

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Челябинский государственный университет»

КЛАССИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. И. Бархатов, И. П. Добровольский, Ю. Ш. Капкаев

ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВ И ПОТРЕБЛЕНИЯ – РЕЗЕРВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Монография

Челябинск
Издательство Челябинского государственного университета
2017

ББК Н30
Б267

Серия основана в 2008 году

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Челябинского государственного университета

Р е ц е н з е н т ы:

Б. Ш. Дыскина, доктор технических наук, старший научный сотрудник,
профессор кафедры экологии и химической технологии
Южно-Уральского государственного университета;
Г. Д. Апалькова, доктор технических наук, профессор
Высшей медико-биологической школы
Южно-Уральского государственного университета

Бархатов, В. И.

Б267 Отходы производств и потребления — резерв строительных материалов : монография / В. И. Бархатов, И. П. Добровольский, Ю. Ш. Капкаев. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2017. 477 с. (Классический университет).

ISBN 978-5-7271-1436-0

Приводятся данные по состоянию окружающей среды Челябинской области, в первую очередь касающиеся организации утилизации отходов производства и потребления. Описывается состояние строительной индустрии Челябинской области и обеспеченности строительных предприятий и организаций строительными материалами. Значительное внимание уделено вопросам развития сырьевой базы области и обеспеченности качественными строительными материалами предприятий стройиндустрии (цементом, гипсом, вяжущими, бетоном и др.), в том числе полученных из различных отходов. Подробно изложены методы и технологии по высокоэкономичной переработке образующихся и накопленных на территориях предприятий отходов (шлаков, шламов, пылей, отработанных гальванических и травильных растворов и т. д.) с получением на их основе строительных материалов и изделий различного назначения. Особое внимание уделено переработке углеводородсодержащих промышленных и бытовых отходов с получением на их основе высококачественных материалов для дорожного покрытия, теплоизоляционных и огнеупорных изделий.

Издание может быть полезно студентам, обучающимся по направлениям экономики, экологии и природопользования, а также специалистам, работающим в химической, нефтеперерабатывающей и металлургической промышленности.

ББК Н300.1

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	9
Глава 1. Состояние сырьевой базы стройиндустрии Челябинской области	
1.1. Характеристика строительных материалов, применяемых в Челябинской области	12
1.2. Производство и применение строительных материалов в Челябинской области в 2011 году и прогноз на 2020 год	19
1.3. Характеристика сырьевой базы строительных материалов области	20
1.4. Отходы производств и потребления — основной резерв строительного сырья	28
Глава 2. Перспективные методы получения цемента из отходов производств	
2.1. Свойства и ассортимент применяемых в строительстве марок цемента	37
2.2. Характеристика сырья, применяемого для производства цемента	40
2.3. Отходы производств, применяемые в качестве сырья для получения цемента	44
2.4. Применение гипсосодержащих шламов в производстве цемента	49
2.5. Методы получения расширяющегося цемента из отходов производств.	51
2.6. Применение кальций- и магнийсодержащей пыли в производстве цемента ..	53
2.7. Повышение содержания оксида кальция при обжиге карбонатов кальция ..	54
2.8. Перспективный метод получения оксидов кальция и магния из доломита ...	55
2.9. Основные методы использования некондиционных доломитов и магнезитов	57
Глава 3. Применение отходов производств для получения гипса и строительных изделий на его основе	
3.1. Общая характеристика гипса и гипсовых вяжущих и области их применения	59
3.2. Перспективы применения гипсосодержащих шламов для стройматериалов	62
3.3. Получение гипса из отработанных растворов электролита и серной кислоты	62
3.4. Производство пигментов и вяжущих из кислых шахтных вод	66
3.5. Использование доломитовой пыли для получения магнезиальных вяжущих	68
3.6. Производство теплоизоляционных блоков с использованием опытного гипса	69
3.7. Особенности изготовления звукоизолирующей конструкции полов и плит из гипсосодержащего шлама	73
3.8. Оптимизация состава самовыравнивающихся смесей для устройства наливных полов	74
Глава 4. Особенности технологий получения бетонов различного назначения	
4.1. Свойства, области применения и основные требования к лёгким бетонам ...	75
4.2. Характеристика сырья, применяемого для производства лёгких бетонов ...	79
4.3. Производство лёгких поризованных бетонов различного назначения	82
4.4. Особенности методов получения керамзитобетона повышенной прочности ..	83
4.5. Технология получения ячеистых бетонов различного назначения	85
4.6. Жаростойкие бетоны гидравлического твердения из отходов производств ..	87
4.7. Ячеистые жаростойкие бетоны из шлака алюмотермического производства ..	89
4.8. Повышение качества ячеистых бетонов из новых видов сырья и отходов	90
4.9. Теплоизоляционные изделия из вермикулита и перлита сибирских месторождений	93
4.10. Лёгкие бетоны на органических волокнистых заполнителях	95

Глава 5. Перспективные технологии получения огнеупорного кирпича и керамики

5.1. Характеристика выпускаемых видов кирпича и области его применения . . .	97
5.2. Сырьё, применяемое для получения огнеупорного кирпича, керамики и блоков	101
5.3. Обоснование пригодности сырья для получения жаропрочных бетонов и кирпича	104
5.4. Применение связующих из кварцевого песка для получения жаростойких бетонов	106
5.5. Повышение вяжущих свойств глин низкой пластичности	107
5.6. Получение кирпича из низкопластичной глины путём добавки отходов . . .	109
5.7. Повышение эффективности процессов сушки кирпича контактно-диффузионным методом	114
5.8. Применение отходов углеобогащения для производства кирпича	116
5.9. Огнеупорные белито-периклазовые вяжущие на основе щелочных силикатов	117

Глава 6. Использование отходов асбеста для производства легковесных бетонов

6.1. Свойства асбеста и асбестосодержащих материалов и изделий на их основе . .	119
6.2. Области применения асбестосодержащих материалов и изделий	122
6.3. Применяемые технологии получения асбестосодержащих изделий	123
6.4. Состав и свойства отходов цемента, цементных и асбоцементных изделий . .	124
6.5. Перспективные направления использования отходов асбестоцемента	126
6.6. Использование отходов асбеста для производства теплоизоляционных изделий	127
6.7. Повышение активации цементных и асбестоцементных отходов	129
6.8. Использование отходов асбеста для получения жаростойких бетонов	131
6.9. Повышение прочности стеновых блоков и кирпича добавкой отходов асбеста	132
6.10. Перспективные методы переработки цементных отходов — шламов бурения	133
6.11. Жаростойкие асбестовермикулитовые композиты для металлоконструкций	135
6.12. Расширение применения отходов асбеста для теплоизоляционных изделий	136

Глава 7. Отходы металлургии — резерв сырья для строительных материалов

7.1. Перспективные методы переработки отходов горнодобывающих предприятий и горных шахтных терриконов	137
7.2. Свойства отходов чёрной металлургии и особенности их переработки	140
7.3. Применяемые методы переработки отходов предприятий цветной металлургии	150
7.4. Перспективные методы повышения активности металлургических шлаков . .	156

Глава 8. Расширение применения зол тепловых электростанций для производства строительных материалов

8.1. Применяемые методы использования золы и шлаков	160
8.2. Перспективные технологии получения стройматериалов из зол и шлаков . .	163
8.3. Факторы, влияющие на вяжущие свойства зол ТЭС	165
8.4. Перспективные методы повышения вяжущих свойств зол ТЭС	166
8.5. Использование золы ТЭС для производства бетонов	167
8.6. Производство лёгких бетонов с использованием золошлаковой смеси	169
8.7. Влияние качества золы на характеристики жаростойкого газобетона	170
8.8. Газообразователь и стеновые блоки на основе отходов углеобогащения . . .	172
8.9. Свойства микросфер и применяемые методы их переработки	174
8.10. Расширение области применения алюмосиликатных микросфер	176
8.11. Инновационная технология глубокой и полной переработки золы ТЭС . .	179

Глава 9. Перспективные методы получения из отработанных растворов вяжущих и строительных материалов на их основе	
9.1. Получение вяжущих из отработанных растворов травления металлов	182
9.2. Получение вяжущих из отработанных растворов травления бронзы и латуни	185
9.3. Получение вяжущих из отработанных гальванических растворов	187
9.4. Получение вяжущих из уловленных низкопроцентных токсичных примесей	195
9.5. Новые перспективы в получении огнеупорных вяжущих	197
9.6. Получение вяжущих и пигментов из кислых шахтных вод	198
9.7. Производство строительных материалов из отходов магнезита	199
9.8. Методы получения строительных материалов из отходов добычи и обогащения саткинских магнезитовых руд	202
Глава 10. Получение жидкого стекла из отходов производств и строительных материалов на его основе	
10.1. Свойства и методы получения жидкого стекла в промышленности	204
10.2. Перспективные методы получения жидкого стекла из отходов производств	207
10.3. Жаростойкие вяжущие и бетоны на основе жидкого стекла	211
10.4. Жаростойкие пористые заполнители на основе силикатонатриевой композиции	214
10.5. Теплоизоляционные композиции на основе щёлочно-силикатных вяжущих	215
10.6. Получение теплоизоляционных материалов из обезвоженного жидкого стекла	216
10.7. Перспективные методы получения теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла	217
10.8. Применение фасадных красок, полученных на основе жидкого стекла . .	218
Глава 11. Особенности получения различных пигментов из отходов производств	
11.1. Методы получения железистоокисных пигментов из отходов производств . .	224
11.2. Синтез хромосодержащих пигментов из отходов производств	233
11.3. Технологии получения сырья для синтеза марганецсодержащих пигментов	236
11.4. Методы получения молибдатов из отходов производств	237
11.5. Технологии синтеза смешанных пигментов различного назначения	242
Глава 12. Перспективные методы получения алюмосиликатных связующих из отходов производств	
12.1. Свойства, методы получения и применения алюмосиликатных связующих	243
12.2. Синтез алюмосиликатных связующих из щелочных отходов производств	246
12.3. Факторы, влияющие на свойство силикатовязущего расплава	248
12.4. Перспективная технология получения ультрафильтрационных порошков	249
12.5. Методы получения жаростойких минеральных волокон из отходов производств	251
12.6. Перспективные виды отходов, пригодные для получения огнеупорных волокон	256
12.7. Жаростойкие бетоны на вяжущих и заполнителях из отходов алюмотермического производства ферросплавов	258
12.8. Влияние добавки микрокремнезёма на свойства теплоизоляционных изделий	260
12.9. Глинозёмистые вяжущие на основе продуктов обогащения шлака алюмотермического производства феррохрома	261
12.10. Особенности получения фасадных красок на основе алюмосиликатов . .	262
12.11. Применение отходов природного сырья для производства жаропрочных керамических бетонов	264

12.12. Влияние на качество пенобетона стабилизации пены введением нанодобавок	265
Глава 13. Перспективные методы получения фосфатных вяжущих и строительных материалов на их основе	
13.1. Свойства и методы получения фосфатных вяжущих	267
13.2. Факторы, влияющие на процесс образования фосфатных связующих	269
13.3. Перспективные методы получения фосфатных связующих из отходов производств	270
13.4. Получение алюмомагнийфосфатного связующего из феррохромового шлака	272
13.5. Жаростойкие бетоны на кремнеграфитовых и алюмохромсодержащих отходах	272
13.6. Влияние слюдофосфатного связующего на качество жаростойких материалов	274
13.7. Применение отходов фосфатирования для синтеза вяжущих	276
13.8. Особенности получения жаростойких бетонов на алюмомагнийфосфатном связующем	277
13.9. Влияние комбинированных фосфатных связующих на качество жаростойких бетонов и растворов	279
13.10. Огнеупорные пористые бетоны на твёрдом фосфатном связующем	282
13.11. Жаростойкие материалы на основе шлаков вторичного алюминия	284
13.12. Фосфатные клеи и растворы на основе дисперсных высокоглинозёмистых отходов	285
13.13. Использование мраморной пыли для получения строительных материалов	286
13.14. Перспективные методы повышения качества фасадных красок	286
13.15. Повышение эффективности жаропрочных фосфатных материалов введением огнеупорного волокна	287
Глава 14. Расширение производства углеродных волокон за счёт применения отходов	
14.1. Свойства и методы получения углеродных волокон	289
14.2. Углеродные волокна — перспективное сырьё для композиционных материалов	292
14.3. Закономерности процессов карбонизации и графитации	297
14.4. Получение материалов с особыми свойствами	298
14.5. Влияние примесей и условий образования на свойства углеродных волокнистых материалов	300
14.6. Разработка методов повышения качества углеродных волокнистых материалов	302
14.7. Использование и переработка отходов высокомодульных углеродных волокон	304
14.8. Использование графитовых отходов для изготовления стройматериалов ..	306
Глава 15. Перспективные методы получения строительных материалов из твёрдых бытовых отходов	
15.1. Применяемые и перспективные методы утилизации твёрдых бытовых отходов	308
15.2. Перспективные направления переработки отходов пластмасс	311
15.3. Применяемые методы переработки вышедших из строя резиновых изделий	312
15.4. Пенобетон на основе отходов резинотехнических изделий и золы ТЭС ...	314
15.5. Особенности получения связующих из отходов термопластов	314
15.6. Перспективные технологии переработки отходов реактопластов	315
15.7. Характеристика и применение отходов древесины и деревопереработки ..	317

15.8. Особенности проектов переработки твёрдых бытовых отходов на ООО «НПФ «Энергия» и аппарате «Магма»	319
15.9. Синтез сырья для стройматериалов и топливного газа из отходов	321
15.10. Перспективный метод очистки пиролизного газа от токсичных примесей	326
15.11. Рекомендации по изготовлению и применению материалов из отходов ..	329
Глава 16. Состояние автомобильных дорог Челябинской области и факторы, влияющие на повышение срока их эксплуатации	
16.1. Роль транспорта в развитии мировой экономики	330
16.2. Перспективы развития дорожного хозяйства Челябинской области	331
16.3. Особенности развития дорожного хозяйства Челябинской области в 2012–2016 годах	333
16.4. Требования, предъявляемые к дорожно-строительным материалам	334
16.5. Требования к качеству автодорог	335
16.6. Опыт устройства в России дорог из щебёночно-мастичного асфальтобетона	338
16.7. Факторы, влияющие на прочность дорожного покрытия	340
Глава 17. Промышленные отходы в дорожном строительстве	
17.1. Применение отходов горнодобывающего сырья в дорожном строительстве	350
17.2. Применение шлаков металлургии и теплоэлектростанций в дорожном строительстве	351
17.3. Применение в дорожном строительстве побочных органических продуктов	354
17.4. Влияние отходов стекла на прочность дорожного покрытия	356
17.5. Повышение морозостойкости дорожных плит из отходов ферросплавов ..	357
17.6. Применение в строительстве дорог шлаков, получаемых при сжигании твёрдых бытовых отходов	359
17.7. Дорожно-строительные материалы на основе нефтешламов и извести	360
17.8. Влияние отходов коксохимического производства на качество асфальтобетона	364
Глава 18. Методы изготовления асфальтобетона	
18.1. Классификация асфальтобетонных смесей и характеристика материалов	366
18.2. Влияние добавок на качество асфальтобетонных смесей	367
18.3. Марки асфальтобетона, применяемые в дорожном строительстве	368
18.4. Влияние битумного и дёгтевого шлама на качество дорожного покрытия ..	370
18.5. Особенности асфальтобетонов повышенной плотности и шероховатости ..	371
18.6. Состав сырья, применяемого для изготовления дорожных цементобетонов	372
18.7. Эффективность применения в дорожном строительстве кислых гудронов	374
18.8. Особенности утилизации кислых гудронов	376
18.9. Переработка нефтемаслоотходов с применением оборудования «Инстеб»	378
18.10. Улучшение свойств асфальтобетонов добавками отходов полимеров	380
18.11. Асфальт с добавками пластика — экологичное дорожное покрытие	381
18.12. Повышение качества битума модифицированием резиновой крошкой ...	382
Глава 19. Перспективные методы повышения качества дорожного битума	
19.1. Повышение качества битумов модифицирующими добавками.	384
19.2. Особенности технологии повышения прочности асфальтобетона	388
19.3. Повышение качества бетона термоокислением гудронов и добавками	390
19.4. Регулирование свойств асфальтобетона модифицирующими добавками ..	396
19.5. Влияние обработки СВЧ-полем на качество битума	399
Глава 20. Применение отходов нефти и нефтешламов в дорожных покрытиях	
20.1. Физико-химический состав и свойства резервуарных нефтешламов	404

20.2. Методы переработки резервуарных нефтешламов	406
20.3. Переработка резервуарных нефтешламов зарубежными фирмами	411
20.4. Технология переработки нефтеотходов, применяемая компанией «Чистый мир»	413
20.5. Электроогневая чистая технология переработки и утилизации нефтешламов	415
20.6. Перспективные методы утилизация нефтеотходов ООО «Лукойл-ВНП» ..	418
Глава 21. Эффективность использования буровых нефтешламов в дорожном полотне	
21.1. Состав и применяемые методы переработки буровых нефтешламов	423
21.2. Особенности переработки буровых нефтешламов предприятиями России	428
21.3. Перспективные методы переработки буровых нефтешламов	430
21.4. Переработка выделенных шламов, осадков и отработанных адсорбентов	436
21.5. Очистка пиролизного газа от низкопроцентного сернистого ангидрида ..	439
Глава 22. Методы оценки использования отходов для строительных материалов	
22.1. Факторы неэффективного использования природных ресурсов в России ..	440
22.2. Оценка эколого-экономической эффективности промышленного производства	446
22.3. Влияние метода сбора отходов и расположение предприятия по их переработке на эффективность производства	452
22.4. Методы оценки экономической и экологической эффективности переработки природных ресурсов	455
22.5. Оценка социальной эффективности природоохранных мероприятий	458
22.6. Экономическая эффективность малоотходных и ресурсосберегающих мероприятий и производств	459
Заключение	461
Библиографический список	465

ВВЕДЕНИЕ

Челябинская область является одним из ведущих регионов Российской Федерации по уровню промышленного развития, что в значительной степени определяется её мощной сырьевой базой. Полезные ископаемые, используемые для производства разнообразных материалов и изделий, широко распространены на территории области. На территории Челябинской области расположено 499 месторождений общераспространённых полезных ископаемых (в том числе 395 месторождений минерального сырья и 178 месторождений органического происхождения), в состав которых входят 140 месторождений строительного камня, 56 — облицовочного камня, 55 — глины для грубой керамики, 32 — строительных песков, 21 — песчано-гравийных смесей, 6 — карбонатных пород для обжига на известь, 3 — кермазитовой глины, 3 — гипса и ангидрита, по одному — светложгущихся глин и кровельных сланцев, 96 — торфа (каждое площадью более 10 га), 8 — торфа (каждое площадью менее 10 га), 74 — сапропеля. В 2015 г. в области прирост запасов составил (млн м³) по строительному камню — 36,923, облицовочному камню — 0,781, кирпичной глине — 1,565, строительному песку (2,667) и песчано-гравийным смесям (1,626) — 4,293 [126].

Строительство — одна из главных отраслей экономики страны. Для возведения зданий, инженерных и промышленных сооружений, строительства дорог требуется большое количество различных стройматериалов. Перед промышленностью строительных материалов стоят серьёзные задачи, заключающиеся не только и не столько в увеличении выпуска материалов и изделий, сколько в повышении их качества и расширении выпуска новых эффективных материалов и изделий, позволяющих снизить материало- и трудоёмкость строительства.

В последнее десятилетие, в связи с развитием строительной индустрии и ростом потребности в строительных материалах, возросли количество разведываемых месторождений строительных материалов и добыча минерального сырья для стройиндустрии области. В 2015 г. произведена добыча следующих основных видов строительного сырья (тыс. т): цементного — 2 315, песка формовочного — 532,0, глины тугоплавкой и огнеупорной — по 116,9 и 590,0 соответственно, гипса — 368,0, кварцитов — 282,0, известняка и доломита — по 5 759,0 и 1 163,0 соответственно, что полностью обеспечит строительство запланированных объектов.

Продукция горнодобывающих и перерабатывающих предприятий области (строительный песок, щебень, кирпич, облицовочный камень, мрамор, микрокальцит, гранит, серпентинит, порфирит, глины различного состава и другие виды сырья) поставляется не только местным строительным предприятиям, но и предприятиям Сибири, Поволжья и других регионов страны.

Последние годы ассортимент строительных материалов претерпел существенные изменения, как за счёт применения импортных материалов, так и за счёт освоения производства новых материалов отечественными предприятиями. Одновременно

с городским строительством получает развитие малоэтажное, в том числе индивидуальное, поселковое и сельское. Для их обеспечения требуется увеличение выпуска не только указанных выше традиционных строительных материалов — кирпича, цемента, асбестоцементных изделий, лесоматериалов, но и различных местных строительных материалов. Для обеспечения нормальных условий жизни населения в населённых пунктах и городах необходимо также создание широко развитой сети дорог.

Эксплуатационные свойства строительных элементов в зданиях, сооружениях, дорожных покрытиях должны не только увеличить срок службы зданий и сооружений, но и обеспечивать их комфортность и эстетику, а в дорожном строительстве повышать сопротивление истираемости, атмосферо- и морозостойкость покрытий и т. д. [99; 135].

В разработанной в Челябинской области Стратегии социально-экономического развития до 2020 г. предусматривается добиться к концу 2020 г. следующих индикативных показателей:

- увеличения продолжительности жизни населения до 75 лет (в 2008 г. — 68,1 лет);
- увеличения обеспеченности жильём на одного человека до 30 м² (в 2008 г. — 22 м²);
- увеличения ежегодных объёмов строительства жилья до 4 млн м²;
- расширения строительства автомобильных дорог и повышения их качества.

На состояние производства и потребления строительных материалов в области строительными предприятиями и организациями существенное влияние оказывает и производство строительных материалов, получаемых из отходов производств и потребления. В последние годы в Челябинской области ежегодно образуется до 90 млн т промышленных и бытовых отходов, переработка и обезвреживание которых ведётся неудовлетворительно, что приводит к постоянному их накоплению. По оценочным данным, на начало 2016 г. на территории Челябинской области накоплено свыше 3,42 млрд т отходов производства и потребления. Результаты по образованию, использованию, обезвреживанию и размещению отходов за 2004–2009, 2014, 2015 гг., по данным государственной статистической отчётности, приведены в табл. 1 [135].

Таблица 1

Сведения об образовании, использовании и обезвреживании отходов
за 2007–2009, 2014, 2015 гг.

Отчётный год	Образовано предприятиями, млн т	Использовано, обезврежено, %	Размещено отходов, млн т	Наличие отходов, млн т
2007	93,7	46,0	52,4	1 377,9
2008	89,2	39,1	52,6	538,5
2009	69,9	25,6	57,0	3 080,9
2014	74,8	33,6	41,9	3 226,0
2015	95,2	40,7	57,1	3 421,7

Из приведённых данных видно, что состояние с получением, использованием и обезвреживанием промышленных отходов в области продолжает оставаться неудовлетворительным. В 2011 г. обращение с промышленными отходами в области не улучшилось, из 94,0 млн т образованных отходов использовано и обезврежено только 32,0 млн т. Основные причины накопления и неудовлетворительной переработки отходов в области:

1. На крупнейших промышленных предприятиях области выпуск продукции осуществляется по устаревшим технологиям с высоким образованием отходов, не организовано технически обоснованное их складирование и хранение (смешиваются отходы не только разного химического состава, но и класса опасности), что не позволяет их в дальнейшем эффективно переработать.

2. На городские свалки предприятиями вывозятся наряду с бытовыми отходами промышленные отходы 3-го класса опасности, что создаёт условия для горения отходов и не позволяет в дальнейшем применить их для получения полезных продуктов.

3. Практически всеми предприятиями области необоснованно ведётся нейтрализация отработанных травильных растворов и кислот известью, что не обеспечивает получения товарных продуктов и приводит к загрязнению окружающей среды.

4. В области практически нет полигонов, а хранение ТБО на свалках приводит к их горению и загрязнению окружающей среды и осложняет их переработку.

5. Количество сбрасываемых в водоёмы недостаточно очищенных и неочищенных сточных вод остаётся высоким и зависит в основном от применения для очистки стоков устаревших технологических процессов на очистных сооружениях.

Повышенная же переработка многих промышленных и бытовых отходов не только экономична, но и значительно улучшает экологическую обстановку и существенно снижает расход природного сырья, а также уменьшает применение для хранения отходов дефицитных земель. Все преимущества переработки и использования отходов в строительной индустрии области подробно изложены в данной монографии. Внедрение предприятиями новых технологий по использованию отходов позволит в значительной степени ускорить решение не только жилищной и транспортной проблемы в Челябинской области, но и улучшит условия жизни населения.

Глава 1

СОСТОЯНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ СТРОЙИНДУСТРИИ ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ

1.1. Характеристика строительных материалов, применяемых в Челябинской области

1.1.1. Разновидности бетонов, применяемых в строительстве различных объектов

Бетоны классифицируют по средней плотности, по виду вяжущего вещества и по назначению. Основные свойства бетона зависят от его плотности, которая, в свою очередь, определяется плотностью цементного камня, видом заполнителя и структурой бетонов. По плотности бетоны делят на особо тяжёлые с плотностью ($>2\,500\text{ кг/м}^3$); тяжёлые ($1\,800\ldots 2\,500\text{ кг/м}^3$); облегчённые ($1\,800\ldots 2\,000\text{ кг/м}^3$); лёгкие ($500\ldots 1\,800\text{ кг/м}^3$) и особо лёгкие ($<500\text{ кг/м}^3$) [54; 56].

Особо тяжёлые бетоны готовят на тяжёлых заполнителях — стальных опилках или стружках (сталебетон), железной руде (лимонитовый и магнетитовый бетоны) или барите (баритовый бетон). Тяжёлые бетоны получают на плотных заполнителях из горных пород (гранит, известняк, диабаз). Облегчённый бетон получают на щебне из горных пород. Лёгкие бетоны получают на пористых заполнителях (керамзит, аглопорит, вспученный шлак, пемза, туф). К особо лёгким бетонам относятся ячеистые бетоны (газобетон, пенобетон), которые получают вспучиванием вяжущего, тонкомолотой добавки и воды по специальным способам, а крупнопористый бетон — на лёгких заполнителях.

Главной составляющей бетона, во многом определяющей его свойства, являются вяжущие вещества, по виду которых различают цементные, силикатные, гипсовые, шлакощелочные, полимерцементные, специальные бетоны. Цементные бетоны, наиболее широко применяемые в строительстве, получают на различных цементах. Среди них основным являются бетоны на портландцементе и его разновидностях (около 65 % от общего объёма производства). Применяются также бетоны на шлакопортландцементе (20...25 %) и пуццолановом цементе.

К разновидностям цементных бетонов относятся декоративные бетоны на белом и цветных цементах, бетоны для самонапряжённых конструкций — на напрягающем цементе, бетоны для специальных целей — на глинозёмистом и безусадочном цементах. Силикатные бетоны готовят на основе извести, для производства изделий из которых применяют автоклавный способ твердения.

Гипсовые бетоны готовят на основе гипса, их применяют для внутренних перегородок, подвесных потолков и отделки стен зданий. Разновидностью таких бетонов являются гипсоцементные — пуццолановые бетоны, обладающие повы-

шенной водостойкостью. Шлакощелочные бетоны получают на молотых шлаках, затворённых щелочными растворами.

Полимербетоны изготавливают на различных видах полимерных связующих, основу которых составляют смолы (полиэфирные, эпоксидные, карбамидные) или мономеры (фурфуролацетоновые), отверждаемые в бетоне с помощью специальных добавок. Изделия на таких бетонах наиболее стойки в агрессивных средах и особых условиях воздействия (истирание, кавитация).

Полимерцементные бетоны получают на смешанном связующем, состоящем из цемента и полимерного вещества (водорастворимые смолы и латексы). Специальные бетоны готовят с применением особых вяжущих веществ. Для получения кислотоупорных и жаростойких бетонов применяют жидкое стекло с кремнефтористым натрием, фосфатное связующее. В качестве специальных вяжущих используют шлаковые, нефелиновые и стеклощелочные связующие, получаемые из различных отходов промышленности.

В зависимости от области применения различают обычный бетон для железобетонных конструкций (фундаментов, колонн, балок перекрытий и мостовых конструкций); гидротехнический бетон для плотин, шлюзов, облицовки каналов, водопроводно-канализационных сооружений; бетон для ограждающих конструкций (лёгкий); бетон для полов, тротуаров, дорожных и аэродромных покрытий; бетоны специального назначения (жароупорный, кислотостойкий, для радиационной защиты).

Железобетон представляет собой строительный материал, в котором эффективно сочетается совместное взаимодействие бетона и арматурной стали. Наиболее выгодно применять железобетон для строительных конструкций, работающих на изгиб. При работе таких элементов возникают два противоположных напряжения — растягивающее, воспринимаемое сталью, и сжимающее, воспринимаемое бетоном, которые в таких конструкциях эффективно противостоят изгибающим нагрузкам.

Кроме того, бетон при твердении прочно сцепляется со стальной арматурой и надёжно защищает её от коррозии, так как в процессе гидратации цемента образуется щелочная среда. Монолитность бетона и арматуры обеспечивается также относительной близостью величин их коэффициентов линейного расширения (для бетона от $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $12 \cdot 10^{-6}$, для стальной арматуры — $12 \cdot 10^{-6}$).

Общее требование ко всем бетонам и бетонным смесям — до затвердевания бетонные смеси должны легко перемешиваться, транспортироваться, укладываться (обладать подвижностью и удобоукладываемостью), не расслаиваться; бетоны должны иметь определённую скорость твердения в соответствии с заданными сроками распалубки и ввода конструкции в эксплуатацию; расход цемента и стоимость бетона должны быть минимальными.

1.1.2. Свойства и сфера применения керамических изделий

Основное свойство керамики — большая прочность, значительная долговечность, декоративность, а также распространённость в природе сырьевых материалов, обеспечивающие широкое применение керамических материалов

и изделий в строительстве. Керамические изделия по плотности можно условно разделить на две основные группы — пористые и плотные. Пористые керамические изделия впитывают $>5\%$ по весу воды. В среднем водопоглощение пористых изделий составляет $8...20\%$ веса, или $15...35\%$ объёма. Плотные изделия характеризуются водопоглощением $<5\%$. Чаще всего оно составляет $2...4\%$ веса, или $4...8\%$ объёма.

По назначению в строительстве различают следующие группы керамических материалов и изделий:

- стеновые материалы (кирпич глиняный обыкновенный, пустотелый и лёгкий, камни керамические пустотелые);
- кровельные материалы и материалы для перекрытий (черепица, керамические пустотелые изделия);
- облицовочные материалы для наружной и внутренней облицовки (кирпич и камни лицевые, плиты керамические фасадные, малогабаритные плитки);
- материалы для полов (плитки);
- материалы специального назначения (дорожные, санитарно-строительные, химически стойкие, материалы для подземных коммуникаций, в частности трубы, теплоизоляционные, огнеупорные и др.);
- заполнители для лёгких бетонов (керамзит, аглопорит) [78].

Сырьём для производства керамических изделий являются каолины и глины, применяемые в чистом виде, а чаще — в смеси с добавками (отошающими, порообразующими, плавнями, пластификаторами и др.). Каолины содержат значительное количество частиц размером $<0,01$ мм; после обжига сохраняют белый цвет. Глины более разнообразны по минеральному составу, они больше загрязнены минеральными и органическими примесями различного состава.

Пористость керамического изделия обычно составляет $10...40\%$, она возрастает при введении в керамическую массу порообразующих добавок. Стремясь снизить плотность и теплопроводность, прибегают к созданию пустот в кирпиче и керамических камнях.

Водопоглощение, характеризующее пористость керамического изделия, зависит от пористости. Пористые керамические изделия имеют водопоглощение $6...20\%$ по массе ($12...40\%$ по объёму). Водопоглощение плотных изделий гораздо меньше: $1...5\%$ по массе ($2...10\%$ по объёму).

Теплопроводность плотного керамического изделия составляет $1,16$ Вт/(м · °С). Воздушные поры и пустоты, создаваемые в керамических изделиях, снижают плотность и значительно уменьшают теплопроводность. Например, уменьшение плотности стеновых керамических изделий с 1800 до 700 кг/м³ снижает их теплопроводность с $0,8$ до $0,2$ Вт/(м · °С).

Прочность изделий зависит от фазового состава керамического черепка, пористости и наличия трещин. Марка стенового керамического изделия (кирпича и др.) по прочности обозначает предел прочности при сжатии, однако при установлении марки кирпича наряду с прочностью при сжатии учитывают показатель прочности при изгибе, поскольку кирпич в кладке подвергается изгибу.

Морозостойкость (число циклов попеременного замораживания и оттаивания) керамического изделия зависит от его структуры и характеризуется следующими марками: 15, 25, 35, 50, 75, 100.

Паропроницаемость стеновых керамических изделий способствует вентиляции помещений. Малая паропроницаемость нередко служит причиной отпотевания внутренней поверхности стен помещений с повышенной влажностью воздуха. Неодинаковая паропроницаемость слоёв, из которых состоит наружная стена, вызывает накопление влаги.

К стеновым керамическим материалам относятся кирпич обыкновенный, кирпич утолщённый, кирпич модульных размеров, камни, стеновые блоки и панели. Кирпич должен быть нормально обожжён. Производство керамического кирпича осуществляется двумя способами — пластическим и полусухим. Недожжённый кирпич (алого цвета) имеет недостаточную прочность и долговечность, а пережжённый (железняк) — повышенные массу, прочность и сравнительно высокую теплопроводность, часто искажённую форму.

Керамический кирпич должен соответствовать требованиям ГОСТ по внешнему виду, прочности, плотности, теплопроводности, морозостойкости и водопоглощению. Он применяется для кладки внутренних и наружных стен, столбов, сводов и других частей зданий, изготовления стеновых блоков и панелей, а также для кладки печей и дымовых труб лишь в тех зонах, где температура не превышает температуры обжига кирпича.

Пустотелые камни изготавливают так же, как и керамический кирпич, способом пластического формования. Пустотелые камни имеют следующие размеры (мм): длина — 250 и 288; ширина — 120, 138, 200 и 250; толщина — 138, 120, 80. Средняя плотность этих камней, высушенных до постоянной массы, 1 300...1 400 кг/м³.

Облицовочные керамические материалы применяют для наружной и внутренней отделки зданий различного назначения. Керамические изделия для облицовки фасадов подразделяют на кирпич и камни лицевые, мелкие плитки, крупногабаритные плиты, ковровую керамику и фасонные детали для устройства карнизов, сливов, поясков, тяг и т. д. Фасадные керамические изделия укладывают одновременно с кладкой стен.

Кирпич и камни керамические лицевые подразделяют на рядовые и профильные. Рядовые изделия применяют для облицовки гладких поверхностей стен, а профильные — для кладки карнизов, сандриков, тяг, поясков и др. Облицовочный кирпич имеет те же размеры, что и керамический: 250×120×65 мм, лицевые камни — 250×120×138 мм. Эти изделия выпускают марок 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, водопоглощением 6 %, морозостойкостью не менее 25.

Плиты и плитки фасадные керамические применяют так же, как и лицевые кирпичи и камни, — для повышения долговечности наружных стен и придания им красивого внешнего вида. Фасадные малогабаритные плиты наряду с крупногабаритными облицовочными керамическими плитами выпускают в виде лёгких облицовочных цветных и глазурованных плиток размерами от 46×21 до 296×102 мм, толщиной 4...10 мм. Их применяют в крупнопанельном домостроении для отделки наружных поверхностей стеновых панелей, а также для облицовки цоколей различного назначения.

Ковровая керамика представляет собой мелкогабаритные плитки различного цвета, глазурованные и неглазурованные. Эти плитки непосредственно на заводах набирают в ковры и наклеивают на бумажную основу. Для лучшего сцепления с раствором или бетоном тыльную сторону плиток делают рифлёной. Применяют

для облицовки крупных панелей и блоков в блочном и панельном домостроении, а также для облицовки стен вестибюлей и лестничных клеток зданий различного назначения.

Керамические изделия для внутренней отделки зданий в зависимости от применяемого сырья делят на майоликовые и фаянсовые. Фаянсовые плитки изготавливают из тугоплавких глин с добавкой кварцевого песка и плавней, веществ, понижающих температуру плавления, полевого шпата и известняка или мела. Они имеют белый или слабоокрашенный цвет. Лицевую поверхность их покрывают белой или цветной глазурью. Тыльную сторону плиток для лучшего сцепления с раствором делают рифлёной. Майоликовые облицовочные плитки для внутренней облицовки изготавливают из легкоплавких глин с 20 %-й добавкой мела.

Плитки керамические для полов широко применяют в гражданском строительстве для устройства полов в помещениях с влажным режимом эксплуатации и повышенной интенсивностью движения (в санитарных узлах; кухнях, вестибюлях, коридорах; на предприятиях химической промышленности и т. д.). Полы из керамических плиток долговечны, гигиеничны, хорошо сопротивляются истиранию, легко моются. Отрицательным качеством этих полов является их высокая теплопроводность.

1.1.3. Вяжущие, применяемые при изготовлении строительных материалов

Общая характеристика вяжущих. Вяжущими веществами являются составы или порошкообразные вещества, обладающие смачиванием, адгезией и способностью к самопроизвольному твердению при смешивании их с водой или растворителем при нормальных условиях или при изменении условий (нагревании, изменении pH, взаимодействии с отвердителем и т. д.). Вяжущие могут состоять из минеральных и органических материалов. Они в зависимости от способности твердеть и сохранять прочность, долговечность и другие свойства на воздухе или в воде подразделяются на две группы:

- воздушные вяжущие — твердеющие, повышающие прочность и сохраняющие свойства только в воздушно-сухой среде;
- гидравлические вяжущие — твердеющие и в течение длительного времени повышающие прочность не только на воздухе, но и в воде [56; 76].

К первой группе относятся воздушная известь, гипсовые и магнезиальные вещества, растворимое стекло, фосфатные и некоторые лакокрасочные материалы, например, вододисперсные краски и т. д. Вторую группу составляют различные марки цементов, специальные лакокрасочные материалы, пластмассы, резины, битум и т. д. В общем виде вяжущим является сырьё, способное придавать изделиям прочность, водостойкость и т. д.

Вяжущие свойства отдельных видов сырья. Прочность, водостойкость и теплопроводность строительных материалов в значительной степени зависят от вяжущих свойств сырья и вводимых связующих веществ [76]. Одним из наиболее широко распространённых минеральных вяжущих являются различного состава цементы, жидкое стекло, фосфаты. Фосфатные связующие — это соединения

металлов с ортофосфорной кислотой, которые в зависимости от свойств металла (от валентности и ряда напряжения) и количества замещённых атомов водорода в ортофосфорной кислоте могут быть растворимыми и нерастворимыми. Фосфатные связки, представляющие собой коллоидные растворы, начали широко применяться для изготовления различных строительных материалов, в том числе и теплоизоляционных. Широкое применение в промышленности находят фосфаты алюминия, хрома, кальция, магния, цинка и сложные алюмохромовые, алюмоцинковые, алюмоборные и другого типа фосфаты.

Органические вяжущие вещества представляют собой природные или искусственные твёрдые, вязкопластичные или жидкие (при нормальной температуре) продукты, способные изменять свои физико-механические свойства в зависимости от условий [76; 128; 200]. В зависимости от химического состава и вида изготавливаемых строительных материалов и изделий наиболее широкое применение находят синтетические смолы (фенолоспирты), битум и др. При производстве минераловатных и стекловолоконистых изделий распространение получили фенолформальдегидные смолы и в первую очередь термореактивные фенолоспирты.

Фенолоспирты — водорастворимые фенолформальдегидные смолы, получаемые в виде начальных продуктов конденсации фенола с формальдегидом в присутствии слабощелочного катализатора. Фенолформальдегидные смолы отвечают большинству требований к связующим для минераловатных изделий, однако им присущ ряд недостатков: хрупкость отверждённой плёнки, токсичность, недолговечность. Из азотсодержащих смол наиболее широко применяются карбамидные — продукты взаимодействия мочевины с альдегидом.

Для строительных работ по ГОСТ предусмотрено три марки, обозначаемые «БН» — битум нефтяной: БН-50/50, -70/30 и -90/10, где цифры числителя дроби соответствуют показателю температуры размягчения по «К и Ш» (кольцо и шар), а знаменателя — указывают на средние значения пределов изменения пенетрации при 25 °С.

Для кровельных работ в соответствии с ГОСТ предусмотрены следующие марки: БНК (битум нефтяной кровельный) — БНК-45/180, -90/40 и 90/30, а также -45/190. В данном случае числитель дроби соответствует среднему значению показателей температуры размягчения по «К и Ш», а знаменатель — среднему значению показателей пенетрации при 25 °С. Кроме твёрдых и вязкопластичных битумов указанных марок существуют жидкие битумы, которые при комнатной температуре имеют незначительную вязкость, то есть жидкую консистенцию, и применяются в строительстве в холодном или подогретом (до 50...60 °С) состоянии.

1.1.4. Особенности свойств строительных растворов, сухих смесей и шпатлёвок

Строительные растворы различаются по средней плотности на тяжёлые с плотностью $>1\ 500\ \text{кг/м}^3$ и лёгкие с плотностью $<1\ 500\ \text{кг/м}^3$. По виду вяжущего растворы могут быть известковые, глиняные, гипсовые, цементные, известково-цементные, известково-гипсовые, цементно-глиняные и др. В зависимости от свойств вяжущего растворы подразделяют на воздушные, твердеющие в воздушно-сухих

условиях (например, известковые, гипсовые, глиняные), и гидравлические, начинающие твердеть на воздухе и продолжающие твердеть в воде или во влажных условиях [56; 78].

По составу растворы делят на простые и сложные (смешанные). Растворы, приготовленные на одном вяжущем, заполнителе и воде, — простые; растворы, приготовленные на нескольких вяжущих, заполнителе и воде, — сложные, или смешанные. По назначению строительные растворы бывают кладочные — для каменной кладки, фундаментов, стен, столбов, сводов и пр.; штукатурные — для оштукатуривания стен, потолков, фасадов зданий, для декоративных и специальных штукатурок, крепления облицовочных материалов, для устройства мозаичных полов; монтажные — для заполнения и заделки швов между крупными элементами при монтаже зданий и сооружений из готовых сборных конструкций и деталей.

Сухая строительная смесь представляет собой тщательно приготовленную в заводских условиях смесь минерального и (или) полимерного вяжущего, заполнителя, наполнителя и полимерных модифицирующих добавок. Для придания специальных свойств смеси в её состав могут входить добавки: ускорители твердения, порообразователи, противоморозные, окрашивающие, гидрофобизирующие и др.

Сухие строительные смеси классифицируются по ряду признаков: виду вяжущего, дисперсности наполнителя и основному назначению. По виду вяжущего смеси подразделяются на цементосодержащие и бесцементные; по дисперсности наполнителя смеси — на крупнозернистые (с наибольшей крупностью зёрен наполнителей не более 2,5 мм) и тонкодисперсные (с крупностью зёрен наполнителя не более 0,315 мм).

Сухие смеси бывают кладочно-монтажными, применяемыми для кладки кирпича, камней, ячеистых блоков, и для монтажа крупноразмерных изделий; выравнивающими — для выравнивания стен и потоков; ремонтными — для ремонта бетонных и железобетонных конструкций; штукатурно-затирающими — для ремонта железобетонных конструкций в местах повышенной солевой агрессии; защитно-отделочными — для устройства внутренней и наружной декоративной отделки зданий.

Для устранения в изделиях дефектов в зависимости от их состояния применяются различного состава шпатлёвки: водоотталкивающие — в местах повышенной влажности и для заделки раковин и неровностей на основаниях; грунтовочные — для улучшения сцепления слоёв, наносимых на основания; клеевые — для укладки облицовочной плитки, приклеивания теплоизоляционных материалов и армирующих сеток в лёгких штукатурных и теплоизоляционных системах; затирочные — для затирки швов между облицовочными плитками; гидроизоляционные — для устройства гидроизоляции цоколей, подвалов, фундаментов, бассейнов и т. п.; теплоизоляционные — для устройства слоёв теплоизоляции в ограждающих конструкциях; окрасочные — для внутренней и наружной отделки зданий; самонивелирующиеся — для устройства стяжек оснований и полов.

Основными компонентами сухих строительных смесей являются вяжущие, наполнители и добавки. В качестве вяжущих в смесях используют портландцемент (обычный, белый или цветной), известь-пушонку, гипс. Наполнителями служат кварцевый или полиминеральный песок определённого фракционного состава (песок обязательно должен быть чистым, без органических и других примесей).

1.2. Производство и применение строительных материалов в Челябинской области в 2011 году и прогноз на 2020 год

В связи с увеличением в области промышленного, жилищного и дорожного строительства возросли потребности в сырье для строительных материалов, что подтверждается данными регионального информационного Центра по ценообразованию в строительстве и жилищно-коммунальном хозяйстве Челябинской области. Потребности в основных видах сырья для строительных объектов Челябинской области приведены в табл. 1.1 [126; 197].

Таблица 1.1

Производство основных видов сырья для строительных материалов в 2005–2010 гг. в Челябинской области

Сырьё	2006	2007	2008	2009	2010
Цемент, тыс. т	929,0	1 012,0	1082,0	1 156,0	1 236,0
Щебень, тыс. м ³	3 994,0	4 349,0	4 650,0	4 971,0	5 760,0
Песок строительный, тыс. м ³	1 858	2 023	2 162	2 311	2 673
Мелкоштучный комплекс, млн шт. усл. кирпича	4 03,	4 38,0	469,0	501,0	580,0

В настоящее время в области действует три цементных завода — Катав-Ивановский, Коркинский и Магнитогорский [96; 146].

Катав-Ивановский цементный завод введён в эксплуатацию в 1913 г. В 1967–1980 гг. коренным образом был реконструирован с установкой технологических линий с вращающимися печами диаметром 4 м и длиной 5 м. Печи оборудованы циклонными теплообменниками, «сухим» способом производства. Мощность завода по состоянию на 1 января 2006 г. составляла 1 550 тыс. т/г. В 2005 г. заводом было произведено 884,9 тыс. т цемента (57 % мощности).

Коркинский цементный завод введён в эксплуатацию в 1987 г. Завод оснащён четырьмя технологическими линиями с вращающимися барабанными печами диаметром 4/3 и 8/4 м длиной 150 м и двумя технологическими линиями с печами диаметром 4,5 м и длиной 170 м. Завод работает по «мокрому» способу производства. Мощность завода по состоянию на 1 января 2006 г. составляла 2 300 тыс. т/г. В 2005 г. заводом было произведено 1 377,2 тыс. т цемента (60 % мощности).

Магнитогорский цементный завод введён в эксплуатацию в 1950 г. Завод оснащён тремя вращающимися печам диаметром по 2,6 м и длиной 13 м, работает завод по мокрому способу производства. Коэффициент использования мощности — 100. Обеспеченность заводов сырьём работающих цементных заводов приведена в табл. 1.2.

Данные по мощности, производству и потреблению цемента, железобетона и мелкоштучных товаров строительными предприятиями области в 2011 и прогноз на 2020 г. приведены в табл. 1.3, а теплоизоляции, камня и песка — в табл. 1.4.

Из приведённых данных видно, что потребность в большинстве видов строительных материалов предприятиями области удовлетворяется.

Таблица 1.2

Обеспечение цементных заводов сырьём

Завод, месторождение	Полезные ископаемые	Состояние запасов, тыс. т	Обеспеченность запасами, лет	
			A+B+C ₁	C ₂
Коркинский цементный завод	Известняки Глина	150 040	–	60
– Шаинское		73 752	12 147	120
– Еманжелинское	Мертели	140 343	83 497	60
Катав-Ивановский цементный завод				
– гора Груздовик	Известняк Глина Маршалит	6 000	–	7
Магнитогорский цементный завод		8 200	4 077	35
– Смеловское		2 100	–	–
– Приуральское				
– Приуральское				

Таблица 1.3

Показатели мощности, производства и потребления строительных предприятий
Челябинской области цемента, железобетона и мелкоштучных товаров

Показатель	Цемент, т		Железобетон, т		Мелкоштучные, млн шт	
	2011	2020	2011	2020	2011	2020
Год						
Мощность	4 900	6 868	2 000	2 050	600	950
Производство	2 800	5 900	1 000	2 050	300	950
Потребление	1 800	2 080	800	2 080	200	920
Вывоз	1 000	60	100	69	100	–

Таблица 1.4

Показатели мощности, производства и потребления строительных предприятий
Челябинской области теплоизоляционных материалов, камня и песка

Показатель	Теплоизоляция		Камень		Песок	
	2011	2020	2011	2020	2011	2020
Год						
Мощность	3 300	5 498	1 500	1 900	2 000	6 600
Производство	2 000	2 900	1 400	1 750	2 000	7 653
Потребление	2 509	1 478	800	1 240	1 000	1 951
Вывоз	1500	1 478	400	500	–	–

1.3. Характеристика сырьевой базы строительных материалов области

Строительные камни. На Урале в качестве строительного камня разведаны многочисленные месторождения изверженных, метаморфических и осадочных пород. В Предуральской структурно-геологической зоне строительный камень представлен в основном осадочными породами: известняками, доломитами, песчаниками, мергелями.

Данные о разведанных балансовых запасах минерально-строительного сырья в области приведены в табл. 1.5 [126; 146].

Таблица 1.5

Запасы минерально-строительного сырья Челябинской области

Вид сырья	Всего			В том числе разрабатываемые		
	Кол-во месторождений	Запасы сырья по категориям, млн м ³		Кол-во месторождений	Запасы сырья по категориям, млн м ²	
		A+B+C ₁	C ₂		A+B+C ₁	C ₂
Камень строительный (щебень, гравий)	110	2 128	69,0	69	733,8	352,8
Песчано-гравийный материал	32	1 275	22,3	25	72,2	11,4
Кирпичное сырьё	35	105,7	39,4	15	35,71	8,354
Сырьё для пористых материалов	2	3,688	0,258	2	3,688	0,258

К наиболее крупным и технически оснащённым предприятиям Челябинской области, добывающим и перерабатывающим минеральное сырьё для строительной индустрии, относятся ЗАО «Кемма», ООО «Миньярский карьер», ОАО «Первая нерудная компания», ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», ОАО «Магнезит», ОАО «Миасский завод железобетонных конструкций», ООО «Кременкульские строительные пески», ООО «Регионснабсбыт», ООО «Елена», ООО «Кварц», ООО «РИФ-Микромрамор» [197].

Наиболее крупные в области добывающие строительный камень предприятия приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Объёмы добываемого строительного камня основными предприятиями области

Предприятие	Месторождение	Объём добычи, тыс. м ³ (2007)
Регионснабсбыт	Новосмоленское	1621,0
Волгатранстрой-комплект	Биянковское	1023,0
Миньярский карьер	Миньярское	790,0
Шершнинский щебёночный завод ООО «РЖД»	Митрофановское	472,0
Хребетский щебёночный завод ОАО «РЖД»	Хребетское	468,9
Гумбейский щебёночный завод ОАО «РЖД»	Гумбейское	365,3
Спецтехпроект	Тимофеевское	428,0
Челябинский гранитный карьер	Казанцевское	329,0

Песок и гравий. Для строительных целей согласно стандартам (ГОСТ 24100-80) принята следующая градация рыхлых обломочных пород: для песка величина обломков 0,05...5 мм, для гравия 6...10, для валунов — >70 мм. В природе часто встречаются разнозернистые рыхлые породы, содержащие песок и гравий. Если содержание гравия по объёму >10 %, порода относится к песчано-гравийной смеси.

Пески и песчано-гравийные смеси широко применяются в строительстве — для штукатурных и кладочных растворов, для приготовления бетона. В природе эти полезные ископаемые накапливаются в долинах рек, в прибрежных зонах озёр и морей.

Более крупные месторождения строительных песков и песчано-гравийных смесей в Челябинской области находятся в отложениях 2-й и 3-й надпойменных террас долины р. Миасс. Перспективной является Магнитогорская площадь распространения строительных песков (гравийно-песчаных смесей), суммарные запасы и прогнозные ресурсы которых составляют >55 млн м³ (Кирсинское, Смеловское, Наваринское месторождения). Крупное месторождение песчано-гравийной смеси разведано в долине р. Урал, ниже г. Магнитогорска. Наиболее крупные запасы строительных песков в области находятся на следующих месторождениях (млн м³): Огнёвское (34,2), Кременкульское (12), Тюбукское (8), Степнинское (3,9) и Белоносовское (2,0).

Основные предприятия области по добыче строительного песка приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Предприятия Челябинской области по добыче строительного песка

Предприятие	Месторождение	Объём добычи песка, тыс. м ³
ООО «ИнМа»	Половинкинское	360,0
ЗАО «Зевс»	Нагорное	165,0
ЗАО «Гидромеханизация»	Миасский городской пруд	219,0
ЗАО «Завод автоклавного газобетона»	Белоносовское	155,0
ООО «Силикатчик–Ресурс»	Вознесенское	114,0
ООО «Калачёвские пески»	Калачёвское	11,0
ООО «Кременкульские строительные пески»	Кременкульское	48,0
ООО «Кременкульский песчаный карьер»	Кременкульское	62,0

Формовочное сырьё и глины. На 1 января 2012 г. по Челябинской области учитывалось 10 месторождений формовочного сырья: 6 месторождений формовочных песков с суммарными запасами категорий В+С₁ в количестве 83 498 тыс. т, категории С₂ — 9 350 тыс. т; одно месторождение формовочных глин с запасами категорий В+С₁ — 2 516 тыс. т; два месторождения пылевидного кварца с запасами категорий А+В+С₁ в количестве 821 тыс. т, категории С₂ — 481 тыс. т; одно месторождение с забалансовыми запасами глин в количестве 1 633 тыс. т [126].

В 2011 г. разрабатывалось два месторождения формовочных песков — Кичигинское и Галяминское и два месторождения формовочных глин — Нижнеувельское (участок Бугор) и Нехаевское. Кичигинское месторождение формовочных песков разрабатывается с 1936 г. В 2011 г. ОАО «Кварц» добыто 765 тыс. т, потери составили 59 тыс. т. Обеспеченность запасами при плановой годовой производительности в 1 000 тыс. т составляет 54 года. Готовая продукция поставляется более 100 предприятиям металлургии и машиностроения Урало-Сибирского региона.

Галяминское месторождение формовочных песков разрабатывается с 1941 г. ЗАО «Народное предприятие “Челябинское рудоуправление”». В 2011 г. добыча не производилась. Имеются значительные ресурсы формовочных песков. ЗАО «Народное предприятие “Челябинское рудоуправление”» эксплуатирует Нижнеуvelьское и Нехаевское месторождения глин.

Нижнеуvelьское месторождение (участок Бугор) огнеупорных, тугоплавких и формовочных глин эксплуатируется с 1975 г. В 2011 г. добыто 5 тыс. т формовочных глин. Глины отгружаются более 100 предприятиям. В 2007 г. приступили к отработке забалансовых запасов Нехаевского месторождения. В 2011 г. добыто 1 тыс. т.

На 1 января 2012 г. по Челябинской области учитывались два месторождения тугоплавких глин с балансовыми запасами категорий В+С₁ в количестве 454 тыс. т и забалансовыми запасами в количестве 2 639 тыс. т. Оба месторождения отрабатываются ЗАО «Народное предприятие “Челябинское рудоуправление”».

В 2011 г. на Нижнеуvelьском месторождении (участок Бугор) огнеупорных, тугоплавких и формовочных глин добыто 55 тыс. т тугоплавких глин, потери составили 4 тыс. т. Глины отгружаются более чем 20 предприятиям.

В 2011 г. на Нехаевском месторождении добыто 89 тыс. т тугоплавких глин, потери составили 5 тыс. т. Обеспеченность предприятия запасами всех видов глин при плановой годовой производительности в 185 тыс. т составляет 5 лет.

Ведутся разведочные работы на Западно-Упругском месторождении.

На 1 января 2012 г. по Челябинской области учитываются три месторождения огнеупорных глин с суммарными балансовыми запасами категорий В+С₁ в количестве 195 736 тыс. т категории С₂ — 223 893 тыс. т и забалансовыми запасами в количестве 1 797 тыс. т. На Нижнеуvelьском (участок Бугор) месторождении огнеупорных, тугоплавких в 2011 г. добыто 261 тыс. т огнеупорных глин, потери составили 16 тыс. т. Глины отгружаются более чем 40 предприятиям. На Нехаевском месторождении добыто 48 тыс. т огнеупорных глин, потери составили 3 тыс. т.

ООО «Бускуль» отрабатывает Южный фланг Берлинского месторождения на территории Чесменского района. В 2011 г. добыто 332 тыс. т огнеупорных глин, потери — 41 тыс. т.

ОАО «ММК» разрабатывает Берлинское месторождение на территории Казахстана.

Глины могут иметь осадочное происхождение или образовываться в результате выветривания твёрдых горных пород выше уровня грунтовых вод. Если последние залегают на месте своего образования, они называются элювиальными, если сползают по склонам холмов и долин рек, то относятся к делювиальным глинам. Глины, осаждающиеся на дне рек, относятся к аллювиальным.

В области имеются также значительные прогнозные ресурсы кирпичных глин на следующих месторождениях (млн м³): Круглянское и Северокруглянское (суммарно 7,8), Супрякское (6,3), Миасское-2 (2,9), Коркинское (2,9) и Тимофеевское (2,3).

Наиболее крупные предприятия по добыче глин приведены в табл. 1.8.

Облицовочные камни. Облицовочные камни предназначены для покрытия различных частей зданий и сооружений в целях их длительного сохранения и улучшения их внешнего вида. В качестве облицовочного камня применяются

Таблица 1.8

Наиболее крупные предприятия области и по добыче сырья для грубой керамики

Предприятие	Месторождение	Добываемое сырьё
Кемма Копейский кирпичный завод	Северокруглянское	Элювий порфирит
Керамик-Ресурс Миасский керамический завод	Тимофеевское, Коркинское Миасское-2	Кирпичные глины

горные породы, устойчивые к внешним механическим и химическим воздействиям и обладающие хорошими декоративными свойствами.

Уральский каменный пояс, в пределах которого на больших площадях на поверхность выходят разнообразные горные породы, в том числе обладающие высокой прочностью и определёнными декоративными свойствами, является одним из главных регионов в России по добыче облицовочного камня. В последние годы потребность в облицовочном камне всё возрастает, соответственно, расширяются объёмы горных пород, применяемых в качестве облицовочного камня.

Основными предприятиями по добыче и переработке облицовочного камня являются (млн м³): Коелгинское (20,8), Лемезинское (8,9), Еленинское (5,1), Еленинское-2 (2,0), Шишимское (4,5), Уфалейское (2,3), Южносултаевское (2,2), Лепешковское (2), Пугачёвское (0,9), Травниковское-2 (0,83), Восточноварламовское (0,81), Полоцкое (0,63), Хамитовское (0,6).

К наиболее крупным добывающим облицовочные камни относятся приведённые в табл. 1.9 предприятия.

Таблица 1.9

Добыча облицовочного камня основными предприятиями области в 2007 г.

Предприятие	Месторождение	Объём добычи камня, тыс. м ³
Коелгамрамор	Коелгинское	83,6
Уралмрамор	Уфалейское	22,0
Гранит-Сервис	Западносултаевское	26,0
Южно-Султаевский гранитный карьер	Южносултаевское	нет данных

Наиболее крупными месторождениями со значительными запасами строительного сырья являются следующие месторождения (млн м³): Полетаевское (243,9), Новосмолинское (72,9), Биянковское (72,5), Аргаяшское (31), Суходольское (17,8), Казанцевское (13,4), Ахтенское (10,6), Митрофановское и Сыростанское (по 10).

Гипс и ангидрид. Важнейшим свойством гипса является потеря им воды при нагревании (до 130...180 °С). Обезвоженный и измельчённый гипс при затворении водой образует пластичное тесто, которое вскоре затвердевает. Этот обожжённый гипс, или алебастр применяется для изготовления плит, перегородочных панелей, сухой гипсовой штукатурки.

Гипс и ангидрит образуются в основном осадочным способом в условиях высыхающих морей и озёр. При этом они осаждаются раньше других солей — галита, карналлита, сильвина, поэтому залегают в основании соленосных толщ.

На восточном склоне Урала месторождения гипса залегают в отложениях каменноугольного периода. Они меньше по размерам и ниже по качеству гипса по сравнению с месторождениями западного склона. В Челябинской области разведано Каринское (18,6 млн т), Усть-Карабольшое (около 2 млн т) и Мартышечье Озеро — вблизи г. Магнитогорска. Перспективы увеличения запасов гипса на западном склоне Урала практически неограничены.

Кварцевое сырьё. Челябинская область является одним из основных регионов в России по запасам кварцевого сырья. Государственным балансом на 1 января 2012 г. по Челябинской области учитывалось 12 месторождений кварцевого сырья в следующих количествах по видам сырья: гранулированный кварц: учитывалось 10 месторождений (Кыштымское, Маукское, Ларинское, Кузнечихинское, Вязовское, Аргаяшское, Уфимское, Иткульское и Егустинское с балансовыми запасами категории C_1 2 062,7 тыс. т, C_2 — 719,2 тыс. т, забалансовыми запасами 476,1 тыс. т.

Молочно-белый жильный кварц: учитывается два месторождения (Ларинское и Иткульское) с запасами категории C_1 в количестве 166,9 тыс. т.

Прозрачный жильный кварц: учитывается одно, Пугачёвское месторождение с запасами категории C_1 5,4 тыс. т и категории C_2 — 15 тыс. т.

Кристаллосырьё, пьезооптический кварц, горный хрусталь для плавки и огранки: учитываются три месторождения (Астафьевское, Светлинское и Акмуллинское) с балансовыми и забалансовыми запасами:

- кристаллического сырья категории C_1 — 2 660,9 т, категории C_2 — 5 514,1 т;
- пьезооптического кварца категории C_1 — 38 247 кг моноблоков, категории C_2 — 38 266 кг моноблоков и забалансовыми запасами — 40 000 кг моноблоков;
- горного хрусталя для плавки категории C_1 — 1 127,1 т, категории C_2 — 1 587,9 т;
- горного хрусталя для огранки категории C_1 — 0,4 т, категории C_2 — 0,8 т.

К категории разрабатываемых относятся три месторождения гранулированного кварца (Кыштымское, Кузнечихинское и Вязовское). В 2011 г. добыча производилась ОАО «Кыштымский ГОК» на Кыштымском месторождении и ОАО «Кыштымкварцсамоцветы» на Вязовском месторождении. Добыто 5,6 тыс. т гранулированного кварца, потери составили 0,4 тыс. т.

Перспективной является Магнитогорская площадь распространения строительных песков (гравийно-песчаных смесей), суммарные запасы и прогнозные ресурсы которых составляют более 55 млн м³ (Кирсинское, Смеловское, Наваринское месторождения).

Вермикулит-, тальк- и графитсодержащее сырьё. В Челябинской области расположено одно из крупнейших месторождений вермикулита. На 1 января 2012 г. по области учтено одно, Потанинское месторождение вермикулита с балансовыми запасами категории C_1 13 090 тыс. т руды, или 3 207 тыс. т вермикулита, и категории C_2 335 тыс. т руды, или 77 тыс. т вермикулита. Кроме того, в складах находится 6 тыс. т бедных руд (2 тыс. т вермикулита). Месторождение эксплуатируется ООО «Уралвермикулит», в 2011 г. добыто 13 тыс. т руды, или 4 тыс. т вермикулита. Обеспеченность предприятия запасами при проектной производительности в 300 тыс. т руды — 43 года.

Имеются два перспективных участка на флангах Потанинского месторождения с прогнозными ресурсами, а также предварительно разведанное Субутакское месторождение.

Челябинская область — единственный поставщик графита в Российской Федерации. На 1 января 2012 г. балансом учтены два месторождения графита — Тайгинское и Боевское. Запасы категорий $A+B+C_1$ составляют 28 113 тыс. т руды, или 942,8 тыс. т графита, в забалансовых запасах числится 2 538 тыс. т руды, или 42,6 тыс. т графита, в отвалах заскладировано 381 тыс. т руды (9,8 тыс. т графита). Кроме того, имеются два проявления: Новотайгинское с запасами графита категории C_2 213 тыс. т и Аргазинское с ресурсами P_1 1 100 тыс. т графита.

Тайгинское месторождение разрабатывается ООО «Уралграфит», в 2011 г. добыто 445 тыс. т руды (12,8 тыс. т графита), потери составили 7 тыс. т руды (0,2 тыс. т графита). Добытая руда перерабатывается обогатительной фабрикой с годовой производительностью 600 тыс. т руды (12 тыс. т графита). Производится графит марок: ГЛ (литейный), ГТ (тигельный), ГЭ (элементный), ЭУГ (электроугольный), ГК (карандашный), ГАК (аккумуляторный), П (пороховой). Обеспеченность предприятия запасами в проектных контурах отработки — 40 лет. Боевское месторождение числится в госрезерве.

На 1 января 2012 г. балансом учтено пять месторождений талька и талькового камня с суммарными балансовыми запасами категорий $A+B+C_1$ 13 713 тыс. т и категории C_2 2 063 тыс. т, забалансовыми — 39 056 тыс. т. ЗАО «Недра» добывает более половины талька в Российской Федерации при разработке Сыростанского месторождения талькового камня. В 2011 г. добыто 29 тыс. т, потери — 1 тыс. т. Обеспеченность предприятия запасами 41 год.

Нефелин-полевошпатовое сырьё. На 1 января 2012 г. балансом учтено одно, Вишневогорское месторождение нефелин-полевошпатового сырья с балансовыми запасами категорий $B+C_1$ в количестве 32 473,5 тыс. т, категории C_2 33 574,8 тыс. т и забалансовыми (за контуром проектного карьера) — 14 909 тыс. т. Месторождение разрабатывается с 1995 г. ОАО «Вишневогорский ГОК», являющегося основным (около 95 %) поставщиком этого вида сырья в России. В 2011 г. добыто 1 426,8 тыс. т нефелин-полевошпатового сырья, потери составили 189,3 тыс. т. Обеспеченность предприятия запасами более чем на 40 лет. Получаемый концентрат поставляется на крупнейшие отечественные стекольные и керамические предприятия, а также за рубеж. В непосредственной близости находится предварительно разведанное Западноерёминское месторождение с забалансовыми запасами.

Стекольное и нерудное сырьё. В Челябинской области расположены также месторождения стекольного сырья и мусковита. На 1 января 2012 г. балансом учтено два месторождения кварцевых песков: Ерофеевское и Сугоякское с суммарными балансовыми запасами категорий $A+B+C_1$ 27 510 тыс. т и категории C_2 6 211 тыс. т. Имеются предварительно разведанные Васильевское и Ивановское месторождения с неучтённым балансом запасами категории C_2 59 900 тыс. т. На 1 января 2012 г. балансом учтены месторождения мусковита с суммарными балансовыми запасами категорий $B+C_1$ 9 991 т, категории C_2 — 4 742 т и забалансовыми — 368 т.

Магнезиты и доломиты. Челябинская область обладает 17 % общероссийских запасов магнезита, обеспечивая 99 % общей добычи. Характеристика основных месторождений магнезита и доломита приведена в табл. 1.10 [126; 199].

Таблица 1.10

Химический состав магнезитов основных месторождений страны, %

Месторождение	MgO	CaO	FeO+Al ₂ O ₃	SiO ₂	Примеси
Саткинское	45,0...47,5	0,2...2,0	1,3..3,5	0,5...2,5	49...52,0
Тальское	46,2	1,21	0,95	0,60	50,2
Савинское	45,2...46,4	0,42...0,88	1,42...1,58	0,96...3,88	48,0...52,0

ОАО «Комбинат «Магнезит»» разрабатывает Саткинское и Берёзовское месторождения. В 2011 г. добыто 2 573 тыс. т магнезита, потери составили 371 тыс. т. Обеспеченность запасами для открытой отработки по Саткинскому месторождению — 5 лет, по Берёзовскому — 11. Запасов для подземной отработки на Саткинском месторождении более чем на 30 лет. Прогнозные ресурсы Саткинского района достаточно велики, но имеют низкие категории. Имеется предварительно разведанное Семибратское месторождение с запасами категории C₁+C₂ 334 021 тыс. т и ресурсами категории P₁+P₂ 75 000 тыс. т.

На 1 января 2012 г. государственным балансом учтены четыре месторождения доломита с балансовыми запасами категорий A+B+C₁ в количестве 146 546 тыс. т, категории C₂ 41 836 тыс. т и забалансовыми запасами в количестве 11 149 тыс. т. Кроме того, в спецотвалах Саткинского месторождения заскладировано 157 086 тыс. т металлургического доломита. В 2011 г. разрабатывались Лисьегорское и Саткинское месторождения.

Лисьегорское месторождение разрабатывается Магнитогорским металлургическим комбинатом. В 2011 г. добыто 740 тыс. т доломитов и 50 тыс. т известняков, потери составили соответственно 5 и 2 тыс. т. Обеспеченность запасами 65 лет. На Саткинском месторождении магнезитов попутно добыто 338 тыс. т доломитов.

Кварциты. На 1 января 2012 г. балансом учитывается 12 месторождений кварцитов с суммарными балансовыми запасами категорий A+B+C₁ в количестве 169 181 тыс. т, категории C₂ 44 083 тыс. т и забалансовыми запасами 19 694 тыс. т. Кроме этого, в отвалах учитываются запасы категории C₁ ранее добытых кварцитов в количестве 9 836 тыс. т. По группе разрабатываемых учитываются запасы трёх месторождений: северозападный склон г. Иркутскан, Курминское — северная часть, Бобровское (правобережный участок).

В 2011 г. добыча осуществлялась только на Бобровском и Курминском месторождениях. Бобровское месторождение (правобережный участок, Троицкий район) эксплуатирует ООО «Бобровский кварцит». Добыто 276 тыс. т, потери 8 тыс. т. Обеспеченность предприятия — 30 лет. Основные потребители: ММК, Медногорский МСК (Оренбургская область) и Кировградский МПК (Свердловская область).

ОАО «Уфалейникель» для собственного производства добыл в 2011 г. 26 тыс. т при потерях 1 тыс. т кварцитов на Курминском месторождении.

1.4. Отходы производств и потребления — основной резерв строительного сырья

1.4.1. Основные направления применения отходов в стройиндустрии

Промышленность строительных материалов — это одна из энерго- и ресурсоёмких отраслей. Доля сырья в себестоимости продукции промышленности строительных материалов достигает 50 % и более. Снижение затрат на производство стройматериалов возможно путём применения для изготовления строительных материалов отходов производств и потребления. Установлено, что использование промышленных отходов, многие из которых по своему составу и свойствам близки к природному сырью, позволяет покрыть до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах, на 10–30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с их производством из природного сырья [91; 96].

Многие развитые страны, в первую очередь Япония, США, Германия, Испания, широко применяют производственные отходы для изготовления строительных материалов. Основными источниками многотоннажных отходов являются горно-обогатительная, металлургическая, химическая отрасли, промышленность строительных материалов, энергетический и агропромышленный комплексы, лесная, деревообрабатывающая, текстильная отрасли, бытовая деятельность человека. В зависимости от преобладающих химических соединений различают отходы силикатные, карбонатные, известковые, гипсовые, железистые, цинксо-держачие, щёлочесодержащие и т. д.

Силикатные отходы можно разделить в зависимости от содержания в них кислотных и щелочных оксидов на основные, средние и кислые. Чем больше основность, тем выше гидравлическая активность отходов. Большая часть минеральных отходов состоит преимущественно из силикатов и алюмосиликатов кальция и магния. Это объясняется тем, что 86,5 % массы земной коры составляют природные силикаты.

Первое место по объёму среди отходов чёрной металлургии занимают доменные, мартеновские, ферромарганцевые шлаки, являясь побочным продуктом при выплавке чугуна из железных руд. Выход шлаков составляет 0,4...0,65 т на 1 т чугуна и 1...200 т на 1 т цветных металлов. В производстве строительных материалов используется до 75 % общего количества доменных шлаков, особенно в цементной промышленности. Ежегодно она применяет миллионы тонн гранулированного доменного шлака.

Сталеплавильные шлаки не так широко используют из-за их неоднородности и непостоянного химико-минералогического состава. Особую проблему представляет применение шлаков, ранее накопленных в отвалах. Шлаки чёрной металлургии используются, кроме шлакопортландцемента, для изготовления смешанных бесцементных вяжущих, заполнителей для бетонов, шлаковой ваты, шлакоситаллов и т. д.

Наиболее перспективное направление использования шлаков цветной металлургии — их комплексная переработка: предварительное извлечение цветных и редких металлов; выделение железа; использование силикатного остатка для производства строительных материалов. Шлаки медеплавильных печей, никелевого

производства, свинцовой шахтной плавки, а также шламы, бокситовый, нефелиновый, каолиновый, боксито-нефелиновый и другие, незаменимы в производстве вяжущих автоклавного твердения, портландцементного клинкера, нефелинового цемента, материалов для укрепления грунтов, огнеупоров, теплоизоляционных материалов.

Шлаки и золы тепловых электростанций (ТЭС), выбрасываемые в отвалы до 1 млрд т ежегодно, используются лишь на 3...4 % при производстве строительных материалов и изделий (вяжущих, пористого гравия, газобетона, силикатных изделий, добавок к керамике и т. п.), являясь при этом неисчерпаемым источником сырья для промышленности строительных материалов. По ориентировочным подсчётам, в стране ежегодно образуется свыше 3 млрд т таких отходов.

Вскрышные и пустые породы, хвосты обогащения, флотационные хвосты используют при производстве портландцемента, воздушной извести, минеральной ваты, стекла, пигментов, керамического кирпича, заполнителей для бетонов и т. д. Отходы угледобычи и углеобогащения, ежегодный выход по странам СНГ которых достигает 50 млн т, применяются в производстве пористых заполнителей для бетонов, керамического кирпича, материалов для строительства дорог.

Гипсовыми отходами химической промышленности (фосфогипс, фторгипс, титаногипс, борогипс, сульфогипс) возможно частично заменять традиционное гипсовое сырьё. Отходов древесины и лесохимии (кора, пни, вершины, ветви, сучья, горбыль, стружка, щепы, опилки, лигнин, скоп и т. д.) образуется около 500 млн м³, из них 160 млн м³ остаются на лесосеках, 120 млн м³ теряются при последующей деревообработке. Лишь 1/6 часть всех отходов перерабатывается для целлюлозно-бумажной промышленности и промышленности строительных материалов.

Из таких отходов производят арболит, фибролит, ДВП, ДСП, столярные плиты, опилкобетон, ксилолит, клеёные изделия, щитовой паркет, дрань, лигноуглеводные древесные пластики, королит, блоки из сучков, плиты из цельной коры, выгорающие и пластифицирующие добавки, отделочные материалы, кровельный картон и т. д. Отходы бетона и железобетона, кроме бетонного лома, содержат миллионы тонн металлов. Разработаны различные технологии разрушения строительных конструкций, а также специальное оборудование для переработки некондиционного бетона и железобетона. Отходы используют при производстве портландцемента, заполнителей для бетонов, минерального наполнителя, добавок, смешанных вяжущих веществ и т. д. В промышленности строительных материалов применяются также пиритные огарки как корректирующая добавка в портландцемент и электротермофосфорные шлаки для производства портландцемента (ПЦ), шлакопортландцемента (ШПЦ), сульфатостойкого ШПЦ, литого щебня, шлаковой пемзы, стеновой керамики [25].

Помимо промышленных существенный интерес для производств строительных материалов представляют бытовые отходы. Средний состав отечественного мусора имеет некоторые отличия от состава мусора других стран. В нём велико содержание строительного мусора (около 10 %) и пищевых отходов. Встречается на городской свалке и промышленный мусор. В среднем состав отечественных ТБО складывается из следующих компонентов (масс. %): пищевые отходы — 18; строительный мусор — 10; бумага и картон — 40; пластик, полимерная плёнка — 7;

стекло — 10; металлы — 10; резина и кожа — 3; прочее — 2. Ежегодно в Российской Федерации образуется около 7 млрд т отходов, из которых лишь 2 млрд т (28,6 %) используются. На территории страны в отвалах и хранилищах только твёрдых отходов накоплено около 80 млрд т [96].

Особую тревогу вызывает накопление в отвалах и на свалках токсичных, в том числе содержащих канцерогенные вещества отходов, общее количество которых достигло 1,6 млрд т. Под полигоны и свалки ТБО ежегодно отчуждается около 10 тыс. га пригодных для использования земель, не считая площади земель, загрязняемых многочисленными несанкционированными свалками. Неиспользуемые отходы — это миллиарды тонн выведенных из хозяйственного оборота, безвозвратно теряемых материальных ресурсов, многими видами которых страна практически уже не располагает.

Современные технологии сбора и разделения ТБО позволяют использовать макулатуру, стекольный бой и отходы стекла, тряпье, изношенные шины для выпуска полезного продукта. При этом получают наполнитель для асфальтов, добавки при производстве стеновой керамики, стекло, пористые заполнители для бетонов, кровельный картон, изол, фольгоизол, различные теплоизоляционные материалы и т. д. За рубежом вопросу сбора и переработки промышленных и бытовых отходов уделяется огромное внимание: проводятся научные изыскания, создаются новые технологии. Надо ли говорить, что Россия в этом вопросе отстаёт.

1.4.2. Огнестойкие ячеистые бетоны на основе техногенных отходов

Составы огнестойких ячеистых бетонов разработаны на основе комплекса промышленных алюминатных отходов. Их характеристики не уступают традиционным дефицитным легковесным жаростойким материалам с температурой применения 600...1 200 °С. Получен класс огнестойких ячеистых бетонов на традиционных цементах с добавками муллитокремнезёмистых, алюминатных шлаков — вторичных продуктов ряда промышленных производств, твердеющих в нормальных условиях при невысоких температурах и гидротермальной обработке. Соотношение сырьевых компонентов определяется требованиями состава и условиями формирования широко известных методов массового производства ячеистых бетонов.

Так, ещё в НИИЖБ в 1948 г. К. Д. Некрасовым и М. Я. Кривицким был получен автоклавный жароупорный пенобетон, выдерживающий воздействие температуры до 700 °С; затем — жаростойкий газобетон автоклавного и неавтоклавного твердения с температурой применения до 800 °С [168; 169]. При этом в качестве вяжущего использовался портландцемент с тонкомолотыми добавками на основе вторичных промышленных продуктов.

К. Д. Некрасову, А. П. Тарасовой и В. А. Жилину удалось получить газобетон с температурой применения до 1 000 °С с вяжущим на основе силикат-глыбы [174]. Дальнейшее повышение температуры применения жаростойкого газобетона до 1 200 и 1 400 °С было осуществлено А. П. Карповой на вяжущем с использованием глинозёмистого и высокоглинозёмистого цемента.

В 1977–1980-х гг. в НИИЖБ совместно с ВНИИСтром продолжались работы по созданию жаростойкого газобетона. Задачей уже этих работ было улучшение

физико-механических свойств, а также отработка технологии изготовления жаростойкого газобетона в опытно-промышленных условиях.

Одновременно началась работа по получению составов жаростойкого пенобетона с плотностью 600...800 кг/м³ и температурой применения 800...900 °С. В итоге оказалось, что жаростойкие ячеистые бетоны могут быть изготовлены с предельно допустимой температурой применения от 900 до 1 400 °С [203].

Разработанные составы жаростойких бетонов ячеистой структуры на портландцементе и глинозёмистом цементе были получены в промышленных условиях и апробированы в условиях эксплуатации в качестве футеровки для тепловых агрегатов ряда металлургических агрегатов в Москве. Осуществлён и выпуск опытно-промышленной партии жаростойкого газобетона на основе силикат-глыбы на существующем оборудовании завода для выпуска обычного ячеистого бетона. Изготовленная партия изделий жаростойкого газобетона на силикат-глыбе была применена на Карагандинском металлургическом комбинате (КМК) в виде блоков для теплоизоляционного слоя с эксплуатационной температурой 1 100...1 200 °С при возведении задней стены и свода боковых стен методической печи стана 400 сортопрокатного производства. Жаростойкий газобетон на высокоглинозёмистом цементе изготавливался на опытном заводе ВНИИСтрома, а его эксплуатационные свойства были проверены на печах завода «Серп и молот» (Москва) и в кузнечно-прессовом цехе филиала ЗИЛ (Рязань).

Специалистами Берёзовского комбината строительных изделий совместно с Б. О. Багровым были осуществлены работы по получению жаростойких ячеистых бетонов на шлакощелочном вяжущем с температурой применения до 600 °С, а в течение 1975–1977 гг. выпущена опытно-промышленная партия изделий.

В дальнейшем применение шлакощелочного вяжущего очень эффективно расширялось, в том числе на основе алюмо- и кремнезелей, для изготовления жаростойких ячеистых бетонов, поскольку основные компоненты вяжущего — доменные гранулированные шлаки, шлаки цветной металлургии и золы стали (попутные продукты основного технологического процесса). Удельные капитальные вложения в производство гранулированного шлака в 10...15 раз меньше, а при помоле — в 2...3 раза, чем у цемента. Имеются значительные резервы для увеличения выхода гранулированных шлаков, поскольку ещё 30...50 % от общего выхода шлаков сливаются в отвалы. Значительная часть гранулированных шлаков расходуется нерационально — в качестве различных засыпок, заполнителей для бетонов и низкомарочных вяжущих.

Самым дефицитным компонентом шлакощелочного вяжущего является щелочной компонент, но его расход в шлакощелочных ячеистых бетонах не превышает 2...6 % от массы сухих компонентов смеси. Кроме того, в качестве щелочного компонента в производстве этого материала могут быть использованы попутные продукты ряда химических производств.

Дальнейшие исследования в этой области показали, что соединения цеолитовой структуры этого вяжущего дегидратируются без разрушения своего алюмосиликатного каркаса даже при температурах 900...1 000 °С в зависимости от размера катиона щелочного металла и соотношения SiO₂/Al₂O₃.

Использование в качестве связки модифицированных кремне- и алюмозелей в незначительных концентрациях (супертонкого муллитокремнезёмистого волокна,

поризованного соответствующим образом) позволило получить ячеистый бетон плотностью 200...250 кг/м³ с температурой применения 1 100...1 200 °С, который при соответствующих добавках выдерживает до 50 воздушных теплосмен при плотности 510 кг/м³. Следовательно, используя доступные материалы (включая отходы промышленности) и традиционные ячеисто-бетонные технологии, внутренний рынок может быть быстро насыщен качественным жаростойким ячеистым бетоном [25].

1.4.3. Промышленные отходы — перспективное сырьё для производства жаростойких материалов

В последние годы в строительной технике, особенно в металлургической, химической и нефтехимической промышленности и теплоэнергетике интенсифицируются производственные процессы и применяются технологии с повышенной температурой, что требует для снижения потерь тепла применения тепловыми агрегатами более высокого качества жаростойких материалов. Особую актуальность приобретают вопросы применения новых жаростойких материалов эффективной высокотемпературной футеровочной изоляции. Значительный эффект достигается при замене дорогостоящих штучных легковесных огнеупоров ячеистым жаростойким бетоном на фосфатном связующем. Для его производства не требуется обжиг, возможно изготовление изделий практически любой формы и размеров, с его применением повышается уровень механизации работ, что сокращает также сроки строительства [7].

Применение ячеистого жаростойкого бетона на фосфатном связующем позволяет снизить потери тепла в окружающую среду и тем самым уменьшить расход энергоресурсов. В настоящее время применяется несколько видов ячеистого бетона на различных связующих. Наиболее эффективным является газобетон на основе фосфатных связующих, который в последнее время находит всё большее применение. Изделия на фосфатном связующем обладают высокой прочностью при сжатии и изгибе, имеют стабильные показатели во всём интервале применяемых температур, а температура его применения может достигать 1 800 °С и более.

Однако расширение применения жаростойкого фосфатного газобетона сдерживается отсутствием необходимых высококачественных связующих. В настоящее время для их изготовления используются алюмофосфатная (АФС), хромфосфатная (ХФС), алюмохромфосфатная (АХФС) и алюмоборхромфосфатная (АБХФС) связующие, получаемые из технически чистого сырья (хромитов, оксида бора и гидроксида алюминия), имеющие высокую стоимость и выпускаемые в малых объёмах. Более дешёвая магнийфосфатная связка (МФС) склонна к старению (кристаллизации) и не может длительно храниться, продукты её отверждения более легкоплавки, а аммонийфосфатные связки непригодны для изготовления жаростойких бетонов из-за низкой температуры их применения.

