборудованы системой заполнения водой и спуска ее из бассейна. Грануляция протекает следующим образом. Расплав из ковшей через приемные воронки сливается в бассейн с водой. Время слива 1,5–10 минут. Погружаясь в воду, струи расплава гранулируются, образуя мелкие зерна, и одновременно вспучиваются. Газовая фаза, вызывающая поризацию гранул, многокомпонентна по составу и формируется из собственных газов шлака и продуктов взаимодействия серы с водяными парами, а также кислородом воздуха и оксидами железа.

По окончании процесса грануляции вода спускается из бассейнов в специальные резервуары. Граншлак грейферным краном выгружается на участок обезвоживания, а оттуда на склад. Избыточная вода, удаленная из граншлака, поступает в отстойники, а из них в систему заполнения грануляционных бассейнов водой. Граншлак, полученный таким образом, имеет высокую влажность (15–35 %), что затрудняет его дальнейшую переработку и требует дополнительной сушки при производстве цемента.

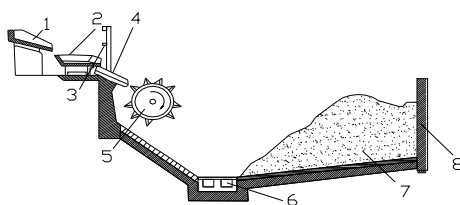
При *желобном способе* грануляции шлак сливается в желоба, в которые подают воду под давлением 0,2–0,3 МПа. Но и в этом случае получается легкий шлак с высокой водоудерживающей способностью. В настоящее время мокрым способом производится около 13 % граншлака, в том числе желобным 2,5 %.

Из-за высокой влажности шлака значительны затраты топлива на его сушку (до 30 кг условного топлива на 1 т шлака); шлак смерзается зимой, что затрудняет его перевозку и погрузочно-разгрузочные работы. К тому же при попадании в бассейн вместе со шлаком металла возможны взрывы.

Способом полусухой грануляции в настоящее время производится три четверти всего гранулированного шлака. Для грануляции используют три вида установок: грануляционные барабаны, гидроударные аппараты и гидрожелобные агрегаты.

При *грануляции шлаков на барабане* (схема установки представлена на рисунке 6), дробление расплава производится лопастями вращающегося барабана. Процесс грануляции выглядит следующим образом. Расплав из шлаковозного ковша сливается в приемную ванну, которая предназначена принимать неравномерную струю шлакового расплава и улавливать жидкий чугун. Из ванны расплав попадает на направляющий лоток, где формируется струя шлакового расплава шириной 1500 – 2200 мм (на всю длину грануляционного барабана). В конце лотка подается вода под давлением 0,2-0,5 МПа из расчета 0,8-1 м³ на 1 т расплава. Здесь расплав частично вспучивается, а затем раскаленная вязкая масса вместе с водой поступает на барабан, вращающийся со скоростью 230–250 об/мин, дробится лопастями барабана на мелкие гранулы, которые отбрасываются веерообразно вперед по разным траекториям на расстояние 1-25 м от барабана, образуя слой граншлака. Вода разбивается лопастями барабана на мелкие частицы, выпадающие недалеко от него. Поэтому на расстоянии до 2 м шлак значительно увлажняется, а по мере удаления от барабана влажность уменьшается, и в конце участка получается сухой и горячий материал.

По окончании грануляции грейферным краном производится уборка и штабелирование граншлака. При этом происходит усреднение шлака, подсушка влажного шлака за счет тепла горячего. Средняя влажность шлака 4–10 %, а насыпная плотность около 1000 кг/м³.



1 – направляющий желоб для шлакового расплава; 2 – приемная передвижная ванна; 3 – устройство для подачи воды; 4 – нижний грануляционный желоб; 5 – барабан; 6 – канавы для слива избытков воды; 7 – склад гранулированного шлака; 8 – подпорная стенка

Рисунок 6 – Схема барабанной грануляционной установки

Но барабанные установки имеют высокую стоимость эксплуатации, короткий срок службы лопастей. Возможны хлопки и взрывы при попадании в желоб чугуна и корок. Наблюдается сильное нитеобразование. Значительное количество шлакового расплава гранулируется в воздухе, не успевая быстро

охладиться; по этой причине количество кристаллической фазы в шлаке превышает оптимальное. Такой шлак имеет пониженную гидравлическую активность. В силу указанных причин барабанный способ грануляции широкого применения не нашел.

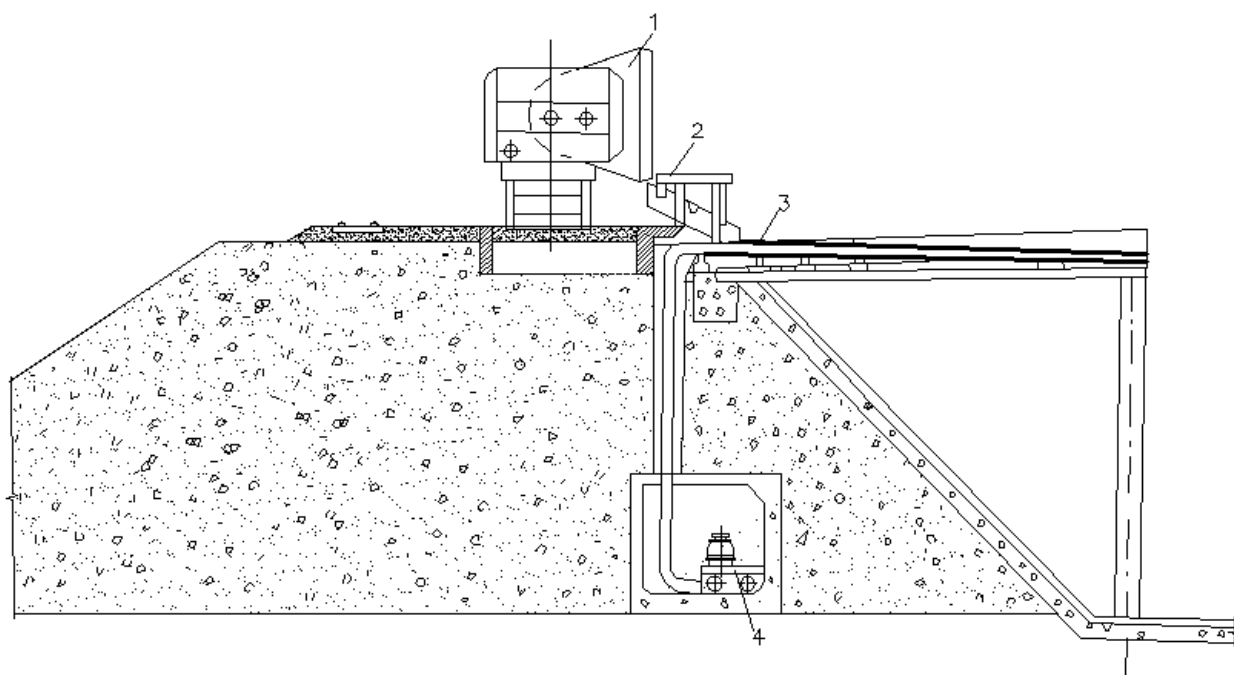
Гидроударный агрегат состоит из приемной ванны, желоба и гидромонитора. Расплав, стекая с носка желоба, подвергается удару водных струй под давлением 0,7 МПа, дробится ими, охлаждается и отбрасывается ими на расстояние до 25 м. Для увеличения площади распределения граншлака гидромонитор может поворачиваться вокруг вертикальной и горизонтальной осей. Однако сложность и большой путь шлакового расплава перед грануляцией приводит к образованию настывшей в ванне и желобе, которые приходится эпизодически удалять вручную. Механизм поворота гидромонитора часто заливается расплавом, что выводит его из строя. Поэтому такие установки имеют много простоев. В настоящее время работает только две гидроударные установки, на которых выпускается 3 % граншлака, производимого полусухим способом.

Гидрожелобным способом производится основное количество граншлака. Конструктивно они очень просты, у них нет движущихся и быстроизнашивающихся частей; поэтому они надежны в работе. Технологический процесс на этих установках полностью механизирован, отличается высокой производительностью, обеспечивает благоприятный режим охлаждения расплава, способствующего повышению активности граншлака. Влажность граншлака 9-15 %. Насыпная плотность 900-1100 кг/м³.

Гидрожелобная установка, схема которой представлена на рисунке 7, состоит из 9 гидрожелобных грануляционных агрегатов, установленных вдоль шлаковозного пути, крановой эстакады, насосной станции с системой оборотного водоснабжения и склада готовой продукции. Из доменного цеха шлаковый расплав составом в 6-9 шлаковозных ковшей подается на установку. Специальным устройством (копром) пробивают корку, после чего ковш постепенно кантуется. Расплав через приемную воронку сливается в открытый желоб длиной 6-12 м, в котором гранулируется струями воды, охлаждается и отбрасывается на площадку перед гидрожелобом. Вода с площадки стекает в отстойник системы оборотного водоснабжения.

Склад готовой продукции – эстакадный, пролетом 24-30 м, оборудован грейферным краном.

Давление воды при грануляции 0,5-0,8 МПа, расход воды на 1 т расплава 2,5-3,5 м³, продолжительность слива ковша 3-7 мин, число одновременно сливаемых ковшей 3-4. Производительность одного грануляционного агрегата 140 – 170 тыс. т шлака в год.



1 - шлаковозный ковш; 2 – приемная ванна; 3 – наклонный желоб; 4 – центробежный насос

Рисунок 7 – Схема гидрожелобной грануляционной установки

Гидрожелобной способ в отличие от других дает возможность в широком диапазоне изменять режимы грануляции за счет изменения соотношения вода/шлак, давления воды и других факторов. Но строго соблюдать режим грануляции можно лишь при внедрении автоматизации.

Сухой способ грануляции в нашей стране не применяется. Сущность его заключается в том, что при грануляции шлака не допускается избытка воды (с учетом испарения). Известны центробежный, валковый, барабанный и вододутьевой способы грануляции.

Припечная грануляция предусматривает грануляцию шлакового расплава непосредственно у печи. Бесковшовая уборка шлака от доменных печей значительно улучшает технико-экономические показатели доменного производства, а для больших печей является единственно возможным способом уборки. По этой причине объемы припечной грануляции неуклонно возрастают. В России работают припечные грануляционные установки закрытого типа с очисткой и организованным удалением парогазовой смеси. Грануляция осуществляется на коротком взрывобезопасном эжекционном грануляторе с пневмотранспортом пульпы при помощи эрлифта.

Доменные граншлаки используют преимущественно при производстве портландцемента. В ряде стран (США, Англия, Япония) доменные шлаки перерабатывают главным образом на щебень, но и здесь расширяется производство граншлаков для нужд цементной промышленности.

5.5.3 Шлаковая пемза

Шлаковой пемзой называют искусственные пористые щебень и песок, получаемые поризацией расплава шлаков металлургического и химического производств с последующим дроблением и классификацией.

Для производства шлаковой пемзы пригодны жидкие металлургические шлаки, в основном доменные, не склонные к распаду, имеющие температуру не ниже 1250⁰С, вязкость не выше 5 Па·с, температуру кристаллизации не ниже 1100⁰С. Содержание компонентов в шлаке должно отвечать следующим требованиям, %: SiO₂ – не менее 35; CaO – не более 45; Al₂O₃ – 8-18; MgO+ Fe₂O₃ – не более 3; MnO – 6-20.

Качественные характеристики шлаковой пемзы зависят от способности шлаковых расплавов вспучиваться. Вспучиваемость определяется как количеством и свойствами газовой фазы, формирующейся в определенный момент в шлаковом расплаве, так и его газодерживающей способностью. Ранее отмечалось, что газовая фаза, выделяющаяся из шлакового расплава в момент поризации, многокомпонентна по составу и имеет несколько источников образования: газы, растворенные в расплаве; сера, содержащаяся в шлаке; технологическая вода. В 1 м³ расплава содержится до 1 м³ газа, а в основных и того больше – на 100 г расплава приходится 1100-1600 см³ газа.

Газообразование за счет содержащейся в расплаве сульфидной серы является следствием протекания реакций



При температуре выше 1000⁰С сероводород выгорает:



При переводе только 1 % серы, содержащейся в 1 м³ шлакового расплава, в газообразное состояние объем газа при температуре 1200⁰С и атмосферном давлении составит 34 м³ или около 1500 см³ на 100 г расплава.

Выделение растворенных газов начинается в результате пересыщения ими расплава. Чем выше газонасыщенность расплава, тем выше потенциальные возможности его вспучивания, однако в реальных условиях этот процесс зависит от создавшегося соотношения скорости выделения газа в самостоятельную фазу и скорости нарастания газодерживающей способности расплава (вязкости), что определяется преимущественно характером кристаллизации расплава. Расплав должен быть таким, чтобы способствовать максимальному выделению газов и формированию их в виде мелких пузырьков в шлаке.

Производство шлаковой пемзы осуществляется на установках четырех типов: брызгально-траншейной, бассейновой, вододутьевой и гидроэкранный.

Основными показателями, определяющими качество шлаковой пемзы как заполнителя легкого бетона, являются насыпная плотность, прочность,

объем межзерновых пустот, теплопроводность, морозостойкость и однородность свойств.

Показатели шлаковой пемзы, выпускаемой нашей промышленностью, обычно находятся в следующих пределах: насыпная плотность – 600-800 кг/м³; прочность при сдавливании в цилиндре – 0,75-1,25 МПа; объем межзерновых пустот – 48-55 %; теплопроводность в куске – 0,24-0,36 Вт/(м·К); теплопроводность в засыпке – 0,18-0,28 Вт/(м·К); морозостойкость – не менее 15 циклов; коэффициент вариации по прочности – 10-15 %; коэффициент вариации по насыпной плотности – 4-8 %.

Свойства шлаковой пемзы определяются комплексом факторов, таких как: минералогический состав, соотношение между кристаллической и стекловидной фазами, характер пористо-кристаллической структуры. Для повышения качества шлаковой пемзы, и, прежде всего, однородности рекомендуется применять способ облагораживания (снятия лишней шероховатости с поверхности и выбраковка непрочных зерен), заключающийся в обкатке материала во вращающемся металлическом барабане.

Разработана и внедрена технология гравиеподобной шлаковой пемзы. Производство осуществляется во вращающемся барабане, в который с грузочного конца непрерывно заливается шлаковый расплав и подается вода. В барабане протекает процесс вспучивания расплава, разделение его на отдельные частицы и окатывание последних в зерна гравия.

5.6 Бетоны

На основе металлургических шлаков или с частичным их использованием могут быть изготовлены следующие виды бетонов:

- бетоны обычные тяжелые со шлаковым щебнем;
- бетоны мелкозернистые с плотным шлаковым заполнителем;
- бетоны легкие с заполнителем из шлаковой пемзы;
- бетоны легкие с заполнителем из гранулированного шлака;
- бетоны ячеистые с вяжущим либо заполнителем на основе металлургических шлаков.

Учитывая более низкую стоимость металлургических шлаков в сравнении с природными каменными материалами, используемыми в качестве заполнителя, а также и более низкую стоимость вяжущих на основе металлургических шлаков в сравнении с традиционным портландцементом, всегда удастся добиться снижения стоимости бетона при использовании металлургических шлаков.

5.6.1 Тяжелые бетоны

При использовании шлакового щебня в производстве бетона необходимо учитывать его дробимость (прочность, определяемую при сжатии в цилиндре), насыпную плотность, морозостойкость. По большинству показателей литой шлаковый щебень не уступает природному. К тому же он обладает по-

вышенной вязкостью, что дает возможность применять его не только в обычных тяжелых бетонах, но и в бетонах для дорожных конструкций, испытывающих динамические нагрузки.

Существующие методы испытания щебня не отражают полностью его качественные характеристики применительно к производству бетона. Так не учитываются характер поверхности, пористость, текстурно-структурные особенности щебня и сила сцепления его с цементным камнем. Шлаковый щебень имеет высокоразвитую шероховатую, пористую и чистую поверхность. Раствор плотно заполняет неровности шлаковой поверхности, а жидкая фаза его проникает в поры щебня на глубину 0,1-0,3 мм. Микротвердость контактной зоны в бетоне на шлаковом щебне в 2,5 раза, а цементного камня в прилегающих слоях – на 25-35 % выше, чем в бетонах на гранитном щебне. В результате этого прочность сцепления шлакового щебня с растворной частью бетона на 25-40 % выше, чем гранитного. В бетонах высоких марок сила сцепления влияет не только на прочность, но и на морозостойкость, водонепроницаемость, модуль упругости.

Установлено, что основные механические характеристики свежесформованных смесей на шлаковом щебне на 30-70 % выше, чем на гранитном щебне. Повышение структурной прочности бетонной смеси на шлаковом щебне на 70-80 % в сравнении с бетоном на гранитном щебне позволяет повысить качество изделий, изготавливаемых с немедленной распалубкой. К недостаткам смесей на шлаковом щебне следует отнести повышенную сцепляемость смесей с поверхностью металла.

Установлено, что в сравнении с другими заполнителями шлаковые материалы обладают наибольшей активностью при взаимодействии с цементным камнем и при их использовании достигается более высокая прочность бетона, чем при применении других видов щебня.

По физико-механическим и деформативным характеристикам бетон на литом щебне не уступает бетону на гранитном, базальтовом и известняковом щебне, а по прочности, трещиностойкости и теплопроводности превосходит его.

Комплексные физико-механические и физико-химические исследования бетона на литом шлаковом щебне при воздействии повышенных температур и влажности, а также при знакопеременных температурах и силовых воздействиях показали, что во всех случаях его прочность, деформативность и выносливость изменяются меньше, чем аналогичные характеристики бетона на гранитном щебне. Таким образом, комплексные исследования подтвердили высокую эффективность бетона на шлаковом щебне в конструкциях, работающих в тяжелых условиях.

Конструкции, изготовленные с использованием литого щебня комбината «Тулачермет» имели прочность бетона при сжатии на 21-22 % выше, чем на гранитном щебне. Расход цемента для приготовления бетонной смеси на шлаковом щебне, равноподвижной с бетонной смесью на известняковом щебне, на 15 % ниже.

Экономическая эффективность использования литого шлакового щебня взамен природного определяется в основном разницей в стоимости применяемых материалов, а это отражается на себестоимости изготовления бетона.

С применением фракционированного щебня из ковшовых остатков можно получить облегченные бетоны марок по прочности от 100 до 500; при использовании пластифицированных цементов экономия вяжущего составляет 5-10 %.

Производственное объединение «Азовжелезобетон» изготавливает с применением ковшовых остатков дорожные и тротуарные плиты, бортовые камни, фундаментные блоки, плоские плиты и перемычки, стеновые панели, плиты перекрытий.

5.6.2 Мелкозернистые бетоны

Мелкозернистый бетон, не содержащий щебня, применяют для изготовления тонкостенных железобетонных конструкций. Может использоваться и для изготовления обычных бетонных и железобетонных конструкций в районах, где отсутствует щебень и гравийно-песчаная смесь.

Свойства мелкозернистого бетона (МЗБ) определяются теми же факторами, что обычного. Однако в отличие от обычного бетона для него характерны большая однородность и мелкозернистость, высокое содержание цементного камня, отсутствие жесткого каменного скелета, повышенные пористость и удельная поверхность твердой фазы.

В песчаном бетоне (разновидность МЗБ с максимальным размером зерен заполнителя не более 5 мм) применение мелкого песка приводит к необходимости увеличения расхода воды для сохранения подвижности бетонной смеси и заметно снижает прочность бетона, в том числе и максимально достижимую для определенного состава. Если в обычном бетоне замена крупного песка мелким понижает прочность на 5-10 %, то в МЗБ – до 25-30 %, а максимальная прочность может снизиться в 2-3 раза.

Освоение массового производства конструкций и изделий из МЗБ на природном песке сдерживается отсутствием кондиционных крупнозернистых чистых песков, а также присущими бетону на природных песках недостатками – повышенной пористостью (проницаемостью), усадкой и ползучестью. В районах с развитой металлургической промышленностью для изготовления бетонов, в том числе и МЗБ, могут быть использованы доменные шлаки – быстроохлажденные (гранулированные) и медленноохлажденные (отвальные, слитые в траншеи).

Шлакобетон может достигать прочности при сжатии 30-100 МПа при средней плотности 1800-2300 кг/м³. Мелкозернистый шлаковый бетон (МЗШБ) в сравнении с обычным песчаным бетоном обладает рядом преимуществ: повышенная прочность, пониженная усадка и ползучесть, высокая морозостойкость и водонепроницаемость, коррозионная стойкость в агрессивных средах, сопротивление истиранию, термостойкость при нагревании до 700 °С.

МЗШБ могут изготавливаться как тяжелыми, так и легкими. В качестве заполнителя используют доменные граншлаки, а также отсев (песок) производства шлакового щебня и пемзы. Количество отсева достигает 25-40 % и не весь отсев удастся использовать в качестве мелкого заполнителя в тяжелом и легком шлакобетонах.

Учитывая высокие прочностные характеристики шлакового заполнителя, наиболее рационально производство высокопрочного МЗШБ. Оптимальная технология высокопрочного МЗШБ должна заключаться в выборе и применении таких технологических приемов, при которых бы полностью реализовывались специфические положительные качества шлаковых заполнителей, обеспечивались экономия цемента и получение материала превосходящего по прочности, долговечности и экономичности МЗБ на природном песке.

К таким технологическим приемам могут быть отнесены:

- способы подготовки заполнителей с учетом их свойств;
- выбор вида вяжущего и оптимального вещественного состава смеси;
- определение рационального зернового состава заполнителей;
- введение химических добавок;
- способы приготовления бетонной смеси;
- способы уплотнения бетонной смеси при формировании изделий;
- способы и режимы ускоренного твердения бетона.

При проектировании состава бетона и прогнозировании его свойств необходимо учитывать свойства шлаков. Химический и минералогический состав, микроструктура шлаков были рассмотрены ранее. Физико-механические свойства шлаков зависят от фазового состава, который определяется режимом охлаждения расплава. Граншлак характеризуется не только высоким содержанием стекловидной фазы, но и повышенной микро- и макропористостью и хрупкостью. Медленноохлажденные шлаки имеют вид глыб и щебня, структура их массивная, а пор значительно меньше.

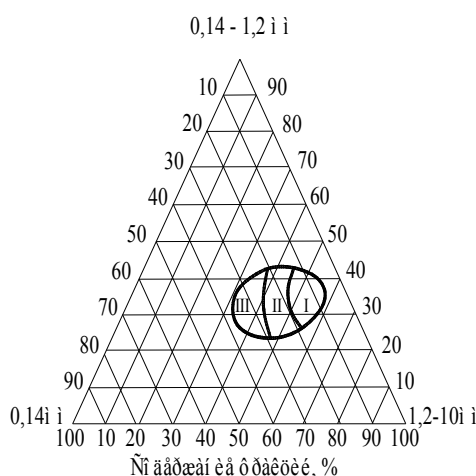
Во всех разновидностях шлаков наблюдается неравномерное распределение микротрещин. В граншлаках их значительно больше, чем в отвальном. Пористость шлаков распределена неравномерно: в гранулированных колеблется от 15 до 80 %, а в медленноохлажденных отвальных от 2 до 55 %. Истинная плотность граншлаков $2,9-3,2 \text{ г/см}^3$, насыпная плотность - $800-1300 \text{ кг/м}^3$. Насыпная плотность отвальных шлаков $1400-1800 \text{ кг/м}^3$, а средняя плотность $2,9-3,0 \text{ г/см}^3$. Безусловно плотность отвальных шлаков выше в сравнении с гранулированными.

В естественном состоянии граншлак (как заполнитель бетона) представляет собой смесь крупнозернистого песка с пористым мелким щебнем. Более плотная структура бетона с минимальными значениями усадки получается при использовании непрерывного гранулометрического состава заполнителя. Исходный же заполнитель (граншлак) является крупнозернистым, поэтому его необходимо подвергать измельчению для получения мелкой фракции. При измельчении разрушаются, малопрочные зерна и уже за счет этого качество заполнителя улучшается.