Несмотря на высокую стоимость фосфатных связующих, в некоторых случаях (когда возникает необходимость в их применении) такие связующие в необходимых объёмах изготавливаются на предприятиях. Так, например, производится вяжущее с высокой механической прочностью и коррозионностойкостью, включающее

ортофосфорную кислоту, гидроксид алюминия, тонкомолотый сырой магнезит, воду и в качестве добавок борную кислоту и отходы сульфатного травления алюминия при следующем соотношении компонентов (%): ортофосфорная кислота 49...64; гидроксид алюминия 11...15; магнезит 1,5...2,5; борная кислота 2...3; отходы сульфатного травления 2,5...4,5; вода — остальное (АС № 1252319).

Применяется также морозостойкий и прочный состав для отделки строительных изделий, состоящий из алюмоборфосфатного связующего, диоксида титана, неорганического пигмента, воды и кремнезёмсодержащей добавки, включающей трепел, диатомит, стекло-порошок, кремнезоль, каолин и асбест при следующем соотношении компонентов (%): алюмоборфосфатное связующее 40...52; диоксид титана 4...18; каолин 1...7; неорганический пигмент 2...10; асбест 2...7; указанная добавка 1...14; вода — остальное (АС № 1578163).

Для изготовления огнеупорных термостойких и шлакоустойчивых изделий применяется алюмохромфосфатное связующее в составе шихты, содержащей дополнительно графит, нитрид кремния и оксид алюминия при следующем соотношении компонентов (%): алюмохромфосфатное связующее 19...23; графит 5...14; нитрид кремния 58...67; оксид алюминия — остальное (АС № 1616880).

Алюмохромфосфатные связующие применяются также для изготовления огнеупорной массы с повышенной термостойкостью и низкой теплопроводностью для футеровки тепловых агрегатов и включают дополнительно огнеупорный наполнитель (отход глинозёмного производства) и тонкодисперсный нитрид кремния при следующем соотношении компонентов (%): отходы глинозёмного производства 55...60; огнеупорная глина 5...10; АХФС 15...30; нитрид кремния 10...15 (АС № 687045).

Применяется также сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционных изделий с низкой линейной усадкой и теплопроводностью, характеризующейся следующими показателями: общая плотность 195...285 кг/м³, предел при изгибе 0,55...0,75 МПа и при сжатии 0,75...1,32 МПа; коэффициент теплопроводности 0,049...0,052 Вт/(м·К), термостойкость 10–11 циклов при 20...200 °С; линейная усадка при нагревании до 1 000 °С 0,1 %; температура применения 1 000 °С. Для изготовления таких изделий применяются следующие компоненты (%): минеральное волокно 10...15; фосфорная кислота 10...11; лёгкий минеральный наполнитель 10...15; вода 44...60 (АС № 1502529).

Аналогично приведённой смеси применяется сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала с повышенной механической прочностью, термостойкостью и сокращённым временем сушки, включающая каолиновое волокно, высокоглинозёмистый цемент, алюмохромфосфатное связующее и наполнитель, в качестве которого используют полые сферы из оксида алюминия фракции 0,1...0,5 мм 40...50 % и фракции 0,5...3,0 мм 50...60 %, и дополнительно тринатрийполифосфат при следующем соотношении компонентов (%): каолиновое волокно 21...40; высокоглинозёмистый цемент 15...30; полые сферы из оксида алюминия фракции 0...0,5 мм 40...50 % и фракции 0,5...3,0 мм 50...60 %; тринатрийполифосфат 1,0...10,0; алюмохромфосфатное связующее — остальное (АС № 1648929). Однако применение при изготовлении такой смеси в значительном размере каолинового волокна и алюмохромфосфатного связующего не всегда экономично.

Экономичнее применять для изготовления фосфатных связующих и теплоизоляционных материалов отходы производств. Например, получают теплоизоляционный

материал с повышенной прочностью и пониженным термическим напряжением, включающий фосфатное связующее, глинистое сырьё, алюмохромовые отходы нефтехимического производства, керамзитовый графит, древесные опилки и бой глушённого стекла при следующем соотношении компонентов (%): фосфатное связующее в пересчёте на P_2O_5 4,5...7,5; АХФС 22...26; древесные опилки 15...20; бой глушённого стекла 4...7; графит — остальное (АС № 1362727).

Организован выпуск сырьевой смеси для производства теплоизоляционного материала с пониженной взрывоопасностью и кажущейся плотностью, включающего алюмохромфосфатное связующее, отработанный катализатор производства синтетического каучука, алюминийсодержащую добавку и керамзитовый графит, в качестве алюминийсодержащей добавки содержащий пылевидные отходы производства вторичного алюминия при следующем соотношении компонентов (%): АХФС 13...17; отработанный катализатор 23...28; пылевидные отходы алюминия 12...18; керамзитовый графит 37...52 (АС № 1440893).

Также для изготовления огнеупорного термостойкого покрытия с длительным сроком службы применяется сырьевая смесь, включающая алюмохромфосфатное связующее, пиритные огарки, кварцевый песок, мертель и сульфаминовую кислоту при следующем соотношении компонентов (%): алюмохромфосфатное связующее 20...24; кварцевый песок 20...41,9; мертель 35...40; сульфаминовая кислота 0,1...0,7; пиритные огарки — остальное (АС № 1122636).

Для получения керамических изделий используют метод, включающий перемешивание сухой аммоний-фосфатной связки с наполнителем, добавки воды в количестве 3...15 %, прессование и сушку изделий при 200...400 °С в течение 0,5...4,0 ч (АС № 1819872). Для повышения прочности керамических материалов применяют перемешивание сухой аммоний-фосфатной связки и наполнителя при температуре 170...210 °С и прессование массы при 10...100 МПа (АС № 1819871).

Широкое использование фосфатных материалов для изготовления жаростойких бетонов сдерживается не только высокими затратами на производство фосфатных связующих, но и отсутствием в достаточных объёмах промышленного сырья, пригодного для их получения, а также высокими затратами на его подготовку к переработке. При этом в стране на предприятиях в больших объёмах имеются промышленные отходы, которые при значительно меньших затратах, чем при использовании рудного сырья, можно после проведения специальной обработки применять для производства фосфатных связующих. Снизить затраты на изготовление связующих можно следующими способами:

- применять для изготовления связующих вторичные продукты промышленности;
- снижать температуру термообработки или изготовления материалов, твердеющих без термообработки [128; 201].

Для изготовления связующих наиболее экономично применять:

1. Отходы с преобладанием компонентов, обеспечивающих формирование огнеупорных соединений (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , SiC, шпинели, фосфаты алюминия и др.):
 - алюминатные отходы, обладающие повышенной активностью по отношению к фосфатному связующему (вторичные шамотные, отходы производства шамота и т. д.);
 - глинозёмистые отходы, обеспечивающие высокую температуру применения (шлаки выплавки вторичного алюминия, отходы производства корунда, катализаторов, отработанные катализаторы, шламы водоподготовки и т. д.);

- хромглинозёмистые отходы, обеспечивающие формирование стабильных фосфатов при невысоких температурах (феррохромовые шлаки, отходы производств катализаторов, шламы абразивной обработки, травления металлов и т. д.);
- отходы, содержащие диоксид титана, обеспечивающие более быструю кристаллизацию фосфатов (шламы, отходы пигментных производств, производства титанистого корунда и т. д.);
- отходы, содержащие карбид кремния (бой тиглей, нагревателей, отходы производства абразивов, карбида кремния);
- корундовые и шпинельные отходы (шлаки алюмотермических производств, отходы производства корунда и т. д.);
- отходы, содержащие примеси CaO , MgO , R_2O , снижающие температуру спекания (шлаки выплавки вторичного алюминия, отходы с высоким содержанием алюминатов кальция и т. д.);
- отходы, содержащие металлический алюминий, способствующий газообразованию и экзотермии при производстве жаростойких ячеистых бетонов.

2. Отходы с требуемым фазовым составом:

- отходы с преобладанием соединений в активной форме — для компонентов вяжущего (отходы химических производств, отработанные катализаторы, травильные растворы и т. д.);
- отходы с преобладанием закристаллизованных, стабильных соединений — для заполнителей (феррохромовые шлаки, отходы корундовых производств, шлаки алюмотермических производств и т. д.).

3. Отходы, чей фракционный состав не требует больших затрат на измельчение:

- дисперсионные отходы для использования в составе вяжущего и тонкомолотой добавки (пыли, шламы, отработанные катализаторы и т. д.);
- небольшого размера кусковые материалы (шлаки, вторичные огнеупоры);
- волокнистые огнеупорные отходы, обеспечивающие микроармирование.

4. Отходы с наличием в них активных компонентов, обеспечивающих ранний набор прочности или дающих экзотермический эффект, позволяющий не использовать термообработку:

- оксиды железа, кальция, магния, натрия или калия;
- отходы металлического алюминия.

5. Отходы с примесями, выделяющими газы при нагревании (для ячеистых бетонов):

- отходы металлического алюминия;
- разлагающиеся при низких температурах соли алюминия (например, хлоридов);
- отходы карбонатов магния или кальция.

Используя указанную классификацию и комбинируя компоненты с учётом их дисперсности, химического и фазового состава, можно получать связующие с необходимыми структурой и свойствами фосфатных материалов. Так, например, снизить температуры термообработки возможно путём введения в смесь различных добавок в зависимости от состава и назначения получаемых фосфатных связующих (порошкообразных, отходов, обладающих самораспространяющимся экзотермическим эффектом при синтезе и т. д.).

Клеевые и растворимые фосфатные составы можно получить путём применения методов без подогрева или охлаждения: например, для получения алюмохромфосфатной связки необходим длительный подогрев смеси в реакторе, а для

получения магнийфосфатной связки требуется охлаждение смеси. Совместное их образование возможно без затрат энергии. Кроме того, известные на сегодня фосфатные фазостойкие клеевые и растворимые фосфатные составы требуют применения дисперсионных наполнителей и обладают низкой живучестью. В то же время жидкие фосфатные связки могут храниться неограниченно долго. В связи с этим совместное получение их возможно проводить более экономично без диспергирования наполнителя. С целью снижения затрат на самую высокозатратную операцию — помол отхода — в качестве дисперсного наполнителя целесообразно использовать дисперсные промышленные отходы. Вяжущее должно формироваться без термообработки в процессе взаимодействия ортофосфорной кислоты с наполнителем и добавками. Получение вяжущего без термообработки достигается применением экзотерии, что, например, используется при получении алюмохромфосфатного связующего путём модифицирования смеси. Применение дисперсных порошкообразных и волокнистых алюмохромсодержащих отходов позволяет получать вязкие клеевые и растворимые фосфатные составы, в которых активная часть переходит в фосфорнокислые соединения, а более инертная остаётся во взвешенном состоянии, и в целом связующее имеет однородную структуру.

Таким образом формируется дисперсно-наполненная жидкая фосфатная композиция, которая в зависимости от состава и консистенции может являться как клеем, так и раствором. Степень перехода наполнителя и добавки в жидкое связующее можно представить в виде функции

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5), \quad (1.1)$$

где x_1 — содержание активных оксидов Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , R_2O в наполнителе; x_2 — содержание активных оксидов CaO , MgO , R_2O , силикатов и алюминатов кальция в добавках (технологические отходы требуемой дисперсности состава); x_3 — содержание P_2O_5 ; x_4 — дисперсность наполнителя; x_5 — жидко-твёрдое отношение.

Влияние второстепенных факторов (температура окружающей среды, интенсивность перемешивания) малозначительны, хотя при необходимости их можно учесть и скорректировать в небольших пределах свойств клеев и растворов.

При оптимальном сочетании факторов определённое содержание Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , MgO , R_2O обеспечивает экзотермию, необходимую для их частичного перехода в раствор с образованием стабильной структуры, устойчивой при хранении, но не приводит к схватыванию. По составу такие растворы представляют собой смесь фосфатного связующего с дисперсным наполнителем (удельная поверхность в пределах 4 500...6 000 $\text{см}^2/\text{г}$). Помимо удельной поверхности наполнителя имеет значение и его фракционный состав, особенно содержание частиц размером <5 мкм. Предел прочности при сжатии для алюмохромфосфатных клеев достигает 35...40 МПа, температура применения 1 500...1 650 °С, адгезия к огнеупорам высокая (например, для шамота разрушение идёт по огнеупору), клеевые швы не смачиваются расплавами металлов.

Применяя приведённые рекомендации, возможно получать на основе отходов производств и фосфатных связующих жаростойкие бетоны различного назначения.

Г л а в а 2

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

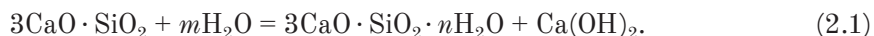
2.1. Свойства и ассортимент применяемых в строительстве марок цемента

Цементы или портландцементы, выпускаемые по ГОСТ 10178-76, — это гидравлические вяжущие вещества, твердеющее в воде и на воздухе и представляющие собой продукты тонкого помола клинкера, получаемого в результате обжига до спекания искусственной сырьевой смеси, состав которых обеспечивает преобладающее содержание в клинкере силикатов кальция (70...80 %) [56; 78].

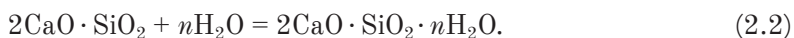
Обычный силикатный цемент, получаемый совместным тонким измельчением клинкера и гипса, представляет собой зеленовато-серый порошок, который при смешивании с водой затвердевает на воздухе (или в воде) в камнеподобную массу [43; 124]. Гипс вводят в состав портландцемента для регулирования сроков схватывания. Он замедляет начало схватывания и повышает прочность цементного камня в ранние сроки. Наряду с обычным портландцементом (без добавок), обозначаемым индексом ПЦ Д0, выпускают два вида портландцемента с минеральными добавками, обозначаемые индексами ПЦ Д5 и ПЦ Д20. В первый допускается вводить дополнительно до 5 % активных минеральных добавок, а во второй свыше 5 %, но не более 10 % добавок осадочного происхождения (трепел, опока) или до 20 % добавок вулканического происхождения, глины, гранулированных доменных и электротермофосфорных шлаков.

Химический состав цемента различается содержанием различных оксидов, а минералогический — количественным соотношением минералов, образующихся в процессе обжига. Портландцементный клинкер состоит в основном из (%): CaO 64...67; SiO_2 21...25; Al_2O_3 4...8; Fe_2O_3 2...4. Кроме того, в составе клинкера могут присутствовать MgO , TiO_2 , щёлочи и др. Портландцементный клинкер состоит из ряда кристаллических фаз, отличающихся друг от друга химическим составом. Основные минералы клинкера: алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S); белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S); трёхкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A); алюмоферриты кальция переменного состава от $8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ до $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{C}_8\text{A}_3\text{F} \cdot \text{C}_2\text{F}$).

Алит (состава $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) — важнейший материал клинкера, основной носитель его вяжущих свойств. При затворении его водой протекает реакция



Алит обуславливает быстрое твердение цемента и достижение им высокой прочности в течение 28 ч. Вторым компонентом портландцемента является белит ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Он взаимодействует с водой по реакции



Эта реакция протекает значительно медленнее алита, и в начальные сроки твердения белит обладает низкой прочностью. Но со временем он набирает прочность и не уступает алиту по прочностным показателям.

В глинозёмистом цементе вяжущим является алюминат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, который обладает повышенной жаростойкостью и при взаимодействии с водой образует цементный камень, применяемый для изготовления различных огнеупорных изделий по реакции [156]



Трёхкальциевый алюминат быстро гидратируется, активно участвует в процессах схватывания, но вклад его в конечную прочность цементного камня сравнительно низок. При увеличении содержания алюмоферритов кальция цементы твердеют медленно, но достигают высокой прочности. Регулирование минералогического состава обеспечивает получение цементов с заданными свойствами.

Соединения железа с кальцием (феррат кальция) особенно в смеси с оксидом алюминия при затворении водой также обладают вяжущим свойством, что подтверждается следующей реакцией:



В промышленности выпускаются следующие марки цементов.

Быстротвердеющий портландцемент (БТЦ) — портландцемент с минеральными добавками, который отличается интенсивным нарастанием прочности в первый период твердения, достигаемого надлежащим подбором минералогического состава клинкерной марки БТЦ 400 и 500. Для этого вида цемента нормируется прочность не только в 28-суточном возрасте, но и в 3-суточном, предел прочности при сжатии которых через трое суток должен быть не менее 20...25 МПа соответственно. БТЦ предназначен для изготовления железобетонных конструкций и изделий в заводских полигонных условиях, а также для скоростного строительства.

Сульфатостойкость цементов обеспечивается снижением содержания в клинкере алюминатов кальция, главным образом трёхкальциевого алюмината $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Выпускают сульфатостойкий портландцемент, в который не допускается введение активных минеральных добавок, и сульфатостойкий портландцемент с активными минеральными добавками. Активность данного цемента меньше, чем БТЦ марки 400 и 500.

Для улучшения некоторых свойств цемента допускается введение при помоле ПАВ (пластифицирующих и гидрофобных) в количестве 0,3 % от массы цемента в пересчёте на сухое вещество. В результате растворы и бетоны на таком цементе приобретают повышенную подвижность и удобоукладываемость.

Белые портландцементы отличаются от обычных цветом. Сырьём служат известняки и глины, содержащие минимальное количество красящих оксидов — железа, марганца. Тонкость помола несколько выше, остаток носителя не больше 12 %. Цветные портландцементы получают путём добавки при размоле к ним минерального пигмента в количестве не более 10 %, органического — 0,3 %.

Тампонажные портландцементы предназначены для тампонирования нефтяных и газовых скважин с целью их изоляции от грунтовых вод. К тампонажным

цементам предъявляются жёсткие технические требования: высокая текучесть, независимость от температуры и давления, конкретные — в зависимости от давления и температуры — сроки схватывания, прочность затвердевшего цементного раствора в ранние сроки, обеспечивающая закрепление труб в стволе скважин в течение не ранее 2 ч и не позднее 10 ч.

Пуццолановый портландцемент получают совместным помолом портландцементного клинкера нормированного минералогического состава, гипсов и активных минеральных добавок. При повышенных температурах весьма интенсивно твердеет, а при автоклавной обработке прочность с бетоном на его основе через 6...8 ч превышает прочность бетона нормального твердения в 28-суточном возрасте. Недостатки: чувствителен к температурным условиям твердения, при 0 °С полностью перестаёт твердеть, поэтому непригоден для зимних работ. Имеет пониженную воздухо- и морозостойкость. Выпускают марки 300 и 400. Предназначен для изготовления подземных и подводных конструкций зданий и сооружений. Не допускается его применение для сооружений, работающих в условиях попеременного замораживания и таяния, увлажнения и высыхания.

Шлакопортландцемент (ШПЦ) получают совместным помолом портландцементного клинкера, гипса и гранулированного доменного шлака; содержит шлака не менее 21 % и не более 60 %. Чем больше шлака, тем меньше активность цемента. Выпускают марки 300, 400, 500. По сравнению с портландцементом ШПЦ характеризуется замедленным нарастанием прочности в первые сроки, в дальнейшем скорость твердения повышается, и к 6...12 месяцам его прочность приближается к прочности портландцемента. Используют при гидротехническом строительстве, возведении портовых сооружений. Не рекомендуется применять ШПЦ для конструкций, подвергающихся попеременному замораживанию и таянию, а также при пониженных температурах [43].

Известковошлаковый цемент (ИШЦ) получается совместным помолом доменных шлаков с известью до 30 %. Допускается добавка гипса 5 % и портландцемента 10...20 %. ИШЦ медленно схватывается и медленно твердеет. Прочность изделий на его основе по истечении времени может быть 5...20 МПа. Стоек в пресных и сульфатных водах, на воздухе прочность снижается. Применяется в строительных растворах для кладки и штукатурки, а также для изготовления низкомарочных бетонов.

Глинозёмистый цемент — быстротвердеющие в воде и на воздухе высокопрочные вяжущие, получаемые путём обжига до спекания смеси материала, богатого глинозёмом и оксидом кальция, и последующего тонкого помола продукта обжига. Глинозёмистый цемент в отличие от обычного портландцемента не содержит ни гипса, ни минеральных добавок. Качество цемента тем выше, чем больше оксида алюминия. Быстро твердеет, но не быстро схватывается. Сроки схватывания не ранее 30 мин и не позднее 12 ч. С увеличением тонкости помола цемента и повышения температуры воды сроки схватывания сокращаются. Они резко сокращаются также при добавке извести и портландцемента. Поэтому смешивать глинозёмистый цемент с другими вяжущими нельзя. Выпускают три марки: 400, 500, 600. Максимальная прочность, выше на 50 % от марочной, достигается к 1-м и 3-м суткам твердения.

Такой цемент отличается высокой устойчивостью против сульфатных, хлористых, углекислых и других минерализованных вод. Однако растворы щелочей

разрушают цементный камень. Используют глинозёмистый цемент при скоростном строительстве, аварийных работах, в зимних условиях. На его основе можно получать жаростойкие бетоны.

Расширяющиеся цементы — цементы, растворы на основе которых дают приращение объёма. Все эти цементы смешаны, состоят из основного вяжущего и расширяющей добавки. Расширение происходит в результате химической реакции между ними. Известно несколько реакций, вызывающих расширение, а именно гидратация кальция и образование гидросульфоалюмината кальция.

Водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ) получается на основе глинозёмистого цемента и должен удовлетворять следующим требованиям: начало схватывания не ранее 4 мин, конец не позднее 10 мин (применяют его для омоноличивания сборных железобетонных конструкций, гидроизоляции стволов шахт, напорных водопроводных труб, заделки трещин в железобетонных сооружениях); гипсоглинозёмистый расширяющийся цемент со сроком схватывания 10 мин — 4 ч (расширение должно заканчиваться через трое суток; применяется для гидроизоляции штукатурок, заделки швов, получения водонепроницаемых бетонов); расширяющийся портландцемент со сроком схватывания 30 мин — 12 ч.

Напрягающийся цемент — цемент с большим содержанием алюминатной составляющей, приводящей к увеличению объёма при твердении. В процессе расширения создаёт в арматуре предварительное напряжение. Сроки схватывания этих цементов: 30 мин — 4 ч. Прочность через сутки не менее 15 МПа, через 28 сут 50 МПа. Используется в сооружениях, где требуется повышенная газо-, паро- и водонепроницаемость [43; 123].

2.2. Характеристика сырья, применяемого для производства цемента

Цемент — один из самых популярных строительных материалов, который используется как самостоятельно, так и в качестве компонента других строительных материалов (бетона и железобетона). В России первый завод по производству портландцемента был построен в 1856 г., а к началу Первой мировой войны в стране уже работало 60 цементных заводов общей производительностью 1,6 млн т цемента в год.

Для производства цемента в значительных объёмах используются приведённые далее виды природного сырья и различного назначения добавки, карбонатные породы: известняк, мел, известняк-ракушечник, доломит, мрамор, известковый туф, мергели и др. Все эти породы содержат в основном углекислый кальцит CaCO_3 . Известняки состоят из кристаллов кальцита различных размеров. Мел представляет собой рыхлую, слабо сцементированную породу кальцита с землистым илом. Качество карбонатного сырья зависит от его структуры, количества примесей, равномерности их распределения в массе сырья. Для производства цемента пригодны карбонатные породы при содержании 40...43,5 % CaO и 3,2...3,7 % MgO . Желательно, чтобы сумма Na_2O и K_2O не превышало 1 %, а SO_3 — 1,5...1,7 % [40].

Более благоприятны породы с постоянным химическим составом и однородной мелкокристаллической структурой. Полезны примеси тонкодисперсных глин и аморфного кремнезёма при равномерном их распределении в карбонатной породе. Особым видом карбонатного сырья является мергель — переходная горная порода от известняков к глинам.

Магнезит — это горная порода, состоящая в основном из кристаллического минерала MgCO_3 . Чистый магнезит содержит 47,6 % MgO и 52,4 % CaO белого цвета с сероватым или желтоватым оттенком, твёрдость по шкале Мооса 4,0...4,5; плотность 2,9...3,1 г/см³. Магнезит распространён в виде крупнозернистых агрегатов, иногда встречается с примесью железа в виде сидерита $\text{MgFe}(\text{CO}_3)_2$ или доломита $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

Перед обогащением магнезит измельчают до фракции 120...0 мм, из которой отсевом удаляют фракцию 8...0 мм, а затем разделяют на фракции 120...60 и 60...8 мм. Обогащение в тяжёлых суспензиях позволяет из сырья, содержащего до 15 % примесей пустой породы, получать концентрат, содержащий 45...46 % MgO ; 0,5...0,8 % SiO_2 ; 0,8...1,2 % CaO при степени извлечения до 85...95 % магнезита. Фракции 120...60 и 60...8 мм используются в металлургии для получения различных огнеупорных изделий. Магнезит, обогащённый флотацией и содержащий 94...96,5 % MgO ; 0,4 %; SiO_2 и 1,4...2,9 % CaO , с фракцией зёрен 8...0 мм, используется как отход для изготовления строительных материалов.

В зависимости от температуры прокаливания получают два вида продуктов: при 800...1 000 °С — каустический магнезит; при 1 400...1 700 °С — спечённый периклаз. Магнезит прокаливают во вращающихся печах, работающих по сухому способу и отапливаемых природным газом или мазутом, а также в шахтных печах, где обжигают куски магнезита размером 40...250 мм при температуре 1 600...1 650 °С. Средний зерновой состав периклазового порошка по фракциям приведён в табл. 2.1 [199].

Таблица 2.1

Зерновой состав прокалённого периклаза

Параметр	Размер зёрен, мм			
	>8	8...3	3...1	<1
Содержание зёрен, %	<12	7...12	28...33	55...65
Содержание MgO , %	80,9...90,0	88,1...92,2	90,5...94,5	92,6...95,6

Основным недостатком при обжиге магнезита по сухому способу во вращающихся печах является большой унос пыли — до 20...25 %. Уловленная пыль (каустический магнезит) содержит частицы размером <0,06 мм, которые используются для изготовления разнообразных строительных материалов, в том числе и для получения бишофита и эпсомита (горькой соли) путём обработки магнезита соответственно соляной и серной кислотами. Химический состав каустического магнезита приведён в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Химический состав каустического магнезита по ГОСТ 1216-75

Компонент	I сорт	II сорт
Массовая доля MgO , %	87,0	83,0
Массовая доля CaO , %, не более	2,2	2,5
Массовая доля Na_2O , %, не более	7,4	8,8
Остаток на сите № 0045, %, не более	5,0	8,0

Известняки — осадочные шорные породы, состоящие в основном из минерала кальцита CaCO_3 . Средний химический состав кальцита (%): CaO 42,7; SiO_2 5,19; Al_2O_3 0,81; Fe_2O_3 0,54; MgO 7,89; Na_2O ; K_2O 0,10...0,2. По мере увеличения оксида магния кальцит переходит в доломит. При перекристаллизации под воздействием высокой температуры известняки превращаются в мрамор. Известняки залегают обычно в виде пластов. Они широко распространены среди отложений различных геологических систем. Кальцит широко применяется в промышленности, особенно в металлургии в качестве флюсов, а также для изготовления извести, которая в больших объёмах используется в строительстве [56].

Известь плотностью $3,4 \text{ г/см}^3$ — вязущее вещество, состоящее в основном из оксида кальция, получаемого прокаливанием известняка или мела при температуре $1\,000\text{...}1\,200^\circ\text{C}$ с добавкой 6 % глины. При содержании примеси оксида магния известь может быть маломagneзиальной (до 5 % MgO) и высокомагнезиальной (20...40 % MgO). Гидравлическую известь получают обжигом при $900\text{...}1\,100^\circ\text{C}$ известняка с содержанием глины 6...20 %. Образующиеся при этом силикаты ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), алюминаты ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и/или $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) и ферраты кальция ($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) позволяют этой извести длительно сохранять прочность в воде. При обжиге известняка из печей выносятся значительные количества не до конца обожжённой извести с активностью до 70 %.

Доломит, как магнезит и кальцит, представляет собой кристаллическую горную породу; содержит 30,4 % CaO , 27,9 % MgO и 47,7 % CO_2 . В природных доломитах содержатся также примеси SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Mg_3O_4 и др. Цвет доломита чаще всего белый, твёрдость по шкале Мооса 3,5...4,0, плотность 2,8...2,9. Это чаще всего белые, магнезитовые мелкозернистые материалы.

Доломит представляет собой кристаллическую горную породу, сложенную исключительно из минералов того же назначения. Он состоит из карбонатов магния и кальция и при нормальных условиях в нём практически отсутствуют оксиды магния и кальция. Химический состав доломитов приведён в табл. 2.3 [199].

Таблица 2.3

Химический состав доломитов основных месторождений, %

Месторождение	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	CaO/MgO
Алексеевское (Казахстан)	0,1...0,2	0,55	30,5...30,6	20,9...22,2	1,41
Билимбаевское (Урал)	0,68	0,74	31,1	20,2	1,54
Стыльское (Украина)	0,2...0,37	0,4...1,95	30,8...21,0	19,9...21,2	1,51

Природный доломит обжигают по сухому способу во вращающихся печах при температуре $1\,800^\circ\text{C}$ или в шахтных печах при температуре $2\,000^\circ\text{C}$ с добавкой 2...3 % окалины (для снижения спекания доломита и предотвращения гидратации). При температуре $1\,100^\circ\text{C}$ химический состав доломита составляет (%): CaO 56; MgO 36; SiO_2 1,9; RO_2 2,68. При температуре $700\text{...}750^\circ\text{C}$ разлагается только MgCO_3 , переходя в MgO . Обожжённый доломит применяют для производства смолодоломитовых изделий. Для недопущения гидратации доломит хранят в бункерах, обогреваемых горячим углекислым газом. В связи с этим в зависимости от температуры прокаливания доломита возможно получать при его обжиге различные продукты, находящие применение в народном хозяйстве.

Доломиты используются в качестве сырья для производства следующих промышленных продуктов: цемента, огнеупоров различного состава и щебня, в том числе кубовидной формы (основное направление). Однако использование доломита для получения щебня нерационально. Наиболее рационально доломит используют как сырьё для магнезиальных полов, стяжек, магнезитобетона (лёгкий бетон, стекломagneзиный лист), штукатурочных растворов, огнеупорных блоков (смоло-доломитовые, периклазо-известковые и т. д.), каменного литья, гипса и гипсовых изделий.

Одной из перспективных технологий переработки доломита является получение из него бишофита и горькой соли. В настоящее время все металлургические и огнеупорные предприятия страны используют горькую соль низкого качества, содержащую $>4\%$ хлорида натрия, получаемого выпаркой из воды Каспия. Крупным сырьём для получения бишофита является артезианские подземные воды Волгоградской области [246].

Высококачественные горькую соль и бишофит возможно получать из доломита прокаливанием его при температуре $700\ldots 750^\circ\text{C}$. При такой температуре разлагается, как указывалось выше, только углекислый магний (MgCO_3) с образованием магнезиальной пыли — каустического магнезита с небольшой примесью оксида и карбоната кальция.

Мергель представляет собой природную тонкодисперсную смесь осадочного происхождения глинисто-песчаных пород ($20\ldots 50\%$) и углекислого кальция ($50\ldots 80\%$). В зависимости от содержания CaCO_3 мергели подразделяются на песчаные, глинистые и известковые. Наиболее ценным сырьём является известковый мергель, содержащий $75\ldots 80\%$ CaCO_3 и $20\ldots 25\%$ глины. По химическому составу он близок к портландцементной сырьевой смеси. Такой состав сырья существенно упрощает технологию производства.

От качества сырья зависят температура обжига, производительность печей и свойства конечного продукта. Чем выше плотность известняков, тем труднее идёт процесс обжига. Свойства сырья влияют и на выбор обжигового агрегата.

Вторым не менее важным видом сырья для производства портландцемента являются глинистые материалы (глины, глинистый мергель, глинистый сланец, лёсс и др.). Глины имеют различный минералогический и гранулометрический состав даже в пределах одного месторождения. Минералогический состав глин представлен преимущественно водными алюмосиликатами и кварцем, химический состав глин характеризуется наличием трёх оксидов (%): SiO_2 $60\ldots 80$, Al_2O_3 $5\ldots 20$, Fe_2O_3 $3\ldots 15$.

Не менее важным видом сырья для производства цемента являются в большинстве случаев третий и даже четвёртый компоненты — корректирующие добавки, содержащие значительное количество одного из оксидов, недостающих в сырьевой смеси. В качестве железосодержащей добавки обычно используют пиритные огарки с сернокислотных заводов, реже — колошниковую пыль доменных печей. В качестве глинозёмистой добавки применяют богатые глинозёмом низкожелезистые глины, бокситы. Кремнезёмистой добавкой служат кварцевые пески, опоки, трепел [43].

Содержание оксидов в корректирующих добавках должно быть (%): для железистых Fe_2O_3 — не менее 40; для кремнезёмистых SiO_2 — не менее 70; для глинозёмистых Al_2O_3 — не менее 30. Наиболее широко используются

железистые добавки. Бокситы также являются корректирующей добавкой при получении портландцементного клинкера. Боксит представляет собой гидроксид алюминия с примесями Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO и TiO_2 .

Одной из активирующих добавок являются природные или искусственные минеральные вещества, которые сами по себе вяжущими свойствами не обладают, но, будучи смешанными в тонкомолотом виде с известью, образуют при затворении водой тесто, способное после твердения на воздухе продолжать твердеть и под водой, а при смешивании с портландцементом повышают его водостойкость и антикоррозионные свойства. Введение активных минеральных добавок несколько снижает себестоимость цемента.

2.3. Отходы производств, применяемые в качестве сырья для получения цемента

Наиболее широко для изготовления цемента применяются доменные и электротермофосфорные шлаки, топливные шлаки и золы, нефелиновый (белитовый) шлак, гипсосодержащие отходы. Использование шлаков на цементных заводах способствует решению проблемы обеспечения их сырьём на амортизационный срок [26; 66].

Нефелиновый (белитовый) шлак — отход комплексной переработки апатито-нефелиновых пород в глинозём, соду, поташ. Поскольку шлак прошёл частичную термическую обработку, он состоит в основном из двухкальциевого силиката — минерала, входящего в состав портландцементного клинкера и способного к гидравлическому твердению.

Гранулированные шлаки и нефелиновый шлак близки по составу к портландцементной сырьевой шихте, поэтому могут использоваться не только как активные минеральные добавки, но и как компоненты портландцементной сырьевой смеси. Так как эти материалы уже прошли тепловую обработку, не содержат CaCO_3 и включают ряд минералов, близких по составу к минералам цементного клинкера, то обжиг шихт с наличием в их составе нефелинового шлака и шлака требует меньшего расхода топлива.

Например, при использовании нефелинового шлака производительность работающих печей повышается примерно на 25 %, снижаются удельные расходы топлива на обжиг клинкера, электроэнергии и мелющих тел (приблизительно на 20 %). Но молотые шлаки и нефелиновый шлак вызывают загустевание сырьевых цементных шламов. Повышенное содержание щелочей в нефелиновом шлаке может снизить качество цемента.

Как указывалось ранее, для производства цемента в значительных объёмах используются металлургические шлаки и пыли, а также золы и шлаки ТЭС и котельных, работающих на твёрдом топливе (угле, торфе и т. д.) [65].

В больших объёмах в производстве цементов можно применять отходы железистых, серосодержащих и силикатных отходов различных производств. Из отходов этой группы в производстве цементов в качестве корректирующих добавок широко применяются пиритные огарки — отходы, образуемые при сжигании серного колчедана (пирита) на предприятиях по производству серной кислоты и её продуктов [179].

В сырьевую смесь портландцементного клинкера пиритные огарки вводят в количестве, обеспечивающем содержание оксидов железа в пересчёте на Fe_2O_3 в пределах 2...5 %. Высокожелезистые цементы характеризуются нормальными сроками схватывания при введении в сырьевую смесь до 3 % гипса. Прочность их на сжатие в условиях водного и воздушно-влажного твердения в течение 28 сут соответствует маркам М150 и М200, а при пропаривании и автоклавной обработке увеличивается в 2...2,5 раза.

Разработана технология изготовления высокожелезистых цементах, исходными компонентами для получения которых является мел (60 %) и пиритные огарки (40 %). Сырьевую смесь обжигают при температуре 1 220...1 250 °С. Высокожелезистые цементы являются безусадочными.

Пиритные огарки в производстве искусственных заполнителей бетонов могут служить как добавкой, так и основным сырьём. Добавку пиритных огарков в количестве 2...4 % общей массы вводят для увеличения газотворной способности глины при получении керамзита. Этому способствует распад в огарках при температуре 700...800 °С остатков пирита с образованием сернистого газа и восстановлением оксидов железа под влиянием органических примесей, присутствующих в глинистом сырье, с выделением газов. Железистые соединения, особенно в закисной форме, действуют как плавни, вызывая разжижение расплава и уменьшение температурного интервала изменения его вязкости [84; 180].

Железосодержащие добавки применяют в производстве стеновых керамических материалов для снижения температуры обжига, повышения качества и улучшения цветовых характеристик.

Высокожелезистые цементы при содержании в них двухкальциевого феррита до 40 % безусадочные. По мере увеличения в цементах содержания этого минерала они приобретают способность расширяться при твердении. Исследование по разработке технологии получения клинкеров на базе сульфоалюмината кальция позволило установить также возможность применения других соединений — сульфоферритов кальция.

С учётом дефицитности глинозёмистого сырья изучена возможность получения устойчивых сульфоферритов в системе $\text{CaO}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{CaSO}_4$. В результате исследований установлено образование твёрдых растворов типа $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3—n\text{CaSO}_4$ и $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3—n\text{CaSO}_4$ ($n = 0,5$). Отмечается, что по своим прочностным показателям сульфоферриты уступают сульфоалюминату кальция. Однако их введение в состав цемента в количестве до 5 % приводит к повышению прочностных показателей последнего на 20 % [56].

Использование сульфоферритного клинкера позволяет получать расширяющиеся или расширяющие цементы, показатели которых легко регулируются в достаточно широких пределах изменения состава вяжущего.

Продукты, богатые серой, можно использовать для изготовления серных цементах, в качестве пропиточных составов, при изготовлении изделий из резины, эбонита, пластмасс, наполнителя асфальтовых смесей. Получение серного цемента возможно путём расплавления серосодержащей породы с добавлением мелкодисперсного кислотостойкого наполнителя и пластификатора. Составы с серными цементами перед употреблением нагревают до 145...155 °С и быстро используют [200].

Серные цементы обычно содержат некоторые добавки, без которых бетоны плохо сопротивляются удару и резким изменениям температуры. При подобранном гранулометрическом составе наполнителей уменьшение объёма серного цемента при твердении достигает примерно 4 % вместо обычных 12 %. Обладая высоким коэффициентом теплового расширения при переходе ромбической серы в моноклинную ($95,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), эти цементы могут применяться только при сравнительно низких температурах ($<90\text{ }^{\circ}\text{C}$), так как точка плавления серы $112,8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Серные цементы быстро схватываются при низких температурах и обладают высокой стойкостью ко многим химическим веществам. Их применяют для скрепления плиток, кирпичей и разделки швов, футеровки полов, аппаратуры и защиты строительных конструкций от действия органических и неорганических кислот (кроме плавиковой). Для них характерны высокая прочность, морозо- и атмосферостойкость, водонепроницаемость. Серные цементы обладают также хорошей адгезией к металлам.

Бетоны на основе серных цемента и тяжёлого заполнителя имеют среднюю плотность $2\ 300\ldots 2\ 400\text{ кг/м}^3$ и предел прочности при сжатии $30\ldots 35\text{ МПа}$. Особенно эффективно их применять в строительстве химических предприятий, дорожном и гидротехническом строительстве, при возведении которых требуются быстротвердеющие бетоны с повышенной коррозионной стойкостью.

При пропитке цементного бетона серой прочность увеличивается в $3\ldots 5$ раз; повышается его водо-, морозо- и химическая стойкость. Технология пропитки включает приготовление расплава серы и его подогрев до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, сушку изделий до постоянной массы, пропитку их по заданному режиму, извлечение и охлаждение изделий.

При использовании серных хвостов в качестве минерального наполнителя асфальтовых бетонов содержание их в смесях должно составлять $15\ldots 20\%$. Сера в асфальтовых смесях способствует структурированию битума, повышению его адгезии к заполнителям. Повышается также сцепление асфальтовых смесей с каменной подготовкой, при этом расход битума снижается на $10\ldots 15\%$, улучшается ряд свойств асфальтовых бетонов. При использовании серосодержащих пород отпадает необходимость применения активированного минерального порошка.

Использование отходов производства серы эффективнее, чем элементарной серы, что объясняется содержанием карбонатных пород во всех отходах производства серы. Применение таких отходов в процессе совмещения компонентов вяжущего или смеси выполняют роль ускорителей реакции взаимодействия углеводов органического компонента и серы.

Улучшаются свойства цемента при добавке к ним кремнезёмистых и алюмосиликатных порошков. Экономично взамен их применять содержащие кремнезёмистые и алюмосиликатные отходы. Материалы на основе таких отходов образуются в ряде химико-технологических производств, например, на первой стадии переработки кремнефтористоводородной кислоты во фтористые соединения образуется кремнегель — аморфный осадок кремниевой кислоты в виде $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Основным препятствием для применения кремнегеля является высокое содержание влаги и наличие в нём фтористых соединений.

При аммиачных способах переработки кремнефтористоводородной кислоты кремнегель выделяется в виде активного диоксида кремния, который может быть

использован в качестве наполнителя в резиновых смесях. Исследованием показано, что путём нейтрализации 4,4...8,4 %-й кремнефтористоводородной кислоты гидроксидом алюминия можно получить оксид кремния, пригодный в качестве наполнителя резины.

Высушенный кремнегель — отход производства фторида алюминия, содержащий не менее 90 % оксида кремния, может быть использован вместо природных кремнезёмсодержащих материалов. Разработана технология литых бетонов, где кремнегель служит эффективной водоудерживающей добавкой [199].

Одним из возможных путей переработки неактивного кремнегеля является получение на его основе белой сажи путём растворения в растворе едкого натра или фторида аммония. Процесс получения белой сажи включает стадии его отмывки от соединений фтора, растворения в NaOH, осаждения из полученного метасиликата натрия активного диоксида кремния при помощи бикарбоната натрия, промывки и сушки оксида кремния. Основным недостатком этого процесса является необходимость отмывки исходного кремнегеля от соединений фтора, что приводит к образованию больших объёмов стоков, то есть к безвозвратным потерям соединений фтора.

При получении сульфата и хлорида алюминия из каолинов или глин образуются высокодисперсные кремнезёмистые отходы — сиштофы, одной из особенностей которых является высокая активность поглощения ими извести из известкового раствора [56; 208].

Высокая активность сиштофов обусловлена наличием в них аморфного кремнезёма, частицы которого характеризуются большой дисперсностью и реакционной способностью. Уже при комнатной температуре гидрат оксида кальция химически взаимодействует с аморфным кремнезёмом, образуя гидросиликаты тоберморитовой группы. Высокая активность сиштофов позволяет применять их в роли компонентов смешанных вяжущих. Недостатками их как активных добавок являются колебания состава, а иногда содержание большого количества серного ангидрида.

Южгипроцементом (Украина) разработан быстросхватывающийся расширяющийся цемент (БРЦ) на основе портландцементного клинкера, гипса и расширяющей добавки. В качестве последней используется разновидность сиштофов — сульфоалюмосиликатный продукт (САСП), являющийся отходом производства очищенного сернокислого алюминия из каолина. САСП не требует предварительного дробления. Цемент получают помолом в трубных мельницах портландцементного клинкера, гипса и САСП.

Состав БРЦ (%): клинкер 67...74; САСП 17...23, гипс 5...10. Цемент имеет короткие сроки схватывания (мин): начало 3...6, конец 8...10 от начала затворения водой [204]. Важными показателями БРЦ являются высокая прочность и ранние сроки твердения. Предел прочности при сжатии составляет через 1 сут 3...5 МПа, через 3 сут 22,5...30, через 28 сут 50...60 МПа. При длительном твердении (до 5 лет) прочность возрастает.

Цементный камень в раннем возрасте характеризуется высокой плотностью и водонепроницаемостью. Фильтрация воды через слой цементного камня на основе БРЦ в возрасте 1 сут под давлением 0,1 МПа прекращается через 6 ч. Через сутки твердения образцы полностью водонепроницаемы при давлении 0,6 МПа.

Наиболее высокой коррозионной стойкостью обладают расширяющиеся цементы на основе клинкера, содержащего C_3S до 60 % и не более 8 % C_3A . БРЦ, испытанный в 3- и 5 %-х растворах сульфата натрия и в грунтовой воде, содержащей 1 500 мг/л ионов SO_4^{2-} , имеет коэффициент стойкости соответственно 0,87; 0,92 и 0,96, что свидетельствует о его высокой сульфатостойкости.

БРЦ успешно применяется и при торкретировании поверхностей сооружений, при этом не применяют добавки — ускорители твердения, а высокая ранняя прочность цемента на основе САСП позволяет наносить каждый последующий торкретный слой практически без перерыва. Например, применение БРЦ при строительстве плавательного бассейна стадиона «Пионер» в Харькове позволило отказаться от сооружения металлического кожуха, что значительно сэкономило используемый металл и сократило сроки строительства. Выпуск БРЦ на основе клинкера, САСП и гипса на цементных заводах может быть организован без изменения технологической схемы производства. Стоимость БРЦ в 3 раза ниже стоимости обычного гипсоглинозёмистого расширяющегося цемента.

В Харьковском политехническом институте получен расширяющийся шлакопортландцемент на основе отходов переработки каолина, содержащий примерно 55 % SiO_2 ; 20 % Al_2O_3 ; 12,5 % SO_3 (10 % потери при прокаливании). Оптимальные составы этого цемента содержат 10 % сиштофа. Для предотвращения чрезмерно быстрого схватывания вводят 0,01 % технических лигносульфонатов. Цемент затворяется 2 %-м известковым молоком. Он расширяется уже в первые часы после затворения, к 7 сут расширение достигает около 4 мм на 1 м. Добавка до 10 % сиштофа не снижает прочности цементов и даже может увеличивать её до 20 %. Расширяющийся шлакопортландцемент можно использовать для получения торкрет-составов, самонапрягающихся бетонов, заделки швов, а также при возведении гидротехнических сооружений и в метростроении.

Установлена принципиальная возможность получения сульфатированных цементов на основе попутных продуктов химических предприятий, содержащих алюмосиликатные компоненты, из гипсосодержащего сырья. Использование в качестве исходных компонентов алюмокремнезёмистых отходов, фосфогипса, основного доменного шлака и мела снижает температуру обжига клинкера на 200 °С по сравнению с обычными цементами [56].

При производстве хлорида алюминия каолин подвергается двукратной термической обработке: сначала в печи прокаливания при 300 °С, а затем в печи хлорирования при 800...1 250 °С. Для регулирования температуры в печи хлорирования в каолиновую массу добавляют до 15 % каменного угля, обычно сгорающего не полностью. Образующиеся при такой технологии каолиновые отходы (разновидность сиштофов) отправляются в отвалы в виде кусков цилиндрической формы диаметром 35 мм и длиной 50...80 мм с окатанными основаниями. Средняя плотность отдельных зёрен составляет 1 270...1 570 кг/м³, водопоглощение — 28...43 %, насыпная плотность в высушенном состоянии — около 800 кг/м³.

Каолиновые отходы, состоящие в основном из кремнезёма и глинозёма, могут заменять шамот при изготовлении огнеупорных изделий и заполнителей для огнеупорных бетонов. Этому способствует наличие в термически обработанных отходах высокоогнеупорных минералов, таких как муллит и корунд. Такие отходы также могут использоваться в кирпичном производстве как отоющая и, при

включении угля, выгорающая добавки, а также в производстве тонкой керамики и кислотоупорных цементов и бетонов.

Многотоннажные отходы производства калийных удобрений — глинистосолевые шламы после удаления водного раствора солей оказываются близкими по составу к глинисто-карбонатно-ангидритным мергелям, которые могут использоваться при производстве цементного клинкера, стекла, керамики и др. Опытные промышленные испытания показали возможность использования частично обезвоженных шламов в производстве аглопорита.

Переработка глинисто-солевых шламов в строительные материалы по традиционным технологиям требует их обессоливания и промывки, а также очистки дымовых газов от образующейся при гидролизе хлоридов соляной кислоты. Глинисто-солевые шламы могут быть использованы в качестве добавок-интенсификаторов твердения и минеральных пластификаторов строительных растворов как наполнители резины и др.

2.4. Применение гипсосодержащих шламов в производстве цемента

На многих химических предприятиях при использовании серной кислоты образуются в значительном количестве гипсосодержащие шламы различного состава. Так, например, в производстве диоксида титана при нейтрализации растворов на 1 т TiO_2 образуется 4,0...8,0 м³ нейтрализованных сточных вод в зависимости от состава используемого сырья: 311 кг гипса при нейтрализации известняком и 324 кг гипса при нейтрализации известью, а также около 58 кг оксидов переходных металлов. Химический состав гипсосодержащих шламов, получаемых в процессе переработки серной кислоты, в том числе производства диоксида титана, приведён в табл. 2.4 [91; 96].

Таблица 2.4

Зависимость состава гипсосодержащего шлама
от качества перерабатываемого сырья

Образец/сырьё	Компоненты в шламе, %							
	CaSO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaCO
1. Ильменитовый концентрат	64...74	18...23	0,8...1,2	0,9...2,0	5,7...9,0	0,6...0,8	—	1,8...2,0
2. Титановая стружка	65...69	16...22	—	0,4...0,6	1,3...1,9	0,8...1,5	1,0...1,6	2,0
3. После обработки H ₂ SO ₄	89...93	0,8...2,1	0,6	0,6	0,2...0,6	0,9	0,8	1,1
4. Сернокислый ОТР	67...72	3,8...4,8	0,3...0,6	0,7...0,9	17,3...17,9	—	1,2...1,4	1,2...1,4
5. Отделение от сернокислого ОТР железного купороса	89...92	2,2...3,4	0,4...0,7	0,1...0,4	1,4...2,0	—	1,4...1,6	1,4...1,8

Приведённые гипсосодержащие шламы без специальной обработки не пригодны для изготовления строительных материалов. Они могут быть использованы только для мелиорации солонцовых земель. Снижение содержания железа в гипсосодержащем шламе, получаемом при переработке в производстве диоксида титана титановой стружки (стр. 2 табл. 2.4), позволяет его частично использовать для изготовления штукатурочной смеси совместно с добавкой шлакопортландцемента. Гипсосодержащий шлам, получаемый переработкой сернокислого ОТР (стр. 4 табл. 2.4), из-за высокого содержания примесей также не пригоден для изготовления строительных материалов. Отделение от сернокислых ОТР железного купороса значительно снижает в шламе содержание примесей, что повышает качество гипса. Повышается качество отходного гипсосодержащего шлама (стр. 3) после дополнительной обработки суспензий (стр. 1) серной кислотой и нейтрализацией их известковым молоком до pH 8,4...9,3, что позволяет использовать такой шлам для производства строительных материалов.

Проведённые промышленные испытания на Коркинском цементном заводе по использованию титаногипса, полученного нейтрализацией кислых сточных вод ТОО «Челак» при переработке ильменитовых концентратов, в качестве добавки к клинкерной массе перед её обжигом показали положительные результаты. Основным затруднением во время испытаний была забивка течек титаногипсом при подаче и дозировании. Для внедрения титаногипса в производство необходимо провести его гранулирование [91].

На предприятии ООО «Галоген» (Пермь) накопилось большое количество фторангидрида. В отличие от фосфогипса и титаногипса фторангидрид перед применением не нужно подвергать тонкому измельчению после обжига, так как он легко схватывается и твердеет. Например, образцы фторангидрида после измельчения в лабораторной мельнице до остатка на сите 0,2 мм не более 15 % представляют собой белый порошок, при затворении которого водой до достижения стандартной консистенции образуется тесто с нормальной густотой 42 %, сроки схватывания составляют: начало 14...14,5 ч, конец 16...17 ч [96; 237].

Как видно, материал обладает медленным твердением, а прочность образца растёт вплоть до 28 сут и достигает при сжатии 11 МПа, при этом в первые сутки материал не имеет прочности. Кроме того материал до 7 сут имеет растущую усадку до 6 мм/м, после чего линейные размеры образцов стабилизируются. Одним из путей интенсифицирования процесса твердения является введение в смесь с фторангидридом добавки строительного гипса марки Г-7А11, в результате чего начало схватывания можно изменить от 3 мин до 13 ч и конец схватывания от 4 мин до 17 ч. Полученные таким способом образцы с содержанием 1...12 % полуводного гипса являются практически безусадочными [92].

Кроме производства вяжущих и изделий на их основе известны и другие пути утилизации гипсосодержащих отходов. Опыты показали, что добавка до 5 % фосфогипса в шихту при производстве кирпича интенсифицирует процесс сушки и способствует повышению качества изделий. Объясняется это улучшением керамико-технологических свойств глиняного сырья за счёт присутствия основного компонента фосфогипса — двуводного сульфата кальция.

Возможно использовать как гипсовое вяжущее и гипсосодержащие шламы гальванического производства. Они могут быть переработаны в сырьевые продук-

ты для других производств. Например, для специализированного производства по хромированию можно рекомендовать получение компонентов полировальных паст из обезвоженных и высушенных шламов гидроксидов железа и хрома. Утилизировать шламы из оксида цинка можно для получения резинотехнических изделий после фильтрования, промывки, сушки, обжига при температуре 600 °С и помола до необходимой степени дисперсности.

Небольшое количество примесей других тяжёлых металлов не оказывает отрицательного влияния на качество полученных изделий при утилизации гальваношлама. При обработке хромосодержащих шламов фосфорной кислотой можно получить связующее для производства огнеупорных материалов и керамических изделий специального назначения.

Учитывая сложный и постоянно изменяющийся состав шламов гальванического производства, целесообразно осуществлять утилизацию шламов в много-тоннажных производствах с минимальными переделами. Предложено использование гипсосодержащих шламов в промышленности строительных материалов для производства кирпича, бетона, асфальтобетона, компонентов строительной керамики. Добавление (до 5 %) шламов к строительным сырьевым примесям в некоторых случаях улучшает строительно-технические свойства силикатов: например, введение алюминий- и хромосодержащих шламов в бетоны снижает их водопроницаемость.

При утилизации шлама высокотемпературной обработкой гидроксиды и другие соединения тяжёлых металлов превращаются в труднорастворимые стабильные оксиды. Введение силикатных и щелочных добавок позволяет получить на их основе стеклованную массу. В качестве силикатного составляющего можно использовать песок (10...15 %), а для достижения сыпучего состояния добавляют опилки, угольную пыль, торф. Сжигание проводится при температуре плавления силикатов. К аналогичному результату приводит сплавление шламов с металлургическими шлаками.

2.5. Методы получения расширяющегося цемента из отходов производств

По экспертным оценкам, в мире ежегодно образуется около 160 млн т синтетического гипса различного состава, который в значительных объёмах может быть использован для изготовления различных марок цемента. Высокими вяжущими свойствами обладает смесь приведённого далее состава алюмокальцита и гипса при затворении их водой, а изделия на их основе водонепроницаемы в связи с повышенным расширением при наборе прочности [54; 56]:



Вяжущими свойствами при определённых условиях обладают также хлорид и сульфат магния, которые при взаимодействии с оксидом магния в соотношении примерно 1:3 образуют цементные камни различного состава и прочности.

Одним из перспективных направлений использования гипсосодержащих шламов может быть производство расширяющих добавок к цементам. Возможность применения гипсосодержащего шлама для изготовления расширяющих добавок к цементу подтверждена испытаниями опытных партий цемента, полученных

на Еманжелинском кирпичном заводе [184]. Учитывая наличие в Уральском регионе большого количества промышленных отходов с высоким содержанием кальция, кремния и алюминия и низким содержанием железа и других металлов, были наработаны опытные партии расширяющегося цемента. Химический состав применяемых для наработки лабораторных образцов и опытных партий расширяющегося цемента приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Химический состав отходов производств,
применяемых для опытных партий цемента, %

Отходы	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	CaSO ₄	MgO	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃
Алюминиевый отработанный катализатор	97,1	2,3	0,6	–	–	–	–
Гипсосодержащий шлам	0,6	26,2	–	68,4	1,0	2,1	2,0
Пыль шамотных печей	29,7	–	59,5	–	2,7	3,4	–
Пыль обжига известняка	–	74,2	1,8	–	2,8	–	21,2

Перед началом работ отходы предварительно просеивали через сито № 008, после чего тщательно смешивали в смесителе в соотношении: смесь № 1 ((1...3):3:16:0) и смесь № 2 ((2...7):36:2:5).

После смешения смеси подвергали термообработке при температуре 950...1050 °С до спекания. Затем прокалённую смесь охлаждали, измельчали и просеивали на сите № 008.

Из полученных партий и портландцемента марки 400, взятых в соотношении 1:4, изготавливали цементное тесто при водоотношении 0,4 и готовили образцы в специальных формах размером 40×40×160 мм. После выдержки образцов в течение 1, 7 и 28 сут проверяли расширение цементных камней и испытывали их на прочность (на изгиб) и водопопроницаемость по методике ГОСТ 11052-78 «Цемент гипсоглинозёмистый расширяющийся».

На основании полученных данных лабораторных исследований были наработаны опытные партии смесей двух составов: смесь № (3:4:15:1) и смесь № 4 (3:17:2:3).

Опытные партии весом по 80 кг каждая после прокаливании при температуре 1050 °С, охлаждения и измельчения в шаровой мельнице до остатка на сите № 008 3,0 и 3,5 %. Из отобранных образцов и портландцемента марки 400, взятых в соотношении 1:4, изготовили цементное тесто при водоотношении 9,4 в специальных формах размером 40×40×160 мм. После выдержки образцов в течение 1, 7 и 28 суток проверили расширение цементных камней и испытали их на прочность (на сжатие) и водонепроницаемость по тем же методикам, что и лабораторные образцы.

Результаты испытаний образцов опытных партий приведены в табл. 2.6.

Из приведённых данных видно, что наилучшие результаты получены при использовании для изготовления опытных партий из трёхкомпонентной смеси: алюминиевого отработанного катализатора, гипсосодержащего шлама и пыли, полученной при прокаливании шамота, взятых в соотношении 4:15:1.

Таблица 2.6

Свойство образцов опытных партий цемента

Образец	Расширение (%) за время твердения, сут			Прочность (МПа) за время твердения, сут			Водонепроницаемость (атм) за время твердения, сут		
	1	7	28	1	7	28	1	7	28
1	0,80	0,80	0,85	29,5	32,6	40,0	1,0	5,0	15,0
2	0,60	0,65	0,65	26,2	30,1	38,0	1,0	3,0	6,0
3	0,80	0,90	0,95	33,1	36,5	48,0	1,5	8,0	16,0
4	0,65	0,70	0,70	27,3	31,1	39,0	1,0	6,0	10,0

2.6. Применение кальций- и магнийсодержащей пыли в производстве цемента

В производстве металла, химических веществ, строительных материалов и других руд образуются огромные количества кальций- и магнийсодержащих отходов — пыли уноса, химический состав которых приведён в табл. 2.7 [91].

Таблица 2.7

Химический состав кальций- и магнийсодержащих отходов, %

Пыль	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₂	Прочие
Известковая	45...50	1,2...4,8	6,1...7,0	3,8...4,5	0,8...1,0	30...40
Магнезитовая	22...28	45...47	0,5...2	0,8...1,9	0...1,6	20...22
Доломитовая	40...50	20...30	0,1...1,0	0,2...0,5	0,2...0,5	26...29
Мраморная	88,0	1,2	2...3	—	5,0	1...3

Пыли указанного состава возможно использовать вместо технических оксидов кальция и магния для изготовления цемента и различных строительных и теплоизоляционных материалов. Так, например пыль, улавливаемая при обжиге известняка, в значительных объёмах применяется для получения силикатного кирпича. Особенность технологии получения силикатного кирпича состоит в том, что известковая пыль совместно с золой предварительно обрабатывается в автоклаве при температуре 170...200 °С, после чего масса подвергается формованию и термической обработке [97].

Отходная известковая пыль может также применяться взамен извести и для изготовления других, в том числе теплоизоляционных материалов (например, асбесто-известково-кремнезёмистых, ячеистых бетонов и др.).

Композиция для изготовления теплоизоляционного покрытия, включающая жидкое стекло, цемент и магнийсодержащий наполнитель, отличается тем, что для повышения термостойкости содержит портландцемент, а в качестве магнийсодержащего наполнителя — отработанный совелит при следующем соотношении компонентов (%): жидкое стекло 40...53; портландцемент 20...26; отработанный совелит 21...40 (АС № 1076413).

Мраморная пыль используется в производстве цемента и как наполнитель при изготовлении лакокрасочных материалов. Она в значительных объёмах может также использоваться для изготовления литых изделий с применением различных связующих для изготовления различных строительных изделий.

2.7. Повышение содержания оксида кальция при обжиге карбонатов кальция

При добыче и обогащении кальцийсодержащего сырья (кальцита, мела, мрамора) образуется огромное количество кальцийсодержащей пыли, которая пока не находит широкого применения и накапливается на месте добычи. Так, например, при добыче известняка в карьерах Коркинского и Катав-Ивановского районов Челябинской области в отвалах накоплено соответственно 5 и 14 млн т отходов пыли известняка [96]. Огромное количество пыли, образующейся при добыче и измельчении известняка, накоплено в карьерах в районе Чебаркуля. Такие пыли после термообработки разлагаются с получением оксида кальция и углекислого газа и могут более эффективно использоваться как мелиоранты, так как известкование в значительной степени повышает урожайность многих культур.

В промышленных условиях пока нет эффективного метода термообработки такой пыли в основном из-за отсутствия экономичных технологий и особенно оборудования. В связи с этим предлагается эффективная технология термической обработки мраморной и кальцитовых пыли при температуре 700...900 °С в печах кипящего слоя, технологическая схема которой приведена на рис. 2.1.

Для обеспечения эффективной прокалики отходной пыли она распыляется при подаче в печь кипящего слоя углекислым газом, подаваемым в шнек. После печи прокалённая пыль подаётся в циклон, где от неё отделяются более крупные частицы. Тонкодисперсная пыль газовым потоком подаётся на рукавный фильтр (6), на котором она отделяется и передаётся в бункер готовой продукции (12), а очищенный углекислый газ подаётся газодувкой (7) в газгольдер (8), откуда он компрессором (9) затапливается в баллоны (10). Основная часть прокалённой пыли по мере накопления в приёмнике печи шнеком (11) выводится в бункер готовой продукции (12). В связи с тем, что обогрев печи ведётся природным газом с подачей кислорода, основная часть прокалённой пыли по мере накопления в приёмнике печи шнеком (11) выводится в бункер готовой продукции (12).

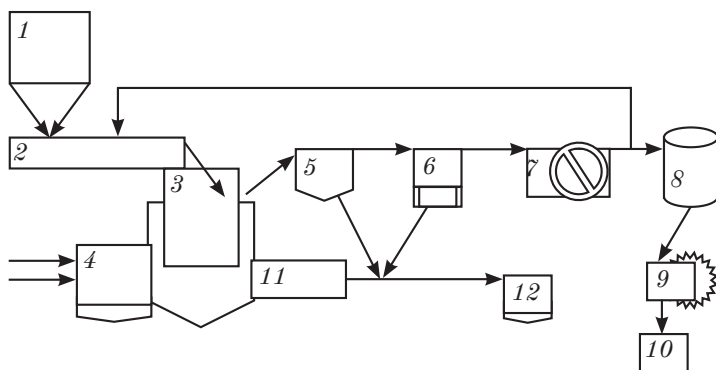


Рис. 2.1. Технологическая схема термической обработки пыли мрамора (кальцита): 1 — бункер пыли; 2 — загрузочный шнек с подачей углекислого газа; 3 — печь кипящего слоя; 4 — топка с подачей природного газа и кислорода; 5 — циклон; 6 — рукавный фильтр; 7 — газодувка; 8 — газгольдер, 9 — компрессор; 10 — баллоны с углекислым газом; 11 — выгрузной шнек; 12 — бункер готовой продукции

очистки углекислого газа высокой концентрации, это позволяет его использовать в баллонах для оргсинтеза, производства мочевины и других продуктов.

Таким образом, используя указанные отходы, возможно решить вопрос обеспечения высокоэффективными мелиорантами предприятия и фермеров области.

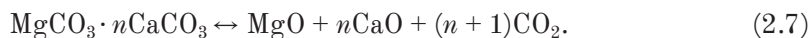
2.8. Перспективный метод получения оксидов кальция и магния из доломита

В доломите при нормальных условиях практически отсутствуют оксиды магния и кальция. При прокаливании доломита при температуре 1 100 °С химический состав одной из проб составляет (%): CaO 56, MgO 36, SiO₂ 1,9, R₂O₃ 2,68. При прокаливании при температуре 700...750 °С разлагается только магнезит (MgCO₃), переходя в MgO. В связи с этим, в зависимости от температуры прокаливания доломита, возможно получать различные продукты, находящие применение в народном хозяйстве.

Сырой металлургический доломит получают измельчением и классификацией природного доломита. По химическому составу доломит подразделяют на два класса, содержащие соответственно 19 и 17 % MgO и 3,5 и 5,0 % SiO₂ [199].

Как уже было ранее сказано, природный доломит обжигают по сухому способу во вращающихся печах при температуре 1 800 °С или в шахтных печах при температуре 2 000 °С с добавкой 2...3 % окалины (для снижения спекания доломита и предотвращения гидратации).

Доломит при нагревании разлагается по реакциям



Первая реакция необратима и происходит при температуре 650...750 °С, вторая обратима и протекает при 900...950 °С. Прокаливанием доломита при температуре 1 100 °С получается смесь оксидов, содержащая (%): CaO 56; MgO 36; SiO₂ 1,9; RO₂ 2,68. При температуре 700...750 °С разлагается только MgCO₃ с образованием MgO и CO₂. Обожжённый доломит применяют для производства смолодоломитовых изделий. Для недопущения гидратации доломит хранят в бункерах, обогреваемых горячим углекислым газом.

В сельском хозяйстве доломит применяют для минеральной подкормки как мелиорант и низкокачественное удобрение. Особенно перспективен рынок стекломagneйного листа (СМЛ), производство которого быстрыми темпами развивается в Европе и Китае, а в России пока такой лист не производится. Кроме того, горькая соль и бишофит, получаемые с использованием доломита, широко применяются для производства строительных и огнеупорных материалов и изделий; доломитовая мука используется в производстве стекла и т. д.

При прокаливании доломита при температуре 1 400...1 600 °С получается обожжённый доломит, который пригоден для производства смолодоломитовых огнеупоров, применяемых при кладке конверторов. Обожжённый доломит быстро набирает углекислый газ, поэтому срок хранения такого доломита не превышает 2...3 сут. В связи с этим организация производства такого огнеупорного доломита

более всего целесообразна на территории металлургического предприятия, имеющего конверторные цехи, например, ММК, ЧМК и др. [199].

С учётом изложенного для получения оксидов кальция и магния предлагается применять образующуюся при добыче и обогащении доломита тонкодисперсную пыль, подвергая её термообработке в печах кипящего слоя. Технологическая схема переработки тонкодисперсной доломитовой пыли приведена на рис. 2.2.

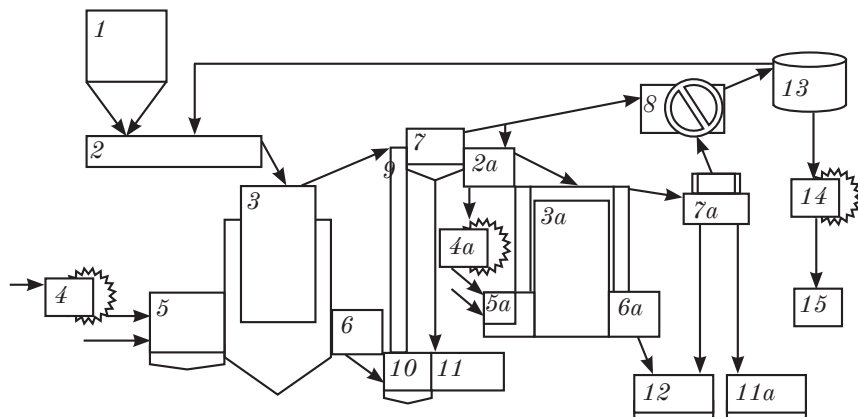


Рис. 2.2. Технологическая схема термообработки пыли доломита: 1 — бункер сырья; 2, 2а — шнеки подачи пыли в печь кипящего слоя; 3, 3а — печи кипящего слоя; 4, 4а — вентиляторы подачи кислорода в топки; 5, 5а — топки для сжигания газа; 6, 6а — шнеки вывода пыли из печей; 7, 7а — воздушные сепараторы; 8 — вентилятор горячего дутья; 8 — газгольдер для углекислого газа; 9 — ковшовый транспортёр; 10 — бункер смеси оксида магния и карбоната кальция; 11, 11а — бункеры оксида магния; 12 — бункер оксида кальция; 13 — газгольдер углекислого газа; 14 — компрессор; 15 — газораспределительная станция

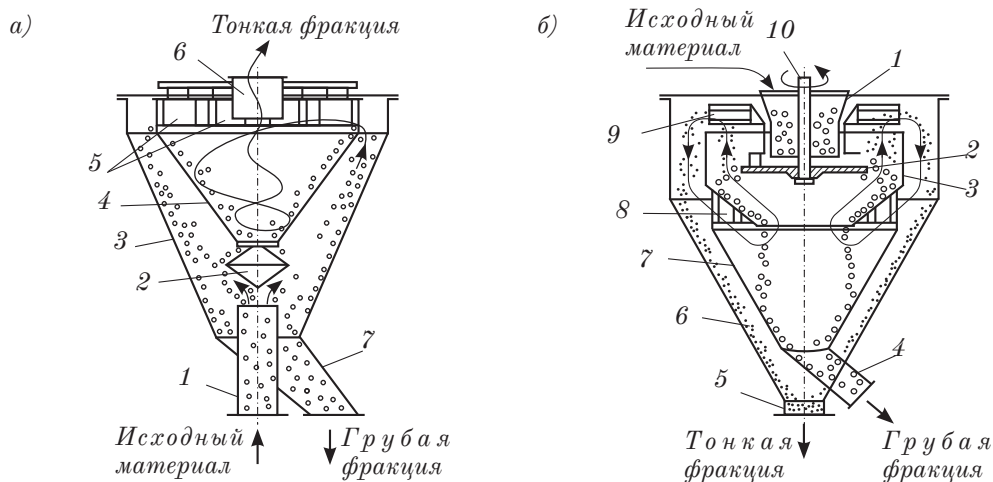


Рис. 2.3. Схемы воздушных сепараторов: а) воздушно-проходной: 1, 6, 7 — патрубки; 2 — отбойный конус; 3 — корпус; 4 — внутренний конус; 5 — лопатки завихрителя; б) воздушно-циркуляционный: 1, 4, 5 — патрубки; 2 — диск; 3, 7 — конусы; 6 — корпус; 8 — лопатки завихрителя; 9 — вентиляторное колесо; 10 — вал

Процесс термической обработки доломитовой пыли ведут в первой печи при температуре 700...750 °С, а во второй печи при температуре 900...950 °С. Полученная при термообработке в первой печи смесь оксида магния и карбоната кальция, имеющих удельный вес соответственно 2,7 и 3,6 кг/м³, разделяется в сепараторе (7, 7а), конструкция которого приведена на рис. 2.3 [95]. Оксид магния собирается в бункере (11), а карбонат кальция с примесью оксида магния шнеком (2а) подаётся во вторую печь, где прокаливается и далее подаётся в сепаратор (7а), в котором от оксида кальция отделяется примесь оксида магния. Углекислый газ после сепаратора вентилятором направляется в газгольдер и далее компрессором затаривается в баллоны.

Полученные при сепарации оксиды кальция и магния имеют значительно меньше примесей, чем получаемые другими методами, и поэтому могут более эффективно использоваться в промышленности и сельском хозяйстве.

2.9. Основные методы использования некондиционных доломитов и магнезитов

Некондиционные доломиты представляют собой двойную углекислую соль кальция и магния состава $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кальций и магний в решётке которой попеременно чередуются вдоль тройной оси. Как указывалось ранее, разложение доломита происходит в интервале температур 650...950 °С. Наиболее вероятной является диссоциация, протекающая на первой стадии с образованием оксида магния и карбоната кальция по приведённой выше реакции (2.6), карбонат кальция разлагается только частично, полностью же он разлагается только при температуре 700...950 °С.

Основной проблемой при разложении доломита является полное разделение оксидов магния и кальция, что затрудняет использование доломита в больших масштабах. Применение доломита в качестве сырья для производства щебня и доломитовой муки, спрос на которую ограничен, не решает в стране проблему переработки в больших объёмах некондиционных доломитов и магнезита, что приводит к их накоплению в огромном количестве.

Например, в Сатке (Челябинская область) при эксплуатации восьми карьеров месторождений магнезита накоплено около 170 млн т вскрышных пород доломита и некондиционных магнезитов с большим содержанием доломита. Решение вопроса по их промышленной переработке с получением кондиционных строительных материалов, особенно магнезиальных вяжущих, является важнейшей задачей для коллектива комбината «Магнезит» [134].

Основной причиной сложного разделения доломита на оксиды магния и кальция является отсутствие чёткой границы разложения карбонатов магния и кальция. Для получения вяжущего из доломита обжиг следует вести так, чтобы его магниевую составляющую разложить при требуемых температурах до оксида магния и исключить образование в нём оксида кальция, не допуская разрушения доломитового камня. Для этого необходимо увеличить температурный интервал между процессами декарбонизации карбонатов магния и кальция.

Известны методы снижения температуры обжига магнезиальной составляющей доломита — это направленное формирование материала заданного качества

путём управления процессами разложения и кристаллизации исходных пород с помощью составления шихты из нескольких компонентов, то есть применения добавок-интенсификаторов обжига.

Так, например, специалисты кафедры строительных материалов Южно-Уральского государственного университета считают, что наиболее эффективной добавкой является шлам карналлитовых хлораторов (ШКХ), являющийся отходом производства металлургического магния и представляющий собой смесь оксида магния и карналлита ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), а также некоторого количества хлорида натрия. В его присутствии наблюдалось максимальное снижение температуры разложения карбоната магния (на 200 °С). Запасы таких отходов велики, и его применение не только позволит разделить карбонаты магния и кальция при обжиге доломита и получать магниезиальные вяжущие высокого качества и известь, но и ликвидировать отходы, влияющие отрицательно на окружающую среду [136].

На этой же кафедре ведутся исследования по расширению сферы применения магниезиальных вяжущих. Исследованием было выявлено, что введение таких вяжущих в шлаки с высоким содержанием железа позволяет получать магниезиальные материалы с повышенной прочностью, водостойкостью и значительным снижением гигроскопичности строительных материалов на хлоридных затворителях [211]. Шлак никелевого производства для магниезиальных вяжущих систем является ещё и ускорителем твердения.

Использование гранулированных никелевых шлаков позволит саткинский магнезитовый порошок (ПМК-75) или другое магниезиальное вяжущее, полученное из магнезитов 3, 4-го сортов и не пригодное для производства огнеупоров, направить на производство недорогих, экологически чистых, обладающих специфическими свойствами магниезиальных материалов, необходимых для современной инфраструктуры городов. Это затормозит ввоз магниезиальных изделий сомнительного качества из Китая.

Глава 3

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГИПСА И СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

3.1. Общая характеристика гипса и гипсовых вяжущих и области их применения

Одним из распространённых видов кальцийсодержащего сырья является гипс. Гипс в природе встречается в виде двуводного сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), природного ангидрида (CaSO_4). Сырьём для производства гипсовых вяжущих веществ служат сульфатные горные породы, преимущественно минерал двуводный гипс. Гипс получают также из некоторых отходов промышленности путём нейтрализации ими отработанной серной кислоты и сточных вод, содержащих серную кислоту и сульфаты различных металлов.

К наиболее распространённым вяжущим относятся строительный гипс и его разновидность — высокопрочный гипс, а также формовочный и медицинский гипс (быстротвердеющий), ангидритовый цемент и высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) (медленнотвердеющий) [91; 96]. Гипс строительный является продуктом обжига тонкоизмельчённого двуводного гипса. На отдельных заводах после обжига гипс подвергают вторичному помолу. Он относится к мелкокристаллической разновидности гипсового вяжущего вещества, что увеличивает водопотребность при затворении строительного гипса водой до стандартной консистенции теста. В отвердевшем состоянии обладает невысокой прочностью — 2...16 МПа. Но прочность на сжатие уменьшается с увлажнением образцов.

Гипс формовочный состоит также из полугидрата сульфата кальция, отличаясь от гипса строительного большей тонкостью помола.

Гипс высокопрочный (эстрих-гипс) является продуктом тонкого помола α -полугидрата, получаемого в результате тепловой обработки в условиях, в которых вода из гипса выделяется в капельножидком состоянии. Такие условия возможны в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,15...0,3 МПа. При температурах обжига 800–950 °С помимо обезвоживания гипсового сырья происходит и частичная термическая диссоциация с образованием CaO , активизирующего химическое взаимодействие вяжущего с водой и ускоряющего процессы твердения.

Из двуводного гипса получают в основном низкообжиговое вяжущее — строительный гипс (100...110 °С) и высокопрочный (115...170 °С) гипс. При более высоких температурах обжига гипса образуется β - и α -обезвоженный полугидрат (170...220 °С). При температуре 239...320 °С получают растворимый ангидрит, при 500...800 °С — нерастворимый ангидрит, при 800...1 000 °С получается высокообжиговый, или эстрих-гипс [212]. Характеристика гипсовых вяжущих различных марок приведена в табл. 3.1 (ГОСТ 125-79).

Таблица 3.1

Пределы прочности образцов
размером 40×49×100 мм
в возрасте 2 ч, МПа, не менее

Марка	При сжатии	При изгибе
Г-2	2 (20)	1,2 (12)
Г-3	3 (30)	1,8 (18)
Г-4	4 (40)	2,0 (20)
Г-5	5 (50)	2,5 (25)
Г-6	6 (60)	3,0 (30)
Г-7	7 (70)	3,5 (35)
Г-10	10 (100)	4,5 (45)
Г-13	13 (130)	5,5 (55)
Г-16	16 (160)	6,0 (60)
Г-19	19 (190)	6,5 (65)
Г-22	22 (220)	7,0 (70)
Г-25	25 (250)	8,0 (80)

Полугидрат, являющийся главной составной частью строительного гипса, получают при нагревании при 110 °С и нормальном давлении. Он состоит из мелких кристаллов плотностью 2,67...2,68 г/см³ и обладает повышенной водопотребностью. α-полугидрат получают нагреванием гипса под давлением 1,3 атм. Он состоит из крупных кристаллов в виде длинных прозрачных игл или призм, плотностью 2,72...2,73 г/см³; обладает пониженной водопотребностью и повышенной прочностью.

Как и любые вяжущие вещества, гипсовые вяжущие при смешивании с водой образуют пластичное тесто, превращающееся со временем в камневидное тело.

В процессе твердения гипсовых вяжущих можно выделить три этапа:

- подготовительный — образование раствора, насыщенного по отношению к продуктам гидратации;
- период коллоидации (схватывание) — переход новообразований в раствор в гелеобразном виде, минуя растворение;
- период кристаллизации (твердение) — перекристаллизация коллоидных частиц в большие кристаллы и образование сростка.

При твердении строительного гипса происходит химическая реакция присоединения воды и образования двуводного сульфата кальция:



Схватывание (загустевание) гипсового теста начинается с образования рыхлой пространственной коагуляционной структуры, в которой кристаллики двуводного гипса связаны слабыми вандерваальсовыми силами молекулярного сцепления. После схватывания происходит твердение, обусловленное ростом кристаллов новой фазы, их срастанием и образованием кристаллизационной структуры. Свежеизготовленные гипсовые изделия сушат (при 60...70 °С), что повышает прочность контактов срастания кристаллов и самих изделий вследствие удаления плёночной воды.

Начало схватывания наступает не ранее 2 ч, предел прочности при сжатии составляет 10...20 МПа, а водостойкость несколько выше, чем у гипсовых вяжущих и ангидритового цемента. Отличительной особенностью гипсовых вяжущих веществ является их низкий срок схватывания, что вызывает определённое неудобство при производстве строительных работ. По срокам схватывания они разделяются на быстро-, нормально- и медленнотвердеющие. Для продления сроков схватывания в гипсовое тесто нередко вводят добавки-замедлители, например, кератиновый клей, сульфитно-дрожжевую бражку. Они адсорбируются частицами гипса, затрудняя их растворение и начало схватывания.

Основными характеристиками гипсовых вяжущих служат сроки схватывания, тонкость помола, прочность при сжатии и растяжении, водопотребность и др.

По срокам схватывания ГОСТ 125-79 предусматривает выпуск следующих вяжущих: быстротвердеющего (индекс А), с началом схватывания не ранее 2 мин, конец не позднее 15 мин; нормальнотвердеющего (индекс Б), с началом схватывания не ранее 6 мин, конец не позднее 30 мин; медленнотвердеющего (индекс В), с началом схватывания не ранее 20 мин (конец схватывания не нормируется).

Тонкость помола характеризуется массой гипсового вяжущего (доля пробы, взятой для просеивания, но не менее 50 г), оставшегося при просеивании на сите с ячейками размером в свету 0,2 мм. Установлены три степени помола, обозначаемые соответственно I, II, III: I (грубый помол) — остаток на сите не более 30 %; II (средний помол) — остаток на сите не более 15 %; III (тонкий помол) — остаток на сите не более 2 %.

Марку гипсовых вяжущих (от Г-2 до Г-25) характеризуют по прочности при сжатии образцов-балочек 40×40×160 мм в возрасте 2 ч после затворения водой. Минимальный предел прочности при сжатии соответствующих марок меняется в пределах 2...25 МПа, а при изгибе — 1,2...8,0 МПа.

Водопотребность гипсового вяжущего определяется количеством воды вяжущего, необходимой для получения гипсового теста стандартной консистенции (диаметр расплыва 180±5 мм). В связи с этим необходимо для получения гипсового удобоукладываемого теста применять в 3...6 раз больше воды от применяемой по химической реакции гидратации. Избыток воды остаётся в порах, затем испаряется, поэтому получившийся в результате твердения полуводного гипса гипсовый камень обладает высокой пористостью, достигающей 40...60 % и более. Чем больше используется воды затворения, тем выше пористость камня, а прочность его соответственно меньше. Прочность гипсовых образцов, высушенных при температурах до 330 К, в 2...2,5 раза выше прочности влажных образцов после 1,5 ч твердения.

Гипс широко применяются для получения следующих материалов (%): строительной штукатурки — 45,0, цемента — 43,0, сульфата аммония — 6,0, регулятора почвы — 4,0, серной кислоты — 2,0. Строительный гипс используется для изготовления известково-гипсовых штукатурочных растворов, перегородочных плит и панелей и других изделий. Ангидритовый цемент применяют для изготовления кладочных и штукатурочных растворов, а также для получения бетонов и различных строительных деталей.

Ангидритовый цемент, состоящий преимущественно из безводного сульфата кальция, получают измельчением ангидрита, а также тонким измельчением природного ангидрита с добавкой катализатора.

Высокообжиговый гипс (эстрих-гипс) обладает низкой тепло- и звукопроводностью и поэтому применяется для изготовления теплоизоляционных полов, перекрытий и различных перегородок.

Обжиговые неводостойкие (воздушные) гипсовые вяжущие применяются для изготовления изделий, эксплуатируемых внутри зданий, такие как низкообжиговые плиты, сухие смеси, отделочные растворы и т. д. Для изготовления водостойких вяжущих применяется гипс различных характеристик, например, для изготовления бетонных блоков с добавкой цемента или асбоцемента, а также для изготовления гипсоцементно-пуццолановых, гипсоцементно-шлакопуццолановых, композиционных ангидритовых вяжущих, гипсоизвестково-шлаковых вяжущих [70; 212].

3.2. Перспективы применения гипсодержащих шламов для стройматериалов

Все образующиеся сегодня в мире отходы синтетического гипса являются перспективным сырьём для промышленности строительных материалов. Наибольшее количество отходного гипса (фосфогипса) получается при производстве фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений [91; 96].

В России для получения фосфорной кислоты и фосфорсодержащих удобрений применяются фосфориты Каратау с содержанием P_2O_5 24,0...26,0 % и хибинские апатиты с содержанием P_2O_5 39,0...46,8 %. В связи с тем, что фосфориты содержат значительное количество примесей (2,5...12,0 % Fe_2O_3 , 2...6 % MgO , а также SiO_2 и $CaCO_3$), для сульфатизации такого сырья экономически выгодно применять 55...60 %-ю отработанную гидролизную кислоту. Поэтому практически на всех химических предприятиях одновременно строят производства серной кислоты, пигментов и минеральных удобрений. В рудах, применяемых для получения фосфорной кислоты, наряду с основными оксидами (фосфора, кальция, железа, алюминия) и фтором содержатся микропримеси мышьяка, кадмия, меди, хрома, урана и т. д., которые в значительной степени (от 4,0 до 50,0 %) переходят в фосфогипс. Эти примеси являются основным препятствием использования фосфогипса в промышленности и сельском хозяйстве.

В связи с этим фосфогипс без предварительной очистки от указанных примесей, особенно мышьяка, свинца и радиоактивных элементов, не применим вместо природного гипса [96].

В настоящее время около 1,7 млн т фосфогипса ежегодно используется для получения гипсовых вяжущих и 240 тыс. т — для производства цемента, что составляет около 5,0 % получаемого фосфогипса. В результате незначительной переработки на предприятиях в отвалах скопилось более 130,0 млн т фосфогипса. Однако зарубежными фирмами фосфогипс используется более широко, в том числе и в производстве цемента. Например, в Австрии весь фосфогипс перерабатывается в серную кислоту, известь и цемент.

3.3. Получение гипса из отработанных растворов электролита и серной кислоты

3.3.1. Влияние примесей и условий обработки кислот на их качество

Кислоты в процессе обработки сырья и различных продуктов, взаимодействуя с ними, связывают отдельные элементы и разбавляются водой. После снижения активности разбавленные кислоты с примесями соединений металлов выводятся из технологических циклов, поэтому и требуется в дальнейшем решать вопрос их эффективного применения.

В процессе обработки сырья и металла кислотами образуются в значительном количестве отработанные кислоты, содержащие различные примеси, имеющиеся в сырье, что осложняет их регенерацию и дальнейшее применение. Например, в производстве диоксида титана сульфатным способом образуется на 1 т диоксида титана 3...4 т отходной гидролизной кислоты приведённого в табл. 3.2 состава [96].

Таблица 3.2

**Зависимость состава гидролизной кислоты производства диоксида титана
от вида сырья**

Компонент	Ильменитовый концентрат	Титановый шлак	Титановая стружка
Серная кислота	17,5...25,8	23,5...25,0	16,0...22,0
Сульфат железа	6,1...7,8	2,5...6,0	0,1...0,4
Сульфат алюминия	1,5...2,0	1,3...1,6	2,2...3,2
Сульфат марганца	0,3...0,8	0,1...30,3	0,2...0,5
Сульфат магния	3,0...3,5	2,8...3,6	3,6...4,2
Сульфат хрома	0,2...0,5	0,1...0,3	0,8...1,2
Сульфат титана	1,0...1,6	1,0...1,2	0,6...1,6

Получаемая в процессе производства диоксида титана гидролизная кислота не пригодна для получения различных продуктов не только из-за низкой концентрации серной кислоты, но и по причине высокого содержания в ней различных примесей. В связи с этим использование такой гидролизной кислоты для получения различных продуктов без её концентрирования и отделения примесей практически невозможно.

Так, упаренная гидролизная кислота в аппарате фирмы «Нордак» с применением погружной горелки на бывшем лакокрасочном заводе Челябинска с концентрацией до 70 % кислоты длительное время применялась в смеси с концентрированной серной кислотой для сульфатизации ильменитового концентрата в действующих цехах диоксида титана.

На отдельных предприятиях для регенерации отработанной серной кислоты применяются печи кипящего слоя, в которых отработанную кислоту подвергают термическому разложению при высокой температуре (до 1 000 °С) с получением серосодержащих газов и тонкодисперсных оксидов металлов. Серосодержащие газы перерабатывают в серную кислоту по применяемой в промышленности технологии, а тонкодисперсные оксиды металлов, отделённые от серосодержащих газов в электрофильтрах, используют для изготовления грунтовок. Этот метод утилизации отработанных кислот также высокзатратен и редко применяется в промышленности.

Основными недостатками этих процессов являются наряду с применением дорогостоящей коррозионностойкой аппаратуры значительное загрязнение получаемой кислоты солями и продуктами термического разложения и отсутствие эффективных решений по их применению, что видно из данных табл. 3.3 [96].

Таблица 3.3

Изменение состава гидролизной кислоты в процессе концентрирования

Проба кислоты	Концентрация кислоты, %	Массовая доля сульфатов в фильтрате в пересчёте на оксиды, %					Общее содержание, %
		Fe	Ti	Al	Cr	Mn	
Исходная гидролизная кислота	19,8	13,3	0,6	0,6	0,3	0,5	16,7
Упаренная кислота	75,0	0,9	Следы	0,5	0,8	0,3	3,2

Применение выпарных аппаратов даже с погружной горелкой для концентрирования кислот экономически невыгодно. Так, например, эксплуатационные затраты такой установки мощностью 50,0 тыс. т TiO_2 в год составляют с учётом термического разложения солей 2,3...2,7 млн долл. США. Кроме этого, капитальные вложения на создание установок достигают 37,0...39,0 % общих затрат производства диоксида титана, что экономически невыгодно.

Одна из основных трудностей регенерации отработанных кислот состоит в осаждении и отделении растворимых солей, выделяющихся при регенерации большого количественного состава (100...120 кг на 1 т концентрированного раствора), а также в необходимости применения специального коррозионно-стойкого дорогостоящего оборудования. Регенерированная гидролизная серная кислота с 60...70 %-й концентрацией после отделения от неё солей на предприятиях ПО «Химпром» и НПО «Титан» в значительных объёмах применяется для производства аммофоса и других удобрений, а отделённые соли пока не находят промышленного применения и складываются на территории предприятий, занимаемая большие территории.

После разрушения электродов при эксплуатации автотранспорта образуются отходы электролита, а при добыче руд цветных металлов шахтным методом выделяются в значительных объёмах кислые шахтные воды.

На большинстве предприятий отработанные электролит, серная кислота и шахтные воды нейтрализуются известью или известковым молоком. Нейтрализация кислот ведётся в ёмкостях, оборудованных быстроходными мешалками, а образующиеся шламы отделяются от суспензий на вакуум-фильтрах или в отстойниках различной конструкции. При их нейтрализации в реакторе и длительном отстое в отстойниках образуется гипс с примесью имеющихся в отходах соединений металлов, которые также выпадают в осадок. Химический состав указанных растворов приведён в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Химический состав электролита, отработанной серной кислоты и шахтных вод, %

Компонент	Электролит	Отработанная серная кислота		Кислые шахтные воды
		до регенерации	регенерированная	
H_2SO_4	24...26	19,8	75,0	5...7
FeSO_4	—	7,2	1,3	3...6
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	—	0,3	0,8	—
PbSO_4	5...6	—	—	—
CuSO_4	—	—	—	3...4
ZnSO_4	—	—	—	4...6
Вода	65...70	74...78	25	73...77

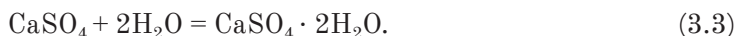
Для нейтрализации отработанных кислот возможно применение отработанных щелочей. Но при нейтрализации кислот щелочами получают дополнительно в суспензиях водорастворимые примеси солей натрия или калия, что потребует также значительных затрат на их отделение и дальнейшую переработку.

3.3.2. Методы получения гипса из отработанных электролита и серной кислоты

Из отработанного электролита в зависимости от потребности возможно получать два вида сырья: гипс или горькую соль (эпсомит), предварительно отделив от электролита на фильтр-прессе сульфат свинца. Для получения гипса электролит нейтрализуют до pH, равного 8...9, известковой пылью уноса приведённого ранее состава. При нейтрализации электролита протекает реакция [90; 96]



Полученную суспензию подвергают термообработке в распылительной сушилке, в которой протекает процессы сушки и кристаллизации:



Получаемый гипс по качеству соответствует природному гипсу, и его можно использовать в производстве цемента и различных строительных изделий, в том числе при изготовлении гипсоволокнистых плит и блоков, полов, штукатурочной смеси и т. д. Для получения таких изделий в большинстве строительных организаций используется природный гипс фракции гипсового камня размером более 60 мм, а более мелкая фракция не находит широкого применения. В связи с этим на кафедре строительных материалов ЮУрГУ была разработана рациональная технология использования указанной фракции гипса.

Сущность предложенной технологии заключается в получении на основе такой фракции гипса шлакощелочного вяжущего путём тонкого измельчения фракции совместно с доменным гранулированным шлаком, последующим затворением смеси водным раствором щёлочи или силиката натрия 15...20 %-й концентрации [62]. При обработке получается вяжущее марок 400, 500 или 600, которое можно использовать вместо портландцемента при изготовлении бетонов и растворов, характеризующихся прочностью при сжатии (до 100 МПа), морозо- и сульфатостойкостью, водонепроницаемостью и долговечностью. Производство такого вяжущего состоит только из стадии измельчения гипса с добавкой доменного шлака.

Гипс наиболее экономично получать путём нейтрализации регенерированной серной кислоты известковым молоком по приведённым ранее реакциям. При сушке в распылительной сушилке при 120 °С образуются кристаллы гипса с небольшой примесью оксидов железа и хрома. Гипс по основным показателям также соответствует требованиям ГОСТ и может использоваться для производства гипсосодержащих материалов, что подтверждено приведёнными далее данными по наработке на его основе гипсосодержащих блоков.

Разработан также способ утилизации отработанного раствора электролита аккумуляторных батарей транспортных систем, обеспечивающий стабильность связывания токсичных компонентов отхода путём нейтрализации данного раствора конвертерным шлаком в соотношении (0,65...0,95) : 1 и добавкой в качестве вяжущего гранулированного доменного шлака в соотношении (0,65...0,95) : 1 : (0,10...0,20) (патент РФ № 2177056). Химическим и рентгенофазовыми методами анализа показано, что тяжёлые металлы (свинец, цинк и другие),

содержащиеся в отработанном растворе электролита, надёжно блокируются в структуре продукта нейтрализации.

3.4. Производство пигментов и вяжущих из кислых шахтных вод

Как указывалось ранее, при добыче руд цветных металлов шахтным методом на глубине ниже уровня грунтовых вод из минералов выщелачиваются сернокислые растворы. Например, при добыче содержащей медь руды в шахте «Центральная» в районе Карабаша (Челябинская область) образуются кислые сточные воды, в которых растворены соединения (мг/л): сульфатов 3 719...4 148; железа 637...681; меди 75,7...88,9; цинка 108...141; серной кислоты 245...254. Такие воды нейтрализуют известью, что приводит к образованию шлама, содержащего (%): железо 10...16; медь 1,2...1,7; цинк 2,0...3,0; двухводный гипс 55...70 [41].

В настоящее время в районе Карабаша находится около 0,5 млн т таких шламов. В 1990-х гг. специалистами ООО «Уралспецсталь» и г. Карабаша была разработана, опробована в полупромышленных условиях и предложена для внедрения технология переработки указанных шламов. Сущность предложенной технологии состоит в том, что из шламов серной кислотой выщелачивают ценные металлы (медь — цементацией, а цинк — гальванокоагуляцией). Отделённый фильтрацией раствор сульфата железа нейтрализуют карбамидом с получением товарного железосодержащего пигмента и удобрения — сульфата аммония. Химический состав нейтрализованного шлама и продуктов, получаемых по предлагаемой технологии, приведён в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Химический состав продуктов, получаемых из кислых шахтных вод, %

Процесс	FeOON	CuO	ZnO	Гипс	(NH ₄) ₂ SO ₄
Нейтрализация известью	16...20	1,2...1,7	2,0...3,0	50...70	—
Предлагаемый процесс [98]	20,0	2,5	1,5	50,9	25,1

Реализация такого проекта мощностью 15 тыс. т шламов позволила бы получить 3 тыс. т пигмента, 4,4 тыс. т сульфата аммония, 7 тыс. т полуфабриката гипса, 375 т полуфабриката цинка и 225 т меди. Для реализации указанного проекта потребуется около 5,0...5,5 млн долл. США. По мнению разработчиков проекта, норма прибыли должна составить 300 %, а срок окупаемости — не более 1,5 года. После разработки такого проекта прошло более 20 лет, а средств для его внедрения пока не нашлось в основном по причине сложности предлагаемой технологии, низкого качества большинства получаемых продуктов, требующих дополнительных средств на их переработку или применение.

Основным недостатком полученных гипсосодержащих шламов является высокое содержание в них водорастворимых веществ (5 % и более), что не позволяет использовать их, несмотря на относительно высокое содержание в них железа, в качестве пигмента.

Известно применение примерно такого состава отходов после их специальной обработки в качестве носителя для нанесения на его поверхность пигментной оболочки, состоящей из оксидов металлов. Так, например, используется для по-

лучения железосодержащих пигментов в качестве носителя тонкоизмельчённое минеральное сырьё (каолин, мел, глинозём, слюда и т. д.) [94].

Особенность разработанной технологии получения железистоокисных пигментов с использованием указанного шлама в качестве сырья заключается в предварительной его обработке гидроксидом бария для снижения водорастворимых веществ, последующем нанесении на поверхность оксида железа, фильтрации, сушки и измельчении обработанного продукта. Однако в больших объёмах применять технический оксид бария неэкономично.

В связи с этим создана и рекомендуется для внедрения приведённая далее технология переработки получаемых нейтрализацией растворов травления чёрных металлов серной кислотой — сернокислых отработанных травильных растворов (ОТР) и последующего нанесения на поверхность шлама образующего оксида железа. Технологическая схема предложенного технологического процесса приведена на рис. 3.1 [90; 191].

Согласно разработанной технологии переработка шлама ведётся в реакторе (4) путём осаждения на его поверхности оксида железа из сернокислых ОТР, взятых в соотношении 1 : 1, путём нейтрализации сульфатов, находящихся в сернокислых ОТР, каустическим магни- зитом, медленно по- даваемым из бункер

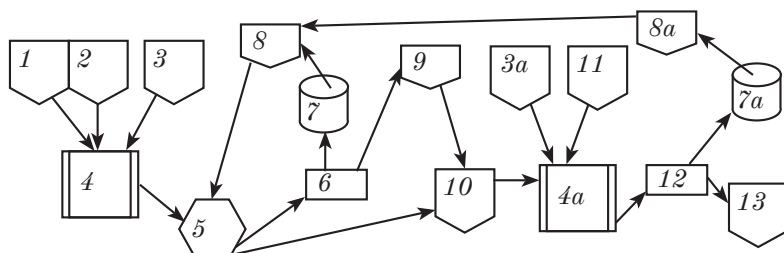


Рис. 3.1. Технологическая схема получения пигмента с использованием шлама: 1 — бункер шлама; 2 — ёмкость сернокислых отработанных травильных растворов (СОТР); 3, 3а — бункеры каустического магнезита; 4, 4а — реакторы, оборудованные паровой рубашкой и мешалкой; 5 — фильтр-пресс; 6 — комбинированная сушилка; 7, 7а — конденсаторы; 8, 8а — ёмкости для конденсата; 9 — бункер для пигмента; 10 — ёмкость для фильтрата; 11 — ёмкость для серной кислоты; 12 — распылительная сушилка; 13 — бункер для кристаллического сернокислого магния

(3) в реактор до рН суспензии, равного 7,0...7,5, не допуская сильного вспенивания раствора в реакторе. При таких условиях протекает следующая реакция:

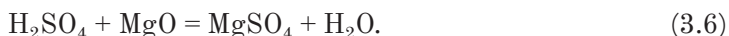


После окончания реакции суспензию фильтруют на фильтр-прессе (5), промывая пасту на фильтре конденсатом, подаваемым из ёмкости (8, 8а). Отмытую от водорастворимых солей пасту с фильтра подают шнеком в комбинированную сушилку, где она сушится при температуре 110...120 °С при получении жёлтого пигмента и 300...320 °С — при получении красного пигмента по реакции

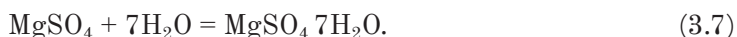


При сушке пасты выделяющиеся из неё пары конденсируются в конденсаторе (7), конденсат собирается в ёмкости (8) и используется для отмытки от пасты водорастворимых солей. В комбинированной сушилке высушенный продукт измельчается до заданных размеров и передаётся шнеком в бункер пигмента (9).

Фильтрат после фильтр-пресса собирается в ёмкости (10) и по мере накопления подвергается переработке. В связи с тем, что в фильтрате низкое содержание сульфата магния, проводить выпаривание фильтрата экономически невыгодно. Для повышения концентрации сульфата магния в фильтрате в него перед переработкой в ректор (4а) добавляют концентрированную серную кислоту из ёмкости (11) до её содержания 26 % (патент № 2078041). После чего проводят нейтрализацию раствора каустическим магнезитом до pH, равного 5,5...6,5. При нейтрализации протекает реакция



Нейтрализованный раствор в горячем виде насосом под давлением подают в распылительную сушилку (12), где происходит кристаллизация сульфата магния по реакции



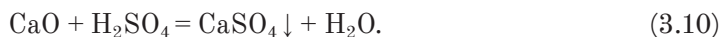
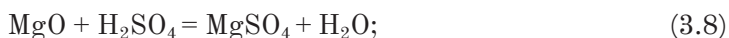
При кристаллизации сульфата магния из распылительной сушилки избыточная влага испаряется, пары конденсируются в конденсаторе (7а), конденсат накапливается в ёмкости (8а) и используется для отмывки пасты пигмента от водорастворимых солей. Кристаллический сульфат магния из сушилки шнеком выводится в бункер сульфата магния (13).

3.5. Использование доломитовой пыли для получения магнезиальных вяжущих

Зависимость состава продуктов от условий обработки доломита. Горькую соль и гипс, пригодные для производства строительных, в том числе и теплоизоляционных материалов, возможно получать также путём нейтрализации электролита или отработанной серной кислоты магнезитовой пылью, содержащей смесь оксидов магния и кальция и получаемой прокаливанием доломита при 700...800 °С.

В ходе термообработки доломита при температуре 700...800 °С образуется пыль уноса MgO и смесь неразложившихся при такой температуре $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$, которая в связи со сложным составом не находит пока широкого промышленного применения. При более высокой температуре прокаливания доломита (1 100...1 300 °С) получаемая смесь содержит (%): CaO 56,0; MgO 36,0; SiO_2 1,94; R_2O_3 2,68. Такая смесь также не находит широкого промышленного применения [199]. Однако на её основе возможно получать гипс и горькую соль указанного состава.

Получение гипса и горькой соли из доломитовых отходов и отработанных кислот. Применяя вместо каустического магнезита магнезитовую пыль приведённого выше состава, возможно использовать её для получения магнезиальных связующих. Более сложно получить из смеси состава $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ или из смеси оксидов магния и кальция отдельно горькую соль и гипс, так как при взаимодействии их с серной кислотой образуются в смеси горькая соль и гипс по реакциям



Возможно разделить эти соединения только путём перевода одного из них в нерастворимое состояние. Разделение полученных суспензий на отдельные продукты производится на основе их различной растворимости в воде и особых условий образования кристаллогидратов. Как указывалось ранее, растворимость в воде сульфата магния в зависимости от температуры изменяется от 25,2 % при 20 °С до 33,5 % — при 100 °С, а растворимость сульфата кальция изменяется от 2,0 % при 20 °С до 0,6 % при 100 °С. При охлаждении высококонцентрированной суспензии смеси сульфатов кальция и магния, в зависимости от условий процесса, образуются кристаллогидраты, химический состав которых приведён в табл. 3.6 [179].

Таблица 3.6

Характеристика магниевых кристаллогидратов и условий их образования

Соль	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С
Сульфат магния	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48,78	48,0	20,0...48,0
	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$	52,63	87,0	48,0...87,0
	$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	57,14	92,0	87,0...92,0
	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{**}$	62,50	92,0	87,0...92,0
	$\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	68,96	122,0	106,0...122,0
	$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76,92	124,0	122,0...124,0
	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	86,95	169,0	161,0...169,0
Сульфат кальция	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76,00	60,0	60...70
	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	85,70	13,0	13...100

Примечания: *В интервале температур 87...92 °С $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ плавится с образованием метастабильных $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

**Твёрдый $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 106 °С переходит в $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который при температуре 161...169 °С превращается в $\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат кальция образует два кристаллогидрата с 1/2 и 2 молекулами воды. Ниже 60 °С стабильной фазой в водном растворе является $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше 60 °С — безводный CaSO_4 [194]. В связи с тем, что начало образования кристаллогидратов гипса и горькой соли протекает при разной температуре (соответственно 60 и 48 °С), то их возможно разделить, выдержав в течение 1,5...2,0 ч указанную смесь. При температуре 55...60 °С и концентрации гипса 60...70 % в осадок выпадает гипс, а при этой температуре и концентрации горькой соли ниже 20 % она растворима и гипс возможно отделить от неё на фильтр-прессе. Однако полностью разделить гипс и горькую соль не удаётся. Но учитывая то, что и гипс, и горькая соль обладают вяжущими свойствами, такие вяжущие возможно применять для изготовления ненесущих строительных конструкций.

3.6. Производство теплоизоляционных блоков с использованием опытного гипса

1. Требования к исходным материалам:

1. Для изготовления конструктивно-теплоизоляционных блоков на основе минерального вяжущего применяются гипсовое вяжущее, пенообразователь, вода и бумажная пульпа.

2. Гипсовое вяжущее должно удовлетворять требованиям ГОСТ 125-79 «Вяжущие гипсовые. Технические условия». В качестве минерального вяжущего используется гипс марок не ниже Г-4 по указанному ГОСТ, полученный из отходов.

3. Пенообразователь должен удовлетворять требованиям ТУ 38.10740-82 «Пенообразователь ПО-6К».

4. Вода должна удовлетворять требованиям ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая».

5. Бумажная пульпа изготавливается из макулатуры непосредственно на предприятии — изготовителе блоков. Для производства теплоизоляционных блоков может использоваться макулатура из газетной, обёрточной, картонной, мешочной и др. бумаги.

II. Технология подготовки сырья для теплоизоляционных блоков

1. Бумага измельчается на любом механическом оборудовании на мелкие листочки с размерами сторон не более 30×30 мм.

2. Измельчённая бумага помещается в ёмкость, замачивается водой из расчёта на 1 вес. ч. бумаги приходится 12,5 вес. ч. воды и выдерживается не менее суток.

3. Измельчённая и замоченная бумажная масса загружается в шаровую мельницу, где производится её помол в течение 1,5...2 ч.

4. После помола бумажная пульпа загружается в промежуточную ёмкость (на схеме не указана), где разбавляется водой до 3...4 % концентрации сухого вещества в суспензии и перекачивается насосом в расходную ёмкость (4).

5. Промежуточная и расходная ёмкости должны быть оборудованы мешалкой. Разбавление бумажной массы водой и доведение её до концентрации бумажной пульпы, а также перекачивание бумажной пульпы в расходную ёмкость производятся при работающей мешалке.

6. Бумажная пульпа готовится исходя из недельной потребности. Перед использованием перемешивание бумажной пульпы обязательно.

III. Состав сырьевой смеси

Состав смеси зависит от физико-механических и теплотехнических характеристик получаемых изделий и составляет:

1) при изготовлении 1-го и 3-го слоёв блока в состав сырьевой смеси входят:

- вода питьевая в количестве 11,0...21,0 %;
- гипсовое вяжущее в количестве 44,5...59,5 %;
- пульпа бумажная с 3...4 %-м содержанием сухого вещества в количестве 20...44 %;

2) при изготовлении теплоизоляционного (среднего) слоя блока в состав смеси входит:

- вода питьевая в количестве 13,8...23,0 %;
- гипсовое вяжущее в количестве 46,2...51,8 %;
- пульпа бумажная с 3...4 %-м содержанием сухого вещества в количестве 23...38 %;
- пенообразователь в количестве 1,2...1,5 %;

3) примерный расход компонентов для изготовления одного гипсового блока размером 400×200×150 мм, где толщина первого слоя 30 мм, второго 100 мм, третьего 20 мм, приведён в табл. 3.7.

IV. Технология изготовления гипсоволокнистых блоков

Технологическая схема получения гипсовых блоков приведена на рис. 3.2.

Расход компонентной смеси на изготовление блоков

Компонент	1-й слой	2-й слой, теплоизоляционный	3-й слой
Гипс марки Г-4	1,8 кг	3,3 кг	1,2 кг
Бумажная пульпа плотностью 1,02	0,8 л	1,6 л	0,53 л
Вода	0,8 л	1,6 л	0,53 л
Пенообразователь	—	0,050 кг	—

Заливка блоков производится в следующей последовательности:

1. В смеситель (9) заливается заданное количество бумажной пульпы и воды, смесь перемешивается, затем вводится гипсовое вяжущее и тщательно перемешивается в течение 1,0...1,5 мин.

2. Полученная масса выливается в форму, предварительно смазанную жидкой смазкой.

3. Технология изготовления теплоизоляционного (среднего) слоя. Последовательность введения компонентов для получения теплоизоляционного блока следующая: в смеситель (9) подаются вода, бумажная пульпа и гипсовое вяжущее и тщательно перемешиваются до затворения минерального вяжущего. Затем вводится пенообразователь, и всё перемешивается до получения стабильной пены по всему объёму. Через выдвижное дно смесителя полученная вспененная масса выливается в форму на затвердевший 1-й слой блока.

4. Технология изготовления смеси 3-го слоя. Технология изготовления смеси 3-го слоя блока ничем не отличается от технологии приготовления смеси 1-го слоя. Полученная масса выливается на затвердевший теплоизоляционный слой блока, излишки массы (что выше бортов формы) снимаются, и поверхность изделия заглаживается деревянной рейкой.

5. Тепловая обработка блоков. Через 10...15 мин после изготовления блока можно производить распалубку форм. Полученные изделия укладывают на решётки штабелёра.

Сушка изделий из минерального вяжущего производится при циркуляции воздуха температурой 45...50 °С, с последующим повышением температуры до 70...75 °С, так как целесообразна зонная сушка изделий. Общая продолжительность сушки

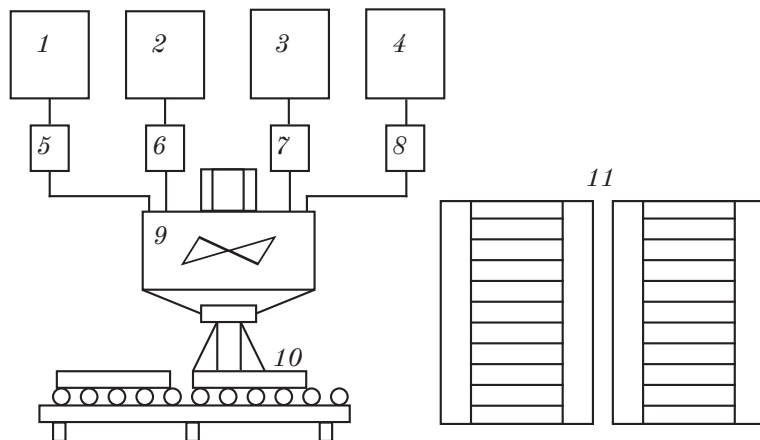


Рис. 3.2. Технологическая схема производства блоков: 1 — бункер для гипса; 2 — ёмкость для пенообразователя; 3 — ёмкость для воды; 4 — ёмкость для бумажной пульпы; 5–8 — дозаторы; 9 — смеситель с мешалкой; 10 — формы для расфасовки сырья; 11 — сушиллки

не превышает 16...24 ч, после чего изделия складываются. Возможна естественная сушка в нормальных условиях в течение 5...7 сут.

6. Изготовление конструктивно-теплоизоляционных блоков на основе минерального вяжущего производят при любых положительных температурах. Получение изделий при пониженной температуре не ухудшает их качества, но снижает скорость отверждения вспененной массы и высыхания блоков.

V. Качество изготовления блоков проверяется по следующим показателям

1. Качество гипсового вяжущего и пенообразователя контролируют в соответствии с нормативной документацией на эти материалы (ТУ, ГОСТ), по подп. 2 и 3 п. II «Технология подготовки сырья для теплоизоляционных блоков».

2. Для приготовления бумажной пульпы используется незагрязнённая и без жировых пятен макулатура. Готовая к использованию бумажная пульпа должна быть однородной по объёму. Плотность бумажной пульпы проверяется ареометром и должна составлять 1,02...1,022 г/см³.

3. При длительном хранении бумажной пульпы может происходить её расслоение, поэтому нужно периодически, особенно перед использованием, её перемешивать.

4. При получении новой партии гипсового вяжущего обязателен подбор сырьевой смеси (в лабораторных условиях).

5. Рекомендуется один раз в месяц провести контроль жёсткости технологической воды по методике ГОСТ 4151-72 «Вода питьевая. Метод определения жёсткости».

6. Качество изделий контролируют согласно действующей нормативно-технической документации (ТУ) на изготавливаемые изделия.

Техническая характеристика применяемого оборудования приведена в табл. 3.8 [95].

Таблица 3.8

Характеристика и количество применяемого оборудования

Оборудование	Кол-во, шт.	Техническая характеристика
Бункер для гипса	1	СтЗ, 5 м ³
Ёмкость для пенообразователя	1	СтЗ, 0,5 м ³
Ёмкость для воды	1	СтЗ, 3 м ³
Ёмкость для бумажной пульпы	1	СтЗ, 3 м ³ , с мешалкой
Весовой дозатор гипса	1	СтЗ, 0,5 м ³
Объёмный дозатор пенообразователя	1	СтЗ, 0,5 м ³
Объёмный дозатор воды	1	СтЗ, 0,5 м ³
Объёмный дозатор бумажной пульпы	1	СтЗ, 0,5 м ³
Электродвигатель	1	Стандартный материал
Смеситель	1	СтЗ, 1 м ³
Металлическая форма	9	СтЗ, 0,5 м ³
Сушильная камера	2	СтЗ, каждая объёмом 10 м ³

3.7. Особенности изготовления звукоизолирующей конструкции полов и плит из гипсосодержащего шлама

В строительстве применяется композиция для изготовления водостойких гипсоволокнистых плит, включающая полуводный гипс, цеолитовое волокно, парафин, воду и дополнительно сернистый алюминий, олеиновую кислоту и аммиачную 25 %-ю воду при следующем соотношении компонентов (%): полуводный гипс 22,5...27,5; цеолитовое волокно 3,75...4,5; парафин 0,75...1,35; олеиновая кислота 0,075...0,135; аммиачная 25 %-я вода 0,265...0,472; вода — остальное. (АС № 1158529).

Применяется также композиция для изготовления водостойких, прочных и долговечных теплоизоляционных и декоративных потолочных панелей, включающая древесное волокно, вспученный перлит, жидкое стекло и дополнительно лигносульфонат, уротропин и кремнефтористый натрий при следующем соотношении компонентов (масс. частей): древесное волокно 30...70; вспученный перлит 30...70; жидкое стекло 50...75; лигносульфонат 5...25; уротропин 0,5...3; кремнефтористый натрий 1...2 (АС № 1158539).

Применяется также способ изготовления прочных гипсоволокнистых плит путём дегидратации двуводного гипса, смешения полуводного гипса с макулатурой (гипсоволокнистым отходом или бумагой), взятых в соотношении 4 : 1 = 8 : 1, размалыванием смеси и её формованием (АС № 1085952) [76].

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам является способная к отверждению смесь (и способ изготовления звукоизолирующей конструкции пола), содержащая следующие ингредиенты: оксид магния, хлорид магния, воду, упругосжимаемые волокна, наполнитель в следующих количествах: MgO 12...18 % по весу; $MgCl_2$ 12...18 % по объёму; H_2O — в количестве, соответствующем получению вместе с градиентом $MgCl_2$ суспензии с плотностью 1,16...1,20 г/см³, упругосжимаемые волокна и наполнитель-баланс — до 100 %.

Для удешевления полов смесь вместо упругосжимаемого волокна содержит лигниновые волокна, такие как древесная стружка или опилки в количестве 40...60 % по объёму, а также вместо наполнителя зернистый безводный поглощающий материал, такой как пористый глиняный агрегат, пеностекло, пористые полимеры или пемза, или как очень мелкий графит или каменная пыль в количестве 20...30 % по объёму.

Применяется также способ изготовления звукоизолирующей конструкции пола путём наложения мягких упругих матов поверх основного пола; затем последовательно выполняют следующие этапы: по верхней стороне слоя матов наливается смесь, содержащая оксид магния, хлорид магния и воду, укладывают упругосжимаемое волокно и наполнитель, содержащий пористый агрегат, пеностекло, пористые полимеры или пемзу, после чего выравнивают поверхность смеси и выдерживают её до отверждения с образованием твёрдой плиты (АС № 2174499).

Для повышения прочности керамических материалов производится перемешивание сухой фосфатной связки с наполнителем, затем горячее прессование массы при температуре 50...300 °С, под давлением 0,01...79 МПа, и термообработка изделия после распрессовки (АС № 1283237).

3.8. Оптимизация состава самовыравнивающихся смесей для устройства наливных полов

В настоящее время для устройства полов жилых и административных помещений широко применяются самовыравнивающиеся композиции на основе сухих строительных смесей [196]. Самовыравнивающиеся композиции для устройства полов — это многокомпонентные системы, состоящие из качественных цемента, фракционированного песка, минеральных наполнителей, а также из большого количества модифицирующих добавок. Одним из основных требований, предъявляемых к таким композициям, является низкие усадочные деформации и, как следствие, низкое трещинообразование.

Снижению усадочных деформаций способствуют следующие технические решения:

- снижение водовязущего отношения за счёт введения в смесь эффективных пластифицирующих добавок-гиперпластификаторов;
- применение высокомарочных портландцементов марок не менее 500, обеспечивающих необходимую прочность полов;
- использование заполнителей оптимального гранулометрического состава;
- введение в состав смеси инертного наполнителя;
- применение в смеси полимерного связующего — редиспергируемого порошка.

Однако все эти решения, несмотря на их оптимальный состав, не позволяют полностью устранить трещинообразование в связи с тем, что в указанной смеси для устройства полов портландцемент выполняет роль вяжущего, обеспечивая набор прочности, а гипс не полностью компенсирует усадку изделия. Поэтому проведены исследования по определению оптимального соотношения портландцемента и гипса в композиции с учётом их стоимости.

Расход компонентов для получения 1 т (100 %) самовыравнивающейся смеси для всех составов матрицы подбирался следующим образом: варьируемыми параметрами задавался расход комплексного вяжущего на 100 % смеси (x, y); расход кварцевого песка с учётом проведённых ранее исследований приняли равным 45 %, расход химических добавок составлял: замедлитель схватывания 0,1 %; пластификатор 0,6 %; расход микрокальцита К-100 составил остальную величину до 100 % смеси. Расход наполнителя варьировал от 0 до 24,3 % в зависимости от соотношения гипса и цемента. Расход воды для получения подвижности растворённой смеси 150 ± 5 мм устанавливали по методике elotex. Потеря подвижности должна составить через 30 мин не более 10 %.

Полученные модели позволили определить оптимальное соотношение между гипсом и цементом для получения самовыравнивающейся смеси марочной прочности не менее 15 МПа с высокими показателями трещиностойкости и водостойкости не менее 0,9. Снижение содержания гипса в составе вяжущего приводило к снижению трещиностойкости, увеличение гипса — к снижению прочности, водостойкости и в ряде случаев к неконтролируемому увеличению объёма затвердевшего материала.

Отличительной особенностью разработанной системы является отсутствие глинозёмистого цемента, что обеспечивает приемлемую на него цену.

Глава 4

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ БЕТОНОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

4.1. Свойства, области применения и основные требования к лёгким бетонам

Лёгкий бетон — эффективный материал, широко применяемый в строительстве. Конструкции из лёгких бетонов позволяют улучшить теплотехнические и акустические свойства зданий, значительно снизить их массу, эффективно решить проблему объёмного и многоэтажного строительства [56; 78].

Применение лёгких бетонов снижает стоимость строительства на 10...20 %, уменьшает трудовые затраты на стройках до 50 %, увеличивает производительность труда на 20 %. В нашей стране заполнителями в таких бетонах является керамзит, а также аглопорит, перлит, вермикулит и другие виды сырья. По структуре лёгкие бетоны в соответствии с ГОСТ 25192-82 могут быть трёх видов — плотные, поризованные и крупнопористые. Особой разновидностью лёгких бетонов являются ячеистые бетоны, имеющие равномерно распределённые поры в виде сферических ячеек с диаметром 1...3 мм.

В зависимости от применяемого пористого заполнителя получают следующие виды лёгких бетонов: керамзитобетон, шунгизитобетон, аглопоритобетон на аглопоритовом щебне и аглопоритовом гравии, шлакопемзобетон на шлакопемзовых щебне и гравии, перлитобетон, бетон на щебне из пористых горных пород, термолитобетон на термолитовом щебне или гравии, вермикулитобетон, шлакобетон на золошлаковых смесях или на топливном шлаке, бетон на зольном гравии и азеритобетон на азеритовом гравии.

Лёгкие бетоны производят как на минеральных, так и органических вяжущих материалах. Из минеральных вяжущих широко применяют цементы, вяжущие автоклавного твердения, гипсовые вяжущие. Заполнители лёгких бетонов, так же как и вяжущие, могут иметь минеральный или органический состав. В строительной практике более распространены лёгкие бетоны с применением природных или искусственных минеральных заполнителей.

Разновидностями лёгких бетонов на природных заполнителях являются пемзобетон, туфобетоны, опокобетоны и др., на искусственных пористых заполнителях — керамзитобетоны, аглопоритобетоны, шлакопемзобетоны, золобетоны и др. Для производства лёгких бетонов возможно применять одновременно различные виды пористых заполнителей. Так, например, получают керамзитоперлитобетон, керамзитовермикулитобетон и др. Разновидностями лёгких бетонов на органических заполнителях являются арболит, опилкобетоны, изготавливаемые с применением продуктов переработки древесины и другого растительного сырья, бетон на пенополистирольных заполнителях и др.

По назначению лёгкие бетоны подразделяются:

- на конструкционные, в том числе конструкционно-теплоизоляционные, к которым дополнительно предъявляются требования по теплопроводности;
- специальные (теплоизоляционные, жаростойкие по ГОСТ 20910, химически стойкие по ГОСТ 25246 и др.).

Теплоизоляционные материалы имеют объёмный вес менее 500 кг/м^3 , коэффициент теплопроводности до $0,2 \text{ ккал/(м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)}$. Конструкционные изделия имеют объёмный вес $1\,400 \dots 1\,800 \text{ кг/м}^3$, марки по прочности не менее 50, морозостойкость не ниже Мрз15. Конструктивно-теплоизоляционные изделия имеют объёмный вес $500 \dots 1\,400 \text{ кг/м}^3$, коэффициент теплопроводности не более $0,55 \text{ ккал/(м} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{C)}$, марки по прочности не менее 35 [76].

Из лёгких бетонов изготавливают разнообразные конструкции: панели и блоки стен зданий, плиты совмещённых кровель и др. Стеновые панели выпускают с фасадными поверхностями, не требующими дополнительной отделки в построечных условиях. Отделку панелей проводят плитками, декоративным бетоном, окраску их производят непосредственно при изготовлении.

Используют легкобетонные конструкции и изделия в различных областях строительства: для жилищного и промышленного строительства, для мостовых конструкций в транспортном строительстве, в элеваторостроении и элементах животноводческих помещений, для дренажных труб в водохозяйственном строительстве, для ряда конструкций промышленных зданий.

Лёгкие бетоны отличаются от тяжёлых наличием в зёрнах заполнителя пор разной величины. Прочность пористых заполнителей обычно ниже прочности цементного камня. Вместе с тем благодаря пористой структуре пористые заполнители лучше сцепляются с цементным камнем. Обычно поры в пористых заполнителях имеют диаметр $0,1 \dots 1 \text{ мм}$. В них проникает влага и цементное тесто, что способствует сцеплению заполнителей с цементным камнем. Особенно повышенной адгезией по отношению к цементному камню обладают пористые заполнители с развитой открытой пористостью.

Для лёгких бетонов характерны процессы самовакуумирования. В результате отсасывания воды из цементного теста зёрнами пористого заполнителя в последних защемляется определённое количество воздуха. Объём отсасываемой воды оказывается больше объёма, вытесненного из заполнителей воздуха. Пузырьки защемлённого в капиллярах воздуха в результате всестороннего сжатия имеют повышенное давление, отчего развивается градиент, способствующий уплотнению бетона, повышению сил сцепления в контактной зоне и прочности.

Вследствие большей близости значений пористости и прочности заполнителей и цементного камня и их деформативных свойств, напряжения, вызываемые внешними механическими воздействиями в лёгких бетонах, часто распределяются более равномерно, чем в тяжёлых бетонах. Большая однородность лёгких бетонов достигается, если нет чётко выраженной границы между раствором и зёрнами крупного заполнителя. Это характерно, например, для аглопорито- и шлакопемзобетонов. В отличие от них для керамзитобетона характерны три зоны с различной пористостью: цементный камень, поверхностная оболочка и ядро заполнителя. По мере роста однородности лёгких бетонов при прочих равных условиях возрастает прочность и улучшаются деформативные свойства.

Плотность является важнейшим показателем качества лёгких бетонов. Различают плотность в сухом состоянии и при различной влажности. Первый показатель является стандартным и для данного вида лёгкого бетона величиной постоянной, второй зависит от условий приготовления и эксплуатации бетона. Значение плотности лёгкого бетона связано с основными показателями его качества — прочностью, теплопроводностью, проницаемостью и др.

По этому показателю лёгкие бетоны подразделяют на марки Д200; 300; 400; 500; 600; 700; 800; 900; 1000; 1100; 1200; 1300; 1400; 1500; 1600; 1700; 1800; 1900 и 2000. Прочность лёгких бетонов, как и обычных, зависит от активности цемента, водоцементного отношения, условий и длительности твердения, прочности заполнителей и некоторых других факторов. Введение в бетон пористых заполнителей приводит к снижению его прочности, и чем больше содержание заполнителя, тем меньше его плотность.

В отличие от тяжёлых бетонов, прочность которых пропорциональна прочности растворной части, у лёгких бетонов эта зависимость имеет криволинейный характер с двумя участками. На первом участке повышение прочности раствора бетона происходит прямолинейно, например, за счёт снижения В/Ц, на втором участке дальнейшее повышение прочности раствора не приводит уже к росту прочности бетона [56; 78].

Таким образом, на определённом пористом заполнителе при его неизменном содержании в бетоне можно приготовить лёгкий бетон лишь с определённой предельной прочностью. Для получения лёгкого бетона разных марок следует выбирать прочность заполнителя такой, чтобы обеспечить рациональное использование цемента, то есть получать бетоны, соответствующие первому участку кривой. Лишь в случае применения более высокого качества цемента получается бетон, соответствующий второму участку кривой.

Критерием эффективности пористого заполнителя в бетоне является расход цемента, необходимый для получения его требуемой прочности. Чем меньше прочность заполнителя и больше его пустотность, тем при большем расходе цемента достигается бетоном максимальная прочность. Существенное влияние на прочность лёгких бетонов оказывает также содержание в нём крупного пористого заполнителя. Влияние концентрации заполнителя зависит от соотношения его прочности и прочности раствора. Обычно при достаточно высокой прочности раствора в конструктивных лёгких бетонах увеличение концентрации заполнителя приводит к уменьшению прочности бетона. При малом различии в прочности раствора и бетона, например, в конструктивно-теплоизоляционных лёгких бетонах, максимальная прочность достигается при определённой оптимальной концентрации заполнителя.

Для плотных лёгких бетонов, изготавливаемых с применением пористого песка, характерна более высокая прочность при осевом растяжении, чем для обычных тяжёлых бетонов. Для конструктивно-теплоизоляционных лёгких бетонов отношение прочности при растяжении к прочности при сжатии колеблется в пределах 0,12...0,17, для конструктивных — 0,06...0,1.

Основным показателем прочности лёгкого бетона является его класс, устанавливаемый по прочности на сжатие: В2; 2,5; 3,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 17,5; 20; 22,5; 25; 30; 40; для теплоизоляционных бетонов, кроме того, предусмотрены классы В0,35; 0,75 и 1 [Там же].

Эффективность лёгкого бетона в значительной мере определяется величиной коэффициента конструктивного качества, представляющего отношение предела прочности к плотности. Для лёгких бетонов на различных пористых заполнителях этот показатель колеблется в пределах 0,025...0,26. По мере повышения прочности и с переходом к конструктивным бетонам различие в величине коэффициента конструктивного качества постепенно уменьшается.

Особенности деформативных свойств лёгких бетонов обусловлены их относительно низким модулем упругости. При равных напряжениях деформации конструкций из лёгких бетонов могут превышать деформации тех же конструкций из тяжёлого бетона в 1,5...2 раза. Предельная сжимаемость и растяжимость лёгких плотных бетонов в 1,5...2 раза больше, чем у тяжёлых равнопрочных бетонов. Более высокие деформативные свойства лёгких бетонов обуславливают повышенную трещиностойкость изделий на их основе.

В лёгких бетонах пористые заполнители вследствие большей деформативности в меньшей мере уменьшают усадку цементного камня, поэтому полная усадка лёгких бетонов обычно на 15...25 % больше, чем тяжёлых, и достигает 1,5 мм/м. Применение плотных песков позволяет снизить усадку до 40 %.

Водонепроницаемость лёгких бетонов не снижается с применением пористых заполнителей низкой скорости фильтрации воды через лёгкие бетоны, что объясняется высокой плотностью их контактной зоны, наличием уплотнённой оболочки цементного камня вокруг зёрен заполнителя. При создании необходимой плотной структуры лёгкие бетоны, так же как и тяжёлые, надёжно защищают от коррозии арматуру. Если бетон имеет недостаточную плотность, то арматуру необходимо покрывать защитными материалами — цементно-битумными, цементно-казеиновыми.

Морозостойкость лёгких бетонов при правильно подобранном составе не ниже морозостойкости тяжёлых. Основные технологические приёмы, влияющие на повышение морозостойкости, сводятся главным образом к одному из способов регулирования пористости [134]. Наиболее широко применяется уменьшение количества воды затворения (V/C), приводящее при постоянной степени уплотнения бетонной смеси и степени гидратации цемента к понижению открытой капиллярной пористости.

Понижение водопотребления бетонной смеси достигается также использованием цемента с минимальной водопотребностью, применением чистых фракционированных заполнителей, обеспечивающих оптимальный зерновой состав их смеси и минимальный расход цемента, формование изделий из жёстких бетонных смесей или водоредуцирующими добавками.

Сульфатостойкий белитовый цемент с пониженным содержанием C_3S и C_3A при твердении создаёт тонкодисперсную структуру с повышенной релаксационной способностью, что позволяет получать требуемую морозостойкость бетона при большом объёме капиллярных пор. Классическим приёмом повышения морозостойкости бетона, как указывалось выше, является увеличение объёма резервной пористости за счёт воздухововлечения или газообразующих добавок, создающих в бетоне равномерное распределённые газонаполненные пузырей диаметром 100–500 мкм. Это позволяет в 1,5...3,5 раза повысить морозостойкость бетона.

На кафедре строительных материалов Южно-Уральского государственного университета проведены исследования влияния содержания шлака в цементе на прочность и морозостойкость бетона, при этом использовались различные наполнители (кварцевый песок и гранулированный щебень), цементы с одинаковым химическим и минералогическим составами (клинкерный и шлаковый) при различных условиях обработки цементного теста [134].

При исследовании было установлено следующее:

1. Гидратация шлакопортландцементов при повышенных температуре и влажности протекает с образованием более устойчивых при циклическом замораживании, чем при твердении портландцемента, продуктов коллоидной степени дисперсности, увеличивающих вязкость разрушения бетона.

2. Шлакопортландцементы с применением кислых доменных шлаков позволяют получать бетоны с прочностью при сжатии не ниже марки цемента, причём после тепловлажностной обработки скорость набора прочности бетона на шлакопортландцементе выше, чем на портландцементе. Характерной особенностью пропаренного бетона на шлакопортландцементе является повышение до 50 % прочности на осевое растяжение при изгибе с увеличением количества шлака в цементе.

3. Выявлено, что увеличение количества шлака от 20 до 50 % в составе шлакопортландцемента приводит к устойчивому повышению морозостойкости пропариваемого бетона, которая может достигать марок F 300–400 и более и до 2 раз превышать морозостойкость пропаренного бетона на портландцементе, в том числе и при циклическом замораживании до 223 К.

4. Наибольшая морозостойкость выше марки F 400 отмечается для пропаренных бетонов на шлакопортландцементе, содержащем 45...50 % шлака.

4.2. Характеристика сырья, применяемого для производства лёгких бетонов

Для производства лёгких бетонов применяют портландцемент, быстротвердеющий портландцемент и шлакопортландцемент. В качестве заполнителей для лёгких бетонов используют, как указывалось ранее, природные и искусственные сыпучие пористые материалы с насыпной плотностью не более 1 200 кг/м³ при крупности зёрен до 5 мм (песок) и не более 1 000 кг/м³ при крупности зёрен 5...40 мм (щебень, гравий) [56; 78].

Специально изготовленными пористыми заполнителями являются керамзит и его разновидности (шунгизит, зольный гравий, глинозольный керамзит и др.), аглопорит, шлаковая пемза, гранулированный шлак, вспученный перлит и вермикулит. Их специально получают в виде гравия, щебня и песка в результате термической обработки глинистого, зольного, шлакового и другого минерального сырья.

В результате выделения газообразных продуктов за счёт выгорания органических примесей и добавок, парообразования или других процессов происходит вспучивание минерального сырья при обжиге. При этом в процессе обжига его значительная часть переходит в расплав, который должен иметь определённую вязкость для удерживания газообразных продуктов. Технологический процесс получения искусственных пористых заполнителей включает подготовку исходного сырья, его термическую обработку, дробление и сортировку.

Важнейшими показателями свойств пористых заполнителей являются насыпная плотность, плотность и прочность зёрен, зерновой состав, водопоглощение, деформативность, морозостойкость, устойчивость к распаду, теплопроводность. Наиболее широко в лёгких бетонах применяют крупный пористый заполнитель фракции 10...20 мм, а также возможно использование фракций 5...10 и 20...40 мм. Объём межзерновых пустот уменьшается по мере приближения к единице коэффициента формы заполнителя — отношения наибольшего размера зерна к наименьшему. Для гравия объём межзерновых пустот меньше, чем для щебня.

Требования к качеству искусственных заполнителей такие же, как и к природным.

Для получения керамзита применяется два метода: сухой, пластический и мокрый способ производства. Сухой способ применяют при использовании камнеподобного глинистого сырья (сланцы, шунгиты, аргиллиты и др.), мокрый — хорошо размокаемого сырья, разводимого до влажности пульпы около 50 % [125].

Наибольшее распространение получил пластический способ, при котором из рыхлого глинистого сырья после предварительной переработки до состояния пластичной массы формуется гранулы влажностью до 20 %, последние после подсушки или сразу направляют во вращающуюся печь. Для улучшения свойств керамзита в глиняную массу иногда вводят железистые и органические добавки. Гранулы направляют во вращающиеся печи, где сначала постепенно нагревают до 470...880 К, а затем быстро поднимают температуру до 1 650 К. После обжига керамзит охлаждается, фракционируется и поступает на склад готовой продукции.

Керамзитовый гравий выпускают первой и высшей категории качества десяти марок по насыпной плотности: 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 700 и 800. Каждой марке по плотности соответствует определённая марка керамзита по прочности. Заполнитель не должен содержать известковых и других включений, обуславливающих потерю в массе пробы при кипячении более 5 %, должен выдерживать не менее 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания с потерей массы не более 8 % (для гравия высшей категории качества 5 %). Среднее значение коэффициента формы заполнителя для керамзита должно быть 1,5. Водопоглощение за 1 ч для керамзита с плотностью до 400 кг/м³ должно составлять не более 25 %, 450...600 кг/м³ — 20 %, 700...800 кг/м³ — 15 %. Для гравия высшей категории качества нормируется коэффициент вариации по насыпной плотности и прочности соответственно 5 и 15 % за 12 предыдущих месяцев.

Аглопорит получают в виде щебня спеканием малопластичных глинистых пород, которые при обжиге не вспучиваются, или промышленных отходов добычи и обогащения углей, топливных шлаков и золы ТЭС. В шихту для производства аглопорита вводят топливную добавку — каменный уголь. Содержание топлива в шихте может колебаться от 6 до 12 %. При подготовке шихты сырьё дробят, смешивают, увлажняют и гранулируют. Зерновой состав шихты должен обеспечивать её оптимальную газопроницаемость.

Основная технологическая операция при производстве аглопорита — спекание шихты на решётке агломерационной машины непрерывного или периодического действия. Под решёткой в вакуум-камере создают разрежение, благодаря которому происходит просос воздуха через шихту. За счёт горения угля в шихте развивается температура до 1 300 К и выше, что приводит к спеканию шихты

в виде пористой остеклованной массы. Спёкшийся аглопоритовый корж дробят на щебень и песок.

Аглопоритовый щебень выпускается крупностью от 5 до 40 мм шести марок по насыпной плотности: 400, 500, 600, 700, 800 и 900. Прочность аглопоритового щебня при одинаковой плотности значительно меньше, чем керамзита.

Требования к морозостойкости аглопорита аналогичны требованиям к керамзитовому гравию. Среднее значение коэффициента формы аглопоритового щебня составляет 2...2,5, потеря массы пробы аглопоритового щебня при прокаливании — не более 3 %. Для аглопорита дополнительно предъявляется требование к стойкости против силикатного и железистого распада.

Разработана технология производства аглопоритового гравия из золы ТЭС, по которой в результате агломерации сырья образуются не спёкшийся корж, а обожжённые гранулы. Сущность технологии производства аглопоритового гравия заключается в получении сырцовых зольных гранул крупностью до 10...20 мм, укладке их на колосники ленточной агломерационной машины слоем 200...300 мм и термической обработке. Горн агломерационной машины состоит из двух секций — подсушки и зажигания. Слой гранул сначала подсушивается и подогревается, а затем производится зажигание и обжиг.

Благодаря высокой газопроницаемости шихты сквозь слой просасывается большое количество воздуха, в результате чего создаётся окислительная среда и гранулы между собой не спекаются. Для производства аглопоритового гравия используются золы с интервалом плавкости не менее 50...100 К и содержанием оксидов железа не менее 4 %.

Аглопоритовый гравий выпускают четырёх марок по насыпной плотности — 500, 600, 700 и 800 и семи марок по прочности — от П50 (предел прочности при сдавливании, в цилиндре 1...1,29 МПа) до П250 (3 МПа и более). Расчёты показывают, что замена 1 млн м³ привозного природного щебня аглопоритовым гравием из золы местной ТЭС лишь за счёт сокращения транспортных расходов при перевозках на расстояние 500...1 000 км даёт экономию около 2 млн р.

Шлаковая пемза (термозит) — один из наиболее эффективных видов искусственных пористых заполнителей. Её получают поризацией шлаковых расплавов в результате их быстрого охлаждения водой, воздухом или паром.

Размер пор шлаковой пемзы в зависимости от способа получения колеблется от 0,04 до 4,5 мм, пористость — 52...78 %, а водопоглощение — 10...55 %. Щебень выпускают с насыпной плотностью 300...800 и марками по прочности 25...150. Трудозатраты на изготовление 1 м³ шлаковой пемзы в 5 раз меньше, чем на другие пористые заполнители, а производительность труда в 4...5 раз выше.

Вспученный перлит — вспученная вулканическая стекловидная порода, содержащая 65...75 % аморфного кремнезёма и около 1...2 % связанной воды. При термической обработке в диапазоне температур 1 250...1 550 К перлит размягчается и вспучивается в основном в результате интенсивного выделения паров воды. Коэффициент вспучивания перлита достигает 10...12. Для термической подготовки перлита применяют в основном противоточные вращающиеся печи длиной 5...8 м и внутренним диаметром 0,7...1,2 м. До обжига сырьё часто подвергают предварительной термической обработке с целью предотвращения последующего растрескивания породы и получения вспученного перлита с наименьшей

плотностью. В этом случае при температуре 250...4 500 °С удаляется свободная и слабосвязанная вода [76].

На качество готового продукта, характер и степень его вспучивания влияет размер зёрен. Оптимальным размером зёрен обжигаемого перлита считают 5...15 мм. Перлитовый щебень выпускают 4 марок по объёмной массе: 300, 400, 500 и 600. Потери массы его при 15-кратном замораживании и оттаивании должны быть не более 10 %. По мере увеличения объёмной массы с 300 до 600 допустимое водопоглощение за 1 ч для перлитового щебня уменьшается от 75 до 30 %. Перлитовый песок — наиболее лёгкий из пористых песков. Для лёгких бетонов пригоден перлитовый песок с минимальной насыпной плотностью 200. Содержание пылевидных фракций в нём не должно превышать 10 %.

4.3. Производство лёгких поризованных бетонов различного назначения

Лёгкие бетоны находят всё большее применение в строительстве благодаря меньшей плотности при достаточно большой прочности и ряду сравнительно благоприятных свойств — повышенной долговечности, морозостойкости, водонепроницаемости, огнестойкости, коррозионной устойчивости, меньшей теплопроводности и стоимости. Преимущественная минеральная основа лёгких бетонов и отсутствие вредных примесей в используемом сырье делают эти бетоны экологически чистыми и безопасными.

Соблюдение этих условий позволяет эффективно использовать лёгкие бетоны в несущих сборных и монолитных конструкциях — колоннах, плитах перекрытий, балках, фермах, пролётных строениях мостов, куполах, каркасах высотных зданий, силосах, элеваторах и других сооружениях; а также применять в ограждающих конструкциях — однослойных, наружных стенах и плитах покрытий, а также в качестве теплозвукоизоляционного материала в слоистых конструкциях наружных стен и плит покрытий, межквартирных перегородках и междуэтажных перекрытиях [Там же].

Поризованный бетон отличается от обычного плотного лёгкого тем, что содержит в цементном камне большое количество воздушных пор. Поризация позволяет снизить плотность и улучшить теплотехнические свойства лёгкого бетона на пористых заполнителях. Она применяется в случае, когда отсутствуют пористый песок или свойства заполнителей не позволяют получить лёгкий бетон заданной плотности. В строительстве находит преимущественное применение поризованный керамзитобетон марок М35, 50, 75 и 100. Бетон марки 35 используется для устройства теплоизоляционного слоя многослойных ограждающих конструкций, бетоны более высоких марок — для различных однослойных изделий [Там же].

Плотность поризованного керамзитобетона составляет 700...1 400 кг/м³, из него изготавливают стеновые панели и крупные блоки, совмещённые кровельные плиты и другие изделия. Для повышения плотности изделий, защиты арматуры от коррозии их покрывают отделочным слоем цементно-песчаного раствора или гидрофобными покрытиями. В зависимости от условий службы изделий нормируется их морозостойкость, а для изготовления стеновых панелей и блоков, не под-

вергаемых систематическому увлажнению водой, применяется бетон Мрз25, для цокольных панелей и блоков — Мрз35 [125].

При использовании изделий в условиях относительной влажности воздуха более 70 % на их внутреннюю поверхность наносится защитное пароизоляционное покрытие и принимаются меры для защиты арматуры от коррозии.

Поризацию бетонной смеси осуществляют непосредственно в смесителе в процессе перемешивания исходных компонентов. Для поризации широко применяют обычные воздухововлекающие добавки: омыленный древесный пек (ЦНИПС-1), смолу воздухововлекающую нейтрализованную (СНВ), омыленную канифоль и др. Добавки приготавливают в виде водных растворов определённой концентрации и дозируют с помощью специальных дозаторов.

При поризации лёгких бетонов максимальный объём вовлечённого воздуха достигает 12 %. На объём вовлечённого воздуха влияют вид и количество добавки, свойства заполнителей, условия и режим приготовления смеси. С увеличением содержания крупного пористого заполнителя до определённого предела объём вовлечённого воздуха резко возрастает и тем в большей мере, чем мельче и легче зёрна.

Воздухововлечение увеличивается также с уменьшением плотности песка и снижением количества мелких и пылевидных зёрен. С уменьшением крупности и повышением плотности песка размер воздушных пузырьков уменьшается, повышается их устойчивость. Оптимальными для поризации являются составы с минимальным количеством добавки, при которых достигается требуемое воздухововлечение и однородная структура поризованного раствора. Для лучшей поризации лёгких бетонных смесей применяют более интенсивное перемешивание, при котором уменьшается размер пузырьков и повышается стабильность смеси.

При достижении вовлечённого воздуха объёма 12 % плотность керамзитобетона уменьшается на 100...150 кг/м³ при керамзитовом песке и на 200...250 кг/м³ — при кварцевом. Воздухововлечение не только снижает плотность бетона, оно позволяет пластифицировать бетонные смеси и при объёме воздуха 8...12 % уменьшить расход воды на 30...40 л/м³. Поризация растворной составляющей лёгких бетонов способствует получению более связанной и нерасслаивающейся бетонной смеси.

4.4. Особенности методов получения керамзитобетона повышенной прочности

Для изготовления конструкций покрытий и перекрытий гражданских и промышленных зданий, а также трёхслойных стеновых панелей, балок, опор ЛЭП и других конструкций повышенной прочности применяют керамзитобетон М200 и выше. Для его производства желательно применение керамзита повышенной прочности. Обычно используют керамзит фракций 5...10 или 2,5...10 мм, для изготовления изделий повышенной прочности керамзита применяют фракцию 5...20 мм. Для достижения минимальной межзерновой пустотности в ней желательно поддерживать объём зёрен фракцией 10...20 мм около 70 % и 5...10 мм — 30 %. Марка керамзита по прочности выбирается в зависимости от марки керамзитобетона. Для получения керамзитобетона, например М200, марка керамзита по прочности может быть в пределах П100...П250, а для керамзитобетона М400 — марка керамзита П250...П350 [54; 128].

Для получения высокопрочного керамзитового гравия применяют глины с содержанием не более 70 % SiO_2 , 12 % Al_2O_3 и 10 % ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$). По мере повышения в сырье содержания оксида алюминия улучшается его качество. Для увеличения в сырье содержания Al_2O_3 в шихту вводят добавки зол, тугоплавких глин. При необходимости вводят также железосодержащие добавки и катализаторы кристаллизации стеклофазы (диоксид титана, пирит и др.). Особенно важно при получении керамзита высокой прочности подобрать оптимальный режим обжига, обеспечивающий получение вспученного гравия без остаточных напряжений и с максимально закристаллизованной стеклофазой. Керамзитобетон повышенной прочности приготавливают при низких значениях В/Ц на высокопрочных цементах. Для уменьшения расхода воды применяют пластификаторы и суперпластификаторы.

Лёгкие бетоны М200...500 можно получать с использованием не только керамзитового гравия, но и щебня из аглопорита, шлаковой пемзы, а также естественных заполнителей из туфа, пемзы, вулканических шлаков и пористых известняков. В крупнопористом бетоне не должно быть песка, а расход цемента таков, что лишь должен обволакивать зёрна крупного заполнителя тонким слоем цементного теста. Структура такого бетона отличается наличием открытых пор, образующихся из межзерновых пустот крупного заполнителя, не заполненных вяжущим веществом. Такая структура предопределяет особые свойства бетона: сравнительно небольшие плотность, прочность, но одновременно малая теплопроводность.

Крупнопористые лёгкие бетоны применяют для ограждающих конструкций, дренажей, фильтров и других элементов гидротехнических сооружений. Толщина стен из крупнопористого бетона уменьшается по сравнению с кирпичными в 1,5...2 раза, а масса 1 м² стены — в 3...4 раза. Дренажи и фильтры из крупнопористого бетона примерно на 30 % дешевле аналогичных конструкций из сыпучих материалов.

Для изготовления крупнопористого бетона желательно применять однофракционный заполнитель, прочность зёрен которого в 1,5...2 раза превышает марку бетона. Причём предпочтение отдаётся природным и искусственным пористым заполнителям с низким модулем упругости, близким к модулю упругости цементного камня. Для каждого состава крупнопористого бетона, отличающегося расходом цемента, установлены оптимальное значение В/Ц, отклонения от которого снижают прочность изделий в большей степени, чем для обычного бетона. В бетонной смеси с оптимальным В/Ц цементное тесто должно полностью обволакивать зёрна заполнителя и не стекать с них при укладке бетона.

Крупнопористый бетон укладывают в форму или опалубку лёгким трамбованием, штыкованием или кратковременным вибрированием, не вызывающим расслоения. Плотность крупнопористого бетона составляет 400...1 200 кг/м³. Однофракционный заполнитель в среднем на 10 % легче заполнителя с непрерывной гранулометрией. С увеличением крупности заполнителя плотность бетона также уменьшается.

Прочность такого вида бетона при сжатии обычно не превышает 5...7 МПа и так же, как и у обычного тяжёлого бетона, прямо пропорциональна активности цемента. Крупнопористые бетоны имеют высокую морозостойкость, чему способствует наличие плотной оболочки цементного камня вокруг зёрен заполнителя.

При использовании различных заполнителей морозостойкость крупнопористого бетона достигает 50...100 циклов.

4.5. Технология получения ячеистых бетонов различного назначения

В современных условиях эффективная эксплуатация промышленных тепловых агрегатов невозможна без использования лёгких жаростойких материалов, обладающих повышенной теплоизолирующей способностью. К таким материалам относятся жаростойкие бетоны на пористых заполнителях и ячеистые жаростойкие бетоны, которые в зависимости от средней плотности, прочностных и деформативных характеристик могут применяться в качестве конструкционных или теплоизоляционных материалов в одно- или многослойных конструкциях, в целом создавая эффективную легковесную футеровку тепловых агрегатов.

Ячеистый бетон — это особо лёгкий бетон с большим количеством (до 85 % от общего объёма бетона) мелких и средних воздушных ячеек размером до 1...1,5 мм. Пористость ячеистых бетонов создаётся:

а) механическим путём, когда тесто, состоящее из вяжущего и воды, часто с добавкой мелкого песка, смешивают с отдельно приготовленной пеной; при отверждении получается пористый материал, называемый пенобетоном;

б) химическим путём, когда в вяжущее вводят специальные газообразующие добавки; в результате в тесте вяжущего вещества происходит реакция газообразования, оно вспучивается и становится пористым. Затвердевший материал называют газобетоном [13; 206].

Ячеистые бетоны по плотности и назначению делят на теплоизоляционные с плотностью 300...600 кг/м³ и прочностью 0,4...1,2 МПа и конструктивные с плотностью 600...1 200 кг/м³ (чаще всего около 800 кг/м³) и прочностью 2,5...15 МПа. Автоклавные ячеистые бетоны изготавливают из следующих смесей:

а) цемента с кварцевым песком, при этом часть песка обычно размалывают;

б) молотой негашёной извести с кварцевым частично измельчённым песком; такие ячеистые бетоны называют пеносиликатами или газосиликатами;

в) цемента, извести и песка в различных соотношениях. Песок в этих изделиях может быть заменён золой. Тогда получают пенозолобетон или газозолобетон.

Портландцемент применяют алитовый ($C_3S > 50\%$), низко- и среднеалюминатный ($C_3A = 5...8\%$) с началом схватывания не позднее чем через 2 ч.

В качестве связующих в технологии производства ячеистых бетонов используют в основном цементы, известь и гипс. Применение автоклавирования позволило расширить производство ячеистых бетонов из материалов, проявляющих эффект гидратационного твердения при повышенных температурах тепловлажностной обработки (давление 0,9...1,3 МПа, температура 175...191 °С). К этим материалам относятся отходы промышленности и некоторые горные породы, содержащие оксиды натрия, кальция, магния, алюминия, железа и кремния. Наиболее широко из этой группы материалов применяются металлургические шлаки, отходы глинозёмного производства, перлиты.

Исходя из вида вяжущего и способа поризации ячеистые бетоны бывают на цементе — газобетоны, пенобетоны и т. д.; на извести — газосиликаты, пеносиликаты и т. д.; на шлаке — газошлакобетоны, пеношлакобетоны и т. д.; на смешанном

цементно-известковом вяжущем — газобетоны или газосиликаты, пенобетоны или пеносиликаты (в зависимости от соотношения цемента и извести), на гипсе — газогипс, пеногипс и т. д.

По способу твердения ячеистые бетоны делятся на два класса: неавтоклавные или безавтоклавные, получаемые пропариванием и электропрогревом при нормальном давлении, и автоклавные, процесс твердения которых протекает под давлением и при повышенной температуре.

Бетоны с ячеистой структурой могут быть получены способом газообразования на основе извести (газобетоны и газосиликаты) и портландцемента марок 300, 400, 500 при отношении щёлочности цементного теста, рН которого не должен быть ниже 12. Общая активность извести не должна быть менее 75 %, количество MgO — не более 1,5 %, что обеспечивает энергичное протекание реакции газообразования:



В качестве кремнезёмистого компонента в производстве газобетона применяют речной или горный кварцевый песок, золу уноса тепловых электростанций, маршалит и другие аналогичные материалы, содержащие SiO_2 не менее 80 %. Зола уноса может применяться в производстве газозолобетона при содержании SiO_2 в ней более 55 %, и она не должна содержать сернистых соединений, несгоревших частиц угля и карбонатов кальция. В качестве кремнезёмистого компонента сырьевой смеси могут применяться также отходы — металлургические шлаки соответствующих химических составов и тонкости измельчения.

Алюминиевый порошок, применяемый в производстве газобетона, должен быть химически чистым и содержать не менее 96...98 % алюминия и при просеивании которого через сито с 4 900 отв./см² не должно быть остатка (марок ПАК-2 и -3) [13; 76].

В связи с тем, что частицы таких марок пудры покрывают парафиновой или стеариновой плёнкой, препятствующей протеканию реакции газообразования с выделением вспучивающего газобетонную массу водорода, для повышения реакционной способности и лучшего смешивания алюминиевой пудры с водой её предварительно прокалывают в течение 2...3 ч при температуре, не превышающей 190...200 °С, или в смесь добавляют клееканифольную эмульсию, понижающую поверхностное натяжение на границе «парафин–вода».

Расход алюминиевой пудры на 1 м³ газобетона зависит от заданного объёмного веса и составляет от 300 до 700 г. В качестве добавок регуляторов схватывания и твердения вяжущего применяют железный купорос, едкий натр. Для предотвращения коррозии арматуры в газобетонах применяют цементные растворы с нитридом натрия, битумно-глинистые эмульсии и др.

Важнейшей технологической особенностью получения высококачественных газобетонных изделий максимальной пористости и достаточной прочности является одновременность протекающих процессов — газовыделения и газодержания. При этом выделение газа должно как можно полностью закончиться к началу схватывания системы «цемент–вода». Наибольшее влияние на скорость этого процесса оказывают вид, количество и свойства газообразователя, щёлочность и температура среды и т. д. Объём пор каждого вида и их характеристики приведены в табл. 4.1 [76].

Характеристики пористости теплоизоляционного ячеистого бетона

Объёмная масса, кг/м ³	Общий объём пористости, %	Объём твёрдой фазы, %	Ячеистые поры, П _я		Капиллярные поры, П _{кап}		Гелевые поры, П _г	
			Размер, см	Объём, %	Размер, см	Объём, %	Размер, см	Объём, %
200	92	8	10 ⁻⁴ ...0,25	83	10 ⁻⁵ ...10 ⁻⁴	7,5	<10 ⁻⁶	1,5
300	88	12	10 ⁻⁴ ...0,2	76	10 ⁻⁵ ...10 ⁻⁴	9	<10 ⁻⁶	3
400	84	16	10 ⁻⁴ ...0,15	70	10 ⁻⁵	10,5	<10 ⁻⁶	3,5

Применяют теплоизоляционные ячеистые бетоны для теплозащиты поверхностей оборудования и трубопроводов при температуре до 400 °С; жаростойкие ячеистые бетоны для теплоизоляции оборудования с температурой поверхности до 700 °С.

Для ячеистых бетонов неавтоклавного твердения применяют цементы не менее М400. При таких условиях достигается в короткий срок необходимая устойчивость ячеистой массы до её тепловлажностной обработки. Для автоклавного ячеистого бетона наиболее целесообразно использовать портландцемент совместно с известью-кипелкой (смешанное вяжущее) в отношении 1 : 1 по массе. Для приготовления автоклавных ячеистых бетонов применяют известь с содержанием активной СаО не менее 70 %, MgO не более 5 %, высокоэкзотермическую с температурой гашения около 85 °С. Тонкость помола молотой извести-кипелки должна быть не ниже 3 500...4 000 см²/г. В качестве кремнезёмистого компонента рекомендуется применять тонкомолотые кварцевые пески, содержащие не менее 90 % кремнезёма, не более 5 % глины и 0,5 % слюды. Песок в зависимости от плотности ячеистого бетона должен иметь удельную поверхность 1 200...2 000 см²/г.

В качестве лёгких заполнителей в жаростойких бетонах в основном используют искусственные материалы: керамзит, вспученные перлит и вермикулит, аглопорит, фосфорит и другие, а в качестве тонкомолотых добавок применяют молотые шамот, хромит и глинозём и для формирования пористой структуры вводят в состав пористые заполнители. В результате были получены лёгкие жаростойкие бетоны плотностью 400...1 500 кг/м³ с прочностью при сжатии 1,5...30 МПа [103].

Однако более эффективным для теплоизоляции является применение лёгких жаростойких бетонов ячеистой структуры. Расширению номенклатуры жаростойких ячеистых бетонов способствовали технологии по созданию материалов ячеистой структуры путём образования пузырьков газа в суспензии за счёт химических реакций (газовый способ при использовании минеральных связующих) и метод самораспространяющегося экзотермического синтеза (способ применения высокой экзотермии и газовыделения, наблюдаемых при реакциях взаимодействия металлического алюминия с фосфатными связующими) [6].

4.6. Жаростойкие бетоны гидравлического твердения из отходов производств

Жаростойкие бетоны на гидравлических вяжущих считаются самыми доступными. Учитывая это, кафедрой строительных материалов Самарской государственной

архитектурно-строительной академии разработаны составы и способ изготовления жаростойких бетонов на гидравлических вяжущих. Для изготовления таких бетонов сотрудниками кафедры был применён портландцемент в сочетании с огнеупорной тонкомолотой добавкой: шлакопортландцемента, глинозёмистого и высокоглинозёмистого цемента. В качестве такой добавки возможно использовать многие тонкодисперсные промышленные отходы (например, керамзитовую пыль), а также глинозёмсодержащие шламы [234].

Применение алюминатных шламов в составах жаростойких бетонов позволяет увеличить термическую стойкость футеровочных материалов за счёт повышения их электросопротивления. Температура применения таких жаростойких бетонов на портландцементе и шлакопортландцементе составляет $1\ 100...1\ 500\ ^\circ\text{C}$ в зависимости от вида заполнителя и тонкомолотой добавки, на глинозёмистом цементе — $1\ 200...1\ 400\ ^\circ\text{C}$, на высокоглинозёмистом — $1\ 500...1\ 700\ ^\circ\text{C}$.

Тяжёлые жаростойкие бетоны на портландцементе и глинозёмистом цементе эффективно используются в футеровках вагонеток туннельных печей керамического производства, в футеровках котельного оборудования и т. д. Бетоны на высокоглинозёмистом цементе с корундовым заполнителем показали высокую химическую стойкость в восстановительных средах (в агрегатах получения аммиака). Для повышения химической стойкости и термостойкости бетонов на портланд- и глинозёмистом цементе в их состав можно вводить шламовые отходы алюминатного состава. Тем самым повышается долговечность футеровок и эффективность тепловых агрегатов.

Лёгкие жаростойкие бетоны гидравлического твердения на пористых заполнителях и бетоны ячеистой структуры имеют среднюю плотность в пределах $400...1\ 200\ \text{кг/м}^3$, коэффициент теплопроводности $0,14...0,16\ \text{Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$, предел прочности при сжатии $3,0...4,0\ \text{МПа}$, термостойкость $12...18$ воздушных теплосмен, температура применения $1\ 100...1\ 400\ ^\circ\text{C}$.

Такие бетоны можно применять для теплоизоляции футеровок тепловых агрегатов с воздушно-окислительной средой: вагонетки туннельных печей, сушильные камеры, туннельные печи и т. д. Лёгкие жаростойкие бетоны на высокоглинозёмистом цементе пригодны для эксплуатации в восстановительной среде. Введение керамзитовой пыли в состав лёгких бетонов значительно повысило их термическую стойкость.

Жаростойкие растворы на гидравлических вяжущих пригодны к применению в тепловых агрегатах для кладки штучных огнеупоров, для изготовления теплоотражающей энергосберегающей обмазки футеровки агрегатов и для её ремонта. Температура применения жаростойких растворов и обмазок может достигать $1\ 200...1\ 700\ ^\circ\text{C}$ в зависимости от вида заполнителя. С применением керамзитовой пыли — отхода производства пористых заполнителей — возможно получить теплоизоляционные растворы, пригодные для защиты металлических конструкций и футеровок тепловых агрегатов от высоких температур (фартуки вагонеток, заслонки печей).

На гидравлических вяжущих изготавливаются и штучные огнеупоры с повышенными физико-термическими свойствами. С целью повышения физико-термических свойств и химической стойкости шамотного огнеупора необходимо увеличить его первоначальное электросопротивление. Это можно осуществить путём нанесения

на готовую кирпичную кладку пластичных огнеупорных защитных обмазок или путём выдержки огнеупоров в ваннах с соответствующими растворами, модифицирующими состав и структуру материалов.

Во втором случае кладку огнеупоров следует вести на соответствующем огнеупорном растворе. Для приготовления пропиточно-обмазочных составов используются глинозёмсодержащие шламы, фосфатные связки, жидкое стекло и другие композиции в зависимости от вида агрессивной среды в тепловых агрегатах. Применяя пропиточно-обмазочную технологию при использовании штучных огнеупоров, имеется возможность перехода от дорогостоящих и дефицитных огнеупоров к весьма дешёвым и доступным, например: корундовый огнеупор возможно заменить муллитом, а высокоглинозёмистый — шамотом.

Жаростойкие теплоизоляционные бетоны повышенной огнестойкости температурой применения до 1 100 °С на гидравлических вяжущих применяются для защиты открытых участков газопроводов в местах перехода через овраги, речные преграды. Такую температуру может развивать струя горящего газа при прорыве газопровода. Для защиты соседних трубопроводов применяют теплоизоляционные бетонные скорлупы, изготавливаемые на основе шлакопортландцемента, в которых наполнителями являются пористые тугоплавкие материалы (керамзитовый гравий с насыпной плотностью не более 300 кг/м³).

4.7. Ячеистые жаростойкие бетоны из шлака алумотермического производства

Алюмосиликатные огнеупоры в зависимости от содержания оксида алюминия подразделяются на три вида: полукислые с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 < 28\%$; шамотные с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 28...45\%$; высокоглинозёмистые с содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 > 45\%$. Основное отличие этих огнеупоров друг от друга заключается в соотношении оксидов Al_2O_3 и SiO_2 , преобладающих в их составе. Остальные оксиды — Fe_2O_3 , Ti_2O , CaO , MgO , R_2O — являются примесями, их количество обычно не превышает 4...7 % в пересчёте на прокалённое вещество [8; 65].

Для производства жаростойких огнеупоров, как указывалось выше, применяются природные алюмосиликаты или глинозёмистый и высокоглинозёмистый цементы. Однако применение таких видов сырья для производства жаростойких огнеупоров экономически невыгодно, особенно при наличии в регионе отходов аналогичного состава.

С учётом этого, а также наличия на Урале в больших объёмах корундовых отходов в УралНИИстромпроекте разработана технология изготовления поризованных безобжиговых огнеупорных материалов, в которых для поризации и затвердевания изделий используется газовыделение и экзотермия взаимодействия дисперсного металлического алюминия с фосфатными связующими. В качестве наполнителей применяются тонкомолотые огнеупорные материалы: шамот, корунд, дисперсные высокоглинозёмистые шлаки алумотермического производства.

Получены легковесные огнеупорные материалы плотностью 400...1 100 кг/м³ с максимальной температурой применения 1 400...1 700 °С. Было установлено, что в качестве огнеупорного наполнителя в легковесных материалах целесообразно применять молотый шлак алуминотермического производства. В зависимости

от соотношения исходных компонентов и расхода газообразователя получены изделия со средней плотностью 500...1 200 кг/м³, прочностью при сжатии 1...8 МПа, огнеупорностью >1 680 °С.

Из разработанного поризованного материала можно изготавливать плитные крупногабаритные изделия, а также изделия сложной конфигурации. Испытания фосфатных легковесных огнеупорных изделий в сводах стекловаренных печей, печей по обжигу керамических изделий, футеровках нагревательных печей, а также в изоляции прибыльных надставок изложниц при разливе стали различных марок показали положительные результаты.

Таким образом, применение вяжущего и заполнителей из шлаков алюминотермического производства позволяет расширить номенклатуру ячеистых огнеупорных материалов, по свойствам и экономическим показателям не уступающих штучным легковесным огнеупорам. Такие жаростойкие газобетоны, получаемые с использованием высокоогнеупорных материалов, используются при эксплуатационных температурах до 1 300...1 800 °С и обладают средней плотностью 400...1 800 кг/м³. Однако газовые способы, применяемые при производстве жаростойких ячеистых бетонов, малоэффективны в связи с относительно сложной технологией, неоднородностью получаемых материалов, их пониженной долговечностью.

4.8. Повышение качества ячеистых бетонов из новых видов сырья и отходов

Пеновый способ формирования пористой структуры является более технологичным и менее сложным, однако пока он с использованием портландцемента при производстве жаростойких пенобетонов применяется редко. Применение при изготовлении пенобетона в качестве тонкомолотой добавки шамота снижает его эксплуатационную температуру применения до 1 200 °С. Кроме того, такие пенобетоны (согласно «Рекомендации по изготовлению изделий из жаростойкого ячеистого бетона». М. : НИИЖБ, 1984. 28 с.) имеют повышенную усадку и резкое снижение прочности при температуре 800...900 °С.

Основной причиной усадочных деформаций большинства пенобетонов как общестроительного, так и специального назначения является низкая стойкость и несущая способность пены. Стойкость пены зависит от качества пенообразователя, его количества и способа вспенивания. Несущая способность пены определяется тем, что твёрдые частицы пенобетонной смеси должны располагаться на поверхности адсорбционного слоя плёнок пены, не разрывая его. При недостаточной стойкости и несущей способности пены плёнки разрываются, происходит усадка, повышается плотность массы, нарушается её строение.

Повышенная концентрация пенообразователя в пенобетонной смеси также оказывает негативное влияние, поскольку пенообразователь, обволакивая частицы вяжущего, существенно замедляет его схватывание и снижает прочность пенобетона.

В аспекте получения безусадочных материалов ячеистой структуры наибольший интерес представляют наполненные пенобетоны, в состав которых для повышения прочности и снижения усадки вводят твёрдый тонкодисперсный минерализатор [233].

Использование пенового способа позволяет достичь высокой степени пористости (до 85...90 %), получить более стабильную равномерную структуру, что не всегда удаётся при газовом способе. Однако пенобетоны, приготовленные на основе портландцемента, глинозёмистого и высокоглинозёмистых цементов, имея температуру применения 1 000...1 600 °С, значительно, на 45...65 %, снижают прочность после обжига при температуре 800...900 °С.

В связи с этим на кафедре строительных материалов Самарской государственной архитектурно-строительной академии разработаны составы и способ изготовления пенобетонов плотной структуры, приобретающих начальную прочность за счёт процессов контактноконденсационного твердения вяжущего и набирающих конечную прочность при обжиге [232] (патенты РФ № 2150443, 2150441 (2000)). В качестве исходных компонентов ячеистобетонных смесей предложено использовать глинозёмистый цемент М500, отработанный катализатор производства серы, пиритные огарки, керамзитовую пыль, пеноконцентрат. В качестве пенообразующей добавки использовался пеноконцентрат «Унипор» протеинового состава [157].

В таких бетонах в качестве лёгких заполнителей в основном используют искусственные материалы: керамзит, вспученные перлит и вермикулит, аглопорит, фосфорит и другие. В качестве тонкомолотых добавок в лёгких жаростойких бетонах применяют молотый шамот, хромит и глинозём, а для формирования пористой структуры — пористые заполнители.

Используя в составах различные соотношения между крупными и мелкими заполнителями, вяжущими и затвердителями, были получены лёгкие жаростойкие бетоны плотностью 400...1 500 кг/м³ с прочностью при сжатии 1,5...30 МПа. Недостатками таких бетонов являются необходимость использования в составах материалов, обладающих близкими коэффициентами термического расширения. Учитывая это, более эффективным для теплоизоляции является применение лёгких жаростойких бетонов ячеистой структуры.