Для получения зерен преимущественно округлой или кубической формы граншлак необходимо измельчать в агрегатах ударного или ударно-истирающего действия, дробилках молотковых, ударно-отражательных и мельницах.

Но одним дроблением невозможно получить шлак оптимального зернового состава. В дробленом шлаке содержание мелких частиц близко к оптимальному, но недостаточно количество средних и особенно крупных частиц. В недробленном шлаке, наоборот, низко содержание мелких частиц. Поэтому целесообразно использовать смесь дробленого и недробленого шлаков в соотношении, обеспечивающем оптимальный зерновой состав.

Отсев после дробления в щебень отвального доменного шлака имеет зерновой состав, близкий к оптимальному и, как правило, не требует корректировки. На его основе можно изготавливать шлакобетон марок 600 и 1000. При этом соотношение между цементом и заполнителем в бетонной смеси изменяется от 1:3 до 1:2. При необходимости получения мелкозернистого бетона более низких марок - 300-600, - используются, тощие бетонные смеси с соотношением между цементом и заполнителем от 1:6 до 1:3. Для обеспечения плотной структуры тощих бетонов в состав заполнителя из отвального доменного шлака следует вводить добавку молотого шлака (микрзаполнитель) в количестве, дополняющем содержание фракции размером менее 0,14 мм до требуемого по рисунку 8.



I – Ц:Ш – от 1:2 до 1:3; II – Ц:Ш – от 1:3 до 1:5; III – Ц:Ш – от 1:5 до 1:6

Рисунок 8 – Оптимальный гранулометрический состав шлака для мелкозернистого бетона в зависимости от соотношения цемент:шлак

В зависимости от требуемой прочности бетона выбирают оптимальный зерновой состав заполнителя. Прочность бетона повышается при увеличении

расхода цемента. При отклонении гранулометрического состава заполнителя от оптимального снижается морозостойкость бетона, а также ухудшается его деформативность и долговечность.

Цементно-шлаковая смесь отличается от цементно-песчаной по характеристикам формы и рельефа заполнителей, поэтому расход воды для получения равноподвижных бетонных смесей на заполнителях одинакового зернового состава должен быть различным.

Для цементно-песчаных смесей установлено, что их техническая вязкость определяется в основном соотношением цемент:заполнитель (Ц:З) и содержанием воды, необходимой для получения определенной консистенции тощих мелкозернистых смесей (растворов) и изменяется в зависимости от соотношения Ц:З незначительно. Это количество воды в определенной степени характеризует качество заполнителя. Но при изготовлении жирных цементно-песчаных смесей расход воды существенно зависит от соотношения Ц:З, увеличиваясь с ростом расхода цемента.

Установленные для цементно-песчаных смесей закономерности неприемлемы для МЗШБ, что обусловлено разным характером взаимодействия шлака и песка с цементным тестом, а также различием в форме и рельефе поверхностей этих заполнителей.

Близкие значения В/Ц для цементно-песчаных и цементно-шлаковых смесей наблюдаются лишь при составах Ц:З от 1:1 до 1:3, то есть при повышенных расходах цемента. Для тощих смесей со шлаковым заполнителем В/Ц выше, чем с песчаным, причем разница в В/Ц возрастает с уменьшением расхода цемента. Также выше и водопотребность цементно-шлаковых смесей, но для тощих смесей при Ц:З менее 1:2. В области жирных смесей водопотребность цементно-песчаной бетонной смеси значительно выше, чем цементно-шлаковой.

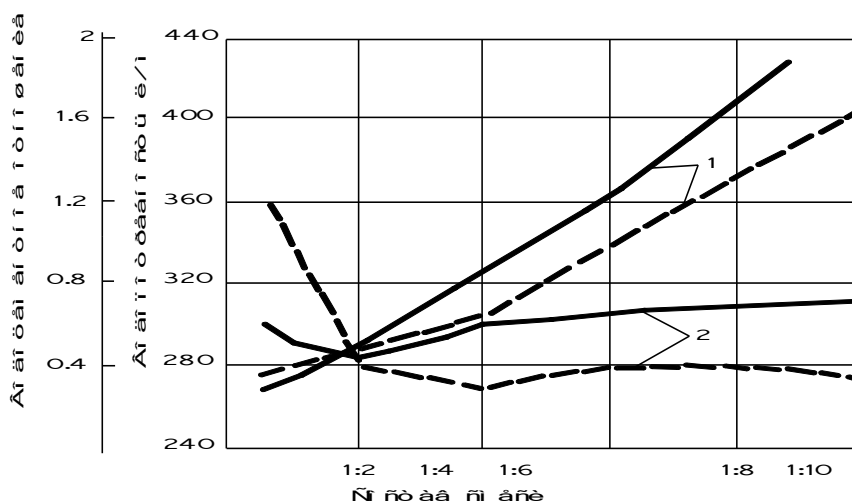
Это объясняется тем, что в тощих цементно-шлаковых смесях цементное тесто не полностью заполняет пустоты между зернами шлака, к тому же вода отсасывается микротрещинами и микропорами шлака. На подвижность таких смесей существенное влияние оказывают, уменьшая её, шлаковые зерна с остроугольной формой и шероховатой поверхностью. В жирных смесях цементное тесто полностью заполняет пустоты между зернами и при этом снижается влияние заполнителя на вязкость смеси и возрастает роль цемента.

Оптимальными являются смеси состава Ц:З=1:2 - 1:3, которые обладают минимальной водопотребностью и позволяют получить бетон с минимальной пустотностью, высокой плотностью и прочностью. Указанные закономерности отражены на рисунке 9.

Введение в состав цементно-шлаковых смесей составов Ц:З=1:2 - 1:3 пластифицирующей добавки (СДБ в количестве 0,15-0,2 % от массы цемента) в сочетании с вибрационной обработкой позволяет снизить водопотребность смеси на 15-20 %, а за счет этого сократить расход цемента для получения бетона заданной прочности.

Цементно-шлаковые смеси при низких значениях В/Ц, обеспечивающих высокие прочностные и эксплуатационные свойства бетона, характеризуются

ся высокой вязкостью, что обеспечивается свойствами заполнителя. Для приготовления, такой смеси требуется более тщательное и интенсивное перемешивание её компонентов. Поэтому целесообразно использовать смесители принудительного действия, а также растворомешалки. Приготовление шлакобетонной смеси при интенсивном перемешивании в сочетании с добавкой СДБ позволяет получить высокопрочный материал даже из сравнительно тощих и пластичных смесей при Ц:Ш = 1:3 - 1:4 и В/Ц=0,46-0,52.



1 – водоцементное отношение; 2 – водопотребность (--- для цементно-песчаных смесей)

Рисунок 9 – Зависимость водопотребности цементно-шлаковых смесей одинаковой подвижности (расплыв конуса 160-170 мм) от их состава

Наиболее благоприятные условия твердения шлакобетонов разной структуры достигаются при тепловлажностной обработке (пропаривание или автоклавирование).

Для МЗШБ на шлакопортландцементе (ШПЦ) характерно медленное нарастание прочности при твердении в нормальных условиях. Большую скорость твердения имеет МЗШБ на портландцементе (ПЦ). В условиях пропаривания наблюдается не только ускорение твердения, но и увеличение абсолютной прочности шлакового бетона. Это объясняется более активным, чем при нормальном твердении, участием мелких и пылевидных частиц шлака в процессе гидратации и твердении вяжущего, и более высокой адгезией цементного камня к микропористому шлаковому заполнителю. Прирост прочности шлакового бетона на ШПЦ после пропаривания и достижения 28 суточного возраста в среднем составляет 22 % в сравнении с нормальными условиями твердения. У бетона на ПЦ прирост прочности при пропаривании составляет 6-8 %. Оптимальная температура пропаривания зависит от вида цемента: для ПЦ – 80 °С, а для ШПЦ – 95-100 °С.

Максимальная прочность при сжатии достигается при режиме пропаривания: 3 ч подъем температуры + 8 ч изотермическая выдержка + 3 ч снижение

температуры - для ПЦ, а для ШПЦ – 3 ч + 10 ч + 3 ч. При увеличении длительности пропаривания наблюдается сброс прочности вследствие рекристаллизации и укрупнения новообразований цементного камня.

МЗШБ на ШПЦ марки 300 по прочностным характеристикам превосходит МЗШБ на ПЦ марки 400 и 500. Это объясняется близостью по химико-минералогическому составу вяжущего и заполнителя оптимального гранулометрического состава.

Применение ШПЦ для изготовления МЗШБ выгодно и по технико-экономическим соображениям, так как стоимость его на 20-25 % ниже, чем ПЦ.

Существенное ускорение твердения МЗШБ достигается при комбинированном режиме термообработки: пропаривание при температуре 95-100 °С в течение 5-6 часов, то есть до приобретения 80-90 % прочности, и последующем выдерживании бетона в горячем воздухе при температуре 100-105°С в течение 4-5 часов. При этом бетон высушивается до влажности 2,5-4 %.

Мелкозернистые шлаковые бетоны могут быть использованы для производства панелей безрулонной кровли жилых домов, бортовых камней, плитных покрытий дорог, тротуаров, деталей полов, труб.

5.6.3 Легкие бетоны

Основным видом заполнителя на основе металлургических шлаков для производства легких бетонов является шлаковая пемза. По объему использования в качестве заполнителя легких бетонов шлаковая пемза занимает третье место после керамзита и перлита. По сравнению с другими заполнителями шлаковая пемза характеризуется более низким коэффициентом теплопроводности, высокой стойкостью в щелочной среде и морозостойкостью. Её производство по приведенным затратам более эффективно, чем керамзита.

Сравнительные технико-экономические показатели производства керамзита и шлаковой пемзы приведены в таблице 16.

Таблица 16 - Техничко-экономические показатели производства керамзита и шлаковой пемзы

Показатели	Керамзит	Шлаковая пемза
Объем производства на 1984 г. по СССР, млн. м ³	29,8	2
Средняя насыпная плотность, кг/м ³	516	756
Прочность при сдавливании в цилиндре, МПа	2,3	0,7
Расход сырья, м ³ /м ³	0,6	0,8
Расход электроэнергии, кВт·ч/м ³	23,3	5,6
Выработка на 1 работающего, тыс. м ³ в год	1,2	5,4

Основными показателями, учитываемыми при использовании шлаковой пемзы в производстве легких бетонов, являются: прочность, средняя плотность,

размер и форма зерен, межзерновая пустотность, влажность и водопоглощение, фазовый состав.

Большое значение для получения легких бетонов имеет межзерновая пустотность шлаковой пемзы, зависящая от фракционного состава, формы зерен и объема открытых пор на их поверхности. Наиболее компактная упаковка зерен достигается при содержании в заполнителе 60-70 % фракции размером 10-20 мм и 30-40 % фракции 5-10 мм. При оптимальном зерновом составе заполнителя объем межзерновых пустот не должен превышать 40-45 %.

Влажность и водопоглощение пемзы оказывают большое влияние на сцепление её с цементным камнем, поэтому они не должны превышать определенных пределов.

Для обеспечения необходимой долговечности конструкций из высокопрочных легких бетонов во избежание коррозии арматуры содержание водорастворимых сернокислых и сернистых соединений в пемзе не должно превышать 1 % в пересчете на SO_3 , потеря массы после 15 циклов замораживания и оттаивания должна составлять не более 5-10 %, коэффициент размягчения не должен превышать 0,7.

Шлаковая пемза и легкие бетоны на её основе характеризуются следующими физико-механическими показателями:

- прочность при сдавливании в цилиндре, МПа - 0,6-2,7;
- максимальная марочная прочность бетона, $кг/см^2$ - 400;
- максимальная средняя плотность, $кг/м^3$ - 1900;
- расход цемента на $1 м^3$ бетона максимальной марки, кг - 500;
- насыпная плотность отдельных фракций, $кг/м^3$ - 475-850;
- насыпная плотность песка, $кг/м^3$ - 700-1100;
- объем межзерновых пустот, % - 49-62;
- пористость зерен, % - 43-63
- водопоглощение, % по массе - 13-31
- потеря массы после 15 циклов замораживания и оттаивания, % - 10.

Актуальной задачей строительства является развитие производства строительных конструкций из легкого бетона. Замена тяжелого бетона легким может привести к снижению массы зданий в 1,6 раза, уменьшению расхода арматурной стали на 16 %, цемента - на 12 %, бетона - на 17 %, стоимость зданий - на 18 %, трудоемкости их возведения на 30 %; экономия трудовых затрат при этом достигает 12 %.

Шлакопемзобетоны могут быть использованы для изготовления широкой номенклатуры строительных изделий и конструкций. В наибольшей степени преимущества шлаковой пемзы проявляются в конструкционно-теплоизоляционных бетонах (плотность 500-1400 $кг/м^3$). Однако её применение эффективно и для изготовления высокопрочных конструкционных бетонов, утеплителя для кровель промышленных и гражданских зданий. В качестве мелкого заполнителя в этих бетонах используют шлакопемзовый песок, граншлак или кварцевый песок.

Наряду с конструкционно-теплоизоляционным бетоном из шлакопемзобетона может быть изготовлен и конструкционный бетон. Его применяют для изготовления несущих железобетонных конструкций различного назначения с предварительно напряженной или обычной арматурой. Марки по прочности конструкционного бетона изменяются от 150 до 500. Шлакопемзобетон марок 300 и выше принадлежит к высокопрочным конструкционным легким бетонам. В качестве мелкого заполнителя в этом бетоне применяют шлаковый песок.

Все виды шлакопемзобетонов должны обеспечивать долговечность изготавливаемых из них конструкций. Установлено, что конструкционно-теплоизоляционный шлакопемзобетон выдерживает не менее 50 циклов испытания на морозостойкость, а конструкционный - не менее 150. Введение в состав последнего в качестве добавки тонкомолотой шлаковой пемзы позволяет повышать морозостойкость до 300 циклов. Это дает возможность использовать шлакопемзобетон в конструкциях сооружений, эксплуатируемых в холодных климатических зонах.

Шлакопемзобетон должен обеспечивать сохранность заключенной в нем стальной арматуры. Установлена принципиальная возможность получения бетона плотной структуры, обеспечивающего длительную сохранность арматуры. Строительные нормы ограничивают содержание общей серы 2 %, а водорастворимой в пересчете на SO_3 - 1 %.

Универсальность шлакопемзобетона позволяет комплексно использовать его во всех несущих и ограждающих конструкциях зданий. В гражданском строительстве шлакопемзобетон пригоден для изготовления панелей внутренних и наружных стен, междуэтажных перекрытий; в промышленном строительстве - изготовление ограждающих и несущих конструкций; в сельскохозяйственном строительстве - изготовление полов зданий.

Межквартирные стены из шлакопемзобетона обеспечивают нормативную звукоизоляцию при толщине стены 18 см. Бетонную смесь для внутренних стен целесообразно готовить не на рядовом (тяжелом) песке, а на шлакопемзовом. Панели наружных стен из шлакопемзобетона изготавливают однослойными и трехслойными (слитный шлакопемзобетон с эффективным утеплителем).

Из шлакопемзобетона можно также готовить лестничные марши и площадки, сантехкабины, шахты лифтов, вентиляционные шахты и другие элементы. При этом масса конструкций уменьшается на 25 %.

Экономическая эффективность применения шлакопемзобетона определяется прежде всего разностью в стоимости исходных материалов.

6 Строительные материалы из отходов топливной промышленности

Среди большого количества побочных продуктов различных промышленных производств, используемых в производстве строительных материалов,

наряду с металлургическими шлаками большое внимание уделяется отходам тепловой энергетики - топливным золам и шлакам. Но, пока что использование зол и шлаков ТЭС недостаточно. В то же время ежегодный выход зол и шлаков на ТЭС России превышает 50 млн. т. Из них в народном хозяйстве используется не более 10 %. В отвалах накопилось около 1 млрд. т. отходов ТЭС.

В то же время имеется опыт использования зол и шлаков ТЭС при производстве цемента, бетонов и ряда других строительных материалов. Разработаны теоретические основы переработки отходов ТЭС в строительные материалы. Однако вследствие пестроты химического и минералогического состава зол даже на одном предприятии необходима оптимизация технологии, в зависимости от состава зол и шлаков.

Одной из областей использования зол и шлаков ТЭС является цементная промышленность. Здесь золы и шлаки могут быть использованы либо в качестве компонента сырьевой смеси, либо в качестве АМД.

Направления использования золошлаковых отходов ТЭС в производстве строительных материалов представлены на рисунке 10.

6.1 Системы золоулавливания, шлакоулавливания и золошлакоудаления на тепловых электростанциях

Сжигание твердого топлива в пылевидном состоянии в топках котлоагрегатов ТЭС происходит при температуре 1200 °С и выше в окислительной газовой среде. Неорганическая (минеральная) часть топлива в основном состоит из смеси глинистых или мергелистых веществ с песком, а также минералов, содержащих соединения железа, алюминия, кальция и других оксидов. При термическом воздействии на минеральную часть топлива происходят химические реакции между ее компонентами, приводящие к образованию конгломератов различных соединений в виде твердых частиц различной величины. Мелкие и легкие частицы (около 80-90 %) уносятся из топки с дымовыми газами и улавливаются в системе газоочистки. Более крупные частицы оседают на под топку, иногда, сплавляясь, образуют крупные куски. В топках с жидким шлакоудалением минеральная часть расплавляется, и расплав выливается в воду, образуя гранулированные топливные шлаки.

Улавливание пылевидной золы осуществляется в следующих аппаратах: механические уловители жалюзийного и циклонного типов, электрофильтры, "мокрые" золоуловители – скрубберы. Степень улавливания пыли в циклонах достигает 60–70 %. Более эффективны мультициклоны или батарейные циклоны (диаметр элемента 200–250 мм), степень очистки газов в которых достигает 80–85 %. Тонкая очистка газов осуществляется в электрофильтрах (степень очистки 95–99 %) или же в скрубберах (степень очистки до 97 %).

Схема установки сухого отбора золы приведена на рисунке 11.

Используется две схемы удаления топливных шлаков из котлоагрегатов – в твердом состоянии и в жидком. Первая практически не используется, т.к. в этом случае необходима остановка котлоагрегата, его охлаждение, а затем уже удаление спекшегося шлака вручную. Процесс удаления шлака в жидком

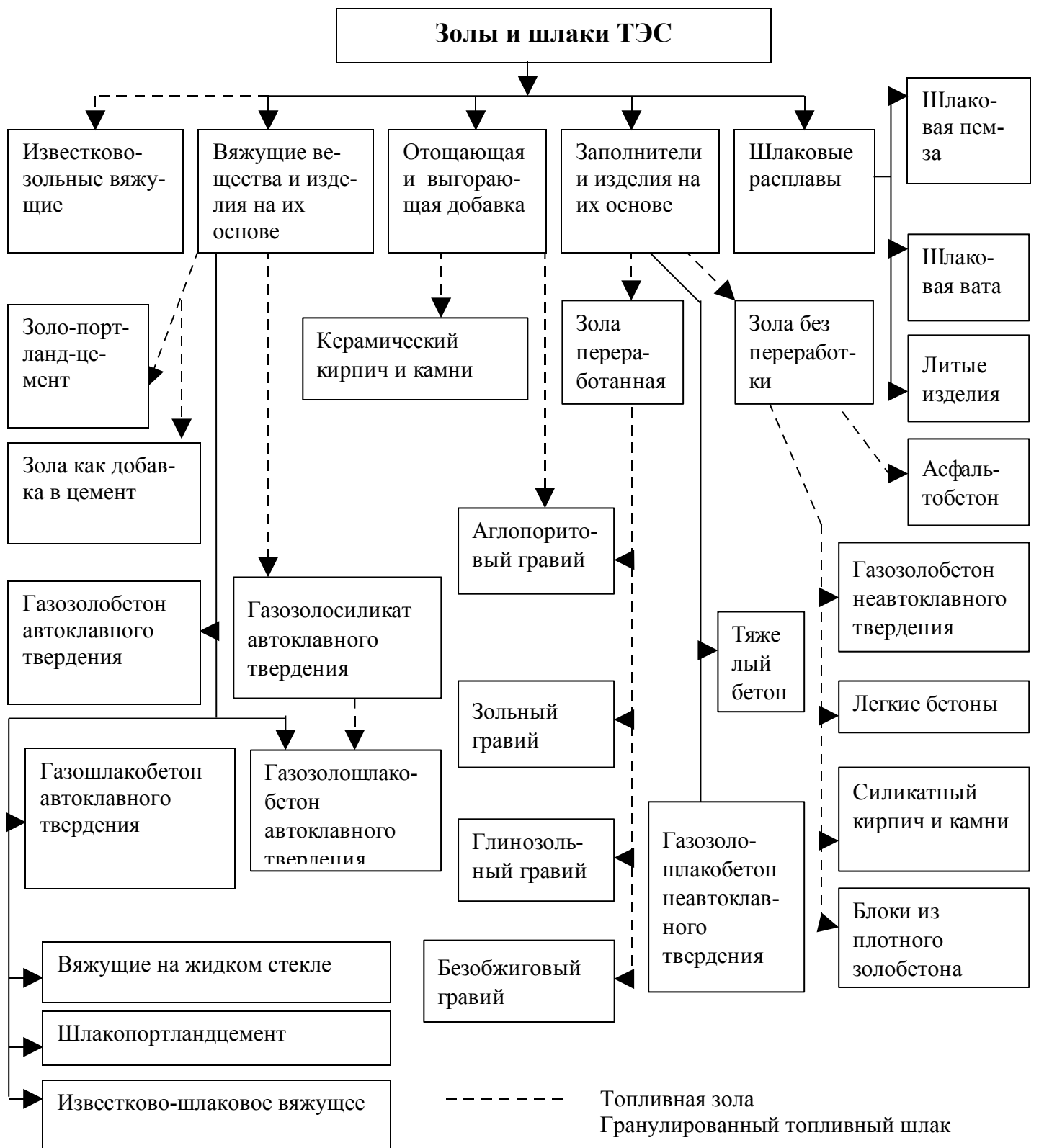
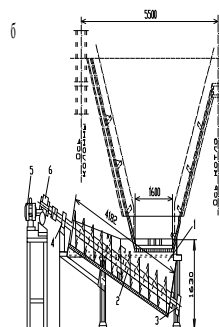
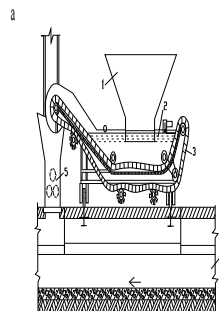


Рисунок 10 - Направления использования зол и шлаков ТЭС в промышленности строительных материалов

состоянии механизирован и позволяет проводить процесс удаления шлама без остановки котлоагрегата непрерывно. Установки жидкого шлакоудаления состоят из ванны заполненной водой, внутри которой расположен скребковый



а - при помощи скребкового транспортера: 1 – шлаковый бункер; 2 – ванна с водой; 3 – скребковый транспортер; 4 – канал; 5 – дробилка для крупных кусков шлака (сваров);

б – при помощи шнекового транспортера: 1 – ванна с водой; 2 – шнек; 3, 4 – подшипники; 5 – электродвигатель; 6 – редуктор

Рисунок 12 – Удаление топливного шлака из грануляционной ванны

транспортер либо шнек. Ванна примыкает к нижней части шлакового бункера. Разгрузочный патрубок бункера погружен в воду, заполняющую ванну, благодаря чему осуществляется гидравлическая герметизация шлакового бункера и исключаются подсосы воздуха.

Расплавленный шлак и его куски стекают с пода бункера и попадают в ванну, в которой гранулируются. Из ванны шлак скребковым транспортером подается в дробилку, а затем в шлакоотводящий канал.

Существуют совместные либо отдельные схемы золошлакоудаления. Преобладающее количество минеральной части топлива выносятся с дымовыми газами в систему газоочистки и лишь 10–20 % осаждаются в виде шлака на поде котлоагрегата. При значительных объемах как зол–уносов, так и шлаков целесообразно организовывать их отдельное удаление, поскольку по ряду параметров – физических, химических, минералогических, - они существенно различаются. Поэтому и области их применения и технология переработки будут различаться.