Научными сотрудниками упомянутой кафедры (А. И. Хлыстовым, В. Ю. Суховым, Р. Т. Рязовым) совместно с ЗАО «НИИКерамзит» в процессе проведения комплексных научных исследований разработаны технологии получения жаростойких бетонов ячеистой структуры, не снижающих, а наращивающих свою прочность при первом обжиге теплового агрегата, где они используются [233]. Структурообразование таких материалов происходит следующим образом:

- формирование ячеистой структуры бетона происходит на стадии приготовления формовочной смеси за счёт введения в состав порообразующих добавок;
- начальная прочность бетона формируется за счёт гидратационного твердения вяжущего;
- конечная прочность бетона формируется за счёт процессов твердофазового спекания при первом рабочем обжиге в тепловом агрегате, где он используется.

Отработанный катализатор производства серы представляет собой округлые гранулы диаметром 3...7 мм с удельной поверхностью 100...125 м²/г, на 95...97 % состоящие из химически активного компонента. В качестве примесей в нём присутствуют сера, сульфаты и пиритные огарки, образующиеся при обжиге флотационных колчеданов в печах кипящего слоя, основным компонентом которых является оксид железа и примеси кремнезёма и закиси железа. Воздушная каль-

циевая негашёная известь имеет активность 84 %. Керамзитовая пыль-отход, образующаяся при обжиге керамзитового гравия во вращающихся печах, представляет собой продукт, содержащий 30...35 % тонкодисперсной фракции с размером частиц $<0,14$ мм и 65...70 % песчаной фракции с размером частиц 0,14...2,5 мм, активность по связыванию СаО 115 мг/г [157].

Подбор составов пенобетонных смесей осуществлялся опытным путём исходя из условия получения образцов необходимой плотности при максимальной прочности и термостойкости. В результате исследований было определено необходимое соотношение между компонентами (%): глинозёмистый цемент 12...16; отработанный катализатор производства серы 7...8; пиритные огарки 2,5...3,5; керамзитовая пыль 20...24; «Унипор» 1,5...2,5; вода — остальное.

Для получения жаростойкого пенобетона отработанный катализатор производства серы подвергался сухому помолу до удельной поверхности 2 000...2 500 $\text{см}^2/\text{г}$ [117]. Глинозёмистый цемент, молотый отработанный катализатор производства серы, пиритные огарки, керамзитовая пыль дозировались в необходимых количествах по массе и тщательно перемешивались. Одновременно в лопастном быстромесителе готовилась стойкая пена на основе пеноконцентрата «Унипор» и воды с кратностью вспенивания 8...10.

В полученную пену при постоянном интенсивном перемешивании высыпалась подготовленная смесь сухих компонентов и доводилась до однородного состояния. Из полученной пенобетонной смеси по литевой технологии формовались образцы-кубы с ребром 50 мм. После формования и схватывания цемента образцы выдерживались во влажных условиях трое суток для набора начальной прочности. Затем образцы высушивались при температуре 105...150 °С в течение 5...6 ч до полной потери ими влаги. Образцы обжигали по ускоренному режиму: подъём температуры до максимальной со скоростью 300 °С/ч, выдержка при максимальной температуре 1 400 °С 3 ч, охлаждение 7 ч.

Таким образом, в процессе приготовления пенобетонной смеси формировалась ячеистая структура материала. В результате химического взаимодействия глинозёмистого цемента с водой происходит гидратационное твердение и пенобетонные изделия в течение трёх суток твердения во влажной среде набирали прочность, достаточную для монтажа футеровки. При первом рабочем розжиге теплового агрегата, отфутерованного пенобетонными изделиями, на первой стадии из изделий удалялась остаточная влага.

Затем при подъёме температуры происходило значительное (в 5...5,6 раза) повышение прочности изделий за счёт целенаправленных процессов твердофазового спекания активной формы глинозёма с остальными компонентами в широком температурном интервале, при которых образуется непрерывный ряд твёрдых растворов и упрочняющих соединений между компонентами. Повышенная активность к химическому взаимодействию с другими компонентами проявляется до 940 °С лёгких жаростойких бетонов, а умеренная — до 1 200 °С, то есть до температуры перехода в состояние силикатных систем [88].

Ускорение спекания глинозёма наблюдается в присутствии Fe_2O_3 . Температура начала образования твёрдого раствора в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$ около 900 °С. При повышении температуры до 1 400 °С количество оксида железа в составе твёрдого раствора увеличивается до 1 970 °С согласно [88].

Соотношение между компонентами подбиралось расчётным путём по их химическому составу и молекулярным массам оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO так, чтобы они при обжиге не оставались инертными и образовывали между собой твёрдые растворы или соединения. При этом возможна деструкция гидросиликатов кальция при температуре $>700^\circ\text{C}$, образовавшихся в результате гидратационного твердения: после изготовления, набора прочности и термообработки образцы подвергались испытаниям, которые характеризовались следующими результатами:

- предел прочности при сжатии, после термообработки при температуре 120°C — $2,8...3,2$ МПа, при $1\ 300^\circ\text{C}$ — $14...16,2$ МПа, при $1\ 400^\circ\text{C}$ — $16,8...17,9$ МПа;
- средняя плотность $450...600\text{ кг/м}^3$;
- термическая стойкость, теплосмен: 800°C , вода $20...22$; $1\ 300^\circ\text{C}$, вода $5...7$;
- остаточная прочность при сжатии ($R_t^\circ\text{C}/R_{120^\circ\text{C}}^\circ\text{C}$) 100 %: после обжига при $1\ 300^\circ\text{C}$ $500...510\%$, после обжига при $1\ 400^\circ\text{C}$ $560...600\%$;
- коэффициент теплопроводности $0,14...0,18\text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$.

Из приведённых данных видно, что полученные жаростойкие пенобетоны за трое суток твердения набирают достаточную прочность для монтажа футеровки, а при обжиге повышают прочность в $5...6$ раз. Таким образом, разработанные жаростойкие пенобетоны можно применять в качестве конструкционно-теплоизоляционного материала для футеровки тепловых агрегатов с рабочей температурой обжига до $1\ 400^\circ\text{C}$. Такие пенобетоны можно использовать в одно- или многослойных конструкциях. Поскольку разработанный материал включает около 80 % отходов промышленности, его массовое внедрение позволит значительно удешевить стоимость футеровочных работ, утилизировать многотоннажные отходы, улучшить экологическую обстановку в промышленно развитых регионах страны.

4.9. Теплоизоляционные изделия из вермикулита и перлита сибирских месторождений

Исследованиями влияния на свойства теплоизоляционных материалов вермикулита и перлита Ингодинского и Каратас-Алтынтасского месторождений, проведёнными на кафедре строительных материалов и архитектуры Хакасского филиала Красноярского государственного строительного университета, были выявлены наиболее перспективные области применения указанных видов сырья для изготовления следующих видов материалов:

1. Определены составы для изготовления тепло- и огнезащитных покрытий на основе вспученного вермикулита, перлита и волокнистых наполнителей со средней плотностью $150...250\text{ кг/м}^3$ и температурой применения $800...1\ 100^\circ\text{C}$ (АС № 551066).

2. Установлено, что в зависимости от формы зёрен и характера пористости вспученных наполнителей меняются свойства растворов. Перлитопесчаные имеют предел прочности при сжатии на $25...40\%$ выше, чем вермикулитовые (при равной средней плотности). В то же время вермикулитовые растворы превосходят перлитовые по пределу прочности при изгибе на $10...25\%$ [219].

3. Определены также составы для изготовления аэрированных лёгких бетонов со средней плотностью $800...1\ 200\text{ кг/м}^3$, классов В $3,5...10$ по прочности с использованием вспученного перлита и вермикулита, хвойных опилок, отходов

пенополистирола и золы уноса, применяемых для стеновых камней и плит перегородок [207].

4. Разработан способ двухступенчатого приготовления аэрированных растворов и бетонных смесей в быстроходном смесителе путём предварительной подготовки смеси воды, воздухововлекающего ПАВ, природного песка и введением в смеси вспученного заполнителя, получаемого при низкой скорости перемешивания (АС № 1032324, 859332).

На основе полученных результатов исследований:

1. Предложены прогрессивные технологии получения теплоизоляционных материалов различного состава и наиболее перспективные области их применения в строительстве различных объектов. Так, например, разработан новый способ изготовления безусадочных конструкций с засыпкой из вспученного вермикулита. Подобраны составы, исследованы свойства и разработана технология изготовления тепло- и огнезащитных покрытий на основе вспученного вермикулита, перлита и волокнистых наполнителей со средней плотностью 150...250 кг/м³ и температурой применения 800...1100 °С.

2. Разработаны и рекомендованы для внедрения аэрированные лёгкие растворы на основе вспученного вермикулита и перлита для производства «тёплых» оснований полов, сухие кладочные и штукатурные смеси.

3. Предложены также аэрированные лёгкие бетоны со средней плотностью 800...1200 кг/м³ классов В 3,5...10 по прочности с использованием вспученного перлита и вермикулита, хвойных опилок, отходов пенополистирола и золы уноса для производства стеновых камней и плит перегородок.

4. Рекомендован для внедрения способ двухступенчатого приготовления аэрированных растворов и бетонных смесей в быстроходном смесителе и вспучивание вермикулита и перлита в шахтной печи конструкции НИИСМИ и вертикальной печи МВУ-2, обеспечивающие непосредственно в процессе обжига удаление пустой породы (фракций до 0,63 мм) (АС № 876586).

5. Предложены для внедрения аэрированные лёгкие бетоны и растворы, получаемые из вспученных заполнителей — гетерогенной системы, в которых поровая составляющая формируется в значительной степени за счёт активного воздухововлечения в скоростном аэросмесителе турбулентного действия, а также за счёт избыточной воды затворения и пористого заполнителя (АС № 802230).

6. Опытные испытания во ВНИИ противопожарной обороны армоцементных плит с огнезащитной вермикулитовой изоляцией показали, что предел огнестойкости армоцемента повышается с 0,5 до 3 ч в случае использования огнезащитной изоляции на основе вспученного вермикулита.

Испытания подобранных теплоогнезащитных композиций на основе вспученного и невспученного заполнителей и молотых силикатов щелочных металлов со средней плотностью 350...450 кг/м³ показали, что слой теплозащитного покрытия толщиной 12...15 мм, нанесённый на теплообменник напылением или в виде мастичной теплоизоляции, выдерживает вибрационные воздействия до 18 ч, а температурный перепад составляет 230...240 °С при эксплуатационной температуре изоляции не менее 400 °С.

7. Изучены технические свойства разработанных составов и осуществлено практическое внедрение аэрированных и поризованных лёгких растворов со вспучен-

ным перлитом и вермикулитом со средней плотностью $900...1\,300\text{ кг/м}^3$, с пределом прочности при сжатии $5,0...15,0\text{ МПа}$, теплопроводностью $0,3...0,35\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и с коэффициентом теплоусвоения $(\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}) < 5$, что соответствуют требованиям СНиП 2.03.13 «Полы».

Растворные смеси на вспученных заполнителях для «тёплых» стяжек полов в отличие от керамзитобетонных не требуют выравнивающих мастик, а в сравнении с пенобетонными имеют малые усадочные деформации ($< 0,4\text{ мм}$).

8. Установлено, что на основе вспученного вермикулита и минеральных вяжущих можно получать штукатурные растворы, обладающие одновременно высокими теплоизоляционными, звукопоглощающими, огнезащитными и декоративными свойствами. По техническим характеристикам они не уступают, а по отношению к воздействию высоких температур и декоративности превосходят лёгкие штукатурки на других пористых заполнителях.

9. Показано, что фрагменты кладки из поризованных керамических камней и пустотелого облицовочного кирпича на лёгком кладочном перлитопесчаном растворе с $\rho_0 = 1\,200\text{ кг/м}^3$ имеют термическое сопротивление больше на 15% , чем на обычном «холодном» цементном растворе. Испытания фрагментов кладки из керамического камня и облицовочного кирпича на лёгком перлитовом растворе и с дополнительным оштукатуриванием теплоизоляционным раствором из ССС (толщиной 50 мм) показали увеличение термического сопротивления ограждения на $0,4\text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$. При этом исключаются так называемые мостики холода.

10. Предложены составы аэрированных лёгких бетонов с использованием высокопористых заполнителей (вспученного вермикулита и перлита, а также хвойных опилок) с $\rho_0 = 800...1\,200\text{ кг/м}^3$, $B\,3,5...10$, теплопроводность $0,2...0,28\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, для получения стеновых камней и плит перегородок на их основе.

11. Разработана сухая схема обогащения вермикулитовых пород Инаглинского и Каратас-Алтынтасского месторождений с внедрением их на объектах треста «Алданстрой» (Якутия) и ППСО «Актюбнефтегазстрой». Показана эффективность обжига вермикулита и перлита в шахтных печах.

4.10. Лёгкие бетоны на органических волокнистых заполнителях

В течение многих лет исследовалось производство изделий из бетона на органическом заполнителе, количество которых достигает 60% от исходного сырья, что составляет $4...5\text{ млн м}^3$ в год. Основной целью исследований было установление возможности использования отходов деревообрабатывающей промышленности в качестве заполнителей бетонов. Применение заполнителей из отходов древесины позволяет получать лёгкие изоляционные материалы, в том числе для изготовления прессованных плит высокого качества [158].

Например, основная особенность древесных опилок (так же, как и шлаков) заключается в том, что они являются отходами промышленности и вследствие этого дешёвы, но вместе с тем, как и другие отходы, не имеют постоянного качества. Главное требование, предъявляемое ко всякому заполнителю, — отсутствие вредных для вяжущего вещества примесей. Однако отдельные разновидности древесных пород содержат некоторое количество танина. Как известно, танин иногда вводится в бетон с целью нейтрализации свободной извести и защиты его

от воздействия агрессивных вод; танин является также замедлителем схватывания цемента. Поэтому в отдельных случаях количество танина следует ограничить при применении, например, опилок дуба, каштана, вяза, ивы и др. [124].

Гниение древесины в присутствии влаги приводит к образованию гумусовых кислот, вредных для бетона. Вследствие большого водопоглощения древесные опилки перед применением их в качестве заполнителя предварительно обрабатывают. Бетоны с опилками являются лёгкими, объёмный вес их составляет $0,6...1,6 \text{ т/м}^3$. Прочность же зависит от объёмного веса и возрастает с его увеличением. Известны случаи получения бетона прочностью 140 кг/см^2 в 28-дневном возрасте при объёмном весе $1,2 \text{ г/м}^3$. Вообще же прочность этих бетонов ниже прочности лёгких бетонов с неорганическими заполнителями одинакового объёмного веса. Обработка опилок известью даёт возможность получить более высокую прочность при соответствующих дозировках и методах формирования.

Основным недостатком лёгких бетонов на органических заполнителях является их усадка вследствие большой водопотребности последних, которая превышает усадку чистого цементного теста. Кроме того, из-за разбухания опилок такие лёгкие бетоны нельзя применять в наружных ограждениях без специальных мер защиты (штукатурки). В отдельных случаях этот недостаток является преимуществом, так как поглощение паров воды предотвращает конденсацию. Например, в цехах с повышенной влажностью воздуха штукатурка из цементно-опилочных растворов предотвращает конденсацию на стенах.

Теплоизоляционные свойства таких бетонов, по некоторым исследованиям, уступают другим лёгким бетонам с таким же объёмным весом, однако экспериментов для такого утверждения ещё проведено недостаточно. Звукоизоляция таких бетонов зависит от условий их применения и свойств материала. Их гвоздимось и пилимось, при условии замены части опилок песком или при добавке песка в смесь, удовлетворительные [165].

Растворные смеси на опилках могут быть также использованы в качестве цветных штукатурок. Такой штукатурный раствор наносится так же, как обычные цементные или гипсовые штукатурки на намёт из обычного раствора. Штукатурные растворы могут быть заранее окрашены в бледные тона или (после нанесения их на стены) покрыты цветными водостойкими обоями. Приготавливают эти растворы на месте применения или доставляют на строительство в сухом виде в мешках. Гигроскопичность опилок, как было указано, позволяет использовать такие штукатурки в помещениях с повышенной влажностью. Оптимальный состав штукатурного раствора — 750 кг цемента или гипса на 1 м^3 опилок с добавлением примерно 15% по весу минеральных пигментов.

Глава 5

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕУПОРНОГО КИРПИЧА И КЕРАМИКИ

5.1. Характеристика выпускаемых видов кирпича и области его применения

В промышленности производится красный (керамический) и белый строительный кирпич. Красный кирпич изготавливается из глины или смеси разных видов глин и обжигается при температуре до 1 000 °С. Керамический кирпич имеет несколько разновидностей: строительный (полнотелый), пустотелый (дырочный, щелевой), облицовочный (лицевой), имеющий массу подвидов: фасадный, фасонный, фигурный, глазурованный, ангобированный [78; 227].

В промышленности применяются два метода изготовления керамического кирпича: пластический и полусухого прессования. В первом случае глиняную массу влажностью 17...30 % выдавливают из ленточного пресса, затем сушат и обжигают. Второй способ менее распространён — сырец формируют из глины влажностью 8...10 % сильным прессованием. В настоящее время действуют стандарты ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камни керамические лицевые. Технические условия» и ГОСТ 530-95 «Кирпич и камни керамические. Технические условия». Производят кирпич размером 250×120×65 мм. Выпускается также кирпич утолщённый — 250×120×88 мм, одинарный модульных размеров — 288×138×63 мм, утолщённый модульных размеров — 288×138×88 мм. Характеристики отдельных видов кирпича приведены в табл. 5.1 [143].

По назначению различают кирпичи строительные, лицевые (облицовочные) и кирпичи специального назначения, применяемые для постройки фундаментов, стен и перегородок. К размеру лицевого (облицовочного) кирпича также предъявляются особые требования — отклонения не должны превышать 2...4 мм. Кирпичи специального назначения бывают разными — огнеупорными, кислотоупорными и пр.

Характеристики выпускаемых в нашей стране кирпичей [227]:

Самым распространённым и самым известным является керамический кирпич, так называемый красный кирпич. Практически во всех регионах России кирпич керамический составляет больше половины конструктивных элементов при строительстве зданий и сооружений. Керамический кирпич изготавливают из легкоплавкой глины, содержащей до 75 % кремнезёма и суглинков с отощающими добавками или без них путём обжига при температуре 1 000 °С. Весь процесс занимает от 15 до 18 сут, поэтому так сложно быстро увеличить объём производства керамического кирпича. Для изготовления керамического кирпича чаще всего используется красная глина. Реже применяется глина белая и пр., в результате получается керамический кирпич даже шоколадного цвета.

Основные характеристики производимого в стране керамического кирпича

Марка кирпича	Характеристики*					
	1	2	3	4	5	Цвет**
Полнотелый	1 600...1 900	8	15...50	0,6...0,7	75...300	1
Пустотелый	1 000...1 450	6...8	15...50	0,3...0,5	75...300	2
Пустотелый сверхэффективный	1 100...1 150	6...10	15...50	0,25	50...75	3
Облицовочный	1 300...1 450	6...14	25...75	0,3...0,5	75...250	4
Лицевой сверхэффективный	1 100...1 150	43...45	25...75	0,26	125...150	5
Облицовочный глазурованный	1 300...1 450	6...14	25...75	0,3...0,5	75...250	6
Клинкерный	1900...2100	5	50...100	1,16	400...1 000	7
Печной шамотный	1700...1900	8	15...50	0,6	75...250	8

* 1 — средняя плотность, кг/м³; 2 — пористость, %; 3 — марка морозостойкости; 4 — коэффициент теплопроводности, Вт/(м · °С); 5 — марка прочности.

** 1 — красный; 2 — от светло-коричневого до темно-красного; 3 — оттенки красного; 4 — от белого до коричневого; 5 — от белого до коричневого; 6 — в зависимости от желания заказчика; 7 — от желтого до темно-красного; 8 — от светло-желтого до темно-красного.

Помимо разной степени пустотности керамические строительные кирпичи различаются и размером. Так, полнотелые кирпичи чаще всего имеют стандартный одинарный — 1 НФ размер: 250×120×65 мм (длина, ширина, высота). Кирпичи полуторного размера — 1,4 НФ (250×120×88 мм) наиболее универсальны — они могут быть как полнотелыми, так и пустотелыми и поризованными. Керамические кирпичи двойного размера (250×120×103 мм), как правило, являются пустотелыми или поризованными. Кирпич керамический используют для кладки стен (чаще всего пустотелый или поризованный), а также для облицовки зданий, кладки фундамента, колонн, стен, каминов, печей, труб и пр.

Пустотелый кирпич, изготавливаемый из легкоплавких глин. Прорези могут быть любой формы — от круглой до квадратной, но наиболее распространёнными являются узкие прямоугольные щели. Чем уже прорезь, тем меньше вероятность их забивки кладочным раствором. Минимальный объём прорезей в пустотелом кирпиче — 13 %, а максимальный — 55 %, средний показатель объёма — 36 %.

Вторым по популярности применения является огнеупорный кирпич (печной, шамотный). Он способен выдержать температуру до 1 400...1 800 °С, что делает его незаменимым в металлургической, фарфоровой, стеклотрующей и других отраслях. В зависимости от состава различают четыре вида печного кирпича: основной, кварцевый, углеродистый и шамотный. Сырьём для изготовления основного печного кирпича являются известково-магнезиальные смеси, для кварцевого печного кирпича — кварц или песчаник, скреплённый глиной. Такой огнеупорный кирпич чаще всего используют для кладки печных и каминных сводов, так как он не переносит контакта с разного рода химическими соединениями (к примеру, со щелочами).

Углеродистый печной кирпич получают прессованием графита или кокса. Этот вид кирпича имеет специфическую область применения (в кладке доменных

печей). Шамотный кирпич — это наиболее часто встречающийся огнеупорный кирпич, который на 70 % состоит из огнеупорной глины. Он легко переносит скачки температуры (до 1300 °С) и устойчив к воздействию химических веществ (щелочей, извести). Кроме того, шамотный печной кирпич имеет самый простой способ изготовления. Кирпич шамотный не только устойчив к высоким температурам, но и прекрасно проводит тепло, отличается разнообразием форм (в форме трапеции, клиновидной или арочной формы).

Значительное распространение во многих отраслях промышленности находят и теплоизоляционные пустотелые кирпичи четырёх видов (теплоэффективный, поризованный, пенодиатомитовый и цементно-песчаный). У теплоэффективного кирпича пустоты должны составлять не более 55 % общего объёма, он обладает пониженной теплопроводностью, а следовательно, зимой хорошо сохраняет в помещении тепло, а летом — прохладу [175; 227].

Поризованный пустотелый кирпич применяется только при кладке стен, его нельзя использовать в качестве облицовки. Пенодиатомитовый кирпич способен сохранять свои полезные свойства даже при экстремальных температурах (до 900 °С), поэтому его используют при защите тепловых агрегатов. Кроме того, он дорог.

В состав цементно-песчаного кирпича помимо цемента и песка входят кварцевые и карбонатные пески (чаще всего искусственные), благодаря чему такой кирпич обладает низкой теплопроводностью. Кроме того, такой кирпич очень экономичный — он дешевле силикатного и керамического кирпича в 2 и 3 раза соответственно.

В домостроении находит широкое применение гиперпрессованный кирпич, особенно облицовочный. Такой кирпич изготавливается методом полусухого гиперпрессования. Гиперпрессованный кирпич имеет повышенную прочность (150...300 кг/см² поверхности) и морозостойкость (50...100 циклов заморозки/оттаивания). Кроме того, такой кирпич практически не впитывает влагу, у него полностью отсутствует паропропускная способность, он хорошо выдерживает перепады температур и стоек к износу.

Облицовочный, гиперпрессованный кирпич имеет идеально ровную и гладкую поверхность, выпускается разных цветов и фактур, что не требует какой-либо дополнительной отделки поверхности. Гиперпрессованный облицовочный кирпич сочетает в себе хорошие эксплуатационные качества (прочность, морозо- и износостойкость) и прекрасный внешний вид. Один из недостатков — стена из гиперпрессованного облицовочного кирпича быстро теряет свой вид в связи с выгоранием красителя на солнце.

Широкое применение в домостроении имеют также глазурованный и ангобированный кирпичи. Для получения кирпича с блестящей цветной поверхностью на обожжённую глину наносят глазурь, а затем проводят вторичный обжиг уже при более низкой температуре. После этого образуется стекловидный водонепроницаемый слой, обладающий хорошим сцеплением с основной массой и, как следствие, повышенной морозостойкостью.

Технология получения ангобированного кирпича отличается тем, что цветной состав наносят на высушенный сырец и обжигают только один раз. Само декоративное покрытие тоже другое. Ангоб состоит из белой или окрашенной красителями глины, доведённой до жидкой консистенции. Глазурованный и ангобированный

кирпич применяют при оригинальной дизайнерской облицовке внешних и внутренних стен. Широкая цветовая гамма позволяет реализовать фактически любую идею оформления.

Хорошим огнестойким материалом является клинкерный кирпич, его изготавливают из особых тугоплавких глин путём обжига при температуре более 1 100 °С. Клинкерный кирпич не имеет пустот и инородных частиц, он водостоек, морозоустойчив и обеспечивает хорошую звуко- и теплоизоляцию. Плотная структура клинкера делает его чрезвычайно износостойким и защищает от загрязнений. Универсальность клинкерного кирпича позволяет использовать его практически во всех видах строительства.

Глазурованный клинкерный кирпич может быть не только разных цветов, но и глянцевым и матовым в зависимости от способа глазурования. Фигурный клинкер даёт дизайнерам простор для фантазии — с его помощью можно превратить незамысловатый пейзаж в настоящее произведение искусства. Используют клинкерный кирпич и для мощения тротуарных зон вокруг крупных офисных зданий и пр., так как клинкер выдерживает гораздо большие нагрузки, чем аналогичные материалы.

Силикатный («белый») кирпич — это экологически чистый материал, применяемый в основном для кладки стен и перегородок. Он отличается от красного кирпича не только цветом, но и составом и способом изготовления. Силикатный строительный кирпич изготовлен из песка и извести (так называемой силикатной смеси) с помощью автоклавной обработки. При добавке к сырью особых пигментов кирпич получается не белым, а цветным. Главными преимуществами силикатного кирпича являются его низкая себестоимость по сравнению с керамическим кирпичом. Недостаток в сравнении с керамическим — меньшая влагоустойчивость.

Силикатный кирпич имеет только одно преимущество перед красным керамическим кирпичом, а именно: лучшие производственно-экономические показатели. Процесс производства силикатного строительного кирпича длится 15...18 ч против 5...6 сут производства керамического кирпича. Таким образом, производство белого кирпича является менее трудоёмким и менее затратным процессом. Поэтому цена кирпича силикатного обычно ниже цены красного кирпича на 15...30 %.

Однако силикатный кирпич имеет более низкие, чем у керамического, водостойкость, огнестойкость, морозостойкость и теплопроводность. Такой кирпич хорошо переносит суровые морозы, плохо поглощает влагу и «самоочищается» от грязи в дождливую погоду. В условиях повышенной влажности или экстремальных температур плотность силикатного кирпича уменьшается, поэтому его не применяют для кладки фундаментов, печей и дымовых труб. Но в целом, выполненный в соответствии с ГОСТ силикатный кирпич экологически чистый материал.

Силикатный кирпич, бывает двух видов — полнотелый и пустотелый — и разной размерности — одинарный, полуторный и двойной. Лицевой (облицовочный) кирпич очень широко используется в строительстве и пригоден не только для облицовки, но и для кладки стен или заборов. Облицовочный кирпич используют разных цветов, создавая на стенах орнамент или узор.

Для повышения прочности, водонепроницаемости и товарного вида кирпича и изделий на поверхность кирпичей наносят различные материалы с получением разнообразных изделий:

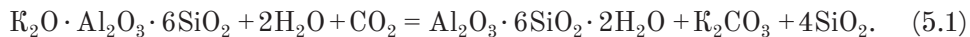
- глазури и ангобы — отделочные слои на облицовочных керамических изделиях;
- глазури — стеклообразные лицевые покрытия различного цвета, прозрачные или глухие. Они получают нанесением на поверхность кирпича порошка из стекольной шихты и закреплением обжигом до плавления;
- ангобы — лицевые покрытия, выполненные из цветных глин, нанесённых на поверхность сырьевых изделий. В отличие от глазури ангоб не даёт при обжиге расплава, а образует матовое керамическое покрытие.

5.2. Сырьё, применяемое для получения огнеупорного кирпича, керамики и блоков

Основным сырьём для производства огнеупорного кирпича является глина и каолины — землистые обломочные горные породы осадочного происхождения, состоящие в основном из высокодисперсных гидроалюмосиликатов и образующие с водой пластичное тело, сохраняющее после термообработки форму. При обжиге приобретают свойства прочных камней.

Глины представляют собой осадочные горные породы тонкоземлистого строения, которые независимо от их минерального и химического состава способны при смешивании с водой образовывать пластичное тесто, переходящее после обжига в водостойкое и прочное камневидное тело. Образовавшись в результате выветривания главным образом полевошпатовых пород, глины состоят из плотной смеси различных глинистых минералов, представляющих собой водные алюмосиликаты со слоистой кристаллической структурой. Наиболее распространёнными из них являются каолинитовые (каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$ и галлуазит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - 4\text{H}_2\text{O}$), монтмориллонитовые (монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - 6\text{H}_2\text{O}$), бейделлит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - n\text{H}_2\text{O}$) и гидрослюдистые (в основном продукты разной степени гидратации слюд) [123; 199].

Глины основных месторождений подразделяются на три минералогических типа: каолинитовые, гидрослюдистые и монтмориллонитовые. Встречаются глины промежуточных типов, состоящие из смеси этих минералов. Наиболее распространены каолинитовые глины, менее — гидрослюдистые. Кроме пластичных огнеупорных глин, в природе встречаются камневидные или сухарные глины, не образующие с водой пластичного тела. Глины и каолины образовались из гранитов и гнейсов, которые при выветривании распадались на кварц, слюду и полевые шпаты. Полевые шпаты ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) под действием водяных растворов разлагаются, например, на каолинит, карбонат калия и оксид кремния [199]:



Каолинитовые и гидрослюдистые глины могут иметь близкий химический состав, но, как правило, глины с высоким содержанием глинозёма являются каолинитовыми и высокоспекающимися, а гидрослюдистые глины с высоким содержанием щелочей — монотермитными и низкоспекающимися.

Каолинит — минерал состава $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$; имеет плотность 2,28...2,59 г/см³, твёрдость по шкале Мооса около 1; цвет белый или окрашенный органическими либо железистыми примесями в светло-жёлтые тона. Под микро-

скопом каолинит виден только при большом увеличении. Каолин — тонкодисперсная пластичная порода, продукт выветривания полевых шпатов, слюд, гранитов и других горных пород, состоящий в основном из каолинита — гидросиликата алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — и различных примесей (кварца, полевого шпата, слюды и др.). Температура плавления каолина $1\,750\text{ }^\circ\text{C}$ [96].

Кроме каолинита при разложении полевого шпата получается также моноктермит ($0,2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), который образует большие месторождения огнеупорных глин. Моноктермит — минерал состава $0,2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$; имеет кристаллы пластинчатой формы, в глинах понижает температуру спекания и повышает пластичность. Добавка к непластичным сухарным глинам монтмориллонитовой глины, обладающей высокими связующими свойствами, позволяет использовать их при изготовлении некоторых видов огнеупоров.

В монтмориллонитовых глинах содержится минерал β -кварц состава SiO_2 как в крупных, так и в тонких фракциях. В зависимости от крупности фракции кварц по-разному влияет на технические свойства глин. Кварц, содержащийся в огнеупорных глинах некоторых месторождений, растрескивается при обжиге, увеличивая пористость массы, с кислотами, за исключением плавиковой, он не реагирует.

В качестве других примесей в огнеупорных глинах встречаются пирит и марказит, имеющие одинаковую химическую формулу FeS_2 и отличающиеся формой зёрен; кальцит CaCO_3 , рутил TiO_2 , сидерит FeCO_3 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, циркон ZrSiO_4 и др. Содержание соединений железа во многих каолинах не превышает десятых долей процента, а в огнеупорных глинах они достигают до 3...5 %. Если содержание K_2O , Na_2O , CaO , MgO и др. в каолинах в общем составляет 1,0...1,5 %, то в огнеупорных глинах их количество достигает 3...4 %.

К огнеупорным относятся каолиновые глины, содержащие мало примесей. Такие глины используют для производства фарфора, фаянса и огнеупорных изделий. Тугоплавкие глины содержат оксиды железа, кварцевый песок и другие примеси в значительно большем количестве, чем огнеупорные. Их применяют для производства тугоплавкого, облицовочного и лицевого кирпича, плиток для полов и канализационных труб. Легкоплавкие глины наиболее разнообразны по минеральному составу, содержат значительное количество примесей. Их используют в производстве кирпича, черепицы, лёгких заполнителей и т. д.

Наиболее важными свойствами глин являются пластичность, воздушная усадка (дообжиговые свойства), огнеупорность, спекание и огневая усадка (обжиговые свойства). Пластичность глин — способность глиняного теста изменять форму без разрыва и нарушения сплошности под действием внешних усилий и сохранять приданную форму после прекращения их действия. Пластичными свойствами каждая глина обладает в определённом диапазоне влажности. Пластичность зависит от вида и количества глинообразующих минералов в глине. При затворении глин водой происходит набухание, то есть увеличение объёма. Удаление из глин воды сопровождается воздушной усадкой в результате действия капиллярных сил. Величина относительной воздушной усадки может быть 2...10 % и более. Наибольшей усадкой обладают монтмориллонитовые глины, наименьшей — каолиновые.

Огнеупорность — способность глин, не расплавляясь, выдерживать действие высоких температур. По огнеупорности глины делят на три класса: огнеупорные — с огнеупорностью выше $1\,580\text{ }^\circ\text{C}$, тугоплавкие — $1\,580\text{...}1\,350\text{ }^\circ\text{C}$, легко-

плавкие — ниже $1\,350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Способность глин при обжиге уплотняться с образованием камнеподобного материала называется спекаемостью. В процессе спекания масса уплотняется, вследствие чего происходит огневая усадка, которая у глин колеблется от 2 до 8 %. По зерновому составу глины характеризуются значительным содержанием глинистого вещества (частиц мельче $0,005\text{ мм}$) и делятся они на высокодисперсные, дисперсные и губкодисперсные.

В состав керамических масс для снижения пластичности и уменьшения воздушной и огневой усадки глин вводятся отошающие материалы, улучшающие сушильные свойства глин. В качестве отошающих добавок используют песок, шамот, дегидратированную глину, золы ТЭС, гранулированные шлаки.

Шамот — зернистый ($0,14\ldots 2\text{ мм}$) материал, получаемый измельчением предварительно обожжённой до температуры спекания глины. Его можно заменить измельчённым браком керамических изделий. Сырьём для производства шамотных огнеупоров служат природные гидраты глинозёма: гидраргиллит, бёмит, диаспор, входящие в бокситы; минералы силлиманитовой группы: кианит, андалузит, силлиманит; электроплавленный корунд или искусственный прокалённый гидрат глинозёма.

Дегидратированную глину получают нагревом глины до $650\ldots 750\text{ }^{\circ}\text{C}$. При удалении кристаллизационной химически связанной воды глина необратимо теряет пластичность. При получении лёгких керамических изделий с повышенной пористостью и пониженной теплопроводностью в качестве отошающих добавок в сырьевую массу вводят порообразующие материалы. Для этого используют вещества, которые при обжиге диссоциируют с выделением газа, например CO_2 (молотые мел, доломит), или которые выгорают, например, опилки, измельчённый бурый уголь, отходы углебогатительных фабрик, золы ТЭС, лигнин. Такие добавки не только повышают пористость стеновых керамических изделий, но также способствуют равномерному спеканию черепка.

Пластифицирующими добавками являются высокопластичные глины, бентониты, а также поверхностно-активные вещества — сульфитно-дрожжевая бражка (СДБ) и др.

Для снижения температуры спекания глины в неё вводят плавни, в качестве которых применяют полевые шпаты, железную руду, доломит, магнезит, тальк и т. п.

Для придания декоративного вида и стойкости к внешним воздействиям поверхность некоторых керамических изделий покрывают глазурью, главными сырьевыми компонентами которой являются кварцевый песок, каолин, полевой шпат, соли щелочных и щёлочноземельных металлов, оксиды свинца, борная кислота, бура и др.

Порообразующие добавки вводят в смесь для снижения плотности и, соответственно, теплопроводности керамических изделий, которые при обжиге:

- диссоциируют с выделением газа, например, CO_2 (молотый мел, доломит и т. п.);
- выгорают (древесные опилки, угольный порошок и т. п.).

Такие добавки одновременно являются и отошающими.

Для повышения пластичности глин в смесь вводят также пластифицирующие добавки — высокопластичные глины, поверхностно-активные вещества — пластификаторы СДБ, ЛСТ и др. Плавни добавляют в глины в тех случаях, когда желательно понизить температуру их спекания. В качестве их используют полевые шпаты, железную руду, тальк и т. п.

В производстве жаростойких материалов в основном используются каолиновые глины, содержащие 25...37 % Al_2O_3 и 45...60 % SiO_2 с добавкой шамота, и обожжённая до спекания огнеупорная измельчённая глина, размером частиц от 0,5 до 10 мм.

В связи с тем, что корундовая керамика содержит не менее 95 % оксида алюминия в виде $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (минерала корунда), для её получения возможно применять природный глинозём после обогащения. Оксид алюминия в зависимости от условий получения может находиться в трёх модификациях: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вторая модификация не устойчива и при нагревании в интервале температур 1 100...1 450 °С переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Третья модификация при нагревании до 1 600...1 700 °С также переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а другие оксиды выделяются в газообразном состоянии. В связи с этим в глинозёме, применяемом для изготовления корундовых изделий, должен быть только $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Вторым сырьём для корундовой керамики используется электрокорунд, особенно белый, получаемый плавлением в электродуговых печах технического глинозёма и последующим раздувом расплава [76]. Такой электрокорунд имеет размер зёрен до нескольких десятков микрон, содержание оксида алюминия в нём составляет 98 % и более. Формовочная масса состоит из 95 % технического глинозёма, 5 % мела, 25...30 % (сверх 100 %) древесных опилок, с влажностью массы 45...50 %, и 0,5...0,8 % от сухого вещества сульфитно-спиртовой барды. Формовочную массу сушат в противоточных туннельных сушилках при максимальной температуре 100...110 °С в течение 42...48 ч.

5.3. Обоснование пригодности сырья для получения жаропрочных бетонов и кирпича

Общим требованием к сырью, применяемому для изготовления жаропрочных бетонов и кирпича, является его высокая прочность и низкая теплопроводность, а также повышенная термостойкость [76; 91]. В целях оценки качества пригодности сырья для изготовления жаропрочных бетонов и кирпича применяют условный коэффициент стойкости (УКС), который определяют по формуле

$$\text{УКС} = \frac{0,9\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,2\text{MgO}}{\text{CaO}}, \quad (5.2)$$

где SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO — массовая доля оксидов в сырье, %.

Зная размер условного коэффициента, можно определить температуру применения материалов и изделий, получаемых из указанного сырья. Так, при $\text{УКС} < 1,0$, сырьё можно применять для получения изделий, эксплуатируемых при температуре до 700 °С (тяжело- и легковесных огнеупоров, среднетемпературных замазок, термоизоляции и т. д.), а при $\text{УКС} > 1,5$ — до температуры 800...900 °С и выше для изготовления высокотемпературных жаропрочных бетонов и замазок, порошков для горячего и огневого торкретирования печей и ковшей, высокотемпературной термоизоляции и т. д.

В случае применения для изготовления огнеупорного кирпича горных пород (осадочные, изверженные и метаморфические), а также некоторых промышленных отходов, таких как металлургические и топливные шлаки и золы, одновременно

готовят суспензию из каолиновой или бентонитовой глины, диатомита или трепела. Из композиционных связующих чаще всего применяют битумно-бентонитовое, крахмально-бентонитовое, смеси фенолоспиртов с полиэтилацетатной эмульсией и другими пластификаторами, применяемыми для уменьшения хрупкости отверждающей плёнки материала.

Не менее важным показателем, определяющим пригодность сырья для получения огнеупорных материалов, является дисперсность, содержание водорастворимых солей, токсичных веществ и различных примесей [76]. Чаще всего в качестве сырья применяется шихта из различных компонентов, которая обеспечивает необходимую долговечность получаемых изделий.

При выборе состава шихты необходимо, во-первых, не допускать слишком большой её вязкости во избежание нарушения технологического процесса, во-вторых, не допускать низкого содержания в шихте кислых оксидов в ущерб долговечности изделий. Во всех случаях эти процессы начинают медленно протекать в материалах в твёрдом состоянии при относительно низких температурах (400...600 °С). Интенсификация процессов начинается при появлении жидкой фазы, образующейся при плавлении легкоплавких компонентов и возникновения эвтектических соединений.

Одним из факторов, обеспечивающих протекание указанных реакций, является поверхность контакта зёрен: чем она больше, тем быстрее протекают реакции такого типа. В связи с этим применение более измельчённых компонентов шихты ускоряет силикатообразование и реакцию гомогенизации расплава и обеспечивает качественное получение изделий.

Для производства керамических изделий возможно применять и тонкодисперсные отходы производств, содержащие оксиды алюминия и кремния и обладающие вяжущими свойствами. Такими отходами являются образующиеся при добыче и обогащении каолина кыштымского и карталинского месторождений вскрышные породы, пески и шламы. Вскрышные породы содержат глину, суглинки, гальку и песок [91]. Получаемые в процессе обогащения каолина пески содержат 21,9 % глины, 66,7 % оксида кремния, 2,4 % оксида калия. Минералогический состав песков: кварц 80 %, слюда 1,5 %, каолинит 5 %, галька 10...15 %. Шламы представляют собой смесь глинистых материалов, слюды и тонкодисперсного кварца.

Отходы мокрого обогащения можно использовать в качестве сырья для керамических изделий, заполнителей для бетона, формовочного песка в литейном производстве. Перспективное направление для утилизации отходов каолина — применение их в виде добавок к цементам в количестве 10...15 %.

Из всех получаемых шлаков в металлургии только доменные шлаки и частично шлаки ферросплавных производств пригодны для получения различного состава бетонов. Шлак низкоуглеродистого феррохрома содержит 60...75 % двухкальциевого силиката и может в больших объёмах применяться в производстве огнеупоров. Использование шлаков цветной металлургии в качестве составляющих сырья для жаростойких бетонов взамен традиционных материалов позволит расширить сырьевую базу и значительно снизить себестоимость получаемых на их основе бетонов.

5.4. Применение связующих из кварцевого песка для получения жаростойких бетонов

Исследованиями процессов фазообразования и механизма твердения в системе «высококонцентрированные вяжущие суспензии» (ВКВС) кварцевого песка (шлакощелочное вяжущее) при температурах 100...1 200 °С и при изменении содержания каждого из этих компонентов от 0 до 100 % в Белгородском государственном техническом университете были выявлены следующие закономерности:

1. Повышение физико-механических характеристик системы при одновременном образовании в ней достаточно стабильных и устойчивых фаз кристобалита, волластонита, диопсида, а при высоком содержании шлакощелочного вяжущего — окерманита.

2. Содержание в исследуемых системах коллоидного компонента на уровне 2...6 % обеспечивает достаточную прочность изделий как при низких, так и при высоких температурах.

3. Рост коэффициента основности при высоком содержании шлакощелочного вяжущего приводит к снижению температуры применения изделий, а повышение содержания коллоидного компонента — к снижению его плотности и повышению микропористости.

4. Двухфазные пены, полученные на основе раствора ПАВ неионогенного типа, имеют тиксотропный характер реологических зависимостей, а увеличение концентрации раствора НПАВ ТЭАС от 0,1 до 0,8 % ведёт к повышению устойчивости пены, не оказывая заметного влияния на коэффициент её выхода.

5. Введение шлакощелочного вяжущего (10...20 %) или добавка глины (5...10 %) изменяет характер течения дилатантных ВКВС кремнезёмного состава на тиксотропно-дилатантный или тиксотропный, а смешанные суспензии с тиксотропным характером течения в области низких значений напряжений сдвига характеризуются более высокой седиментационной устойчивостью.

6. Дополнительное введение глины в композиционное связующее повышает плотность и прочность отливки, а также механическую прочность композита после термообработки в интервале температур 800...1 400 °С.

7. Применение механической активации шлака приводит к возможным колебаниям свойств композиционного связующего, повышает седиментационную устойчивость литевых масс и позволяет регулировать сроки набора необходимой пластической прочности изделий. Использование активированных шлаков обеспечивает также высокую технологичность получения жаростойких материалов, содержащих 80...90 % ВКВС кремнезёмистого и шамотного составов и до 20 % шлакощелочного вяжущего [190].

На основе полученных при исследовании приведённых выше результатов разработаны и рекомендованы к внедрению:

1. Технология получения теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных жаростойких материалов на основе ВКВС кварцевого песка, диатомита, дианасовых изделий и высокоглинозёмистого шамота, жаростойкий теплоизоляционный материал на основе которых по показателям прочности, плотности и максимальной температуре применения не уступает известным, в том числе зарубежным, материалам [186].

2. Технология получения жаростойких теплоизоляционных материалов с температурой эксплуатации до 1300 °С. Внедрена на ЗАО «Концерн «Российские огнеупоры». Себестоимость получаемого материала в 1,5...2 раза ниже аналогичных по плотности и области применения шамотных легковесов [187].

5.5. Повышение вяжущих свойств глин низкой пластичности

Сырьевая масса для изготовления керамических материалов (бетонов, керамики и кирпича) состоит из пластичных материалов (огнеупорных глин), обладающих высокой пластичностью, и непластичных (отошающих и выгорающих добавок, плавней и др.) [204]. Согласно техническим требованиям такого состава глины обеспечивают получение пустотело-пористых керамических стеновых материалов марок от 25 до 300, пустотностью от 13 до 55 % и средней плотностью 600...1000 кг/м³.

Глины обеспечивают получение удобоформуемой связной массы и после обжига прочного и водостойкого изделия. Непластичные добавки улучшают технологические свойства сырьевой массы (облегчают сушку, уменьшают усадку и снижают температуру обжига) и придают материалу желаемые свойства (пористость, теплопроводность). Размер частиц глинистых материалов не превышает 0,005 мм; преобладающая форма частиц — пластинчатая. В связи с гидрофильностью и огромным размером поверхности глинистые частицы активно поглощают и удерживают воду. Тонкодисперсные минералы придают глине её характерные свойства: пластичность при увлажнении, прочность при высыхании и способность к спеканию при обжиге.

Кроме глинистых минералов в глине содержатся более крупные частицы: пыль (0,005...0,16 мм) и песок (0,16...5 мм). Они состоят из кварца, карбонатов кальция и магния и других минералов. Эти компоненты глин также влияют на её технологические свойства и качество готовых изделий.

Глины как сырьё для керамики оценивают комплексом свойств: пластичностью, связующей способностью, отношением к сушке и огнеупорностью при высоких температурах. Пластичность — способность глиняного теста деформироваться под действием внешних механических нагрузок без нарушения сплошности и сохранять полученную форму после прекращения воздействий. Пластичность глин объясняется тем, что при увлажнении глины на поверхности глиняных частиц появляются тончайшие слои адсорбированной воды. Эти слои, с одной стороны, обеспечивают возможность скольжения частиц друг относительно друга, а с другой, связывают эти частицы силами поверхностного натяжения, что обеспечивает сохранение формы изделий после формования. Пластичность оценивается количеством воды, необходимым для получения из глины удобоформуемой массы. Высокопластичные глины имеют высокую водопотребность и, как следствие, большую усадку при сушке. Зависимость усадки изделий из различной пластичности глин от их водопотребления приведена в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Влияние пластичности глин на размер усадки изделий

Показатель	Высокопластичная	Средней пластичности	Малопластичная
Водопотребление, %	>28	20...28	<20
Усадка при сушке, %	10...15	7...10	5...7

Скорость сушки увлажнённой глины определяется не скоростью испарения влаги с поверхности отформованного изделия, а скоростью миграции воды внутри глиняной массы от центра к поверхности. Глина, будучи материалом водонепроницаемым, тормозит продвижение влаги через свою толщу, чем замедляет сушку. Чем больше в глине частиц глинистых минералов, тем она больше требует воды при обработке, больше набухает, но труднее сохнет и даёт большую усадку. Такие глины называют «жирными». Глины (тощие), содержащие много песчаных частиц, характеризуются небольшой усадкой и набуханием, быстро сушатся, но пластичность (то есть формовочные свойства) у неё пониженная.

Таким образом, для получения требуемой сырьевой массы для керамики нужно выполнить два противоречивых друг другу условия: смесь должна хорошо формироваться и быстро сушиться. В связи с этим для обеспечения указанных требований смесь должна содержать оптимальное соотношение глинистых и песчаных частиц путём добавления в жирную глину отошающих добавок. Кроме песка для этих целей используют золы ТЭС, шлаки и другие материалы. Смесь должна обладать хорошей спекаемостью, то есть способностью смеси при обжиге переходить в камневидное состояние, совершенно не размокаемое в воде.

В смеси при нагреве до 900...1 200 °С последовательно протекают химические и физико-химические процессы, приводящие к полному и необратимому изменению её структуры:

- удаление химически связанной воды (при 500...600 °С);
- разложение обезвоженной глины на оксиды Al_2O_3 и SiO_2 (при 800...900 °С);
- образование новых водостойких и тугоплавких минералов (силлиманита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (при 1 000...1 200 °С);
- образование некоторого количества расплава из легкоплавкой глины (при 900...1 200 °С).

Образование прочного изделия происходит за счёт эффекта склеивания твёрдых частиц глины образовавшимся расплавом. При этом за счёт сил поверхностного натяжения этого расплава происходит уменьшение объёма материала, называемое огневой усадкой. В зависимости от вида глин огневая усадка составляет 2...6 %. Полная усадка (сумма воздушной и огневой усадки) обычно находится в пределах 6...8 %. Полную усадку необходимо учитывать при формовании сырцовых заготовок для получения изделий с заданными размерами.

Для придания изделиям высокой огнеупорности изделий требуется применение определённых температур обжига. Как установлено исследованиями, многие виды огнеупорных глин, в том числе и глин всех месторождений Татарстана, по химическому, гранулометрическому и минеральному составам не отвечают требованиям к глинистому сырью для производства пустотело-пористых стеновых материалов. Однако введение в средне-, умеренно- и малопластичные глины химических добавок — подмыльного щёлока, отходов гальванического производства и выгорающих добавок (опилок, шелухи гречихи и древесной пыли), а также проведение их механической активации повышают в зависимости от их химического состава и условий обработки пластичное состояние, что подтверждается данными табл. 5.3 [151].

Из приведённых данных видно, что указанные условия обработки глин и вид применяемых добавок повышают пластичность глин, а в жаростойких бетонах — их пористость на 13...44 % и прочность пористого изделия более чем в 2 раза,

что обеспечивает получение на основе обработанных глин пустотело-пористых стеновых материалов марки 100 со средней плотностью $<1\,000\text{ кг/м}^3$, теплопроводностью до $0,16\text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{С)}$ и морозостойкостью до 35.

Таблица 5.3

**Качественные показатели изделий из активированных глин
и введения в них добавок**

Условия обработки глин								
Введены добавки			Обработанные			Обработанные + добавки		
Марка	Пустотность, %	Средняя плотность, %	Марка	Пустотность, %	Средняя плотность, %	Марка	Пустотность, %	Средняя плотность, %
Среднепластичные глины								
50 и 40	36...55	990...630	100	55	887	125	55	860...890
			75	36...42	998...797	100	36...55	973...797
			50	20...55	992...963	75	20...55	968...684
						50	13...55	940...621
Умереннопластичные глины								
50 и 40	36...45	986...781	75	42...55	998...883	100	42...55	934...855
			50	36...55	998...725	75	36...55	990...725
						50	25...55	980...689
Малопластичные глины								
40	36...42	941...853	75	42	992	100	42	≥940
			50	29...55	937...698	75	36...55	928...729
						50	29...55	980...633

5.6. Получение кирпича из низкопластичной глины путём добавки отходов

В большинстве областей России отсутствуют или ограничены месторождения кондиционных глин и отощителей, пригодных для производства высокомарочного кирпича. Так, например, в Самарской области сосредоточены запасы низкопластичной бейделлитовой глины, которая ограничено применяется для производства керамических материалов.

Одним из вопросов решения проблемы применения низкопластичных глин при изготовлении кирпича является использование в производстве кирпича в качестве легкоплавких промышленных отходов, особенно многотоннажного техногенного сырья (отходов минеральной ваты). Бейделлитовая глина непригодна для производства керамического кирпича из-за её продолжительной сушки. Однако такая глина обладает существенным преимуществом — она может связывать до 40 % отходов минеральной ваты.

В связи с этим проведены исследования влияния отходов производств, в достаточном количестве имеющихся в Самарской области, для использования их в производстве кирпича на основе бейделлитовой глины. Такими отходами являются

отходы минеральной ваты королёк и продукт очистки дымовых газов ВПР минваты. В процессе производства минеральной ваты не все капли расплава успевают вытянуться в нити. Часть их принимает форму шариков, жгутиков и пр. Такие включения называются корольками. Продукт очистки отходящих дымовых газов от вагранки в ходе получения расплава при производстве минеральной ваты (ВПР минваты) также является отходом и удаляется при производстве минеральной ваты в отдельные приёмники [46].

Глина Образцовского месторождения, гидрослюдистая глина Даниловского месторождения была взята для сравнения, а каолинистая глина Чапаевского месторождения для получения глазурованного кирпича. Химический состав указанных видов сырья приведён в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Усреднённые химические составы глинистых материалов и отходов, %

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	SO ₃	П.п.п.**
Образцовское	55,13	19,25	2,0	1,32	7,72	1,50	1,01	8,80
Даниловское	64,20	10,30	5,68	2,20	4,02	2,50	0,50	8,40
Чапаевское	69,80	16,38	3,02	1,42	3,10	0,20	0,20	5,08
Королёк	43,20	7,30	23,60	14,6	6,72	2,79	0,90	0,80
Отходы*	15,30	7,98	31,20	7,60	10,60	6,79	0,98	19,30

* Продукт очистки дымовых газов ВПР минваты. ** Потери при прокаливании.

Минералогические составы и технологические свойства глинистых материалов представлены в табл. 5.5 и 5.6.

Таблица 5.5

Минералогический состав глинистых материалов, %

Месторождение	Гидрослюда	Кварц	Гипс	Полевой шпат	Каолинит	Бейделлит	Fe ₂ O ₃
Даниловское	25...30	25...30	5...7	10...15	10...15	¾	4...5
Образцовское	5...10	20...25	2...3	10...15	3...5	35...45	5...7
Чапаевское	0	10...20	2...4	20...30	45...50	¾	1...3

Таблица 5.6

Технологические свойства глинистых материалов, %

Месторождение	Число пластичности	Содержание частиц до 0,005 мм	Огнеупорность, °С	Спекаемость
Даниловское	7...9	15...2	1 100...1 200	Не спекается
Образцовское	15...24	40...55	1 320...1 350	Не спекается
Чапаевское	10...15	30...35	1 520...1 550	Спекается

Исследования показали, что в отходах производства минеральной ваты, содержащих стеклофазу, присутствует и незначительное количество муллита, который может быть центром кристаллизации при обжиге керамических материалов. Кро-

ме того, продукт очистки отходящих дымовых газов от вагранки при получении расплава в производстве минеральной ваты имеет повышенное содержание потерь при прокаливании, введение которых в сырьё может способствовать обжигу глины. Стекловидная фаза королька и продукта очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты неоднородны и под микроскопом представлены жёлто-бурым цветом, подтверждающим наличием оксида железа [1].

Исследование реологических, сушильных свойств и оптимизация составов керамических масс по физико-механическим показателям установили, что в глине Образцовского месторождения, в отличие от гидрослюдистой глины Даниловского месторождения, наличие разбухающего минерала бейделлита способствует более резким изменениям вязкости и повышенному содержанию влаги. Поэтому для получения керамического кирпича на основе бейделлитовой глины в составы керамических масс необходимо вводить отошители. Для определения влияния королька на сушильные свойства кирпича были исследованы три образца различного состава. Соотношения глины и королька представлены в табл. 5.7 [47].

Таблица 5.7

Составы керамических масс, %

Компонент	1	2	3
Бейделлитовая легкоплавкая глина	70	60	50
Королёк	30	40	50

Керамические материалы формовались пластическим методом при влажности шихты 20...25 % (в зависимости от содержания бейделлитовой глины). Физико-механические свойства трёх высушенных образцов кирпича приведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8

Физико-механические свойства высушенного кирпича трёх составов

Процесс	1	2	3
Температура, при которой появляются трещины, °С	130	145	155
Влажность конца усадки, %	6	7	10
Относительная усадка, %	5,8	3,4	2,0
Время сушки до остаточной влажности, ч	72	68	48
Механическая прочность при сжатии высушенного сырья до остаточной влажности 7...8 %, МПа	8,6	7,8	5,5

Таблица 5.9

Состав керамических масс, %

Для изучения влияния содержания королька на физико-механические показатели обожжённого керамического кирпича

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8
Бейделлитовая глина	100	80	75	70	65	60	55	50
Королёк	2	20	25	30	35	40	45	50

были исследованы составы, приведённые в табл. 5.9. Составы керамических материалов готовились пластическим способом при влажности шихты 20...25 %. Сформованные образцы, высушенные до остаточной влажности не более 7...8 %, обжигались при температуре 1050 °С.

Морозостойкость и механическая прочность керамического кирпича составов 1–8 представлены в табл. 5.10.

Физико-механические свойства керамического кирпича

Свойство	1	2	3	4	5	6	7	8
Морозостойкость, циклы	67	85	91	103	105	108	98	82
Механическая прочность на сжатие, МПа	17,3	19,3	20,9	22,7	23,8	24,8	21,4	18,9

При исследовании зависимости между содержанием королька и основными физико-механическими характеристиками, такими как морозостойкость и механическая прочность кирпича, использовался весьма распространённый метод линейной регрессии. Установлено, что если в шихте содержание королька, в котором СаО составляет 23,6 %, превысит 35 %, то спекание при температуре 1 050 °С начинает ухудшаться, но до 40 % совсем незначительно, а затем резко.

Аналогичные исследования были проведены и с составами, содержащими продукт очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты. Исследования подтвердили, что при увеличении содержания продукта очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты в керамической массе >35 % спекание медленно ухудшается, а после 40 % — резко.

Изучению подвергались образцы оптимальных составов (%): 1) бейделлитовая глина 65, корольк 35; 2) бейделлитовая глина 65, продукт очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты 35. Исследования показали, что при обжиге керамического кирпича на основе бейделлитовой глины и отходов от производства минеральной ваты при температуре 950 °С происходит образование жидкой фазы, которая инициирует начало кристаллизации муллита при 1 050 °С.

При температуре 950 °С на рентгенограммах исследуемых составов отмечается также появление гематита ($d/n = 0,226; 0,269; 0,370$ нм). При повышении температуры обжига до 1 000 °С на рентгенограммах образцов составов 1, 2 появляются линии кристобалита ($d/n = 0,192; 0,194; 0,403$ нм). Повышение температуры обжига до 1 050 °С способствует появлению муллита ($d/n = 0,182; 0,200; 0,245; 0,252; 0,270$ и $0,376$ нм), что свидетельствует о начале его кристаллизации.

Муллит имеет короткопризматические кристаллы, что связано с высоким содержанием в сырьевых материалах Fe_2O_3 , при этом Fe^{3+} замещает Al^{3+} , что приводит к ограниченному изоморфизму. Замещение ионов Al^{3+} ионами Fe^{3+} укрепляет кристаллическую решётку муллита и повышает эксплуатационные свойства изделий.

Формирование прочности и пористой структуры керамических строительных материалов определяется муллитизацией стекла, служащей основной частью каркаса керамики. Химический и минеральный составы в участке муллитизированной стеклофазы керамических материалов на основе бейделлитовой глины и отходов производства минеральной ваты были установлены методом локального рентгеноспектрального анализа с помощью микрозонда фирмы Camebax, а с помощью электронного микроскопа определён их фазовый состав.

Необычная форма кристаллов муллита возникает из-за высокого содержания Fe_2O_3 , причём в составе 2 — более высокое содержание оксида железа, чем в составе 1. С возникновением твёрдых растворов замещения образуется муллит различного химического состава. При этом Fe^{3+} замещает Al^{3+} . Внедрение ионов железа приводит к кристаллизации муллита в виде короткопризматических кристаллов

вместо тончайших игл и удлинённо призматических кристаллов. Содержание муллитизированной стеклофазы в составах 1 и 2 соответственно равно 35...45 и 30...35 %. Расчётный химический состав оптимальных составов 1 и 2 представлен в табл. 5.11.

Таблица 5.11

Расчётный химический состав керамических масс,
содержание оксидов, %

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	П.п.п.
1	51,48	14,47	6,12	10,64	6,63	2,12	5,60
2	40,32	14,74	7,67	13,68	3,83	3,62	13,00

На основании результатов локального химического анализа выполнен расчёт содержания муллита в муллитизированной стеклофазе исследуемых составов 1 и 2. При этом предполагалось, что весь глинозём связан в муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, в котором содержание Al_2O_3 составляет 71,8 %, а SiO_2 — 28,2 %. По рентгеноспектрограмме в образцах состава 1 среднее содержание SiO_2 оказалось равным 49,5 %, а Al_2O_3 — 12,5 %, следовательно, содержание муллита может составлять 17,46 %. Содержание муллита в образцах состава 2 равно 18,10 %.

Для получения глазурованного керамического кирпича исследовались два состава (%): 1) бейделлитовая глина 57, чапаевский каолин 8 (приблизительное среднее содержание каолина в глазурях), королёк 35; 2) бейделлитовая глина 57, чапаевский каолин 8, продукт очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты 35 [48].

Исследования показали, что для получения термостойкого глазурованного керамического кирпича состава 1, имеющего ТКЛР $6,53 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, необходимо использовать легкоплавкую глазурь марки ЩЛСО, которая имеет ТКЛР $6,45 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Термостойкость глазурованного керамического кирпича, покрытого глазурью ЩЛСО, равнялась 155 °С, глазуриями ЛГ-77, 24/75 и Н-23 соответственно — 110, 130 и 100 °С. Для керамического кирпича состава 2, имеющего ТКЛР $6,41 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, необходимо использовать легкоплавкую глазурь марки 24/75, которая имеет ТКЛР $6,40 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и более высокое содержание мела. Термостойкость глазурованного керамического кирпича, покрытого глазурью 24/75, равнялась 140 °С, глазуриями ЛГ-77, ЩЛСО и Н-23 соответственно — 90, 120 и 100 °С.

Испытание опытных образцов керамического кирпича на ООО «Челно-Вершинский комбинат строительных материалов» показало, что введение в керамическую массу королёк и продукта очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты значительно улучшает физико-механические показатели кирпича. Для получения опытно-экспериментальных образцов керамического кирпича использовались установленные оптимальные составы (патент РФ № 2354626), приведённые в табл. 5.12.

Таблица 5.12

Оптимальные составы керамических масс, %

Компонент	1	2
Образцовская бейделлитовая глина	60	60
Королёк	40	0
Продукт очистки газов ВПР минваты	0	40

Физико-механические показатели керамического кирпича представлены в табл. 5.13.

Таблица 5.13

Физико-механические показатели керамического кирпича

Состав	Прочность при сжатии, МПа	Среднеквадратичное отклонение	Коэффициент вариации	Прочность при изгибе, МПа	Морозостойкость	Плотность, кг/м ³	Водопоглощение, %	Огневая усадка, %
1	18,8	1,2	3	3,2	50	1 800	8	3,3
2	16,8	0,6	2	2,8	30	1 400	10	2,4

Согласно ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» полученные кирпичи, содержащие королёк и продукт очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты, соответствовали маркам М175 и М150.

Ожидаемый экономический эффект в ценах 2009 г. составил 12 млн р. при годовой производительности ООО «Челно-Вершинский комбинат строительных материалов» 20 млн шт. кирпича. Наряду с этим утилизация отходов производства минеральной ваты будет способствовать улучшению экологической обстановки в Самарской области.

5.7. Повышение эффективности процессов сушки кирпича контактно-диффузионным методом

В современных условиях применение новых высокоэффективных и малоэнергоёмких технологических процессов получения теплоизоляционных и акустических материалов, в том числе и керамического кирпича, постоянно расширяется [126]. Кирпич всё чаще стал использоваться в качестве стенового теплозащитного материала как один из элементов слоистых конструкций и комбинированных кладок, выполняющих ограждающие и несущие функции.

Одним из главных вопросов в производстве кирпича являются методы оценки трещиностойкости сырца керамических изделий и управление технологическим процессом, прежде всего процессом сушки сырца — наиболее энергетически затратным. В связи с этим разработана новая методика оценки процесса трещинообразования керамических изделий и определены основные факторы, влияющие на диффузионный перенос влаги в процессе прокаливания высушенного материала [216]. В ходе исследования было показано влияние состава сырья на скорость переноса тепла и процесс высушиваемого сырца к материалу-посреднику, находящемуся, с одной стороны, в контакте с сырцом, а с другой — с конвективно движущимся теплоносителем, а также влияние на плотность прессованного материала потенциала поверхностных сил. Такие условия прессования материала и схема влагопереноса позволяют более тонко управлять процессами тепло- и массопереноса и предотвращать образования недопустимых влажностных градиентов и, соответственно, гарантировать высокое качество готовых изделий [239].

Управление процессом контактно-диффузионной сушки возможно осуществлять путём влагеёмкостных параметров посредника и параметров конвективной

составляющей процесса, совокупность которых предопределяет направление и интенсивность суммарного влагопереноса. В связи с этим проведено теоретическое обоснование и практическое подтверждение использования контактно-диффузионного способа сушки для повышения эффективности высушивания строительных материалов с капиллярно-пористой структурой на примере сырца керамического кирпича. В результате исследования были обоснованы приведённые далее положения эффективности контактно-диффузионного способа сушки керамических изделий и предложен новый, эффективный процесс сушки и обжига кирпича [217].

1. Научно обоснована возможность применения контактно-диффузионного способа сушки керамических изделий, в котором основной перенос влаги осуществляется путём диффузии из высушиваемого сырца к материалу-посреднику.

2. Доказано, что контактно-диффузионный способ сушки более эффективен, чем конвективный, в процессе проведения которого практически отсутствует поверхностное испарение влаги из сырца и не образуются недопустимые влажностные градиенты, приводящие к растрескиванию, в связи с тем, что воздушная усадка происходит равномерно по всему объёму изделия и может рассматриваться как структурообразующий фактор в аспекте получения наиболее плотной и, соответственно, прочной структуры сырца.

3. Предложены критерии для выбора материалов-посредников, наиболее эффективными из которых являются потенциал влагопереноса, обеспечивающий заданную скорость сушки, и удельная изотермическая влагёмкость, характеризующая количество поглощённой материалом-посредником влаги.

4. Доказано, что управление процессом контактно-диффузионной сушки с целью получения качественных изделий возможно осуществлять за счёт варьирования влагёмкостными характеристиками материалов-посредников и параметров сушильного агента, совокупность которых определяет направление и интенсивность влагопереноса.

5. Доказано также, что материалы-посредники из пеношамотного и корундового легковесов, а также из ячеистого бетона-теплопора обеспечивают жёсткие (ускоренные) режимы сушки, но сами требуют мягких параметров высушивания.

6. Показано, что цементный камень, цементоperlит и цементно-песчаный раствор высушивают глиняный сырец в мягком (замедленном) режиме, но требуют для себя жёстких параметров сушильного агента, применение которых наиболее эффективно для крупногабаритных изделий или изделий сложной конфигурации.

7. Установлены безопасные в аспекте трещинообразования режимы контактно-диффузионной сушки для различных режимов:

- для жёстких режимов оптимальными будут параметры теплоносителя с температурой 60,80 °С, относительной влажностью 15,30 % и скоростью движения 0,37 м/с, при которых критическая влажность сырца достигается за 50...80 ч, что меньше на 10...40 ч по сравнению с конвективной сушкой;

- для мягких режимов наиболее благоприятными для снижения риска трещинообразования будут температура сушильного агента 80 °С, относительная влажность 15 % и скорость движения 0,37 м/с, что обеспечивает сушку сырца до критической влажности за 80 ч, сокращая время сушки в сравнении с конвективным способом на 10 ч.

Таким образом, предложенная модель управления контактно-диффузионным способом сушки глиняного кирпича подтверждена опытно-промышленными испытаниями на кирпичном заводе ОАО «ВАСО» (Воронеж) при сушке керамического кирпича пластического формования, которые показали эффективность нового контактно-диффузионного способа сушки по сравнению с традиционным конвективным, улучшая следующие показатели процесса: повышается средняя плотность керамического кирпича на 3,5...5 %, увеличивается его прочность на 22,27 %, снижается водопоглощение кирпича на 5,11 % и практически исключается образование трещин.

5.8. Применение отходов углеобогащения для производства кирпича

В промышленности получают три вида отходов углеобогащения (горелая порода, пустая порода, шламовый осадок), содержащие в основном оксиды кремния и алюминия. Химический состав отходов Коркинского разреза приведён в табл. 5.14 [91].

Таблица 5.14

Химический состав горной и пустой породы и шламовых осадков, %

Вид отхода	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃ / FeO	R ₂ /SO ₃	Прочие
Горная порода	47,8	20,4	2,8	3,02	12,4/0,4	3,2/3,8	5,0
Пустая порода	45,8	16,8	1,75	1,75	–/3,4	3,4/1,85	22,8
Шламовый осадок	46,0	19,4	1,75	1,75	–/2,6	2,7/0,7	25,3

Зольность пустой породы составляет около 70 %, что соответствует удельной теплопроводной способности в 300 ккал/кг. Твёрдость этих пород невелика и зависит от влажности. При влажности 4 % твёрдость равна 49 МПа, при влажности 9...21 %. Калорийность шлама изменяется в пределах 1 300...1 500 ккал/кг, что соответствует содержанию угля 17...20 %. Шламы имеют наиболее высокую температуру плавления 1 470...1 500 °С, что видно из данных табл. 5.15.

Таблица 5.15

Температура плавления отходов, °С

Степень плавления	Шлам	Горная порода	Пустая порода
Начало плавления	1 370...1 380	1 300...1 320	1 160...1 180
Оплавление	1 420...1 450	1 350...1 380	1 300...1 400
Полное расплавление	1 470...1 500	1 420...1 440	1 400...1 480

Исходя из приведённых данных анализа отходы углеобогащения могут удовлетворять в большей степени для обширного класса строительных материалов, в том числе и для глиняного кирпича [96]. Проведёнными исследованиями и промышленными испытаниями на Коркинском заводе керамических стеновых материалов подтверждена частичная замена глины на отходы углеобогащения. На Еманжелинском кирпичном заводе произведена замена на отходы обогащения дефицитной нижеуевельской глины без ухудшения качества изделий. На этом же

заводе произведена замена доменного гранулированного шлака на отходы углеобогащения при изготовлении глиняного кирпича.

Исследованиями в УралНИИИстромпроекте было установлена возможность получения керамики на основе молотой и пустой породы. На основе такого сырья получены керамические камни с пустотностью 25...27 %, характеризующиеся следующими свойствами: объёмной массой 1 250 кг/м³; водопоглощением 11,5 (20 %); воздушной усадкой 4,0...4,5 %; огневой усадкой 4,0...4,5 %; прочностью при сжатии 100...150 кгс/см².

Из вторичного ангреновского каолина — отхода углеобогащения получены полукислые огнеупоры пластическим формованием с огнеупорностью 1 610 °С. Малоклинкерные вяжущие с более высокими показателями по прочности при изгибе и сжатии, чем у образцов из портландцемента марки 400, получают с использованием отходов углеобогащения фабрики Экибастуза и природных горельников Кузбасса с другими отходами, содержащими до 25 % портландцемента.

Повышается активность цемента и шлакопортландцемента из клинкера на основе отходов углеобогащения Коркинской обогатительной фабрики с добавкой к смеси известняка и гранулированного никелевого шлака при сохранении нормальных сроков схватывания и густоты цементного теста [140].

Проведённые исследования в НИИ цемента показали, что введение в состав цемента, полученного с использованием термообработанных отходов углеобогащения при помоле клинкера, гипса до 5 % и поверхностно-активных веществ (СДБ и особенно в смеси с хлоридом кальция соответственно 0,25 и 3,0 %) повышает прочность при изгибе и сжатии образцов в 28-суточном возрасте соответственно на 32...59 и 21...35 %.

5.9. Огнеупорные белито-периклазовые вяжущие на основе щелочных силикатов

На кафедре строительных материалов ЮУрГУ на основе проведённых исследований взаимодействия отходного белита $P-C_2S$ с различными добавками выявлены следующие закономерности:

1. Установлен прирост содержания стабилизированной β -формы двухкальциевого силиката на 10...20 % после обжига известково-кремнезёмистой сырьевой смеси с кристаллохимическими стабилизаторами при применении щелочно-силикатной клинкерной связки, а также достижение полной стабилизации двухкальциевого силиката в β -форме при условии комплексной стабилизации в процессе обжига.

2. Выявлены зависимости прочности и особенности фазового состава белито-периклазового камня при температурах от 20 до 1 600 °С. Установлено оптимальное соотношение стабилизированного белита и тонкомолотого плавленного периклаза в композиционном вяжущем, обеспечивающее эффект снижения водопотребности, повышения плотности и прочности при нормальных и высоких температурах.

3. Выявлена гидравлическая активность тонкомолотого порошка из плавленного периклаза и его повышенная адсорбционная способность по отношению к суперпластификатору, обеспечивающие повышение физико-механических свойств белито-периклазового композиционного вяжущего [63].

На основе установленных зависимостей:

1) разработан состав белито-периклазового вяжущего с применением в качестве клинкерной связки щелочных силикатов, обладающих остаточной прочностью не менее 60 % при воздействии температур максимального разупрочнения в интервале 800...1 000 °С;

2) с использованием стабилизированного композиционного белито-периклазового вяжущего и широко распространённых сырьевых ресурсов получен также жаростойкий материал с температурой применения не менее 1 800 °С и повышенными физико-механическими свойствами за счёт кристаллохимической активации в процессе синтеза и формирования композиции с периклазом;

3) жаростойкие материалы рекомендуются использовать для футеровки металлургических агрегатов взамен бетонов на корундовой основе. Бетоны на белитовой основе могут также эксплуатироваться в среде расплавленного шлака, что значительно повышает их значимость в металлургической промышленности.

Глава 6

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ АСБЕСТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛЕГКОВЕСНЫХ БЕТОНОВ

6.1. Свойства асбеста и асбестосодержащих материалов и изделий на их основе

Асбест имеет кристаллическую структуру волокнистого строения. Представляющую собой группу минералов, способных расщепляться на тонкие и прочные волокна. По химическому составу и физическим свойствам асбестовые материалы являются водными силикатами магния, железа, кальция, натрия серпентиновой группы с различным содержанием воды. Различают две подгруппы асбеста: амфибол-асбест и хризотил-асбест.

Наибольшее значение имеют хризотил-асбест и крокидолит (одна из разновидностей амфибола-асбеста). Хризотил-асбест представляет собой водный силикат магния состава $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, состоящий из трубчатых кристаллов, стенки которых состоят обычно из 9 двухслойных пачек кремний-кислородного и магний-кислородного слоёв с внутренним диаметром 30...60 Å и наружным в среднем 300...400 Å. Стенки трубок образованы примерно 20 двойными ленточными слоями [76; 140].

Асбестоцемент обладает высокой прочностью на растяжение, огнестойкостью, долговечностью, водонепроницаемостью, низкой теплопроводностью и электропроводностью.

Цвет хризотил-асбеста от зеленовато-жёлтого до белого, твёрдость по Моосу 2...3; этот минерал огнестоек, щелочеупорен, плохо проводит электричество, тепло и звук, сравнительно легко растворим в кислотах. На долю хризотил-асбеста приходится 96 % мировой добычи асбеста.

Крокидолит-метасиликат железа состава $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6(\text{Fe}_2\text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ окрашен в тёмно-синий цвет, волокна тонкие и эластичные, однако в сравнении с хризотилом-А он более грубый, легко подвергается скручиванию, по отношению к кислотам более стоек, хорошо противостоит действию морской воды. Некоторые данные свойств хризотилового и крокидолитового асбестов приведены в табл. 6.1 [Там же].

Хризотил-асбест обладает высокой прочностью на разрыв по оси волокнистости. Различают три разновидности хризотила-асбеста: нормальную, полумомкую и ломкую. Прочность при растяжении недеформированных волокон изменяется от 22 до 36,5 МПа. В табл. 6.2 приведены данные при разрыве волокон асбеста.

Средние значения модуля упругости хризотила-асбеста изменяются от $16 \cdot 10^4$ до $21 \cdot 10^4$. Хризотил-асбест негорюч, но при высокой температуре у него

Таблица 6.1

Сравнительные показатели двух типов асбеста

Химический состав и свойство	Хризотилковый	Крокидолитовый
Химический состав, %:		
SiO ₂	42,0	51,0
Al ₂ O ₃	0,5...1,3	...
FeO	1...4	20,0
MgO	40...43	2,0
Na ₂ O	Следы	6,1
H ₂ O	12,3...13,5	3,0
Плотность, г/см ³	2,2...2,6	3,2...3,3
Средняя толщина волокна, мм	0,026	1,0...1,8
Предел прочности при разрыве в недеформированном состоянии, кг/мм ²	240...317	331
То же, в деформированном состоянии, кг/мм ²	160...210	186
Температура плавления, °C	1500	1150
Температура начала потери воды, °C	550...570	320...380
Температура обезвоживания, °C	800	540...600

Таблица 6.2

Средние значения прочности при разрыве волокон различного назначения, МПа

Хризотил-асбест	Стекловолокно	Хлопок	Шерсть	Капрон	Проволока	
					стальная	медная
30,0	13,0	3,6	2,0	6,0	11,0	4,0

изменяется структура. При нагревании до 370 °C хризотил-асбест теряет адсорбционную воду, снижается его прочность. При охлаждении он присоединяет воду, и прочность волокон восстанавливается. При нагревании выше указанной температуры начинается удаление химически связанной воды, что приводит к необратимой потере прочности. При 600...700 °C начинается интенсивная дегидратация асбеста. Хризотил-асбест плавится при температуре 1500°C.

Асбесто содержащую руду подвергают механическому обогащению на асбестовых фабриках, выделяя хризотил-асбест. На фабрике агрегаты асбеста с недеформированными волокнами разделяют на два класса: размером в поперечнике >2 мм, называемые кусковым асбестом, и размером <2 мм, называемые иголками, их подвергают распушению. При распушении получают распушенный асбест, в котором волокна тонки, деформированы и перепутаны. Частицы сопутствующей породы и асбестовое волокно, прошедшие через сито с размерами ячейки в свету 0,25 мм, называемые пылью, отделяют от основного продукта, который в дальнейшем разделяют на восемь сортов, размеры их волокон приведены в табл. 6.3 [76].

Асбестоцементные изделия подразделяют на листы, панели, плиты, трубы и фасонные детали к ним. Асбестоцементные листы в зависимости от назначения выпускают: кровельные, стеновые, облицовочные, для элементов строительных конструкций, электротехнические. По форме различают листы: плоские (прес-

Характеристика хризотилowych сортов асбеста

Сорт асбеста	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Длина волокна (средняя), мм	16	12	9,0	5,5	2,5	1,0	0,7	Не нормируется

сованные и непрессованные), профилированные (волнистые, двойкой кривизны и фигурные).

Волнистые листы в зависимости от высоты волны могут быть низкого профиля — при высоте волны до 30 мм; среднего профиля — при высоте волны 31...42 мм; высокого профиля — от 43 мм и более. Листы изготовляют естественного серого цвета и окрашенные или офактуренные, мелкоразмерные (длиной до 2 000 мм) и крупноразмерные (длиной 2 000 мм и более). Волнистые листы унифицированного профиля УВ имеют шестиволновый профиль: ширина листа 1 125 мм, длина 1 750, 2 000 или 2 500 мм, толщина 6 и 7,5 мм. Обозначение УВ-7,5-1750 указывает на толщину и длину листа в миллиметрах. Высота волны: перекрывающей — 45 мм, перекрываемой — 54 мм.

Листы и детали кровли (коньковые, переходные, уголковые и др.) должны выдерживать следующее число циклов попеременного замораживания и оттаивания: листы УВ-6 и детали — 25 циклов, листы УВ-7,5 — 50 циклов. Листы УВ выпускают с государственным знаком качества, высшего и первого сортов. Листы среднего профиля имеют восьми- и семиволновый профиль; высота волны 32...40 мм, ширина листов 980 или 1 300 мм, длина 1 750, 2 000 и 2 500 мм, толщина 5,8 и 6 мм. Применяются для устройства кровель жилых, общественных и сельскохозяйственных зданий и стеновых ограждений зданий.

Листы обыкновенного профиля ВО имеют шестиволновый профиль; высота волны 28 мм, ширина листов 686 мм, длина 1 200 мм, толщина 5,5 мм. Предназначены для устройства кровель жилых и общественных зданий.

Листы волнистые усиленного профиля; кровельные ВУ-К и стеновые ВУ-С имеют шестиволновый профиль; высота волны 50 мм, ширина листов 1 000 мм, длина 2 800 мм, толщина 8 мм. Служат для устройства кровель и стеновых ограждений производственных зданий и сооружений.

Асбестоцементные плоские листы выпускают толщиной 4, 5, 6, 8, 10 и 12 мм, шириной 800, 1 200, 1 500 мм и длиной 200, 2 500, 3 200, 3 600 мм. Панели и плиты подразделяют по назначению на кровельные (покрытия, подвесные потолки), стеновые и перегородки. Их изготовляют преимущественно сборными (из отдельных элементов), реже цельноформованными.

По конструкции панели и плиты разделяют на неутепленные, утепленные и акустические. Плиты утепленные для покрытий промышленных зданий изготовляют двух типов — рядовые АП (основные) и краевые АПК (доборные).

Асбестоцементные трубы выпускают следующего назначения: водопроводные (напорные и безнапорные), газопроводные, канализационные, вентиляционные, обсадные и муфты. Трубы имеют круглое либо прямоугольное поперечное сечение. Напорные водопроводные трубы по максимальному рабочему давлению подразделяют на классы: до 0,6 МПа — класс ВТ6, до 0,9 — ВТ9, до 1,2 — ВТ12, до 1,5 — ВТ15, до 1,8 — ВТ18.

6.2. Области применения асбестосодержащих материалов и изделий

1. Асбестосодержащие материалы в строительстве. Применение асбеста, обладающего довольно высокой температуростойкостью (при 370 °С асбест теряет адсорбционную воду, а при 600...700 °С начинается интенсивная дегидратация воды), повышает температуру применения жаростойких бетонов только до 600 °С, несмотря на то, что хризотил-асбест плавится при температуре 1 500 °С. Изделия, содержащие асбест, обладают относительно высокой прочностью. Прочность изделий с понижением сорта вводимого асбеста снижается [76]. В связи с этим для недопущения снижения прочности изделий необходимо вводить в гидромассу асбеста низшего сорта в большем количестве. Так, например, прочность порядка 2,2 кг/см² достигается при 20 % содержания в шихте асбеста и почти не зависит от его сорта.

Особенно ценной является добавка асбеста, который отличается высокой вододерживающей способностью. Как известно, волокна асбеста способны поглощать до 300...400 % воды, которая удаляется в процессе сушки, а образовавшаяся пористая масса имеет низкий объёмный вес. Добавка в гидромассу даже небольших количеств асбеста (5...10 %) оказывает положительное влияние на величину объёмного веса и механическую прочность изделий.

Асбест, применяемый для изготовления изделий, распушают дополнительно в бегунах и голлендере. Распушка в бегунах производится при влажности асбеста 30...35 % в течение 20 мин, при соотношении асбеста к воде не менее 1 : 15 в течение 45...50 мин. Наибольшее применение асбест находит в двух технологиях — при производстве известково-кремнезёмистых и асботермосиликатных изделий. Асбестосодержащие теплоизоляционные материалы различаются по составу сырья, технологии изготовления и применению. Практически все они содержат от 10 до 50 % асбеста. В зависимости от состава сырья асбестосодержащие материалы подразделяются на группы [77; 140].

Асбесто-известково-кремнезёмистые материалы получают из асбеста, извести и кремнезёмистого компонента (песок, диатомит, трепел) с применением автоклавной технологии, называемые вулканитами.

Асбестомagneзиальные материалы (ньювел) представляют собой смесь асбеста и основной магнезиальной соли (магнезия-альба) химического состава: $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Магнезию-альба получают из магнезита, доломита или рапы (морская вода с высокой концентрацией соли магнезия). В связи со сложностью получения магнезии-альба такой теплоизоляционный материал изготавливать неэкономично.

Асбестодоломитовые материалы (совелит), получающиеся из доломита и асбеста, отличаются от ньювеля содержанием в составе карбоната кальция.

Асбестотрепильные (диатомитовые) композиции представляют собой порошкообразные сыпучие смеси, состоящие в основном из асбеста и трепела (асбозурит) или диатомита. Материалы с добавкой слюды называют асбослюдой, шиферных отходов — асботермитом, вермикулита — асбозонолитом.

Асбестогипсовые материалы получают из асбеста и свежесажённого гипса, образуемого в результате взаимодействия растворов, содержащих ионы кальция и сульфаты. Они представляют собой в сухом виде лёгкий порошок, называемый феррогипс (феррон).

Из приведённых теплоизоляционных материалов самым эффективным являются асбесто-известково-кремнезёмистые материалы, которые и более широко применяются.

2. Асбестосодержащие изделия в промышленности. Асбестовые и асбестосодержащие теплоизоляционные материалы представлены асбестовой бумагой, картоном, шнурами разного диаметра и пр., плитами, скорлупами, сегментами и др., мастичными изоляциями с применением порошков.

Штучные асбестоцементные теплоизоляционные изделия изготавливают из смеси распушённого асбеста V и VI сортов и цемента не ниже марки 300 с помощью прессования и сушки. Допускается частично заменять асбест минеральной ватой, а цемент — известково-трепельным вяжущим веществом. Изделия в виде плит (1 000×500×30 мм скорлуп (длиной 500 мм при толщине 30...40 мм) и сегментов (длине 500 мм при толщине 50...80 мм) вырабатывают по средней плотности марок 400 и 450, прочностью при изгибе соответственно 0,2 и 0,25 МПа и теплопроводностью 0,08...0,09 Вт/(м·К). Используют для тепловой изоляции поверхностей промышленного оборудования и трубопроводов при температуре до 450 °С [76]. С меньшей средней плотностью получают асбестовермикулитовые изделия путём прессования и сушки гидромассы, состоящей из асбеста, вспученного вермикулита и связующих веществ. Предусмотрены три марки — 250, 300 и 350 по средней плотности (в кг/м³). Длина плит 500 и 1 000 мм, ширина 500, толщина 40...100 мм, скорлупы и сегменты имеют длину 500 мм, толщину и 50 мм. Их применяют при температуре изолируемых поверхностей до 600 °С. Предел прочности при изгибе не менее 0,8...0,25 МПа, влажность не более 5 %.

Многие асбестосодержащие теплоизоляционные материалы, помимо асбестового волокна, имеют в составе 70...85 % наполнителя — диатомита, трепела, магнезита и др. Целесообразно добавлять в такие смеси отходы асбошиферного производства. Представителями этой группы материалов являются асбестотрепельные (асбозурит, асботермит), асбесто-известково-диатомитовые (вулканит), иногда с частичной заменой асбеста гипсом, асбестомагнезиальные (ньювель), асбестодоломитовые (совелит) и др. С применением этих материалов изготавливают главным образом мастичную изоляцию, реже — изделия.

Свежеотформованные изделия направляют в сушильные камеры, в которых они высыхают при температуре 200 °С. Плиты маркируют в зависимости от средней плотности, определяют их прочность и теплопроводность, которые соответствуют теплоизоляционным материалам достаточно высокого качества. Особенно часто совелитовые плиты, скорлупы и сегменты используют при температурах не выше 550 °С (начало разложения углекислого кальция, содержащегося в высушенном совелите). Находят широкое применение также другие разновидности асбестосодержащих материалов.

6.3. Применяемые технологии получения асбестосодержащих изделий

Для получения асбестожаростойких бетонов применяется формовочная масса, перерабатываемая по литьевой и фильтр-прессовой технологиям. Состав известково-кремнезёмистой смеси определяется по следующей зависимости [Там же]:

$$(\text{CaO} + \text{MgO})_{\text{акт}} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,65...0,8. \quad (6.1)$$

Содержание асбеста 20...25 %, относительная влажность гидромассы 80...82 %. В качестве кремнезёмистого компонента в асбестожаростойких бетонах применяют породы с большим содержанием высокодисперсного активного кремнезёма — трепелы, диатомиты, раже кварциты и кварцевые пески. Массу для асбестожаростойких бетонов с соотношением указанных видов сырья В/Т = 12 измельчают в вибромельнице, после чего полученную гидромассу заливают в металлические формы, обрабатывают на механических поточных линиях и подвергают сушке при температуре 230...240 °С.

Состав гидромассы при фильтр-прессовой технологии и его подготовка такая же как и при литьевой технологии, но В/Т = 13...14, нагревание смеси проводится до температуры 95...98 °С в мешалке, выдержка составляет 2...3 ч. Отфильтрованные изделия с влажностью 76...80 % подвергают автоклавной обработке и сушке.

В связи с тем, что такой асбестосиликат не взаимодействует с расплавом алюминия, имеет низкую теплопроводность, высокую прочность и коррозионную устойчивость при высокой температуре, его применяют для изготовления металлоприёмников, распределителей расплава, лотков и труб для его транспортировки. Качественные показатели асботермосиликата приведены в табл. 6.4.

Таблица 6.4

Физико-механические свойства асботермосиликата различного состава

Плотность, кг/ м ³	Теплопроводность при 500 °С, Вт/(м · °С)	$R_{сж}$, МПа	$R_{изг}$, МПа	Термостойкость при 750 °С, теплосмен	Температура размягчения, °С
700	0,18	10	7	25	750
800	0,21	15	11	40	780

Такие свойства асботермосиликату придают путём изменения состава формовочной смеси и введения асбеста до 50 %, потеря прочности которого наступает при 900 °С и сушки массы по специальному режиму до 550 °С. При таких условиях полностью обезвоживается известь и интенсивно протекают фазовые реакции между оксидами кальция и кремния. Полученные при таких условиях и применении виброинерционной обработки с пригрузом изделия асботермосиликата служат в течение 5 мес, примерно в 20 раз дольше, чем листовой асбест. Однако получение асбестосодержащих материалов с применением природного асбеста не всегда экономически выгодно, особенно при наличии в регионе отходов асбеста.

6.4. Состав и свойства отходов цемента, цементных и асбоцементных изделий

В процессе получения цемента и асбоцементных изделий образуется более 3,0 % отходов от общего объёма цемента, в том числе сухих отходов 2,6...4 % от массы выпускаемых изделий, 1,5 % влажных (в пересчёте на сухое) и 2,1 % трубных отходов от общего объёма асбоцементного производства. Основными отходами цементных и асбоцементных предприятий являются цементная и асбоцементная пыль, шламы сточных вод, а также обрезки и брак асбоцементных изделий [82; 96].

Состав и свойства таких отходов в основном зависит от качества применяемого для их изготовления сырья, а также от условий проведения процессов и конструкции оборудования и агрегатов. Дисперсность пыли и шламов зависит от конструкции пылеулавливающих аппаратов, что подтверждается приведёнными данными табл. 6.5.

Таблица 6.5

Зависимость дисперсности пыли от конструкции улавливающих аппаратов

Аппарат	Дисперсность частиц, мкм	Степень улавливания, %
Пылеосадительная камера	>50	3...15
Аспирационная шахта	>50	3...15
Скруббер	>50	70...85
Рукавный фильтр	<0,5	85...99
Электрофильтр	Все размеры	95...99

Как при получении клинкеров и их измельчении, так и при получении асбоцементных изделий унос сырьевых материалов идёт избирательно в зависимости от их дисперсности и удельного веса. Шламы асбоцементных производств представляют собой тонкодисперсные цементные и асбестовые частицы трёх видов, их химический состав приведён в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Химический состав отходов асбоцементных производств, %

Отходы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	Прочие
Сухие отходы	19,0	4,9	3,8	48,8	5,3	0,5	0,8	21,4
Пыль обжиговых печей	15,0	5,0	2,2	45,0	6,8	9,1	3,4	23,4
Мокрые отходы	17,8	4,0	3,9	43,9	3,5	1,2	1,3	27,2

По данным асбестоцементной промышленности, объём твёрдого осадка, образующегося при очистке технологической воды, в перерасчёте на сухое вещество достигает 1,5...2 % от массы сырья. Пастообразные осадки влажностью 80...90 % после отделения из осадка воды в отстойниках или на полях фильтрации различаются в зависимости от исходного сырья и «возраста»: плотность изменяется от 275 до 660 кг/м³, а теплопроводность — от 0,04 до 0,1 Вт/(м·°C).

Основными компонентами осадков являются оксиды CaO и SiO₂, суммарное содержание которых в среднем составляет 60 %. Содержание асбеста во влажных отходах не превышает 6,0...6,5 %, что в 2...2,5 раза меньше, чем в исходном сырье. Половина волокон асбеста имеет длину 1,35...4,8 мм, остальные — 0,25...1,35 мм. Диаметр большей части волокон 15...40,9 мкм.

Сухие отходы состоят в основном из боя и обрезков асбоцементных изделий, которые по составу соответствуют сырью (измельчённому асбесту, цементу и различным добавкам), применяемому для производства асбоцементных изделий. Состав улавливаемой пыли при обжиге сырья и сушке изделий зависит также от их химического состава. Мокрые шламы образуются при очистке сточных вод, которые имеют щелочной характер с примесью частиц цемента, асбеста и суль-

фатов натрия и калия. Наиболее перспективным способом очистки сточных вод является обработка их соляной кислотой и углекислым газом. При наличии в сточных водах соединений шестивалентного хрома перед применением отходов его восстанавливают до трёхвалентного состояния [91].

Кроме перечисленных отходов в процессе применения цемента и асбоцементных изделий при строительстве промышленных сооружений и агрегатов, также при их эксплуатации образуются значительные количества отходов цемента и асбоцементных изделий. Особенно много отходов цемента образуется при изготовлении бетонных и железобетонных изделий, а также при проведении буровых работ. Так, при бурении скважин на нефтегазовых месторождениях образуются громадные количества отходов, содержащих цемент, глину и различные добавки, вводимые в буровой раствор при бурении скважин.

Тонкодисперсные пыли и шламы в значительном количестве используются в шихте клинкеров и асбоцементных изделиях [24; 91]. Количество возвращаемой пыли в технологический цикл получения цемента и асбоцемента зависит в основном от содержания в них щелочей и должно быть не более 1,2 %, а для некоторых материалов — не более 0,6 %. В связи с этим значительное количество пыли нельзя возвращать в шихту. Влажные отходы (шламы) в количестве до 3 % к сырьевой смеси используют при изготовлении некоторых асбоцементных изделий, а также для получения различных материалов в смеси с асбестом, глиной, битумом, цементом и т. д.

Бой и обрезки асбоцементных изделий после измельчения в смеси с уловленной пылью применяют в производстве отдельных марок асбоцементных изделий в количестве до 3 % к сырьевой массе.

6.5. Перспективные направления использования отходов асбоцемента

Перспективным направлением использования отходов как цементного, так и асбоцементного производств является применение их для улучшения свойств строительных материалов и изделий. Так, шлам после отмывки от него щёлочи возможно использовать для получения вяжущего с повышенной прочностью в смеси с гипсом и портландцементом (АС № 992457) [173]. Асбоцементные отходы можно применять для получения облицовочных плиток (с водопоглощением не более 22 % и прочностью не менее 5 МПа) и стеновых материалов марок 50 и 75. Разработана также эффективная технология производства стеновых камней и кирпича на основе асбоцементных сухих и мокрых отходов с добавкой щебня, песка и золы путём формирования этой смеси с последующей прокалкой изделий при температуре 850...900 °С.

Применение мокрых и сухих асбоцементных отходов в смеси с портландцементом позволяет получать стеновые блоки с повышенной прочностью (АС № 1726432), а тонкоизмельчённые асбоцементные отходы в количестве 10...50 % могут быть использованы для получения экструзионных асбоцементов, мелкозернистых бетонов и заполнителей в песчанистых бетонах. Водонепроницаемые бетоны получают из смеси асбоцементных отходов, цемента, щебня, песка, волластонита и сульфитно-дрожжевой бражки (АС № 1636379).

Перспективным направлением использования асбестосодержащих отходов является также применение их для изготовления различных теплоизоляционных изделий с низкой теплопроводностью, например, для изделий с прочностью 19...45 кг/см² и объёмной массой 800...1 000 кг/м³ путём вибрирования смеси, состоящей из асбестового шлама (отбраковки изделий и стружки), перлитового песка, цемента, жидкого стекла и воды, при следующем соотношении компонентов (%): асбестовый шлам 9...43; перлитовый песок 10...25; цемент 12...25; жидкое стекло 3,0; вода 34...41 [91].

Теплоизоляционные изделия, получаемые из смеси, в составе которой 42 % асбоцементных отходов, 23 % цемента, 11 % пенообразователя и 23 % воды, имеют прочность на разрыв 62 кгс/см² и на сжатие 112 кгс/см². Применение отходов асбоцементного производства в смеси с портландцементом при следующем их соотношении (%): сухие и мокрые асбоцементные отходы равны соответственно 28...38 и 13...20; портландцемент 20...24; вода 25...32 (АС № 1726432). Улучшает свойства теплоизоляционных изделий смесь на основе 41...55 % асбоцементных отходов с добавкой жидкого стекла, вермикулита и золошлаковой смеси (АС № 1203059).

Перспективным направлением применения цементной пыли является производство кирпича на основе шлакощелочных вяжущих и силикатного сырья, а также асфальтовых растворов, минеральной ваты и бетона, применяемого при тампировании скважин и закладке шахтных выработок. Цементную пыль можно использовать для изготовления теплоизоляционных материалов с повышенной прочностью в смеси с жидким стеклом, вспученным перлитом и железистым шлаком (АС № 1604739), а в смеси с феррогипсом и доменным шлаком — для получения вяжущего с сокращённым сроком схватывания (АС № 1498736). Добавка цементной пыли в композиции теплоизоляционных материалов в количестве 5...20 % повышает прочность изделий, а в количестве 30...40 % снижает температурную усадку материала (АС № 1636391).

Одним из важнейших направлений использования отходов асбоцементов является производство на их основе жаростойких легковесных изделий, в том числе ячеистых. Для получения ячеистых бетонов применяются смеси мокрых (50...70 %) и сухих (25...50 %) отходов; для получения силикатного бетона с прочностью 15 МПа можно применять до 30 % отходов асбеста и 70 % немолотого песка, а для повышения прочности кирпича, получаемого автоклавным способом, с прочностью выше 15 МПа в реакционную смесь добавляют 10 % асбестовых отходов и 7 % активированной смеси [91; 96].

6.6. Использование отходов асбеста для производства теплоизоляционных изделий

Асбестоцементные производства, как любые технические объекты, оказывают значительное воздействие на окружающую среду. Развитие асбестоцементной промышленности ведёт к увеличению потребления воды и возрастанию объёма асбестосодержащих отходов; способы захоронения шламов являются дорогостоящими, поэтому в мировой и отечественной практике почти не применяются.

Отходы асбестоцементного производства в виде асбестита (выброс из отстойников) представляют собой водную суспензию распушённых волокон асбеста,

покрытых продуктами гидратации клинкерных минералов и неразложившихся цементных зёрен. В зависимости от их вида, применяемого вяжущего и способов производства возможно изготавливать теплоизоляционные скорлупы для изоляции трубопроводов диаметром 1...4 дюйма [187], другие термоизоляционные изделия [58].

Детально исследованы технологии переработки асбестоцементных отходов в производстве газобетонов и изделий автоклавного твердения [155].

В настоящее время в асбестоцементном производстве ПРУП «Кричевцементношифер» в год образуется 104,2 т асбестита и 56,8 т твёрдых отходов, которые используются для посыпки дорог. Данное решение едва ли рационально, если учесть, что указанные отходы — ценное сырьё для производства строительных материалов различного назначения.

Как показывают исследования, наличие асбеста обеспечивает повышенную прочность материала на растяжение. Наиболее высокой активности отходов можно достичь в результате их обжига при температуре не менее 700 °С и помола. Однако этот процесс энергоёмкий, и для его осуществления требуется специальное оборудование. Наименее затратной при имеющемся технологическом оборудовании является организация производства сухих строительных смесей. Введение активных минеральных добавок местного происхождения, как природных, так и искусственных, являющихся активной химической добавкой, в состав сухих строительных смесей — вполне возможная и решаемая задача.

Другая важная задача утилизации асбесто содержащих отходов — повышение их экологической безопасности за счёт снижения содержания водорастворимого шестивалентного хрома, количество которого в процессе производства асбесто содержащих материалов постоянно возрастает. Их содержание в водах достигает 5...20 мг/л при предельно допустимой концентрации 0,1 мг/л, что значительно превышает установленные нормы. В странах Европейского союза требования к содержанию водорастворимого Cr(VI) для цемента и материалов на его основе — не более 0,0002 %.

Согласно требованиям технических нормативных правовых актов (ТНПА) предел прочности при сжатии штукатурок в проектном возрасте характеризуется маркой М4, то есть прочность при сжатии должна быть не менее 4 МПа. Ввод добавок, снижающих содержание водорастворимых хроматов, приводит к некоторому снижению прочности как на ранних, так и на поздних сроках твердения.

Сухие асбестоцементные отходы обладают более высокой потенциальной гидравлической активностью по сравнению с влажными. При этом на более поздних сроках твердения гидратные новообразования и асбест в большей степени подвергаются деструктурированию именно в составах с сухими отходами, и в этих системах накапливаются безводные продукты, обладающие гидравлической активностью. В результате прочность составов с сухими асбестоцементными отходами в возрасте 28 сут в 2 раза выше, чем у составов на основе влажных асбестоцементных отходов.

В немецком научно-исследовательском институте проведены исследования по созданию технологии переработки асбестоцементных материалов. Вначале асбестоцементный материал подвергался тепловой обработке, затем измельчённый продукт обжига вводился в качестве добавки к цементу CEM I 32,5R в количестве

5...15 %. Установлено, что добавки в объёме 5 % положительно влияют на свойства цемента, обеспечивая прирост прочности на 20 % в 2-суточном возрасте, на 13 — в 28-суточном и на 11 % через 90 суток [58]. Введение оптимального количества добавок в сухие отходы приводит к незначительному снижению марочности получаемой композиции, обеспечивая при этом выполнение требований нормативных документов по содержанию Cr(VI). Необходимо отметить, что все исследованные составы в проектном возрасте имели прочность, соответствующую требованиям ТНПА.

6.7. Повышение активации цементных и асбестоцементных отходов

Для повышения прочности и улучшения свойств теплоизоляционных материалов на основе осадков цементных и асбоцементных производств предложено несколько способов их активации. Химическую активацию предложено осуществлять введением добавок, содержащих активный кремнезём. За счёт реакции пуццоланизации образуются низкоосновные гидросиликаты кальция. При высушивании и обжиге влажных отходов в системе увеличивается количество соединений, способных к гидратации. Высушенные или обожжённые отходы легче размалываются, получаемый продукт повышает активность материала из-за нарушения гидратных плёнок, обнажения его клинкерной части [173].

Для улучшения вяжущих свойств неактивированных или слабоактивированных отходов в шихту для изготовления новых композиционных материалов добавляли шлакопортландцемент М400 или портландцемент, строительный гипс и трепел. Для создания гранулированных материалов на основе влажных отходов использовали тарельчатый гранулятор. Гранулирование выполняли в две стадии:

- 1) изготовление ядра гранулы из влажных отходов методом первичной грануляции;

- 2) создание вокруг ядра плотной оболочки из вяжущего и дисперсного отхода.

При вращении тарелки ядро уплотняется, причём под действием центробежной силы избыточная влага вытесняется на поверхность. Мокрое ядро обволакивается сухой сырьевой смесью, увеличиваясь в размере и приобретая более плотную защитную оболочку, вследствие чего растёт плотность и уменьшается размер пор. Оболочка выполняет роль скорлупы и защищает более рыхлое пористое ядро от механических нагрузок.

При измельчении отхода повышается активность цементной составляющей, что приводит к увеличению содержания CaO на 1 % и сокращению вдвое сроков схватывания. Твердение для набора прочности безобжигового пористого заполнителя лёгкого бетона происходит при температуре 85 °C в течение 3...6 ч.

Технологическая схема получения слоистого пористого теплоизоляционного материала отличается тем, что ядро гранул теплоизоляционной засыпки — влажные отходы, оболочка — асбоцементные отходы, высушенные при температуре 110 °C, и глинистое сырьё (глина, трепел). Сырьевые компоненты оболочки совместно измельчались в шаровой мельнице.

Температурное расширение происходит в течение нескольких суток перед использованием. Твердение гранул продолжается всё время в процессе эксплуатации, пока есть соответствующие условия. Ещё в период грануляции результатом

взаимодействия воды с гидрофильными материалами (глиной, отходом) является образование на поверхности частиц коллоидного раствора, что ведёт к уплотнению структуры. Время выдержки перед эксплуатацией необходимо для слипания коллоидных частиц и подсушивания гранул до остаточной влажности 5 %. Сырец пористого заполнителя с оболочкой из глинистых материалов и ядром из отхода твердеет и увеличивает прочность в процессе эксплуатации в качестве теплоизоляционной засыпки тепловых агрегатов с рабочей температурой до 400 °С.

В процессе нагревания гранул, окатанных в глинистом сырье, из них выделяются паро- и газообразные продукты. Адсорбированная вода из асбеста удаляется в интервале 110...380 °С, и в интервале 110...180 °С свободная и адсорбированная вода удаляется из глинистой составляющей. При однократном нагревании содержащиеся в отходе волокна асбеста без существенной потери прочности могут выдерживать температуру до 400 °С. При температуре >400 °С прочность деформированного волокна снижается. Существенно важными в период нагревания гранул от 400 до 450 °С являются реакции взаимодействия различных минералов. Асбестовые волокна в оболочке армируют композиционные гранулированные материалы, предотвращают усадку и появление трещин.

Асбестовые волокна обладают повышенными капиллярными силами, что способствует удерживанию на своей поверхности и в промежутках между волокнами значительного количества воды, что не допускает образования трещин при нагревании.

Проба «асбестоцементные отходы + глина» содержит аморфную и кристаллическую части, соотношение между ними примерно 60/40 %. Кристаллическая часть содержит следующие фазы: из исходных материалов хризотил-асбест, кальцит, гидрослюда, монтмориллонит, оксид железа. Гидратные новообразования в виде гидрата двухкальциевого силиката $C_2SH(A)$, кристаллы которого имеют форму пластин, с межплоскостными расстояниями $d = [3,51; 3,27; 2,90; 2,81; 2,60; 1,80] \cdot 10^{-10}$ м и соединения типа делланита — $C_2SH(D) — 6CaO \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$, образование которого происходит при температуре свыше 300 °С с $d = [6,8; 3,27; 3,07; 2,90; 2,81; 2,67; 2,57; 2,42] \cdot 10^{-10}$ м.

Асбестоцементные отходы из ядра гранул представлены гидратами и карбонатами минералов цемента, а также асбестом. В пробе присутствуют две фазы: аморфная и кристаллическая, соотношение между ними примерно 60/40 %. Продукты гидратации: кальций — $CaCO_3$; портландит — $Ca(OH)_2$; этtringит — $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$.

Полученные композиционные гранулированные материалы являются жизнеспособными, так как новообразования типа $Ca(OH)_2$, гидросиликаты кальция, наличие хризотил-асбеста и аморфного кремнезёма предполагают дальнейший рост прочности гранул.

Равномерное распределение пор в грануле приводит к повышению однородности структуры. Вяжущая часть оболочки является своеобразным микроструктурным, микродисперсным композитом, который участвует в формировании нового макродисперсного композита. Дисперсные АЦО вместе с вяжущим создают монолитную оболочку, имеющую высокую адгезию к волокнисто-пористому ядру и повышенную прочность гранул.

При использовании в качестве вяжущего портландцемента в оболочке заполнителя происходят процессы, в результате которых на поверхности волокон асбеста

адсорбируются продукты гидролиза и гидратации цемента. В частности, свободный оксид кальция входит в соединение с кремний-кислородными тетраэдрами с образованием гидросиликата кальция. Часть кристаллических новообразований при твердении смеси нарастает с поверхности волокон асбеста с цементом. Как показал рентгеноструктурный анализ, свободный оксид кальция почти полностью переходит в гидросиликат типа SH(B). Тоберморитоподобные гидросиликаты имеют пластинчатую разновидность с высокой прочностью на сжатие.

Рентгенограммы влажных отходов с различными минеральными вяжущими позволили выявить новообразования в системе Ca—Mg—Si типа тремолита и артимита в связи с замещением ионов Mg на Ca в структуре пограничного слоя «хризотил-асбест — цементирующее».

Новый пористый композиционный заполнитель экологически чист, характеризуется насыпной плотностью 330...360 кг/м³, теплопроводностью 0,084 Вт/(м·°C), прочностью при сжатии 1,94...2,06 МПа. Лёгкий бетон на основе нового пористого заполнителя на керамзитовом песке имеет среднюю плотность 850 кг/м³, теплопроводность 0,35 Вт/(м·°C), предел прочности при сжатии 3,5...3,7 МПа (на кварцевом песке эти показатели выше на 15...20 %); морозостойкость 50 циклов. Такой бетон можно использовать согласно СНиП II-3-79 «Строительная теплотехника» в двух- и трёхслойных конструкциях малоэтажного строительства с утеплением.

6.8. Использование отходов асбеста для получения жаростойких бетонов

Одним из наиболее рациональных направлений использования высокощелочной пыли асбестоцементных производств является изготовление на её основе шлакощелочных (пылешлаковых) вяжущих. Содержание щелочных оксидов в пыли разных заводов зависит от количества в них щелочных сульфатов, хлоридов и карбонатов. Наиболее высокими прочностными показателями обладают шлакощелочные вяжущие при соотношении основного доменного гранулированного шлака и щелочной пыли, взятых в соотношении 3 : 1. Удельная поверхность шлака и пыли равны соответственно 3 000 и 9 000 см²/г [96].

Пылешлаковые вяжущие характеризуются следующими особенностями: рост их активности прямо пропорционален концентрации щелочей; они обладают высокой прочностью на изгиб и низкой водопотребностью. Наибольшим активизирующим действием обладают щелочные карбонаты, наименьшим — сульфаты. В связи с этим влияние щелочных карбонатов уменьшается с ростом содержания в пыли сульфата кальция.

На основе этих вяжущих можно получать бетоны с широким диапазоном марок по прочности, морозостойкости и водонепроницаемости, обладающие высоким сцеплением с арматурой и надёжно защищающие её от коррозии. В бетонах на пылешлаковых вяжущих могут применяться как обычные, так и дисперсные заполнители. Высокая дисперсность пыли позволяет использовать её в качестве порошкообразного наполнителя бетонов. Качество пыли снижается с увеличением содержания в ней водорастворимых соединений.

Сухие асбестоцементные отходы можно ввести в асбестоцементную суспензию только после дробления и помола. Из-за отсутствия специального оборудования,

энерго- и трудоёмкости помола отходов такая технология в асбестоцементном производстве используется редко.

Влажные и молотые сухие асбестоцементные отходы имеют высокую удельную поверхность, что является причиной повышенной водопотребности материалов, полученных на их основе. Поэтому для получения строительных материалов с требуемыми физико-механическими характеристиками приходится применять жёсткие смеси и прибегать к интенсивным методам уплотнения, в частности прессованию. Причём прессующее давление должно быть в пределах 30...50 МПа. Однако таким образом целесообразно изготавливать лишь небольшие по размеру изделия — плиты, кирпичи, стеновые камни и др.

Асбестоцементные отходы содержат большое количество гидратированных цементных минералов и асбеста. При обжиге они приобретают вяжущие свойства в результате обезвоживания гидратных составляющих цемента и асбеста. Оптимальная температура обжига 600...700 °С. В этом температурном диапазоне завершается дегидратация гидросиликатов, разлагается асбест и образуется ряд минералов, способных к гидравлическому твердению.

Вяжущее с высокой активностью можно получить смешиванием термически обработанных асбестоцементных отходов с металлургическим шлаком и гипсом при содержании в нём 40...50 % асбестоцементных отходов, 50...60 % шлака и 5 % гипса. Активность такого вяжущего при 28-суточном водном твердении достигает 20...25 МПа.

Значительное повышение прочности материала наблюдается при добавке кремнезёмистых компонентов (шлаков, зол ТЭС, кварцевого песка и т. д.) в результате реакции пуццоланизации. Известно, что такая реакция наиболее интенсивно протекает при температуре 174...200 °С и давлении насыщенного пара 0,8...1,5 МПа.

Эффективным видом вяжущего в композициях из асбестоцементных отходов является жидкое стекло. Облицовочные плиты из смеси высушенных и измельчённых в порошок асбестоцементных отходов (70...74 %) и раствора жидкого стекла плотностью 1,1...1,15 г/см³ (26...30 %) получают при удельном давлении прессования 4...5 МПа. В сухом состоянии эти плиты имеют среднюю плотность 1380...1410 кг/м³, прочность на изгиб 6,5...7 МПа, на сжатие 12...16 МПа, коэффициент размягчения 0,8, сорбционная влажность 3,9...5 %.

6.9. Повышение прочности стеновых блоков и кирпича добавкой отходов асбеста

На качество стеновых блоков и кирпича оказывают существенное влияние условия термообработки и добавка в сырьё при подготовке сырьевой смеси отходов асбеста. Так например, термическая обработка теплоизоляционных изделий при 500...700 °С повышает не только их прочность, но и морозостойкость, а введение в керамическую массу 5...10 % асбестовых отходов улучшает сушильные свойства сырья и повышает прочность изделий как высушенного, так и обожжённого глиняного кирпича.

Добавка в сырьевую смесь асбестоцементных отходов и особенно в смеси с оксидами кальция и магния повышает водопоглощение на 22 % и прочность на 5 МПа облицовочных плиток и стеновых материалов марок 50 и 75 [91; 96].

Рекомендована также для производства стеновых блоков и кирпичей смесь, имеющая в своём составе щебень, песок, золу и сухие асбестосодержащие отходы. Так, например, применение мокрых и сухих асбестосодержащих отходов в смеси с портландцементом, взятых в соотношении 13...20; 28...38 и 20...24 %, повышает прочность стеновых блоков >15 МПа. Применение отходов асбеста с добавкой цемента, щебня, песка волластонита и сульфитно-дрожжевой бражки, взятых соответственно в процентных соотношениях 0,08...0,28; 14,26...29,8; 52,...52,9; 17,13...19,14; 1,65...7,74 и 0,03...0,06, повышает водонепроницаемость изделий (АС № 1636379).

Добавка асбестоцементных отходов повышает также прочность изделий, что подтверждается приведёнными в табл. 6.7 данными двух рецептур.

Некоторое количество отходов асбеста используют также для изготовления строительной кровли. Так, например, рекомендована смесь для производства кровли, содержащая следующие компоненты (%): отходы асбеста 1...3; портландцемент 21...25; карбонатный песок 21...30; бентонит 7...9; вода — остальное (АС № 1488278).

Компонентный состав сырья,
применяемого для теплоизоляционных изделий, %

Компонент	Рецептура 1	Рецептура 2
Отходы асбеста	9...43	42,0
Перлитовый песок	10...25	—
Цемент	12...25	23,0
Пенообразователь	—	11,0
Жидкое стекло	3,0	—
Вода	34...41	23,0
Прочность, кгс/см ²	19...45	122
Объёмная масса, кг/м ³	800...1 000	—

6.10. Перспективные методы переработки цементных отходов — шламов бурения

Одним из важнейших вопросов для нефтегазодобывающих предприятий являются переработка и утилизация образующихся отходов при бурении скважин. Буровой шлам — это многокомпонентная смесь, состоящая из выбуренной породы, глины и бурового раствора, отнесённая к IV классу токсичности, в связи с тем, что размещение отходов бурения приводит к загрязнению земельных ресурсов не только отходами шламовых буровых амбаров, но и химическими реагентами, образующимися при нейтрализации отработанного бурового раствора. Кроме того, после окончания эксплуатации скважин необходимо рекультивировать буровой амбар и восстанавливать почвенный покров [144].

Согласно инструкции по охране окружающей среды при строительстве скважин и газа на суше (РД 39-133-94), обезвреживание отработанных буровых отходов может производиться следующими методами:

- термическим;
- отверждением;
- химической нейтрализацией с последующим отверждением [Там же].

Крупнейшими организациями, занимающимися утилизацией отработанных буровых шламов на месторождениях Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого

автономных округов, а также ООО «РН-Юганскнефть», «Газпромнефть-Хантос», ТНК-Нягань», «Самотлорнефтегаз» и др., являются ЗАО «ЭКОС», ООО «ЮНЭКО» и «СИБЗКО».

За пять лет только ЗАО «ЭКОС» рекультивировало 180 шламовых амбаров и более 200 га нарушенных земель. Преимущества этого общества перед другими организациями, занимающимися утилизацией таких отходов и рекультивацией загрязнённых нефтью земель, заключаются в том, что ими совместно с Тюменским государственным университетом разработана и внедряется технология химической нейтрализации отработанных буровых шламов с последующим отверждением («капсулизацией») путём введения в отход песка, цемента и пеноизола.

В процессе переработки отходов получают высококачественную «буровую смесь», соответствующая ТУ 5745-001-48739364-2006 «Смесь буровая» и отвечающая требованиям ГОСТ 28013-98 «Растворы строительные». Такой строительный материал применяется для укрепления откосов дороги кустовых площадок. Преимущество такой технологии состоит и в том, что переработка шламов ведётся непосредственно в амбарах, что значительно снижает не только затраты на переработку шламов, но и размер оплаты за размещение отходов.

Совершенно иначе решаются вопросы переработки отходов буровых шламов в ТПП «Лангепаснефтегаз». Учитывая требования, введённые в действие стандартом ОАО «Лукойл» СТП-01-029-2004 «Система управления отходами», было принято решение о максимально возможной утилизации отходов производства. Вопросы накопления и хранения бурового шлама решались в 2002 и 2004 гг. путём строительства шламонакопителей, отвечающих самым современным требованиям: проекты получили положительные заключения государственной экологической экспертизы № 45 от 1 марта 2000 г. и № 786 от 5 апреля 2004 г. соответственно.

После изучения фазового разделения бурового шлама при помощи центрифуг и центробежных сепараторов и методов отверждения была рекомендована в соответствии с инструкцией по рекультивации земель, загрязнённых нефтью, РД39-147103-365-86, разработанная ЗАО «Росэкопром» технология воздействия высокой температуры сжигаемого попутного нефтяного газа на перерабатываемый шлак с образованием керамических материалов (кирпич, керамический шлак) [173; 174].

Применение такого метода не только снижает экологическую опасность отхода с IV до V класса, но и экономично. Согласно рекомендованной технологии (СНиП 2.01.28-85) осаждённый буровой шлак подвергается сушке в сушильном барабане до 12 % влажности. Подсушенная масса, представляющая гранулы, формируется в кирпич-сырец, который обжигается в печи. Обожжённый кирпич в зависимости от прочности используется либо как товарный кирпич для облицовывания откосов, устройства тротуарных дорожек и т. п., либо как щебень из шлака керамического по ТУ 5718-001-0421-78864-2004 для покрытия дорог. Полный цикл от высадки кирпича до получения готовой продукции составляет 36 ч. Все получаемые материалы соответствуют санитарно-эпидемиологическим требованиям.

Преимущества установки перед другим предлагаемым оборудованием:

- простота и надёжность в эксплуатации, низкий уровень производственных расходов;

– внедрение такого процесса не требует больших площадей, строительства капитальных зданий, оборудование легко монтируется, переналаживается и перемещается;

– на эффективность установки не влияют вид и состав применяемых отходов и состав вторичного сырья;

– установки монтируются в различных модификациях, имеют высокую производительность и эффективность, а вырабатываемая продукция соответствует всем экологическим требованиям;

– технология позволяет максимально приблизить переработку отходов к месту их образования, снижая транспортные расходы.

Переработку отходов бурения предложенным методом можно увеличить до 15 тыс. м³ в месяц, выпуская в смену до 12 т керамического шлака (до 15 тыс. кирпичей), потребляя при этом от 90 до 500 м³/ч попутного нефтяного газа с близлежащей нефтедобывающей площадки.

ТПП «Лангепаснефтегаз» предоставляет нефтяной газ и электроэнергию по договору подряда, который, перерабатывая отходы бурения и являясь владельцем конечного продукта, снизил стоимость утилизации бурового шлака до 525 р./т.

Внедрение данного проекта в 2004–2006 гг. позволило ТПП «Лангепаснефтегаз» сэкономить 13,7 млн р., что подтверждается данными табл. 6.8.

Кроме экономии бюджетных средств снимается вопрос заполнения шламонакопителей, дополнительных затрат на проектирование и строительство новых шламонакопителей. Установка успешно прошла испытания и внедрена в производство. По данной технологии в настоящее

время утилизируют буровой шлам нефтегазодобывающие предприятия «Роснефти» и «ТНК-ВР» в Ханты-Мансийском и Нижневартовском районах Ханты-Мансийского автономного округа, в Самарской и Оренбургской областях [91; 96].

Таблица 6.8

Расчёт эффективности переработки отходов

Период	Объём, т	Стоимость, млн р.		Экономия, млн р.
		Экоплатежи	Переработка	
2004	24 620	1 5,9	1 2,3	3,6
2005	19 562	1 4,0	9,8	4,2
2006	23 636	1 8,3	1 2,4	5,9
Итого				13,7

6.11. Жаростойкие асбестовермикулитовые композиты для металлоконструкций

Учёными Тюменского государственного нефтегазового университета в результате анализа существующих составов для огнезащиты металлоконструкций было выявлено, что применяемые в настоящее время покрытия обладают рядом недостатков: невозможностью их нанесения при отрицательных температурах воздуха, отсутствием стойкости к атмосферным осадкам, большими капитальными вложениями, что ограничивало применение таких составов [17].

В процессе проведения исследования был произведён подбор оптимального соотношения термостойких заполнителей и вяжущего (асбестовермикулитовое покрытие) и разработана принципиальная схема пневматической установки

для механизированного нанесения на металлоконструкции огнезащитных составов круглосуточно, даже в условиях атмосферных осадков и при отрицательных температурах при добыче, переработке и транспортировке газа и нефтепродуктов.

Разработана также принципиальная схема пневматической установки для механизированного нанесения указанных огнезащитных составов, что позволяет свести к минимуму затраты ручного труда при производстве работ по нанесению жаростойких композитов (патенты РФ № 2150441; 2150443).

Внедрение разработанных составов и механизированной установки по их нанесению на металлоконструкции нефтегазового комплекса не только в значительной степени упростит технологию нанесения защитных материалов и увеличит срок их эксплуатации, но и снизит капитальные затраты.

6.12. Расширение применения отходов асбеста для теплоизоляционных изделий

Отходы асбеста в больших объёмах могут применяться для изготовления различных строительных материалов и изделий, особенно в смеси с другими материалами, например, гипсом, песком, известью и т. д. Известно применение для изготовления строительных материалов различных форм гипса в смеси с асбестом.

Обжиговые гипсовые воздушные неводостойкие вяжущие применяются для изготовления изделий, эксплуатируемых внутри зданий, такие как низкообжиговые плиты, сухие смеси, отделочные растворы и т. д. Для изготовления водостойких вяжущих применяется гипс различных характеристик, например, для изготовления бетонных блоков с добавкой цемента или асбоцемента, а также гипсоцементнопуццолановые, гипсоцементношлакопуццолановые, композиционные ангидридовые вяжущие, гипсоизвестковошлаковые вяжущие.

Асбесто-известково-кремнезёмистые жаростойкие материалы получают из асбеста, извести и кремнезёмистого компонента, в качестве которого используют песок, диатомит или трепел в измельчённом состоянии. Для добычи этих видов сырья и подготовки к переработке требуется дорогостоящее оборудование и большие затраты, особенно на измельчение и классификацию. В то же время на ряде промышленных предприятий имеются огромные количества аналогичных отходов производства.

Многотоннажные отходы измельчённого песка с высоким содержанием оксида кремния образуются при добыче золота дражным способом. Так, например, на объединении «Южуралзолото» (Миасс Челябинской области) накоплено более 2 млн т таких песков [91]. На литейных предприятиях страны образуются также многотоннажные отходы формовочного песка, содержащего 85...91 % SiO_2 и 1,4...3,8 % Al_2O_3 и небольшие примеси оксидов кальция, магния и железа [96].

Проведённые в институте ВНИПИИстромсырья исследования по возможности использования отработанной формовочной смеси в качестве сырья для производства теплоизоляционных материалов подтвердили пригодность её для получения указанных материалов при условии добавки к ней 3 % сульфитно-спиртовой барды и 5 % связующего и проведения тепловой обработки.

Глава 7

ОТХОДЫ МЕТАЛЛУРГИИ — РЕЗЕРВ СЫРЬЯ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

7.1. Перспективные методы переработки отходов горнодобывающих предприятий и горных шахтных терриконов

7.1.1. Основные направления применения отходов горнодобывающих предприятий

Основную массу отходов горнодобывающих предприятий области представляют вскрышные и вмещающие породы добычи руд и их обогащения. В области добыча большинства руд ведётся открытым способом путём создания карьеров глубиной до 300 м и более. Наряду с добычей руды из недр извлекают и складировуют в отвалы огромные массы вскрышных и вмещающих пород, объёмы которых составляют 30...70 % от разрабатываемой рудной массы. Подавляющее количество попутно добываемых пород представляют кристаллические сланцы, кварциты, роговики и другие близкие к ним скальные породы. Среди вскрышных пород имеются и кристаллические, в основном осадочные — глины, пески, суглинки, известняки и др. [198].

Скальные породы при извлечении предварительно разрыхляют взрывным способом, после чего добываемое сырьё разрабатывают экскаваторами и удаляют в отвалы автомобильным или железнодорожным транспортом. По гранулометрическому составу отвальные скальные породы представляют собой неоднородный материал от пылевидных и песчаных фракций до глыб размером 1 м, преимущественно около 10...200 мм. Истинная плотность этих пород находится в пределах 2 600...4 100 кг/м³, средняя — 3 000 кг/м³.

Основное направление утилизации вскрыши скальных и нескальных пород — использование их для обвалования дамб, устройства плотин, насыпей, оснований и планировки дорог, а также для производства дорожного щебня, который применяют в качестве крупного заполнителя в тяжёлых и особо тяжёлых бетонах. На многих горно-обоганительных предприятиях построены щебёночные комплексы. Объёмы образования этих отходов превышают масштабы возможной переработки и основным их использованием является засыпка и рекультивация карьеров.

Отходы обогащения руд — хвосты — образуются при получении концентратов методами электромагнитной или магнитной сепарации. Для дальнейшего извлечения минералов руду подвергают измельчению. Тонкость измельчения зависит от технологии обогащения, характера и степени оруднения сырья. Объёмы отходов составляют 40...60 % от объёма обогащаемого материала.

Хвостовое хозяйство — одно из самых дорогостоящих объектов обогательного комплекса в связи с большими объёмами отходов и со сложностью их

переработки. Хвосты представляют собой несвязанный материал, средневзвешенный диаметр частиц которых колеблется в пределах 0,05...0,2 мм, преобладает размер 0,07...0,005 мм. Истинная плотность частиц колеблется в пределах 2 600...4 000 кг/м³, средняя — 3 000 кг/м³. Кроме пустой породы, в хвостах присутствуют частицы железосодержащих минералов в количестве 15...20 %. Удаляют хвосты в хвостохранилища гидравлическим способом в виде пульпы с отношением Т:Ж, равным от 1:10 до 1:30.

При сбросе пульпы в хвостохранилище на надводных пляжах проводят фракционирование хвостов по плотности и крупности. В зонах, близких к выпуску, откладываются наиболее крупные и тяжёлые частицы, содержание железа в этих зонах может превышать 30 %. По сути хвостохранилища представляют собой техногенные месторождения полезных ископаемых, относительно которых будет в дальнейшем производиться с помощью более прогрессивных технологий их обогащение. Технология сброса пульпы должна формировать зоны с повышенным содержанием железа.

Хвостохранилища занимают огромные площади, подтапливая прилегающие к ним территории, загрязняют подземные воды. Кроме того подсыхающие надводные пляжи создают интенсивное пыление. Основным направлением утилизации хвостов обогащения является использование их в качестве вторичного сырья для производства строительных материалов. Пески из отходов обогащения могут применяться в кладочных и штукатурных растворах, для получения силикатного кирпича, устройства оснований под автомобильными дорогами, зданиями и сооружениями, для получения бесклнкерного бетона, для засыпки карьеров и т. д.

7.1.2. Свойства и области применения горелых пород шахтных терриконов

При добыче и обогащении угля образуются громадные объёмы отходов, содержащих породы с углём, которые в процессе хранения окисляются, превращаясь в горелые породы. На терриконах и отвалах обогатительных фабрик ПО «Челябинскуголь» и угольных предприятий постоянно накапливаются горные горелые породы (ГП). В Челябинской области под угольными породами заняты большие территории земель: только на территории Копейска и Коркино на угольных терриконах хранится более 20 млн м³ горных пород [60; 61].

Горелые породы в слое терриконов глубиной до 50 см содержат сульфаты алюминия, аммония, железа, магния и кальция, а также хлориды аммония, железа и других соединений. Поверхность хребта и вершины терриконов покрыты во многих местах асфальтоподобными корками толщиной до 50 см, состоящими из тяжёлых углеводородов, элементарной серы, органических минералов, хлорида аммония и т. д.

Горелые породы — это собирательное понятие, включающее большое количество разновидностей отходов угледобычи, отличающихся своими свойствами. Свойства горелых пород определяются условиями формирования — составом минеральной части, температурой обжига, а также составом газовой среды при горении. Исходными материалами для образования горелых пород служат метаморфизованные угленосные породы, представляющие собой смесь из углистых и слабоуглистых

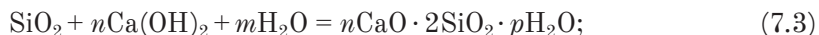
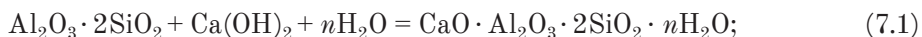
аргиллитов, алевротитов и песчаников. Горелые породы шахтных терриконов — продукт самообжига пустых пород, извлечённых на поверхность вместе с углём.

Важной особенностью горелых пород является полное отсутствие или значительное содержание стекловидной фазы, обычно имеющейся в шлаках и золах при сжигании пылевидного угля. Породы в терриконах обжигаются в течение длительного периода, что обуславливает медленное охлаждение продуктов обжига и создаёт условия для их кристаллизации. Особенностью горелых пород является их высокая микроскопичность, появляющаяся при самообжиге.

Кроме этого горелые породы обладают высокой пуццолановой активностью, обусловленной наличием в ГП следующих активных компонентов:

- алюминатного — деградированных глинистых минералов (метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и активного глинозёма $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- кремнезёмистого — растворимого кремнезёма SiO_2 ;
- железистого — растворимого Fe_2O_3 .

Указанные компоненты могут при определённых условиях взаимодействовать с известью:



Так как содержание активных компонентов SiO_2 и Fe_2O_3 в ГП, как правило, низкое, то их химическая активность имеет преимущественно алюминатный характер, а продукты ГП со свободной известью образуют гидроалюмосиликаты и гидроалюминаты кальция.

Для выяснения степени влияния ГП на качество бетонов, получаемых на их составе, были проведены испытания образцов бетона, полученных с использованием породы с отвалов шахты «Красная горнячка» приведённого состава (%): SiO_2 40,17...56,47; Al_2O_3 8,74...9,74; Fe_2O_3 4,62...8,39; FeO 0,07...3,85; CaO 1,55...13,88; MgO 1,45...5,4; K_2O 0,64...1,78; Na_2O 0,32...0,89; прочие 1,61...5,66.

Прочность цементно-песчаного раствора, полученного с добавкой горелых пород и молотого песка, приведена в табл. 7.1.

Из приведённых данных видно, что добавка горелой породы является наиболее активной, что позволяет использовать её для изготовле-

ния цементов. Эффективность применения ГП была также подтверждена при испытании образцов вяжущих, изготовленных из размолотой до 5 000 и 7 000 см²/г горелой породы, которые подвергали тепловлажной обработке и выдержке при температуре 20 °С в течение 2 ч с дальнейшим подъёмом температуры до 75 °С в течение 8 ч.

Таблица 7.1

Прочность цементно-песчаного раствора
и с добавкой ГП

Состав с добавкой горелых пород		Состав с добавкой молотого песка	
$R_{\text{изг}}$, МПа	$R_{\text{сж}}$, МПа	$R_{\text{изг}}$, МПаа	$R_{\text{сж}}$, МПа
3,4	11,1	1,5...4,3	4,3

Таким образом, в результате проведённых исследований было подтверждено, что горелые породы шахтных терриконов обладают пуццолановой активностью и могут использоваться как активная минеральная добавка в бетоны при условии предварительного усреднения и размола.

Наибольшее использование в производстве строительных материалов находят горелые породы, содержащие <5 % углистых примесей и минимальную глинистую часть, обожжённые при высокой температуре (до 1 000 °С). При таких условиях в породах выгорают органические примеси, и они могут более эффективно применяться для изготовления строительных материалов.

Таким образом, шахтные терриконы Челябинской области представляют собой перспективный источник минерального сырья, который целесообразно использовать в производстве широкого спектра строительных материалов.

7.2. Свойства отходов чёрной металлургии и особенности их переработки

7.2.1. Химический состав металлургических шлаков и пыли. Методы их обработки

Металлургические шлаки образуются при выплавке металлов и представляют собой продукты высокотемпературного взаимодействия руды, пустой породы, флюсов, топлива. Их состав зависит от состава применяемого для плавки сырья, вида выплавляемого металла и особенностей металлургического процесса. В связи с тем, что для получения чугуна и стали применяются различные виды сырья, шлаки, пыли и шламы различаются, их химический состав приведён табл. 7.2 и 7.3 [91; 96].

Таблица 7.2

Химический состав шлаков чёрной металлургии, %

Тип шлака / пред- приятие	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe
Доменный									
ОАО «ММК»	40,7	36,9	11,8	7,9	0,1	1,1	0,3	—	—
ОАО «Мечел»	39,5	40,5	11,0	11,0	0,9	0,8	0,2	—	—
ОАО «АМЗ»	34,5	37,5	8,9	15,6	1,1	—	0,6	—	—
ОАО «СМЗ»	40,0	20,5	8,3	10,6	8,1	—	2,6	—	—
Мартеновский	36...38	18...34	4...10	3...4	6...10	—	16...18	6...7	15...20
Конверторный	50...55	15...18	1...3	1,5...2,5	6...8	—	8...15	5...10	6...10
Электросталепла- вильный									
первичный	32...35	19...20	2...8	11...17	1...5	—	1...6	9...23	—
конечный	42...55	17...22	4...9	14...16	1,4...4	—	0,2	1...3	—

Все металлургические шлаки, особенно основные, обладают вяжущими свойствами, поэтому доменные шлаки с высоким содержанием оксидов кальция, кремния и алюминия находят широкое применение в производстве строительных материалов [91; 96]. Из доменных шлаков получают гранулированные шлаки, пемзу, щебень, минеральную вату.

Химический состав пыли и шламов чёрной металлургии, %

Отходы	Fe _{общ}	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	S	C	Zn	Pb
Колошниковая пыль	25...45	—	1...3	6	7...10	1...3	—	—	—	—
Шламы газоочисток	31...37	37...60	2...4	6...11	3...20	1...3	0,4	2...2,6	1,2...2,8	0,4...0,6
Графитовая пыль	—	11,7	—	22,6	—	—	0,2	30...93	—	—
Мартеновская пыль	—	65...82	0,2...1	0,7...0,3	0,8...0,9	0,8...5,6	—	0,2...1,3	0,1...0,8	0,2...1,1
Конверторный шлак	—	39...78	0,1...0,3	1,4...2,9	3,3...20	0,3...14	—	0,7...4,3	0,2...4,2	0,1...0,8
Электросталеплавильная пыль*	—	10...50	0,3...10	12...15	1,7...17	4...10	—	0,5...4	0,1...2,0	0,1...0,2

* Электросталеплавильная пыль содержит NiO 0,5...0,8 %; Cr₂O₃ 2...10 %; MnO 0,7...10 %.

Шлаки имеют высокую истинную плотность — среднее значение 2 900...3 000 кг/м³; плотность куска — 2 200...2 800 кг/м³, большую пористость, высокую морозостойкость, низкую истираемость. Наиболее распространённым способом переработки шлаков является грануляция — резкое охлаждение водой, паром или воздухом. Грануляции подвергают в основном доменные шлаки. Утилизация доменных шлаков составляет около 60 %, сталеплавильных — 30 %.

Гранулированные доменные шлаки используют в качестве активной добавки при получении портландцемента. Значительное количество доменных шлаков используется также для изготовления шлакоситаллов и литья, применяемых для изготовления коррозионностойких материалов, облицовочных плит и т. д.

Гранулированный доменный шлак широко используется для изготовления вяжущих (цементов) и жаростойких бетонов различного назначения. Шлак такого состава в значительном количестве идёт на производство с высокой прочностью и увеличенным сроком схватывания вяжущего, включающего дополнительно растворимое стекло и золу уноса при следующем соотношении компонентов (%): доменный шлак 50...67; растворимое стекло 8...15; зола уноса 25...35 (АС № 1008182).

Доменный гранулированный шлак применяется также для изготовления композиций конструкционных строительных материалов с повышенной удельной вязкостью, прочностью и стойкостью в воде, которые включают водный раствор силиката натрия, волокно и добавку капронового волокна длиной 40...60 мм и 20 %-й раствор гидрата окиси калия при следующем соотношении компонентов (%): доменный гранулированный шлак 60...64; водный раствор силиката натрия 22,5...27,0; капроновое волокно 4,0...6,0; 20 %-й раствор гидрата оксида калия 7,5...9,0 (АС № 1046222).

Особенно эффективна переработка доменных огненно-жидких шлаков с добавкой природных каменных материалов (базальта, диабазы, гранита и т. п.) в шлаковую вату и минераловатные изделия на специальной установке, что не только снижает расход тепла, но и значительно улучшает качество шлаковаты, снижая её диаметр с 4...6 до 1...4 мкм [145].

Доменный шлак может применяться в смеси с различными отходами и сырьём также для получения следующих теплоизоляционных материалов и изделий:

- в смеси с портландцементом, шлаковой пемзой, кварцевым песком и бокситовым шлаком для изготовления шлакоблоков;
- в смеси с капроновым волокном и растворами силиката натрия и гидрата оксида калия для изготовления композиции теплоизоляционного материала с повышенной прочностью [96].

Если доменные шлаки, отличающиеся относительным постоянством химического и минералогического составов, довольно в больших объёмах используются в производстве цемента и бетона, то сталеплавильные шлаки, в связи с тем, что они содержат относительно высокое количество металла, применяются только после отделения металла, в основном для изготовления щебня и для подсыпки дорожного полотна, а после некоторой переработки могут быть использованы для производства смешанных вяжущих на основе цемента марок М300, 400 [96].

Пыли и шламы, особенно с низким содержанием соединений железа, неэкономично использовать вторично в технологическом цикле, а в связи с низким содержанием в них оксидов кремния, кальция и алюминия они не обладают вяжущими свойствами, что не позволяет использовать их для производства строительных материалов.

Всё это сужает область применения получаемых на основе пыли и шламов материалов и создаёт значительные сложности в их переработке, а относительно высокий выход пыли, особенно колошниковой (35...43 кг/т чугуна) приводит к их значительному накоплению на территории металлургических предприятий.

Основной причиной, затрудняющей повторное использование в технологическом цикле (в шихте агломерата) шламов, является высокое содержание в них соединений цинка и свинца. Для отделения их от шлама требуются значительные средства, в связи с этим они перерабатываются только на 72 %.

7.2.2. Применяемые методы переработки отходов производства ферросплавов

В процессе получения ферросплавов получают отходы — шлаки, пыли и шламы, состав которых приведён в табл. 7.4 и 7.5 [91; 96].

По данным НПО «Электросплав», около 50 % получаемого в производстве ферросплавного шлака находит применение в различных отраслях народного хозяйства: 17,7 % как обратный продукт; 15,9 % для строительных материалов; 17,4 % в сельском хозяйстве и как самоотвердевающие смеси. В ОАО «ЧЭМК» утилизируются шлаки и пыли в несколько меньшем объёме, чем металлургические, что объясняется низким содержанием в них как основного металла, так и оксидов кремния, кальция и алюминия. Однако в последние годы вывоз шлака в отвал снизился примерно до 200 тыс. т в год и предприятие приступило к переработке отходов шлакоотвала [96].

Общее извлечение металла из шлака составляет 56,6 %. Концентрат используют в производстве высокоуглеродистого феррохрома, а также ферросиликохрома вместо передельного феррохрома или переплавляют совместно с основной шихтой.

Таблица 7.4

Химический состав получаемых шлаков ОАО «ЧЭМК», %

Отходы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	FeO	MnO	SiO
Шлак высокоуглеродистого феррохрома	35...37	20...25	33...38	2,5...5,5	1,0...2,0	—	—	5,1
Шлак низкоуглеродистого феррохрома	26...29	5...8	12...16	3,5...5,5	48...51	1,0...1,5	—	—
Шлак силикокальция	25...28	1...2	1,0...1,5	—	—	0,5...2,5	—	21,8...28,0
Шлак ферромolibдена	65...70	7...12	0,5...1,5	—	6...9	6...8	0,3...0,8	—
Шлак ферровольфрама	48...53	7...9	1,0...1,5	—	10...14	8...11	10...18	—
Шлак ферросилиция	45...52	25...30	0,6...3,0	—	18...29	0,8...4,0	—	TiO ₂ 9...11
Шлак силикомарганца	47...49	4...9	2...5	—	10...23	0,3...0,7	2...6	—
Сепарированный феррохромовый шлак	35,7...38,5	14,2...16,2	34,7...41,5	5,5...7,0	—	2,0...7,5	—	—
Отходы шлакоотвала	25...26	1,5...8	5,5...22,0	0,7...6,0	5,0...40	1,9...10,0	—	—

Таблица 7.5

Химический состав пыли и шламов ферросплавов ОАО «ЧЭМК», %

Отходы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Cr ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	S	MnO	FeO
Пыль низкоуглеродистого феррохрома	3...6	2,5...6,0	7...12	28...32	26...30	3...4	0,15	—	—
Пыль углеродистого феррохрома	18...22	2...5	20...32	13...22	1,0	5...10	0,4	—	—
Пыль ферросиликохромаа	83...93	0,3...1,5	0,8	0,2...0,5	0,5	0,5...1,0	0,1...0,2	0,8...1,4	—
Пыль силикомарганца	65...68	0,3...1,0	—	—	0,2...1,2	0,2...2,0	—	21...34	—
Пыль силикокальция	24...30	1,0...2,5	0,8...8,2	—	49,5...54,8	2,4...3,0	—	—	—
Пыль ферросилиция	83...96	0,7...1,5	1,0...4,1	—	0,3...4,0	3...13	—	—	—
Пыль ферромolibдена	50...65	13...19	1...2	—	2...5	—	—	—	0...22
Пыль ферровольфрама	40...46	1,4...2,9	0,1...1,4	—	17,8...40	—	—	—	2...6
Пыль ферросиликомарганца из отходов*	6,4...8,3	—	3,8...5,4	—	—	—	—	12,3...15,9	—
Пыль известняка**	6...7	3...4	1...5	—	49,6...54,5	—	—	—	—
Шлам	47...52	10...13	1,5...2,5	—	4...6	—	4,8	—	1,5...2,5

* Содержит: 7,1 % Na₂O, 34,3...40,2 % K₂O, прочие 27,6...43,0 %.** Содержит 38...60 % CaCO₃.

Он также применяется при производстве стали взамен углеродистого феррохрома. Полученный щебень и песок используются в качестве заполнителей при изготовлении монолитных и сборных бетонов и железобетонных конструкций.

Однако эффективность магнитной сепарации шлаков высокоуглеродистого феррохрома невысока. При воздушной сепарации отвального шлака и оборотных отходов производства высокоуглеродистого феррохрома получают два продукта: тяжёлый продукт, представляющий собой частицы металла, и лёгкий — частицы шлака.

В целом извлечение хрома в металлический концентрат составляет 30...45 % от общего хрома, находящегося в шлаке. Разработаны предложения по переработке не только феррохромовых, но и шлаков других ферросплавов (ферромолибдена, ферросиликомарганца и др.), внедрение которых позволяет резко увеличить переработку отходов.

Шлак низкоуглеродистого феррохрома отличается от высокоуглеродистого шлака не только по химическому, но и по минеральному составу. Он содержит 60...75 % двухкальциевого силиката и может в больших объёмах применяться в производстве вяжущих. При охлаждении в таком шлаке изменяется кристаллическая решётка двухкальциевого силиката с увеличением объёма кристаллов на 12 %, что вызывает разрушение твёрдого монолитного шлака до мелкого порошка. При рассыпании шлака из него выделяются скрапины и корольки металла в отдельные частицы, что позволяет выделить их воздушной сепарацией и использовать в процессе плавки.

Неразложившиеся шлаки используются для закрытия лётков рафинированных печей при выплавке низкоуглеродистого феррохрома. В результате такой обработки из шлака выделяется 8,5 % металлопродукта от общей массы шлака (3,8 % — магнитного, 4,7 % — немагнитного металлического материала [96]).

В значительном количестве используются шлаки низкопроцентного феррохрома, содержащие до 50 % оксида кальция, для изготовления строительных материалов. Так, например, в разработанной УралНИИИстромпроектом технологии получения силикатного кирпича 70...80 % извести заменяется шлаком низкоуглеродистого феррохрома, что не только экономически выгодно даже с перевозкой шлака до 1 500 км, но и повышает прочность кирпича.

Из приведённых в табл. 7.4 данных видно, что шлаки ферромолибдена и ферровольфрама по химическому составу различаются незначительно. Они обладают сильными магнитными свойствами и подвергаются магнитной сепарации. При обработке шлака ферромолибдена отделяются металлические корольки, содержащие до 10...25 % Mo, 70...85 % Fe и 2...7 % Si. Извлекается из шлака до 70 % Mo. Оставшаяся часть шлака после отделения молибдена, железа и части кремния по стойкости не уступает диабазу. На основе полученного измельчённого шлака ферромолибдена разработана технология получения тонкомолотой добавки к портландцементу в количестве 30...50 %, обеспечивающей устойчивость цементного камня в интервале температур 110...1 000 °C как и молотый шамот (АС № 191395).

Введение в шихту рафинированного феррохрома силикохрома не только повышает общее извлечение хрома из сырья, но и снижает в сплаве содержание фосфора с 0,04 до 0,03 %, а при выплавке такого же ферросплава с добавкой извести позволяет получить дополнительно клинкер.

С 1996 г. в ОАО «ЧЭМК» организованы участки по сбору и дроблению ферромобиденового шлака и производству крупного и мелкого заполнителей из шлаков высокоуглеродистого феррохрома. Для изготовления жаростойких бетонов марки БФ отправлено для АО «Тепломонтаж» (Уфа) в том же году 3000 т шлаковых заполнителей.

Шлак ферровольфрама также подвергается дроблению и магнитной обработке на этой же установке. В результате электромагнитной сепарации получается концентрат с содержанием WO_3 около 1,0 %, а извлечение вольфрама составляет 13,2 %. Шлаки после отделения от них металлов перерабатываются только частично и отгружаются в отвал.

Переработку и утилизацию отходов в связи со сложным и непостоянным их составом осуществить довольно трудно, и для выполнения работ потребуются большие капитальные вложения. В связи с этим на комбинате разработаны основные направления использования отходов отвала [91; 96].

Неудовлетворительно на ОАО «ЧЭМК» перерабатываются и утилизируются пыли выбросов. По данным НПО «Электросталь», удельный выброс пыли ферросплавных производств составляет 8...30 кг на 1 т ферросплавов в зависимости от конструкции печей и условий плавки. При обжиге известняка в камерах в виде пыли осаждается 9,5 % от перерабатываемого сырья.

На ОАО «ЧЭМК» в осадочных камерах и электрофильтрах улавливается 50 тыс. т пыли при плавке низкоуглеродистого феррохрома, 20,6 тыс. т пыли ферросилиция и получается около 50 тыс. т шламов. В воздух без очистки продолжают выбрасываться значительные количества загрязняющих веществ, хотя выбросы и снижаются.

Пыли ферросилиция и ферросиликохрома частично используют как упрочняющие добавки бетонных растворов (силикатные, ячеистые), в смеси для получения портландцементного клинкера, а также в строительном растворе и в силикатном кирпиче для повышения прочностных свойств. Из уловленной известковой пыли только 7 % идёт в производство силикатного кирпича. Почти 15 лет заводами ЖБИ используется высокоэффективная добавка к бетонным растворам — пыль газоочистки от выплавки кремнистых сплавов в виде высокодисперсной пульпы.

Применение шламов для строительных материалов сдерживается наличием в них различных токсичных веществ. Основными причинами, снижающими использование пыли и шламов ферросплавных производств, являются также сложности в отделении от них примесных компонентов (оксидов магния, кальция, железа и т. д.), а также высокие затраты при сушке шлама с последующим его окомкованием.

7.2.3. Расширение областей применения отходов чёрной металлургии

Одной из перспективных областей применения пыли чёрной металлургии, как указывалось выше, является производство цемента и строительных материалов на их основе. Известно, что шлаковые вяжущие подразделяются на бесклинкерные, сульфатно-шлаковые и известково-шлаковые шлакощелочные и шлакопортландцемент. Сульфатно-шлаковые вяжущие получают совместным помолом доменных гранулированных шлаков (75...85 %), гипса (10...15 %) и небольшой добавки извести (2 %) или портландцементного клинкера. Такие цементы отличаются химической стойкостью, их используют в агрессивных средах. Известково-шлаковые цементы

получают совместным помолом доменного гранулированного шлака и извести (10...30 %). Для регулирования сроков схватывания вводят до 5 % гипса. Эти цементы по прочности уступают сульфатно-шлаковым цементам, имеют низкую морозостойкость, но отличаются высокой стойкостью в агрессивных водах [84].

Гранулированные доменные шлаки используют как добавки к сырью (до 20 %) при производстве портландцемента взамен глины или как активные добавки к портландцементному клинкеру.

Широкое распространение имеет шлакопортландцемент — гидравлическое вяжущее, получаемое совместным тонким помолом доменного гранулированного шлака (21...80 %), портландцементного клинкера и небольшого количества гипса. Себестоимость такого цемента снижается на 25...30 % по сравнению с портландцементом. Шлакопортландцемент в зависимости от содержания шлака используют как обычный цемент или как стойкий к действию агрессивных вод.

Шлакощелочные цементы — это гидравлические вяжущие, получаемые совместным помолом доменных гранулированных шлаков и щелочных компонентов — кальцинированной или каустической соды, жидкого стекла. Оптимальное содержание щелочных соединений в вяжущем в пересчёте на Na_2O составляет 2...5 % от массы шлака.

Взамен щелочных компонентов используют отходы их производства. Шлакощелочные вяжущие обладают высокой прочностью, водостойкостью, водонепроницаемостью, коррозионной стойкостью, био- и термостойкостью. Бетоны из таких цементов обладают перечисленными преимуществами, кроме того, они устойчивы к действию бензина и других нефтепродуктов и слабых растворов органических кислот. Они способны твердеть при отрицательных температурах.

Шлакощелочные цементы используют в строительстве, а также для обезвреживания радиоактивных и токсичных отходов, содержащих тяжёлые металлы (шламы гальванического производства, шламы водоочистки, золошлаковые отходы термического обезвреживания).

Из металлургических шлаков получают шлаковый щебень путём дробления отвальных металлургических шлаков или по специальной технологии изготавливают литой щебень. При производстве этого материала огненно-жидкий шлаковый расплав из шлаковозных ковшей сливается слоями толщиной 250...500 мм на специальные литейные площадки или траншеи. Через 2...3 ч он кристаллизуется на открытом воздухе, затем его охлаждают водой, что приводит к развитию трещин. Шлаковые массивы разрабатывают экскаваторами с последующим дроблением и грохочением.

Необходимым условием получения щебня из металлургических шлаков является устойчивость их к распаду. Шлаки, пролежавшие 3...5 мес в отвалах, как правило, имеют стабильный состав. Литой шлаковый щебень характеризуется высокими морозостойкостью и жаростойкостью, сопротивлением к истиранию.

В строительстве применяются разные типы бетонов с вяжущими и заполнителями на основе металлургических шлаков. Для особо тяжёлых и тяжёлых бетонов (плотностью 2 600...1 800 кг/м³) в качестве крупных заполнителей используют литой или отвальный щебень, в качестве мелкого заполнителя — гранулированный доменный шлак. При производстве лёгких шлаковых бетонов (плотностью <1 800 кг/м³) в качестве заполнителей используют щебень на основе шлаковой пемзы.

Шлаковую пемзу получают вспучиванием шлакового расплава при быстром охлаждении водой, воздухом, а также при воздействии минеральных газообразователей. Затем путём дробления и грохочения получают фракционный щебень. Шлаковый щебень применяют также в дорожном строительстве для устройства оснований и асфальтобетонных покрытий.

Металлургические шлаки используют для производства шлаковой ваты, которую применяют как изоляционный материал, а с помощью различных органических и неорганических вяжущих из неё изготавливают разнообразные теплоизоляционные изделия.

При производстве ферросплавов образуются шлаки, содержащие до 15...20 % металлических включений. Ферросплавные шлаки перерабатывают на щебень, песок, муку, используют при выплавке стали, ферросплавов, в цементной промышленности и производстве шлакового литья, шлакоситаллов и других строительных материалов.

Пыли и шламы металлургических производств можно разделить на две группы: к первой относятся продукты очистки дымовых газов. Железосодержащие пыли и шламы образуются при очистке газов доменного, агломерационного и сталеплавленного производств. Концентрация железа в них — в пределах 35...55 %, в некоторых случаях она превышает 68 %, то есть превышает удержание железа в железорудном концентрате. На старых заводах железосодержащие пыли и шламы сбрасывают в отвалы и шламонакопители из-за отсутствия или недостатка оборудования по их подготовке к использованию, на новых заводах эти пыли и шламы используют в технологических процессах путём добавки к агломерационной шихте.

При использовании шламы предварительно обезвоживают до влажности 8...9 %, из них удаляют вредные примеси, такие как сера, цинк, свинец, щелочные металлы, а затем механическим или термическим способом при добавлении вяжущих формируют куски определённых размеров. Другим способом утилизации железосодержащей пыли является включение их в состав шихты при производстве цемента, красок, красителей.

Серосодержащие шламы образуются при нейтрализации серосодержащих газов агломерационных производств от оксидов серы с помощью известняковых суспензий. Такие же шламы образуются при очистке газов от оксидов серы на ТЭЦ и других производствах. В результате очистки образуются плохо растворимый в воде сульфит кальция, хорошо растворимый сульфат кальция, а также в небольшом количестве хорошо растворимые бисульфит кальция и гипс. Основная часть этих шламов накапливается в шламохранилищах и не используется.

В настоящее время разработаны рекомендации по утилизации шлама сероочисток. Для использования в цементной промышленности рекомендуется шламы сначала подвергнуть обжигу при температуре 1100...1150 °С, что позволит перевести часть серы из шлама в диоксид серы, а затем использовать для производства серной кислоты. После такой обработки сухой шлам можно использовать как добавку к шихте при производстве цемента. Другим направлением утилизации серосодержащих шламов является применение их в сельском хозяйстве в качестве мелиоранта для оподзоленных и солонцеватых почв. Шлам является дополнительным источником серы и кальция, позволяет нейтрализовать повышенную кислотность почв.

Образующийся при очистке сточных вод прокатных производств шлам содержит замасленную окалину. В процессе очистки в первичных отстойниках отделяется крупная окалина, которая периодически извлекается из отстойника и утилизируется в качестве добавки к агломерационной шихте. Во вторичных отстойниках улавливается мелкая окалина и маслопродукты, которые ухудшают прочность гранул шихты, снижая её проницаемость. В связи с этим шихту предварительно обрабатывают известняком или шлаками металлургических производств, а также используют в агломерационном или сталеплавильном производствах.

Другим способом подготовки замасленной окалины к утилизации является обработка её жидким сталеплавильным шлаком. Обогащённый окалиной застывший шлак является ценным металлургическим сырьём [91].

Как указывалось ранее, получаемые в процессе производства чугуна, проката, метизов в больших объёмах пыли и шламы накапливаются на картах намыва (шламонакопителях), расположенных на территориях предприятий. Состав таких отходов, намываемых на пляжах шламонакопителей, формируется в основном компонентами шламовых стоков агломерационного, доменного производств и системы пылегазоочисток котельных теплосилового хозяйства. Шлам мартеновского производства практически в полном объёме выносится в зону осветления воды. Проведением исследований таких отходов на «Северостали» было установлено:

1. Массовая доля основного компонента металлургического сырья — железа общего, представленного преимущественно фазами магнетита, гематита и моносиликата железа, по длине сформированного пляжа практически не изменяется. Значимое увеличение массовой доли в составе намытого шлама на участках пляжа, более удалённых от выпуска шламовой пульпы, установлено для марганца, цинка и хрома.

2. Накапливаемые на картах намыва шламонакопителей шламовые воды металлургических производств по своим полезным составляющим можно приравнять к железным рудам, имеющим промышленное значение.

3. Показано, что при утилизации шлама из карты намыва шламонакопителя путём сухой магнитной сепарации происходит фракционное разделение его компонентов с получением фракции обогащённой железом более 50 %, которая пригодна для использования в качестве металлургического сырья, а нерудная часть шлама, представленная кварц-полевошпатовым продуктом, может использоваться как качественное сырьё для производства цветного бетона [222].

4. Шлам железного купороса прокатного производства может являться качественным сырьём для получения железооксидных пигментов различных цветов и оттенков. Методами прокаливания сырьевой шихты получены красные железооксидные пигменты тёмных оттенков капут-мортум и светлых оттенков венецианская красная. Осадочным синтезом из водных растворов и суспензий получены чёрные, коричневые и жёлтые железооксидные пигменты. Синтезированные пигменты, согласно лабораторным и производственным испытаниям, соответствуют регламентным требованиям и могут быть использованы в производстве красок и цветных наполнителей [220].

5. На основании экспериментальных данных разработано математическое описание процесса направленного синтеза красных железооксидных пигментов методами прокаливания сырьевой шихты из техногенного шлама железного

купороса. Экспериментально-статистическим способом построены уравнения множественной регрессии, позволяющие обобщить всю совокупность сведений об исследованных процессах.

На основе данных регрессионных уравнений определены оптимальные условия осуществления процесса, обеспечивающие максимальное содержание в продукте основной фазы — оксида железа (III) с образованием пигмента наиболее высокого качества по оттенку и чистоте тона. Данные условия определяются продолжительностью синтеза 2,0...2,5 ч и температурным режимом 750...800 °С для процесса получения пигмента капут-мортум и 650...700 °С для процесса получения пигмента венецианская красная и массовым соотношением шлам: добавка 1 : 0,03 и 1 : 0,5 соответственно.

Разработана кинетическая модель процесса направленного синтеза красных железоксидных пигментов из техногенного шлама железного купороса. Применение сформулированной модели для расчёта кинетических характеристик данного процесса позволило установить, что энергия активации процесса синтеза пигмента из шлама железного купороса, равная 68,613 кДж/моль, значительно больше энергии активации процесса синтеза данного пигмента из реактива исходных реагентов (43,905 кДж/моль).

Различия в численных значениях энергии активации процесса синтеза пигмента венецианская красная из техногенного сырья (38,122 кДж/моль) и реактива исходных реагентов (36,416 кДж/моль) находятся в пределах случайных и систематических погрешностей, обусловленных экспериментом.

6. Разработаны новые составы сырьевой шихты для получения клинкера из исследованных отходов газоочисток котельных теплосилового хозяйства и флотационного обогащения углей без природных сырьевых ресурсов (АС № 1413173) [96].

7. Экспериментально установлен химический и минералогический составы шлама производства сварочных электродов. Показано, что фазовый состав шлама соответствует составу обмазочной массы покрытия сварочных электродов, приготовленной из рудного сырья. Разработаны технологии утилизации данного отхода путём рецикла шлама текущего выхода для приготовления обмазочной массы покрытия сварочных электродов и депонирования накопленного в отвалах в составе строительных вяжущих материалов.

8. Экспериментально также установлено, что добавка в сырьевую шихту обмазочной массы покрытий сварочных электродов шлама текущего выхода в пределах до 10 % не вызывает значимого изменения её качественных характеристик [221]. Для разработанных составов композиций вяжущего материала из данных отходов установлено, что введение их в пределах до 15 % в сырьевую шихту не снижает физико-механических характеристик вяжущего и что указанная добавка шлама в составе сырьевой шихты вяжущего качественно не меняет характера взаимодействия клинкерных минералов с водой.

9. Создан новый способ утилизации отработанного раствора электролита аккумуляторных батарей транспортных систем, обеспечивающий стабильность связывания токсичных компонентов отхода, путём нейтрализации данного раствора конвертерным шламом в соотношении (0,65...0,95) : 1 и добавкой в качестве вяжущего гранулированного доменного шлака в соотношении (0,65...0,95) : 1 : (0,10...0,20) (патент РФ № 2177056). Химическим и рентгенофазовым методами анализа

выявлено, что тяжёлые металлы (свинец, цинк и др.), содержащиеся в отработанном растворе электролита, надёжно блокируются в структуре продукта нейтрализации.

10. Результаты экономической оценки эффективности использования исследованных в работе отходов разработанными технологическими методами определяют их практическую целесообразность, выражаемую в уменьшении количества размещаемых на объектах складирования отходов, снижении удельного выброса пыли в приземный слой атмосферы и удельной массы сброса загрязняющих грунтовые воды ингредиентов, повышении коэффициента целевого использования природных минеральных ресурсов. Разработанные процессы подготовки техногенного сырья к промышленному использованию, составы сырьевых шихт и технологии опробованы в производственных условиях и могут послужить основой для дальнейшего развития экологической безопасности производств чёрной металлургии и метизной отрасли.

7.3. Применяемые методы переработки отходов предприятий цветной металлургии

Шлаки и пыли предприятий цветной металлургии отличаются от шлаков и пыли предприятий чёрной металлургии, поскольку для производства цветных металлов применяется большое количество руд и концентратов различного химического состава. Содержащиеся в сырье примеси соединений металлов при плавке остаются в шлаках или улетучиваются, попадая в пыль [91]. Шлаки цветных металлов, как и шлаки чёрной металлургии, могут быть кислые и основные (к кислым относятся маложелезистые).

Химический состав медеплавильных шлаков и пыли в значительной степени зависит не только от качества сырья, но и от условий плавки и конструкции агрегатов, что видно из данных табл. 7.6 и 7.7.

Таблица 7.6

Химический состав пыли медеплавильных производств, %

Источник пылевыведения	Cu	Zn	Pb	Cd	As	Прочие
Печи: шахтные	1,5...1,8 2,0...2,1 4,5...5,5 2...3	18...24	6...8	0,2...0,3	6...8	57,9...68,3
отражательные	2,0...2,1	21...25	5...15	0,2...0,3	5...6	51,6...61,8
Котлы-утилизаторы	4,5...5,5	12...15	2,5...3,5	0,08...0,1	4...5	70,9...76,9
отражательных печей	2...3	10...15	10...15	0,25...0,35	1,5...2,5	64,1...76,2
Конверторы						

В связи с низким содержанием в шлаках кальция и алюминия они не обладают вяжущими свойствами и без специальной обработки не применяются для изготовления строительных материалов. Поэтому на предприятиях цветной металлургии внедрена технология обеднения шлаков печным или электротермическим способом, что позволяет использовать такие шлаки для изготовления различных материалов. Химический состав обеднённых шлаков приведён в табл. 7.8, а для получения пемзы шлаковой ваты и литых изделий — в табл. 7.9

Таблица 7.7

Химический состав медеплавильных шлаков, %

Тип сырья и вид плавки	SiO ₂	Fe ⁺ Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Cu	Zn	Pb	S
Концентраты: отражательная плавка шахтная плавка электроплавка	31,8...44,7	21,2...51,1	4,312,8	3,2...9,7	1,6...38	0,3...0,9	0,9...3,3	0,1...0,2	0,4...1,3
	31,8...35	43,5...49,7	6,7...7,4	2,6...4,6	1,4...1,9	0,4...0,8	1,1...3,0	0,1...1,2	0,8...1,7
	34,3...42,8	21,6...51,9	5,2...15	3,5...7,8	2,0...2,1	0,4...0,5	0,7...3,2	0,2...1,0	0,5...0,7
кислородно-факельная плавка	32,8	53,7	3,9	3,4	2,4	1,4	—	—	1,2
конверторная плавка	23,3	63,0	1,0	4,0	2,0	2,1	—	—	1,7
шлаки от плавки окис- ленных руд	45...46	22,3...27,6	13...14	6,0...6,6	11,0...13,0	0,3...0,5	0,6...1,0	0,06...0,1	0,4...1,0
Гранулированный шлак	34,9	43,9		6,7	3,0	—	—	—	—
Отвалный шлак	35,8	32,0	4,0	0,6	0,9	0,2	—	—	—

Таблица 7.8

Химический состав обеднённых шлаков, %

Шлак	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	Cu	Zn	Pb
Основные шлаки: необеднённые обеднённые	31,8...35,0	2,6...5,0	4,0...7,4	37,5...42,0	5,0...10,5	1,4...3,8	0,37...0,75	0,7...3,3	0,1...1,2
	32,0...37,0	3,0...6,0	5,0...6,0	37,0...42,0	2,0...5,0	1,0...2,0	0,13...0,3	0,2...0,4	0,1...0,2
Кислые шлаки: необеднённые обеднённые с вы- соким содержанием оксида кальция	42,8...48,6	7,8...9,7	11...15	15,7...19,6	8,0...10,0	1,6...2,0	0,3...0,75	0,9...3,2	0,1...1,0
	38,0...42,0	7,0...10	38...43	4,0...6,0	—	1,0...3,0	0,05...0,1	0,1...0,3	0,1...0,5

Таблица 7.9

Химический состав шлаков для получения пемзы, шлаковаты и литых изделий, %

Тип продукта и шлака	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO ⁺ Fe ₂ O ₃	MgO	R ₂ O	S
Для пемзы:							
обеднённый шлак	45...50	16...19	8...10	7...9	—	1,5...2,0	0,5...0,7
необеднённый шлак	40...42	2...3	4...5	28...30	17...18	1,0...2,0	0,4...0,5
Для шлаковой ваты	32,6...41,0	32,0...39,3	3,1...6,8	5,3...10,3	4,7...7	3	—
Для литых изделий	47...51	15...21	—	8...16	8...14	—	—

Щебень на основе обеднённых шлаков, содержащих >30 % железа, может быть использован в качестве заполнителя в бетонах, особенно в смеси с гранулированными как обеднёнными, так и необеднёнными шлаками. Поскольку гранулированный отвальный шлак обладает большей активностью, чем негранулированный, он может быть применён для замены части цемента при изготовлении бетона, а песчано-щебёночные смеси при условии их обогащения мелкой щебёнкой и песчаной фракцией соответствуют ГОСТ 23756-79 и могут быть использованы для получения тонкостенных бетонных и железобетонных конструкций и асфальтобетона. При добавке к расплавам обеднённых шлаков присадок с высокой термостойкостью получают шлакоситаллы. Все эти способы переработки шлаков, особенно процессы их обеднения, требуют значительных затрат, поэтому они пока медленно внедряются в производство.

Пыли приведённого в табл. 7.6 состава перерабатываются одним из указанных способов:

- гранулированную или брикетированную пыль переплавляют в электропечах;
- из указанной пыли выщелачиванием извлекают в раствор почти все компоненты;
- уловленную пыль подают в печи совместно с шихтой или вдувают через фурмы.

Отходы никелевого производства в значительной степени отличаются от отходов медеплавильного производства, особенно отвальные шлаки, по содержанию примесей и оксидов кальция и магния, что видно из табл. 7.10 и 7.11 [91; 96].

Введение в цементную сырьевую смесь медно-никелевого шлака в количестве 2,0...2,4 % способствует улучшению микроструктуры клинкера и его гидравлической активности. Химический состав отходов также зависит не только от качества применяемого сырья, но и от конструкции печей и условий плавки.