Тем не менее в настоящее время на ТЭС запроектированы и работают, как правило, схемы совместного гидроудаления золошлаковых отходов. Использование таких полидисперсных смесей (золошлаковых отходов) затруднено не только при производстве цемента, но и при производстве бетона.

Гораздо рациональнее отдельное удаление зол и шлаков. Причем для производства вяжущих наиболее пригодна сухая зола, т.к. ее легче отгружать, складировать и дозировать.

6.2 Состав и свойства золошлаковых отходов

Минеральная часть углей, а, следовательно, и золошлаковых отходов, характеризуются крайне пестрым химическим составом как по различным месторождениям, так и в пределах одного месторождения. Содержание минеральной части в топливе также изменяется в широких пределах – от 10 до 47 % (Экибастузские). Зольность Карагандинских углей, используемых на Орской ТЭЦ № 1, достигает 35 %. В химическом составе минеральной части топлива преобладают SiO_2 и Al_2O_3 . Содержание CaO обычно не превышает 5 %. Химический состав минеральной части топлива приведен в таблице 17.

Из приведенного химического состава минеральной части топлива видно, что золы (шлаки) являются кислыми и имеют низкий модуль активности.

Золы являются тонкодисперсным материалом. Величина удельной поверхности составляет 4000 – 5000 $\text{см}^2/\text{г}$. От 30 до 50 % частиц золы имеют размер до 10 мкм, а 70–80 % - до 40 мкм.

Топливные граншлаки – плотные темные гранулы черного, бурого цвета размерами от 0,15 до 15–20 мм; иногда имеют форму пластинок или нитей светло- и темно-зеленого цвета размерами до 30–35 мм.

Химический состав шлаков, вследствие избирательного пылеуноса, несколько отличается от химического состава зол и оба отличаются от химического состава минеральной части топлива. В топливных шлаках обычно отсутствуют ППП, т.е. несгоревшие частицы топлива; не наблюдается в них $\text{CaO}_{\text{св}}$. Основное количество щелочей и SO_3 возгоняется и удаляется вместе с отходящими газами и золой–уносом.

Таблица 17 - Химический состав минеральной части топлива

Уголь	Содержание оксидов, %							Сумма
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	
Кузнецкий Т	55,0	25,0	0,8	12,0	3,5	1,0	2,8	100,1
Кузнецкий Г	49,2	25,4	-	15,4	5,6	2,3	2,1	101,0
Кузнецкий Д	53,4	23,8	-	8,1	7,6	3,6	3,5	100,0
Экибастузский	64,7	27,7	0,7	4,7	1,7	0,2	0,7	100,4
Карагандинский	53,9	25,9	-	-	8,3	-	-	88,1
Зола ТЭЦ, г.Орск	54,20	27,25	н.о.	3,30	3,80	0,71	н.о.	99,64

Примечание. В предпоследней пробе присутствуют потери при прокаливании (ППП) в количестве 10,35 %.

Топливные шлаки имеют преимущественно стекловидную структуру. Наблюдаются кристаллитные области муллитового, мелилитового, волластонитового, а иногда геленитового состава. Возможный минералогический состав кристаллической фазы может быть определен по диаграммам состояния тройных систем, исходя из химического состава.

В соответствии с химико–минералогическим составом топливные шлаки можно разделить на 3 группы: сверхкислые – $M_0 < 0,1$; кислые – $M_0 = 0,6–0,9$; основные – $M_0 = 1,0–1,1$.

Содержание кристаллической фазы составляет: в сверхкислых шлаках – 1–4 %; в кислых – 1–14 %; в основных – 15–82 %. Остальное – стекловидная фаза. Пределы изменения химического и фазового составов топливных гранулированных шлаков представлены в таблице 18.

В зависимости от области применения к золошлаковым отходам предъявляют определенные требования. Так состав золошлаковых отходов, используемых при производстве цемента, должен отвечать следующим требованиям ГОСТ 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия»:

- потеря массы при прокаливании (п.п.п.) золы-уноса в течение одного часа не должна быть более 5 %;

- золы-уносы, характеризуемые П.П.П. свыше 5 % до 7 %, применяют при условии, если выполняются требования к долговечности, особенно морозостойкости цемента, и сочетаемости с добавками, с помощью которых обеспечиваются требования к бетонам и растворам, установленные нормативами, учитывающими климатические факторы района использования.

Дополнительные требования к золошлаковым отходам, используемым в производстве цемента, приведены в таблице 19.

К числу золошлаковых отходов, которые могут применяться при производстве цемента, относят: золу–унос, пульпу (зольный шлам), влажную полидисперсную массу (золошлаковые отходы из отвалов ТЭС), топливные граншлаки. По химическому составу различают отходы кислые – не содержат $\text{CaO}_{\text{св}}$, и основные – содержат $\text{CaO}_{\text{св}}$.

Таблица 18 – Пределы изменения химического и фазового составов топливных гранулированных шлаков

Показатель	Группа шлаков		
	сверхкислые	кислые	основные
Содержание, %:			
SiO_2	47,4 – 60,4	33,3 – 45,8	25,1 – 37,3
Al_2O_3	21,9 – 23,9	8,9 – 28,0	10,2 – 21,2
Fe_2O_3	0,1 – 0,6	0,1 – 8,1	0,1 – 1,3
FeO	5,7 – 21,6	1,1 – 8,9	0,5 – 3,0
CaO	1,9 – 4,4	33,1 – 46,5	46,6 – 51,6
MgO	0,8 – 2,8	0,2 – 4,5	0,2 – 1,1
Модуль основности			
$M_o = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	0,05 – 0,09	0,6 – 0,9	1,0 – 1,1
Модуль активности			
$M_a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	0,37 – 0,50	0,26 – 0,80	0,30 – 0,80
Содержание, %:			
стекловидной фазы;	95 – 98	85 – 98	15 – 85
кристаллической фазы	1 – 4	1 – 14	15 – 82

По дисперсности золы-уносы делят на 2 класса: класс А – $S_{\text{уд}} \geq 3000$ $\text{см}^2/\text{г}$; класс Б – $S_{\text{уд}} \geq 2000$ $\text{см}^2/\text{г}$. Кислые золы класса Б и основные золы обоих классов используют в качестве АМД, размалывая совместно с клинкером и гипсом в мельнице. Кислые золы–унос класса А разрешается смешивать с цементом без помола.

По результатам химического анализа Карагандинского угля видно, что золошлаковые отходы могут быть использованы при производстве цемента. Но окончательный вывод можно делать только по проведению специальных исследований.

6.3 Зола как активная минеральная добавка к цементам

Возможность использования зол–уносов в качестве АМД обуславливается их минералогическим составом, наличием в составе зол силикатов и алюминатов кальция, свободных SiO_2 и Al_2O_3 , алюмосиликатов, значительного количества стекла. Стекловидная фаза, как было рассмотрено ранее при изучении гидравлической активности шлаков, проявляет активность как при активации ее известью в нормальных условиях, так и в условиях гидротермальной обработки. Способность золы, взаимодействуя с CaO , связывать последний дает возможность использовать ее в качестве АМД.

Таблица 19 - Требования к золошлаковым отходам

Компоненты золошлаковых отходов	Содержание компонентов, % от массы сухого материала	
	кислые	основные
SiO_2	не менее 40	не нормир.
SO_3	не более 2	не более 5
$\text{CaO}_{\text{св.}}$	–	не более 10
R_2O в пересчете на Na_2O	не более 2	не более 2
Несгоревшие остатки топлива: для зол подмосковных, экибастузских, канско–ачинских, донецких газовых и длиннопламенных углей и горючих сланцев;	не более 5	не более 5
для зол других углей, кроме АШ и то- щих	не более 10	не более 10

Наличие в составе золы значительного количества стекловидных частиц сферической формы, в сочетании с высокой дисперсностью золы, обеспечивает возможность увеличения пластичности растворной и бетонной смесей с одновременным повышением их плотности и других эксплуатационных характеристик.

Существует несколько технологических схем по введению золы в цемент, но все они могут быть сведены к двум основным: совместный помол компонентов (клинкера, золы и гипса) или отдельный (частичный) размол их с последующим перемешиванием и размолом. На рисунке 14 представлены возможные схемы помола цемента.

Кроме традиционных схем, предусматривающих размол золы совместно с клинкером и гипсом уже на первой стадии (схема I) либо в камерах тонкого измельчения (схемы III, IV), возможно смешение тонкодисперсной золы ($S_{\text{уд}} = 2200 - 2900 \text{ см}^2/\text{г}$ и остаток на сите 008 – 12 -15 %) и цемента уже за мельницей – в бункере пневмонасоса (схема II). В этом случае нагрузка на мельницу уменьшается и тем самым можно повысить ее производительность.

Однако на ряде цементных заводов (Ангарский, Горнозаводский) установлено, что размалываемость цементной шихты выше при вводе золы, т.к. последняя

оказывает интенсифицирующее воздействие. К тому же в этом случае эффективнее осуществляется смешение золы с цементом, да и зола, домалываясь, приобретает дополнительную активность.

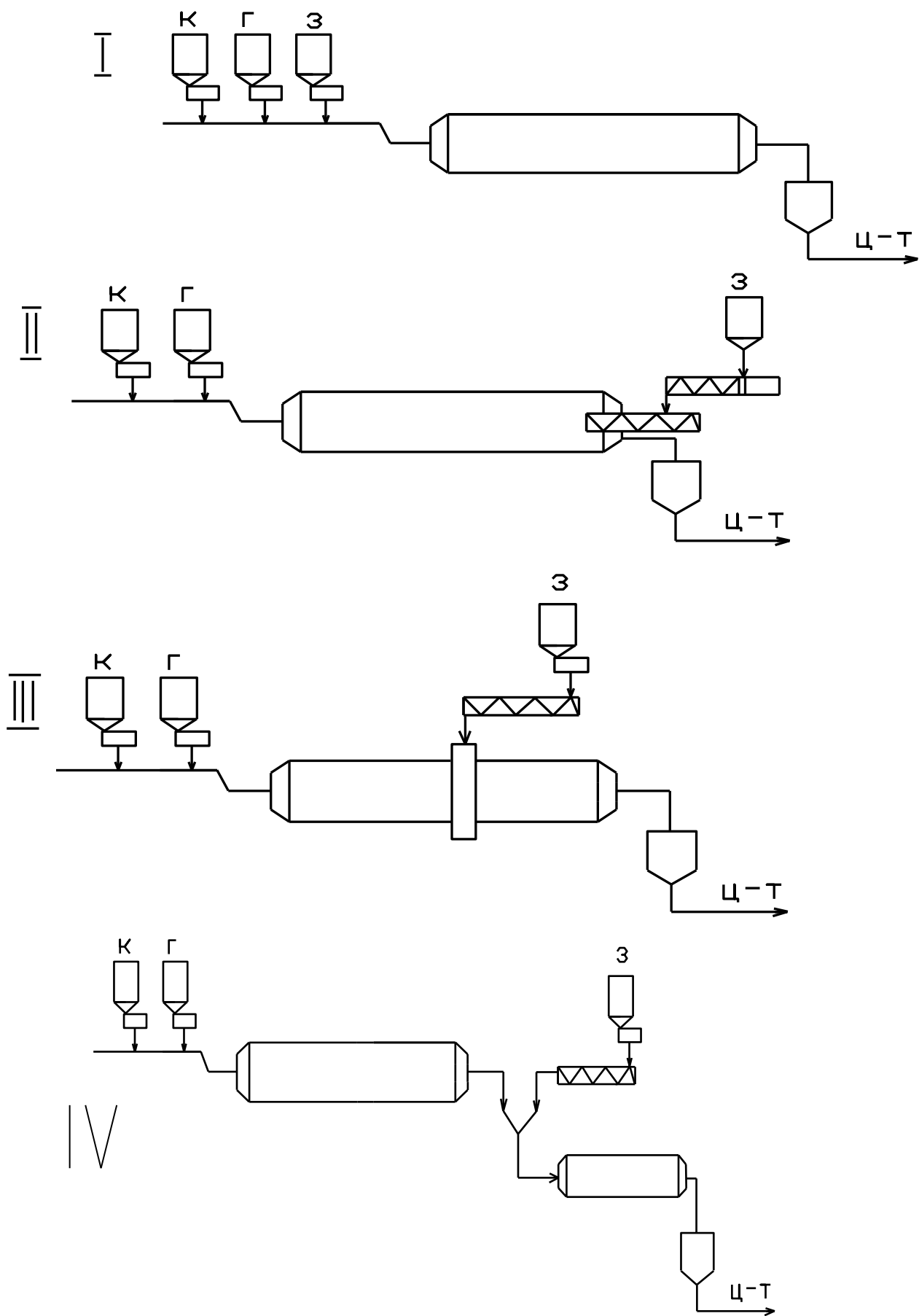


Рисунок 14 – Схемы размола цемента с добавкой золы-уноса

6.3.1 Строительно-технические свойства цементов с добавкой золы-уноса ТЭС

Прочностные свойства являются одной из наиболее важных характеристик, определяющих пригодность золы в качестве активной минеральной добавки к цементу. Согласно ГОСТ 10178 – 85 допускается ввод золы-уноса в качестве АМД в количестве до 20 %.

Введение золы в количестве до 15 % вызывает снижение прочности цемента в начальные сроки твердения (3, 7 суток), на 28-е сутки различие с цементом, не содержащим золу, становится минимальным, а в длительные сроки твердения прочность цементов с золой превышает этот показатель цементов, не содержащих золу. Увеличение содержания золы сверх 15 % приводит к более существенному снижению прочностных характеристик цементов. Активность и интенсивность нарастания прочности увеличиваются с повышением тонкости помола золы. Существенное влияние на рост прочности цементов с добавкой золы оказывает химико-минералогический состав клинкера.

Медленное нарастание прочности цементов с золой объясняется замедленными процессами их гидратации. Конечная устойчивая структура у таких цементов достигается позднее, чем у обычных. Процессы твердения связаны с корродированием поверхности частиц золы гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, выделяющимся при гидратации цемента. До развития процесса коррозии зерна золы весьма слабо связаны с цементным камнем. Между ними наблюдаются водные прослойки толщиной 0,5-1 мкм, заполненные кристаллами $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В дальнейшем вследствие взаимодействия между $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и фазами золы происходит образование гидросиликатов кальция и других новообразований, уплотняющих и упрочняющих цементный камень.

Благодаря этому структура затвердевшего золного цемента более плотная, прочная; цементный камень имеет более высокую конечную прочность, более низкие усадочные деформации, повышенную сульфатостойкость. Вторичные гидратные фазы, образовавшиеся за счет пуццоланического взаимодействия золы с цементным камнем (а также клинкерными частицами), карбонизируются легче и в большей степени, чем гидратные новообразования бездобавочного цемента. Карбонизация сопровождается значительным повышением прочности затвердевшего цементного раствора.

Для обеспечения долговечности цементного камня добавка золы в цементе не должна превышать 25-30 %. При такой дозировке в цементном камне еще остается несвязанный $\text{Ca}(\text{OH})_2$, предотвращающий разложение тоберморитоподобных фаз с образованием менее основных гидросиликатов кальция. Последние - более растворимы в воде и могут приводить к разрушению цементного камня в более поздние сроки твердения. Кроме того, при этом могут наблюдаться карбонизация цементного камня и коррозия арматуры.

Водопотребность цементов с увеличением содержания золы обычно возрастает. Но в ряде случаев при использовании тонкодисперсных зол водопотребность может снижаться. Это объясняется содержанием в тонкодисперсных золах большого количества стекловидных частиц сферической формы вызыва-

ющих эффект шарикоподшипника. В то же время в низкодисперсных золах наиболее крупные фракции обычно представлены частичками несгоревшего топлива, которые адсорбируют значительное количество воды, с чем связана повышенная водопотребность цементов.

Усадочные деформации уменьшаются при введении в цемент золы. Они снижаются тем больше, чем меньше дисперсность золы (более грубая) и чем больше ее введено в состав цемента. Использование золы в качестве АМД весьма эффективно, если клинкер содержит повышенное количество MgO, приводящего к объемным деформациям цемента. Исследование Афинского технического университета показали, что портландцемент, содержащий 7-10 % MgO, при вводе золы-уноса обладает свойствами обычного портландцемента, содержащего умеренное количество MgO. Об этом же свидетельствует и опыт работы Ангарского цементного завода, клинкер которого содержит до 5 % MgO, но благодаря использованию в качестве АМД золы-уноса в цементе не наблюдается объемных деформаций. Гипроцементом (Ю.В. Никифоров, С.Д. Окорочков, Р.А. Зозуля) установлено, что при взаимодействии MgO и кремнезема золы образуются гидросиликаты магния.

Тепловыделение цементов снижается по мере увеличения в них содержания золы, особенно в первые сроки твердения.

Сульфатостойкость цементов возрастает по мере увеличения в них количества золы. Зольные цементы характеризуются повышенной сульфатостойкостью.

Морозостойкость цементных растворов и бетонов снижается с увеличением в цементе количества золы, особенно содержащих повышенное количество несгоревших частиц. Достаточная морозостойкость зольных цементов достигается только спустя 2-3 месяца предварительного твердения.

Гидротермальное твердение. При заводской технологии изготовления железобетонных изделий расходуется большое количество цемента, поэтому важно знать каким образом ведут себя цементы при тепловлажностной обработке (при нормальном давлении и автоклавной обработке).

Установлено, что в сравнении с бездобавочными цементными растворами, прочность зольных цементов, твердевших в пропарочных камерах выше, причем увеличивается с ростом добавки золы (до 30 %). Повышение тонкости измельчения золы благоприятно сказывается на наборе прочности. Лишь в некоторых случаях ввод золы вызывает снижение прочности цемента. Но это связано либо с недостаточной дисперсностью золы, либо неблагоприятным ее составом (наличие свободного оксида кальция).

Следует отметить, что конечная прочность пропариваемых цементов существенно ниже прочности цементов нормального твердения. Причем это справедливо, как для зольных, так и для бездобавочных цементов.

Прочностные показатели цементов с добавлением золы представлены в таблице 20.

Автоклавная обработка зольных цементов, также как и их пропаривание, приводит к повышению прочности при сжатии и особенно изгибе в сравнении с бездобавочным цементом. Увеличение тонкости помола и количества вводимой

золы (до 30 %) благоприятно сказываются на росте прочности. Тем не менее ряд зол вызывают снижение прочности цемента.

Влияние тонкости размола золы на прочность цемента.

Как ранее отмечалось, повышение тонкости помола золы приводит к повышению прочностных характеристик цемента. Для установления оптимальной тонкости помола были проведены исследования с золами разной удельной поверхности на клинкере следующего минералогического состава, %: C_3S – 56,2; C_2S – 20,9; C_3A – 7,4; C_4AF – 11,9. Добавка гипса 4 %. Клинкер и гипс были размолоты до $S_{уд} = 3200 \text{ см}^2/\text{г}$.

Путем смешения были приготовлены цементы с 30 % добавки золы разной удельной поверхности. Зольный цемент и бездобавочный портландцемент испытывали в растворах пластичной консистенции состава 1:3 при $В/Ц = 0,46$.

Результаты испытаний цементных растворов с добавкой 30 % золы-уноса с различной удельной поверхностью представлены в таблице 21.

Как видно из таблицы замена 30 % цемента золой приводит к некоторому снижению подвижности раствора, причем повышение удельной поверхности золы на консистенцию раствора практически не сказывается. Но прочность цемента при этом возрастает. Уже в возрасте 3 месяцев прочность зольных цементов при удельной поверхности золы 6450 и 10500 $\text{см}^2/\text{г}$ превышает прочность исходного чистого цемента.

Коррозия арматуры в железобетонных изделиях на зольных цементах не будет развиваться при ограничении в золах вредных примесей (серный ангидрид SO_3 , несгоревшие частицы топлива) до 5 % и ограниченном вводе золы (до 30 %).

6.4 Топливные шлаки как активная минеральная добавка к це- ментам

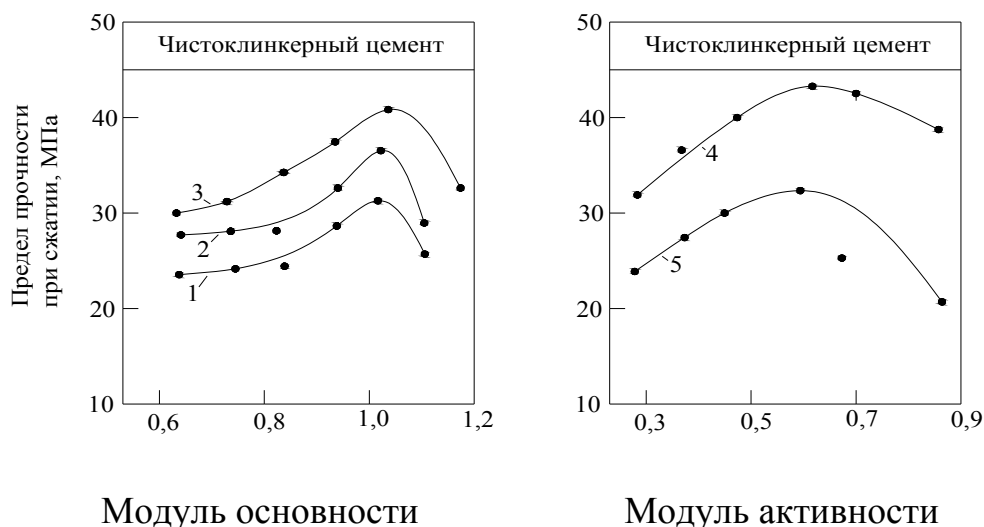
Топливные гранулированные шлаки образуются при сжигании углей в топках с жидким шлакоудалением. Наблюдается сходство химико-минералогических характеристик топливных и доменных гранулированных шлаков. Существенное отличие лишь в содержании оксидов железа, присутствующих в топливных шлаках в большем количестве, и представленных, главным образом, закисной формой FeO . Поэтому не следует ожидать существенного различия в протекании процессов твердения цементов с добавкой топливных и гранулированных доменных шлаков.

При решении вопроса о возможности использования топливных гранулированных шлаков в качестве АМД определяющим фактором является активность шлаков. Гипроцементом установлен ряд факторов влияющих на активность топливных гранулированных шлаков. Влияние модулей основности и активности на гидравлическую активность шлаков представлено на рисунке 15.

1 С увеличением модуля основности M_o шлаков с 0,6 до 1,0 при сохранении постоянным модуля активности M_a происходит рост прочности цементов на их основе, а при дальнейшем увеличении модуля основности – некоторое

снижение активности шлаков. Это связано с тем, что основные шлаки содержат, главным образом, кристаллическую фазу (около 80 %), которая менее реакционноспособна, чем стекловидная меллилитового типа, из которой в основном состоят шлаки с $M_0=1,0$.

2 Гидравлическая активность шлаков также зависит и от модуля активности: возрастает с его увеличением до 0,6, а затем вновь падает.



1 – $M_a=0,3$; 2 – $M_a=0,4$; 3 – $M_a=0,5$; 4 – $M_0=1,0$; 5 – $M_0=0,6$;

Рисунок 15 - Активность цемента на основе топливных шлаков

3 Наблюдается снижение прочностных характеристик цементов на основе стекловидных шлаков с повышенным содержанием Al_2O_3 (в пределах 21–28 %). Это связано с изменением внутренней структуры стекловидной фазы шлаков.

4 С увеличением содержания CaO (и, следовательно, уменьшением содержания Al_2O_3 и SiO_2) происходит изменение строения шлаков, связанное с деполимеризацией алюмоокислородного каркаса шлакового стекла. Это приводит к снижению химической стойкости шлаков, а, следовательно, к повышению гидравлической активности, как шлаков, так и цементов на их основе.

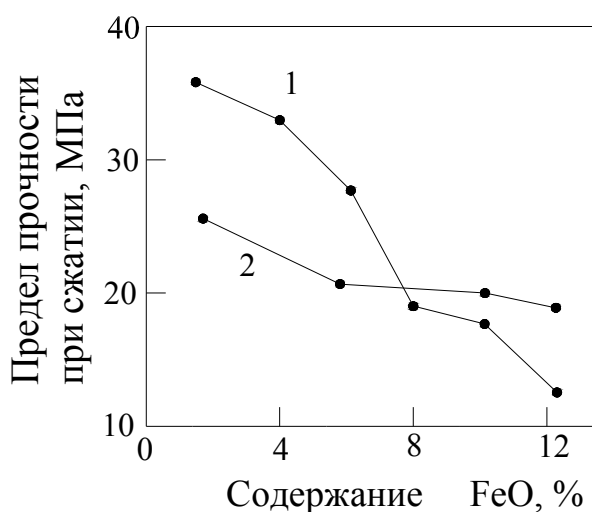
Активность шлаков оценивается по содержанию глинозема, растворимого в 5 % растворе уксусной кислоты. Зависимость активности цементов от содержания в шлаках растворимого Al_2O_3 представлена в таблице 22.

5 Отмечается влияние оксидов железа на гидравлическую активность топливных гранулированных шлаков. Оксиды железа, как правило, присутствуют в закисной форме - FeO . Закись железа в количестве до 4 % заметного влияния не оказывает, а при более высоком содержании снижает активность шлаков, что связано с увеличением содержания кристаллической, менее активной, фазы в основных шлаках и пониженной активностью стекловидной фазы

Таблица 22 - Зависимость активности цементов от содержания в шлаках растворимого Al_2O_3

Содержание, %			Предел прочности, МПа, в возрасте			
СаО	Всего Al_2O_3	Растворимого Al_2O_3	при изгибе		при сжатии	
			7 сут.	28 сут.	7 сут.	28 сут.
2,09	25,45	Нет	1,9	3,6	6,8	14,4
21,07	20,92	1,15	2,2	3,9	8,3	15,9
29,21	17,30	3,84	2,6	4,9	10,5	21,5
40,63	12,32	9,13	2,8	4,5	9,9	23,4

при увеличении в ней содержания FeO . Графическая зависимость активности топливных шлаков от содержания в них закиси железа представлена на рисунке 16.



- 1 – основные шлаки: СаО – (48,5–48,7) %; $M_a = 0,5$
 2 – кислые шлаки: СаО – (36,3–36,5) %; $M_a = 0,8$

Рисунок 16 - Гидравлическая активность топливных граншлаков

В результате исследований Гипроцемента установлена возможность получения и применения цементов с добавками 15-50 % гранулированных топливных шлаков различного химико-минералогического состава, которые можно применять как при нормальных условиях твердения, так и при тепловлажностной обработке. По прочности и другим строительно-техническим свойствам, в том числе долговечности, цементы с топливными гранулированными шлаками вполне сопоставимы с цементами соответствующего состава с доменными гранулированными шлаками. Топливные шлаки отличаются от доменных гранулированных, прежде всего, повышенным содержанием FeO (до 15 % и выше).

Технология производства цементов с топливными шлаками подобна технологии шлакопортландцемента.

6.5 Топливные золы и шлаки как компонент цементной сырьевой смеси

Принципиальная возможность использования отходов ТЭС в качестве глинистого компонента сырьевой смеси не вызывает сомнения, так как их химический состав преимущественно представлен кислотными оксидами. Однако необходимо принимать во внимание соотношение между этими оксидами, так как в ряде случаев для получения заданного химического состава сырьевой смеси приходится вводить чрезмерно большое количество корректирующих добавок.

Основные золы содержат повышенное количество $\text{CaO}_{\text{св}}$, что приводит к загустеванию и схватыванию сырьевого шлама. Следовательно, их можно применять только при сухом способе производства. Имеются и другие ограничения по применению основных зол.

В общем же случае использование топливных зол в качестве компонента цементной сырьевой смеси позволяет:

1) улучшить условия обжига сырьевой смеси, состав клинкера, повысить качество цемента;

2) при использовании основных зол снизить расход карбонатного компонента и увеличить выход клинкера на 1 т сырьевой смеси;

3) в случае использования кислых зол и шлаков снизить влажность шлама и расход топлива. Но при этом снижается пластичность сырьевой смеси и возрастает пылеунос;

4) при применении зол со значительным количеством ППП, то есть содержащих значительное количество частиц несгоревшего угля, улучшаются условия обжига сырьевой смеси, снижается расход топлива.

6.5.1 Применение кислых зол

Кислые золы могут использоваться как основной компонент (глинистый) сырьевой смеси либо как добавка (Тимлюйский цементный завод вводит до 2,5 % золы в сырьевую смесь). Подача золы осуществляется по традиционной схеме в зависимости от физического состояния золошлаковых отходов. Если на завод золы подаются в виде пульпы, то в мельницу, после обогащения на дуговом грохоте (для изменения влажности с 40–50 до 30–40 %), они дозируются в виде шлама.

Возможна подача золы в сухом (порошкообразном либо гранулированном) состоянии. Но практически исключается дозирование влажной массы.

Влияние золы на протекание процесса обжига сырьевой смеси многогранно и зависит от качества золы и других компонентов сырьевой смеси.

Если рассмотреть спекаемость сырьевых шихт, то можно отметить, что в традиционных, содержащих глину, шихтах интенсивное усвоение извести наблюдается в интервале температур 900–1300 °С, а в интервале 1400–1450 °С усвоение извести протекает интенсивно и в смеси на основе глины, и в смеси на

основе шлака. Но во втором случае достигается экономия топлива на обжиг клинкера.

Зола с повышенным содержанием Al_2O_3 могут быть использованы для производства специальных сульфоалюминатных либо сульфоалюмосиликатных цементов.

6.5.2 Применение основных зол

Ранее отмечалось, что основное преимущество использования основных зол – снижение расхода карбонатного компонента. Такие золы также отличаются высокой реакционной способностью. Но вследствие повышенного содержания $CaO_{св}$ их можно перерабатывать только по сухому способу (Сланцевский цементный завод).

Недостатком этих зол является повышенное содержание в них R_2O , SO_3 , Cl^- .

Зол прибалтийских сланцев в сырьевую смесь может быть введено до 50 %.

6.5.3 Использование топливных гранулированных шлаков

Имеется опыт использования доменных гранулированных шлаков в качестве сырьевого компонента при производстве портландцемента (Кузнецкий, Косогорский, Днепропетровский цементные заводы). Как ранее отмечалось топливные гранулированные шлаки по свойствам близки доменным. Поэтому имеющийся опыт может быть использован в разработке технологии получения сырьевых смесей на основе топливных гранулированных шлаков. К тому же существует опыт работы Ангарского цементного завода на газогенераторных шлаках.

Для получения шлаков с достаточно высоким содержанием оксида кальция угли перед сжиганием целесообразно дошихтовывать известняком. Основные топливные гранулированные шлаки можно использовать совместно с известняком для получения двухкомпонентных сырьевых смесей. Соотношение между ними: известняк 55-75 %, шлак 25-45 %.

При использовании кислых шлаков в качестве компонента сырьевой смеси необходимо вводить значительное количество корректирующих добавок, поэтому необходимо, прежде всего, учитывать экономическую и техническую целесообразность их производства.

Таким образом, использование золошлаковых отходов на цементных заводах не представляет сложной технической проблемы и экономически целесообразно. Необходимо только решить вопросы отбора отходов с ТЭС и с отвалов, транспортирования, приёма, хранения и дозирования. Особенно сложно решать эти вопросы при использовании золошлаковых влажных масс.

6.6 Бесклинкерные зольные вяжущие

Известна одна разновидность подобных вяжущих - *известково-зольное вяжущее*. Вяжущее получают совместным помолом сухой золы с воздушной или гидравлической известью. Обычно также добавляют двуводный гипс (до 5 % по массе). Содержание извести в вяжущем может достигать 50 % от общей массы. Зола должна отвечать следующим требованиям: SO_3 не более 2 %; ППП не более 5 %; отсутствует неравномерность изменения объема при пропаривании.

Состав вяжущего зависит от состава минеральной части топлива и условий его сжигания. При использовании зол от сжигания бурых и каменных углей берется 60-80 % золы и 20-40 % извести, а при применении сланцевой и торфяной золы соответственно 70-90 % и 10-30 %. Меньше извести вводят в тех случаях, когда золы содержат до 15-40 % CaO или способные к самостоятельному твердению фазы – силикаты, алюминаты и ферриты кальция.

В золах, содержащих значительное количество CaO (до 15-40 %), оксид кальция может присутствовать в свободном пережженном состоянии, что может служить причиной ярко выраженной неравномерности изменения объема цемента.

Известково-зольное вяжущее по своим свойствам сходно с известково-пуццолановым. Схватывание и твердение вяжущего обусловлено взаимодействием активного метакеолинита (каолинитового ангидрида) с известью. При этом образуются гидроалюмосиликаты кальция различной основности, определяемой содержанием извести в цементе. Так наблюдается образование гидрогеленита C_2ASH_8 и гидросиликатов кальция типа CSH(B).

Для известково-зольного вяжущего характерно медленное схватывание и твердение. Прочность растворов и бетонов на этом вяжущем в течение первых 1-3 месяцев – пониженная.

Водопотребность вяжущего ниже, чем у известково-пуццолановых вяжущих: 0,3-0,35 – на вулканических добавках и 0,4-0,5 – на добавках осадочного происхождения. Меньшая в сравнении с известково-пуццолановым вяжущим у них и водоудерживающая способность.

Известково-зольное вяжущее выпускают марок по прочности 50, 100, 150, 200. Прочность, в $кг/см^2$, определяется на образцах-балочках размерами 40x40x160 мм, приготовленных из раствора состава 1:3 пластичной консистенции. Твердение в течение 28 суток (7суток в форме во влажных условиях, а затем 21 сутки без формы в воде).

Интенсивность набора прочности возрастает при пропаривании. Путем автоклавной обработки из этого вяжущего можно получить мелкозернистые бетоны прочностью 15-25 МПа. При пониженных температурах (ниже 10 °C) твердение известково-зольного вяжущего резко замедляется. По долговечности вяжущее мало отличается от известково-пуццолановых вяжущих. Повышению стойкости способствует введение в состав вяжущего 20-25 % портландцемента.

Известково-зольное вяжущее используют в основном в растворах для кладки и штукатурки. Можно использовать для изготовления мелких стеновых блоков, с обязательной тепловой обработкой, ускоряющей их твердение.

6.7 Применение золошлаковых отходов ТЭС в производстве тяжелых бетонов и растворов

6.7.1 Использование золы-уноса

Введение золы-уноса взамен части цемента не только снижает расход вяжущего, но и улучшает ряд технических свойств бетона. Но эффект замены существенно зависит от характеристик исходной золы и цемента и усиливается при использовании ряда технологических приемов.

Водопотребность бетонов при частичной замене цемента золой не изменяется или изменяется незначительно. Даже при 40 % замене цемента золой Ладыжинской ТЭС ($S_{уд}=3000 \text{ см}^2/\text{г}$) и 58 % замене золой Южно-Кузбасской ГРЭС ($S_{уд}=4500 \text{ см}^2/\text{г}$) наблюдается увеличение подвижности бетона. Это связано с тем, что оплавленные сферические частицы золы с большой удельной поверхностью снижают внутреннее трение бетонной смеси.

Поскольку использование золы-уноса в качестве активной минеральной добавки цемента вызывает удлинение сроков схватывания последнего на 1-2 часа, то и бетоны с добавкой золы дольше сохраняют подвижность, что позволяет увеличивать время их переработки.

Активность цемента снижается при разбавлении его золой. Поэтому и в бетонах в ранние сроки твердения при частичной замене цемента золой наблюдается снижение прочности, пропорциональное количеству вводимой золы. Получить равнопрочные бетоны нормального твердения без принятия специальных мер (помола золы, использования ускорителей твердения) можно лишь при замене цемента золой в пределах 6-8 %. При замене цемента золой в количестве 20-25 % прочность бетона снижается на 14-16 % в 28 суточном возрасте и на 40-50 % - в 3-7 суточном. В более поздние сроки твердения (180-270 суток) прочность исходного бетона и с добавкой золы становится одинаковой. Но указанные сведения относятся к лабораторным условиям, а в реальных условиях строительства большая часть года приходится на холодные месяцы, что замедляет процессы твердения. Исходя из этого, целесообразно бетоны с добавкой золы использовать при заводской технологии изготовления железобетонных изделий с пропариванием.

В раннем возрасте прочность бетона с добавкой золы-уноса может быть повышена за счет ввода добавок ускорителей твердения. Так добавка 2 % Ca-Cl_2 от массы цемента повышает прочность бетона в 28 суточном возрасте на 5 МПа даже при повышенном содержании золы в бетоне.

Другим средством повышения прочности бетона является повышение дисперсности золы путем ее помола. Увеличение удельной поверхности золы Ангарской ТЭС с 2600 до 5000 $\text{см}^2/\text{г}$ путем помола в вибромельнице позволило получить при 25 % замене цемента золой бетон с прочностью в 28 суточном

возрасте, равный прочности бетона на исходном чисто клинкерном цементе. При повышении тонкости помола золы до $S_{уд}=8900 \text{ см}^2/\text{г}$ прочность бетона возросла еще на 13–26 %. Эффективным средством повышения прочности бетона является совместный помол золы и цемента. Это объясняется не только повышением удельной поверхности золы и гомогенности смеси, но и увеличением удельной поверхности клинкера.

Эффективно использование золы при твердении бетонов в условиях тепловлажностной обработки. Замена 15 % цемента золой-уносом практически не снижает прочности бетона, а при 10 % замене наблюдается даже некоторое ее повышение по сравнению с исходным составом. Лишь при 20-25 % замене цемента золой наблюдается некоторое снижение прочности, но в меньшей степени, чем при твердении в нормальных условиях. Режимы тепловлажностной обработки следует подбирать индивидуально в зависимости от свойств золы и цемента. Установлено, что интенсивность нарастания прочности бетона и эффективность использования золы повышаются с увеличением температуры изотермического прогрева. Причем с увеличением добавки золы следует повышать и температуру, и время изотермической обработки. Время предварительной выдержки изделий увеличивается до 3-4 часов.

Наилучшие результаты получаются при использовании цементов с высоким содержанием минералов-силикатов ($C_2S+C_3S \geq 80 \%$). При 30 % замене сухоложского портландцемента золой от сжигания челябинских углей прочность пропаренных образцов увеличилась на 40 % по сравнению с контрольными, изготовленными без добавки золы.

Установлено, что зола-унос ТЭС применима не только с портландцементом, но и со шлакопортландцементом.

Введение золы-уноса в бетон взамен части цемента оказывает положительное действие на ряд характеристик бетона: уменьшаются усадочные деформации, повышается водонепроницаемость, сульфатостойкость, стойкость к действию мягких проточных вод.

Несмотря на то, что ввод золы-уноса снижает морозостойкость цемента, тем не менее, при оптимально подобранном составе бетонной смеси бетону с добавкой золы может быть обеспечена требуемая морозостойкость (вплоть до марок F200-F300).

Однако использование золы в составе бетона имеет и существенные недостатки:

- снижение прочности бетона в возрасте 28-60 суток при применении среднесперсных зол ($S_{уд}=2000-3000 \text{ см}^2/\text{г}$);
- необходимость дозирования малых количеств золы, что вызывает затруднения на заводах;
- сравнительно небольшой объем утилизации золы.

В этой связи проводились работы по увеличению количества золы в бетоне до 40, 60, 70 % взамен цемента. Но такие бетоны применения не получили из-за дефицита высокоактивных портландцементов марок 500 и выше, используемых при их изготовлении.

Одним из направлений увеличения масштабов утилизации отходов ТЭС является применение золы взамен части песка или части цемента и песка. При этом количество вводимой в состав бетона золы возрастает до 150-200 кг и более на 1 м³ бетонной смеси, поэтому и воздействие золы на свойства бетонной смеси и затвердевшего бетона в этом случае более существенно, чем при малых ее добавках взамен части цемента. Введение в состав бетона дисперсной золы, размер частиц которой близок к размеру зерен цемента, в любом случае приводит к образованию золоцементного теста, количество и качество которого оказывают решающее влияние на формирование структуры и свойств бетонной смеси и затвердевшего бетона.

При повышенных дозировках золы, вводимой взамен песка, отмечаются следующие изменения характеристик бетона. Введение в бетон до 70-90 кг золы донецких и кузнецких углей удельной поверхностью порядка 3000-4500 см²/г не сказывается на водопотребности умеренно-подвижной бетонной смеси (при соответствующем уменьшении объемной доли песка). Дальнейшее увеличение содержания золы вплоть до 300 кг на 1 м³ бетона повышает водопотребность бетонной смеси на 5-6 % на каждые 50 кг дополнительно вводимой золы. Но прочность бетона при этом не снижается, а напротив, заметно возрастает.

Увеличение прочности бетона с добавкой золы дает возможность снижать расход цемента при получении равнопрочных бетонов. При изготовлении высокопластичных бетонов (ОК=8-10 см) хорошие результаты достигаются даже при использовании грубодисперсной золы, например золы Кемеровской ГРЭС с удельной поверхностью порядка 1770 см²/г (экономия цемента на 1 м³ бетона составляет 95 кг).

Вводя в бетон золу-унос, иногда снижают и расход щебня.

Повышение удобоукладываемости бетонной смеси при вводе золы взамен инертных компонентов смеси дает возможность получения высокоподвижных и литых смесей для изготовления изделий по кассетной технологии практически без вибрации с сохранением расхода цемента и прочностных характеристик на уровне бетона исходного состава (без золы), при использовании которого требуется интенсивная вибрация. Эффективность применения золы повышается при совместном вводе с ней добавки СДБ, обеспечивающей резкое снижение водопотребности бетонной смеси (а, следовательно, и водоцементного отношения) и повышение прочности бетона.

Таким образом, добавка золы взамен части песка приводит к экономии цемента, особенно при изготовлении высокопластичных и литых смесей, увеличению объемов утилизации золы-уноса при изготовлении бетонов и конструкций из них.

Поскольку введение большого количества золы неизбежно приводит к изменению содержания в составе бетона всех компонентов (цемент, песок, щебень, вода), то золу правильнее считать не добавкой, а компонентом, оказывающим существенное влияние на формирование структуры и свойств бетона.

Состав бетона рекомендуется выбирать с учетом воздействия вводимой золы, как на технологические, так и на прочностные характеристики бетона.

В основу оптимизации состава бетона положен коэффициент эффективности, характеризуемый величиной прочности, которую обеспечивает единица массы цемента:

$$K_{э} = \frac{R_{сж}}{Ц}, \quad (35)$$

где $K_{э}$ – коэффициент эффективности использования цемента;
 $R_{сж}$ – прочность бетона в заданные сроки, МПа;
 $Ц$ – расход цемента на 1 м³ бетона, кг.

Такой подход позволяет получить бетон требуемой прочности в заданные сроки при наименьшем расходе цемента. Состав бетона и количество вводимой золы определяют расчетно-экспериментальным методом с учетом характеристик применяемых материалов и требований к конструкциям, зависящих от условий их эксплуатации. В основе методики подбора состава бетона лежит нахождение максимального значения коэффициента эффективности использования цемента в золоцементных композициях при изготовлении бетонов с заданными характеристиками (подвижность, прочность).

За базовый принимается обычный состав бетона заданной марки, используемого на производстве для изготовления определенного вида конструкций. Определение оптимального расхода материалов производят в следующей последовательности.

- 1 Изготавливают 5 серий образцов: из бетона базового (исходного) состава и из равноподвижных бетонных смесей, в которых пылевидной золой заменено 12, 25, 37 и 50 % цемента. Условия и режим твердения идентичны, принятым на производстве.
- 2 После испытания образцов в заданном возрасте для бетона каждой серии вычисляют коэффициент эффективности использования цемента:

$$K_{эi} = \frac{R_i}{Ц_i} \quad (36)$$

где R_i – прочность бетона на сжатие в i -й серии, МПа;

$Ц_i$ – расход цемента на 1 м³ бетона с золой-уносом в этой же серии, кг.

- 3 Строят график зависимости $K_{эi}$ от количества золы в смешанном золоцементном вяжущем, используемом в бетонных смесях одинаковой удобоукладываемости. По оси ординат откладывают значения $K_{эi}$, а по оси абсцисса – содержание золы в смешанном вяжущем, в %.
- 4 По наибольшему $K_{э}$ выбирают оптимальное отношение массы золы к общей массе смешанного вяжущего.

5 Вычисляют разницу $\Delta Ц$ между расходом цемента в базовом составе бетона и в том, которому соответствует максимальное значение коэффициента эффективности $K_{э.мах}$.

6 Изготавливают 3 серии образцов с золоцементным вяжущим из бетонных смесей равной удобоукладываемости.

В первой серии расход цемента равен его расходу в базовом составе, во второй уменьшен на величину $\frac{1}{3} \Delta Ц$, в третьей на $\frac{2}{3} \Delta Ц$. Расход золы в каждой серии должен быть таким, чтобы обеспечивалось соотношение золы-уноса и смешанного вяжущего $\frac{3У}{(Ц + 3У)}$, при котором получен наибольший коэффициент эффективности $K_{э.мах}$. Удобоукладываемость, определяемую жесткостью смеси по ГОСТ 10181-2000, регулируют путем изменения расхода воды. Расход песка в этих составах уменьшают по сравнению с базовым составом на величину $\Delta П$, в кг, которую вычисляют по формуле:

$$\Delta П = \left(\frac{Ц_i}{\rho_{ц}} + \frac{3У_i}{\rho_{з\text{у}}} + \frac{Ц}{\rho_{ц}} \right) \cdot \rho_{п}, \quad (37)$$

где $Ц_i$, $3У_i$ – расход соответственно цемента и золы-уноса на 1 м^3 бетона данного (i -го) состава, кг;

$Ц$ – расход цемента на 1 м^3 бетона базового состава, кг;

$\rho_{ц}$ – истинная плотность цемента, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\rho_{з\text{у}}$ – плотность частиц золы, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$\rho_{п}$ – средняя плотность зерен песка, $\text{кг}/\text{м}^3$.

7. После испытания образцов в заданном возрасте строят график зависимости прочности бетона из смесей заданной удобоукладываемости от содержания в нем цемента и выбирают оптимальный вариант.

Бетоны с использованием золы-уноса ТЭС применяют как для сборных, так и для монолитных конструкций. Замену части цемента золой-уносом практиковали в гидротехническом строительстве. Причем в бетонах наружных зон гидротехнических сооружений золой заменяли 10-20 % цемента, а в бетонах внутренних зон – 25-30 %.

В тресте Кузбассжелезобетон использовались золы Южно-Кузбасской ГРЭС для изготовления кассетных деталей крупнопанельного домостроения. Расход цемента марки 400 при изготовлении панелей внутренних стен из бетона марки 200 составляет $230\text{-}250 \text{ кг}/\text{м}^3$ бетона. Панели формовали практически без вибрационной обработки и они отличались высоким качеством. Ввод золы составил 200 кг на 1 м^3 бетонной смеси, а СДБ - $0,2 \%$ от массы цемента.

На Новосибирском ДСК-1 имеется многолетний опыт использования золы-уноса при изготовлении панелей перекрытий, панелей внутренних стен и вентиляционных панелей.

6.7.2 Использование топливных шлаков

Топливные шлаки образуются в топках котлоагрегатов как с жидким, так и твердым шлакоудалением. Шлаки твердого удаления имеют, как правило, пористую структуру и могут быть использованы в качестве заполнителей легких бетонов. По химическому составу они близки золам-уносам.

Фазовый состав шлаков - стекло с незначительным включением различных модификаций кварца, муллита, магнетита и фаялита.