Поскольку со шлаками теряется значительное количество ценных металлов, наиболее эффективно шлаки перерабатывать комплексно. Однако высокие затраты по обеднению шлаков сдерживают внедрение этих процессов. В настоящее время разработаны и внедряются ряд технологий по переработке шлаков с получением строительных материалов различного назначения. Так, из никелевого шлака с добавкой нефелинового концентрата получается шлаковата, а с добавкой доломита — пористый шлаковый щебень. На заполнителях из отвальных никелевых

и медных шлаках, вяжущих из шлакопортландцемента, портландцемента с тонкомолотыми добавками гранулированных шлаков получают жаростойкие бетоны с температурой применения 800...1 000 °С [4].

Электропечной магнезиальный и кобальтожелезистый шлаки приведённых в табл. 7.12 составов рекомендовано использовать для получения изделий каменного литья и литого шлакового щебня, а гранулированные магнезиально-железистые шлаки — для различных вяжущих веществ.

В настоящее время из огненно-жидких шлаков электропечной плавки на комбинате «Печенеганикель» получают минеральные плиты, а гранулированные шлаки используют в качестве составной части вяжущих материалов и твердеющей смеси для закладки выработок шахт.

На основе гранулированного магнезиально-железистого шлака с добавкой извести или доломита и гипса получают известково-шлаковый цемент. Такой шлак является также активной гидравлической добавкой в составе шлакопортландцемента, скорость твердения которого повышается при измельчении его до удельной поверхности 4 000 см²/кг. Такой шлак также может быть эффективным компонентом высокопрочного шлакосиликатного вяжущего при добавке к нему 2...5 % жидкого стекла или мелким заполнителем в бетонах.

Одним из перспективных направлений применения шлаков цветной металлургии является их использование в качестве компонентов при производстве жаростойких бетонов: тонкомолотых добавок портландцементу, а также мелких и крупных заполнителей, применение которых придаёт устойчивость гидратированному цементному камню при нагревании в интервале температур 600...1 000 °С [173].

На заполнителях из отвальных никелевых и медных шлаков, вяжущих из шлакопортландцемента и портландцемента с тонкомолотыми добавками гранулированных шлаков разработаны составы жаростойких бетонов с температурой применения 800...1 000 °С [170].

Отвальные шлаки алюминиевого производства, содержащие до 30 % дисперсного металлического алюминия, после отмывки от них хлоридов и других химических соединений могут использоваться в качестве газообразователя в поризованных жаростойких бетонах на различных вяжущих.

Пыли, уловленные в процессе плавки как никельсодержащих, так и кобальтсодержащих концентратов, перерабатываются такими же методами, как и пыли медеплавильного производства.

Подтверждением влияния технологии на химический состав и степень извлечения металлов из перерабатываемых руд является электролитно-цинковое производство, применяющее при переработке сырья гидрометаллургический процесс [96]. На этом предприятии достигнуты самые высокие показатели по извлечению металла из сырья, которые составляют (%): по цинку — 96,6; по кадмию — 91,0; по меди (в клинкер) — 91,1; по свинцу (в свинцовый кек) — 98,2; по сере (в серную кислоту) — 89,0. Кроме того, из приведённых данных в табл. 7.13 видно, что в получаемых отходах содержится минимальное количество ценных металлов (свинца, меди, кадмия) и повышаются вяжущие свойства шлаков.

Олово- и свинецсодержащие шлаки, а также шлаки медеплавильных производств перерабатывают одним из способов — фьюмингованием, вельцеванием или электротермией [91; 96].

Таблица 7.10

Химический состав кобальтовых и никелевых шлаков, %

Вид плавки и тип сырья	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Cu	Ni	Co	S
Шахтная плавка	33...46	7...11	13...41	4...21	6...20	0,05...0,19	0,07...0,17	0,04...0,25	0,1...0,8
Руднотермическая плавка	39...44	7...12	22...31	2...6	4...20	0,05...0,19	0,07...0,15	0,02...0,06	0,3...0,8
Гранулированный шлак	43,7	6,2	18,9	17,8	9,8	—	—	—	—
Электроплавка на ферроникель	48...50	—	6...10	20...23	—	—	0,08	—	—
Электроплавка кобальтового сырья	27...28	3...5	57...61	1,3...2,8	1,3...2,8	0,02	—	—	2,0...2,4
Отвальный никелевый шлак	43,8	7,3	24,5	12,5	10,8	—	0,17	—	—

Таблица 7.11

Химический состав пыли никелевого производства, %

Источник пылевых выделений	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ni	Co	Cu	Fe	S
Прокалочный барабан	10...40	3...10	2...5	1,5...5,5	1,7...5,6	0,3...0,7	0,8...4,5	22...44	12...28
Шахтные печи (руда, концентраты)	14...42	—	3...6	2,0...5,8	1,8...5,8	0,4...0,8	0,9...4,7	28...45	8...13
Конверторы (штейн)	12...30	—	—	—	7...25	0,2...0,7	0,2...0,3	13...40	11...14
Обжиговые печи (файнштейн)	—	—	—	—	37...38	0,7...0,8	33...34	21...22	21...22
Трубчатые печи (ферроникель)	32...56	—	—	—	1,911,1	0,4...0,6	—	15...30	—

Таблица 7.12

Химический состав шлаков, пригодных для изготовления строительных материалов, %

Шлак	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Прочие примеси
Электропечной никелевый	40,4...42,7	—	22,2...26,7	2,5...2,9	17,6...19,7	6,3...10,1	0,4...1,6
Кобальтовый	27,7...30,5	—	51,7...57,7	1,4...1,6	4,5...7,8	3,6...5,7	2,4...3,5
Гранулированный магнезиально-железистый	39,3...40,4	26,3...35,0	0,2...5,6	2,1...2,7	11,0...13,6	7,0...8,1	1,3...5,6

Таблица 7.13

Химический состав твёрдых отходов, %

Сырьё	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe	Zn	Pb	Cu	C	S
Отвальный цинковый шлак	59,2	–	–	–/28	8,7	1,4	0,7	–	1,3...3,0
Оловосодержащий шлак	22...37	6...10	8...15	25/–	4...8	10...20	0,9...2,0	–	–
Шлак флюмингования	26...43	7...12	9...18	29...47/–	1,0...4,5	0,18...0,2	0,5...0,6	–	–
Клинкер вельцевания шлака	27...31	8...12	5...6	–/27...35	0,4...0,9	0,05...1,0	0,06...0,07	20...23	0,1...0,3
Цинксодержащий шлак	18...21	19...12	–	–/22...25	12...15	1...2	0,4...0,5	0,5...1,0	1,5...2
Отвальный шлак	22...26	24...27	–	–/27...31	1...2	0,1...0,3	0,3...0,4	0,6...1,2	1,8...2,1
Пыли прокаточных печей	–	–	–	–/–	40...45	1...2	1...2	–	10
Отходный клинкер	–	–	–	–/0,01...1,0	0,7...1,8	0,1...1,5	0,3...1,0	40,0	–
Вельцокислы	–	–	–	–/5...15	60...70	5...15	0,2...0,4	–	–
Раймовка	9,5	3,0	5,0	19,5/1,4	5,7	1,4	0,8	51,0	0,4
Свинцово-железистый остаток кека	16,4	–	–	–/32	3,5...4,0	9...11	0,2	–	–
Шламы нейтрализации сточных вод	35	–	–	–/2...4	6...8	0,2...0,5	0,1...0,2	–	–

В процессе фьюмингования (продувки расплавленного шлака воздухом в смеси с угольной пылью или природным газом) медь и драгоценные металлы остаются в штейне, а в возгоны переходят почти полностью свинец, цинк и олово. Обеднённые шлаки гранулируют и направляют на переработку.

При вельцевании свинецсодержащих шлаков в возгоны переходят цинк, свинец и кадмий. Медь и драгоценные металлы остаются в клинкере, который передаётся на переработку медеплавильным предприятиям. При вельцевании отвальных шлаков в возгоны переходят почти весь цинк и свинец, а выход клинкера составляет 75...85 % от массы шихты. При магнитной обработке получают магнитный концентрат с содержанием железа 75...83 % и меди 1,0...1,5 %. Магнитную фракцию используют как восстановитель в шахтной плавке. Немагнитную фракцию обжигают при 1 000 °С до полного выгорания углерода, в результате чего в клинкере повышается содержание силикатов, на основе которых получают плиты и фасонные изделия высокого качества.

При электротермической плавке применяют закрытые руднотермические печи, в которых в процессе плавки из олово- и свинецсодержащего шлака получают в одну стадию жидкий металлический цинк и отвальный шлак, исключая процессы выщелачивания твёрдых возгонов, электролиз цинка и переработку клинкера. В шлаке остаётся до 4 % цинка, что требует его повторной переработки путём применения при плавке рафинирования и восстановления соединений железа и снижает эффективность этого процесса.

Наиболее распространённым способом утилизации пылей, улавливаемых при агломерации сырья и плавке концентратов в шахтных печах, является использование их при плавке чернового свинца, а также переработка их в смеси с возгонами, предварительно прокалёнными при 650...700 °С в шлаковозгонных и вельц-печах гидрометаллургическим способом. Остаток после выщелачивания серной кислотой из твёрдых возгонов цинка, кадмия и редких металлов, содержащий 65 % сульфата свинца, 0,5 % цинка и 0,2 % кадмия, возвращают на стадию агломерации свинецсодержащего сырья. Нейтральный раствор сульфата цинка подвергают цементации цинковой пылью (дрессами), получая обогащённую кадмиевую губку. Раствор сульфата цинка перерабатывают в цинковый купорос путём обработки раствора в печах кипящего слоя при температуре 200...220 °С, а вельцоокислы цинковых производств используют для получения цинковых белил, предварительно отделив от них свинец и кадмий по традиционной технологии.

7.4. Перспективные методы повышения активности металлургических шлаков

7.4.1. Повышение вязжущих свойств шлаков введением добавок и их обработкой

Из отходов производств металлургии наиболее многотоннажными являются шлаки чёрной металлургии, большинство из которых обладает вязжущими свойствами и по ряду показателей соответствует требованиям сырья для изготовления теплоизоляционных материалов и изделий, но мартеновские и конверторные шлаки из-за высокого содержания в них металлического железа — королек

не пригодны для получения минерального волокна [96]. Частично такие шлаки используются для получения шлаковой ваты и пемзы, применяемых для тепловой защиты металлургических агрегатов.

Шлаки цветных металлов (медеплавильные и никелевые) из-за низкого содержания в них оксидов кальция, кремния и алюминия и высокого содержания оксидов железа не пригодны для производства минерального волокна. Однако при измельчении таких шлаков и обработки их магнитной и воздушной сепарацией от них отделяются оксиды железа и, соответственно, повышается содержание оксидов кремния, алюминия и кальция, что позволяет при добавке к ним щелочного агента использовать их для производства минерального волокна.

Гранулированные медно-никелевые шлаки, обладающие высокими значениями прочности при сжатии (400 МПа) и модулем упругости (11×10^4 МПа), измельчённые до дисперсности цемента (3 000...3 500 см/г), по данным исследований УралНИИстромпроекта, обладают вяжущими свойствами. В случае если шлак обладает недостаточным вяжущим свойством, для его повышения в тонкоизмельчённый шлак вводят в небольшом количестве добавку щелочного активатора в процессе его обработки в автоклаве при температуре 175 °С в среде насыщенного пара. Так, при добавке к шлаку соды получаются изделия с прочностью 50 МПа; при активации известью — 60 МПа, щёлочью — до 100 МПа [91].

В цинксодержащем шлаке после измельчения до крупности 2 мм и обжига его при 1 000 °С происходит восстановление оксида железа до металла, после отделения которого магнитной сепарацией в нём повышается содержание оксидов кремния, алюминия и кальция, что также позволяет использовать такой шлак для производства минеральных волокон [96].

На вяжущие свойства сырья и бетонов оказывает существенное влияние добавка синтетического волокна. Так, путём добавки в сырьевую смесь муллитокремнезёмистого волокна получен газобетон со средней плотностью 350...500 кг/м³ и температурой применения до 1 400 °С. Если полностью использовать активность волокна, приводящую обычно к его коррозии в кислоте, возможно получать алюмосиликофосфатную связку на его основе. Предварительно необходимо термообработать волокно для удаления замасливателя при температуре 400...600 °С. При термообработке волокно на 70...80 % переходит в раствор с образованием жидкой алюмосиликофосфатной связки. Незначительные фрагменты непрореагировавшего волокна способствуют повышению прочности газобетона, армируя цементный камень.

В качестве добавок волокна можно использовать отходы производства муллитокремнезёмистого волокна, а также плиты на его основе [121].

Продукты твердения алюмосиликофосфатной связки в ячеистом бетоне при низких температурах представлены фосфатами алюминия и кремния, вначале метафосфатами, потом пирофосфатами. При нагреве до температуры применения формируются окиси соединений — ортофосфат алюминия в кристоблитной и тридимитной формах, непрореагировавший алюминий переходит в корунд.

Таким образом, использование отходов муллитокремнезёмистого волокна позволяет получать теплоизоляционный жаростойкий фосфатный газобетон со средней плотностью 350...500 кг/м³. Волокно, являющееся армирующим компонентом, повышает прочность при изгибе, что позволяет перевозить изделия на большие расстояния, не допуская разрушения бетона.

На качество теплоизоляционных материалов оказывает влияние не только механохимическая обработка, но и добавка щёлочи, что подтверждается следующими данными. Для изготовления теплоизоляционного материала с повышенными прочностью при изгибе, водостойкостью и температурой применения готовится сырьевая смесь, включающая вспученный вермикулит, минеральное волокно и щелочной компонент, в качестве которого применяется смесь соды и щёлочи, и дополнительно минеральное масло и водорастворимые органические вещества с температурой кипения 35...107 °С, при следующем соотношении компонентов (%): вспученный вермикулит 73...97; минеральное волокно 1,0...25,0; сода 0,8...7,0; щёлочь 0,2...1,7; минеральное масло 0,01...0,05; водорастворимые органические вещества 0,04...3,4 (АС № 1189851) [103].

7.4.2. Повышение вязких свойств шлаков путём добавки щелочных реагентов

В последние годы всё большее внимание уделяется технологии с применением шлакощелочного вяжущего (ШЩВ), основным сырьём для которого являются металлургические шлаки. В результате проведённых исследований разработана технология производства шлакощелочных вяжущих, которые по некоторым параметрам существенно превосходят портландцементы: прочность на сжатие в зависимости от применяемого щелочного компонента может быть составит до 150 МПа, морозостойкость 100 циклов. Такое вяжущее можно укладывать в опалубку при температуре до –40 °С без потери прочности от замерзания [23].

Сущность технологии приготовления ШЩВ состоит в следующем: гранулированный металлургический шлак высушивается в сушилках до содержания в нём влаги не более 2 %, после чего он размалывается в шаровых мельницах до тонкости помола цемента (3 000...3 500 см²/г) и далее к нему добавляются щелочные компоненты. В качестве щелочных компонентов применяются такие технические продукты, как NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂SO₃, Na₂SiO₃. Количество щелочных добавок зависит от их химического состава и составляет 2...5 % от массы шлака в пересчёте на Na₂O и 3...10 % в пересчёте на K₂O. При использовании щелочных растворов их концентрации должна быть в пределах 15...18 % [91]. При смешивании таких растворов с измельчённым шлаком образуется вязкая масса, которая в технологически заданное время превращается в камневидное тело. Технология шлакощелочного бетона не отличается от технологии приготовления бетонов на портландцеменах, однако применение перечисленных выше технических добавок для получения шлакощелочных вяжущих экономически не всегда выгодно.

Наиболее перспективно использовать взамен технических компонентов различные отходы, содержащие щёлочи. Так, например, метасиликат натрия — побочный продукт нефтегазовой отрасли, с использованием которого получают вяжущее прочностью 150 МПа. В качестве щелочного компонента могут быть также использованы крупнотоннажные отходы производства сульфида натрия, капролактама, глинозёма, кислорода, а также отработанные щелочные растворы, получаемые при очистке отливок от шлака, пригара и окалины [22].

Шлакощелочные бетоны имеют следующие преимущества:

- высокая механическая прочность, высокое сопротивление истертанию;
- высокая водостойкость и водонепроницаемость, низкий коэффициент фильтрации;
- высокие атмосферо- и воздухоустойкость, высокая стойкость к среде с повышенным содержанием углекислого газа;
- пониженная теплопроводность по сравнению с обычным цементным бетоном;
- низкое тепловыделение при твердении;
- возможность твердения при отрицательных температурах;
- высокая стойкость в ряде агрессивных сред, хорошая сохранность стальной арматуры;
- повышенная жаростойкость, особенно в тонкостенных конструкциях;
- стабильность структуры бетона во времени; долговечность, надёжность.

В Челябинске в 1980-е гг. на ШЩВ было внедрено изготовление бетонов в тресте «Челябметаллургстрой» при изготовлении конструкционных армированных элементов (фундаментные блоки, надоконные перемычки и плиты перекрытия). В тресте «Златоустметаллургстрой» была построена и введена в эксплуатацию технологическая линия по выпуску ШЩВ, что позволило увеличить выпуск такого вяжущего в регионе до 50 тыс. м³ в год.

Перспективным является также использование различных щёлочесодержащих отходов, например, побочного продукта нефтегазовой промышленности — метасиликата натрия, из которого получают вяжущие марки М150. Крупнотоннажные щелочные отходы производств сульфида натрия, капролактама, глинозёма, кислорода также могут при определённой обработке эффективно использоваться для получения таких вяжущих.

Глава 8

РАСШИРЕНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЗОЛЫ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

8.1. Применяемые методы использования золы и шлаков

8.1.1. Состав и свойства отходов тепловых электростанций и котельных

В процессе сжигания углей в котлах тепловых электростанциях (ТЭС) и котельных агрегатах образуется золошлаковая смесь (ЗШС), которая является основным крупнотоннажным отходом электростанций. Так, например, тепловая электростанция мощностью 1 млн кВт за сутки сжигает около 10 000 т угля, при этом образуется около 1 000 т золы и шлака. Золошлаковые отвалы занимают тысячи гектаров земель, пригодных для использования в сельском хозяйстве. Ими загрязняются почвы, поверхностные и подземные воды и особенно воздушный бассейн. Однако золошлаковые отходы являются ценным вторичным минеральным сырьём и должны в значительно больших объёмах использоваться для изготовления различных строительных материалов и изделий.

Золошлаковые отходы образуются при сжигании твёрдого топлива в топках тепловых электростанций при температуре в камере 1 200...1 700 °С. Выход золошлаковых отходов зависит от вида топлива и составляет при сжигании бурых углей 10...15 %, каменных 3...40 %, горючих сланцев 50...80 %, мазута 0,15...0,20 %. Топливо сжигают в виде мелких кусков или в пылевидном состоянии, отходы образуются соответственно в виде золы или шлака. Зола представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий из частиц крупностью 0,1...0,005 мм. Золу улавливают в специальных бункерах и удаляют в виде пульпы гидротранспортёром в золоотвалы. Шлаки гранулируют путём быстрого охлаждения водой и удаляют в отвалы сухим или мокрым способом. Крупность частиц шлака 20...30 мм [91; 96].

Химический состав золошлаковых отходов зависит от минеральной составляющей топлива и колеблется в зависимости от состава угля. Примерное содержание основных оксидов в золошлаковых отходах (%): SiO_2 37...63; Al_2O_3 9...37; Fe_2O_3 4...17; CaO 1...32; MgO 0,1...5; SO_3 0,05...2,5. В золе присутствует несгоревшее топливо до 6...7 % и более, в шлаках, как правило, его нет. В золошлаковых отходах также концентрируются радионуклиды, в связи с этим при использовании золы и шлака для строительных материалов необходимо осуществлять контроль за их содержанием.

При оценке золошлаковых отходов как сырья для строительных материалов важной характеристикой их химического состава является соотношение основных

и кислотных оксидов — модуль основности, который оценивается по следующей зависимости:

$$Mo = (CaO + MgO) : (SiO_2 + Al_2O_3).$$

При $Mo > 1$ золошлаки относятся к основным, при $Mo < 1$ — к кислым. Большинство золошлаков кислые. Истинная плотность золошлаков в зависимости от химико-минералогического состава колеблется в пределах 1 800...2 400 кг/м³, насыпная — 600...1 100 кг/м³.

Однако золы и шлаки сухого и мокрого удаления из одного и того же угля различаются по содержанию углерода (несгоревших частиц угля) и остеклованных фракций. Золы сухого удаления имеют более высокое содержание несгоревших частиц угля, меньше содержат остеклованных частиц. Химический состав и некоторые свойства зол ТЭС Челябинской области приведены в табл. 8.1 [Там же].

Таблица 8.1

Химический состав (%) и некоторые свойства зол

Электростанция/ марки углей	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₂	T _{плав} , °C	Годовой выход, тыс. т
Южноуральская ГРЭС/БР	54,8	25,2	9,9	3,5	2,6	2,9	1,3	1 120...1200	1 500
Челябинская ТЭЦ-2/ВР, БМ	48,6	23,7	14,4	4,9	2,9	2,0	—	1 110...1300	800
Аргаяшская ТЭЦ/ВР, В	54,8	24,7	2,4	1,6	2,5	4,2	0,2	1 110...1 300	580
Троицкая ГРЭС/экибас- тузский уголь	62,8	25,5	5,9	0,8	—	0,9	0,6	1 350...1 450	2 500
Челябинская ТЭЦ 2/магнит- ная фракция	21,8	9,3	Fe _{общ} 42,7	9,3	3,3	—	—	—	Выход, % 9,6
Немагнитная фракция зол	56,0	22,2	6,3	2,4	2,3	—	—	—	91,4

В небольшом количестве в золе содержатся микросферы, представляющие собой полые баллончики диаметром 10...500 мкм, заполненные углекислым газом, объёмной массой 100...150 кг/м³ [Там же]. На всех ТЭС Челябинской области осуществляется раздельное удаление золы и шлака, что позволяет организовать их раздельное складирование. В связи с тем, что золы представляют собой аморфные алюмосиликаты, близкие к сырью, применяемому для производства строительных материалов, они в значительном объёме применяются как добавки к цементам совместно с доменным гранулированным шлаком. Особенно ценна зола с высоким содержанием соединений кальция, обладающая вяжущим свойством. Такие вяжущие применяются для изготовления бетонов, используемых в строительстве зданий, сооружений, плотин, дамб, автодорог и т. д.

8.1.2. Применение зол и шлаков в качестве заполнителей лёгких бетонов

Зола и шлак обладают гидравлической активностью и могут использоваться для производства бесклнкерных вяжущих, в качестве сырьевых компонентов для получения цементного клинкера и как добавки к цементам. Из бесклнкерных вяжущих наиболее известен известково-зольный цемент, получаемый совместным помолотом золы и извести. Состав известково-зольных цементов зависит от содержания в золе активного оксида кальция, оптимальное количество извести в этом цементе составляет 10...40 %. Золы и шлаки используют как добавки при производстве портландцемента. Присутствие в составе золы несгоревшего топлива приводит к снижению его расхода при производстве цемента. В портландцемент добавляют до 15 % золошлака, в пуццолановый — до 25...40 %. Введение золы в цемент снижает его прочность в начальные сроки твердения, а при длительных сроках твердения прочность цементов с золой становится более высокой.

Одним из наиболее перспективных направлений утилизации золошлаковых отходов является производство из них пористых заполнителей для лёгких бетонов. Мелкий заполнитель может быть заменён золой. В качестве крупных заполнителей применяют щебень из топливных шлаков, аглопорит на основе золы, зольный обжиговый и безобжиговый гравий и глинозольный керамзит [224; 240].

Шлаки, используемые для производства щебня, должны быть устойчивы против распада. При медленном охлаждении шлаков наряду с образованием минералов могут происходить полиморфные превращения, что приводит к распаду и самопроизвольному превращению кусков шлака в порошок. В связи с этим топливные шлаки рекомендуется применять после длительного (3...6 мес) вылёживания в отвалах, в результате чего в них гасится свободный оксид кальция, частично выщелачиваются соли и окисляются топливные остатки.

Топливные шлаки и зола являются сырьём для производства искусственного пористого заполнителя — аглопорита. При обычной технологии его получают в виде щебня. Разработаны также технологии производства из золы аглопоритового гравия, глинозольного керамзита и зольного гравия. Глинозольный керамзит получают вспучиванием и спеканием в печах гранул, сформованных из смеси глины и золы [143; 146].

Разработаны технологии производства обжигового и безобжигового зольного гравия, позволяющие использовать практически любые золы, получаемые от сжигания различных видов углей. Установлена эффективность введения золы до 20...30 % взамен цемента при изготовлении бетонов и растворов. Особенно целесообразно введение золы в бетон гидротехнических сооружений. Такой бетон использовался при строительстве Днестровского гидроузла, Братской ГЭС и других сооружений.

Золошлаковые отходы используют также для производства силикатного кирпича взамен извести и песка, при этом расход извести снижается на 10...50 %, песка — на 20...30 %. Такой кирпич имеет более низкую плотность, чем обычный. Топливные зола и шлак применяются в качестве отошающих и выгорающих добавок в производстве керамических изделий на основе глинистых материалов, а также в качестве основного сырья для изготовления зольной керамики. Так,

на обычном оборудовании кирпичных заводов может быть изготовлен зольный кирпич из массы, состоящей из золы, шлака, натриевого жидкого стекла в количестве 3 % по объёму.

Зольная керамика характеризуется высокой кислотостойкостью, низкой истираемостью, высокой химической и термической стойкостью. Из топливных золошлаков получают плавленные материалы — шлаковую пензу и вату. Разработана технология производства высокотемпературной минеральной ваты методом плавки в электродуговой печи. Этот материал используется для изоляции печей с температурой до 1 000 °С [76].

Возможно на основе золы получать стёкла, архитектурно-строительные изделия и облицовочные плитки. Одним из основных потребителей золошлаковых отходов является дорожное строительство, где их используют как засыпку при устройстве оснований, для приготовления асфальтобетонных покрытий. Золу используют также в качестве наполнителей для производства мастик рулонных кровельных материалов. Несмотря на экономичность и высокую потребность в материалах на золошлаковых отходах, объём их использования в нашей стране не превышает 10 %.

Основной причиной сдерживания использования золошлаков являются необходимость решения комплекса вопросов — от разработки технических условий на их применение, технологических линий по их переработке, транспортных и погрузочно-разгрузочных средств до перестройки психологии хозяйственников в отношении вторичных минеральных ресурсов.

8.2. Перспективные технологии получения стройматериалов из зол и шлаков

В Челябинской области золы и шлаки получают в большом объёме, однако они пока используются только в количестве около 1 % от всех образующихся, хотя потребность в строительных материалах на основе зол и шлаков высока. Значительное количество зол в последние годы стало применяться для получения строительного кирпича, особенно силикатного, технология производства которого не только эффективна, но и перспективна (АС № 20223704) [96].

Золы возможно использовать в качестве добавок, а иногда и как основное сырьё для изготовления керамических изделий. Так, например, с применением золы до 30...48 % в смеси с кварцевым песком, жидким стеклом и кремнефтористым натрием можно получать бетонную смесь повышенной прочности, а в смеси с жидким стеклом, гидроксидом кальция — вяжущее с повышенной морозостойкостью и водонепроницаемостью (АС № 2004516, 1313827). Золу уноса в смеси с отходами глинистых сланцев возможно использовать для получения стеновой керамики (АС № 1604792).

В больших объёмах золу ТЭС можно также применять для получения заполнителя в бетонах. Особенно эффективна технология получения пористого заполнителя (золопорита), разработанная учёными УралНИИСтромпроекта [91; 96]. Основным сырьём для получения золопорита является как зола уноса, так и зола с отвалов, а в качестве газообразующей добавки — отход электродного производства с содержанием углерода не более 5 %. Такая смесь подвергается

термообработке во вращающейся барабанной печи при температуре 700...800 °С и обжигу при температуре 1 240 °С в течение 10 мин (АС № 2023703). Технологическая схема получения золопорита приведена на рис. 8.1.

Получаемый по такой технологии золопорит имеет насыпную плотность 2 500...4 000 кг/м³; прочность (в цилиндре) 1,5...3 МПа; межзерновую пустотность 45...48 %; водопоглощение 7...11 %. На основе такого золопорита можно получать лёгкие бетоны с плотностью 800...1 200 кг/м³ и применять их также для изготовления трёхслойных и однослойных панелей.

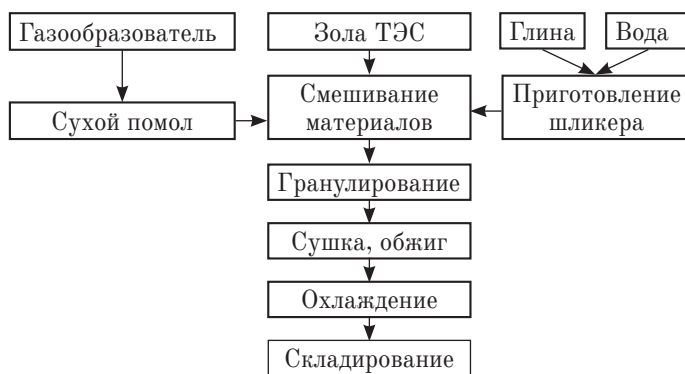


Рис. 8.1. Принципиальная технологическая схема получения золопорита

Потребность в пористых заполнителях для лёгких бетонов в области только частично удовлетворяется за счёт кирпича, шлакоблоков, панелей и т. д., поэтому внедрение указанной технологии получения заполнителей для лёгких бетонов позволит полностью решить проблему не только строительства жилищного комплекса, но и промышленных зданий и сооружений области.

Одной из важнейших проблем в области является обеспечение высокоэффективными огнеупорными и теплоизоляционными материалами и изделиями современных технологических процессов в широком интервале температур тепловых агрегатов. Основным видом сырья для получения таких огнеупорных материалов и изделий может стать зола ТЭС [91; 96]. До настоящего времени для этих целей золы ТЭС применялись только в качестве добавок в смеси с глиной и т. д.

В связи с этим в УралНИИСтромпроекте разработана высокоэффективная технология получения строительного кирпича методом горячего прессования сырья, состоящего из золы ТЭС с добавкой 5...8 % крепителя (сульфитной барды, глины или жидкого стекла) (АС № 1368384, 1458348). Сущность технологии заключается в том, что зола смешивается с крепителем, после чего смесь гранулируется и полученные гранулы нагреваются в печном агрегате до температуры пиропластического состояния. Пластическая смесь подаётся в формовочный агрегат, где подвергается прессованию давлением в 10...15 МПа, после чего кирпич выпрессовывается из формы и подаётся в термоблок для охлаждения.

Получаемые по такой технологии кирпичи характеризуются следующими показателями: объёмная масса 1 250...2 200 кг/м³; прочность при сжатии 15...100 МПа; водопоглощение 2...20 %; морозостойкость 50 циклов; коэффициент теплопроводности 0,478 Вт/(м · °С). Новая технология получения строительного кирпича по сравнению с традиционной значительно снижает трудозатраты и расход энергии, а также удешевляет стоимость сырья и изделий.

8.3. Факторы, влияющие на вяжущие свойства зол ТЭС

На строительном факультете Хакасского технологического института на основе проведённых исследований свойств зол, получаемых при сжигании углей канско-ачинских месторождений, и местных глин получены следующие результаты:

1) выявлено, что вяжущие на основе системы «зола—глина—вода» характеризуются высокой активностью к ионному обмену с поверхностью заполнителей, в результате чего формируются новообразования, обеспечивающие получение прочного конгломерата (патент РФ № 2036177);

2) установлены физическая и химическая совместимость высококальциевых зол ТЭЦ и алюминиевой пудры и пригодность их смеси к дезинтеграционной активации (помолу), обусловленная особенностью сочетания твёрдости частиц золы и пластичности частиц алюминия, и к последующему хранению в сухом состоянии, связанному с наличием у компонентов золы ($\text{CaO}_{\text{св}}$, $\text{MgO}_{\text{св}}$) свойств сорбентов с высокой водопоглонительной способностью, исключающих образование оксидных плёнок на частицах алюминия, что способствует образованию газобетонной смеси (ГБС), пригодной для заполнения полостей слоистых ограждающих конструкций в условиях строительной площадки [189];

3) экспериментально обоснован и подтверждён эксплуатационными испытаниями прогноз положительной долговечности разработанных композиционных материалов на основе твёрдых суспензий (ТС). Так, получены данные о наличии «клинкерного» резерва и «сохранительных» свойств у образцов из глиносодержащих вяжущих при хранении их в воде, над водой и на воздухе, что подтверждается анализом микроструктуры и продолжающимся ростом прочности в 3 раза в периоде наблюдений до 10 лет;

4) выявлены уровни предельного содержания зол ТЭЦ в вяжущих в зависимости от их активности, которые обеспечивают эффективное использование системы «зола—глина» для разработки смешанных бесклинкерных (СБВ) и малоклинкерных вяжущих (СМВ). При содержании высококальциевой золы от 45 до 65 % и глины от 15 до 50 % получены два новых вида вяжущих СБВ М100 и СМВ М200...М400 [190];

5) предложены для внедрения в производстве технологические принципы отбора и обогащения техногенного сырья и оптимальные технологические принципы малообъёмного производства смешанных вяжущих: высокоскоростная (дезинтеграционная) обработка компонентов и смесей (патент РФ № 2039605);

6) на основе выявленных закономерностей процессов разработаны технологии получения бесклинкерных и малоклинкерных вяжущих и на их основе предложена модель создания структуры камня вяжущего путём сочетания высококальциевой золы (ВКЗ) и глинистого компонента, формирования в межзерновом пространстве матрицы из слоистых силикатов, содержащих физически связанную воду;

7) с использованием глиносодержащих смешанных вяжущих и заполнителей из ТС разработаны безобжиговые строительные материалы и изделия:

- строительные растворы и сухие строительные смеси М4...М50; готовая сухая смесь (ГСГС) для получения литого газобетона с плотностью до 170 кг/м^3 и коэффициентом теплопроводности до $0,07 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$;

- бетоны рядовые на СМВ М100...М300, F50...F100; бетоны декоративные на СМВ М300;

- бетоны для стеновых камней на СБВ М100...М125, F15...F25;
- камни стеновые для кладки теплоэффективных стен столбчато-балочной конструкции; стеновые изделия из железобетонных скорлуп с заполнением вспучивающейся смесью из ГСГС и реализацией принципа оставляемой опалубки.

На основе результатов исследований на ташебинской промплощадке АО «Хакасстройматериалы» по лицензии № 5582/97 к патенту № 2036177 построен и введён в действие цех по производству 3 тыс. т в год смешанного вяжущего на основе золы Абаканской ТЭЦ и глинистых вскрышных пород Изыхского угольного разреза. Разработан технологический регламент производства смешанных глиносодержащих вяжущих (СМВ) М200 и М400 в соответствии требованиями ГОСТ 25328-82.

На Берёзовской ГРЭС-1 построен цех по переработке золы с использованием золы ГРЭС и глинистых вскрышных пород Берёзовского угольного разреза мощностью 30 тыс. т в год магнитной фракции золы, песка из золы, глиносодержащих вяжущих и сухих смесей, а также безобжиговых и других СМИИ на основе компактных переналаживаемых технологий.

8.4. Перспективные методы повышения вяжущих свойств зол ТЭС

По данным Минтопэнерго, в России от сжигания угля на ТЭС ежегодно образуется до 50 млн т золошлаковой смеси, использование которой ведётся неудовлетворительно, что привело к накоплению её более 1,5 млрд т в отвалах тепловых электростанций, под которыми занято около 20 тыс. км² земель [135]. В настоящее время золы ТЭС из-за непостоянства их химического состава и относительно высокого содержания оксидов железа только частично используются для производства минерального волокна.

По фазовому составу зола содержит три группы веществ — кристаллические (магнетит, гематит, кварц, карбонаты), стекловидные (силикаты, алюминаты, алюмоферриты кальция) и органические. Стекловидные частицы золы являются наиболее активными составляющими, что и определяет направления её использования в качестве сырья для изготовления теплоизоляционных материалов и изделий. Шлаки по химическому составу практически не отличаются от зол, но имеют грубый минералогический состав в связи со спеканием частиц золы при сжигании угля при более высокой температуре.

Возможно снизить содержание оксидов железа в золе также, как и в металлургических шлаках путём её магнитной обработки и воздушной сепарации, что подтверждено проведёнными исследованиям в УралНИИстромпроекте [91; 96]. По данным исследования, в немагнитной фракции золы содержание оксида кремния увеличилось с 48,6 до 56,0 %, а количество оксида железа снизилось с 14,4 до 6,3 %. Такого состава зола более пригодна для изготовления минерального волокна, а получаемая магнитная фракция, содержащая 42,7 % общего железа, пригодна для приготовления окатышей или агломерата, которые могут эффективно использоваться в металлургическом процессе.

В последние годы золы ТЭС, в связи с повышенным содержанием в них оксидов кремния и алюминия, начали более широко применяться для получения керамических изделий, особенно строительного кирпича и блоков (золопорита).

Значительное количество зол применяется также в шихте силикатного кирпича и т. д. Разработана технология получения легковесного термостойкого материала для футеровки печей с плотностью 380...580 кг/м³ и температурой применения 1 200...1 600 °С из золы уноса в смеси с ортофосфорной кислотой.

Добавка золы как полуфункционального компонента бетона и как активного минерализатора, пластификатора повышает свойства бетона. Зола выполняет также функции наполнителя, снижает расход цемента [195]. Правильный подбор состава бетона позволяет обеспечить прочность и долговечность сборных бетонных и железобетонных изделий. Более высокая эффективность золы уноса в бетонах достигается при её комплексном использовании с водоотнимающими добавками — гиперпластификаторами. Введение золы в бетон существенно изменяет его технические и экономические показатели, что в целом обеспечивает достижения комплексного эффекта:

- экологического — в связи с утилизацией золы;
- социального, связанного со снижением себестоимости жилья и повышением его доступности для населения;
- экономического — за счёт снижения расхода цемента при изготовлении бетона.

8.5. Использование зол тепловых электростанций для производства бетонов

Как указывалось ранее, зола и шлаки ТЭС могут использоваться для производства разнообразных строительных материалов, в том числе и для производства бетона, применение которого постоянно возрастает. Применение в качестве минеральной добавки золы уноса ТЭС является в настоящее время неременным атрибутом современной технологии изготовления бетона [75]. Зола уноса благодаря своим особенностям способствует улучшению качества не только бетонной смеси, но и бетона, что также повышает экономичность его производства.

Зола уноса, являясь полифункциональным компонентом бетона, играя роль заполнителя (вместо песка, гравия, щебня), выполняет функции минеральной добавки, пластификатора и наполнителя, придающих бетону необходимые эксплуатационные свойства. Замена части цемента золой, обладающей пуццолановой активностью (способность золы вступать в химическое взаимодействие с продуктами гидратации цемента), образуя в бетоне новые соединения, способствует уплотнению и уменьшению пор в затвердевающем цементе, а следовательно, и значительному повышению прочности бетона.

Шарообразная форма частиц золы придаёт ей свойство, получившее название «шарикоподшипниковый эффект» и обеспечивающее лучшее скольжение цемента и песка по стекловидной поверхности частичек золы и, значит, большую подвижности цементной массы. Зола, играя роль тонкодисперсного наполнителя, снижает расход цементов высоких марок при изготовлении низкомарочных бетонов и строительных растворов, повышая плотность бетонов, их водонепроницаемость и теплозащитные свойства.

Принципиальное отличие золы в производстве бетонов в сравнении с другими вторичными ресурсами и промышленными отходами заключается в том, что зола не нуждается в какой-либо переработке, обработке или существенной подготовке

к использованию. Более высокая эффективность действия золы в бетонах достигается при её комплексном применении с водоредуцирующими добавками — гидропластификаторами.

Известно, что увеличение содержания воды затворения в бетонной смеси приводит к снижению прочности и коррозионной стойкости получаемого бетона. Введение гиперпластификатора позволяет снизить количество воды затворения без изменения подвижности бетонной массы. Введение золы в бетонную смесь существенно улучшает технические и экономические показатели бетона, что в общем обеспечивает более высокую экономичность производства.

В настоящее время для устройства полов в жилых и административных помещениях широко используется самовыравнивающиеся композиции на основе сухих строительных смесей. Самовыравнивающиеся композиции — многокомпонентные системы, состоящие из цемента, песка, минеральных наполнителей, а также большого количества модифицирующих добавок. Одним из основных требований, предъявляемых к таким композициям, являются низкие усадочные деформации и, как следствие, низкое трещинообразование [196].

Известно, что снижению усадочных деформаций способствуют следующие приёмы:

- уменьшение водовяжущего отношения за счёт введения в состав смесей эффективных пластификаторов (гиперпластификаторов);
- применение высокомарочных портландцементов марки не менее 500, обеспечивающих при минимальном введении вяжущего в сухую смесь необходимой прочности;
- использование заполнителя оптимальной гранулометрии;
- введение в сухую смесь инертного наполнителя;
- введение в состав смеси полимерного связующего — редиспергируемого порошка.

Однако все эти приёмы не позволяют полностью избежать трещинообразования.

Применение композиционного вяжущего, состоящего из портландцемента и гипса, обеспечивает набор прочности за счёт портландцемента, а гипс компенсирует усадку твердеющего пола. В качестве факторов, влияющих на конечный результат — прочность, трещиностойкость и коэффициент размягчения раствора, — были выбраны два параметра — расход цементного и гипсового вяжущего. Расход строительного гипса марки Г-4 изменялся от 10 до 20 %, расход портландцемента марки ПЦ500 — от 20 до 35 %.

В соответствии с методами математического планирования эксперимента было определено двухфакторное пространство.

Расход компонентов для получения 1 т (100 %) самовыравнивающейся смеси для всех составов матрицы подбирался варьированием всех компонентов: цемента, гипса, песка, химических добавок, наполнителя и воды, при условии потери не более 10 % подвижности массы через 30 мин. Оптимальные расходы химических добавок составили (%): замедлителя схватывания 0,1; пластификатора 0,6; микрокальцита К-100 остальную величину до 100 %. Расход наполнителя изменялся от 0 до 24,3 %.

На основе разработанных моделей определено оптимальное соотношение между гипсом и цементом для получения самовыравнивающейся смеси марочной прочности не менее 15 МПа с высокими показателями трещиностойкости и во-

достойкостью не менее 0,9. Снижение содержания гипса в вяжущем приводило к уменьшению трещиностойкости, увеличение гипса — к снижению прочности и водостойкости, в ряде случаев — к неконтролируемому увеличению объёма затвердевшего материала.

Отличительной особенностью разработанной системы является отсутствие глинозёмистого цемента, что обеспечивает приемлемую цену полов на портландцементе.

8.6. Производство лёгких бетонов с использованием золошлаковой смеси

Использование отходов промышленности в производстве конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных лёгких бетонов позволяет значительно повысить эффективность лёгкого бетона и снизить его себестоимость за счёт уменьшения стоимости заполнителей и расхода цемента. Кроме того, замена таких дорогостоящих и дефицитных искусственных пористых заполнителей, как керамзитовый гравий, аглопорит, керамзитовый песок, позволяет уменьшить топливно-энергетические и материальные затраты, связанные с производством лёгкого бетона. Например, золы и золошлаковые смеси ТЭС могут применяться в качестве заменителя мелкого заполнителя в лёгком бетоне как в натуральном виде, так и в смеси с искусственным мелким пористым заполнителем, например, керамзитовым песком. С использованием зол ТЭС в качестве мелкого заполнителя возможно получать керамзитобетоны классов В 3,5...15 при экономии 10...25 % цемента.

Прочностные и деформативные свойства керамзитозолобетонных на некоторых золах по показателям прочности при сжатии, призмочной прочности, прочности при осевом растяжении и начальном модуле упругости керамзитобетонных классов В 5...15 соответствуют нормативным сопротивлениям указанных классов. Однако начальный модуль упругости бетона класса В 15 меньше нормативных значений на 15 %, что необходимо учитывать при проектировании керамзитозолобетонных несущих конструкций.

Около 70 % зол от сжигания каменных углей Карагандинского, Кузнецкого и Экибастузского бассейнов содержат до 10...12 % несгоревшего топлива, что позволяет использовать их в качестве мелкого заполнителя в лёгких бетонах, например, в керамзитобетонах. Исследования по определению долговечности золобетона по показателям морозостойкости, стойкости при попеременном увлажнении и высушивании, а также коррозионной стойкости, проведённые в институте НИИКерамзит (Самара), позволили обосновать возможность использования зол ряда ТЭС Самарской области и других регионов страны с содержанием несгоревшего топлива до 25 % в керамзитобетонах классов В 3,6...В 5 [241].

Из полученных данных также следует, что наилучшие результаты по теплоизолирующей способности имеют керамзитобетонные образцы на смеси керамзитовых песков и зол ТЭС. При этом наименьшее значение теплопроводности имеют бетоны, содержащие 60 % керамзитового песка и 40 % золы. Такой мелкий заполнитель, сочетающий низкую себестоимость золы, её гидравлическую активность и возможность замены до 25 % цемента, а также невысокую насыпную плотность керамзитового песка, позволяет повысить эффективность ограждающих керамзитобетонных конструкций. При этом также следует учитывать, что на производство керамзитового песка расходуется до 80 % топлива, идущего на изготовление

керамзита. С этой точки зрения, при возможности получения керамзитобетона заданных свойств на мелком заполнителе — золе ТЭС — предпочтение следует отдавать данному варианту.

Аглопоритовый гравий, получаемый спеканием зольного сырья на агломерационных машинах, пригоден для изготовления разнообразных лёгких бетонов классов В 3,3...В 3,5. Из данных основных свойств лёгких бетонов на аглопоритовом гравии следует, что область применения аглопоритового гравия — конструкционный — и лишь частично — теплоизоляционно-конструкционный бетон. Сопоставление бетона на зольном аглопорите с керамзитобетоном даёт основание признать их равноценными не только по прочности, но и по деформативным показателям при нормативных расходах цемента.

Безобжиговый зольный гравий изготавливается путём грануляции и последующей тепловой обработки сырца, состоящего из смеси золы и вяжущего. На основе зольных гранул (крупный заполнитель) и золы (мелкий заполнитель) возможно получение конструкционных и конструкционно-теплоизоляционных лёгких бетонов классов В 3,5...В 15 с плотностью в сухом состоянии 1 200...1 600 кг/м³. Эффективность производства безобжиговых искусственных пористых заполнителей и изделий из них, например, мелкоштучных стеновых блоков, обуславливается тем, что при этом не требуется сложного технологического оборудования [240].

Аглопоритовый щебень, получаемый из отходов угледобычи и углеобогащения, пригоден для изготовления лёгких бетонов классов В 10...В 20 со средней плотностью 1 200...1 800 кг/м³. Анализ свойств показывает, что лёгкие бетоны, изготовленные с применением щебня из углеотходов, имеют прочностные и деформативные свойства, не отличающиеся от свойств бетонов, изготовленных на традиционных пористых заполнителях. Преимущества шлаковой пемзы проявляются прежде всего при производстве конструкционно-теплоизоляционных бетонов. Однако её применение эффективно и для изготовления высокопрочных конструкционных бетонов, в которых крупным заполнителем служит пемза.

8.7. Влияние качества золы на характеристики жаростойкого газобетона

В связи с высокими потребностями в производстве теплоизоляционных материалов проводились исследования по использованию для его получения зол уноса Бурштынской и Трипольской ГРЭС [149; 182]. В процессе исследований был выбран базовый состав связующего, характеризующийся соотношением оксидов $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2$, на основе которого была проведена оптимизация состава и технологических параметров получения газобетона [250].

Было также установлено, что для получения газобетона средней плотностью 400...500 кг/м³, с использованием в качестве наполнителя как молотого песка, так и золы, оптимальное количество наполнителя составляет 1 : 1 к связующему по массе сухих компонентов; оптимальным количеством клинкера является 13 % от массы сухих компонентов связующего. Оптимальная температура предварительного выдерживания 70 °С.

Кроме того, было отмечено, что газобетон на основе щелочного алюмосиликатного связующего и золы-уноса как наполнителя характеризуется высокой жаростойкостью: остаточная прочность газобетона после обжига при темпера-

туре 800 °С достигала 107 %. Таким образом, была установлена возможность использования данного газобетона в качестве жаростойкого конструкционно-теплоизоляционного материала.

Физико-механические свойства образцов газобетона, полученных в процессе исследований, приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Физико-механические свойства образцов газобетона с использованием золы уноса

Свойство	Наполнитель / Условия ТВО					
	Молотый кварцевый песок		Зола уноса Бурштынской ГРЭС		Зола уноса Трипольской ГРЭС	
	1	2	1	2	1	2
Средняя плотность, кг/м ³	484	3,14	453	2,24	415	1,96
Прочность при сжатии, МПа	2,86	134	1,99	109	1,81	114
Коэффициент конструктивного качества	122	—	97	—	105	—

Условные обозначения: 1 — пропаривание; 2 — автоклавирование.

Вторую стадию структурообразования газобетона проводят в процессе эксплуатации материала при первом нагревании изделий до рабочей температуры. На этой стадии макроструктура материала практически не изменяется, а основа микроструктуры — гидратные новообразования перекристаллизуются в безводные без значительного изменения объёма и, соответственно, без разрушения каркаса. Это позволяет получать жаростойкий газобетон без высокотемпературной тепловой обработки (ВТО), характерной для традиционных жаростойких материалов, что резко снижает стоимость материала по сравнению с аналогами [68].

Для исследования влияния вида наполнителя и ВТО на свойства материала были изготовлены шесть составов газобетона на основе базового, отличающиеся составом наполнителя и видом применяемой ВТО. Исследованием установлено, что средняя плотность и прочность газобетона в зависимости от вида наполнителя уменьшается в ряду: молотый кварцевый песок → зола уноса Бурштынской ГРЭС → зола уноса Трипольской ГРЭС. Автоклавированные образцы по своим характеристикам превосходят пропаренные. Образцы газобетона характеризуются водостойкостью в пределах 80...95 %.

Для проведения исследований жаростойкости газобетона полученные образцы были обожжены при температуре 400...1 000 °С. Исследования показали, что нагревание газобетона на основе молотого кварцевого песка сопровождается увеличением прочности конгломерата, но вместе с тем и трещинообразование вследствие полиморфных превращений кварца, исключающих использование такого материала при температурах выше 400 °С. При нагревании данного материала до 1 000 °С происходит оплавление и полное разрушение структуры.

При нагревании газобетона на основе золы уноса до 600 °С средняя плотность образцов медленно снижается, что вызвано в первую очередь удалением связанной золы. Это согласуется с результатами ранее проведённых исследований [141; 142], по которым в таких системах инициируется образование цеолитоподобных соединений типа анальцима, характеризующихся удалением связанной воды

без разрушения каркаса до температуры около 600...700 °С, после чего происходит перекристаллизация.

Дегидратация газобетона при температуре до 600 °С не сопровождается перестройкой или разрушением каркаса (средняя плотность не возрастает, трещинообразование практически отсутствует), но способствует возникновению структурных напряжений, приводящих к некоторому снижению прочности. Усадка пропаренных образцов при температуре 400...600 °С медленно возрастает, а автоклавированных — стабилизируется в пределах 7 %.

При нагревании до 600 °С материал теряет большую часть связанной воды. Выгорание остатков угля в составе золы приводит к большим потерям массы, особенно для образцов на основе высокоуглеродистой трипольской золы, что тем не менее не сопровождается резким увеличением усадки. Поэтому основной причиной усадки является дегидратация и последующая перекристаллизация новообразований, выгорание же остатков угля здесь играет второстепенную роль.

При нагревании материала в диапазоне 600...800 °С происходит перекристаллизация дегидратированных новообразований в стабильные щелочные алюмосиликаты, а также начинается спекание материала. Эти процессы сопровождаются уплотнением структуры, приводящей к увеличению средней плотности материала и росту прочности. При температуре 800 °С также практически заканчивается выгорание остатков угля в составе золы.

При увеличении температуры до 1 000 °С происходит стабилизация потери массы материала, средняя плотность и прочность при этом медленно возрастают в связи с конструктивным характером протекания процесса спекания конгломерата. При этом прочность автоклавированных композиций выше, а усадка и потеря массы меньше аналогичных показателей пропаренных.

Согласно данным рентгенофазового анализа состав новообразований жаростойкого газобетона после нагревания до 1 000 °С представлен безводными щелочными и щёлочноземельными алюмосиликатами — аналогами фельдшпатоидов нефелина и лейцита, а также плагиоклаза, близкого по составу к природному лабрадору.

Таким образом, разработана технология получения жаростойкого (до 1 000 °С) газобетона на основе щелочного алюмосиликатного связующего и золы уноса, не требующая применения дефицитного сырья и высокой температуры, применяемых при получении традиционных материалов такого класса, что значительно снижает стоимость материала в сравнении с аналогами. Разработанный материал по своим свойствам не уступает традиционным ячеистым бетонам, превосходит их по жаростойкости и имеет намного меньшую стоимость, чем легковесные огнеупоры.

8.8. Газообразователь и стеновые блоки на основе отходов углеобогащения

В Ростовском государственном строительном университете на основе проведённых исследований по использованию отходов углеобогащения и пористой керамической массы для получения газообразователя и пригодности его для изготовления стеновых керамических материалов были получены следующие результаты:

1) установлен эффект выделения газа из указанной сырьевой смеси, получены данные о механизме физико-химических процессов газовыделения и вспучивания свежетоформованных образцов;

2) определены теоретические основы механизма газовыделения и вспучивания сырьевой смеси на стадии формования, зависящие от химико-минералогического состава сырьевых компонентов и pH среды, что позволило применять для интенсификации данного процесса различные кислотные активизирующие добавки (патент РФ № 2188178);

3) выявлены закономерности влияния состава, свойств сырьевых компонентов и параметров производства на процессы структурообразования и свойства ячеистого керамического материала и определены параметры термической обработки отформованного высокой степени газокерамического полуфабриката, позволяющие вести процессы сушки и обжига по более интенсивным режимам, что обеспечивает снижение энергозатрат;

4) теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения эффективного стенового керамического материала за счёт многофункционального использования отходов углеобогащения и обеспечения рациональных режимов производства, что подтверждается патентом Российской Федерации на изобретение [248; 249].

На основе полученных при исследовании результатов разработаны и предложены предприятиям для внедрения:

1) рациональные составы сырьевой смеси с отходами углеобогащения для получения эффективных пористых керамических изделий и оптимальные режимы формования сырьевой смеси в открытых и замкнутых перфорированных формах, а также режимы сушки и обжига эффективных пористых керамических изделий с плотностью 0,5 т/м³ и прочностью 3,5 МПа (патент РФ № 2171240);

2) технология производства стенового газокерамического материала на основе отходов углеобогащения и глинистого компонента, включающая подготовку сырья, приготовление формовочной массы, формование изделий, вспучивание, сушку и обжиг;

3) эффективная утилизации техногенных отходов, предусматривающая использование высвобожденных земельных угодий — отходов углеобогащения в качестве основного компонента сырьевой смеси для производства пористых керамических изделий.

Технико-экономические расчёты показали, что эффект от замены керамического кирпича на пористые газокерамические изделия может быть достигнут:

- на стадии производства изделий — снижение себестоимости составляет 57 %;
- на стадии строительства — экономический эффект от замены кирпича газокерамикой достигается путём уменьшения толщины стен из газокерамических блоков в связи с лучшими теплоизоляционными характеристиками (теплопроводность кирпича, равной 0,5...0,8 Вт/(м·К), газокерамики — равной 0,12 ...0,15);
- при использовании газокерамических блоков — за счёт уменьшения расхода кладочного раствора, сокращения транспортных расходов и трудоёмкости возведения конструкции. Снижение стоимости возведения 1 м² стеновых конструкций составляет 2 150...3 300 р.

8.9. Свойства микросфер и применяемые методы их переработки

В процессе сжигания угля при мокром золоудалении совместно с золой образуется около 20 % микросфер. Микросферы представляют собой лёгкие, заполненные углекислым газом баллончики, объёмной массой 100...150 кг/м³ [96]. Такая фракция золы обладает повышенной кислото- и термостойкостью.

Зольные микросферы различных ТЭС имеют близкий химический состав с преобладанием оксидов кремния и алюминия (в сумме не менее 70 %) и низким содержанием оксидов кальция, калия и натрия. Температура размягчения зольных микросфер около 1 400 °С. Строение микросфер полое; их средняя плотность не превышает 700 кг/м³, а насыпная плотность 0,32...0,37 г/см³. Плотность материала стенок частиц 2,5 г/см³. Размер частиц 5...350 мкм. Толщина оболочки сферы 10 % от диаметра. Состав газовой фазы внутри сфер — СО₂ 70 %, N₂ 30 %.

Благодаря форме частиц микросферы, как сыпучий материал, обладают повышенной текучестью, что обеспечивает хорошее заполнение форм и истечение из бункеров. Сферы создают минимальное отношение площади поверхности к занимаемому объёму и наиболее компактную укладку, коэффициент укладки которых составляет 60...80 % от теоретической. Форма частиц микросфер как наполнителя позволяет изменять вязкость полимерных материалов и резин.

Микросферы — высокодисперсный наполнитель, который может обеспечивать низкую усадку изделий. Теплопроводность микросфер составляет 0,08 Вт/(м · К) при 20 °С. Микросферы в 3...10 раз более прочнее, чем большинство полых стеклянных сфер. В отличие от стеклянных сфер микросферы имеют более высокий предел прочности при сжатии благодаря более прочной оболочке. Предел прочности на сжатие 150...280 кг/см². Твёрдость по шкале Мооса 5...6 [Там же]. Химический состав микросфер (%): SiO₂ 50...60; Al₂O₃ 25...35; Fe₂O₃ 1,5...2,5; CaO 0,1...1,5; MgO 0,1...1,5; K₂O 0,2...2,9; Na₂O 0,3...1,5.

Микросферы активно взаимодействуют с глиной, цементом, гипсом, что позволяет использовать их для получения специальных строительных материалов и изделий, характеризующихся следующими показателями: объёмная масса 550...850 кг/м³; прочность при сжатии 5...12 МПа; коэффициент теплопроводности 0,17...0,22 Вт/(м · К); максимальная температура применения 1 100 °С.

В УралНИИСтромпроекте разработаны приведённые в табл. 8.3 композиции на основе микросфер и различных вяжущих [91; 96].

Таблица 8.3

Свойства теплоизоляционных изделий, получаемых из микросфер с добавкой

Показатель	Цемент	Жидкое стекло	Гипс
Объёмная масса, кг/м ³	650...920	360...380	550...930
Прочность при сжатии, МПа	1,5...5,0	1,7...2,0	0,7...3,0
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	0,25...13,0	0,09...0,10	0,13...0,19

Такие композиции — достаточно огнеупорные теплоизоляционные изделия — возможно использовать вместо традиционного шамотного легковеса, а также в производстве пластмасс и цемента. В связи с тем, что внутренняя полость микросфер заполнена углекислым газом, то при высокой температуре, когда оболоч-

ка микросферы разрушается, выделяется углекислый газ, который способствует погашению огня в очаге возгорания. Это свойство позволяет использовать микросферы для изготовления противовозгораемых покрытий, применяемых для защиты внутренней части промышленных зданий, обшивки железнодорожных вагонов, подводной части морских судов и т. д.

Специальными исследованиями изменения прочности и средней плотности цементного камня от состава композиционного вяжущего «ВПСЦ + микросферы» и «портландцемент + микросферы», полученных при флотации зол Рефтинской ГРЭС г. Асбеста (Свердловская область), было установлено следующее:

- особенности структуры зольных микросфер и их физико-химическая активность по отношению к твердеющему портландцементу и жидкому стеклу;
- зависимость пластичности цементного теста от соотношения «цемент—микросферы» и влияние на пластичность композиционного вяжущего суперпластификатора С-3;
- зольные микросферы эффективно снижают усадку твердеющего цементного камня благодаря образованию структурированной контактной зоны;
- зависимости прочности, плотности и жаростойкости микробетонов на основе жидкого стекла, кремнефторида натрия и зольных алюмосиликатных микросфер от соотношения составляющих;
- микросферы могут использоваться в растворителях, органических растворах, воде, кислотах или щелочах без потери свойств;
- микросферы, температура плавления которых не ниже $1\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$, не теряют свойств до температур, превышающих $980\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, в результате проведённых исследований доказано, что микросферы являются превосходным наполнителем при производстве изделий из пластмасс, гипса, керамики, облегчённых цементов и других строительных материалов. Изделия с добавлением микросферы обладают повышенной износостойкостью, лёгкостью и высокими изоляционными свойствами. Кроме всего, использование микросферы в качестве наполнителей значительно снижает себестоимость продукции.

Микросферы алюмосиликатные могут также использоваться для изготовления:

- тампонажных материалов для нефтяных скважин, буровых растворов, дробильных материалов, взрывчатых веществ в нефтяной промышленности;
- сверхлёгких бетонов, известковых растворов, жидких растворов, цементов, штукатурки, покрытия, кровельных и звукозащитных материалов в строительстве;
- керамики (огнеупорные материалы, огнеупорные кирпичи, изоляционные материалы);
- пластидов (нейлоновые, полиэтиленовые, полипропиленовые и другие материалы различных плотностей);
- композитов, шин, комплектующих, звукозащитных материалов и грунтовок в автомобилестроении.

При проведении испытаний также было подтверждено, что микросферы на 50...200 % дешевле, чем полые стеклянные сферы за счёт экономии при погрузочно-разгрузочных работах и сокращении веса.

8.10. Расширение области применения алюмосиликатных микросфер

Одним из наиболее ценных компонентов золы являются пористые частицы — алюмосодержащие микросферы (АСМ) — лёгкая фракция золы уноса, представляющая собой мелкодисперсный сыпучий порошок, состоящий из полых тонкостенных частиц сферической формы алюмосиликатного состава диаметром в несколько десятков или сотен микрон. На электростанциях, где золы отходы удаляются в виде водной пульпы, микросферы, имея плотность менее 1 г/см^3 , в результате естественной флотации всплывают на поверхность водных бассейнов золоотвалов и находятся там длительное время в виде «пенных слоёв» различной толщины [178].

Анализ состояния использования и утилизации АСМ предприятиями-производителями микросфер показывает значительное их наличие в техническом отношении перспективном и экологически чистом отходе. В настоящее время на предприятиях и в стране отсутствуют систематизированные сведения о ресурсах и качественных показателях золыных микросфер российских электростанций.

Предприятия-производители АСМ из-за отсутствия методик и приборов не контролируют значительную часть основных свойств микросфер. Предприятия не располагают также техническими характеристиками золыных микросфер и возможными областями их применения. Исследователи золыных микросфер практически не касаются вопросов их образования, а отсутствие сведений об основных физико-химических закономерностях, влияющих на формирование полых сфер, не позволяет управлять процессом их образования и направлениями использования.

В начале 1990-х гг., в связи с расширением в РФЯЦ—ВНИИЭФ (Саров) конверсионной деятельности, накопленный опыт работ с микросферами для физических экспериментов позволил начать исследования по микросферам, применяющимся в промышленности. В последние 10 лет в РФЯЦ—ВНИИЭФ проведён комплекс работ по микросферам из природных силикатов и, в частности, по микросферам из зол уноса электростанций, причём некоторые работы выполнены в России впервые [188].

Так, впервые проведён технический мониторинг по микросферам из зол уноса на предприятиях России, обследованы золоотвалы 40 крупнейших электростанций, сжигающих угли различных месторождений. При проведении мониторинга определены данные о региональном распределении источников золыных микросфер, объёмах образования микросфер и скопления микросфер на золоотвалах. На основании полученных результатов разработана компьютерная программа-база данных «Золыные микросферы Российской Федерации» [100].

Технический мониторинг позволил выявить основные закономерности, способствующие образованию полых АСМ в золах уноса. Был проведён анализ влияния химического и минералогического состава минеральных примесей на формирование микросфер, рассмотрены процессы газовой выделения при термических превращениях, приводящих к образованию в минеральных частицах внутренних полостей, изучено влияние условий термического воздействия на количество микросфер в золах.

На специальном высокотемпературном стенде с порошками каолинита, монтмориллонита и алита были проведены модельные эксперименты по получению полых микросфер. Были получены микросферы, по своим свойствам идентичные

микросферам из зол уноса. На этой основе предложена феноменологическая модель образования микросфер в золах уноса электростанций. Актуальность проведённых исследований подтверждается наличием в «Перечне критических технологий федерального уровня» в разделе 3 «Новые материалы и химические технологии» направления работ, соответствующего характеру проведённых исследований, — «Новые виды армирующих элементов (нитевидных кристаллов, волокон, микросфер, дисперсных частиц)». Кроме того, выполненная работа поддержана проектами Международного научно-технического центра: проекты № 214, 478, 1582 (www.ISTC.ru), а результаты востребованы в разработках РФЯЦ—ВНИИЭФ.

АСМ являются хорошим диэлектриком: диэлектрическая проницаемость составляет 2,14 отн. ед., тангенс угла диэлектрических потерь 0,062 отн. ед., удельное объёмное сопротивление $1,61^{10}$ Ом·м. Обладая высокими диэлектрическими свойствами, АСМ достаточно хорошо проходимы для радиосигналов и могут быть использованы при изготовлении радиопрозрачных конструкций. Уровень удельной эффективной активности естественных радионуклидов АСМ ниже контрольного уровня для материалов, применяемых в жилищном строительстве, и составляет 280 Бк/кг.

По результатам технического мониторинга и изучению свойств АСМ разработана компьютерная база данных «Зольные микросферы Российской Федерации», включающая данные по объёмам образования АСМ на ТЭС РФ, составу и свойствам АСМ а также по перспективным направлениям их использования.

Результаты работ по АСМ в виде опытных партий, материалов, содержащих информацию о свойствах или технологиях, использовались в различных разработках.

На основе неорганических связующих (алюмофосфата или силиката натрия) и АСМ разработаны негорючие низкоплотные теплоизоляционные материалы, хорошо поддающиеся механической обработке. Материалы не содержат ни одного горючего компонента, их плотность 400...550 г/см³, прочность на сжатие до 3...4 МПа, теплопроводность 0,09...0,17 Вт/(м·К), они являются хорошей альтернативой асбесто содержащим материалам и могут использоваться для создания теплоагрегатов, работающих до 1 100 °С. Созданные теплоизоляционные материалы на основе АСМ применяются в составе изделий и инженерных конструкций РФЯЦ—ВНИИЭФ [188].

Для очистки жидких радиоактивных отходов синтезированы сорбенты на основе АСМ. Поверхность АСМ модифицирована различными неорганическими соединениями, обладающими ионообменными свойствами. Обменная ёмкость по Cs₁₃₇ в статическом режиме составляет 10...30 мг/г, в динамическом 5...15 мг/г. Сорбенты проявляют высокую селективность к радиоизотопам Cs, Co, Ce, Am, Np, Po и т. д. На предприятиях Федерального агентства по атомной энергии проводятся исследования по применимости сорбентов для очистки от радионуклидов природных водных сред и технологических растворов низкой и средней активности в широком интервале рН и солевого фона [83].

На основе АСМ и эластичных полимеров разработан композиционный материал с плотностью 0,1...0,5 г/см³. Его назначение — объёмная фиксация элементов электронной техники, а также демпфирование ударного и инерционного воздействия на приборы. В результате применения такого материала на установках

РФЯЦ—ВНИИЭФ импульс ускорения при ударе снижается в 10 раз. Таким образом, на основе проведённых мониторинга и исследований были получены следующие результаты:

1. Установлено, что наибольшая доля АСМ (>3 масс. %) содержится в золах уноса электростанций России, сжигающих угли марки Т Кузнецкого бассейна в топках с жидким шлакоудалением, и существенно зависит также от достигнутого уровня температур в камерных топках.

2. Экспериментально путём количественного определения состава газовой фазы на специально разработанном высокотемпературном стенде основных параметров физико-химических процессов образования АСМ, химического и минералогического составов веществ углей, реологических свойств минеральных продуктов сжигания, необходимого количества газообразователя и уровня температур сжигания углей выявлено, что минеральные частицы, достигнув при нагревании определённой вязкости, под действием сил поверхностного натяжения принимают сферическую форму, а выделившаяся газовая фаза создаёт в частицах внутреннюю полость.

3. На основании технического мониторинга 40 ТЭЦ РФ и разработанных методик, устанавливающих связь между количеством и зольностью сжигаемого угля и количеством образующихся АСМ, определены электростанции — потенциальные источники АСМ, на которых ежегодно образуется при сжигании углей суммарно около 120 тыс. т АСМ.

4. Разработан комплекс методик для исследования технических характеристик АСМ, включающий определение химического состава, структурно-механических, теплофизических и диэлектрических свойств, химической стойкости и уровня естественной радиоактивности. Указанные параметры исследованы для АСМ девятнадцати электростанций — потенциальных источников микросфер в промышленном масштабе. Создана база данных о ресурсах и свойствах АСМ, образующихся на ТЭС России.

5. Анализ результатов сравнительных исследований показывает, что АСМ обладают рядом преимуществ относительно известных промышленных легковесных материалов (асбест, пемза, керамзит, стеклянные микросферы, вспученный перлит), достоинства которых состоят в следующем: высокая дисперсность обеспечивает создание гомогенных структур даже в тонких слоях материалов; возможность образования закрытых пор в материалах; низкая плотность; высокая прочность на изотропное сжатие; повышенная термостойкость и стойкость в агрессивных средах. Анализ свойств зольных микросфер, по совокупности признаков, даёт основание рекомендовать их в качестве многофункционального материала, применимого во многих отраслях промышленности.

6. На основе АСМ разработаны и испытаны с положительными результатами негорючий жаростойкий теплоизоляционный материал, неорганические сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов, материалы для объёмной фиксации элементов электронной техники и демпфирования ударного воздействия на приборы.

8.11. Инновационная технология глубокой и полной переработки золы ТЭС

На ТЭС страны в связи с неудовлетворительной переработкой золы (около 10 % от производства) накоплено её громадное количество (более 1,5 млрд т), что не только занимает значительные территории дефицитных земель, но и загрязняет окружающую среду. При этом с увеличением использования доли углей для производства электроэнергии проблема утилизации золошлаковых отходов будет ещё больше обостряться [86].

Известно более 300 способов переработки золы, но пока ни один из них не стал локомотивом в решении её полной утилизации, поскольку специалистами, работающими в данной области, рассматривались частичные случаи использования зольных отходов. Кардинальным решением этой проблемы может быть только полное, 100 %-е использование золы для производства полезной продукции, востребованной другими отраслями промышленности.

Зола большинства ТЭС страны, с одной стороны, по своему качеству соответствует требованиям ГОСТ и ТУ как источник, в полной мере замещающий ценное сырьё, однако нет в природе такого сырья, которое по химическому и минеральному составу, по физико-химическим и физико-механическим свойствам можно сопоставить с золой ТЭС. С другой стороны, ценность золы как сырья заключается в том, что она уже добыта, измельчена, прошла стадию термической обработки и локализована в одном месте, то есть затраты на её получение учтены при производстве тепла и электроэнергии.

Основными компонентами золы являются оксиды кремния, алюминия, железа и углерода, которые могут быть выделены в виде отдельных продуктов и концентратов в крупном промышленном масштабе и могут быть востребованы строительной, металлургической, энергетической и другими отраслями. Обязательными условиями разработки технологии 100 %-й переработки золы должно быть детальное исследование её физико-химических свойств, поскольку при отсутствии таких данных невозможно эффективно управлять процессами обогащения и переработки золы. Экспертная количественная оценка содержания оксида алюминия в глинозёмном сырье и золах, полученных из глинозёмного сырья (подмосковного, камского, уральских, горловского, экибастузского, иркутского и якутского месторождений), России приведена в табл. 8.4.

Таблица 8.4

Количество Al_2O_3 в золе угольных бассейнов и глинозёмном сырье России

Сырьё	Запасы руды, млрд т	Среднее содержание, %			Количество, млрд т		
		Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
Бокситы	1,46 ($ABC_1 + C_2$)	45...50	6...35	5...19	0,66...0,70	0,15...0,36	0,1...0,25
Нефелиновые руды, Хибинское месторождение	5,19 ($ABC_1 + C_2$)	24...28	3...4	43...46	1,25...1,45	0,20	2,30
Зола угольных бассейнов	37,86	24...28	5...20	40...60	8,33...10,60	3,24	20,0

Из приведённых данных видно, что количество оксида алюминия в золах угольных бассейнов составляет 24...28 % (8,33...10,60 млрд т), что значительно выше, чем суммарно в бокситах и нефелиновых рудах. Расчёт показал, что количество золы по мере сжигания углей будет непрерывно возрастать. И если не принимать мер по 100 %-му использованию зол, то в перспективе оно достигнет астрономической величины в 126,5 млрд т, для размещения которой потребуется не менее 2 млн га земли вблизи городов.

Для полного, 100 %-го использования этих зол необходимо подвергать их определённой переработке. В связи с этим предлагается как один из возможных вариантов разработанная блок-схема переработки золы экибастузского угля, представленная на рис. 8.2.

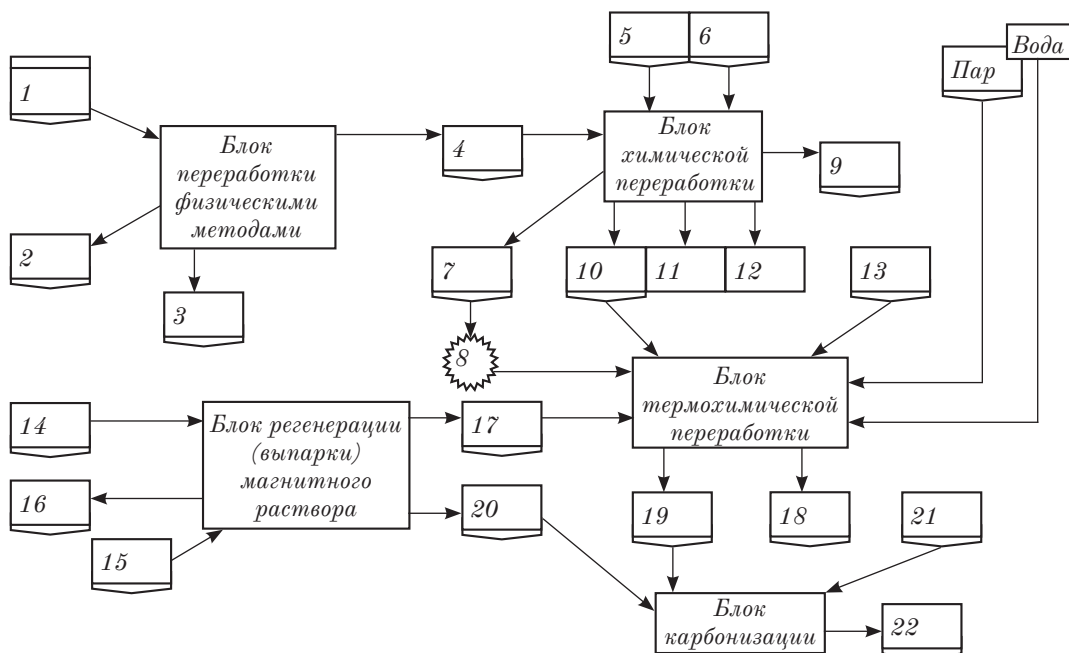


Рис. 8.2. Блок-схема технологии 100 %-й переработки золы ТЭС: 1 — бункер золы; 2 — бункер магнитного концентрата; 3 — бункер угольного концентрата; 4 — промежуточная ёмкость; 5 — бункер щёлочи; 6 — бункер для оксида кальция; 7 — ёмкость для суспензии оксида кальция в щёлочи; 8 — мельница; 9 — бункер белитового шлама (А); 10 — бункер глинозёмного концентрата; 11 — бункер угольной пыли; 12 — бункер известняка; 13 — газгольдер угарного газа; 14 — бункер соды; 15 — пароперегреватель; 16 — сборник сокового пара; 17 — ёмкость крепкого маточного раствора; 18 — бункер белитового шлама (Б); 19 — ёмкость алюминатного раствора; 20 — ёмкость слабого маточного раствора; 21 — газгольдер угарного газа; 22 — бункер глинозёмного сырья

Предлагаемая блок-схема переработки золы предусматривает получение из золы белитовых шламов — сырья, пригодного для получения портландцементного клинкера и других стройматериалов, магнетитового концентрата для металлургии и углеродного концентрата, который можно возвратить для сжигания в котлах, снизив недожог угля. Получаемый зольный концентрат не может быть в полном объёме использован для производства цементного клинкера, так как в нём соот-

ношение оксидов алюминия и кремния значительно выше, чем это необходимо для получения клинкера; не может быть он использован для получения глинозёма по применяемой технологии, так как при таком высоком содержании в концентрате оксида кремния не обеспечивается необходимый фазовый уровень.

Поэтому в предлагаемой схеме предусматривается блок химической переработки золы, в процессе которой избыточный оксид кремния извлекается щёлочью. При обработке силиката натрия известью образуется щёлочь и белит (β -двухкальцевый силикат). Щёлочь используется в голове процесса, а белит в виде шлама (сорт А) как готовый продукт («белый шлам») для производства цемента, фарфоровых изделий, силикатного кирпича.

Выделяемый глинозёмистый концентрат в блоке термохимической переработки подвергается спеканию с известняком с образованием спека, из которого затем выщелачивается алюминатный раствор, перерабатываемый в блоке карбонизации в глинозёмное сырьё, а отделяемый от него белитовый шлам (Б) направляется на производство цемента. Состав получаемых продуктов приведён в табл. 8.5.

Таблица 8.5

Химический состав продуктов, получаемых из золы экибастузского угля, %

Продукт переработки	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO/MgO	Na ₂ O/K ₂ O	Ga (г/т)	MnO
Зола	2,74	56,4	27,4	4,58	0,95/0,48	0,37/0,50	44	0,073
Углеродистый концентрат	49,1	34,20	15,30	<3,0	0,92/0,23	0,24/0,23	6	0,14
Магнетитовый концентрат	<1,0	18,6	10,9	57,1	3,08/1,95	0,65/0,04	27	1,10
Алюмосиликатный концентрат	1...1,2	56,30	29,90	1,90	0,95/0,48	—/—	45	0,10
Белитовый шлам (сорт А, белый)	—	29,8	0,9	0,17	57,0/0,05	0,1/0,15	3,3	—
Глинозёмный концентрат	—	36,2	36,9	5,51	2,30/1,20	7,50/0,50	57	0,080
Гидроксид алюминия	—	<0,3	62,1	0,02	—/—	<0,50	89	0,02
Белитовый шлам (сорт Б, серый)	—	33,65	7...9	4,34	60,6/0,10	<1,0/0,04	2	—

Анализ состояния с переработкой золы позволяет сделать вывод, что наибольшими перспективами для вовлечения в переработку обладают золы ТЭС Уральского региона, использующие экибастузский уголь (Троицкая, Рефтинская, Верхнетагильская и Серовская) и в золошлаковых отвалах которых накоплено не менее 100 млн т оксида алюминия. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для выдачи технических предложений по обогащению и переработке золы на установках мощностью 2...5 тыс. т и проверки технологических параметров в опытно-промышленном масштабе.

Глава 9

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ ВЯЖУЩИХ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

9.1. Получение вяжущих из отработанных растворов травления металлов

Широкое применение в производстве строительных материалов находят магниевые вяжущие различного состава, например бишофит и эпсомит. Магнезиальные вяжущие материалы получают при обжиге магнезита MgCO_3 или доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. В результате обжига магнезита при температуре 650...850 °С получают каустический магнезит, а при обжиге доломита при температуре 900 °С — каустический доломит. Порошок, как правило, хранят в металлических бочках, потому что на воздухе каустический магнезит быстро теряет активность. Каустический магнезит затворяют на растворе хлористого магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или сернокислого магния MgSO_4 . Сроки его схватывания: начало — 20 мин, конец — 6 ч, предел прочности в 28-дневном возрасте из трёх частей магнезита и одной части сосновых опилок размером 2...3 мм равен 40, 50, 60 МПа. Однако данными методами получать такие вяжущие неэкономично. В связи с этим в промышленности применяются эффективные методы получения таких вяжущих из отходов производств; некоторые из них приведены далее.

1. Свойства отработанных травильных растворов (ОТР) металлов кислотами и применяемые методы их переработки. На многих химических, машиностроительных и металлургических предприятиях при переработке сырья и травлении сплавов серной и соляной кислотами в огромных объёмах образуются отработанные кислоты и растворы травления сплавов цветных металлов: бронзы и латуни [93; 96]. Химический состав указанных отработанных серной (OK_1) и соляной (OK_2) кислот и растворов травления серной кислотой стали (бронзы (ОРБ_1) и латуни (ОРЛ_1) и соответственно соляной кислотой (ОРБ_2 , ОРЛ_2) приведены в табл. 9.1.

Почти все применяемые в настоящее время технологии по переработке ОТР малоэффективны и полностью не решают проблему утилизации таких отходов. Многие продукты, получаемые при переработке и нейтрализации ОТР, не находят промышленного применения и накапливаются в шламохранилищах предприятий.

На крупных предприятиях перед нейтрализацией сернокислых ОТР известью отделяют от них центрифугами железный купорос, который также пока не находит широкого применения. После отделения железного купороса раствор, содержащий не менее 1 г/л серной кислоты и 5 г/л общего железа, нейтрализуют известковым молоком, суспензию фильтруют, осветлённую воду частично возвращают в оборотный цикл, а гипсосодержащие шламы вывозят в шламохранилища [90; 93].

Химический состав отработанной серной кислоты
и растворов травления ею сплавов, %

Кислота	Компонент					
	ОК ₁	ОПБ ₁	ОПЛ ₁	ОК ₂	ОПБ ₂	ОПЛ ₂
H ₂ SO ₄	75	3...5	3...5	—	—	—
HCl	—	—	—	3...4	3...4	3...4
FeSO ₄	0,9...1,2	0,1...0,3	0,2...0,4	—	—	—
FeCl ₂	—	—	—	13...18	0,2...0,5	0,2...0,6
CuSO ₄	—	11...13	11...14	—	—	—
CuCl ₂	—	—	—	—	12...14	13...15
ZnSO ₄	—	—	3...5	—	—	—
ZnCl ₂	—	—	—	—	—	3...6
Al ₂ SO ₄	—	3...4	—	—	—	—
AlCl ₃	—	—	—	—	3...6	—

Частично гипсосодержащие шламы применяются как засыпной теплоизоляционный материал в металлургических печах (АС № 14511138), а шламы со сниженным содержанием соединений железа дополнительно обрабатываются серной кислотой и металлической стружкой до pH 0,1...1,0 и используется в производстве пигмента (АС № 18157580).

Значительно в больших объёмах используются солянокислые ОТР, особенно на крупных предприятиях (ОАО «ММК», «НЛМК» и др.) после их «сжигания» на специальных установках (Рутнера) с получением при этом оксида железа и соляной кислоты. Оксид железа используется в агломерационной шихте и как пигмент в неответственных лакокрасочных материалах из-за наличия в нём в небольшом количестве хлоридов железа (АС № 1666496), а соляная кислота возвращается в технологический цикл на травление металла.

Однако в процессе нейтрализации остатков хлоридов и отмывки от них в аппаратах образуется значительное количество раствора хлорида кальция, который также пока не находит широкого применения и шламохранилища с которым занимают большие территории.

Неудовлетворительная переработка ОТР металлов приводит не только к накоплению отходов, но и к высоким сбросам токсичных веществ в водоёмы [96]. Получаемые при нейтрализации ОТР металлов известковым молоком шламы содержат в значительном количестве растворимые в воде соединения, которые при хранении с атмосферными осадками попадают в почвы и водоёмы.

Особенно трудоёмко переработать смешанные ОТР металлов из-за их сложного состава, соединения которых имеют различные физико-химические свойства. В связи с этим для повышения эффективности работы очистных сооружений предприятий целесообразно не допускать смешения ОТР различного состава перед их нейтрализацией.

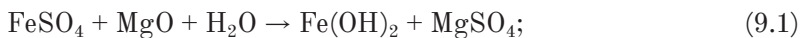
На передовых предприятиях страны и зарубежными фирмами применяются эффективные технологии переработки таких растворов. Учитывая это, в ряде

институтов страны разработаны эффективные технологии переработки перечисленных видов отработанных растворов с получением на их основе строительных материалов различного назначения.

2. Технология получения вяжущих из отработанных кислот (OK_1 и OK_2). Учитывая широкую потребность в вяжущих при изготовлении строительных материалов и наличие на Южном Урале большого количества отходов кальцита, мрамора, мела, магнезита, каустического магнезита, были проведены испытания, разработана технология и построена установка мощностью 1,0 тыс. т/год по получению вяжущего (горькой соли) с использованием регенерированной гидролизной серной кислоты нейтрализацией её каустическим магнезитом.