По зерновому составу шлак представляет собой механическую смесь зерен крупностью от 0,14 до 20 мм с отдельными включениями более крупных частиц, поэтому его можно рассматривать, как естественную смесь крупного и мелкого заполнителей. Шлак стоек против силикатного распада; обладает высокой морозостойкостью (потери по массе фракции 3-10 мм через 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания - 1,85 %, а через 100 циклов - 3,8 %). Механические характеристики шлака жидкого удаления: дробимость по ГОСТ 8269.0-97 фракции 5-10 мм составляет 19-26 %, а фракции 10-20 мм - 31-34 %. На таком шлаке может быть получен бетон марки 500 и выше.

Шлаки ТЭС целесообразно использовать в бетонах в качестве:

- основного заполнителя;
- для частичной замены щебня (в количестве 20-50 %);
- для улучшения гранулометрии мелких песков.

При использовании шлаков в качестве основного заполнителя следует иметь в виду, что гранулометрия небогащенного отвального шлака неоптимальна; в нем, как правило, мало мелких фракций. Поэтому для улучшения общей гранулометрии в состав шлаков следует вводить некоторое количество средних и мелких природных песков.

Разработана методика подбора состава бетонов марки до 400 включительно на основе небогащенных шлаков ТЭС в качестве **основного заполнителя**. Методика учитывает особенности гранулометрии отвальных шлаков и строение их зерен. Для выполнения расчетов кроме зернового состава необходимы следующие характеристики исходных материалов: $\rho_{ц}$ - плотность цемента; $\rho_0^{п}$ - средняя плотность песка; M_k - модуль крупности песка; $\rho_0^{шщ}$ - средняя плотность шлакового щебня; $\rho_0^{шп}$ - средняя плотность шлакового песка; $D_{нб}$ - наибольшая крупность зерен шлака. Для ориентировочных расчетов можно принять: $\rho_{ц} = 3,1 \text{ г/см}^3$ (для портландцемента).

Определение расхода материалов на 1 м^3 производят по следующей схеме.

1 Определяют В/Ц, обеспечивающее требуемую прочность бетона при использовании цемента заданной марки, по графику, представленному на рисунке 17.

2 Расход цемента различных марок Ц (в кг на 1 м^3 бетона) находят по одному из графиков, приведенных на рисунках 18 а, б, в

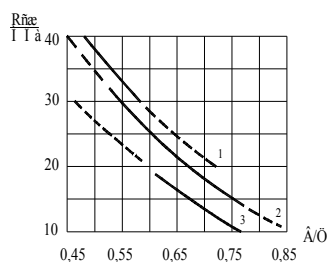


Рисунок 17 – Водоцементный фактор для бетонов различных марок: 1 – при использовании цемента марки 500; 2 – то же цемента марки 400; 3 – то же цемента марки 300

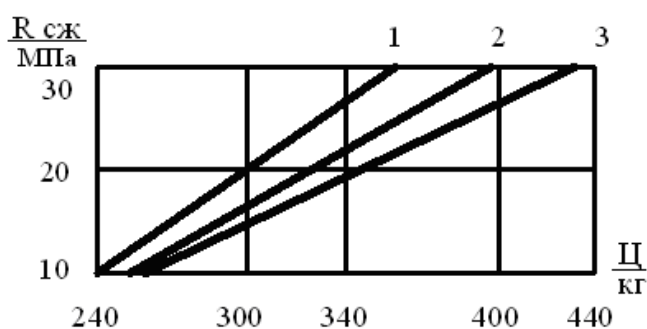
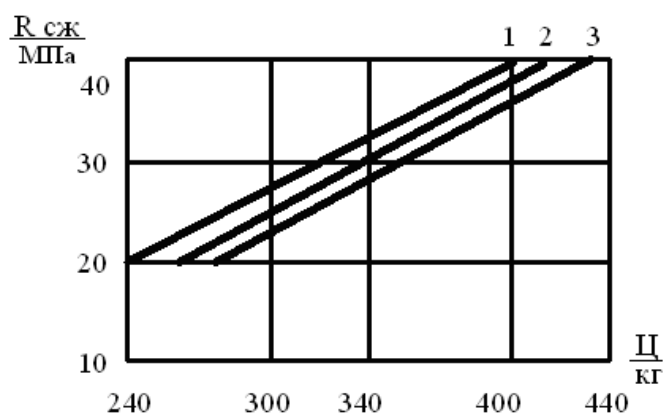
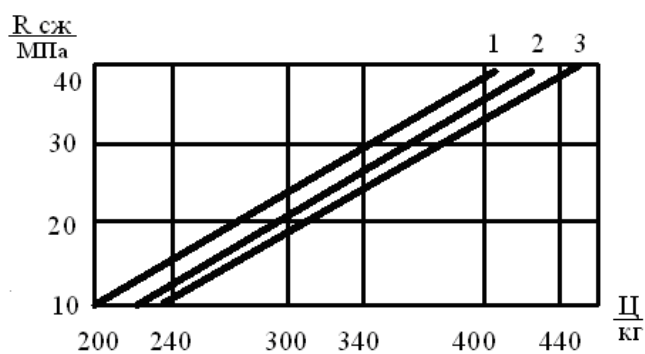


Рисунок 18 – Расход цемента марки 500 (а), 400 (б), 300 (в) на 1 м³ бетона при жесткости бетонной смеси: 1 – 20 + 40с; 2 – 10 – 20с; 3 – 5 – 10с

3 Расход воды определяют по формуле:

$$V = Ц \cdot W/C, \text{ л/м}^3 \quad (38)$$

4 Расход речного (кварцевого) песка П устанавливают в зависимости от требуемой жесткости бетонной смеси, крупности применяемого песка и расхода цемента на 1 м³ бетона по таблице 23.

Таблица 23 - Расход песка

Жесткость бетонной смеси, с	Расход цемента Ц, кг на 1м ³ бетонной смеси	Расход песка, кг на 1м ³ бетонной смеси, при модуле крупности	
		М _к более 1,5	М _к менее 1,5
5-10	более 400	265	285
	менее 400	570	420
11-20	более 380	285	285
	менее 380	570	420
21-40	более 350	285	285
	менее 350	570	420

Расход шлака топливного ШТ, кг/м³ бетонной смеси, вычисляют по формуле:

$$ШТ = \left[1000 - \left(\frac{Ц}{\rho_{ц}} + \frac{П}{\rho_{п}} + B \right) \right] \rho_{0}^{ШТ}, \quad (39)$$

где $\rho_{0}^{ШТ}$ - плотность зерен шлака, кг/дм³.

Если $\rho_{0}^{ШТ} \neq \rho_{0}^{ШЩ}$, то среднюю плотность шлака $\rho_{0}^{ШТ}$ определяют по выражению:

$$\rho_{0}^{ШТ} = \frac{A_{2,5} \cdot \rho_{0}^{ШЩ} + (100 - A_{2,5}) \cdot \rho_{0}^{ШП}}{100}, \quad (40)$$

где $A_{2,5}$ – полный остаток на сите с отверстиями 2,5 мм, %.

Рассчитав расход материалов на 1м³ бетонной смеси, изготавливают пробный лабораторный замес, определяют удобоукладываемость бетонной смеси; при необходимости производят корректировку состава, определяют плотность бетонной смеси, после чего изготавливают и испытывают на прочность контрольные образцы.

Для улучшения удобоукладываемости в состав бетонной смеси рекомендуется вводить добавки пластификаторов.

На предприятиях производственного объединения «Энергостройиндустрия» на основе шлаков Приднепровской ГРЭС изготовлено более 10 тыс.м³ бетонных и железобетонных конструкций в сборном и монолитном вариантах.

В шлаке содержится значительное количество зерен крупнее 3 мм, поэтому его можно использовать **для частичной замены щебня** в бетонах различных марок. В отличие от щебня из природного камня, шлаковый щебень почти не содержит лещадных и игловатых зерен, глинистых и других примесей, поэтому частичная замена природного щебня шлаковым повышает качество заполнителя. Завод «Стройдеталь» треста «Энергоспецстрой» освоил выпуск

сборных железобетонных конструкций из бетона, в котором от 25 до 50 % гранитного щебня и значительная часть песка заменены шлаковым заполнителем. Бетоны, в которых часть традиционных заполнителей заменена шлаковыми, обладают высокой морозостойкостью и водонепроницаемостью. Сравнительные характеристики бетонов на традиционных заполнителях (состав 1) и с применением топливных шлаков (состав 2) приведены в таблице 24.

Таблица 24 - Свойства бетонов на шлаковом щебне

№ состава	Проектная марка бетона		Расход материалов на 1м ³ бетонной смеси, кг					Прочность бетона после пропаривания, МПа, в возрасте, суток		
	на сжатие	По водонепроницаемости	Цемент марки 400	Песок	Щебень	Шлак ТЭС	Вода	1	28	180
1	300	В8	478	567	1194	-	199	26,7	32,7	62,4
2	300	В8	460	67	576	972	192	32	43,7	62,2

Водонепроницаемость бетона на шлаковом заполнителе в 180-суточном возрасте превысила проектную марку В8, что свидетельствует о хорошей адгезии цементного камня к шлаку и отсутствию в контактной зоне опасных микротрещин, снижающих долговечность материала.

Многие районы страны испытывают острый недостаток в природных песках, отвечающих требованиям стандартов к мелким заполнителям для бетонов. Вынужденное использование мелких и очень мелких песков с Мк до 1,1-1,2 неизбежно приводит к перерасходу цемента и снижению качества железобетонных изделий. Учитывая высокое значение модуля крупности шлакового песка (от 3 до 4), входящего в состав топливного шлака, последний целесообразно использовать в качестве компонента, **улучшающего гранулометрию мелких песков**. При частичной замене мелких песков топливными шлаками улучшается качество железобетонных конструкций, снижается водопотребность бетонной смеси и расход цемента.

Составы равнопрочных бетонов (исходного и с применением шлака ТЭС – соответственно 1 и 2,) твердеющих в условиях тепловлажностной обработки, приведены в таблице 25.

Но стабильные результаты по однородности и прочности бетона могут быть получены лишь при оптимальном дозировании с учетом гранулометрии исходного песка и добавляемого шлака. Необходимо учитывать, что в составе

топливного шлака содержатся не только песчаные фракции, но и более крупные зерна, заменяющие щебень. Оптимальную долю шлакового песка (С),

Таблица 25 – Составы и свойства традиционного и шлакового бетонов

№ состава	Расход материалов на 1м ³ бетонной смеси, кг						Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, суток	
	Цемент марки 400	Песок (Мк=1,4)	Щебень	Шлак ТЭС	Вода	Сумма	1	28
1	282	660	1270	-	194	2406	13,8	19,9
2	252	291	1190	385	175	2293	14,1	20,6

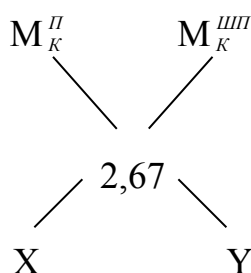
находящегося в составе шлака ТЭС, в общей массе мелкого заполнителя определяют по формуле:

$$C = \frac{2,67 - M_K^{\text{II}}}{M_K^{\text{III}} - M_K^{\text{II}}}, \quad (41)$$

где M_K^{II} , M_K^{III} – модули крупности исходного кварцевого и шлакового песка соответственно;

2,67 – величина, к которой должны приблизиться значение модуля крупности мелкого заполнителя, получаемого путем смешения шлакового и кварцевого песков.

Формула (41) выводится из правила креста, представленного ниже



В соответствии с этим правилом X – доля кварцевого песка, а Y – доля шлакового песка, обеспечивающие получение смеси песков с M_k , равным 2,67.

6.7.3 Применение золошлаковых смесей

Золошлаковую смесь (ЗШС), как и шлак, целесообразно применять в качестве:

- основного заполнителя бетонов;

- для частичной замены щебня (20-50 %) и песка (40-100 %);
- для улучшения гранулометрии мелких песков.

Функцию заполнителя бетона играют шлаковые фракции, а пылевидная зола вместе с цементом образует смешанное золоцементное вяжущее.

Широкий диапазон составов предопределяет и широкую область их применения:

- 1) малоцементные бетоны марок по прочности 25-50 для подготовки под основания;
- 2) бетоны массового производства марок 200-300 для сборных и монолитных конструкций;
- 3) высокопрочные бетоны марок 400-500;
- 4) бетоны повышенной пластичности для изготовления изделий по касетной технологии и т. д.

6.7.3.1 Золошлакобетоны для сборных и монолитных конструкций

При изготовлении этих конструкций золошлаковые смеси используются как основной заполнитель.

Для изготовления бетонов пригодны золошлаковые смеси с широкими границами изменения гранулометрии, но оптимальными являются смеси, в состав которых входит 16-24 % пылевидной золы-уноса, что соответствует содержанию ее в пределах 230-330 кг на 1м³ бетона. Увеличение доли золы снижает прочность бетона вследствие существенного снижения активности смешанного вяжущего (цемент+зола-унос), а уменьшение ее доли ухудшает удобоукладываемость смеси и снижает прочность бетона в заданном возрасте из-за недостатка золоцементного теста и ухудшения макроструктуры бетона. При использовании золошлаковых смесей неоптимального зернового состава необходима его корректировка. При отсутствии возможности проведения корректировки в условиях предприятия путем добавления в бетон пылевидной золы или шлака, в состав бетона вводят обычный кварцевый песок (при недостатке золы) или щебень (при ее избытке).

Оптимальное количество золы в составе золошлаковых смесей зависит от гранулометрии шлака. Последняя же, как правило, неоптимальна, т.к. в шлаке недостает мелких фракций. Оптимальное содержание золы в смеси необходимо определять в каждом конкретном случае.

Свойства золы-уноса, входящей в состав золошлаковой смеси, оказывают существенное влияние на свойства бетона, поэтому особенности ее применения в тяжелом бетоне распространяются и на золошлакобетон. Свойства золошлаковой смеси определяются не только свойствами золы-уноса, но и свойствами шлаковой фракции, поэтому при испытании золошлаковой смеси следует определять ее гранулометрию и характеристики ее составляющих – золы и шлака.

Золошлаковые смеси нашли широкое применение для изготовления бетонных и железобетонных конструкций в Донбассе и Приднепровье. Производятся как монолитные конструкции из бетона марок 50-200, так и сборные же-

лезобетонные марок 200-300. При оценке экономической эффективности использования золошлаковых смесей в производстве бетона и изменения при этом расхода цемента, необходимо оценивать золошлаковые смеси по трем показателям:

- 1) содержание пылевидной золы;
- 2) дисперсность золы;
- 3) содержание в золе несгоревших углеродистых частиц.

6.7.3.2 Золошлаковая смесь для частичной замены заполнителей бетона

Применение золошлаковых смесей при частичной замене заполнителей по ряду показателей, в том числе по удельному расходу цемента, более экономично, чем при полной замене заполнителей. При таком варианте использования золошлаковой смеси зерна шлакового щебня должны иметь крупность от 3 мм и выше. Количество шлакового щебня в золошлаковой смеси с достаточной точностью определяется полным остатком на сите с отверстием 2,5 мм. В рабочем составе бетона проводится замена части гранитного щебня и кварцевого песка золошлаковой смесью путем перерасчета состава с учетом гранулометрии используемого сырья.

6.7.3.3 Золошлаковая смесь для улучшения гранулометрии мелкого песка

Золошлаковые смеси, как и шлак, целесообразно применять для улучшения гранулометрии мелкого песка, причем ее использование даже более эффективно, чем чистого шлака ТЭС, т.к. шлаковые фракции, заменяя часть мелкого песка, улучшают зерновой состав мелкого заполнителя, а пылевидная зола улучшает пластичность бетонной смеси, повышает коэффициент эффективности использования цемента, а также прочностные характеристики и стойкость бетона к воздействию коррозии 1 и 3 видов. Для этой цели могут быть применены золошлаковые смеси с широким диапазоном изменения зернового состава: шлакового песка – 22-87 %; шлакового щебня – 7-28 %; пылевидной золы – 6-50 %. По этим показателям пригодны практически все золошлаковые смеси, находящиеся в отвалах. Однако наилучшие результаты могут быть получены лишь при определенном соотношении сырьевых материалов.

Расчет оптимального состава формально строится из соображений замены кварцевого песка шлаковым и золой-уносом. Следует учитывать, что пылевидная зола-унос играет активную роль в формировании структуры и свойств бетона. Расчет целесообразно вести по одной из трех возможных схем в зависимости от содержания золы в золошлаковой смеси: до 5 %, от 6 до 15 % и более. Разработана инструкция по применению отходов ТЭС в производстве тяжелых бетонов и конструкций (ВСН 67 УССР 258-82), которая распространяется на приготовление и применение бетонов марок 50-500 с использованием ЗШС в

качестве компонента для улучшения гранулометрии мелких песков и структуры бетона.

6.8 Применение золошлаковых отходов в производстве легких бетонов

Одним из важнейших направлений развития строительной индустрии является дальнейшее расширение применения легкобетонных конструкций. Однако улучшению качества легкобетонных, в том числе керамзитобетонных конструкций препятствует отсутствие мелких пористых заполнителей. Недостаток мелких фракций приводит к получению легкого бетона неплотной структуры с межзерновыми пустотами. Бетон такой структуры обладает низкими физико-механическими характеристиками, неоднороден по плотности и прочности.

Важнейшим требованием к технологии изготовления армированных керамзитобетонных конструкций является обеспечение плотной структуры без межзерновых пустот. Для создания такой структуры в керамзитобетонной смеси должно содержаться около 40 % частиц размером менее 1,2 мм, а в песчаной фракции - до 40-50 % частиц размером менее 0,15 мм. Это вызывает значительные трудности, т.к. керамзитовые заводы выпускают керамзит с содержанием песка 3-8 %, причем половина зерен в нем имеет размер 1,2-5 мм. В виброуплотняемых керамзитобетонных смесях фракция 1,2-5 мм нежелательна, т.к. раздвигая зерна крупного заполнителя, она увеличивает объем межзерновых пустот и ухудшает свойства керамзитобетона.

Установлено, что введение в состав керамзитобетона пылевидной золы улучшает технологические свойства смеси (удобоукладываемость, нерасслаиваемость), повышает плотность, прочность и однородность бетона, позволяет снизить расход цемента. Для обеспечения коррозионной стойкости арматуры и атмосфероустойчивости керамзитобетона расход цемента должен быть не ниже 200 кг/м³.

Расход пылевидной золы устанавливается из соображений заполнения золоцементным раствором межзерновых пустот. Оптимальный расход золы для конструкционно-теплоизоляционного керамзитобетона составляет 140-250 кг/м³, но в отдельных случаях может достигать 400 кг/м³, что зависит от качества керамзита и содержания в нем мелких и пылевидных фракций.

Характер действия золы, как добавки, улучшающей гранулометрический состав смеси, как в тяжелых бетонах, так и в легких аналогичен.

6.8.1 Применение золы в качестве мелкопористого заполнителя

Как ранее отмечалось, одной из главных проблем производства легкобетонных конструкций является обеспечение заводов сборного железобетона пористым песком. Лишь одно предприятие г. Самары производит пористый песок по методу кипящего слоя. Производство такого песка составляет – 50 тыс. м³ в год. По этой причине легкие бетоны, как правило, изготавливают на тяжелом кварцевом песке.

Можно пористый песок получить и путем дробления пористых заполнителей (керамзит, аглопорит, шлаковая пемза), но их использование менее эффективно.

В то же время золы-уносы представляют собой готовый пористый заполнитель (зерна вспучиваются при высоких температурах), главный недостаток которого заключается в слишком малом размере его частиц.

Если зерна песка создают каркас растворной части, а цементное тесто заполняет пространство между ними, то в случае использования золы-уноса взамен песка, зола вместе с цементом образует тестообразную массу и растворного каркаса не образуется. В результате возрастает усадка, снижается морозостойкость.

Таким образом, использование песчаной фракции в составе бетона обязательно и полная замена песка золой может рассматриваться как исключение (возможна при содержании в самом крупном пористом заполнителе достаточного количества частиц песчаных фракций). Во всех остальных случаях в качестве мелкого заполнителя используют природный песок, дробленный керамзит или аглопорит, доменный граншлак.

Для конструкционных бетонов целесообразно в ряде случаев смешивать золы с песком. Это объясняется гранулометрической совместимостью крупных и средних песков с дисперсной золой, которая размещается в пустотах между зернами песка, улучшая пластичность смеси (соотношение золы и песка равно 1:2,5). Неполная замена песка золой в керамзитозолобетоне способствует повышению морозостойкости. Необходимое соотношение между ними устанавливается по показателю оптимальной гранулометрии.

Использование зол в качестве мелкого заполнителя позволяет снизить расход керамзитового гравия на 20-25 %, а цемента на 10 %.

Применение зол и дробленого керамзита в легком бетоне следует производить с учетом возможной коррозии арматуры. НИИЖБ установлено, что сохранность арматуры предопределяется расходом цемента и количеством органических остатков в золе. Минимальный расход цемента – 220 кг/м³, количество органических остатков – не более 10 %.

Опыт использования керамзитозолобетона определил ряд требований к золам ТЭС, как заполнителю легких бетонов:

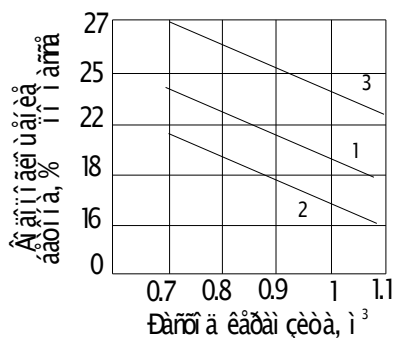
- 1) при использовании буроугольных и торфяных зол допустимое количество окислов остатков топлива – до 5 %, а при применении каменноугольных – до 10-15 % в зависимости от марки угля и состава угля;
- 2) к отрицательным компонентам зол относятся агрегированные частицы и аморфизованное глинистое вещество, к положительным – остеклованные частицы. Поэтому остеклованных компонентов должно быть не менее 55 %;
- 3) удельная поверхность зол должна находиться в пределах 1500-2000 см²/г, при этом количество фракций менее 0,14 мм может достигать до 90 %.

Имелись предложения об уменьшении расхода керамзита за счет ввода золы, в связи с тем, что для его изготовления затраты топлива велики (около 108 кг/м³). Фактический расход керамзита на Люберецком ДСК-2 составляет – 1,2 м³ на 1 м³ бетона. При определенных условиях можно расходовать меньше керамзита – около 0,7 м³/м³ бетонной смеси, количество же золы доводится до 400 кг/м³, но такая возможность не всегда может быть реализована:

во-первых, с уменьшением расхода керамзита снижается структурная прочность свежесформованной бетонной смеси, в результате чего затрудняется немедленная распалубка (снятие бортовых элементов) отформованных панелей. По данным ВНИИЖелезобетона структурная прочность бетона при расходе керамзита 1,1 м³/м³ выше, чем при расходе керамзита 0,7 м³/м³;

во-вторых, по мере увеличения объема золы в бетоне могут ухудшаться его гидрофизические свойства – водопоглощение, сорбционная влажность.

На рисунке 19 представлено водопоглощение керамзитозолобетона на каширской золе и керамзите Бескудниковского и Лианозовского комбинатов.



1 – керамзит Лианозовского комбината; 2 и 3 – керамзит Бескудниковского комбината

Рисунок 19 – Водопоглощение керамзитозолобетона в зависимости от степени насыщения его керамзитом

Из рисунка 19 следует, что более высокая степень насыщения бетона керамзитом способствует снижению водопоглощения. Наблюдаемое явление вызывается повышенной гидроскопичностью золы, поэтому, чем больший объем она занимает, тем выше водопоглощение. М. Венюа отмечает, что в результате замены части цемента золой капиллярное водопоглощение бетона повышается на 10-20 % на каждые 10 % золы. По показателю водопоглощения можно судить о степени микропористости золы, наличии в ней агрегированных частиц и объеме адсорбированной влаги.

6.8.2 Керамзитозолобетон для наружных стеновых панелей

Наиболее совершенной конструкцией современных жилых и общественных зданий считается такая, в которой легкие бетоны находят комплексное применение. Для несущих конструкций рекомендуются бетоны с плотностью более 1000 кг/м^3 и маркой по прочности более 150 кг/см^2 , а для ограждающих - ячеистые золобетоны, плотностью менее 800 кг/м^3 и прочностью $3,5-7,5 \text{ МПа}$. Эти бетоны могут быть получены как пропариванием, так и при автоклавном твердении.

В золе содержится значительное количество частиц пористого строения. Их плотность составляет $1,9-2,08 \text{ г/см}^3$ при среднем значении истинной плотности $2,3 \text{ г/см}^3$. Пористость таких частиц составляет $10-20 \%$. Она хуже, чем у пористых песков, но лучше, чем у кварцевого песка. Поэтому при замене кварцевого песка на золу ТЭС плотность бетона снижается примерно на 200 кг/м^3 .

Применение золы в качестве мелкого заполнителя ведет к улучшению формовочных свойств керамзитозолобетонной смеси. Она лучше уплотняется, не расслаивается и обеспечивает сохранность формы изделия при немедленной распалубке. Исходя из этого, зола может быть хорошим мелким заполнителем для легких бетонов на керамзите или аглопорите. Объясняется это ее малой истинной плотностью, хорошей водоудерживающей способностью, высокой дисперсностью, что обеспечивает тонкую обмазку пористых зерен заполнителя.

Малый размер открытых капилляров (доли микрометра) приводит к тому, что обратная диффузия влаги из зольных частиц происходит весьма медленно. Этим объясняется длительность процесса высыхания золобетонов. Но микропористость золы играет и положительную роль. Возможен интенсивный тепловой прогрев керамзитозолобетона при температуре $120-140 \text{ }^\circ\text{C}$ без снижения его конечной прочности. Постепенное и длительное поступление влаги из золы в цементный камень обеспечивает процесс гидратации в сухой высокотемпературной среде. Такая технология используется при тепловлажностной обработке изделий в щелевидных камерах Бескудниковского и Люберецкого ДСК г. Москвы.

Основным критерием, позволяющим решить вопрос о рациональной гранулометрии цементозольных смесей, является их удельная поверхность. Если удельная поверхность зол не превышает $2200 \text{ см}^2/\text{г}$, ее можно применять без корректирующих зерновой состав добавок. Для зол с удельной поверхностью более $2200 \text{ см}^2/\text{г}$ требуется улучшение гранулометрического состава путем их смешения с кварцевым или дробленным керамзитовым песком.

Если при производстве тяжелых бетонов количество золы, вводимой взамен цемента, не превышает $20-30 \%$ от массы цемента, то в керамзитозолобетоне зола играет роль не добавки, а мелкого заполнителя и ее масса может превышать массу цемента или быть близкой к ней. Учитывая это обстоятельство, а также необходимость использования в малоэтажном строительстве бетонов пониженных марок с небольшим расходом цемента, устанавливают определенные ограничения по минимальному расходу клинкерного вяжущего. При ак-

тивности цемента не менее 400 кг/см² его расход должен быть не менее 200 кг/м³ бетона.

В настоящее время керамзитобетонные панели применяют при строительстве девятиэтажных зданий, а в Москве большей этажности. Для таких зданий требуется бетон значительно большей прочности – марок 150-200 и, следовательно, с большим расходом цемента. В этих случаях, особенно при использовании зол с удельной поверхностью более 2200 см²/г, обязательна корректировка гранулометрического состава мелкого заполнителя кварцевым песком или другими крупнозернистыми добавками.

Органические остатки в золах могут служить препятствием к использованию зол в качестве мелкого заполнителя. Следует иметь в виду, что опасна не сама по себе органическая фаза, а та форма, в которой она присутствует в золе. Если зола образовалась при сжигании длиннопламенных и газовых углей марок Д и Г, в которых имеется высокое содержание летучих (40-45 %) и кислорода (10-20 %), то в исходном топливе и несгоревших остатках преобладает витре-нит (до 80-90 %). При сжигании тощих углей марок Т, ПС, ПЖ или антрацита, в которых количество летучих не превышает 10-15 %, а кислорода 3-5 %, в несгоревших остатках будет преобладать первично окисленный фюзенит.

Опыт использования зол ТЭС можно рассмотреть на примере предприятий сборного железобетона городов Москвы и Новосибирска. В Москве используется главным образом зола гидроудаления бурых углей, а в Новосибирске - летучая зола сухого отбора, образующаяся при сжигании тощих углей. Величина потерь при прокаливании ППП для новосибирских зол выше, чем для московских.

Керамзитобетон используется в строительстве Москвы с 1958 г.; в качестве мелкого заполнителя используется зола Каширской и Новомосковской ТЭЦ, работающих на бурых углях. Зола из гидроотвалов имеет ППП - 2-3,5 %. Содержание SO₃ около 1 %.

Производство изделий осуществляется по конвейерной технологии (комбинат железобетонных изделий №2). Золошлаковая смесь вагонами-хопперами подается на открытый склад, бульдозером сталкивается в бункер и затем по транспортерной галерее подается в бетоносмесительный цех. Зола и керамзит дозируются объемно-весовыми дозаторами. Сначала отмеряется 0,8 м³ керамзита, затем к нему добавляется зола, отвешенная с учетом ее влажности. На зимний период работы на комбинате создается 5-6 месячный запас золы (т.к. она смерзается в отвалах и возникают трудности с её отбором).

Применение жестких бетонных смесей, пространственных каркасов, интенсивного уплотнения с использованием вибропригруза, обеспечивающего давление 5 кПа, позволяет приступить к распалубке панелей сразу же после формования.

Состав бетонной смеси на 1 м³ бетона марки 100: портландцемент марки 400 - 225 кг, керамзитового гравия фракции 5-20 мм марок 500-600 - 0,9-0,95 м³, золы плотностью 950 кг/м³ - 0,37-0,42 м³, воды - 240-260 л.

Панели формуют однослойные; верхний и нижний слои - раствор. Распалубку производят после укладки и заглаживания верхнего растворного слоя.

Бортоснастка стационарная. Изделие на поддоне с вагонеткой передвигают в камеру предварительной тепловлажностной обработки, где панели выдерживают при температуре 40-50 °С в течение 1-1,5 часов. За это время достигается критическая прочность керамзитобетона, при которой возможно проводить последующий более интенсивный прогрев.

Дальнейшая тепловая обработка проходит в щелевой камере с трубчатыми электронагревателями (ТЭНами), которые расположены со всех сторон изделия (по бокам, сверху и под вагонетками). Температура в камере 120-130 °С. За 7 часов прогрева изделие достигает отпускной прочности. Проектная производительность конвейерной линии 150 тыс.м² стеновых панелей в год; линия обслуживается 8 человеками.

В Новосибирске изготавливались наружные стеновые панели из керамзитозолобетона, трехслойные, толщиной 300 мм с теплоизоляционным внутренним слоем из полужестких минераловатных плит толщиной 80 мм. Для пятиэтажных домов использовался керамзитобетон марки М75, а с переходом на девятиэтажные марка повысилась до 100-150.

Отбор сухой золы проводится на Новосибирской ТЭЦ-3, работающей на тощих каменных углях Кузбасса. Золы использовались с ППП до 15 %. Содержание в золе агрегированных частиц допускалось до 30 %. Удельная поверхность золы - 2800-3000 см²/г. Высокая удельная поверхность золы требует корректировки ее гранулометрического состава. Для обеспечения необходимой морозостойкости и предотвращения коррозии арматуры до 30 % золы заменялось керамзитовым песком; расход цемента составил 220 кг/м³.

Перевозка золы осуществлялась цементовозами. Хранение золы в силосах (склад совмещен с цементным). Из силосов в БСУ (надбункерная часть) зола подается двумя пневмовинтовыми насосами (один запасной). Далее приготовление бетонной смеси осуществляется по традиционной схеме.

ВНИИЖБ проведены исследования прочностных и деформативных свойств керамзитозолобетона. Используются буроголинные золы Каширской и Алексинской ТЭС, каменноугольные Яйвинской и Волгоградской ТЭС; керамзит Бескудниковского завода, фракция 5-20 мм, прочностью 2,2-2,3 МПа. Золы различались степенью дисперсности. Для Алексинской ТЭЦ удельная поверхность составила 3100 см²/г, а для Волгоградской - 650 см²/г.

Испытания проводили на бетоне марок 150 и 200. Установлено, что прочность керамзитозолобетона с мелким заполнителем из смеси кварцевого песка и золы выше прочности такого же бетона, приготовленного на одной золе. Прочностные и деформативные характеристики бетонов приведены в таблице 26. Они располагаются в порядке снижения дисперсности золы.

Начальный модуль упругости керамзитозолобетона марок 150-200 на 10-15 % ниже, чем подобных бетонов на кварцевом песке. Величина усадки в возрасте 100 суток составила 0,75-0,8 мм/м. Мера ползучести при $\sigma = 0,3$ достигает $(0,53-0,84)10^{-5}$, что соответствует ползучести керамзитобетонов плотной структуры.

Таблица 26 - Прочностные и деформативные свойства керамзитозолобетон

Зола электростанций	Средняя плотность в сухом состоянии, кг/м ³	Прочность при сжатии R _{сж} в возрасте 28 сут, МПа	R _{пр} /R _{сж}	Модуль упругости σ / R _{пр} =0,3, МПа
Алексинская	980	5	1	5300
Каширская	1080	8	1	6500
	1320	21,1	0,87	11300
Яйвинская	1380	20,1	0,77	-
Волгоградская	1630	18,7	0,85	12800

Примечания: 1 R_{пр} – призмочность при сжатии;

2 R_{сж} – кубическая прочность при сжатии;

3 σ – напряжение бетона.

Установлено, что прочностные и деформативные свойства бетонов не связаны с количеством окислов частиц (величиной ППП), даже, если оно доходит до 15 %. Важно содержание золы в бетоне. Если оно превышает 250-300 кг/м³, наблюдается снижение модуля упругости и ухудшение прочностных свойств за счет наличия пористых частиц в золе.

Не менее эффективно использование зол и в других легких бетонах - аглопоритобетоне, шлакопемзобетоне и т.д. Зола имеет меньшую плотность, чем шлаковая пемза мелкой фракции, поэтому ее применение снижает плотность бетона и массу готовых конструкций.

Шлаковая пемза, аглопоритовый щебень и некоторые другие заполнители имеют большой объем внешних пор, что вызывает повышенный расход цемента. НИИЖБ разработана технология двухстадийного перемешивания золобетонной смеси: вначале в смеситель вводят пористый щебень, золу и часть воды затворения и лишь после перемешивания этой смеси добавляют цемент и основную часть воды. При такой технологии на первой стадии перемешивания вязкое тесто из золы заполняет открытые поры, а цемент соединяет зерна щебня, не заполняя его крупных пор.

Золы-уносы ТЭС можно применять не только в конструкционно-теплоизоляционных бетонах, но и при изготовлении несущих элементов из легких бетонов высоких марок. Оптимальное содержание золы устанавливается опытным путем в зависимости от свойств применяемой золы и пористых заполнителей. На Орехово-Зуевском комбинате "Сельстройиндустрия" организован выпуск предварительно напряженных керамзитозолобетонных панелей для устройства совмещенных крыш жилых и сельскохозяйственных зданий. Используют бетон марки 200 состава на 1 м³: цемент марки М400 – М300 кг; керамзитовый гравий фракции 5-20 мм насыпной плотностью 550 кг/м³ и прочностью 2 МПа - 1,2 м³; кварцевый песок (M_к=2,2) - 0,24 м³; зола Алексинской ТЭС (S_{уд} = 2000 см²/Г) - 0,24 м³. После кратковременной тепловлажностной обра-

ботки прочность бетона составляет 12-15 МПа при средней плотности в сухом состоянии 1425 кг/м³. Прочность бетона интенсивно возрастает и через 28 суток составляет 140 %, а через 4 месяца - 150 % по отношению к прочности в суточном возрасте. Панели выдержали испытание на прогиб и трещиностойкость. Установлено, что при использовании золы Каширской ТЭС ($S_{уд}=1900$ см²/г) кварцевый песок может быть вообще исключен из состава керамзитозолобетона.

Исследованиями ВНИИжелезобетона установлено, что значения основных деформативных характеристик (усадка, начальный модуль упругости, коэффициенты продольных и поперечных деформаций, предельные сжимаемости и растяжимости, мера ползучести) конструкционно-теплоизоляционных и конструкционных керамзитозолобетонных соответствуют значениям, регламентированным нормативными документами, что позволяет рассчитывать конструкции из керамзитозолобетона по нормам и характеристикам, принятым для равнопрочного керамзитобетона.

Таким образом, использование зол ТЭС в легких бетонах в качестве мелкого заполнителя повышает физико-механические характеристики бетона, улучшает его технологические свойства и экономические показатели.

7 Строительные материалы из отходов химической промышленности

7.1 Гипсосодержащие отходы

Гипсосодержащие отходы образуются при сернокислотной переработке ряда горных пород, причём название отходов определяется наименованием основного компонента, извлекаемого из породы – борогипс, фторогипс, фосфогипс, титаногипс.

Количество этих отходов достаточно значительное. В 1980 г. в СССР количество их достигло 20 млн.т в год, в том числе фосфогипса – 15,5 млн.т. В том же году потребность в гипсовом камне составила 20 млн.т, а в 1990 г. должна была достичь 37 млн.т. Таким образом, ожидаемый прирост потребности страны в гипсовом сырье может быть полностью покрыт за счёт выхода гипсовых отходов.

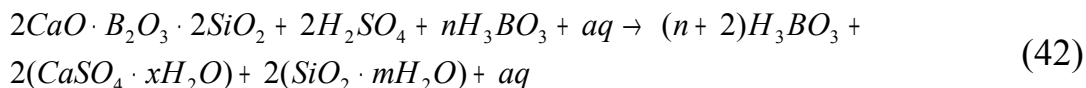
В Оренбургской области гипсосодержащие отходы образуются на Кувандыкском криолитовом заводе (Южно-Уральский криолитовый завод – ЮУКЗ) при производстве борной и фтористоводородной (плавиковой кислоты).

Борную кислоту (H_3BO_3) в России производят из датолитовых, ашаритовых, гидроборацитовых и ашарито-гидроборацитовых руд. Среднее содержание B_2O_3 в них составляет 17-20 %, а максимальное в богатых – до 37 %. Бедные руды (датолитовые) обогащают.

Наряду с основными породообразующими минералами – ашаритом ($2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$), гидроборацитом ($2CaO \cdot MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 6H_2O$) и датолитом

$(2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ – в состав руд входят примеси геденбергита, волластонита, кальцита.

Ортоборную кислоту получают разложением руд серной кислотой с последующим разделением твёрдой и жидкой фаз. Реакция разложения датолита описывается уравнением



где x – коэффициент, зависящий от температуры и концентрации серной и борной кислот в жидкой фазе.

Технологический процесс сводится к смешиванию концентрата с серной кислотой и оборотным раствором борной кислоты. Затем пульпа направляется в камеру гидротермальной обработки (101-104 °С). Здесь заканчивается разложение сырья, выделяются сульфаты кальция и образуются коллоидные частицы поликремневых кислот. Камерный продукт влажностью 15 % в виде затвердевшей массы направляется на транспортёрную ленту и затем следует в выщелачиватели для растворения борной кислоты. Здесь производится его смешение с оборотным раствором борной кислоты и продукт проходит последовательно через несколько ёмкостей (выщелачивателей), где серная кислота нейтрализуется введением молотого известняка, а затем пульпа направляется на барабанные фильтры для отделения жидкой фазы и отмывки твердого осадка. Фильтрация и промывка осуществляется многоступенчато. Жидкая фаза первой ступени фильтрации направляется на кристаллизацию борной кислоты, а фильтраты второй и третьей ступени используются как оборотные растворы. Борогипс третьей ступени фильтрации смешивается с водой и транспортируется в отвал.

Фазовый состав борогипса определяется условиями разложения сырья в смесителе и камере. В состав камерного продукта (переработка датолитового концентрата) входят, % от массы сухой пробы: дигидрат – 8-50, полугидрат – 3-38, растворимый и нерастворимый ангидриты – 9-35. Разложение сырья идёт без перемешивания, локальные изменения концентрации и температуры приводят к одновременной кристаллизации различных сульфатов кальция.

Снижение температуры камерного продукта при его перемещении ленточным транспортёром и затворении оборотным раствором в первом выщелачивателе приводит к увеличению содержания дигидрата.

В борогипсе и пульпе на стадии фильтрации зерна твёрдых фаз образуют поликристаллические агрегаты. Шлам третьей фазы фильтрации имеет влажность 40-60 % по массе и содержит 0,9-2,2 % B_2O_3 , вследствие чего его называют борогипсом. Сухой борогипс содержит 45-50 % дигидрата, до 10 % полугидрата и 25-30 % растворимого и нерастворимого ангидритов. На одну тонну борной кислоты приходится 5-5,5 т сухого борогипса.

Зерновой состав и удельная поверхность сухого борогипса изменяются в широких пределах. Основную массу борогипса составляют зёрна агрегатов размером менее 60 мкм, причём, содержание зёрен менее 10 мкм составляет 30-35 % . Удельная поверхность, определённая методом низкотемпературной

адсорбции азота и методом воздухопроницаемости изменяется соответственно от 30 до 40 м²/г и от 1 до 1,2 м²/г.

Длительное хранение влажного шлама в шламонакопителе приводит к гидратации метастабильных сульфатов кальция. Отвальный борогипс через 2-3 месяца хранения при положительных температурах содержит только дигидрат и примеси. Содержание дигидрата в отвальном борогипсе составляет 77,1-82,6 % (ЮУКЗ). Удельная поверхность постепенно снижается до 0,5-0,6 м²/г (по методу воздухопроницаемости).

При переработке сырья с высоким содержанием В₂О₃ содержание дигидрата может достигать 94 %. Химический состав борогипса определяется составом исходного сырья и параметрами технологического процесса и является достаточно стабильным. Химический состав борогипса представлен в таблице 27.

Таблица 27 - Химический состав борогипса ЮУКЗ

Номер состава	Содержание, % по массе							
	CaO	SO ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	R ₂ O ₃	CaSO ₄ · 2H ₂ O	MgO	H ₂ O
1	29.1	41.5	3.5	0.8	1.1	94	н.о.	н.о.
2	39.7	н.о.	2.37	3.5	11.08	н.о.	1.77	18.24
3	34.4	н.о.	2.48	1.66	-	н.о.	-	19.28
4	26.41	38.22	7.62	н.о.	1.67	н.о.	2.45	1.42

Примечание. н.о. – содержание указанного оксида не определялось

Основными примесями борогипса являются кремнезем и борная кислота. Наличие полуторных оксидов в анализе ОрПИ 1979г. весьма сомнительно; не исключено, что они случайны.

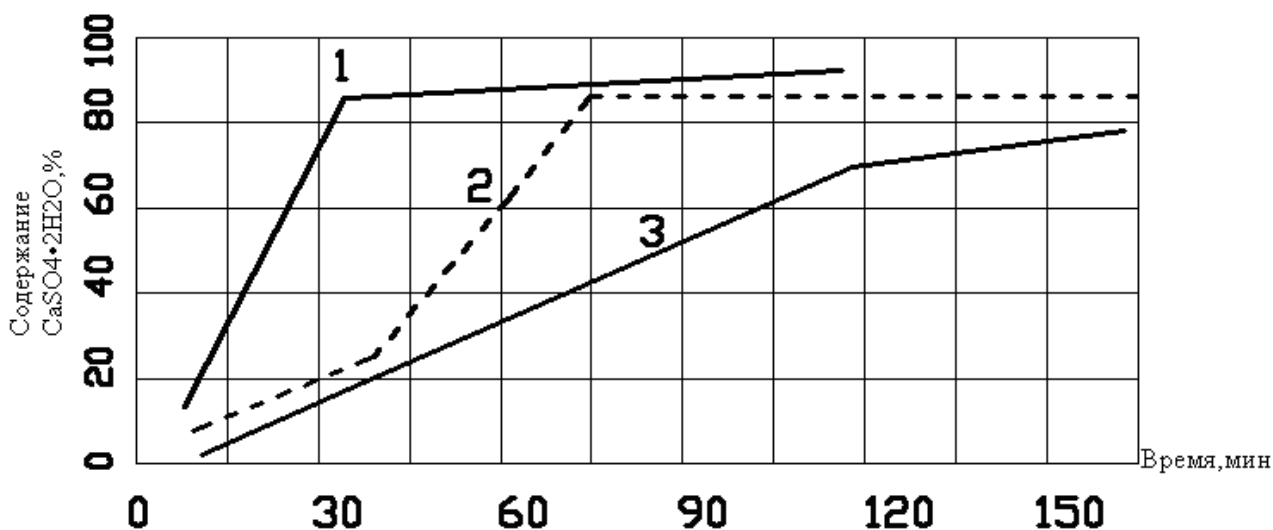
Кремнегель понижает качество попутного продукта вследствие снижения содержания CaSO₄ и повышения водопотребности гипсовых вяжущих, поскольку он представлен гелевидной фазой.

Ортоборная кислота изменяет скорость фазовых превращений и равновесие в системе CaSO₄ – H₂O. Изучение изменения фазового состава полугидрата, полученного из двухводного гипса чистоты ЧДА, и затворенного водой различной температуры и раствором борной кислоты, позволило выявить зависимость, отраженную на графике, представленном на рисунке 20.

Из рисунка 20 видно, что скорость гидратации снижается как с ростом температуры среды, так и в присутствии борной кислоты.

Борная кислота является слабым замедлителем процессов твердения гипсовых вяжущих; но борная кислота не влияет на технические свойства полугидрата.

Замедляется и скорость схватывания гипсового теста. Так при затворении полугидрата дистиллированной водой, начало и конец схватывания гипсового теста составляют 4 мин 30 с и 9 мин 30 с соответственно; а затворенного водным раствором борной кислоты (концентрация 1,1 %) – 6 мин и 13 мин.



1 - дистиллированная вода – 20 °C; 2 - то же – 80 °C;
3 – водный раствор H₃BO₃ – 6 %, 80 °C

Рисунок 20 - Скорость гидратации полугидрата при затворении водой и водным раствором ортоборной кислоты

Затворение низкообжиговых гипсовых вяжущих растворами борной кислоты снижает их водопотребность. Так водопотребность β-полугидрата понизилась со 100 % (затворение дистиллированной водой) до 70 % (насыщенный раствор борной кислоты), что связано с замедлением процессов гидратации и структурообразования при введении H₃BO₃.

Снижение водопотребности вяжущего приводит к росту прочности гипсового камня при сжатии. Прочность при сжатии через 1,5 часа после затворения повысилась с 4 МПа (дистиллированная вода) до 5,3 МПа (концентрация водного раствора H₃BO₃ – 1,1 %). Но прочность при изгибе при вводе борной кислоты, снижается. При стандартном определении через 1,5 часа прочность достигла 25 МПа (17 % раствор H₃BO₃) против 3,1 МПа (дистиллированная вода).

Фторангидрит образуется при переработке плавикового шпата флюорита) на фтористый водород



Технология переработки включает в себя ряд следующих операций. Измельченный флюорит смешивают с серной кислотой, и масса поступает в печь. При температуре 160-280 °C в составе отходящего газа из печи содержится до 80 % HF. Отходящие газы направляются в скрубберы, в которых осуществляется извлечение из газов фтористого водорода HF водой. Выгруженный из печи продукт содержит более 80 % CaSO₄, 0,5-5 % CaF₂, 10-12 % H₂SO₄, 1,5-4 % SiO₂ и 0,5-1,5 % R₂O₃.

В состав фторангидрита ЮУКЗ входит 60-70 % растворимого ангидрида, 5-10 % полуводного гипса, 5-10 % дигидрата, 5-15 % CaCO_3 и 2-6 % CaF_2 .

Перед транспортировкой в шламонакопитель производят нейтрализацию отходов известняком, сухим или мокрым способом. В накопителе метастабильные сульфаты кальция со временем переходят в дигидрат. Через 3-5 лет хранения отходы содержат до 75 % двухводного гипса.