Технологическая схема переработки отработанных кислот представлена на рис. 9.1.

3. Технология переработки отработанной серной кислоты. Отработанная серная кислота закачивается через мерник (1) в реактор (4), где проводят её нейтрализацию порошком каустического магнезита, подаваемым из мерника (2). При этом температуру суспензии поддерживают на уровне 80...90 °С путём постепенного добавления магнезита и воздуха (до изменения pH суспензии с 2,0 до 7,5...8,0). В реакторе протекают реакции



После окончания реакции (прекращения выделения газа из реактора) горячую суспензию насосом (5) подают в распылительную сушилку (6), где производится кристаллизация горькой соли при температуре 170...190 °С до остаточной влажности 5,0 %. В распылительной сушилке протекает реакция



При сушке и кристаллизации из сушилки выделяются влажные газы, которые конденсируются в конденсаторе (7), образующийся конденсат собирается в сборнике (8), а кристаллизующаяся в сушилке горькая соль (эпсомит) со смесью гидроксида железа по мере накопления поступает в бункер (9), откуда отгружается в контейнерах на склад и потребителям.

4. Технология переработки солянокислых OK_2 . Процесс утилизации солянокислого OK_2 ведётся в реакторе (4), в который он подаётся из ёмкости (1), каустическим магнезитом, постепенно направляемым из бункера (2) при постоянном перемешивании реакционной смеси, не допуская сильного вспенивания суспензии в реакторе. В связи с низкой концентрацией отработанной соляной

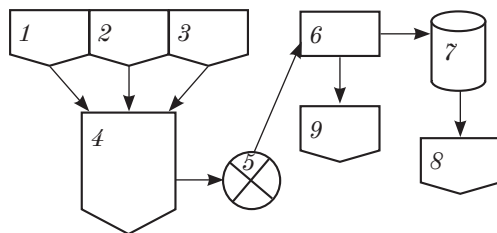
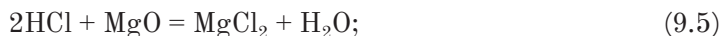
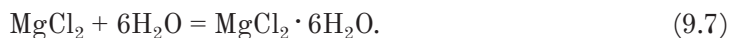


Рис. 9.1. Технологическая схема нейтрализации ОТР: 1 — мерник OK_1 ; 2 — мерник соляной кислоты; 3 — мерник каустического магнезита; 4 — реакторы; 5 — насос; 6 — распылительная сушилка; 7 — конденсатор; 8 — сборник конденсата; 9 — бункер для горькой соли [191]

кислоты для снижения затрат и соединений железа в получаемом продукте, в реакторе (4) в процессе нейтрализации повышают концентрацию соляной кислоты до 26 % путём подачи из мерника (3) концентрированной соляной кислоты. Нейтрализацию смеси ведут подачей каустического магнезита, доведя pH суспензии до 7,0...8,5. При нейтрализации кислоты протекают реакции [92; 179]



Горячую суспензию из реактора (4) насосом (5) подают в распылительную сушилку (6), в которой при температуре 110...120 °С происходит сушка суспензии и кристаллизация бишофита:



Пары, выходящие из распылительной сушилки, конденсируются в конденсаторе (7) и собираются в ёмкости (8), а накапливающийся в сушилке бишофит шнеком выводится из приёмника сушилки в бункер (9) и затаривается в контейнеры.

Для получения 1 т бишофита и 189 кг пигмента расходуется 180 кг каустического магнезита и 1 т отработанной соляной кислоты или столько же солянокислого ОРТС.

Качественные показатели пигментов и горькой соли, определённые по существующим методикам, приведены в табл. 9.2.

Таблица 9.2

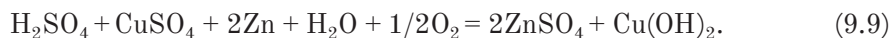
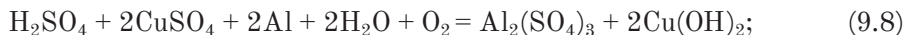
Химический состав получаемых вяжущих (горькой соли и бишофита), %

Компонент, %	Горькая соль		Бишофит	
	Опытный	ТУ 18-153-82	Опытный	ГОСТ 7759-73
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, не менее	91...96	90	—	—
NaCl , не более	—	1,0	—	0,6
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не менее	—	—	91...97	97,0
H_2SO_4 , не более	—	—	0,1	0,1
Fe_2O_3 , не менее	3...4	1,0	3...4	—

9.2. Получение вяжущих из отработанных растворов травления бронзы и латуни

1. Переработка сернокислых ОРБ₁ и ОРЛ₁. Одной из важнейших стадий переработки отработанных растворов травления бронзы и латуни является выделение из этих растворов оксидов меди, алюминия и цинка. Выделить эти металлы из растворов возможно, согласно ряду напряжения, только методом вытеснения их введением более активных металлов. В связи с этим медь можно вытеснить любым металлом, стоящим в ряду напряжения выше меди. Исходя из химического состава указанных растворов медь наиболее экономично вытеснять из раствора бронзы металлическим алюминием, а из раствора латуни — металлическим цинком, что и делают на опытном участке г. Златоуста [20].

При добавке к сернокислому ОРБ₁ металлического алюминия (отход), а к сернокислому ОРЛ₁ металлического цинка (гарт-цинка) происходит взаимодействие серной кислоты и сульфата меди с указанными металлами [93]:



Полученный при фильтрации суспензии на фильтр-прессе ФПКМ-2,5 осадок гидроксида меди после сушки можно использовать в качестве сырья для получения медных пигментов (медянки, бременской сини или горной зелени), по традиционным технологиям [33; 94]. Раствор сульфата алюминия возможно использовать для изготовления коагулянта или квасцов, а раствор сульфата цинка (цинковый купорос) использовать как флотореагент, для защиты древесины от гниения и т. д. Однако наиболее экономично раствор переработать с выделением цинка и получением оксида цинка.

Известен также способ выделения меди и железа из сульфатных цинковых растворов, включающий сульфидирование меди элементарной серой и осаждение трёхвалентного железа в присутствии двухвалентного железа (АС № 1097696). Однако данным способом не решается вопрос применения сернокислого раствора цинка.

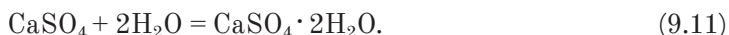
Цинк выделить из сернокислого раствора возможно также более активным металлом, находящимся в ряду напряжения выше цинка. Но на вытеснение металлов из растворов оказывает влияние и растворимость металла в воде, pH и т. д. Так, например, магний не вытесняет цинк из раствора сульфата цинка, хотя он находится в ряду напряжения выше цинка, но он менее растворим, чем сульфат цинка. Растворимость сульфата цинка в воде при 0 и 100 °С равна соответственно 29,4 и 37,7 %, в то время как растворимость сульфата магния в воде ниже и при 20 и 100 °С соответственно равна 25,2 и 33,5 % [179; 140].

Выделить цинк из сернокислых растворов возможно двумя методами: взаимодействием цинка с аммиачным раствором или карбонатом аммония.

При обработке сульфата цинка аммиачной водой выпадает осадок оксид цинка, а в растворе остаётся сульфат аммония. При обработке раствора сульфата цинка карбонатом аммония осадок выпадает карбонат цинка, а в растворе также остаётся сульфат аммония (АС № 1178786). Однако применение этих методов для выделения цинка неэкономично. Более рационально вытеснить цинк из раствора сульфата цинка обработкой раствора хлоридом кальция:



При охлаждении суспензии в растворе остаётся хлорид цинка, а в осадок выпадает гипс:

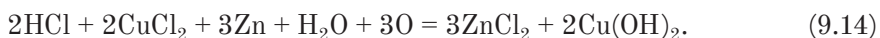
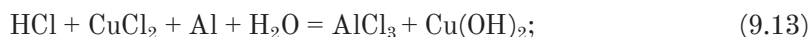


Гипс отделяется на фильтр-прессе и используется для различных целей, в том числе как связующее при изготовлении теплоизоляционных материалов, а суспензия, содержащая хлорид цинка, после её отделения от гипса на фильтр-прессе обрабатывается известковым молоком. При обработке суспензии протекает реакция (9.12), в результате которой образуется суспензия гидроксида цинка и хлорида кальция:



Отделённый на фильтр-прессе гидроксид цинка в распылительной сушилке подвергается сушке с образованием оксида цинка, который возможно использовать для изготовления различных лакокрасочных материалов, а раствор хлорида кальция применяется для перевода сульфата цинка в хлорид цинка по реакции (9.10).

2. Переработка солянокислых ОРБ₂ и ОРЛ₂. Процесс переработки указанных солянокислых отработанных растворов травления бронзы и латуни также основан на принципе вытеснения из раствора менее активного металла более активным. При введении в солянокислый ОРБ₂ металлического алюминия (отходов), а в солянокислый ОРЛ₂ металлического цинка (гарт-цинка) протекают следующие реакции:



Получаемый при фильтрации суспензии на фильтр-прессе ФПКМ-2,5 осадок гидроксида меди после его сушки можно использовать также в качестве сырья для получения медных пигментов (медянки, бременской горной зелени), по традиционным технологиям [33; 94]. Раствор хлорида алюминия возможно использовать для изготовления коагулянта и как катализатор при производстве многих органических соединений и при нефтесинтезе, а раствор хлорида цинка переработать по вышеописанному методу, получая гидроксид цинка, который после сушки в распылительной сушилке переходит в оксид цинка. Хлорид кальция возможно использовать как добавку к цементу или как реагент для предотвращения обледенения автодорог.

9.3. Получение вяжущих из отработанных гальванических растворов

1. Состав отработанных гальванических растворов и применение отходов.

Гальваностегия — нанесение тонких покрытий (от долей до десятков и сотен микрометров), прочно сцепленных с покрываемыми изделиями, с целью их защиты от коррозии и понижения износа трущихся деталей машин, придания изделиям красивого вида и т. д. [15; 94]. В процессе нанесения гальванопокрытий образуются отработанные растворы (ОГР). Состав и свойства наиболее широко применяющихся покрытий и отработанных растворов приведены в табл. 9.3.

Из приведённых данных видно, что, растворы, применяемые для обработки металлических покрытий и ОГР, имеют различный химический состав. На большинстве производств ОГР обезвреживается нейтрализацией их известью, и получаемые шламы, особенно на мелких предприятиях, пока не находят промышленного применения. Утилизировать их возможно только каждый отдельно, что позволит не только ликвидировать токсичные отходы, но и найти эффективное применение получаемым продуктам.

Так, например, применяются технологии извлечения из ОГР сорбцией ценных веществ опокой или карбонатом и бисульфатом натрия, взятых в равных соотношениях. Из ОГР возможно получать также фосфатные связующие путём обработки отработанного раствора ортофосфорной кислотой с добавкой шлама химического травления алюминия или гидроксида алюминия, а при добавке к получаемым связующим гипса — вяжущих с различными сроками твердения [44].

Таблица 9.3

Характеристика применяемых и отработанных растворов гальванических покрытий

Процесс	Свойства рабочего раствора		Свойства отработанного раствора	
	Состав	Концентрация, г/л	Состав	Концентрация, г/л
Меднение	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ NH_4OH	550...570 145...165	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ CH_3COOH NH_4OH	110...161 310...323 128...144
Меднение	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4	200...250 50...75	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4	50...60 100...150
Никелирование	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4	200	NiSO_4 H_2SO_4	50 100
Хромирование	CrO_3 H_2SO_4	250 2,5	CrO_3 H_2SO_4	40...60 3,5...6,0
Кадмирование	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ NH_4Cl	40...80 200...280	CdCl_2 NH_4Cl	20...30 200...250

Шламы гальванических производств, получаемые нейтрализацией ОГР известковым молоком и содержащие гипс с примесью осаждаемого оксида металла, в зависимости от состава могут использоваться для получения различных материалов и изделий. Так, например, шламы с повышенным содержанием оксидов железа и хрома применяются для изготовления стёкол, шламы с высоким содержанием оксидов кальция, магния и алюминия — как добавки к цементам, шламы с повышенным содержанием оксидов кремния, кальция, алюминия и железа — для получения фриты и кирпича, а шламы с содержанием таких же оксидов и оксидом хрома — для изготовления сырьевой цементной смеси.

Продукты, получаемые нейтрализацией ОГР известью, можно применять как сырьевую добавку для изготовления клинкера, теплоизоляционных и строительных материалов и изделий. Прокаливанием таких продуктов при различной температуре с добавкой оксида железа образуются ферраты кальция, обладающие высокими антикоррозионными свойствами (превосходящими хроматы свинца). Однако использование таких шламов и продуктов на их основе для изготовления указанных материалов и изделий экономически невыгодно из-за потери ценных металлов.

Исследованием осадков, образующихся при очистке электрокоагуляционным методом хромосодержащих сточных вод, содержащих от 10 до 500 мг/л хрома (VI), показано, что осадок представляет собой смесь оксигидратов FeOOH и ферритов хрома [96]. Химический состав осадков существенно изменяется с увеличением концентрации хрома (VI) в сточной воде таким образом, что доля оксигидратов уменьшается с 98,5 до 1,4 %, а количество ферритов возрастает и достигает при концентрации хрома (VI) в сточной воде 500 мг/л 91,5 %. По данным анализа, оксигидраты железа в осадке присутствуют в форме $\gamma\text{-FeOOH}$, а величина частиц осадка, содержащего от 1,0 до 5,0 % хрома (III) в форме феррита-хромита, составляет 80...100 Å. С повышением содержания хрома (VI) в сточной воде величина частиц образующегося осадка возрастает до 500 Å.

На состав получаемых осадков также оказывает влияние pH стоков и зародыши. Показано, что введение зародышей в исходные стоки и осадок не позднее

двух суток после его получения позволило частично направить процесс кристаллизации в сторону образования оксигидратов железа α -формы (около 40 % α -FeOОН), остальная масса состоит из γ -FeOОН. Такие осадки пригодны для получения на их основе железистоокисных пигментов различных цветов (жёлтых, красных, коричневых) [33; 94].

Полученный осадок из сточной воды, содержащей указанные соединения железа и хрома (VI) до 50 мг/л, по коэффициенту отражения и маслоёмкости соответствует требованиям ТУ на красный железистоокисный пигмент. При более высокой концентрации хрома (VI) в стоках пигментные показатели осадка ухудшаются, он приобретает магнитные свойства и может быть использован как для получения магнитных материалов, так и для двух типов пигментов (железистоокисных и хромсодержащих).

Из шламов сточных вод гальванических производств, восстанавливая их мелкодисперсным металлом (алюминий или железо) или легкоокисляемыми органическими веществами (отработанное масло или бумажные отходы), возможно получать коричневые железистоокисные пигменты.

Электрохимическим методом обработки сточных вод гальванических производств возможно в зависимости от их состава получать осадки, основным ядром которых является оксид железа с примесью оксида никеля (8...15 %), оксида хрома (7...14 %), оксида цинка (1...2 %) и оксида кадмия (0,1...0,15 %). Процесс синтеза пигмента заключается в предварительной адсорбции ионов свинца частицами вышеуказанного осадка с последующей его обработкой раствором хромата натрия в щелочной среде.

Из ОГР возможно получать фосфатное вяжущее путём обработки их ортофосфорной кислотой с добавкой шлама химического травления металлов и формалина (АС № 1409854) или с добавкой гидроксида алюминия или магния (АС № 1535859), с добавкой гипса — вяжущего с замедленным сроком схватывания (АС № 1316493).

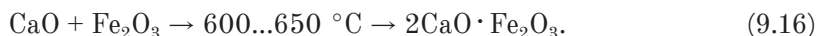
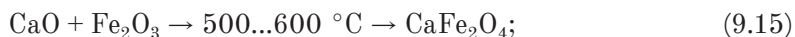
Комплексное связующее возможно получать из смеси отработанного электролита, ортофосфорной кислоты, ионов хрома и никеля и серной кислоты (АС № 1114653).

Шламы очистки сточных вод гальванических производств с глиной и шамотом повышают морозостойкость керамических материалов, что позволяет их частично использовать как добавку к наполнителю бетона.

Проведённые в ряде институтов и предприятий исследования показали, что шламы гальванических производств в зависимости от их состава можно использовать для получения следующих материалов и изделий — стекла (с повышенным содержанием оксидов железа и хрома), магнитных материалов (с высоким содержанием оксида железа), как добавки к цементам (с повышенным содержанием оксидов кальция, магния и алюминия), фриты и кирпича (с повышенным содержанием оксидов кремния, кальция, алюминия и железа) и сырьевой смеси (с повышенным содержанием оксидов кремния, алюминия и хрома) [96].

Значительное количество продуктов нейтрализации кислых отработанных растворов возможно также использовать для получения различных строительных материалов и изделий: строительных изделий с низким коэффициентом теплопроводности (АС № 1231034), для получения гидратационного портландцементного клинкера (АС № 1031938), а также для получения сульфатостойкого вяжущего в смеси с портландцементом и пылью ферросилиция (АС № 1728155).

Из шламов гальванических производств можно получать ферриты кальция, которые образуются при взаимодействии оксида кальция и железа (III) при нагревании. В зависимости от температуры и состава сырья образуются различные ферриты кальция:



Ферриты кальция, получаемые прокаливанием смеси оксидов кальция и железа (III) по реакции 8, имеют чёрный цвет.

Ферриты кальция, получаемые прокаливанием такой же смеси при 900 °С, по антикоррозионным свойствам превосходят силико-хроматы свинца [94].

На основе таких шламов возможно получать и пигменты путём отмывки шламов от водорастворимых солей, сушки и прокаливания при 600 °С в смеси с оксидом кальция и измельчения. При такой температуре взаимодействуют только оксиды кальция и железа (III). Остальные примесные оксиды взаимодействуют с оксидом кальция только при температуре выше 650 °С. Состав пигментов приведён в табл. 9.4 [94; 96].

Таблица 9.4

Химический состав шламов и получаемых на их основе пигментов, %

Оксид	Шлам		Пигмент	
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Fe ₂ O ₃	64,45	9,53	27,5	22,6
CuO	—	39,87	9,4	1,8
NiO	0,03	0,92	0,03	0,92
ZnO	4,12	1,02	4,12	1,02
CaO	0,34	1,23	0,34	1,23
Cr ₂ O ₃	1,74	1,5	1,74	1,5
Водорастворимые соли	4,23	14,5	0,67	3,4

Из осадков электрохимической очистки сточных вод гальванических производств также можно получать коричневые пигменты при добавке к сырью восстановителя (тонкодисперсного алюминия или железа) или бумажных отходов (заявка 97103345).

Из отходов электрохимической обработки сплавов титана, содержащих алюминий, кремний, молибден, железо, цирконий, ванадий, путём отмывки от них хлорида натрия, сушки и измельчения до 0,3 мм в Уфимском госуниверситете получены на их основе продукты высокого качества приведённого в табл. 9.5 состава [96].

Таблица 9.5

Химический состав сплава и шлама, %

Вещество	Сплав ВТ-9	Шлам сырой	Шлам сухой	Шлам отмывтый сухой
Титан	88,0 по разности	—	—	40...41
Диоксид титана	—	6,7	24,65	66...69
Алюминий	5,8...7,2	0,33	1,2	4,09
Молибден	2,8...3,8	0,2	0,78	1,48
Кремний	0,2	0,03	0,12	0,3
Железо	Не более 0,25	Н/ан.*	Н/ан.	0,7...1,0
Ванадий	0,2...0,35	Н/ан.	Н/ан.	0,29
Цирконий	0,8...2,5	0,05	0,14	0,91
Хром	—	—	Н/ан.	0,05
Хлорист. натрий	—	17,5	62,7	0,29
Вода	—	78,0	Нет	Нет

* Не анализируется.

Известны и применяются для утилизации различных растворов (серноокислых, фенольных и т. д.) биохимические способы. Учитывая это, научно-внедренческой фирмой экологии «Эгаст» (Уфа) разработаны технологическая схема и режим биохимической очистки сточных вод гальванического производства АО «Нефаз» (Нефтеюганск) с проектной производительностью очистных сооружений 2 400 м³/сут. Основными технологическими параметрами процесса очистки являются суммарная концентрация ионов тяжёлых металлов в очищенной воде (200...400 мг/л), концентрация сульфатов (800...1 500 мг/л), органических веществ по ХПК (400...800 мг/л), концентрация бактериальной биомассы (0,3...0,5 г/л), концентрация сульфатвосстанавливающих бактерий (СВВ) (106...109 г/мл). Качество очистки стоков приведено в табл. 9.6.

Таблица 9.6

Химический состав сточных вод до и после очистки

Параметр	Санитарная норма*	ПДК «Нефаз»	Показатель	
			до очистки	после очистки
рН	6...9	6...9	4,2...9,5	7...7,5
Взвешенные вещества, мг/л	—	50	450...600	2,5...12,5
ХПК, мг/л	—	50	200...600	15...45
Железо общ., мг/л	0,3	0,2...0,3	30...75	0,01...0,02
Медь, мг/л	1,0	0,8...1,0	5...41	0,005
Цинк, мг/л	5,0	4...5	7...64	0,004
Хром (6 ⁺), мг/л	0,05	01	50...191	0,001
Никель, мг/л	0,1	0,12	10...76	0,003
Сульфаты, мг/л	500	400...500	400...420	30...85

* СанПиН 2.1.4.559-96 «Вода питьевая».

Осадок после отделения содержал металлы (%): хром 8,5; медь 4,6; железо 4,2; кадмий 2,0; кобальт 0,15; олово 0,5; никель 1,6. Такой осадок рекомендован к использованию для получения сплавов, огнеупоров, вяжущих веществ, пигментов и других неорганических материалов. Сточные воды после отделения от них осадка в зависимости от назначения используются в оборотном цикле и при необходимости подвергаются обеззараживанию озоном. Однако получение чистых металлов из указанных осадков затруднительно. Наиболее эффективная технология утилизации отработанных гальванических растворов, как указывалось выше, разработана экологическим фондом г. Златоуста и ООО «ЭИВЦ». ОГР путём обработки отходов более активными металлами, а выпадающие в осадок менее активные металлы или их оксиды отделяются от раствора. По такой технологии ООО «ЭИВЦ» утилизировано порядка 2,5 т отработанных концентрированных хромсодержащих, 3,0 т ОТР латуни, 8 т никельсодержащих ОТР и 10 т растворов травления низкоуглеродистых сталей [96].

Учитывая показатели ряда напряжения металлов, наиболее эффективно возможно перерабатывать практически все указанные растворы, предварительно выделив из них белое ценные металлы, находящиеся в отработанных растворах, с последующим применением других технологий, в том числе и биохимических. Так, известно получение из шлама гальванического производства катализаторов, содержащих (%): Fe₂O₃ 40...45, CuO 10...15, Cr₂O₃ 5...10, путём активации шлама

термической обработкой при 120...550 °С, а затем механохимической активацией — измельчением обработанного продукта на виброинерционной мельнице до размера частиц 0,5...5 мкм (АС № 2152853).

С учётом особенностей свойств каждого из металлов были разработаны технологии переработки приведённых в табл. 9.3 отработанных растворов с получением пигментов различных цветов, вяжущих материалов, пригодных для изготовления огнеупорных и строительных материалов и изделий. Сырьём для переработки ОГР является каустический магнезит или доломитовая пыль, полученная при прокаливании доломита при температуре 700...800 °С, отработанная соляная и серная кислоты, формальдегид и т. д.

Для организации процессов переработки отходов применяется указанное на в технологической схеме оборудование (рис. 9.2).

Наиболее экономично отработанные гальванические растворы, содержащие соединения меди, обрабатывать каустическим магнезитом и применять полученные продукты для изготовления зелено-вато-синего пигмента (медянки), вяжущего (горькой соли) и удобрения (сульфата аммония) [96].

Обработку отработанных растворов сульфата меди и серной кислоты проводят путём нейтрализации их каустическим

магнезитом до pH раствора, равного 4,5...5,0, в реакторе, оборудованном быстროходной мешалкой (3). При нейтрализации протекает реакция



Горячую суспензию подвергают фильтрации на фильтр-прессе (4), полученную сгущённую пасту $\text{Cu}(\text{OH})_2$ перекачивают в реактор (5), куда из сборника (6) с небольшим избытком по отношению к $\text{Cu}(\text{OH})_2$ закачивают отработанный медь- и ацетатсодержащий раствор. При этом гидроксид меди взаимодействует с избыточной уксусной кислотой:

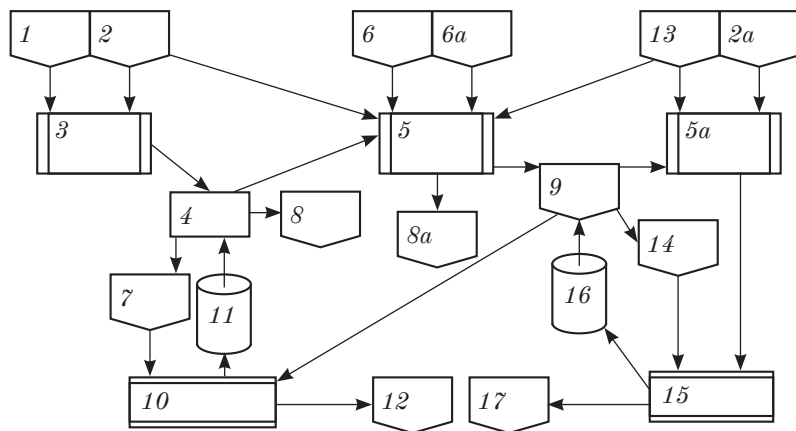


Рис. 9.2. Комплексная технологическая схема переработки отработанных гальванических растворов: 1 — ёмкость для отработанных гальванических растворов; 2 и 2a — бункеры для каустического магнезита (извести); 3 — реактор для первичной обработки растворов; 4 — фильтр-пресс; 5, 5a — реакторы для вторичной обработки растворов; 6, 6a — ёмкости для раствора и сырья; 7 — ёмкость для пасты пигмента; 8, 14 — ёмкости для фильтрата; 8a — ёмкость для готового для нанесения покрытий раствора; 9 — второй фильтр-пресс; 10 — комбинированная сушилка; 11 и 16 — конденсаторы; 12 — бункер пигмента; 13 — ёмкость концентрированной серной кислоты; 15 — распылительная сушилка; 17 — бункер готовой продукции [98]



В случае необходимости в раствор из ёмкости (6а) добавляют требуемое количество аммиачного раствора, готовый для гальванического процесса раствор перекачивают в сборник (8а) и используют в процессе нанесения покрытий.

Фильтрат, содержащий растворимый сернокислый магний, из ёмкости (8) перекачивается в реактор (5а). В этот же реактор закачивают из ёмкости (13) концентрированную серную кислоту до 22...26 % концентрации, после чего в этот же реактор медленно, не допуская сильного вспенивания суспензии, подают из бункера (2а) каустический магнезит до рН, равного 4,5...5,0 (АС № 2078041). В реакторе протекает приведённая ранее реакция (9.3).

После окончания реакции горячую суспензию перекачивают в распылительную сушилку (15), где происходит кристаллизация сульфата магния по ранее описанной реакции (9.5). После кристаллизации полученную горькую соль шнеком передают в бункер готовой продукции (17) и используют как связующее при изготовлении огнеупорных материалов и изделий.

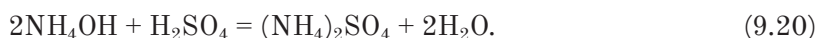
В случае необходимости сгущённую суспензию $\text{Cu}(\text{OH})_2$, полученную после фильтрации на фильтр-прессе (4), смешивают в реакторе (5) с отработанным медь- и ацетатсодержащим раствором, подаваемым из сборника (6), в соотношении, обеспечивающем получение пигмента (медянки).

Медянка представляет собой смесь ацетата и гидроксида меди следующего химического состава: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [33]. В чистом виде медянку не применяют, так как она обладает низкими пигментными свойствами, её в смеси со свинцовым суриком применяют для покраски крыш. Технология переработки указанных отработанных растворов состоит из следующих этапов.

По вышеописанной реакции (9.9) получают гидроксид меди, который в дальнейшем используют для получения суспензии медянки:



Суспензию подвергают фильтрации и промывке её от аммиака на фильтр-прессе (9) подаваемым из конденсатора (16) конденсатом. Полученную пасту медянки подвергают сушке в комбинированной сушилке (10), а аммиачный раствор после отделения от суспензии медянки на фильтр-прессе (9) перекачивают в реактор (5а), где его обрабатывают серной кислотой, подаваемой из ёмкости (13). Получаемую в реакторе (5а) суспензию сульфата аммония по приведённой далее реакции (9.20) перекачивают в ёмкость (14). При этом протекает следующая реакция:



Суспензию сульфата аммония насосом под давлением подают для сушки в распылительную сушилку (15), а готовый сульфат аммония шнеком передают в бункер готовой продукции (17) и далее затаривают в резинокордовые контейнеры.

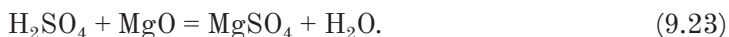
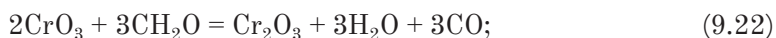
2. Технология переработки отработанных никельсодержащих растворов. Для переработки отработанных никельсодержащих растворов применялась следующая технология. Отработанный раствор из ёмкости (1) закачивается в реактор (3) на $\frac{2}{3}$ объёма, после чего в реактор медленно, не допуская большого вспенивания раствора, подаётся из бункера (2) каустический магнезит до нейтральной реакции (рН = 6,5...7,0). При этом протекает реакция



После окончания реакции (прекращения вспенивания раствора) горячий раствор подвергают фильтрации на фильтр-прессе (4), промывая пасту на поверхности фильтра конденсатом до отсутствия в ней сульфат-ионов. Обезвоженную пасту подают в комбинированную сушилку для сушки и измельчения. Полученный после сушилки порошок зелёного цвета можно использовать для получения красок и эмалей зелёного цвета и титано-никелевого пигмента ярко- или светло-жёлтого цвета (состава $\text{TiO}_2 \cdot 0,07\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0,05\text{NiO}$). Технология получения пигментов приведена в [33; 94]. Фильтрат после фильтр-пресса (4), содержащий сульфат магния, передаётся в ёмкость (8) и далее перерабатывается так же, как и фильтрат, полученный при обработке отработанного и содержащего сульфат меди раствора.

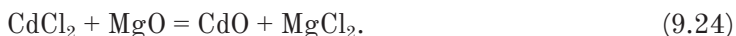
3. Переработка отработанного хромсодержащего раствора. Отработанный хромсодержащий раствор из ёмкости (6) закачивается в реактор (5), туда же медленно, не допуская сильного вспенивания раствора, подаётся формальдегид из ёмкости (6а) и каустический магнезит до pH, равного 6,5...7,0. В реакторе происходит восстановление оксида хрома и взаимодействие с серной кислотой по реакции (9.22 и 9.23) [94].

При нейтрализации в суспензии протекают следующие реакции:



Суспензию подвергают фильтрации на фильтр-прессе (9), полученную после фильтрации пасту передают для сушки и измельчения в комбинированную сушилку (10), а фильтрат — в ёмкость (8). Тонкодисперсный порошок зелёного цвета, полученный после комбинированной сушилки, по всем показателям соответствует хромовому пигменту, а фильтрат из ёмкости (8) используют для отмывки пигментной пасты от водорастворимых солей.

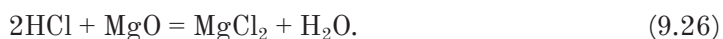
4. Переработка отработанных кадмийсодержащих растворов. Отработанный кадмийсодержащий раствор из ёмкости (1) закачивают в реактор (3), туда же из бункера (2) подают медленно, не допуская сильного вспенивания суспензии, каустический магнезит, доведя pH до 5,0...5,5. В реакторе протекают следующая реакция [96]:



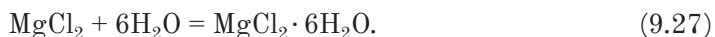
Суспензию, содержащую оксид кадмия, подвергают фильтрации на фильтр-прессе (4), на котором пасту промывают фильтратом или конденсатом от водорастворимых веществ, после чего пасту передают на сушку и измельчение в комбинированную сушилку. Измельчённый в сушилке порошок лимонного цвета передают шнеком в бункер пигмента и используют для изготовления лакокрасочных материалов.

Фильтрат после фильтр-пресса передают в реактор (5), в котором его подогревают до 230 °С, одновременно подавая в реактор каустический магнезит, доводя pH суспензии до нейтрального состояния (до pH, равного 6,5...7,0). При этом в реакторе протекают следующие реакции:

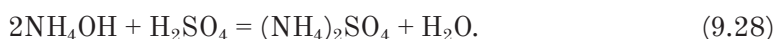




После окончания реакции (прекращается вспенивание) суспензию в реакторе охлаждают до 20...30 °С, циркулируют через паровую рубашку техническую воду. При охлаждении в суспензии протекает реакция кристаллизации бишофита:



Охлаждённую суспензию подвергают фильтрации на фильтр-прессе (9). Сгущённую суспензию бишофита передают для сушки в распылительную сушилку (15), кристаллический бишофит из сушилки шнеком перемещают в бункер готовой продукции и используют для изготовления различных строительных материалов. Аммиачную воду после фильтр-пресса передают в реактор (5а), в который из ёмкости (13) в него добавляется концентрированная серная кислота. В реакторе образуется суспензия сульфата аммония:



Суспензия сульфата аммония перекачивается в ёмкость (14) и далее в распылительную сушилку, откуда высушенный сульфат аммония передаётся в бункер готовой продукции и используется как удобрение.

Качество получаемых при нейтрализации ОГР продуктов приведено в табл. 9.7.

Таблица 9.7

Качественные показатели продуктов, получаемых из хлорсодержащих растворов

Компонент продукта, %	Горькая соль (эпсомит), получаемая из отхода и по ТУ			Бишофит, получаемый из отходов и по ГОСТ		
	Опытный		ТУ 6-18-153-82	Опытный		ГОСТ 7759-73
	I	II		I	II	
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, не менее	96	91	90	—	—	—
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не менее	—	—	—	97	89	97,0
Fe_2O_3 , не более	—	6,0	—	—	6...9	—
H_2SO_4 , не более	—	—	—	0,1	0,2	0,1
NaCl , не более	отс.	отс.	1,0	0,8	1,0	0,8
Нерастворимые в воде, не более	1,0	1,5	3,0	0,2	0,4	0,2

9.4. Получение вязущих из уловленных низкопроцентных токсичных примесей

В промышленности широко применяются различные методы очистки выбросов и промышленных газов от высококонцентрированных токсичных соединений хлора, серы и т. д. Для очистки таких газов с низкой концентрацией токсичных примесей необходимо применение специального оборудования и реагентов, обладающих высокой абсорбционной способностью. Например, известен метод извлечения хлора из промышленных газов сорбцией путём пропускания их через

слой меламина в присутствии водяного пара при объёмной скорости 0,033...0,1 м/с и последующей термодесорбцией меламина (АС № 1754186). Однако этот метод неэкономичен из-за высокой стоимости меламина.

Известен также способ очистки отработанных газов от диоксида серы путём абсорбции его триоксидом серы при температуре 17...44 °С под избыточным давлением с последующей промывкой отходящего газа водой или серной кислотой, а насыщенный диоксид серы перерабатывают в серную кислоту. При осуществлении абсорбции по циклической схеме часть абсорбента, насыщенного SO_2 , выводят из цикла, выделяют из раствора диоксид серы, а адсорбент возвращают в цикл (патент РФ № 2081683). Однако этот способ не может быть использован для очистки указанных выбросов от низкопроцентных сернистых газов в связи с длительностью процесса и высокими затратами на производство серной кислоты.

В связи с этим рекомендуется применение в качестве эффективного реагента для связывания и удаления указанных низкопроцентных примесей из дымовых продуктов 20 %-й магнезиальной суспензией, получаемой репульпацией в воде каустического магнезита и/или доломитовой пыли, улавливаемой при прокаливании доломита при температуре 700...800 °С, путём её циркуляции через газоочищающую аппаратуру (газосборник и скруббер). Процесс связывания хлора в нерастворимые в воде соединения протекает по ранее описанной реакции с образованием хлорида магния.

Суспензия циркулирует постоянно в скруббере до повышения в ней содержания 44...45 %-й концентрации хлорида магния, после чего начинается кристаллизация. Для недопущения образования кристаллов в скруббере суспензия выводится из оборота и вводится новая суспензия из резервной ёмкости. Высококонцентрированная суспензия направляется на охлаждение и кристаллизацию в распылительную сушилку. В распылительной сушилке протекают ранее описанная реакция образования бишофита (9.7) [93].

Получаемый при очистке промышленных выбросов бишофит по качеству значительно выше бишофита, получаемого из подземных вод Волгоградского месторождения, что видно из приведённых данных табл. 9.8 [179].

Эта же технологическая схема предложена и для очистки промышленных выбросов и отходящих газов от низкопроцентных примесей сернистого газа путём

Таблица 9.8

Качество опытного бишофита, по ТУ 6-154-82 и из Волгоградского месторождения

Показатель	ТУ 6-154-82	Опытный образец	Волгоградское месторождение
Массовая доля $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %, не менее	90,0	91,0	89,0
Массовая доля $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, %, не менее	1,0	1,0	1,0
Массовая доля NaCl , %, не более	4,0	—	8,6
Массовая доля $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %, не более	—	1,5	1,0
Массовая доля солей, %, не более	3,0	1,0	1,0
Массовая доля влаги, %, не более	2,5	2,5	1,0
Дисперсность, мм, не более	50,0	50	50,0

циркуляции указанной горячей суспензии через газосборник и скруббер, распылением её через форсунки при температуре 85...90 °С.

При взаимодействии сернистых газов с оксидом магния образуется в зависимости от состава газа сульфат магния по ранее описанной реакции (9.3). Для недопущения забивки форсунок, трубопроводов и гидрозатворов суспензию при содержании в ней сульфата магния 45 % и температуре >50 °С выводят из цикла, не допуская образования кристаллогидратов. При обработке суспензии в распылительной сушилке при температуре 110...120 °С образуются кристаллогидраты горькой соли по ранее описанной реакции. Получаемая горькая соль по качеству значительно превосходит горькую соль, получаемую из морской воды Каспийского моря, что подтверждается данными табл. 9.9 [179].

Таблица 9.9

Качество горькой соли, получаемой из различного сырья

Показатель	ТУ 6-58 154-82	Опытный образец	Из Каспий- ского моря
Массовая доля $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %, не менее	1,0	1,0	1,0
Массовая доля $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, %, не менее	90,0	91,0	89,0
Массовая доля NaCl , %, не более	4,0	0,2	9,6
Массовая доля $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %, не более	—	1,0	1,0
Массовая доля растворимых солей, %, не более	3,0	1,0	1,0
Массовая доля влаги, %, не более	2,5	1,5	—
Дисперсность, мм, не более	50,0	50,0	50,0

В связи с тем, что горькая соль обладает высоким вяжущим свойством, её используют для изготовления магнезиальных огнеупорных материалов и изделий различного назначения.

9.5. Новые перспективы в получении огнеупорных вяжущих

Огнеупорный цемент — это огнеупорный микрозернистый материал, который при взаимодействии со связкой образует вяжущие, обладающие адгезионными свойствами и обеспечивающее огнеупорному бетону после твердения заданные свойства. Огнеупоры являются очень дорогим материалом (до 20 тыс. р. за 1 т) поскольку при их производстве расходуется не только дорогое сырьё, но и высокие энергетические затраты [170; 199]. Одним из основных минералов цементного клинкера в системе C_2S , имеющим температуру плавления около 2 200 °С, представляет большой интерес.

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ образуется при синтезе из стехиометрической смеси оксидов кальция и кремния при температуре 1 350...1 400 °С, плавится при температуре 2 200 °С. Исследования высокотемпературных превращений двухкальциевого силиката позволили выделить в температурном интервале от комнатной температуры до 1 500 °С пять различных структурных форм α , α_n , α_l , β и γ . Более высокотемпературные формы при охлаждении до комнатной температуры невозможно сохранить, если их не стабилизировать инородными ионами с образованием

более объёмных порошков, то есть «напылением» с образованием стекловидной плёнки.

Для стабилизации высокотемпературных модификаций требуются большие количества компонентных примесей, чем для низкотемпературных. При этом могут быть применены сложные добавки, рассчитанные для замещений и Ca, и Si, в качестве которых использованы многочисленные оксиды, например, K_2O , Na_2O , BaO, MnO и др. В связи с этим был проведён большой эксперимент по получению белитового вяжущего путём применения комплексной стабилизирующей добавки, содержащей в себе основной стабилизатор, в качестве которого был применён оксид хрома в смеси с кремнийорганической составляющей. В результате исследований разработана технология и на основе указанной добавки получено известково-кремнезёмистое вяжущее белитового состава, обладающее следующими основными эксплуатационными показателями:

- огнеупорность 1 800 °C;
- начало схватывания — не ранее 2 ч, конец схватывания — не позднее 10 ч;
- нормальная густота 35...37 %;
- предел прочности при сжатии не менее 30 МПа.

9.6. Получение вяжущих и пигментов из кислых шахтных вод

При добыче руд цветных металлов шахтным методом на глубине ниже уровня грунтовых вод из минералов выщелачиваются различные растворимые в воде соединения. Например, при добыче содержащей медь руды в шахте «Центральная» в районе Карабаша (Челябинская область) образуются кислые сточные воды, в которых растворены следующие соединения (мг/л): серная кислота 245...254; сульфаты железа 637...681; медь 75,7...88,9; цинк 108...141. Такие воды нейтрализуют известью, что приводит к образованию шлама, содержащего (%): железо 10...16; медь 1,2...1,7; цинк 2,0...3,0; двухводный гипс 55...70 [41]. Получаемые шламы в количестве более 50 млн т пока не находят промышленного применения, занимая большие территории плодородных земель и загрязняя окружающую среду.

Из указанных шахтных вод возможно получать пигмент и наполнитель путём их нейтрализации гидроксидом бария при эквивалентном молекулярном соотношении к сульфатам, прокаливание продукта осуществляют при 500...900 °C (АС № 1700024). Однако этот способ имеет существенные недостатки: неэкономично применять для процесса дорогостоящие реагенты и высокие энергозатраты.

Шахтные кислые воды наиболее экономично перерабатывать путём предварительного извлечения из них ценных металлов, используя ряд напряжений и вышеприведённые технологии. На первой стадии выделять гидроксид меди из шахтной воды путём введения в неё отходного гарт-цинка (или другого отхода цинка) до pH, равного 4,5...5,5, отделяя осадок на фильтр-прессе и подвергая его сушке в распылительной сушилке. Выделяемый гидроксид меди использовать для получения пигментов.

На второй стадии выделять железо из фильтрата путём введения гарт-цинка до pH, равного 7,5...8,5, отделения на фильтр-прессе осадка гидроксида железа (II), используя его как восстановители для производства железосодержащих пигментов.

На третьей стадии выделять цинк из фильтрата путём переработки его одним из двух ранее приведённых методов с получением оксида цинка и сульфата аммония или гидроксида цинка и гипса по вышеописанной технологии обработкой цинкового купороса хлоридом кальция.

9.7. Производство строительных материалов из отходов магнезита

1. Производство литых изделий из бишофита. Изготовление изделий из литых камней (ИЛК) производится путём заливки специально приготовленной суспензии каустического магнезита и раствора хлористого магния с добавкой к смеси различных материалов в специально приготовленные формы, сушки полученных изделий и покрытия их различными эмалями и лаками. Литые материалы и камни из бишофита обладают специфическими свойствами, находят широкое применение в строительстве, особенно при отделке внутренних помещений и при изготовлении разнообразных изделий. В зависимости от назначения выпускаются различные марки изделий: облицовочные плитки, столешницы, цветочные горшочки и др. ИЛК должны удовлетворять требованиям, приведённым в табл. 9.10.

Таблица 9.10

Физико-химические свойства литых изделий

Параметр	Норма по сортам		Метод испытания
	I сорт	II сорт	
Внешний вид	Не должно быть дефектов		Визуально Методика
Влагопоглощение (влага не должна проникать внутрь), мин, не менее	20,0	15,0	
Блеск, % от эталона, не менее	75,0	70,0	Методика
Цвет изделия	В соответствии с эталонами		Методика
Механическая прочность, МПа	25,0	20,0	ГОСТ 13449-82
Водопроницаемость	Не должно быть влаги через 48 ч		Методика

Для изготовления ИЛК применяется сырьё, требования к которому приведены в табл. 9.11.

Таблица 9.11

Характеристика сырья, применяемого для изготовления ИЛК

Сырьё	ГОСТ, ТУ	Показатель проверки	Данные ТУ	
			I сорт	II сорт
Каустический магнезит	ГОСТ 1216-75	Массовая доля MgO, %	87,0	83,0
		Массовая доля CaO, %, не более	2,2	2,5
		Массовая доля Na ₂ O, %, не более	7,4	8,8
		Остаток на сите № 0045, %, не более	5,0	8,0

Сырьё	ГОСТ, ТУ	Показатель проверки	Данные ТУ	
			I сорт	II сорт
Магний хлористый технический	ГОСТ 7759-73	Массовая доля Mg^{+2} , %, не менее	11,8	10,0
		Массовая доля $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менее	97,0	89,0
		Массовая доля сульфатов, %, не более	1,1	2,5
		Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не более	0,4	0,6
Мраморная пыль		Массовая доля SiO_2 , %, не более	5,0	10,0
		Остаток на сите № 0045, %, не более	10,0	15,0
		Массовая доля влаги, %, не более	0,5	1,0
		Массовая доля $CaCO_3$, %, не менее	88,0	88,0
Лак КО-075	ТУ 6-02-13060-87	Массовая доля нелетучих веществ, %	33...40	33...40
		Вязкость по ВЗ-1, не менее	12,0	10...20

Всё сырьё перед применением проверяется на соответствие нормативно-технической документации по паспортам и анализам лаборатории, а также внешнему виду. Рецепт сырьё приведена в табл. 9.12.

Для получения магнезальной смеси, заливаемой в формы, указанные виды сырья берут по объёму (соответствующему весу) специально подготовленными ёмкостями или дозаторами с отклонением $\pm 4,0\%$. Расчётное соотношение объёма и массы приведены в табл. 9.13.

Таблица 9.12

Рецептура применяемой смеси для изготовления ИЛК

Сырьё	Количество смеси	
	Массовый процент	Граммов на 1 л смеси
Каустический магнезит	38,3	680
Хлористый магний	20,2	359,0
Мраморная пыль	0,6	12,0
Вещество ОП-7 или ОП-10	0,0...0,3	0,03
Вода	20,5	365,0

Таблица 9.13

Соотношение компонентов в зависимости от объёма смеси

Компонент	Объём приготавливаемой смеси и количество компонентов		
	5,0 л	10,0 л	15,0 л
Каустический магнезит	3,28...3,40	6,56...6,80	9,84...10,2
Хлористый магний, кг/л	2,00...1,80	4,00...3,60	6,00...5,40
	2,56...2,30	5,12...4,60	7,68...6,90
Мраморная пыль, %	0,04	0,08	0,12
Вода общая, л	1,80	3,60	5,40
Вода дополнительная, л	1,29	2,58	3,87

В зависимости от потребности изготавливают реакционную смесь заданной плотности от 1,28 до 1,35 г/см³ с добавлением воды и ОП-10 или ОП-7, перемешивают, после чего добавляют расчётное количество каустического магнезита. Суспензию перемешивают в течение 15 мин. Проверив готовность форм для заливки реакционной массы, в смеситель добавляют расчётное количество мраморной пыли и после перемешивания массы в течение двух минут смесь разливают в приготовленные формы. В случае быстрого загустевания реакционной массы в смеситель добавляют по 150...200 см³ избыточной воды при интенсивном перемешивании. Формы, покрытые тефлоном (фторопластом 40 ДП или 30 П), а также формы для облицовочных плиток не смазывают, а проверяют на чистоту и покрывают плёнкой «контур». После затвердевания массы (через 8 ч после заливки) изделия извлекают из форм и ставят на стеллажи для сушки и «дозревания» на период в зависимости от температуры сушки:

- при комнатных условиях (18...20 °С) — на 15 сут;
- при температуре 70...90 °С — на 6...8 ч.

После сушки изделия, в зависимости от назначения, покрывают различными растворами полимеров (раствором перхлорвинилового смолой в этилацетате и кремнийорганическим лаком «КЮ») разными способами — окунанием или обливом. После того, как эмаль стекает в поддон, его вынимают из камеры и устанавливают в сушильный шкаф, обогреваемый горячим воздухом с температурой 60...65 °С. После сушки плиток в течение двух часов поддон вынимают из сушильного шкафа и после охлаждения помещают снова в окрасочную камеру на покрытие их лаком «КЮ» методом облива. После второй сушки плитки направляют на упаковку и складирование.

2. Изготовление брусьев на основе бишофита и опилок. Широкое применение в домостроении находят дерево и цемент, а также изделия, изготовленные на основе отходов деревообработки (стружка, опилки) и бишофита. На повышение качества и срок службы изделий из древесины оказывают влияние методы обработки дерева и изготовление изделий. Например, применение в качестве сырья для изготовления паркета модифицированной газообразным аммиаком древесины твёрдых лиственных пород с последующей высококачественной вакуумной сушкой пропитанных заготовок повышает качество изделий. В таких условиях древесина обрабатывается аммиаком во всём объёме (а не только с поверхности, как при традиционном тонировании) и приобретает тёмную окраску морёных пород с дополнительным улучшением показателей форм стабильности и износостойкости.

Повышают качество паркета по сравнению с обычной распиловкой шашечкой перпендикулярная распиловка и применение наклонной диагональной распиловки древесины, заключающейся в прострагивании уложенных планок без выравнивания их краёв. Сравнение такого паркета с традиционным паркетом и торцевой шашкой подтверждает его преимущества. После выдерживания модифицированных паркетных планок в течение 24 ч при относительной влажности воздуха около 100 % они набухают на 0,1...0,2 %, в то время как традиционные паркет и шашка на 0,8...1 %. Выход готовой продукции из круглого берёзового тонкомера (диаметром 120...140 мм) составляет для диагонального паркета 70...80 %, для других видов 50 % [228].

Ещё большее применение в домостроении находят отходы древесины (например, опилки) в регионах, в которых имеются в незначительных объёмах сырьевые ре-

сурсы для строительных материалов, например, в Архангельской области. В этом регионе широко применяется метод получения древесных брусьев с использованием опилок и бишофита, сущность которого заключается в обработке опилок раствором бишофита с последующим прессованием изделий.

При этом в зависимости от состава сырья образуются магнезиальные бетоны по реакциям [179; 244]:



Время схватывания таких магнезиальных вяжущих веществ зависит от состава смеси и условий и изменяется от 45 мин до 12 ч.

Однако более экономично применять для изготовления указанных строительных изделий (брусьев, пригодных для домостроения) бишофит, получаемый из отработанных растворов травления металлов.

Такая технология для изготовления теплоизоляционных материалов (брусьев) подтверждена результатами создания ряда установок по их получению предприятием «Втордерево» и строительством домов в Архангельской области.

Технологическая схема получения брусьев (досок) на основе магнезиальных вяжущих приведена на рис. 9.3.

Технология подготовки сырья состоит в затаривании в бункеры заданного состава проанализированного сырья, взятого в следующем соотношении: (15...20) : (45...60) : (20...40). Сырьё в заданном соотношении передаётся в смеситель (4), где оно в течение 15...20 мин перемешивается и передаётся в накопитель (5). По мере заполнения накопителя готовая смесь распределителем (6) под давлением передаётся на пресс (7), где она прессуется в брусья (доски), которые на выходе из пресса разрезаются ножом (8) и подаются в сушилку (9). Сушка изделий проводится дымовыми газами при температуре 80...90 °С в течение 24 ч.

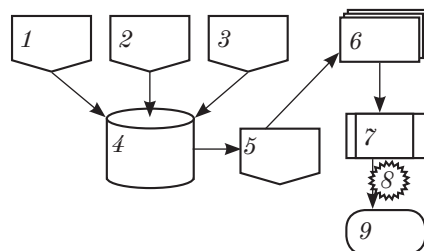


Рис. 9.3. Технологическая схема получения брусьев: 1 — бункер сернистого магния; 2 — бункер MgO; 3 — бункер опилок; 4 — смеситель; 5 — бункер-накопитель смеси; 6 — распределитель пресс-массы; 7 — прессовая установка; 8 — пила; 9 — сушилка изделий

9.8. Методы получения строительных материалов из отходов добычи и обогащения саткинских магнезитовых руд

При добыче и обогащении магнезитовых руд саткинским комбинатом «Магнезит» ежегодно образуется примерно от 600 до 800 тыс. т отходов вмещающих пород, некондиционных магнезитовых руд и магнезита 3 и 4-го сорта, обогащение которых неэкономично [136]. В последние 15 лет на комбинате пытаются использовать ежегодно до 10 тыс. т этих отходов в дорожном строительстве, в виде бутового камня, щебня, а также различного состава мелочи для подсыпки дорог. Однако применение в таком количестве отходов не решает эту проблему. Она требует более интенсивного и комплексного подхода.

На кафедре строительных материалов Южно-Уральского государственного университета в течение 15 лет ведутся исследования по изучению возможности получения на основе магнезита 3 и 4-го сортов, а также доломитов магнезиальных вяжущих. Разработаны технические условия на магнезиальные вяжущие и технологии получения таких вяжущих из кристаллических магнезитов указанных сортов, а также из бруситовых пород, непригодных для производства огнеупоров [172].

С целью повышения водостойкости хлормagneзиальных материалов, снижения их гигроскопичности и неравномерности изменения объёма твердеющего материала на магнезиальном вяжущем, разработаны методы модифицирования свойств этих материалов, специально подобраны добавки, значительная часть которых является побочными продуктами металлургических и химических производств. Так, например, эффективными модифицирующими добавками для магнезиальных вяжущих и бетонов являются шлаки, микрокремнезём, золы, пиритные огарки, бой керамического кирпича, горелые породы и т. д.

Учитывая это, разработан ряд материалов с особыми свойствами. Например, цветные штукатурные и шпаклёвочные составы для внутренней и наружной отделки стен зданий, ксилолитовые составы для производства стекломagneзитового листа, тёплых полов и внутренних перегородок зданий, мелкозернистые цветные составы для создания малых архитектурных форм. Разрабатываются ячеистые бетоны, не требующие автоклавной обработки и сопоставимые с бетоном на цементном вяжущем автоклавного твердения, и другие материалы, внедрение которых позволит расширить применение отходов комбината «Магнезит».

Г л а в а 10

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

10.1. Свойства и методы получения жидкого стекла в промышленности

Жидкое стекло представляет собой мицеллы сложного состава. Его получают двух марок (калиевое и натриевое) путём термообработки чистого кварцевого песка совместно с содой (K_2CO_3 или Na_2CO_3) в печах при температуре 1 600 °С, разливки плава в формы с получением при охлаждении силикатной глыбы. Силикатная глыба растворяется в автоклаве в воде при температуре 110...120 °С с получением жидкого стекла приведённого в табл. 10.1 качества [199].

Таблица 10.1

Качество жидкого стекла, получаемого по термической технологии (ГОСТ 13078-81)

Показатель	Содовый	Содово-сульфатный	ГОСТ 13078-81
Массовая доля SiO_2 , %	71,5...76,6	71,5...73,5	71,0...73,0
Массовая доля Fe_2O_3 и Al_2O_3 , %, не более	0,6	1,0	0,4...0,8
Массовая доля оксида кальция, %, не более	0,1	0,2	0,2
Массовая доля оксида калия или натрия, %	22,5...27,6	25,3...27,3	24,8...26,7
Силикатный модуль	2,7...3,5	2,7...3,0	2,7...3,3
Плотность, г/см ³	1,36...1,50	1,36...1,50	1,30...1,50

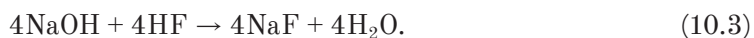
Жидкое стекло состоит из мицелл (геля) сложного состава, при отверждении которого образуются твёрдые изделия различного назначения. Процесс отверждения жидкого стекла, заключающийся в коагуляция мицелл, протекает с образованием геля, обеспечивающего в дальнейшем твердение изделий. Согласно этой теории, твердение жидкого стекла происходит путём коагуляции геля кремнекислоты и перехода его в форму $(SO_2)_n$. В связи с этим увеличение в жидком стекле кремниевой кислоты ускоряет твердение массы и повышает прочность изделия.

По второй теории жидкое стекло вступает в химическое взаимодействие с отвердителем — например, кремнефтористым натрием с образованием коллоидной кремнекислоты, которая вследствие синерезиса уплотняется, образуя гель, цементирующий зёрна заполнителя [15; 199]:



где m — силикатный модуль.





Твердение происходит по реакции перекристаллизации с образованием геля кремниевой кислоты по схеме



Недостатки традиционной технологии получения жидкого стекла:

- высокие расходы чистого кварцевого песка и энергетические затраты при его получении;
- многостадийность процесса (плавка сырья, разливка плава, растворение силикат-глыбы);
- недостаточная водостойкость и прочность получаемых на его основе изделий [91].

В связи с этим получать жидкое стекло традиционным методом экономически невыгодно, особенно при наличии в регионах в значительных объёмах кремний-содержащего сырья и тонкодисперсных отходов производств с высоким содержанием кремнезёма.

Влияние адсорбционного модифицирования на жидкое стекло объясняется наличием на его поверхности активных групп: а) недиссоциированных силанольных ($\text{Si}-\text{OH}$); б) силоксановых связей ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$); в) диссоциированных групп, являющихся отрицательными центрами ($\equiv\text{Si}-\text{O}-$) и определяющих отрицательный заряд поверхности. Наличие таких групп зависит от pH растворов: в кислой среде преобладают силановые группы. Наличие отрицательных центров позволяет модифицировать поверхность катионами, ПАВ и полимерами. Изменяя количество ПАВ, возможно регулировать тип структурообразования жидкого стекла [199; 201].

Добавки, вводимые в жидкое стекло, оказывают существенное влияние на его свойство. Так, например, гидрокарбонаты аммония и натрия повышают водостойкость материалов на основе растворов щелочных силикатов. Кислые соли фосфорной кислоты повышают температуроустойчивость, механическую прочность и кислотостойкость. Применение органических реагентов усиливает адгезию жидких стёкол, повышает водостойкость и прочность материалов на их основе. В качестве модификаторов жидкого стекла применяют $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , MgO , MgSiF_6 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, BaO , $\text{Si}(\text{OH})_2$, ZnO , ZnO_2 , CaF_2 , MgF_2 , AlF_2 , CuF_2 , ZnF_2 .

Модифицирующие добавки в зависимости от влияния на качество жидких стёкол подразделяются на шесть групп [201].

К первой группе относятся кислотные добавки, понижающие щёлочность и способствующие формированию полисиликатных ионов, повышающих модуль жидкого стекла. К таким добавкам относятся вещества, pH растворов которых меньше 11, — неорганические и органические кислоты, кислые соли, пиросоли, соли слабых оснований.

Вторая группа модификаторов — осаждающие оксиды, гидроксиды, соли, органические соединения поливалентных металлов, образующие силикаты с меньшей растворимостью, чем щелочные силикаты. При их введении не снижается агрегативная устойчивость раствора жидкого стекла.

Третья группа — высаливающие добавки (нормальные соли щелочных металлов, нейтральные электролиты), вызывающие перераспределение сольватной

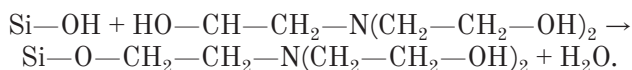
воды, что способствует полимеризации силикат-ионов и формированию низкоосновных силикатов.

В четвёртую группу входят гидрофобные добавки (вещества, образующие кристаллогидраты или тонкодисперсные наполнители, цеолиты), связывающие физически или химически воду, повышая концентрацию растворов щелочных силикатов, способствуя их полимеризации.

В пятую группу входят сшивающие добавки (спирты, простые эфиры, кетоны, амины, амиды — неионные водорастворимые соединения), способствующие за счёт электродонорных групп сшиванию кремний-кислородных олигомеров.

В шестую группу входят кремнийсодержащие вещества — активный кремнезём, силикатные стёкла, галогениды кремния, фторсиликаты, силициды. Взаимодействуя с растворимыми стёклами, такие вещества повышают концентрацию силикат-ионов в растворе, что способствует полимеризации.

Модификацию жидких стёкол проводят как на стадии его получения и при растворении силикат-глыбы, так и введением добавок в готовое стекло. Для модификации жидких стёкол применяют органические жидкости, которые могут проявить себя как ПАВ, улучшающее взаимодействие связки с наполнителем. Жидкое стекло может за счёт гидроксильных групп (ионный обмен) и координационной ненасыщенности кремния взаимодействовать с органическими соединениями. Так, например, молекулы триэтаноламина могут образовывать в результате поверхностной реакции с атомами кремния кварцевого наполнителя сложные эфиры по реакции [200]



По данным замера скорости протонной релаксации, введение триэтаноламина интенсифицирует поликонденсационные процессы в жидких стёклах, например, приводит к повышению вязкости, связанной со структурообразованием. Введение тиомочевины ускоряет растворение силикат-глыбы. Органические модификаторы также повышают адгезию к кварцевому наполнителю и прочность материала. Результаты влияния органических соединений на свойства жидкого стекла приведены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Влияние органических добавок на свойства жидкого стекла

Модификатор	Массовая доля модификатора, %	Повышение прочности, %	
		Воздушное твердение	Термообработка
Триэтиламин	1,0	80	20
Триэтаноламин	0,5	220	28
Глицерин	0,5	70	39
Ацетоуксусный эфир	0,25	210	34
Триацетин	0,25	180	34
Полиакриловая кислота	0,25	220	27
Фенолоформальдегидная смола	2,0	55	34

Устойчивость связок сохраняется, если модификатор вводят в количестве не более 0,25 %. В интервале некоторых значений pH сосуществуют алюминатные и силикатные комплексные ионы, на чём и основано получение алюмосиликатной связки. Разработаны также технологии получения галлатных, германатных, боратных связующих. Из перечисленных связующих наиболее эффективными являются алюмосиликатные, которые широко применяются для изготовления строительных, в том числе и теплоизоляционных и жаростойких материалов, обладающих наибольшей прочностью.

Для отверждения жидкого стекла и изделий на его основе кроме кремнефтористого натрия применяются фосфаты кальция, магния, цинка, железа, алюминия и др. При отверждении жидкого стекла фосфатами образуется в процессе взаимодействия кремниевой кислоты с фосфатами трёхмерная структура. Особенно эффективно применение в качестве отвердителя жидкого стекла фосфатных связующих, получаемых с использованием трёх- и четырёхвалентных металлов, например, фосфат алюминия или титана.

10.2. Перспективные методы получения жидкого стекла из отходов производств

10.2.1. Особенности взаимодействия оксида кремния со щёлочью

Оксиды с высоким значением ионного потенциала (SiO_2 , Al_2O_3 и др.) образуют с водой высококонцентрированные суспензии. Например, SiO_2 (кварцевое стекло) при длительном помолу образует на поверхности частицы различной формы кремниевой кислоты, количество которых возрастает в зависимости от времени измельчения, что подтверждается приведёнными данными табл. 10.3 [199].

Таблица 10.3

Изменение количества кремниевой кислоты от времени измельчения и pH растворов

Параметр	Время измельчения, ч		
	6	12	24
Плотность суспензии, г/см ³	1,97	2,06	2,14
Количество общей кремнекислоты, г/л	0,23	0,52	0,62
pH среды	11,45	12,20	12,72

При повышении температуры измельчения SiO_2 до 60...80 °C увеличивается удельная поверхность частиц до 5 000...6 000 см²/г и растворимость диоксида кремния, снижается количество связанной воды, а концентрация водной керамической вяжущей суспензии достигает 0,71...0,75 г/л. В этот период повышается вязкость кремнекислоты, что объясняется максимальной скоростью её полимеризации. Такая особенность поведения тонкодисперсного стекла позволила разработать технологию получения жидкого стекла из тонкодисперсного оксида кремния и щёлочи при нагревании смеси до определённой температуры. Учитывая такое свойство оксида кремния, жидкое стекло возможно получать из различных видов сырья и отходов производств, содержащих оксид кремния.

10.2.2. Получение жидкого стекла жидкофазным методом

Жидкое стекло возможно получать также жидкофазным способом путём обработки тонкодисперсной кремнийсодержащей пыли щёлочью при нагревании. Наиболее экономично жидкое стекло получать в автоклаве при температуре 100...120 °С [91; 96]. Учитывая это и наличие на предприятиях области тонкодисперсной кремнийсодержащей пыли, в промышленных условиях отработан ряд технологий получения жидкого стекла жидкофазным способом примерно при таких же условиях. Так, рекомендованы способы получения жидкого стекла из пыли производства ферросилиция и ферросиликокальция при температуре 95...120 °С. Качество получаемого таким способом жидкого стекла соответствует требованиям ГОСТ, оно используется не только для изготовления различных замазок, но и для производства силикатных фасадных красок с добавкой в качестве отвердителя однозамещённых фосфатов.

Рекомендован также способ повышения модуля, вяжущих свойств и стабильности жидкого стекла, включающий смешение низкомолекулярного жидкого стекла с аморфным кремнезёмом, предварительно обработанным четвертичным аммониевым основанием при их массовом соотношении (4,9...11,7) : (17,6...26,5) (АС № 1456361).

Применяются также методы получения жидкого стекла с использованием соединений калия, например, способ гидротермального получения раствора силиката калия, включающий взаимодействие раствора гидроксида калия с предварительно обожжённым при температуре 1 200...1 700 °С кварцевым песком, взятым в стехиометрическом количестве или в избытке не более 100 % от стехиометрии в расчёте на силикатный модуль продукта, в автоклаве при температуре 200...230 °С (АС № 2031839).

Возможно также использовать для получения жидкого стекла щелочной раствор, извлекаемый водой из тонкодисперсной пыли производства ферросиликомарганца, содержащий 7,1 % Na_2O и 34,3...40,2 % K_2O . Так, например, применяется способ получения жидкого стекла, для повышения чистоты готового продукта включающий обработку мелкодисперсного кремнезёмсодержащего сырья в щелочном растворе при нагревании, отделение продукта от непрореагировавшего осадка, применение в качестве сырья стеклобоя — отхода стекольной промышленности; обработку ведут в растворе с концентрацией по Na_2O 100...120 г/л при 110...200 °С в течение 0,5...2,0 ч (АС № 1650557).

Также применяется способ получения высокомолекулярного жидкого стекла, включающий смешение низкомолекулярного жидкого стекла с аморфным кремнезёмом, отличающийся тем, что для ускорения процесса, повышения стабильности и вяжущих свойств продукта, аморфный кремнезём предварительно обрабатывают четвертичным аммониевым основанием при их массовом соотношении (4,9...11,7) : (17,6...26,5) (АС № 1456361).

Известно применение в качестве сырья для получения жидкого стекла предварительно измельчённой высококремнезёмной горной породы (опоки) при нагревании раствора щёлочи с концентрацией Na_2O 80...150 г/л в течение 10...25 мин при 90...94 °С (АС № 1611860). Получать жидкое стекло можно, используя в качестве сырья измельчённого в шаровой мельнице в воде кремнезёмсодержащего материала (перлита, стеклобоя, шлака или золы) в присутствии гашёной извести,

взятой в количестве 15...35 % от массы кремнезёмсодержащего материала, и соды при их массовом соотношении 1: (1,43...2) (АС № 1636336).

Учитывая наличие в области отходов тонкодисперсной пыли приведённого в табл. 10.4 химического состава, наиболее экономично получать жидкое стекло с использованием таких отходов [96].

Таблица 10.4

Химический состав отходов производств,
применяемых для изготовления связующих, %

Отходы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cu ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Пыль ферросилиция	83...96	0,7...1,5	0,3...1,0	1,0...4,1	–	3...13
Пыль ферросиликохрома	83...93	0,3...1,5	1,0	0,3	0,2...0,5	0,5...4,9
Шамотная пыль	50...62	30...40	0,4...0,6	0,3...0,9	–	1,9...3,5
Динасовая пыль	65...96	0,1...2,5	0,2...3,0	0,1...0,7	–	0,3...3,5

Сущность технологии заключается в обработке пыли уноса гидроксидом натрия в автоклаве при температуре 110...120 °С [15]. При обработке протекает приведённая реакция и получается высокого качества жидкое стекло:



В процессе подачи щёлочи температура в автоклаве за счёт теплоты нейтрализации смеси подымается до 120 °С. После окончания процесса и снижения давления в автоклаве производят выгрузку жидкого стекла в ёмкость. Через 16 ч отстоя отбирают пробу, верхнюю часть суспензии сливают в ёмкость, а нижнюю часть (непрореагировавший шлам) повторно используют в процессе получения жидкого стекла. Качество получаемого жидкого стекла соответствует ГОСТ 13078-81.

Тонкодисперсная пыль ферросплавов с высоким содержанием оксида кремния со средним размером частиц до 0,15 мкм и удельной поверхностью 1 100...2 500 м² (микрокремнезём — МК) образуется в процессе нагрева кварцита до температуры 2 000 °С в электродуговых печах из монооксида кремния, выделяемого в газообразной аморфной форме путём взаимодействия с кислородом. В связи с такими свойствами МК вступает в реакцию с гидроксидом кальция, освобождаемым при гидратации портландцемента, повышая жаростойкие свойства вяжущего. При контакте с водой частицы МК, адсорбируясь на зёрнах цемента и заполнителя, повышают силы притяжения между ними, способствуя коагуляции смеси и интенсифицируя процесс структурообразования, что повышает физико-механические свойства изделий.

Микрокремнезём также активно взаимодействует со щелочными реагентами, особенно с NaOH, KOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, Na₂SO₃, что позволяет использовать его для получения и других вяжущих, в том числе жидкого стекла, лёгких жаропрочных бетонов и т. д.

Высокая активность такого микрокремнезёма подтверждается приведёнными далее способами использования пыли уноса производства ферросилиция для получения различных вяжущих, применяемых для изготовления разнообразных строительных материалов. Так, пыль уноса производства ферросилиция

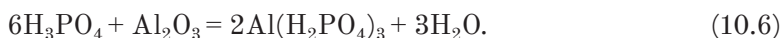
применяется в смеси с молотой негашёной известью для изготовления вяжущего, используемого для производства строительных растворов при следующем соотношении компонентов (%): пыль уноса ферросилиция 54...64; молотая негашёная известь — остальное (АС № 1813759).

Для получения вяжущих, применяемых для штукатурочных растворов, используется пыль уноса производства ферросилиция в смеси с аспирационной пылью извести обжиговых печей при их содержании (%): пыль уноса 30...40; пыль извести 60...70 (АС № 1815256).

Для получения вяжущих с повышенной морозостойкостью и адгезией и низким высолообразованием применяется пыль уноса производства ферросилиция и обожжённая смесь кремнекальцевого и кремнезёмистого шламов-отходов производства ферросилиция, взятых в соотношении 1 : (1,5...12), при следующем содержании компонентов (%): пыль уноса производства ферросилиция 30...55; обожжённый отход указанного шлама 45...70 (АС № 1490103).

Применение такой активной пыли уноса позволяет на её основе организовать производство жидкого стекла, что не только снизит энергетические затраты его производства и упростит технологический процесс, но и значительно повысит качество жидкого стекла.

Пыль производства шамота возможно использовать для получения жидкого стекла после её предварительной обработки ортофосфорной кислотой 75 %-й концентрации при нагревании смеси до 100 °С, в процессе которого происходит взаимодействие ортофосфорной кислоты с оксидом алюминия [128; 201]:



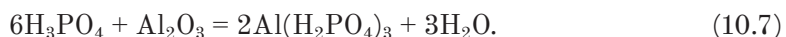
Образованный в процессе однозамещённый растворимый фосфат алюминия отделяется от суспензии фильтрованием и используется как отвердитель жидкого стекла, а осадок с более высоким содержанием оксида кремния (70...80 %) можно применять для получения жидкого стекла по приведённой выше технологии.

В промышленности жидкое стекло находит широкое применение для изготовления теплоизоляционных материалов и изделий с низкой объёмной массой и малой теплопроводностью, с высокой огнестойкостью и температуропроводностью [84; 219]. Различают вспученные жидкостекольные материалы, представляющие собой высокопористые материалы гидратированных растворимых стёкол, и композиционные материалы, состоящие из гранулированного жидкого стекла и связующего. Вспученные жидкостекольные материалы производят термическим или химическим методом путём введения в нагретое жидкое стекло различных добавок. Основным недостатком таких теплоизоляционных материалов является ограниченная водостойкость. Повысить водостойкость материалов возможно введением в реакционную смесь или в жидкое стекло перед распылением или гранулированием различных добавок, что в значительной степени повышает затраты на их изготовление.

10.2.3. Особенности получения жидкого стекла из пыли ТЭС и шламов каолина

При сухом золоудалении с газами при сжигании угля уносится значительное количество тонкодисперсной пыли, химический состав которой приведён в гл. 4. Для производства жидкого стекла возможно эффективное применение такой золы уноса и немагнитной фракции, получаемой при магнитной обработке золы Экибастузского месторождения. Также пригодны для производства жидкого стекла шламы, получаемые при обогащении каолина, содержащие 66,7 % оксида кремния, 21,9 % оксида алюминия и 2,4 оксида калия [91].

Особенность технологии получения жидкого стекла из указанных отходов, в отличие от приведённой выше из микрокремнезёма, заключается в предварительной обработке отходов золы 65 %-й ортофосфорной кислотой при температуре 100 °С [201]. При обработке протекает следующая реакция:



При обработке с ортофосфорной кислотой указанного отхода прореагируют также примеси кальция, магния и натрия, которые вместе с фосфатом алюминия перейдут в раствор и отделятся на фильтре или отстоем от осадка (шлама, содержащего до 95 % тонкодисперсного оксида кремния). Такая связка (в ней соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,3...0,7$) снижает вспучивание массы и позволяет применять полусухое формование строительных материалов. Кроме того, она может использоваться как отвердитель жидкого стекла при производстве жаростойких материалов и изделий. Отделённый шлам оксида кремния подвергают взаимодействию со щёлочью в автоклаве при температуре 120...130 °С с образованием жидкого стекла, пригодного для производства строительных и огнеупорных изделий.

10.3. Жаростойкие вяжущие и бетоны на основе жидкого стекла

Многолетними исследованиями по использованию жидкого стекла для производства жаростойкого бетона в ВНИИжелезобетона были установлены закономерности влияния состава жидкого стекла и его отвердителей, а также тонкомолотых добавок и заполнителей на физико-химические свойства жаростойких лёгких бетонов различного назначения: ячеистые жаростойкие бетоны, химически стойкие бетоны и жаростойкие газобетоны [168; 203]. В процессе проводимых исследований было установлено:

1. В составах бетонов на жидком стекле традиционный отвердитель — кремнефтористый натрий — возможно заменить на материалы, содержащие силикаты или алюминаты кальция, что позволит повысить температуру применения тяжёлых жаростойких бетонов с 100 до 1350 °С, регулировать среднюю плотность от 400 до 700 кг/м³, повысить максимальную прочность до 7,5 МПа и термостойкость до 25 воздушных теплосмен и, значит, получить возможность применять такие бетоны в монолитном варианте, в виде отдельных элементов, а также заранее готовить в виде сухих смесей.

2. Такие бетоны отличаются также повышенной стойкостью к образованию окалина, что позволяет их применять для футеровки подин нагревательных газовых

печей кузнечного производства и для изготовления индукторов технологических линий подшипникового производства.

3. Преимущество жаростойких бетонов на основе силикат-натриевой композиции перед жидкостекольными состоит в том, что применение отвердителей не требуется, а затворение смесей осуществляется водой, и в возможности применять в монолитном варианте, в виде отдельных блоков и выпускать в виде сухих смесей.

4. Выданы рекомендации предприятиям по организации выпуска огнеупорных изделий для защиты следующих видов оборудования:

- многоподовых печей для сжигания серного колчедана и печей кипящего слоя;
- грубых пылеуловителей и пылевых камер для очистки конверторного газа;
- футеровок прибыльных надставок, вагонеток туннельных печей;
- для изготовления лётков содорегенерационных агрегатов и т. д.

5. Жидкостекольные огнеупорные обмазки в виде жаростойких растворов для снижения образования окалины возможно применять для кладки штучных огнеупоров и защиты футеровок термических печей кузнечного производства. Температура применения защитных обмазок на основе жидкого стекла находится в пределах 1 100...1 400 °С в зависимости от типа отвердителя и вида заполнителей. Такие обмазки возможно наносить на кирпичные футеровки с помощью торкрет-пушек, а выпускать в виде сухих смесей. Сырьевые компоненты для жаростойких растворов можно применять из промышленных отходов химии, нефтехимии, машиностроения и металлургии [167].

На основе жидкого стекла и добавок в зависимости от назначения получаемых материалов разработаны и применяются в различных отраслях промышленности приведённые далее теплоизоляционные изделия, в том числе и пенобетоны. Так, например, получают с низкими теплопроводностью и объёмной массой теплоизоляционные материалы из шихты, включающей жидкое стекло, вспученный вермикулит, перлит и дополнительно алкилсиликонат при следующем соотношении компонентов (%): вспученный вермикулит 39...59; жидкое стекло 29...39; перлит 11...18; алкилсиликонат 3,0...5,0 (АС № 992399).

Применяется сырьевая смесь для изготовления листовых строительных материалов конструкционного назначения с повышенной водостойкостью и шуруподержанием, включающая вспученный перлит, древесное волокно, гидрофобизатор и жидкое стекло с отвердителем (этиленгликолем) при следующем соотношении компонентов (масс. частей): вспученный перлит и/или древесное волокно 40...60; гидрофобизатор 3...8; жидкое стекло 35...50; этиленгликоль 2...12 (АС № 1270142).

Сырьевая смесь применяется также для изготовления теплоизоляции с низкой теплопроводностью, включающая неорганический заполнитель, вспученный вермикулитовый компонент фракции 1...2 мм и пористые гранулы фракции 2...10 мм в виде капсул, глину и жидкое стекло, при следующем соотношении компонентов (%): пористые гранулы фракции 2...10 мм 45...55; вспученный вермикулит фракции 1...2 мм 3...10; глина 3...8; жидкое стекло 30...40 (патент РФ № 2189956).

Жидкое стекло с модулем 1,5...3,0 и силикатная глыба применяются для изготовления керамической массы, используемой для производства отливочной плитки и включающей тонкомолотый перлит, воду, щелочной компонент и глину, взятых в следующем соотношении компонентов (%): тонкомолотый перлит 58...70; вода 5...7; силикат-глыба 8...12; жидкое стекло 5...8; глина 12...15 (АС № 1458354).

Повышает термостойкость и снижает водопотребление теплоизоляционных изделий применение для их изготовления сырьевой смеси, включающей вспученный перлит фракции $<0,63$ мм и полученное из отходов жидкое стекло, тонкомолотый туф и щелочные алюмосиликаты при следующем соотношении компонентов (%): вспученный перлит 15...28; жидкое стекло 28...50; тонкомолотый туф 12...20; щелочные алюмосиликаты 16...23 (АС № 1629278).

Основные показатели теплоизоляционных материалов (объёмная масса 390...400 кг/м³; коэффициент теплопроводности 0,081...0,083 ккал/(м² · ч · °С); прочность на сжатие 14,3...15,8 кгс/см²; линейная усадка при 600 °С 2,7...3,1 %; температура термообработки 200 °С), получаемых из смеси жидкого стекла, вспученного перлита, цементной пыли и железистого шлака цветной металлургии, повышаются при следующем соотношении компонентов (%): жидкое стекло 30...45; вспученный перлит 40...45; цементная пыль 5...20; железистый шлак цветной металлургии 5...10 (АС № 1604739).

Существует способ получения качественного защитного покрытия, включающего калиево-натриевое жидкое стекло, кварцесодержащий компонент, тальк и оксид цинка при следующем соотношении компонентов (%): калиево-натриевое жидкое стекло 45...60; кварцесодержащий компонент 20...30; тальк 5...15; оксид цинка 5...15 (АС № 2147563).

Применяется также более термостойкая композиция для изготовления изоляционного покрытия, включающего жидкое стекло, портландцемент и магнийсодержащий наполнитель, в качестве которого используют отработанный совелит, при следующем соотношении компонентов (%): жидкое стекло 40...53; портландцемент 20...26; отработанный совелит 21...40 (АС № 1076413).

Более прочные теплоизоляционные изделия получают за счёт использования при их изготовлении композиции, включающей жидкое стекло, вспученный перлит, оксид кальция и дополнительно диоксид углерода при следующем соотношении компонентов (%): жидкое стекло 40...65; вспученный перлит 30...44; оксид кальция 3,5...6,0; диоксид углерода 1,5...10 (АС № 1491847).

В больших объёмах такое жидкое стекло возможно применять также для изготовления стеклянной ваты, применяемой для производства теплоизоляционных изделий. Прочность теплоизоляционных изделий повышается при добавке к жидкому стеклу щелочных суспензий алюминия или цинка. На качество теплоизоляционных материалов, получаемых на основе жидкого стекла, существенное влияние оказывает его состав и метод отверждения, а также вводимые в него различные модифицирующие добавки.

Однако применяемые для изготовления жаростойких теплоизоляционных материалов и изделий все перечисленные виды сырья дорогостоящие, а некоторые из них дефицитны или без специальной обработки не соответствуют требованиям сырья для производства таких материалов и изделий. В то же время в стране в значительных объёмах имеются различные промышленные отходы, которые возможно использовать для получения жидкого стекла и водостойких и более прочных теплоизоляционных изделий на его основе.

10.4. Жаростойкие пористые заполнители на основе силикатонатриевой композиции

Одним из примеров расширения использования натриевого жидкого стекла для производства высококачественных теплоизоляционных материалов являются результаты исследований, проведённых в Самарском государственном университете, в ходе которых установлено:

1. На повышение вязкости жидкого стекла наибольшее влияние оказывает его коагуляция за счёт введения химических реагентов — кислот и солей щелочных металлов, наиболее эффективным из которых является применяемый в качестве модифицированной добавки хлорид натрия, приводящий к требуемой степени коагуляции и получению заданных размеров формуемой массы.

2. Термообработка гранул модифицированной жидкостекольной композиции при температурах 200...400 °С приводит к их значительному вспучиванию с образованием гранул шарообразной формы, имеющей высокопористую внутреннюю структуру с внешней уплотнённой корочкой.

3. Минимальная плотность гранул (0,22 г/см³) достигается при использовании жидкого стекла плотностью 1,51 г/см³ и введении модифицирующей добавки в количестве 7,5...10 % от массы жидкого стекла. Вспучиванием же гранулята при 300 °С в течение 10 мин в печном грануляторе получают шарообразные гранулы пористого заполнителя со следующими характеристиками: плотность в куске 0,22 г/см³; насыпная плотность 150 кг/м³; прочность при раскалывании 0,07 МПа; огнеупорность 800 °С; коэффициент водостойкости 0,3 (патент РФ № 2211196) [234].

4. С использованием гранул, поризованных по оптимальному режиму гранулята с добавкой глины, при соблюдении установленных условий (температура обжига 800 °С, время изотермической выдержки при обжиге 10 мин и скорости охлаждения 2 °С/мин), были получены три пористых жаростойких заполнителя шарообразной формы, свойства которых приведены в табл. 10.5.

Таблица 10.5

Характеристика опытных образцов заполнителей шарообразной формы

Показатель	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Плотность в куске, г/см ³	0,94	0,76	0,89
Насыпная плотность, кг/м ³	560	480	530
Прочность при раскалывании, МПа	1,02	1,19	1,20
Огнеупорность, °С	1250	1280	1400
Коэффициент водостойкости	0,95	0,98	0,88

5. Результаты испытаний и петрографического анализа показали, что получаемые бетоны соответствуют требованиям, предъявляемым к жаростойким бетонам, а разработанный заполнитель пригоден для использования в жаростойких бетонах. Это позволило рекомендовать их для использования в качестве материалов футеровки промышленных тепловых агрегатов, работающих при температурах до 1350 °С.

6. Замена отвердителя жидкого стекла — кремнефтористого натрия на материалы, содержащие силикаты или алюминаты кальция, позволила повысить температуру применения тяжёлых жаростойких бетонов с 1 100 до 1 350 °С и расширить область их применения.