7.1.1 Переработка попутных продуктов промышленности, содержащих сульфаты кальция

Основным компонентом гипсосодержащих отходов является двугидрат, поэтому технология переработки отходов должна ориентироваться на традиционные технологии использования и переработки гипсового камня. Основными путями переработки гипсового сырья являются:

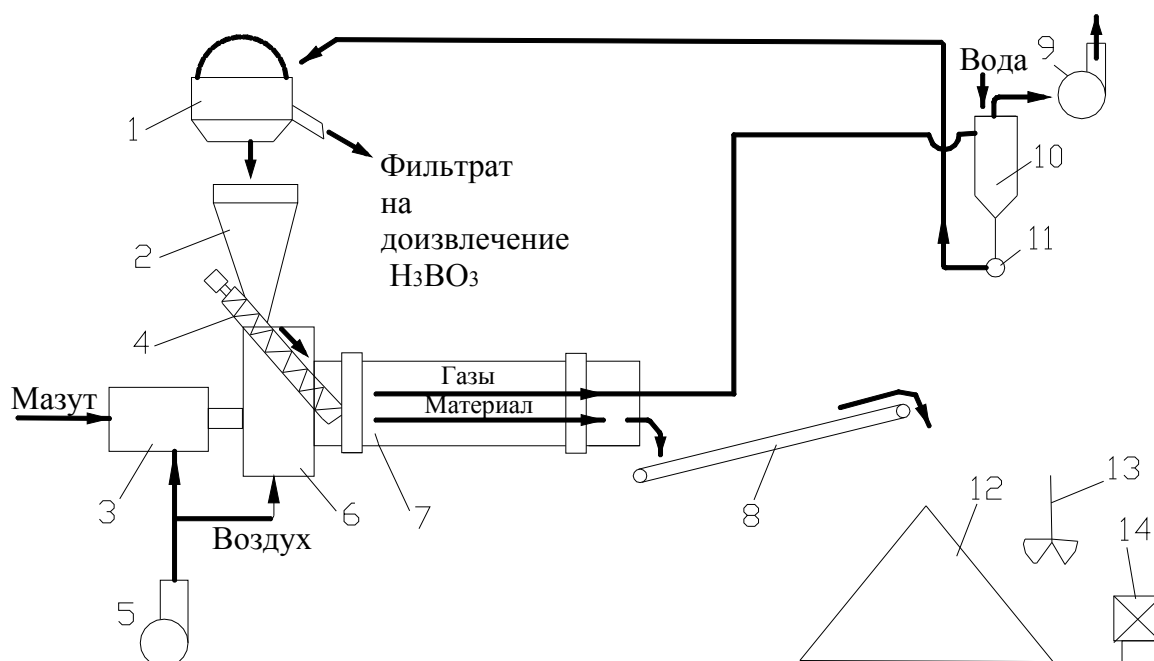
- 1) производство вяжущих веществ и строительных материалов на их основе;
- 2) использование в качестве добавки-регулятора скорости схватывания при производстве портландцемента;
- 3) производство сульфата аммония;
- 4) удобрение почв;
- 5) комплексное производство портландцемента и серной кислоты.

92 % гипсового сырья используется промышленностью строительных материалов. Цементная промышленность СССР ежегодно потребляла около 6 млн. т природного гипсового камня, расход которого существенно может быть снижен за счет использования гипсосодержащих отходов.

В г. Комсомольске-на-Амуре в 1975 г. был введен цех по производству гранулированного борогипса производительностью 50 тыс. т гранул в год; в 1980 г. производство гранул было увеличено до 110 тыс. т в год. Схема установки представлена на рисунке 21.

Гранулированный борогипс используется на Теплоозерском и Спасском цемзаводах. Сухой фторогипс используется на Горнозаводском цементном заводе. Опытная партия цемента с использованием борогипса выпущена на Новотроицком цементном заводе институтом Сибницемент. Нормативными документами допускается применение борогипса и фосфогипса вместо природного гипса при производстве портландцемента.

Основная сложность в использовании гипсосодержащих отходов – доведение их до кондиции гранулированного материала. Грануляция предусматривает сушку влажного отхода, что повышает его стоимость и делает неконкурентоспособным при наличии поблизости месторождений гипсового сырья.



1 – дисковый вакуум-фильтр; 2 – бункер; 3 – циклонная топка; 4 - наклонный шнек; 5 – вентилятор; 6 – смешительная камера; 7 – сушильно-грануляционный барабан; 8 – ленточный конвейер; 9 – дымосос; 10 – скруббер; 11 – насос; 12 – склад; 13 – грейферный кран; 14 – железнодорожный вагон

Рисунок 21 – Схема производства гранулированного борогипса

7.1.1.1 Производство строительного гипса (β -полугидрат)

Попутные продукты, кроме сульфатов кальция, содержат примеси, которые могут отрицательно влиять на качество строительного гипса. Для ослабления вредного влияния примесей (особенно H_3BO_3 , H_2SO_4) отходы должны пройти предварительную подготовку. С этой целью их подвергают промывке, проводят нейтрализацию примесей кислот, обогащают. Затем подготовленный попутный продукт сушат и обжигают; иногда предусматривается помол вяжущего.

7.1.1.2 Производство высокопрочного гипса (α -полугидрат)

Его получение осуществляется путем непрерывной автоклавной обработки попутных продуктов. Обработка осуществляется в жидких средах, что позволяет исключить сушку отхода перед обработкой. Фазовый переход сульфатов кальция в $\alpha-CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ способствует очистке вяжущего от примесей, входивших в кристаллическую решетку дигидрата. Жидкая фаза, содержащая, например H_3PO_4 и фосфаты, возвращается в основной технологический процесс.

Если после автоклавной обработки α -полугидрат сразу же используется для формования изделий, то его не надо сушить, а затем смешивать с водой. Это позволяет сократить расход топлива и энергии.

Автоклавная технология позволяет получить вяжущее более высокого качества, чем при дегидрации сухого сырья в открытых аппаратах. Технические свойства вяжущих зависят от зернового состава и формы зерен полугидрата. Регулирование этих параметров осуществляют вводом добавок-модификаторов и изменением режима дегидрации.

Технология непрерывной автоклавной обработки фосфогипса разработана в институте ВНИИСтром; на опытной промышленной установке получен высокопрочный гипс марки 300 и 400 из фосфогипса.

7.1.1.3 Производство высокообжиговых гипсовых вяжущих

Для производства высокообжиговых гипсовых вяжущих – ангидритового цемента и высокообжигового гипса, - целесообразно использовать отходы, практически непригодные для изготовления строительного и высокопрочного гипсов и состоящие преимущественно из нерастворимого ангидрита (фторангидрит). Вяжущее можно получить помолом сухого фторангидрита с активаторами твердения. При этом обжиг попутного продукта не производится.

При высоком содержании в отходах органических примесей, их целесообразно подвергать обжигу, так как при температуре более 400 °С выгорают органические примеси.

7.1.1.4 Особенности технологии строительного гипса из борогипса

Состав шлама третьей фазы фильтрации очень пестр и нестабилен. В него входят дигидрат, полугидрат, растворимый и нерастворимый ангидриты. При получении строительного гипса из 50 проб сухого измельченного борогипса (получен при переработке датолитового концентрата) в лабораторном варочном котле в течение 1–1,5 часов при максимальной температуре обжига 160 °С получали вяжущие, которые существенно различались между собой по свойствам. Они характеризовались повышенной водопотребностью в сравнении со строительным гипсом из природного сырья. Большая часть проб имела водопотребность около 90–95 %, а значения ее составляли 80–110 %. По этой причине, что связано с повышенным содержанием примесей (до 25 - 30 % высокодисперсных зерен и агрегатов поликремневых кислот), вяжущее характеризуется и пониженной прочностью – от 0,5 до 3,5 МПа (преобладают пробы с прочностью при сжатии 1,5–2 МПа) при стандартных испытаниях.

Таким образом, напрашивается вывод о необходимости предварительной подготовки борогипса с целью его обогащения.

7.1.1.5 Обогащение борогипса способом гидравлической классификации

клас-

Борогипс третьей стадии фильтрации состоит из агрегатов размерами от 2 до 20 мкм, образованных зернами поликремневых кислот, а также ангидритов АШ и АП; в состав отхода также входят кристаллы гипса длиной от 20 до 200 мкм. Различие в размерах зерен гипса и примесей свидетельствует о возможности их разделения способом гидравлической классификации. Однако все попытки проведения такого процесса не дали положительных результатов вследствие ортокинетической гетерокоагуляции.

Чтобы устранить неблагоприятное влияние гетерокоагуляции пробы борогипса выдерживались в течение 24 и 48 часов при температуре 20 °С и рН=1-2. Затем проводилось обогащение проб пульпы после нейтрализации серной кислоты введением тонкомолотого известняка, а также без нее. При этом жидкая фаза отфильтровывалась под вакуумом, остаток на фильтре трижды промывался водой при температуре 100 °С для удаления H_3BO_3 и разбавлялся водой до жидкотвердого отношения Ж/Т=10. Суспензия отстаивалась при температуре 21 °С в сосуде до образования осадка, состоящего из двух слоев. Нижний слой имеет более светлую окраску и характеризуется более низким содержанием SiO_2 (15-17 %), в верхнем содержание SiO_2 достигает 46-53 %. Обогащение пульпы после хранения в течение 24-48 часов связано с ростом кристаллов дигидрата и частичным распадом агрегатов.

Снижение Ж/Т и повышение температуры отрицательно влияют на обогащение борогипса.

Содержание дигидрата после обогащения достигает 80 % от массы твердой фазы. Варка высушенного обогащенного борогипса (температура сушки 45 °С) при температуре 160 °С в течение 1 часа позволила получить строительный гипс третьего сорта. Свойства строительного гипса, полученного из обогащенного борогипса, приведены в таблице 28.

Таблица 28 - Строительный гипс из обогащенного борогипса

Содержание SiO_2 в борогипсе	Удельная поверхность (по БЭТ), m^2/g	Нормальная плотность, %	Сроки схватывания, мин		Предел прочности при сжатии, МПа	
			начало	конец	Через 1,5 ч	Сухие образцы
20,7 (необогат.)	30	82	4	6	3	6,2

щенный) 11,6	16,1	62	6	9	4,1	9,8
-----------------	------	----	---	---	-----	-----

Таким образом, обогащение борогипса способом гидравлической классификации также привело к снижению удельной поверхности и водопотребности вяжущего.

Проведение обогащения по подобной технологии на промышленной центрифуге и последующий обжиг концентрата позволили получить вяжущее 2-3 сортов.

Необогащенный борогипс и отход обогащения (верхний продукт, содержащий 50-60 % SiO_2) также можно использовать в производстве строительных материалов. Их активация осуществляется за счет ввода гидратной либо молотой негашеной извести. Расход извести для необогащенного борогипса составляет 10-15 %, а отхода обогащения - 40-60 % от массы сухого материала. Образцы готовились из пасты и растворных смесей состава 1:1 и 1:3 по массе размером 4x4x16 см на вольском песке. При пропаривании по режиму 1+10+1 ч при температуре 95 °С, прочность при сжатии сухих образцов на необогащенном борогипсе составляет 4-6 МПа при объемной массе 1000-1200 кг/м³. Применение продукта содержащего 60 % SiO_2 повышает прочность при сжатии до 10-18 МПа.

Введение заполнителя-песка снижает прочность образцов до 2,5-10 МПа в зависимости от состава борогипса и растворных смесей.

Таким образом, обогащение борогипса позволяет получить более качественный строительный гипс, а из отходов обогащения - известковокремнеземистое (силикатное) вяжущее, твердеющее при тепловлажностной обработке с образованием гидросиликатов кальция.

7.1.1.6 Обогащение борогипса способом флотации

Мелкие зерна твердых фаз в борогипсе образуют агрегаты, что затрудняет гидравлическую классификацию, поэтому обогащение борогипса более эффективно проводить методом пенной флотации, основанным на различиях поверхностной энергии веществ. Обогащение можно проводить путем прямой и обратной флотации. При прямой флотации в пену вовлекается двуводный гипс, при обратной – кремнезем и другие примеси. При прямой флотации в качестве флотореагента используется отход Щекинского химкомбината - эмульсия масла X с содой. При обратной - флотореагенты: собиратель – $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$; пенообразователь - эмульсия масла X; для снижения расхода собирателя и ускорения флотации вводят коагулянт – полиакриламид.

Лучше использовать обратную флотацию, т. к. в пену вовлекается SiO_2 , содержание которого не превышает 30 % от массы сухого борогипса. Поэтому расход флотореагента (170 г/т) ниже, чем при прямой флотации (600 г/т). Но при этом содержание SiO_2 в обогащенном борогипсе составляет 9,8 % при прямой флотации против 14,7 % - при обратной.

На борогипсе, обогащенном методом флотации, также можно получить строительный гипс второго-третьего сортов.

8 Отходы производства бетона. Способы переработки и утилизации

Одним из важнейших резервов экономики материальных и энергетических ресурсов в области строительной индустрии является использование отходов сборного железобетона и строительных объектов в виде бетонного лома.

В этой связи встает проблема разработки оптимальных технологий переработки (разрушения) некондиционных бетонных и железобетонных изделий и применения их в производстве строительных материалов и непосредственно в строительстве.

Большое внимание этим вопросам уделяется в отечественной и зарубежной практике. Исследованиями в этой области занимаются НИИЖБ, ЦНИИОМТП Госстроя России и Луганский филиал НИИСП Госстроя Украины. В 1984 году НИИЖБ разработаны «Рекомендации по технологии разрушения некондиционных бетонных и железобетонных изделий механическим способом» и «Рекомендации по применению продуктов переработки некондиционных бетонных и железобетонных изделий».

По проблемам разрушения бетона и использования его отходов проводятся международные симпозиумы, на которых освещается передовой опыт, накопленный передовыми капиталистическими странами (США, Япония, ФРГ, Великобритания, Нидерланды).

Объем производства бетона и железобетона в Советском Союзе достиг 250 млн. м³ в год; ежегодно в стране образовывалось около 6 млн. т отходов бетона и железобетона (бетонного лома). Ожидалось, что ежегодный прирост объема бетонного лома за счет разборки зданий, плит дорог, срезания оголовников свай, испытания конструкций и некондиционных ЖБИ должен был достичь 17 млн. т.

Некондиционная продукция промышленности сборного железобетона может быть частично использована в менее ответственных зданиях и сооружениях, при строительстве временных дорог и в индивидуальных застройках.

До недавнего времени отходы железобетона практически не утилизировались, т.к. отсутствовали экономичные способы их переработки и технологическое оборудование для разрушения крупногабаритных изделий.

8.1 Методы разрушения бетона

Разрушение бетона может осуществляться статическими либо динамическими (ударные, вибрационные, взрывные и др.) методами. При статических методах величина предела прочности (разрушающая нагрузка) минимальна, но

энергетические затраты велики. При динамических методах, наоборот, удельные затраты минимальны.

Разработана энергоимпульсная установка, использующая электровзрыв; опробована на комбинате сборных железобетонных конструкций г. Жуковского Московской области, а опытная работает в НИИЖБ.

Из механических методов разрушения наилучшие результаты достигнуты ударными методами, раскалыванием, резкой, дроблением и расширением.

8.1.1 Технология разрушения ударными методами

Из средств разрушения ударными методами широкое распространение получили гидравлические и пневматические молоты. Они устанавливаются на самоходные установки (тележки, экскаваторы). Ударная энергия создается с помощью жидкости, нагнетаемой под очень высоким давлением (13-15 МПа), либо сжатым воздухом – под давлением 600-700 кПа.

Пневматические и гидравлические молоты применяют при энергии удара 700-800 Дж – для разрушения асфальтового покрытия и бетонных плит небольшой толщины; 800-1400 Дж – для разрушения бетона в бетонных и железобетонных конструкциях; 1500-2000 Дж – для разрушения бетона в массивных бетонных и железобетонных конструкциях, жестких дорожных покрытиях; более 2000 Дж – для разрушения бетонных и железобетонных конструкций, футеровки печей.

Число ударов рабочего наконечника гидромолотов 300-1100 кол/мин, масса наконечника 9,5-210 кг.

8.1.2 Технология разрушения раскалыванием

Разрушение изделий осуществляется гидроклиньями и может осуществляться в условиях действующих предприятий, т.к. не сопровождается разбрасыванием отдельных кусков бетона и образованием пыли. Работы осуществляются с помощью комплекта оборудования конструкции ЦНИИОМТП. Устройство гнезд для установки гидроклиньев осуществляется сверлильными станками и перфораторами, а разрушение бетона – гидроклиньями с ручным либо механическим гидроприводом.

Гидроклин состоит из гидроцилиндра и расклинивающего устройства, вставляемого в заранее высверленное отверстие диаметром 50-80 мм и глубиной 250-300 мм. На расклинивающее устройство от насосной станции через гидроцилиндр подается давление. При этом возникает расклинивающее усилие, в несколько раз превышающее сопротивление бетона и железобетона раскалыванию.

Техническая характеристика гидроклина:

Усилие расклинивания, номинальное, кг – 130000

Диаметр, мм:

гидроцилиндра - 125

штока	-	30
Давление в гидросистеме, МПа	-	12
Масса, кг	-	16

8.1.3 Технология разрушения резкой

Разрушение резкой позволяет расчленить конструкцию на отдельные элементы (блоки, плиты, колонны), пригодные для повторного использования. Резка может осуществляться пилением с использованием алмазных отрезных кругов; термическим способом с применением кислородного копья, порошково-кислородного резака, оборудования плазменной резки и установок электродугового плавления.

Пиление бетона и железобетона алмазными кругами может осуществляться на глубину 175-400 мм.

Порошково-кислородная резка осуществляется с помощью порошково-кислородного резака, имеющего штуцеры для кислорода, порошка-флюса и газа (пропан-бутан, ацетилен и т.п.) для поддержания горения флюса. Флюс - порошок железа или алюминия либо их смесь. В комплект оборудования входит распределитель порошка с устройством для установки оптимального соотношения порошка и сжатого воздуха, подаваемого в резак. Температура резки превышает 6000 °С. Технология используется при резке бетона и железобетона толщиной до 400 мм.

Плазменная резка основана на ионизации инертных газов при подводе энергии, в результате чего они становятся электропроводными и называются «плазмой». Температура превышает 6000 °С. Разрезаемый материал расплавляется и уносится из разреза. Применяется для резки бетона и железобетона толщиной до 100 мм.

Установка электродугового плавления состоит из угольных или графитовых электродов, электродержателей, механизмов перемещения. Применяют для разрушения бетона, а также образование проемов, борозд, отверстий в бетоне и железобетоне. Наибольшая глубина плавления – 1 м.

Кислородное копьё – трубка, в которой установлены стальные проволока или стержень. Кислород подается в трубку. При горении проволоки достигается температура 3200 °С.

8.1.4 Технология разрушения дроблением

Дробление осуществляется с помощью прямых или изогнутых зубьев, которые могут перемещаться по прямой линии или дуге, увеличивая тем самым изгибающее усилие до разрушения материала. Подвижным может быть либо один, либо два зуба. Устанавливаются зубья на бетоноломе либо на экскаваторе. Бетонолом может быть подвешен на экскаваторе вместо ковша. Внутри зубьев размещаются ножи для резки арматуры железобетонных изделий. Сменное

рабочее оборудование позволяет: разрушать здания и сооружения на высоту до 10 м и глубину до 8 м; дробить железобетонные конструкции толщиной до 700 мм, фундаменты толщиной до 1200 мм; перерезать двутавровую сталь сечением до 175x175x6x9 мм; швеллерную сечением до 180x75x12 мм, угловую сечением до 150x150x15 мм.

8.1.5 Технология разрушения с помощью взрыва

Используют взрывчатые вещества с детонационной скоростью от 2000 до 9000 м/с, при этом развивается давление от 10000 до 50000 МПа. При взрыве наблюдается образование большого количества быстро летящих осколков бетона. Для снижения количества осколков используют взрывчатые вещества, имеющие скорость детонации около 60 м/с.

Для защиты от разлетающихся осколков необходимо применять ограждения. Радиус опасной зоны при применении защитных средств составляет 50 м, а без них – 200 м.

Более безопасным для окружающей среды является использование патрона жидкой углекислоты (кардокс) для разрушения строительных конструкций. Действие кардокса основано на увеличении объема при переходе углекислоты из жидкого состояния в газообразное. Переход осуществляется в течение 0,02-0,04 с, т.е. гораздо медленнее, чем при использовании обычных взрывчатых веществ. Развивается давление 125-275 МПа в зависимости от типа патрона.

В последнее время наблюдается применение химических веществ для статического расширения. Их действие основано на химическом процессе, сопровождающемся увеличением объема расширяющегося состава. Через 10-12 часов они способны создавать давление достаточное для разрушения конструкции. Новейшие технологии позволяют сократить это время до 30 мин.

В СССР было разработано и выпускалось невзрывчатое разрушающее средство (НРС-1) с усилием разрушения более 30 МПа. Разрушение происходит в результате расширения залитой в пробуренные шпуры смеси порошка с водой и роста давления кристаллизации. В момент превышения давлением предела прочности при растяжении бетона наблюдается образование направленных трещин и разрушение бетона.

8.2 Оборудование для переработки некондиционного бетона и железобетона

Установки первичного дробления.

При выборе агрегата необходимо учитывать наличие в железобетоне арматуры и невозможность точного контроля формы и размеров подаваемого материала.

В этой связи размеры отдельных узлов дробильных установок значительно больше, чем аналогичных камнедробильных и они более металлоемки.

СКТБ Главмоспромстройматериалов разработал ряд установок первичного дробления некондиционного бетона и железобетона. Основными их узла-

ми являются: гидравлический рычажный пресс, колосниковый стол, направляющая рама и гидростанция, развивающая давление 20 МПа. Рабочее положение гидравлического пресса может быть различным:

1) пресс перемещается вдоль неподвижного колосникового стола с лежащим на нем изделием;

2) пресс занимает стационарное положение, а изделие при этом подается в зону разрушения подвижным столом.

По первой схеме разрушают крупноразмерные изделия с предельными габаритами 24x3,5x0,6 м на установках УПН-24-3,5-0,6. По второй – разрушают короткомерные изделия с максимальными габаритами 7x3 м или 10x2 м при толщине 0,6 м на установках УПН-7-3-0,6 и УПН-10-2-0,6 соответственно.

Сконструирована также установка УПН-7/12-3-0,6, на которой производится разрушение изделий длиной до 7 м, но возможна переработка изделий длиной и до 12 м. В последнем случае дробление производится в 2 приема: сначала разрушается участок длиной 7 м, а затем (после обрезки продольной арматуры) оставшаяся часть изделия переносится на рабочую часть стола и процесс повторяется.

Вторичное дробление бетонолома может быть осуществлено в дробилках используемых в технологии обычных заполнителей: щековых, конусных, ударно-отражательных.

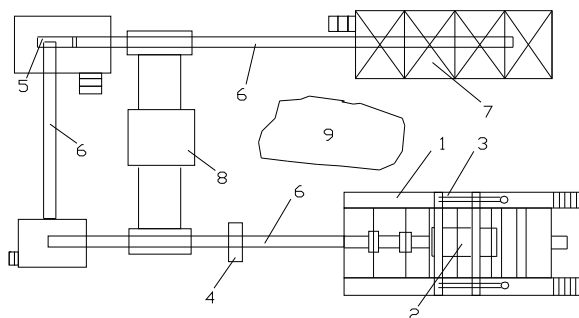
8.3 Технологические линии по переработке некондиционного бетона и железобетона

На заводах железобетонных изделий распространение получила технология переработки железобетонных изделий на линиях оснащенных устройствами первичного дробления типа УПН-7-3-0,6, УПН-10-2-0,6, УПН-7/12-3-0,6, УПН-24-3,5-0,6; вторичного дробления СМД-108 (щековая дробилка); устройством для извлечения арматурных изделий – магнитным отделителем; системой ленточных конвейеров и накопителей готовой продукции.

Компоновка технологической линии прямолинейная, Г-образная, П-образная – в зависимости от конкретных территориальных условий завода сборного железобетона. Линии целесообразно располагать на открытых площадках, оснащенных мостовыми или козловыми кранами.

На рисунке 22 приведена схема технологической линии по переработке некондиционного бетона и железобетона. Разрушение некондиционных железобетонных изделий осуществляется следующим образом. На колосниковый стол краном укладывается изделие или выгружаются бетонные отходы. В исходном положении стол находится в крайнем правом положении. После укладки на него изделия стол начинает перемещаться влево. При этом включается в работу пресс. На изделие опускается нож рычажного пресса, работа которого сводится к чередованию цикла опускания и поднятия. Раздробленный бетон, проваливаясь между колосниками, попадает в сборный бункер, под которым размещён ленточный конвейер.

Пресс состоит из портала, копра, гидроцилиндров, механизмов приводов перемещения пресса и гидростанции. Все узлы пресса размещаются на портале. Копер – две продольные балки, соединенные коробками. В нижнем поясе балки устанавливается режущее полотно. Привод копра осуществляется с помощью гидроцилиндров, а перемещение пресса - через редуктор двумя электро-



двигателями.

1 – передвижной стол с колосниковой решеткой; 2 – некондиционный железобетон; 3 – пресс стационарный; 4 – магнитный железотделитель; 5 – щековая дробилка; 6 – система ленточных конвейеров; 7 – бункерный склад вторичного щебня; 8 – мостовой кран; 9 – склад извлеченной арматуры

Рисунок 22 – Технологическая линия по переработке некондиционного бетона

Ленточным конвейером материал переносится на установку вторичного дробления. Арматурный каркас, очищенный от бетона, с колосникового стола снимается краном. Куски арматуры, прошедшие через колосники извлекаются в зоне выхода ленты магнитным сепаратором.

На вторичное дробление поступают куски бетона с максимальной крупностью 250 мм. Из дробилки выходит материал крупностью 0-50 мм и ленточными транспортерами подается в бункер-накопитель. Предварительно он может классифицироваться на грохотах, установленных над бункерами.

Производительность установки УПН-7-3-0,6 при односменной работе – 20 тыс. м³ щебня в год. Количество обслуживаемого персонала – 5 человек.

8.4 Применение продуктов переработки бетона и железобетона

Крупная фракция из дробленного бетона может применяться:

- 1) для устройства щебеночных оснований под полы и фундаменты зданий, а также под асфальтобетонные покрытия дорог;
- 2) в качестве крупного заполнителя в бетонах марок М 50-150 при производстве бетонных и железобетонных изделий;
- 3) в качестве крупного заполнителя в бетонах марки М 200 при обязательном добавлении природного щебня в равном количестве.

Мелкая фракция дробленого бетона может использоваться в качестве наполнителя при производстве асфальтобетона.

Арматура, извлеченная из разрушенных железобетонных изделий, должна быть утилизирована путем сдачи на базу металлолома.

Использование бетона на щебне из дробленого бетона запрещается при изготовлении предварительно-напряженных железобетонных конструкций и изделий, а также железобетонных элементов, рассчитанных на воздействие многократно повторяющейся нагрузки.

В качестве мелкого заполнителя при использовании щебня из дробленого бетона в качестве крупного заполнителя следует применять пески из природных материалов. В качестве вяжущего следует использовать портландцемент либо шлакопортландцемент.

Зерна щебня из дробленого бетона представляют собой зерна природного щебня, покрытого слоем цементно-песчаного раствора. Поэтому величина водопоглощения такого щебня достигает 6-8 %, что значительно выше, чем у природного. Вследствие этого расход воды для получения равноподвижных бетонных смесей должен быть увеличен при использовании щебня из дробленого бетона в сравнении с природным щебнем. Целесообразно также предварительное увлажнение щебня из дробленого бетона.

Для снижения водопотребности бетонной смеси в нее следует вводить пластифицирующие добавки (СДБ, С-3 и др.).

Список использованных источников

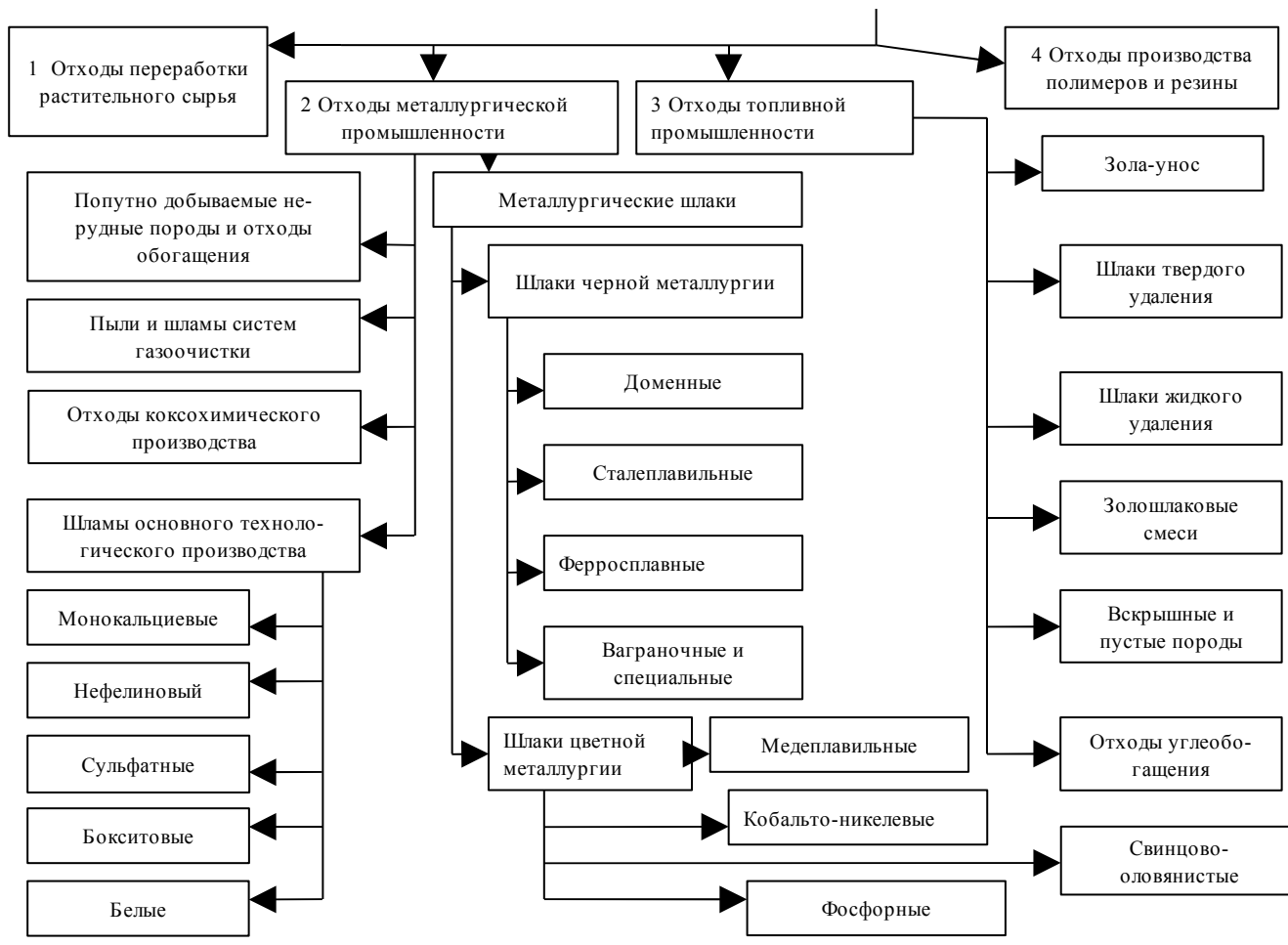
1. Боженков, П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология: учеб. пособие / П.И. Боженков. – М.: Изд-во АСВ, 1994. – 264 с. : ил. – ISBN 5-87829-004-9.
2. Боженков, П.И. Технология автоклавных материалов: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Производство строительных изделий и конструкций» / П.И. Боженков. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1978. – 368 с. : ил.
3. Гольдштейн, Л.Я. Использование топливных зол и шлаков при производстве цемента / Гольдштейн, Л.Я., Штейерт, Н.П. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1977. – 152 с. : ил.
4. Гусев, Б.В. Вторичное использование бетонов / Гусев, Б.В., Загурский, В.А. – М.: Стройиздат, 1988. – 96 с. : ил.
5. Данилович, И.Ю. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов: учеб. пособие для СПТУ / Данилович, И.Ю., Скандави, Н.А. – М.: Высш. шк., 1988. – 72 с. : ил. – ISBN 5-06-001280-8.
6. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учеб. пособие / Дворкин, Л.И., Пашков, И.А. – Киев: Выща шк., Головное изд-во, 1989. – 208 с. : ил. – ISBN 5-11-001320-9.
7. Иванов, И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций. – 2-е изд., перераб. и доп. / Иванов, И.А. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с. : ил.
8. Лотош, В.Е. Технология основных производств в природопользовании / Лотош, В.Е. – Екатеринбург: 3-е изд., доп. Екатеринбург: Полиграфист, 2001. – 553 с. : ил. – ISBN 5-88425-143-3.
9. Лотош, В.Е. Экология природопользования / Лотош, В.Е. – Екатеринбург: Полиграфист, 2001. – 540 с. : ил. – ISBN 5-88425-142-4.
10. Лотош, В.Е. Переработка отходов природопользования / Лотош, В.Е. – Екатеринбург: Изд-во УрГУПС, 2002. – 463 с. : ил.
11. Мещеряков, Ю.Г. Гипсовые попутные промышленные продукты и их применение в производстве строительных материалов / Мещеряков, Ю.Г. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1982. – 144 с. : ил.
12. Оренбургская область. Путеводитель бизнесмена / под руководством Ахметова Р.Ш. – М.: «AVERS», 1993. – 128 с. – ISBN 5-88138-011-8.
13. Рекомендации по технологии разрушения некондиционных бетонных и железобетонных изделий механическим способом. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1984. – 9 с.
14. Рекомендации по применению продуктов некондиционных бетонных и железобетонных изделий. – М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1984. – 10 с.
15. Рекомендации по применению в бетонах золы, шлака и золошлаковой смеси тепловых электростанций / НИИЖБ. – М.: Стройиздат, 1986. – 80 с. : ил.
16. Федьнин, Н.И. Высокопрочный мелкозернистый шлакобетон / Федьнин, Н.И., Диамант, М.И. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с. : ил.

17. Чистяков, Б.З., Лялинов, А.Н. Использование минеральных отходов промышленности в производстве строительных материалов (на примере предприятий Ленинградской области) / Чистяков, Б.З., Лялинов, А.Н. – Л.: Стройиздат, Ленингр. Отд-ние, 1984. – 152 с. : ил.

18. Шлакощелочные бетоны на мелкозернистых заполнителях: Монография / Под ред. проф. В.Д. Глуховского. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1981. – 224 с.

Таблица 1 – Классификация попутных продуктов по агрегатному состоянию в момент выделения их из основного технологического процесса

Класс	Наименование продуктов	Вид попутных продуктов	Агрегатное состояние	Характеристика
Класс А	Продукты, не утратившие природных свойств	1. Карьерные остатки при добыче горных пород	Твердые	Крупный камень, щебень, пески, порошки
		2. Остатки после обогащения на полезное ископаемое	Жидкие	Растворы, суспензии, шламы, грязи
			Твердые	Крупный камень, щебень, пески, порошки
Класс Б	Искусственные продукты, полученные в результате глубоких физико-химических процессов	1. 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
		2. Образовавшиеся при температурах, вызвавших полное или частичное расплавление исходного сырья.	Газы	Газы, смесь газов, водяной пар, парогазовая смесь.
			Жидкие	Растворы, суспензии, шламы, грязи
			Твердые	Крупный камень, щебень, пески, порошки измельченные, осажденная пыль.
		3. Образовавшиеся осаждением из раствора при температурах ниже 200°C	Жидкие	Растворы, суспензии, шламы, грязи
			Твердые	Щебень, пески, порошки
		Класс В	Продукты, образовавшиеся в результате длительного хранения отходов в отвалах.	
Жидкие	Растворы, эмульсии, грязи			
Твердые	Щебень, пески, порошки			



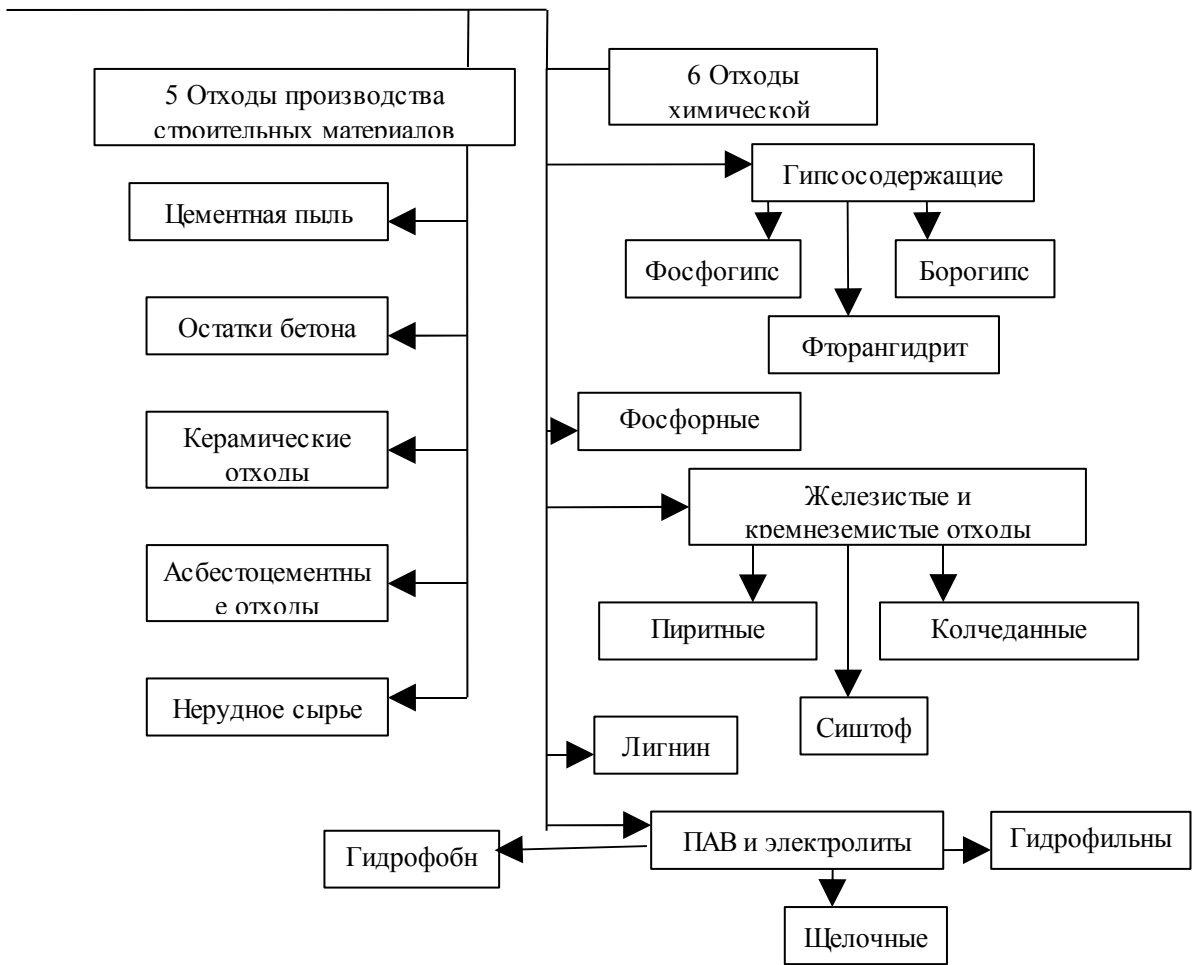


Рисунок 1 - Классификация отходов по отраслевому признаку

Таблица 14 – Предел прочности при сжатии образцов, МПа

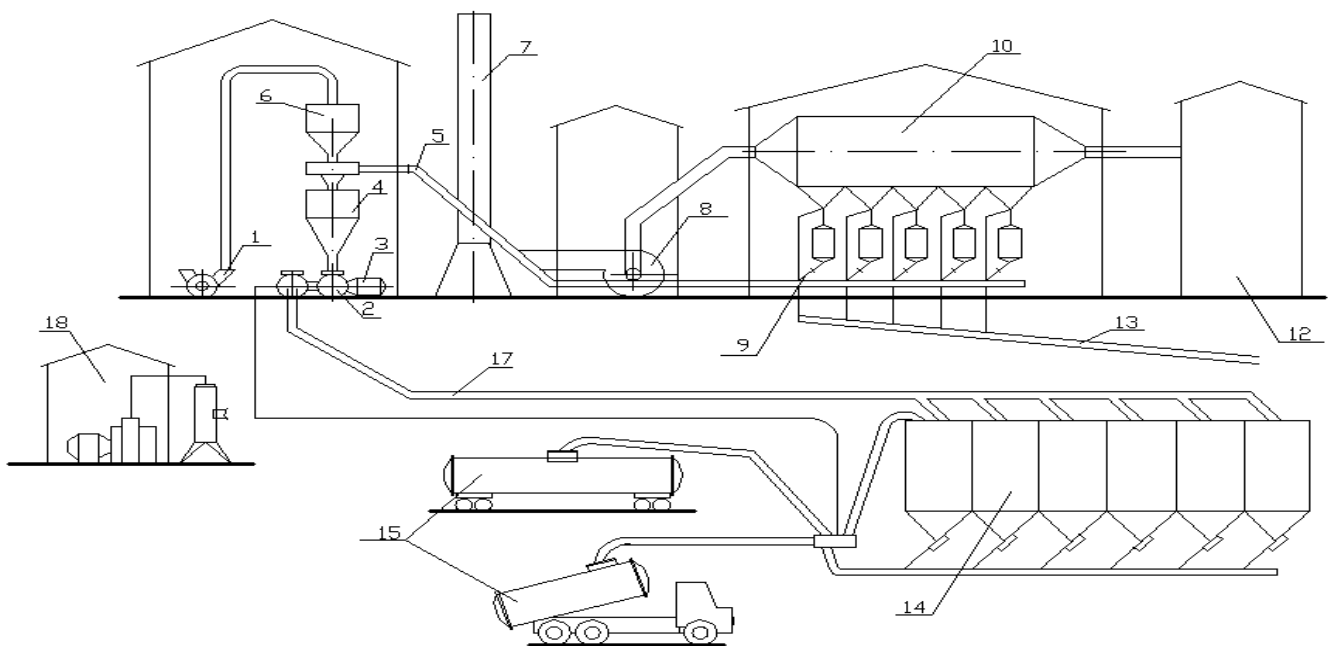
			7 сут.	1 мес.		6 мес.		1 сут. после пропаривания		1 мес. твердения в воде		1сут. после пропаривания		1 мес. твердения в воде		
	Состав цементного раствора: цемент:песок															
	CaO	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	1:0	1:3	1:0	1:3	1:0	1:3	1:0	1:3	1:0	1:3	1:0	1:3	1:0	1:3
Доменный Новотульский	-	-	5	2,4	7,5	2,5	8	3,5	5	-	-	-	2,5	1,9	-	-
	5	-	5	5,8	5	5,3	7,5	7,2	2,5	-	5,6	4,8	5	6,3	-	-
	-	15	-	-	-	-	2,5	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-
Доменный Магнитогорский	-	-	2,5	1,3	2,8	1,9	н.о	н.о	0	0	-	-	2,5	1,3	-	-
	5	-	3,8	2,6	16	8,3	н,о	н,о	5	1,7	12,5	6	7,5	1,6	11,3	6,3
	-	15	2,5	1,3	3,8	1,8	н,о	н,о	2,5	1,8	-	-	2,6	1,3	-	-

Таблица 20 - Прочностные показатели цементов с добавкой золы кизилевских углей

Цементы на основе клинкера Горнозаводского цементного завода	Содержание золы, %	Остаток на сите 008, %	Нормальная плотность, %	Предел прочности $\frac{R_{изз}}{R_{сж}}$, МПа, в					После пропаривания по режиму 2+3+6+12
				возрасте, суток					
				3	7	28	60	90	
Без золы	–	4,4	24,25	$\frac{4,60}{21,2}$	$\frac{4,72}{31,9}$	$\frac{5,90}{44,0}$	$\frac{6,86}{49,5}$	$\frac{6,99}{55,0}$	$\frac{2,75}{13,9}$
				10	4,6	26,00	$\frac{4,62}{20,6}$	$\frac{4,35}{26,1}$	$\frac{6,29}{41,1}$
С добавкой золы кизилловских углей	15	5,4	25,25	$\frac{3,86}{18,0}$	$\frac{4,32}{23,6}$	$\frac{5,99}{41,7}$	$\frac{6,67}{54,1}$	$\frac{6,99}{57,4}$	$\frac{3,76}{16,2}$
	25	5,8	27,50	$\frac{3,60}{16,1}$	$\frac{3,89}{23,6}$	$\frac{5,42}{36,3}$	$\frac{6,88}{44,1}$	$\frac{6,92}{52,0}$	
	40	7,2	28,50	$\frac{3,01}{11,4}$	$\frac{3,31}{16,6}$	$\frac{4,62}{28,2}$	$\frac{6,46}{38,9}$	$\frac{7,02}{49,8}$	$\frac{2,90}{13,0}$

Таблица 21 - Прочность цементно-песчаных растворов с добавкой 30 % золы-уноса различной удельной поверхности

Цементные растворы	Рас- плы в ко- ну- са, мм	Предел прочности при изгибе, $\frac{МПа}{\%}$, через				Предел прочности при сжа- тии, $\frac{МПа}{\%}$, через			
		7 сут	28 сут	3 мес	6 мес	7 сут	28 сут	3 мес	6 мес
На исходном портландце- менте	122	$\frac{4,29}{100}$	$\frac{5,59}{100}$	$\frac{6,17}{100}$	$\frac{6,09}{100}$	$\frac{23,0}{100}$	$\frac{36,0}{100}$	$\frac{41,1}{100}$	$\frac{48,3}{100}$
Цементы с до- бавкой 30 % золы с удель- ной поверхно- стью, см ² /г:									
S _{уд} = 2410	116	$\frac{3,56}{83}$	$\frac{4,80}{86}$	$\frac{6,08}{99}$	$\frac{6,57}{108}$	$\frac{16,5}{72}$	$\frac{27,8}{77}$	$\frac{40,2}{98}$	$\frac{44,7}{93}$
S _{уд} = 6450	116	$\frac{3,40}{79}$	$\frac{5,33}{95}$	$\frac{7,18}{116}$	$\frac{7,19}{118}$	$\frac{18,5}{80}$	$\frac{32,0}{89}$	$\frac{47,8}{116}$	$\frac{51,7}{107}$
S _{уд} = 10500	115	$\frac{3,50}{82}$	$\frac{5,70}{102}$	$\frac{6,65}{108}$	$\frac{7,42}{122}$	$\frac{20,3}{88}$	$\frac{35,1}{98}$	$\frac{47,8}{116}$	$\frac{52,8}{109}$



1- вакуум-насос; 2- пневмонасос; 3 – электродвигатель; 4 - бункер накопитель; 5 – золопровод; 6 – осадительная камера; 7 – дымовая труба; 8 – дымосос; 9 – электропневматические задвижки; 10 – электрофильтры; 11 – золосборники; 12 – котел ТЭС; 13 - шламопровод на отвал золы и шлака; 14 – силосный склад золы; 15 – отгрузка золы на железнодорожный и автотранспорт; 16 – трубопровод сжатого воздуха; 17 – золопровод напорный; 18 – компрессорная

Рисунок 11 - Схема установки сухого отбора золы