Полученные при исследовании результаты позволили:

1) теоретически обосновать и экспериментально подтвердить возможность (целесообразность) использования модифицированной жидкостекольной композиции для производства жаростойкого пористого заполнителя;

2) предложить для использования в качестве материалов футеровки промышленных тепловых агрегатов, работающих при температурах до 1 350 °С, технологию получения оптимальных составов пористого огнеупорного заполнителя, модифицированного силикатонатриевой композицией и обеспечивающего получение бетонов, соответствующих требованиям, предъявляемым к жаростойким бетонам, применяемым для футеровки промышленных тепловых агрегатов, работающих при указанной температуре;

3) в ходе производственных испытаний жаростойких бетонов с разработанным огнеупорным заполнителем на основе силикатонатриевой композиции показать их высокую эффективность;

4) рекомендовать жидкостекольные огнеупорные обмазки в виде жаростойких растворов для кладки штучных огнеупоров, защиты футеровок термических печей кузнечного производства, где возможно образование окалина [161; 233]. (Температура применения защитных обмазок на основе жидкого стекла находится в пределах 1 100...1 400 °С в зависимости от типа отвердителя и вида заполнителей.)

10.5. Теплоизоляционные композиции на основе щёлочно-силикатных вяжущих

Проведёнными исследованиями по использованию жидкого стекла для производства сухих строительных смесей и эффективному их применению для изготовления теплоизоляционных композиций в Пермском государственном университете были определены особенности процессов твердения и структурообразования вяжущих, в том числе смешанного типа, а также выявлено следующее:

1. Установлены закономерности структурообразования и особенности гидратации и твердения щёлочно-силикатных цементов с образованием высококремнезёмистых гидросиликатов типа [65; 66]



2. Доказано, что структура затвердевшего монощёлочного-силикатного цемента состоит из кристаллических образований игольчатого типа, а смешанных щёлочно-силикатных цементов — игольчато-волокнистого типа с многоуровневой организацией по модели «микробетон».

3. Обосновано влияние ацетоноформальдегидной смолы и электролита — сульфата натрия на интенсивность твердения композиций; оптимальное содержание АПФ-смолы и сульфата натрия соответственно поддерживается в количестве 0,2...0,3 и 0,9...1 % от массы цемента.

4. Подтверждено положительное влияние органоминеральных добавок на реологические свойства смеси, кинетику структурообразования в начальные сроки твердения, морфологию и скорость возникновения новообразований. Достигается увеличение пластической прочности на 10...20 %; снижение водовяжущего отношения на 5...7 %; увеличение физико-технических показателей на 25...30 %.

5. Выявлена эффективность использования дисперсных минеральных наполнителей композиционных составов и получены зависимости свойств композиций от структурообразующих факторов (оптимальная степень наполнения 10...20 %, дисперсность 2 500...3 000 см/г, наполнитель с содержанием $\text{SiO}_2 > 70\%$), а также определены оптимальные составы смесей смешанных щёлко-силикатных цементов (КСЦ : НСЦ (60...80) : (20...40) % по массе).

6. Установлено, что щёлко-силикатные вяжущие, обладающее высокими адгезионными свойствами, могут быть использованы в огнезащитных составах сухих смесей с огнезащитной эффективностью не ниже IV группы (45 мин) и в клеевых смесях специального назначения.

7. Определены оптимальные составы смешанных щёлко-силикатных вяжущих, на основе которых разработаны высокопрочные, быстротвердеющие, с хорошей адгезией к различным видам подложек щёлко-силикатные цементы и клеевые композиции на их основе [65; 66].

10.6. Получение теплоизоляционных материалов из обезвоженного жидкого стекла

В Воронежском государственном университете при исследовании изменения физико-химических свойств жидкого стекла при нагревании до различной температуры было установлено:

1. В процессе гидротермальной обработки при температуре 95 °С жидкого стекла в нём происходит обводнение измельчённого стекла с образованием связанной воды, которая может выступать в качестве вспучивающего агента, что исключает необходимость введения дополнительных газообразователей.

2. Вхождение воды в структуру стекла осуществляется в двух формах: H_2O и OH^- и с увеличением времени изотермической выдержки с 4 до 8 ч гидротермальной обработки до 95 °С степень обводнения возрастает с 3 до 5 %.

3. При высокотемпературной термической обработке обводнённого стекла при температуре 800...900 °С путём направленного регулирования режима происходит его вспучивание, решающую роль в котором играет силанольная вода, и получаются как пористо-пустотелая структура без введения выгорающего ядра, так и равномерная ячеистая структура в блоках.

4. Выявлено, что при наличии максимального температурного градиента между поверхностью и центром формируется пористо-пустотелая структура, а при минимальном температурном градиенте — равномерная ячеистая структура.

5. В процессе обводнения тонкомолотого стекла образуется полуфабрикат с достаточной прочностью для транспортирования и нанесения декоративного слоя, а также для дробления с целью последующего получения пористых пустотелых гранул. Предел прочности при сжатии брикетов обводнённого стекла

составляет от 1,2 до 6,3 МПа в зависимости от удельной площади поверхности тонкомолотого стекла и длительности изотермической выдержки при гидротермальной обработке.

6. Установлено, что из полученных брикетов обводнённого стекла возможно изготавливать поризованное стекло и декоративно-отделочное поризованное стекло в виде блоков без форм.

7. Определены основные условия получения улучшенной структуры составов за счёт применения наполнителей и органических модификаторов, структурирующихся при повышенной щёлочности (патент РФ № 2276659).

8. Доказана высокая адгезионная способность разработанных составов (клеёв) к металлу, бетону, дереву, горным породам (карналлиту, силвиниту).

9. Разработаны основные материаловедческие и технологические принципы получения эффективных составов сухих смесей на основе щёлочно-силикатных вяжущих.

10. Разработана новая группа сухих строительных смесей, включающая смешанные щёлочно-силикатные вяжущие, наполненные добавками-модификаторами и характеризующиеся высокими физико-механическими свойствами [27].

На основе выявленных при исследовании закономерностей:

1) предложены для внедрения рациональные технологические параметры для получения пористых пустотелых гранул из обводнённого стекла: гидротермальная обработка при 95 °С составляет 8 ч, термообработка при температуре 900...920 °С с продолжительностью выдержки 5 мин для исходной фракции 10...15 мм и 3 мин для исходной фракции 7...10 мм;

2) рекомендован оптимальный температурный режим вспучивания обводнённого стекла, что обеспечивает получение поризованного и декоративно-отделочного стекла в виде блоков без форм, а также в виде пористых пустотелых гранул;

3) предложены для применения разработанные временные технические условия «Гранулы пористые пустотелые» и «Технологические рекомендации по изготовлению пористых пустотелых гранул из обводнённого стекла».

10.7. Перспективные методы получения теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла

С учётом приведённых данных по твердению жидкого стекла в промышленности применяются различные технологии по изготовлению теплоизоляционных материалов и изделий с использованием жидкого стекла, нетрадиционных видов сырья и различных отходов производств [76]. Некоторые способы получения таких материалов и изделий приведены далее.

С повышенной прочностью и водостойкостью получают жидкостекольную смесь холодного отверждения путём взаимодействия кварцевого песка, жидкого стекла, жидкого отвердителя, органической добавки (мазута) и каолиновой глины при следующем соотношении компонентов (%): жидкое стекло 2,5...3,5; жидкий отвердитель 0,25...0,4; мазут 0,4...0,6; глина 0,5...1,6; кварцевый песок — остальное (АС № 1787646).

С использованием жидкого стекла изготавливаются в значительных объёмах жаропрочные материалы и изделия. Так, известен способ получения качественного

защитного покрытия, включающего калиево-натриевое жидкое стекло, кварцосодержащий компонент, тальк и оксид цинка при следующем соотношении компонентов (%): калиево-натриевое жидкое стекло 45...60; кварцосодержащий компонент 20...30; тальк 5...15; оксид цинка 5...15 (АС № 2147563).

Возможно получение шлакощелочного вяжущего, включающего гранулированный доменный шлак, кремнистый компонент и щелочной активатор, отличающийся тем, что с целью повышения механической прочности оно содержит в качестве кремнезёмистого компонента отходы ферросплавного производства — пыль уноса производства ферросилиция с удельной поверхностью 5 000...5 500 см²/г, с содержанием аморфного компонента (% масс.): гранулированный доменный шлак 71...80; указанная пыль 15...20; щелочной активатор (отход химико-фармацевтического производства — плав солей улавливания газов с содержанием углекислого натрия 30...40 % и гидроксида натрия 15...20 %) 5...9 (АС № 1615161).

Рекомендуется также к применению более термостойкая композиция для изготовления изоляционного покрытия, включающая жидкое стекло, портландцемент и магнезиевый наполнитель, в качестве которого используют отработанный совелит, при следующем соотношении компонентов (%): жидкое стекло 40...53; портландцемент 20...26; отработанный совелит 21...40 (АС № 1076413).

Жидкостекольная смесь холодного отверждения, включающая кварцевый песок, жидкое стекло, жидкий отвердитель и органическую добавку, отличающаяся тем, что, с целью стабилизации физико-механических свойств смеси за счёт снижения хрупкости, повышения общей и поверхностной прочности на всех этапах твердения, повышения водостойкости смеси, она содержит мазут и каолиновую глину при следующем соотношении компонентов (масс. %): жидкое стекло 2,5...3,5; жидкий отвердитель 0,25...0,4; мазут 0,4...0,6; глина 0,5...1,6; кварцевый песок — остальное (АС № 1787646).

10.8. Применение фасадных красок, полученных на основе жидкого стекла

Одной из важнейших проблем в гражданском и промышленном строительстве является защита от атмосферного воздействия фасадов зданий и сооружений, а также поддержание прочности и долговечности уплотняющих швов между стеновыми блоками и перекрывающими кровлю плитами. Применяемые в настоящее время фасадные краски, в соответствии с ГОСТ 18958 «Краски силикатные» на основе жидкого стекла и с использованием цинковых белил и бората кальция, выпускаются двух видов. Готовая краска должна иметь укрывистость 120...520 г/м² в зависимости от состава пигмента, период силикатизации до 8 ч, вязкость (по ВЗ-4) 14,5...16 с, атмосферостойкость 8...9 баллов и может применяться в районах с относительно небольшим количеством осадков (ГОСТ 13078-81). Период полного набора прочности покрытий из таких красок при температуре 150...200 °С составляет 2 ч, что приводит к высокому расходу тепла. При температуре сушки 20...25 °С процесс твердения протекает в течение 10 сут, что приводит в случае повышения влажности в атмосфере (например, дождя) к смыванию краски с фасада.

Фасадные покрытия, выполненные из таких красок, в течение года выходят из строя и требуют их систематического обновления [201].

Изготавливаются силикатные краски на натриевом жидком стекле и связующем (плёнкообразователе), полисиликате, содержащем золь кремнезёма, силикаты четвертичного аммония. Такие краски превосходят по жизнеспособности, водостойкости и физико-механическим характеристикам краски на калиевом жидком стекле. Наиболее часто в качестве дисперсий полимеров для производства дисперсионных силикатных красок используют акрилатные, стиролакрилатные или стирол-бутадиеновые латексы. Дисперсионные силикатные краски применяются в основном для защиты бетона, цементной и цементно-известковой штукатурки, силикатного и керамического кирпича. Покрытия из таких красок характеризуются хорошей адгезией, повышенной прочностью и атмосферостойкостью. Недостатком таких красок является сложность их изготовления и применения, высокий расход органических дефицитных дорогостоящих плёнкообразователей, а также недостаточная их водостойкость и прочность.

На основе неорганических связующих изготавливают покрытия: антикоррозионные — по металлам и сплавам; негорючие и огнезащитные — по древесине и строительным изделиям; атмосферостойкие и декоративные — по фасадам зданий и сооружений. Такие связующие нетоксичные, негорючие, экологически чистые и могут использоваться как сырьё для производства различных лакокрасочных материалов, заменив дефицитные лакокрасочные связующие на органической основе.

В настоящее время стали применяться два основных вида неорганических плёнкообразователей, различающихся по своей химической природе: щелочные — на основе водорастворимых силикатов, в частности жидких стёкол, и кислые на основе водорастворимых фосфатов. Лакокрасочные материалы на основе водорастворимых силикатов («Силикацинк-2» и ВЖС-41), состоящие из суспензий наполнителей, отвердителей (силикатизаторов) и пигментов в водных растворах водорастворимых силикатов, широко применяются как для защиты изделий из металлов, так и для изготовления фасадных красок различного назначения.

Общим для производства связующих для красок по металлу являются суспензии порошка металлического цинка в жидком стекле, что обеспечивает преимущественный механизм электрохимической защиты стали от коррозии, а также применение пассиваторов (ингибиторов) коррозии. Такими ингибиторами являются, например, CaCO_3 , Na_2O и SiO_2 , NaOH , Fe_2SiO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и др.

Краска «Силикацинк-2» является трёхупаковочной композицией, состоящей из высокомодульного натриевого жидкого стекла (связующего 18 %), цинкового порошка (активный наполнитель 72 %), водного раствора диэтиленгликоля (9,5 %) и фосфорнокислого кальция однозамещённого или монокальцийфосфата (отвердитель 0,5 %). Краска готовится путём смешивания жидкого стекла (плотность 1,18...1,19 г/см³, силикатный модуль 4,0...4,5) с цинковым порошком. Краску наносят на металлическую поверхность одним слоем, высушивают в течение 24 ч и затем отверждают, окуная изделие один раз в водный раствор отвердителя.

Основные свойства такой краски и покрытий на её основе: жизнеспособность — не менее 6 ч, вязкость (по ВЗ-4) — не более 30 с, через 6 ч — не более 36 с, прочность покрытия при ударе — 40 усл. ед. (ГОСТ 4765), изгиб покрытия — не более 5 мм (ГОСТ 6806), адгезия — не более 2 баллов (ГОСТ 15140), твёрдость по маятниковому прибору — не менее 0,6 усл. ед. (ГОСТ 5233).

Краска ВЖС-41 отличается от краски «Силикацинк-2» видом жидкого стекла (калиевое вместо натриевого), более низким содержанием металлического цинка, типом отвердителя и способом отверждения, наличием в составе алюминиевой пудры. Цинковый порошок используется ограниченно из-за низкой жизнеспособности краски, необходимости тщательной подготовки поверхности перед окрашиванием, высокой стоимости цинка и др.

Другим традиционным направлением в области производства лакокрасочных материалов на основе жидких стёкол является разработка составов, технологии и применения силикатных защитно-декоративных красок по строительным материалам, в том числе фасадных красок для наружных работ. Например, одна из таких красок представляет собой суспензию сухой пигментной части, состоящей из щелочестойких пигментов и наполнителей (сепарированного мела и талька), силикатизаторов в виде оксида цинка (сухих цинковых белил) или бората кальция, кремнегеля — отхода производства фтористого алюминия в водном растворе высокомолекулярного силиката калия (калиевого жидкого стекла) (АС № 823402). Краска является двухупаковочной: комплектуется сухой пигментной частью и калиевым жидким стеклом в соотношении 1 : 1 по массе.

В соответствии с технической документацией (ГОСТ 18958) выпускаются также два вида красок: с использованием сухих цинковых белил и бората кальция в качестве силикатизаторов в составе сухой пигментной части. Тонкость помола сухой пигментной части должна быть такой, чтобы остаток на сите № 02 не превышал 3 %, при этом содержание оксида цинка должно составлять не менее 15 %. Жидкое калиевое стекло применяется с плотностью 1,3 г/см³, силикатным модулем 2,5...4,0, вязкостью по вискозиметру ВЗ-4 не более 25 с. Основные характеристики готовой к применению краски: укрывистость 120...520 г/м² в зависимости от состава пигмента, период силикатизации до 8 ч, вязкость (по ВЗ-4) 14,5...16 с в соответствии с ГОСТ 18958 «Краски силикатные».

Такие краски имеют высокую атмосферостойкость (8...9 баллов) в районах с относительно небольшим количеством осадков; в местах с холодным влажным климатом атмосферостойкость снижается до 3...4 баллов. Максимальная водостойкость таких красок достигается, если процесс сушки проходил в естественных условиях при 20...25 °С в течение 10 сут или при 150...200 °С в течение 2 ч. Положительной особенностью фасадных силикатных красок на калиевом жидком стекле является также их воздухопроницаемость, а основным недостатком — высокая стоимость и дефицит жидкого калиевого стекла.

Известны и силикатные краски на основе калиевого (иногда натриевого) жидкого стекла различного состава. Например, рекомендована к применению силикатная краска на основе натриевого жидкого стекла (уд. вес 1,39...1,36, модуль 2,5...3,5), содержащая его 30...50 % и 50...70 % тонкомолотого перлита, просеянного через сито 10 000 отв./см², и 1...5 % красящего пигмента (АС № 257656). Однако такая краска не применяется для окрашивания фасадов зданий и сооружений из-за низкой атмосферостойкости.

Введение в составы силикатных красок на натриевом жидком стекле приведённых далее связующих (плёнообразователей), таких как полисиликаты, золи кремнезёма, силикаты четвертичного аммония, повышают качество красок. Например, установлено, что лакокрасочные составы на основе силикатов четвертич-

ного аммония превосходят по жизнеспособности, водостойкости и физико-механическим характеристикам составы на калиевом жидком стекле. Такие краски используются для защиты стальных резервуаров, а также покраски наружной поверхности кораблей.

Покрытия из таких красок характеризуются хорошей адгезией к подложке, значительной прочностью самого покрытия, большим сопротивлением к истиранию, а также атмосферным осадкам, обеспечивая возможность быстрого удаления водяных паров из помещения без их конденсации внутри него, а также хорошо защищают конструкции от дождя. Недостатком таких красок является сложность их изготовления и относительно высокий расход органических плёнообразователей.

Наиболее перспективным направлением изготовления фасадных красок на натриевом жидком стекле является применение предварительно модифицированного жидкого стекла различными реагентами. Повысить качество силикатной краски возможно введением различных отвердителей в процессе её получения или применения. Так, например, коррозионностойкость краски повышает применение в качестве отвердителя жидкого стекла кремнефтористого натрия. Однако такое покрытие обладает недостаточной прочностью и водостойкостью в связи с образованием при полимеризации полимеров кремниевой кислоты линейной структуры и фторида натрия, растворимость в воде которого при 20 °C равна 3,9 % [199].

Применение в качестве отвердителя жидкого стекла фосфатов кальция, магния, цинка, алюминия и других способствует образованию изделий более прочной структуры в связи с тем, что в процессе полимеризации кремниевой кислоты с такими отвердителями жидкого стекла образуется твердеющая масса трёхмерной структуры. Состав отвердителя выбирается в зависимости от сферы применения фасадной или защитной краски. Так, для фасадных красок наиболее выгодно брать в качестве отвердителя однозамещённые фосфаты цинка, меди, гидроксида алюминия, то есть фосфатов, твердеющих при нормальной температуре.

Повышение качества покрытий, полученных на основе жидкого стекла и фосфатных отвердителей, подтверждено приведёнными далее результатами применения таких красок для покраски гипсоволокнистых плит и фасадов промышленных зданий. Например, в настоящее время гипсоволокнистые плиты, применяемые для изготовления встроенных шкафов жилых помещений, после сушки покрываются латексом при температуре 100...120 °C. Такие плиты практически не водостойки и поэтому не применяются для изготовления изделий, эксплуатируемых на открытом воздухе. Для повышения прочности и водостойкости таких плит было проведено их покрытие при тех же условиях силикатной краской, характеризующейся следующими показателями: укрывистость краски 200 г/м², вязкость (по ВЗ-4) 15 с, атмосферостойкость 8 баллов.

При испытании краска применялась без добавки отвердителя и с добавкой алюмофосфатного связующего в количестве 5 % к массе жидкого стекла. Плиты, покрытые силикатной краской без добавки отвердителя, незначительно повысили прочность, но оказались недостаточно водостойки (капля воды проникала в массу изделия через 8 мин, по существующей технологии 6 мин). Плиты же, покрытые силикатной краской с добавкой в качестве отвердителя алюмофосфатного связующего, обладают водонепроницаемостью и повышенной прочностью, что позволяет использовать такие плиты для строительства летних домиков.

В летний период в солнечный день из такого состава силикатной краски с добавкой 5 % алюмофосфатного связующего были покрашены фасады складского помещения на Златоустовском заводе абразивов. Краска наносилась на поверхность распылением в два слоя (второй слой наносился через 3 ч после нанесения первого слоя). Ежегодная проверка состояния фасадного покрытия показала, что через три года покрытие находилось в хорошем состоянии, через пять лет — на отдельных участках покрытия появились трещины и меление.

Одним из примеров возможности использования натриевого жидкого стекла для производства высококачественных фасадных красок являются результаты исследований, проведённые в Ивановском институте:

1) установлены закономерности взаимодействия композиционных материалов на основе натриевого жидкого стекла, модифицированного карбамидом и бутадиенстирольным латексом, и каолина, смешанного с мелом, тальком и железным суриком, а также с неорганическими промышленными отходами — золой теплоэлектростанций, молотым стеклом, цинксодержащим отходом производства ронгалита;

2) показано влияние реологических характеристик формовочных масс, полученных из каолина и натриевого жидкого стекла в присутствии активирующих добавок и модификаторов (уксусная кислота, карбамид) на качество фасадных красок;

3) подтверждено улучшение структурно-механических и сорбционных свойств, а также формовости каолиновых масс при смешении с жидким стеклом каолина, модифицированного карбамидом при концентрации модификатора 10 масс. %;

4) показано, что при обработке каолина уксусной кислотой и последующем затворении массы натриевым жидким стеклом объём открытых пор поглотителя увеличивается в 1,5 раза;

5) разработаны композиционные материалы — неорганические краски с комплексом улучшенных физико-химических свойств и гранулированные сорбенты, обладающие повышенной активностью в отношении примесных веществ растительных масел — катионов тяжёлых металлов, свободных жирных кислот, перекисных соединений и восков [194].

На основании полученных результатов исследований:

1) предложены способы получения водоразбавляемых силикатных красок, обладающих повышенными защитными свойствами (водоустойчивость, твёрдость покрытий) при обработке бетонных, асбоцементных, оштукатуренных и кирпичных поверхностей;

2) разработаны композиции на основе модифицированного силиката натрия и каолина, а также неорганических промышленных отходов, жизнеспособные в течение 4 мес, что позволяет хранить твёрдую и жидкую части в одной упаковке и снижает трудо- и энергозатраты на дозировку и смешение компонентов при их употреблении.

Результатами этих исследований подтверждена возможность получения высококачественных фасадных красок на основе натриевого жидкого стекла.

В связи с этим созданы технологии получения фасадных красок и замазок на основе жидкого стекла с добавкой фосфатных связующих (цинка, меди), имеющие более длинный срок эксплуатации и относительно быстро набирающие прочность при нормальной температуре. Материалы, изготавливаемые на основе

указанных связующих, также имеют низкую температуру твердения и короткий срок набора прочности изделиями (1...2 сут).

Учитывая это, были проведены исследования влияния опытной партии краски на водостойкость и прочность лакокрасочных покрытий. В результате исследований было подтверждено, что покрытия, выполненные фасадными красками, изготовленными на основе указанных материалов, обладают повышенной водостойкостью и необходимой прочностью. По созданной технологии были наработаны опытные партии фасадной краски и замазки весом по 10 кг и проведены исследования по времени набора ими прочности, водостойкости и прочности покрытий. Опытная партия краски была использована также для окрашивания гипсоволокнистых плит, применяемых для изготовления встроенных шкафов и фасада промышленного склада, а опытная партия замазки применена для защиты нарушенных участков на фасаде указанного склада.

Глава 11

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

11.1. Методы получения железистоокисных пигментов из отходов производств

1. Получение красного железистоокисного пигмента из отходного оксида железа. Получаемый при «сжигании» на установках Рутнера солянокислого ОТР оксид железа по дисперсности и содержанию водорастворимых веществ (содержит хлора до 0,5 %) не соответствует требованиям действующих технических условий на красный железистоокисный пигмент. В связи с этим разработана технология получения красного железистоокисного пигмента из указанного отходного оксида железа [89; 94]. Технологическая схема обработки отходного оксида железа приведена на рис. 11.1.

Отходный оксид железа, поступающий из бункера (1) в шаровую мельницу (2) с добавкой технической воды из расчёта 90...95 г/л, измельчается в течение 4,0...4,5 ч. После шаровой мельницы суспензия насосом перекачивается в реактор с мешалкой (3) и разбавляется водой до концентрации 100...120 г/л, в неё добавляется из ёмкости (4) аммиачная вода до рН, равного 7,0, и суспензия перемешивается в течение 1,5...2,0 ч. Затем мешалку останавливают, и суспензия отстаивается в течение 2...3 ч до высоты осветлённой части не менее 75...80 мл, после чего производится декантация осветлённой воды до концентрации сгущённой части 50...60 г/л.

Сгущённая масса насосом подаётся для фильтрации на фильтр-пресс ФПАКМ-2,5 (5) общей площадью фильтрации 2,5 м², работающий в периодическом режиме. В качестве фильтрующей перегородки применяется передвижная лента из ткани ТЛФ-5. На одну операцию подаётся 250...300 л суспензии из расчёта набора 120...150 кг по массе пигмента. После набора осадка производится его отжим в течение 0,05...0,08 ч, затем проводится продувка осадка

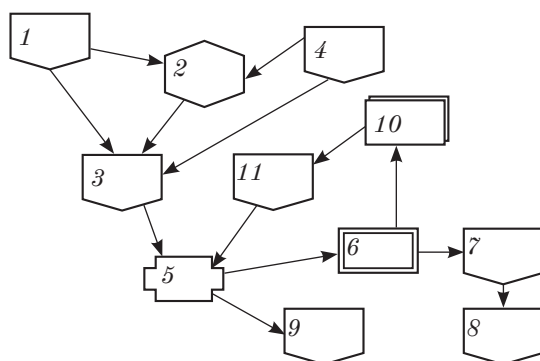


Рис. 11.1. Технологическая схема обработки отходного оксида железа: 1 — бункер окиси железа (III); 2 — шаровая мельница; 3 — ёмкость с мешалкой; 4 — ёмкость с аммиачной водой; 5 — фильтр ФПАКМ-2,5; 6 — распылительная (полочная) сушилка; 7 — дисмембратор; 8 — бункер готовой продукции; 9 — ёмкость для фильтрата; 10 — конденсатор; 11 — ёмкость для конденсата

сжатым воздухом давления 3...4 атм в течение 0,5...1,0 ч. Остаточная влажность осадка должна быть не более 40...45 %. Такой осадок подаётся шнеком в сушилку (6), где сушится в при температуре на входе около 240 °С и на выходе не более 100 °С до влажности не более 0,5 %.

Высушенный продукт подвергается размолу на дисмембраторе и упаковывается в двухслойные бумажные мешки или в резинокордовые контейнеры.

В случае применения для сушки паст комбинированной сушилки дополнительного измельчения высушенного продукта не требуется. Общий выход пигмента составляет 89,5 %. Готовый пигмент соответствует требованиям ТУ 6-10-602-86 маркам К и К-2, показатели которых приведены в табл. 11.1 [15; 45].

Таблица 11.1

Физико-химические показатели пигмента

Показатель	Норма	
	Марка К	Марка К-2
Массовая доля соединений железа в пересчёте на Fe_2O_3 , не менее	93,5	90,0
Массовая доля остатка, не растворимого в соляной кислоте, %, не более	0,7	—
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5	—
Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более	0,5	—
рН водной вытяжки	5...8	—
Маслоёмкость, г/100 пигмента, не более	45	—
Остаток после мокрого просеивания на сите с сеткой 0063, %, не более	0,3	1,0
Укрывистость, г/м ² , не более	7	—
Диспергируемость, мкм, не более	30	—

2. Применение окалины в качестве сырья для синтеза железоокисных пигментов. Окалина, особенно замасленная, является многотоннажным отходом предприятий металлургии, которая используется только частично из-за повышенного содержания в ней масла. Качество окалины в основном зависит от химического состава обрабатываемого металла и условий термообработки. При высокотемпературном окислении нелегированной стали на её поверхности образуется три слоя оксидов железа: наружный слой — Fe_2O_3 (гематит), средний слой — Fe_3O_4 (магнетит) и нижний слой — FeO (вюстит) [118]. Для облегчения обработки металла применяются различные масла в виде эмульсий. В отстойниках не всё масло отделяется от окалины (до 20...25 % находится на поверхности окалины). Образующийся при отстаивании в отстойниках шлам крупностью +0,2 мм и плотностью 2 т/м³ содержит до 30 % влаги, 22...30 масла и 65...72 % железа.

Использование окалины при производстве агломерата ограничено высоким содержанием в ней масла, снизить которое можно прокаливанием. Известны различные методы переработки замасленной окалины: обжиг и брикетирование окалины, иногда в смеси с различными добавкам (коксом, известняком и т. д.). В институте минеральных пигментов была отработана технология получения железоокисного пигмента жидкофазным методом с заменой листовой стали марки СтЗ на окалину,

образующуюся при термической обработке нелегированной стали. Полученный с использованием такой окалины железоокисный пигмент по всем показателям соответствует пигменту, получаемому с применением стали марки Ст3. Реализация применения не содержащей масла окалины в производстве пигментов в количестве 5 000 т/год позволит получать 4 000 т в год железоокисного пигмента при минимальных затратах на обработку замасленной окалины, устранив применение более дорогой стали.

3. Получение железоокисных пигментов и вяжущих из сернокислого ОТР.

На химических, машиностроительных и металлургических предприятиях при переработке и травлении металлов серной и соляной кислотами в огромных объёмах образуются сернокислые и солянокислые ОТР приведённого в табл. 11.2 химического состава [95; 192].

Таблица 11.2

Химический состав сернокислых и солянокислых ОТР, %

Раствор ОТР	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	FeSO ₄	FeCl ₂	Fe(NO ₃) ₂	Вода
Сернокислый	4...5	—	—	16...20	—	—	Остальное
Солянокислый	—	3...4	—	—	17...21	—	Остальное
Азотнокислые	—	—	3...4	—	—	18...20	Остальное

Учитывая потребность в пигментах и связующих и наличие на Южном Урале каустического магнезита, была разработана технология производства железоокисных пигментов и горькой соли из сернокислых ОТР. Из сернокислых ОТР возможно получать в зависимости от потребности три вида продуктов: железосодержащий пигмент, горькую соль и горькую соль с примесью железа. Технологическая схема переработки ОТР с получением из них пигментов и вяжущих приведена на рис. 11.2 [191].

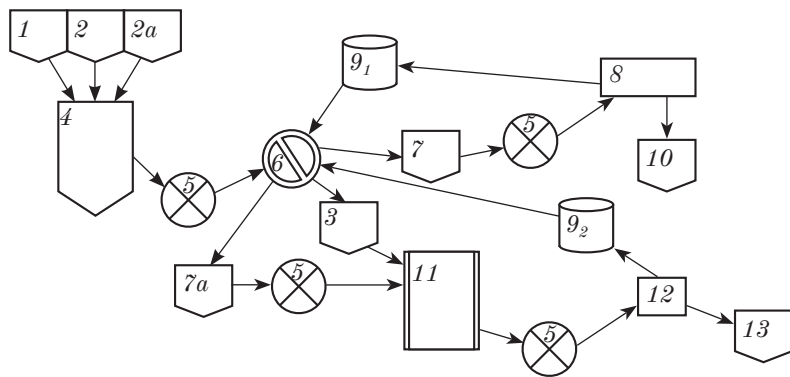


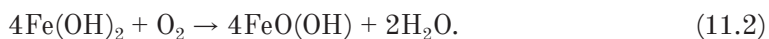
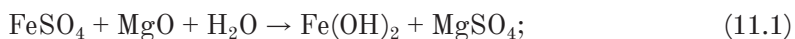
Рис. 11.2. Технологическая схема переработки ОТР: 1 — мерник ОТР; 2 и 3 — мерники каустического магнезита; 2а — мерник зародышей; 4 — реактор; 5 — насосы; 6 — вакуум-фильтр; 7 — ёмкость для пасты; 7а — ёмкость для фильтрата; 8 — комбинированная сушилка; 9 — конденсатор; 10 — бункер для пигмента; 11 — реактор; 12 — распылительная сушилка; 13 — бункер для сернокислого магния

4. Переработка сернокислых ОТР. Технологический процесс получения пигментов состоит из следующих стадий: синтез суспензии пигмента, фильтрация суспензии, сушка (прокаливание) пасты, измельчение пигмента и переработка отфильтрованных магнезиальных растворов. Для организации производства же-

лезоокисного пигмента рекомендуется проведение реконструкции действующих станций нейтрализации ОТР (или так называемых купоросных установок) с использованием оборудования, за исключением установки приготовления раствора известкового молока [94].

В реактор (4) закачивают в заданном объёме серноокислый ОТР через мерник (1) и проводят нейтрализацию суспензии подачей порошка каустического магнезита, который подаётся из другого мерника (2). При этом температуру суспензии поддерживают на уровне 80...90 °С путём постепенного добавления магнезита и воздуха (до изменения рН суспензии от 2,0 до 4,5...5,0). Предварительно в этот же реактор добавляют из мерника (2а) суспензию зародышей, которую получают в одном из реакторов по применяемой технологии. Полученные зародыши накапливаются в резервной ёмкости и используются при синтезе пигмента в количестве 10...15 % по отношению к массе пигмента.

В реакторе протекают реакции [33; 92]



После окончания реакции (прекращения выделения газа из реактора) смесь продувают воздухом до изменения цвета с белого на жёлтый, затем горячую суспензию насосом (5) перекачивают на фильтр-пресс (6). Осадок (пасту) на фильтре промывают химически очищенной водой или конденсатом, подаваемым из конденсатора (9), до отсутствия в фильтрате водорастворимых веществ. Паста из фильтра шнеком передаётся в ёмкость (7) и далее насосом (5) подаётся в комбинированную сушилку (8) для сушки и измельчения. Образующийся в сушилке пигмент передаётся в бункер пигмента (10), а пары из сушилки поступают в конденсатор (9), конденсат из которого используется для промывки пасты от водорастворимых веществ.

Собранный на фильтрах осадок подвергают сушке или прокаливанию в зависимости от требуемого цвета получаемого пигмента — жёлтого (FeOOH) или красного (Fe_2O_3). При получении жёлтого пигмента температура газов в сушилке поддерживается на уровне 120 °С, а при синтезе красного пигмента — выше 320 °С [191]. При термообработке осадка из сушилки выделяются газы, содержащие тонкодисперсную пигментную пыль, которую отделяют в цилиндрическом гидроциклоне и направляют в бункер (10).

Утилизацию образующихся при фильтрации суспензий фильтратов и промывных вод собирают в ёмкости (7а) и по мере накопления производят их обработку в реакторе (11) каустическим магнезитом, подаваемым из бункера (3) до нейтральной реакции. Горячую суспензию подают в распылительную сушилку (12), где производится кристаллизация горькой соли при температуре 170...190 °С до остаточной влажности 50 % по реакции



Приведённые в табл. 11.3 качественные показатели пигментов и горькой соли значительно выше пигментов, вырабатываемых по действующим нормативам.

На освобождаемом месте установки приготовления известкового молока для получения пигмента монтируют дополнительное оборудование. Для сушки,

Качественные показатели магнезия сернокислого и железистоокисного пигмента

Показатель	Железистоокисный пигмент		Магнезия сернокислая		
	Опытный	ТУ 2322-01 3300209705	I сорт (опытный)	II сорт (опытный)	ТУ 6-18-153-82
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, %, не менее	Отс.	Отс.	96	91	90
NaCl , %, не более	Отс.	Отс.	Отс.	отс.	1,0
Fe_2O_3 , %, не менее	94	94	—	1,0	—
Укрывистость, г/м ²	Не более 7	Не более 7	—	—	—
Дисперсность, мкм	Не более 25	Не более 25	—	—	—
Нерастворимый в воде остаток, %	99,5	99,5	1,0	1,5	Не более 3
pH пигмента	6...8	6...8	—	—	—

промытой от водорастворимых веществ пасты устанавливают комбинированную сушилку «кипящего слоя», а для измельчения красного пигмента — кольцевую роliko-маятниковую мельницу (при необходимости). Для сушки суспензии сернокислого магнезия монтируется распылительная сушилка.

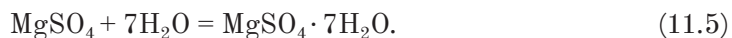
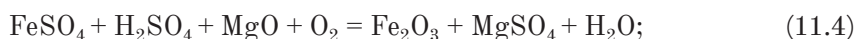
Таким образом, предложенная технология получения железистоокисных пигментов имеет следующие преимущества перед традиционной:

1) при её применении не только исключаются дорогостоящие виды сырья, но и получаются высокого качества пигменты и вяжущее для изготовления строительных и огнеупорных изделий;

2) технология синтеза пигмента практически безотходна;

3) окупаемость процесса, особенно при использовании оборудования существующих станций нейтрализации ОТР, составляет менее года.

Горькую соль с примесью оксида железа получают путём нейтрализации сернокислого ОТР каустическим магнезитом до pH, равного 8,0...9,0, и сушкой полученной суспензии в распылительной сушилке. При обработке ОТР в реакторе и суспензии в распылительной сушилке образуется горькая соль с примесью оксида железа по приведённым реакциям [53; 93]:



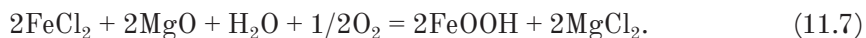
Для снижения затрат на выпарку воды из суспензии в ней повышают в процессе нейтрализации содержание серной кислоты до 26 % путём добавки концентрированной серной кислоты. Полученную горькую соль с примесью оксида железа, по заключению ООО «Север-сталь», возможно экономично применять для изготовления замазки желобов металлургических печей и различных жаростойких изделий.

По предлагаемым методам получают не только высококачественные железистоокисные пигменты и магнезиальные связующие из отработанных растворов, но и достигается высокая экономическая эффективность.

5. Переработка солянокислых ОТР. Технологическая схема процесса приведена на рис. 11.2 [191]. В реактор (4) закачивают в заданном объёме солянокислый

ОТР через мерник (1) и проводят нейтрализацию суспензии подачей порошка каустического магнезита, который поступает из другого мерника (2). При этом температуру суспензии поддерживают на уровне 80...90 °С путём постепенного добавления магнезита и воздуха (до изменения pH суспензии от 2,0 до 7,0...8,0). Предварительно в этот же реактор добавляют из мерника (2а) суспензию зародышей, которую получают в одном из реакторов по применяемой технологии. Полученные зародыши накапливаются в резервной ёмкости и используются при синтезе пигмента в количестве 10...15 % по отношению к массе пигмента.

В реакторе протекают реакции [191; 192]

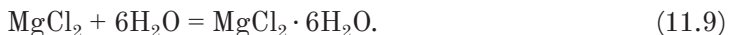


Горячую суспензию из реактора (4) насосом (5) перекачивают на фильтр-пресс (6), на котором отфильтрованную железосодержащую пасту промывают от водорастворимых веществ конденсатом, подаваемым из конденсатора (9₁). Пасту с фильтра подают в комбинированную сушилку (8), где она сушится при температуре 110...120 °С при получении жёлтого железистоокисного пигмента и 300...320 °С — красного железистоокисного пигмента. В процессе сушки удаляется избыточная влага и протекает следующая реакция:



Выделяющиеся пары конденсируются в конденсаторе (9₁) и используются для промывки пасты. В сушилке (8) высушенный пигмент измельчается до заданных размеров, после чего шнеком передаётся в бункер (10).

Фильтрат, накопленный после фильтрации суспензии на фильтр-прессе, подаётся в ёмкость (7а) и насосом (5) перекачивается в реактор (11), в который из мерника (3) добавляется каустический магнезит и протекает реакция (11.6). Полученную в реакторе суспензию насосом (5) подают в распылительную сушилку (12), где при температуре 100...100 °С образуется бишофит по реакции



Пары, выходящие из распылительной сушилки конденсируются в конденсаторе (9₂), а накапливающийся в сушилке бишофит шнеком выводится из приёмника сушилки в бункер (10) и затаривается в контейнеры.

Для получения 1 т бишофита и 189 кг пигмента расходуется 180 кг каустического магнезита и 1 000 кг отработанной соляной кислоты или столько же солянокислого ОТР.

6. Получение железистоокисных пигментов и удобрений из азотнокислых ОТР.

Азотная кислота, являясь сильным окислителем, чаще всего применяется как окислитель в различных технологических процессах. Она в значительном количестве используется в производстве минеральных удобрений. Однако в некоторых процессах, применяющих азотную кислоту, таких как, например, химическая обработка металла, при производстве редких металлов и т. д. образуются различные отходы азотной кислоты. Так, при травлении чёрных металлов азотной кислотой образуются азотнокислые ОТР приведённого выше состава [93]. На предприя-

тиях такие растворы нейтрализуются известью или известковым молоком, при нейтрализации азотная кислота и нитраты железа взаимодействуют с оксидом кальция по следующим реакциям [192]:



Получаемые при нейтрализации смеси не находят пока промышленного применения и длительное время складываются в шламохранилищах, загрязняя окружающую среду.

Однако из этих растворов возможно получать и ценные для народного хозяйства продукты — удобрения, железоокисные пигменты, коагулянты и т. д.

Одним из ценных содержащих азот удобрений является нитрат кальция. Его получают нейтрализацией известняком 30 %-й азотной кислоты. Для получения нитрата кальция применяются башни, донейтрализаторы, отстойники, фильтр-прессы и насосы, изготовленные из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т [95]. Выпарку получаемого раствора нитрата кальция обычно проводят под вакуумом, кристаллизацию нитрата кальция до 72...83 %-й концентрации — на охлаждающих вальцах или в грануляционной башне. Для изготовления 1 т 82 %-й кальциевой селитры расходуется 3,3 т 25 %-го раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 2 т пара (6 атм), 75 м³ воды, 23,5 кВт·ч электроэнергии.

Получаемые при травлении чёрного металла азотной кислотой отработанные растворы возможно использовать вместо азотной кислоты для получения азотсодержащего удобрения — кальциевой селитры и железоокисных пигментов. Наиболее рационально переработку азотнокислых ОТР проводить, используя оборудование действующей станции нейтрализации таких отработанных растворов, поведя реконструкцию путём монтажа дополнительного, более производительного оборудования (реакторов, сушилок кипящего слоя и т. д.). Рекомендованная для переработки АОТР технологическая схема приведена на рис. 11.3 [192].

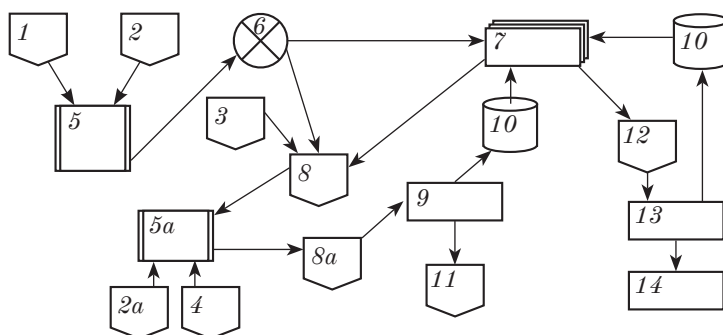


Рис. 11.3. Технологическая схема переработки азотнокислых ОТР: 1 — ёмкость для азотнокислых ОТР; 2, 2а — бункеры для известковой пыли; 3 — ёмкость для азотной кислоты; 4 — ёмкость для солянокислых ОТР; 5, 5а — реакторы, оборудованные паровой рубашкой и быстроходной мешалкой; 6 — радиальный отстойник; 7 — фильтр-пресс; 8, 8а — сборники раствора нитрата кальция; 9 — распылительная сушилка; 10, 10а — конденсаторы; 11 — бункер кристаллического нитрата кальция; 12 — бункер для пасты пигмента; 13 — комбинированная сушилка кипящего слоя; 14 — бункер готового пигмента

Процесс получения пигмента и удобрения протекает путём нейтрализации азотной кислоты и нитрата железа в реакторе (5) известковой пылью, подаваемой из бункера (2) при постоянном перемешивании до pH, равного 7,0...7,5. При нейтрализации протекают выше приведённые реакции (11.0 и 11.11). Полученную суспензию подвергают сначала отстаиванию в радиальном отстойнике (6), а затем фильтрации на фильтр-прессе (7). Осветлённый раствор нитрата кальция из радиального отстойника и фильтрат после фильтр-пресса подают насосом в сборник (8), в который из сборника (3) добавляют азотной кислоты до её 30 %-й концентрации в растворе, после чего из сборника (8) раствор перекачивают в реактор (5а), при постоянном перемешивании суспензии из бункера (2а) подаётся известковая пыль. При нейтрализации в реакторе протекает реакция (11.13). После окончания реакции суспензию передают в сборник (8а), из которого она насосом подаётся для сушки и кристаллизации на распылительную сушилку (9), в которой при температуре 100...110 °С происходит выпаривание избыточной влаги из раствора и кристаллизация тетрагидрата нитрата кальция до его содержания 72...82 % по реакции [15; 179]



Кристаллический тетрагидрат нитрата кальция из сушилки шнеком подаётся в бункер кристаллического нитрата кальция (11), из которого он затаривается в резинокордовые контейнеры. Влага, выделяемая при сушке раствора нитрата кальция в сушилке, конденсируется в конденсаторе (10), конденсат используется для промывки пасты, содержащей гидрат железа, от водорастворимых веществ на фильтр-прессе (7).

При фильтрации суспензии, полученной в реакторе (4), на фильтр-прессе (7) от неё отделяется паста гидрата железа, которая после отмывки его от водорастворимых веществ конденсатом из конденсатора (10) шнеком подаётся в сборник (12) и далее в комбинированную сушилку (13) для сушки и измельчения получаемого при сушке продукта. При получении жёлтого пигмента в сушилке поддерживается температура 110...120 °С, при получении красного пигмента — 320 °С. При сушке пасты выделяемая влага конденсируется в конденсаторе (10а), получаемый конденсат используется для отмывки от пасты водорастворимых веществ на фильтр-прессе (7). Высушенный и измельчённый в сушилке пигмент шнеком передаётся в бункер пигмента (14), из которого затаривается в резинокордовые контейнеры и используется для изготовления грунтов и красок. Пигменты по качеству соответствуют требованиям ГОСТ 18172-72 и ТУ 6-10-602-86 на жёлтый и красный пигменты.

При нейтрализации 1 м³ азотнокислого ОТР, добавке 100 кг азотной кислоты и расходе на нейтрализацию раствора 87 кг оксида кальция получается 480 кг тетрагидрата нитрата кальция и 195 кг железистоокисного пигмента. В сушилке выпаривается 412 л воды.

7. Коричневый пигмент из осадков сточных вод предприятий машиностроения. На машиностроительных предприятиях при очистке сточных вод электрохимическим методом с применением аппаратов, оборудованных стальными электродами, образуются мелкокристаллические осадки, состоящие из гидроксидов железа (70...75 %) и гидроксидов других металлов (25...30 %) и близкие по цвету к коричневому железистоокисному пигменту. Они соответствуют по содержанию

железа (75 %) и водорастворимых солей (0,5 %) требованиям на коричневый пигмент по ТУ 6-10-340-74. Однако осадки имеют высокую маслоёмкость и не обладают необходимой укрывистостью [94].

В связи с этим при очистке сточных вод в электрокоагуляторе предложено добавлять в стоки 5...10 % суспензии зародышей, полученной по приведённой ранее технологии [94; 191]. Технологическая схема процесса приведена на рис. 11.4.

В сточные воды, поступающие из ёмкости (1) в реактор (3), из ёмкости (2) вводится суспензия зародышей в указанном количестве, после чего смесь перемешивается в течение 5...10 мин и насосом (4) перекачивается в электрокоагулятор (5), из которого суспензия сточных вод направляется в отстойник (6). Осветлённые после отстаивания в отстойнике

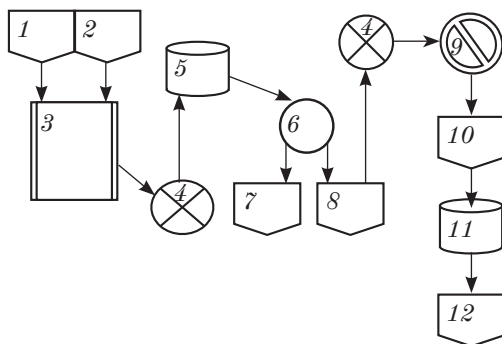


Рис. 11.4. Технологическая схема получения коричневого пигмента: 1 — ёмкость для сточной воды; 2 — бункер для зародышей; 3 — реактор с паровой рубашкой; 4 — насос для перекачки суспензий; 5 — электрокоагулятор; 6 — отстойник суспензии; 7 — ёмкость для очищенных стоков; 8 — ёмкость для окисления суспензии; 9 — вакуум-фильтр; 10 — сушилка; 11 — прокалочная печь; 12 — бункер для пигмента

в течение 2 ч сточные воды удаляются в ёмкость очищенных стоков (7), а частично кристаллизованный осадок γ -модификации окисляется кислородом воздуха в ёмкости (8) в течение 4 ч, после чего суспензия 80...82 %-й влажности подвергается фильтрованию на вакуум-фильтре (9), а обезвоженная паста подвергается сушке с сушилке (10) и прокаливанию в печи (11) при температуре 700...750 °С. Полученный коричневый пигмент с содержанием железа 80...88 %, укрывистостью 15 г/м², удельной поверхностью 170 м²/г и растворимых в воде веществ — не более 0,3 %, термостойкостью 600 °С соответствует требованиям технических условий.

8. Использование конверторного шлама для получения коричневого пигмента. Коричневый железистоокисный пигмент представляет собой порошок от красно-коричневого до тёмно-коричневого цвета. По химическому составу пигмент на 70 % и более состоит из соединений железа (III), остальное — оксиды кремния, алюминия, марганца, кальция [60; 94]. Пигмент свето- и атмосферостойкий, не растворимый в щелочах, в концентрированных серной и соляной кислотах растворяется при длительном кипячении. Пигмент не горюч, пожаро- и взрывобезопасен применяется для окрашивания бетонных изделий, красящих клеевых составов на основе минеральных связующих, окраски цементно-песочной черепицы, тротуарной плитки других материалов на основе цемента.

Для получения коричневого железистоокисного пигмента возможно использовать железосодержащие шламы конверторов, характеризующиеся следующими показателями:

- цвет — от красно- до тёмно-коричневого;
- массовая доля воды и летучих веществ — не более 0,5 %;
- pH водной суспензии — не более 11,0;
- массовая доля веществ, растворимых в воде, — не более 1,0 %;
- отсутствие посторонних примесей (щебня, металла).

Железосодержащий шлам — это продукт мокрого улавливания пыли от конверторов. Шлам содержит от 70 до 80 % соединений железа в пересчёте на Fe_2O_3 , до 25 % оксида кремния и до 5 % оксида алюминия. Технологический процесс получения коричневого железистоокисного пигмента с использованием конверторного шлама состоит из одной стадии — измельчения сухого железосодержащего шлама. Если шлам высокой влажности, его подвергают сушке до 0,5 % влаги. Технологическая схема получения коричневого железистоокисного пигмента приведена на рис. 11.5.

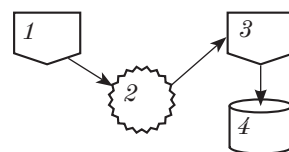


Рис. 11.5. Технологическая схема получения коричневого пигмента: 1 — бункер шлама; 2 — дисмембратор; 3 — бункер готовой продукции; 4 — контейнер

Металлургический шлам со склада или после сушилки подаётся в бункер (1) и далее он поступает на дисмембратор (2), где размалывается до заданной дисперсности. После измельчения пигмент поступает в бункер готовой продукции (3) и далее затаривается в четырёхслойные бумажные мешки или в резинокордовые контейнеры (4). Потери шлама в процессе его размолы и упаковки составляют 0,5 %.

11.2. Синтез хромсодержащих пигментов из отходов производств

1. Характеристика применяемого для синтеза пигментов сырья. В качестве пигментов применяют следующие соединения зелёного цвета: оксид хрома (Cr_2O_3), гидрат оксида хрома ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — изумрудная зелень), фосфат хрома (CrPO_4), силикат хрома и некоторые соединения типа шпинелей. Соединения хрома изменяют цвета в широких пределах при постоянном химическом составе в зависимости от дисперсности, температуры и концентрации. Так, например, изменение цвета гидратов хрома в зависимости от количества кристаллогидратов и температуры приведено в табл. 11.4 [94].

Таблица 11.4

Изменение цвета гидрата хрома при прокаливании

Состав высушенного осадка при температуре		Температура кристаллизации, °C	Цвет пигмента
20 °C	110 °C		
$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 2,15\text{H}_2\text{O}$	640	Голубой
$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 2,55\text{H}_2\text{O}$	—	—	Зелёный с голубым оттенком
$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 2,75\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 1,95\text{H}_2\text{O}$	610	То же
$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$	550	Тёмно-зелёный

Сырьём для получения хромовых пигментов являются соли трёхвалентного или шестивалентного хрома или хроматы (бихроматы) натрия или калия. Процесс образования пигментов протекает путём прокаливании хромового ангидрида при температуре 1 000 °C или бихромата калия или натрия в присутствии восстановителя (серы, углерода) при температуре 600...700 °C в зависимости от получаемого цвета или обработки сырья различными реагентами.

Возможно получать зелёные хромсодержащие пигменты из хромсодержащих отходов, например, уловленной пыли феррохрома и сточных хромсодержащих

растворов титаномагниевого производства, а также из отработанных катализаторов ИМ2201 и К16У, приведённых в табл. 11.5 состава [15; 143].

Таблица 11.5

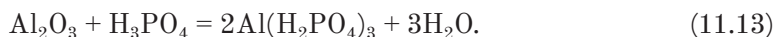
Химический состав отработанных катализаторов, термообработанных при 600 °С, %

Тип катализатора	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ZnO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
ИМ2201	12,7...15,1	73,5	—	—	9,0...9,2	—
К16У	47,5...49,5	—	25...26	23...25	0,5...1,0	—
Пыль углеродистого феррохрома	13...22	2...5	—	5...10	18...22	20...32

2. Синтез хромовых пигментов из отработанных катализаторов. Из отработанных катализаторов рекомендовано получать хромовые пигменты, применяя оборудование, приведённое на технологической схеме (рис. 11.6).

Отработанный катализатор ИМ2201 из бункера (1) подают совместно с ортофосфорной кислотой 75 %-й концентрации в реактор (4) и подогреве смеси паром, подаваемым в рубашку реактора, до температуры 110...115 °С [94].

При обработке смеси в реакторе протекает реакция



По окончании реакции (прекращается выделение водорода) суспензию подвергают фильтрованию на фильтр-прессе (5), на поверхность которого подаётся конденсат из конденсатора (9) для отмывки оставшегося фосфата алюминия. Промытая паста оксида хрома подаётся в комбинированную сушилку (8), где она сушится и измельчается до заданной дисперсности. Пары, выделяющиеся при сушке оксида хрома, из сушилки поступают в конденсатор (9), который используется для промывки оксида хрома.

Фосфат алюминия после фильтр-пресса собирается в ёмкости (6) и используется как вяжущее при изготовлении строительных и огнеупорных материалов, а высушенный и измельчённый оксид хрома, соответствующий ТУ на этот пигмент, направляется из сушилки в бункер пигмента (10) и может использоваться как для изготовления лакокрасочных материалов, так и других пигментов (изумрудной зелени, фосфата хрома, кронов и т. д.).

Несколько отличается от приведённой выше технология переработки отрабо-

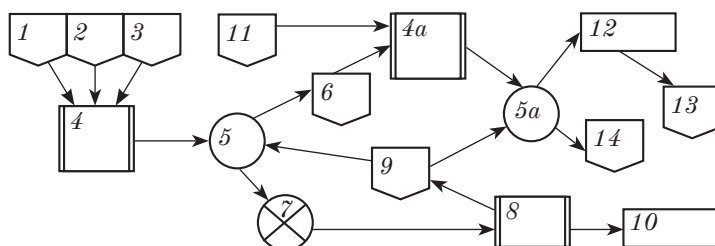


Рис. 11.6. Технологическая схема получения хромосодержащих пигментов: 1 — бункер для отработанного катализатора; 2 — ёмкость для ортофосфорной кислоты; 3 — ёмкость для соляной кислоты; 4, 4а — реактор с паровой рубашкой; 5, 5а — фильтр-пресс; 6 — ёмкость для суспензий; 7 — насос для перекачки суспензий; 8 — комбинированная сушилка; 9 — конденсатор; 10 — бункер для пигмента; 11 — бункер для гарт-цинка; 12 — ёмкость для смеси хлоридов; 13 — распылительная сушилка; 14 — ёмкость для хлорида цинка

танного катализатора K16У. Отработанный катализатор, подаваемый в реактор (4) из бункера (1) совместно с соляной кислотой, подаваемой из ёмкости (3) при постоянном перемешивании, нагревается до 110...120 °С при этом протекают реакции



Образованную в реакторе суспензию подвергают фильтрованию на фильтр-прессе (5) с промывкой на поверхности фильтра содержащей хром пасты от растворимых веществ конденсатом, подаваемым из ёмкости конденсатора (9). Промытую пасту шнеком подают в комбинированную сушилку (8) для сушки и измельчения, после чего по мере накопления пигмент передают в бункер готовой продукции (10), а раствор, содержащий хлориды цинка и железа, из ёмкости (6) подают в реактор (4а), в который также передаются из бункера (11) отходы гарт-цинка в количестве до полного осаждения гидроксида железа. В процессе обработки суспензии гарт-цинком протекает реакция



После окончания реакции суспензия из реактора (4а) поступает на фильтр-пресс (5а), на поверхности которого паста промывается конденсатом, подаваемым в распылительную сушилку из конденсатора (9). После промывки паста гидроксида железа подаётся для сушки далее в бункер (13). В сушилке протекает реакция



Раствор хлорида цинка после фильтр-пресса перерабатывается по описанной в гл. 9 технологии получения оксида цинка и бишофита.

3. Производство хромовых пигментов из пыли феррохрома. Из приведённого анализа пыли феррохрома видно, что в ней относительно высоко содержание оксидов хрома, железа, кремния и магния [94]. За счёт применения воздушной и магнитной сепарации на приведённых ранее сепараторах в магнитной фракции увеличивается содержание оксида хрома до 70...75 %, а железа до 13...20 %. Оксиды кремния, алюминия и магния при магнитной сепарации почти все перейдут в немагнитную фракцию, что позволяет её использовать как активную добавку к цементу. Зелёного цвета пигмент (окись хрома), соответствующий требованиям технических условий на этот пигмент, возможно получать путём обработки магнитной фракции серной кислотой при нагревании в реакторе с паровой рубашкой или в автоклаве.

При обработке оксид железа взаимодействует с серной кислотой, образуя раствор сернокислого железа, который отфильтровывается от осадка на фильтр-прессе. Образующаяся на поверхности фильтра паста, содержащая оксид хрома, отмывается на поверхности фильтра от водорастворимых солей (сернокислого железа), подвергается сушке и измельчению до заданных размеров в комбинированной сушилке и применяется для изготовления различных лакокрасочных материалов зелёного цвета. При охлаждении фильтрата и промывных вод на вакуум-кристаллизационной установке образуется суспензия железного купороса, из которой на центрифуге отделяется железный купорос.

11.3. Технологии получения сырья для синтеза марганецсодержащих пигментов

На основе марганца в зависимости от условий и состава сырья получают пигменты различного цвета: голубые, фиолетовые, коричневые и зелёные [33; 94]. Характеристика пигментов приведена в табл. 11.6.

Таблица 11.6

Некоторые физико-химические свойства марганецсодержащих пигментов

Пигмент	Состав	Плотность, г/м ³	Маслоёмкость, г/100 г	Укрывистость, г/м ²	Светостойкость
Голубой	Ba(MnO ₄) ₂ nBaSO ₄	4 400	15...17	—	8 баллов
Фиолетовый	MnNH ₄ P ₂ O ₇	2 600...2 700	20...25	34...45	7 баллов
Зелёный	BaMnO ₄ nBa(OH) ₂	—	12...16	30...35	8 баллов

Основным сырьём для получения марганцевых пигментов голубого и зелёного цвета являются диоксид марганца, пиролюзит, соединения бария, а фиолетового цвета — диоксид марганца и фосфорная кислота. Поскольку чистый диоксид марганца очень дорогое соединение, применять его для получения пигментов неэкономично. В связи с этим и наличием на предприятиях различных отходов соединений марганца возможно их использовать после определённой обработки в качестве сырья для производства таких пигментов по известным технологиям [53; 94].

Так, при получении силикомарганца образуется марганецсодержащая пыль приведённого в табл. 11.7 химического состава.

Таблица 11.7

Химический состав марганецсодержащей пыли

Компонент	MnO ₂	CaO	MgO	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
Массовое содержание, %	12,3...15,9	1,7...4,6	3,8...5,4	6,4...8,3	34,3...40,2	7,1...8,3

В настоящее время такая пыль не находит промышленного применения и частично используется повторно в процессе плавки после её брикетирования. Учитывая это, были проведены исследования по разработке технологии более эффективного использования уловленной марганецсодержащей пыли. Одним из направлений исследования было обогащение пыли путём отмывки от неё хорошо растворимых соединений калия и натрия при различных условиях [94]. Результаты проведённых исследований по переработке марганецсодержащей пыли приведены табл. 11.8.

Исследованием установлено, что двухстадийная отмывка водой с концентрацией пыли по твёрдому 100 г/л при температуре 80 °С в течение 2 ч позволяет увеличить содержание MnO₂ в отходе до 49,2 %, уменьшив содержание K₂O до 4,8 %. При частичной нейтрализации суспензии серной кислотой на второй стадии до pH, равного 5...7, содержание марганца увеличивается до 56,9 %, а содержание калия до 2,9 %.

Термообработкой смеси полученного диоксида марганца и сульфата бария при температуре 750 °С и отмывкой от прокалённого продукта непрореагиро-

Влияние условий отмывки пыли на состав отмытого отхода

Условия отмывки оксидов калия и натрия					Состав отмытого продукта			Содержание ВРС, %
Концентрация, г/л	рН суспензии	Температура, °С	Время, ч	рН процесса	MnO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	
500	11,5	20	4	11,5	25,0	—	—	48,3
350	11,5	40	4	7,0	37,6	—	—	40,1
100	10,6	60	2	10,6	49,2	0,44	4,8	24,0
100	7,0	80	2	7,0	56,9	0,37	2,9	1,95

вавшей части сырья с последующей сушкой получен пигмент состава $Ba_3(MnO_4)_2 \cdot nBaSO_4 \cdot mBaO$ ярко-голубого цвета, а при термообработке диоксида марганца и гидроксида бария образовался пигмент состава $BaMnO_4 \cdot nBa(OH)_2$ тёмно-зелёного цвета. Полученные на основе пиролюзита пигменты голубого и зелёного цветов по всем показателям соответствуют действующим техническим условиям.

Полученный обогащённый марганцевый продукт также возможно использовать:

- подшихтовывать к основному сырью при получении силикомарганца;
- для марганцевых пигментов различных цветов по существующим технологиям [33].

Растворы, содержащие соединения до 54 г/л K_2O и до 6 мг/л Na_2O , возможно применять для полива цветов оранжерей и газонов. Но наиболее экономично использовать такие растворы для получения калиевых удобрений путём нейтрализации их серной кислотой с получением нейтрального удобрения, значительно лучшего качества, чем сульфат аммония [94].

11.4. Методы получения молибдатов из отходов производств

1. Технология извлечения молибдена из руд различного состава. Молибден — светло-серый металл, обладающий специфическими свойствами. Он плавится при температуре 2 620 °С, устойчив на воздухе при обычной температуре и окисляется только при температуре выше 600 °С [244]. При действии на молибден паров серы (при 440 °С) и сероводорода образуется дисульфид MoS_2 . Пары воды при 700 °С интенсивно окисляют молибден до MoO_3 . Хорошим растворителем молибдена является смесь, состоящая из 5 объёмов азотной, 3 объёмов серной кислот и 2 объёмов воды. В холодных растворах щелочей молибден устойчив, но при нагревании он корродирует.

Молибдаты щелочных металлов, аммония, магния, бериллия и тантала хорошо растворимы в воде. Используя эти свойства молибдена и молибдатов, основаны методы извлечения этого металла из руд и отходов различных отработанных молибденсодержащих материалов. Так, например, растворимость молибдата натрия при 100 °С составляет 45,57 % и из растворов выше 10 °С он кристаллизуется в виде $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, а ниже этой температуры в виде $Na_2MoO_4 \cdot 10H_2O$. Молибдат аммония устойчив в водных растворах, содержащих избыток аммиака, и он может быть выделен в виде белых моноклинных призм при создании давления аммиака над раствором. Среди нерастворимых молибдатов практический интерес

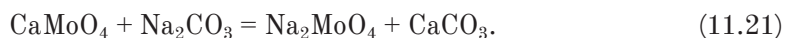
представляют молибдаты кальция, меди, цинка, железа и свинца. Их основные свойства приведены в табл. 11.9 [53; 94].

Таблица 11.9

Характеристика нерастворимых молибдатов

Молибдат	Цвет	Температура плавления, °С	Растворимость в воде, г/л	
			20 °С	100 °С
CaMoO_4	Белый	1 520	0,006	0,02
CuMoO_4	Жёлто-зелёный	820	0,162	1,61
ZnMoO_4	Розоватый	700	1,57	1,94
FeMoO_4	Тёмно-серый	850	0,034	0,16
PbMoO_4	Белый	1 060...1 070	0,08	—

В промышленности молибден получают из руд различного состава. Так, при обогащении полиметаллических молибденовых руд (например, медно-молибденовых) и в некондиционных концентратах (например, медно-молибденовых руд) содержание молибдена составляет от 5 до 20 %. Для более полного извлечения молибдена из таких концентратов применяется выщелачивание молибдена раствором соды, которая, в отличие от аммиачной воды, легко разлагает все молибдаты. При выщелачивании молибдена из отходов растворами соды протекают следующие реакции:



Выщелачивание молибдена ведут 8...10 %-ми растворами соды в 4...5 стадий в реакторе по принципу противотока при $\text{pH} = 8...8,7$. Суспензию подвергают фильтрованию, а затем проводят осаждение из раствора молибдата кальция в нейтральном растворе при температуре 80...90 °С с небольшим избытком осадителя (хлорида кальция). Осадок отмывают водой от примесей и прокалывают при температуре 600...700 °С [94].

Известен метод выделения молибдена и из отработанных катализаторов, содержащих 8,0 % молибдена; 1,5 % серы; ~2 % кобальта и более 80 % оксида алюминия. Суть этого метода состоит в том, что отработанный катализатор предварительно обжигают в окислительной атмосфере при температуре ~500 °С, в результате чего происходит удаление основных количеств летучих продуктов, углерода, а также части серы. Далее катализатор обрабатывают в двух параллельно соединённых вращающихся смесителях водным раствором, содержащим 400 г/л соды при температуре 70 °С, периодически загружая в него порциями катализатор и 37,5 %-й раствор соды. После смесителя сырьё подаётся во вращающую печь, нагретую до температуры 620...750 °С. Процесс ведётся в течение часа, после чего продукт охлаждается до температуры 70...80 °С. Около 95 % молибдена, содержащегося в катализаторе, находится в виде молибдената натрия.

При аммиачном выщелачивании отработанных катализаторов извлечение молибдена в раствор ниже, чем раствором соды, так как в катализаторах помимо триоксида молибдена, хорошо растворимого в растворе аммиака, содержатся низшие оксиды и молибдаты, малорастворимые в аммиаке.

В дальнейшем соединения растворимых молибдатов, в зависимости от области их применения, переводят в разнообразные формы. Так, молибдат аммония применяется для изготовления восьми марок молибдата свинца, добавляемого в количестве ~5...6 % к различного цвета пигментам. Молибдаты обладают красивым ярко-красным цветом. В рецептуре молибдатов частицы молибдата аммония, очевидно, служат зародышами, благодаря которым происходит перекристаллизация частиц пигмента из ромбической системы в более стабильную тетрагональную систему. Получить красный пигмент высокого качества без добавки молибдата аммония невозможно.

Возрастает потребность в молибдатах различного состава в металлургии, производстве пластмасс и вольфрамовых ламп и т. д. Получение молибдатов различного состава можно организовать одновременно с производством пигментов, содержащих молибдаты.

Учитывая резкий рост цен на молибден, сложности извлечения молибдена из руд и рост накопления в стране отходов, содержащих молибден, в том числе и отработанных катализаторов различных марок, разработана и внедрена в опытном цехе перспективная технология получения молибдатов аммония, натрия, кальция.

2. Технология получения сырья для синтеза свинцово-молибдатного крона. По химическому составу свинцово-молибдатный крон представляет собой смесь хромата, сульфата и молибдата свинца. Содержание молибдата свинца в кроне примерно 10...12 %, сульфата свинца 11...13 %, а хромата 73...75 %, что соответствует формуле $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ [33]. Цвет свинцово-молибдатного крона изменяется от оранжево-красного до красного и тёмно-красного в зависимости от дисперсности и микроструктуры частиц. Кроны имеют коэффициент преломления 2,0...2,2, укрывистость 20...30 г/м². Они обладают высокой стойкостью к органическим растворителям и воде, устойчивы в разбавленной серной кислоте и щелочах. Для получения свинцово-молибдатного крона из ацетата свинца применяется приведённая в табл. 11.10 технологическая схема.

Таблица 11.10

Количественное соотношение сырья,
применяемого для производства крона

Ацетат свинца возможно получать путём обработки отходов металлического свинца (в том числе и электроды отработанных свинцовых аккумуляторов) уксусной кислотой, что более экономично, чем из глётта. Наиболее сложно получать молибдат аммония.

3. Технология получения молибдатов из отработанных

катализаторов. Для обработки технологии получения молибдатов были применены приведённые в табл. 11.11 марки отработанных катализаторов [33; 140].

Сырьё	Количество, вес. частей
Глёт (PbO)	223,0
Уксусная кислота (CH ₃ COOH)	120,0
Бихромат натрия (Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O)	112,0
Сульфат натрия безводный (Na ₂ SO ₄)	72,0
Молибдат аммония (NH ₄) ₂ MoO ₄	19,2

Качественные показатели отработанных катализаторов

Показатель	Нормы для марок катализаторов		
	АМК	НКЮ-500	НКЮ-232
Массовая доля триоксида молибдена, %	14,3	6,7	15,3
Массовая доля оксида кобальта, %	4,4	1,6	4,8
Массовая доля оксида никеля, %	—	0,9	—
Удельная поверхность, м ² /г	121,6	96,0	118,4
Насыпная поверхность, г/см ²	0,910	0,647	0,865
Массовая доля кокса, %	10,0	6,7	11,5
Массовая доля потерь при прокаливании, %	16,5	14,4	11,8

В связи с тем, что триоксид молибдена растворим в избытке щелочного раствора (натрия, аммония), технология по извлечению молибдена из указанных отработанных катализаторов была разработана с учётом этих их особенностей.

Производство молибдатов организовано в опытном цехе Института минеральных пигментов (Челябинск) с использованием действующего оборудования. Технологический процесс состоит из следующих стадий:

Размол отработанного катализатора, выщелачивание молибдена из размолотого отработанного катализатора, синтез молибдатов (аммония и кальция), отмывка молибдатов от примесей, сушка и упаковка готовой продукции. Технологическая схема процессов приведена на рис. 11.7.

Размол отработанного катализатора. Размол катализатора производится в шаровой мельнице (2), в которую из бункера (1) загружается 250 кг катализатора и 400 л воды, измельчение суспензии ведётся в течение 3 ч, после чего суспензия выгружается в накопительную ёмкость (3).

Стадия выщелачивания молибдена. Выщелачивание

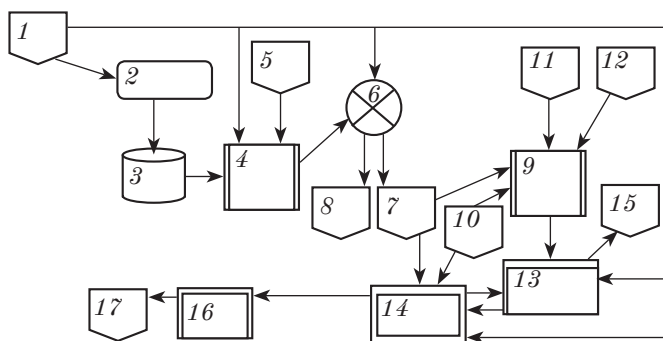


Рис. 11.7. Технологическая схема процесса синтеза молибдатов: 1 — бункер отработанного катализатора объёмом 3 м³; 2 — шаровая мельница объёмом 1 м³; 3 — накопительная ёмкость объёмом 4 м³, оборудованная мешалкой; 4 — эмалированный реактор объёмом 6 м³, оборудованный мешалкой и паровой рубашкой; 5 — бункер для кальцинированной соды объёмом 3 м³; 6 — барабанный вакуум-фильтр; 7 — накопительная ёмкость отфильтрованного раствора молибдена объёмом 7 м³; 8 — бункер для шлама; 9 — гидролизёр — эмалированная ёмкость объёмом 6 м³, оборудованная паровой рубашкой и мешалкой; 10 — ёмкость объёмом 3 м³ концентрированного раствора едкого натра; 11 — ёмкость объёмом 3 м³ для концентрированной азотной кислоты; 12 — бункер объёмом 3 м³ хлористого кальция; 13 — пресс-фильтр ФПАКМ-2,5 с площадью фильтрации 2,5 м²; 14 — реактор, объёмом 6 м³, оборудованный паровой рубашкой и мешалкой; 15 — ёмкость объёмом 3 м³ для сернокислых растворов; 16 — вакуумная сушилка, оборудованная противнями для сушки молибдата; 17 — бункер готовой продукции объёмом 6 м³

молибдена ведут в реакторе (4), в который заливается 0,8...1,0 м³ воды, загружается 180...240 кг из бункера (5) кальцинированной соды и из ёмкости (3) перекачивается суспензия размолотого катализатора. Уровень в реакторе (4) доводят водой до 3,0...3,2 м³ и нагревают массу до температуры 95...98 °С, выдерживая её в течение 1,5 ч. Затем суспензию охлаждают до температуры 60...65 °С и подвергают фильтрации на барабанном вакуумфилт্রে (6), подавая на него через дюзы воду для более полного извлечения из осадка растворимых соединений молибдена. Отфильтрованный раствор молибдена накапливается в ёмкости (7), из которой он с содержанием МоО₃ 15...30 г/л в количестве 3,0...3,1 м³ подаётся в гидролизер (9) для синтеза молибдатов, а шлам после отделения на фильтре подаётся в бункер (8) для дальнейшей утилизации.

Синтез молибдатов кальция. В гидролизере (9) раствор молибдена подогревается до температуры 50...60 °С при постоянном перемешивании и добавления из ёмкости (11) концентрированной азотной кислоты до pH, равного 5,3...5,6 (до прекращения выделения углекислого газа). Затем pH раствора повышают до 9,0...9,5 добавлением из ёмкости (10) концентрированного раствора едкого натра или аммония (320...400 г/л), после чего раствор молибдата охлаждают до температуры <10 °С и суспензию подвергают фильтрации, отделяя выкристаллизованные молибдаты.

В связи с потребностью молибдата кальция в производстве пигментов и ферросплавов в институте разработана технология его получения из молибдата натрия по приведённому ранее методу. В полученный раствор молибдата натрия при температуре 63...65 °С добавляют из бункера (12) при постоянном перемешивании в течение 30...40 мин расчётное количество осадителя — хлорида кальция. По истечении этого времени суспензию подвергают фильтрации на пресс-филт্রে ФПАКМ-2,5 (13). Здесь же осадок промывают водой, взятой в соотношении 1:10 по отношению к молибдату кальция.

Отмывку пасты от водорастворимых солей осуществляют в реакторе (14) в две стадии. На первой стадии для отмывки молибдата кальция от примесей серы раствор репульпируют в реакторе в 2,5...6,0 г/л растворе кальцинированной соды при температуре 90...95 °С в течение 4...8 ч при постоянном перемешивании. Затем суспензию фильтруют на пресс-филт্রে ФПАКМ (13), сернистый раствор после фильтра передаётся в ёмкость (15) для утилизации, а осадок после промывки на фильтре водой продувается воздухом и передаётся в реактор (14). В этом реакторе паста повторно репульпируется водой, нагревается до 30...40 °С и в суспензию подаётся из ёмкости (10) концентрированная азотная кислота до pH, равного 3,0...3,3 (до прекращения выделения углекислого газа). После чего суспензия репульпируется ещё в течение 30...40 мин и подаётся на фильтрацию и помывку на пресс-филтър ФПАКМ.

По второму варианту молибдат кальция получают из молибдата натрия, выделяемого при фильтрации суспензии со стадии выщелачивания отработанного молибденсодержащего катализатора, по следующему режиму: исходный раствор молибдата натрия с концентрацией 5...15 г/л по МоО₃ нагревают до температуры 50...60 °С и проводят нейтрализацию раствора азотной кислотой до pH, равного 5,1...5,3 (до полного прекращения выделения углекислого газа). После этого в раствор подают молибдат кальция из расчёта получения суспензии

с концентрацией 80...100 г/л по CaMoO_4 , нагревают полученную суспензию до температуры 95...95 °С и выдерживают при такой температуре в течение 7...8 ч. При этом проводят корректировку pH суспензии до 7,5...9,5. После выдержки суспензию охлаждают до температуры 60...65 °С и подают на фильтрацию и отмывку на пресс-фильтр ФПАКМ. Раствор после фильтра передаётся в ёмкость (15) для утилизации, паста подаётся на сушилку (16), где она подвергается сушке при температуре 110...120 °С до остаточной влажности 4,5 %. Высушенный продукт из бункера (17) расфасовывается в бумажные четырёхслойные мешки с полиэтиленовым вкладышем весом по 25 кг.

В процессе производства образуются шламы, содержащие до 70 % оксида алюминия, до 15 % кокса и до 6...7 % оксида кобальта и сернокислый раствор натрия.

11.5. Технологии синтеза смешанных пигментов различного назначения

Смешанные пигменты (свинцовая и цинковая зелень, зелень на основе неорганических и органических пигментов, цветные титанаты) получают совместным осаждением или механическим смешиванием, а иногда и последующим прокаливанием различных дефицитных видов сырья (диоксида титана, оксидов кобальта, никеля) и полупродуктов [33; 94]. Для получения цветных титанатов возможно применять после специальной обработки ранее перечисленные виды отходов производств (отходы цинка, свинца, отработанные гальванические растворы, титановую стружку и др.). Технический гидроксид алюминия для получения алюмокобальтовых титанатов возможно без снижения их качества заменить отработанным алюминийсодержащим катализатором после его регенерации и обработки.

Оксид никеля, особенно при получении жёлтых и коричневых титанатов, можно заменить на пыль обжиговых печей никелевого производства (файнштейн, содержащий до 37...38 % оксида никеля). Оксид цинка, применяемый при получении жёлтых титанатов, также возможно заменить на пыль прокалочных печей или вальц-окислы электролитно-цинкового производства, а также на оксид цинка, получаемый переработкой «технической окиси цинка» или гарт-цинка.

Конечно, при использовании отходов производств потребуется уточнение технологии получения титанатов, а для недопущения в связующих расслоения применяемых для титанатов разнообразных видов сырья необходимо вводить в смесь добавки различных стабилизаторов: стеаратов, парафина, воска, силиконовых масел и др. Технологии получения смешанных пигментов: свинцовых и цинковых зеленей, цветных титанатов различного состава и назначения подробно изложены в литературе [Там же].

Глава 12

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

12.1. Свойства, методы получения и применения алюмосиликатных связующих

Несмотря на то что алюмосиликатные связующие известны уже много лет («геополимеры»), научные принципы и составы связующих веществ могут быть самыми различными. В аспекте материаловедения данная группа связующих веществ включает в себя алюмосиликатные активированные щёлочью вещества. Основными их компонентами являются диоксид кремния и оксид алюминия, например, шлака, активированной глины, а также активированные щёлочью, жидком стеклом или растворами отработанных щелочей, гидроксиды различных металлов.

Природные алюмосиликаты являются наиболее распространёнными минералами, на их долю приходится до 50 % массы земной коры. К ним относятся полевые шпаты (альбит, ортоклаз, анортит), глинистые минералы и слюды. Алюмосиликаты — группа природных и синтетических силикатов, комплексные анионы которых содержат кремний и алюминий. Комплексными анионами алюмосиликатов могут быть $[\text{AlSiO}_4]$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]_2$, а в качестве катионов — Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , иногда Ba_2^+ и Li^+ [179; 244].

Алюмосиликаты нерастворимы в воде, разлагаются фтористоводородной кислотой, расплавами щелочей и карбонатами щелочных металлов. Некоторые алюмосиликаты медленно взаимодействуют с CO_2 и водой, подвергаясь в природных условиях выветриванию с образованием кварца и других минералов. Природные алюмосиликаты, не содержащие группы (ОН) и кристаллической воды, являются тугоплавкими, термически стойкими соединениями.

Алюмосиликаты на земной поверхности постепенно выветриваются с образованием каолинита — сырья для фарфоровой промышленности. Алюмосиликаты используются как компоненты шихты при производстве стекла, керамики, цемента. Слюды нашли применение в качестве электро- и теплоизоляционных материалов. Нефелин является сырьём при производстве алюминия. Гидратированные природные алюмосиликаты (цеолиты) и искусственные пермутиты используют как ионообменники (например, для очистки воды), как адсорбенты в хроматографии, а также при очистке, осушке и разделении газов.

Синтетические алюмосиликаты получают гидротермальным синтезом при нагреве оксидов кремния и алюминия с оксидами металлов. При разработке технологий синтеза алюмосиликатных связующих наибольшее значение имеет получение небольших (мономерных или олигомерных) структурных единиц, а также взаимодействия их с предшествующими структурами подобных полимерных связей

с аморфными структурами. Такие материалы обладают трёхмерными связями, похожими на стекловые и керамические структуры. В связи с тем, что существует возможность регулировать свойства материалов путём изменения процесса синтеза и состава исходных продуктов, можно изменять технические характеристики получаемых материалов в процессе синтеза.

Алюмосиликатные связующие формируются в процессе синтеза щелочной активации твёрдых компонентов путём растворения силиката и алюмината, а также переформирования структурных единиц в аморфную алюмосиликатную сеть с трёхмерными связями. Однако пока производство алюмосиликатных связующих веществ ограничивается их небольшой востребованностью по сравнению, например, с цементами. Выявление новых свойств алюмосиликатных связующих (повышенные механические свойства, химическая или температурная устойчивость) расширит в будущем возможности по их применению в промышленности.

Проблема расширения использования новых и альтернативных алюмосиликатных связующих заключается в сложности сочетания при их получении безопасного использования и широкого применения аналогично цементам. Проведённые расширенные исследования показывают значительное преимущество алюмосиликатных связующих по сравнению, например, с производством цемента в связи с применением дополнительных видов сырьевых материалов, значительным снижением энергозатрат и сокращением выбросов вредных веществ в атмосферу.

Простейшие алюмосиликатные связующие получают смешением растворов силиката и алюмината натрия, взятых с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в алюминате, равном 1,60...1,80. При смешении таких растворов образуются гели алюмосиликата натрия [201].

Алюминатный раствор с соотношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,95$ смешивается с трёхмодульным жидким стеклом во всех объёмных соотношениях, а при соотношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1,98$ образуется гель, который выпадает в осадок при введении в связку более 60 % оксида алюминия. Максимальная массовая доля Al_2O_3 , которая может содержаться в связке при сохранении её стабильности, равна 10 % (в пересчёте на сухие оксиды). Исследованием было установлено, что для состава 10/90 максимальная доля Al_2O_3 не должна превышать 1,5 %, для состава 20/80 — 4,5 %, а для состава 50/50 — 6,5 %. Содержание оксида алюминия в связке оказывает влияние также на прочность теплоизоляционных материалов и изделий, получаемых с применением различного количества алюмосиликатного связующего, что подтверждается данными исследований [200].

Зависимость прочности смешанных связок от массового отношения $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH}$, равного 0,2 и 0,3, в алюминатном растворе и объёмного отношения алюминатного раствора в жидком стекле при различных соотношениях приведены в табл. 12.1.

Из приведённых данных видно, что наиболее прочными являются образцы, изготовленные из смешанной связки при соотношении $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH} = 0,2$ и объёмном соотношении алюмината натрия и жидкого стекла 20 : 80.

Существенное влияние на качество силикатных и алюмосиликатных связующих оказывает их модифицирование. Воздействуя на полимеризационные процессы, модифицирование может изменять степень полимерности образований в растворе, влиять на ассоциативные процессы между полимерными образованиями, на струк-

Таблица 12.1

Влияние активности наполнителя на вяжущие свойства смешанных связок

Связка	Прочность (МПа) при сжатии образцов через...				
	1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
Наполнитель — нефелиновый шлак Ж : Т = 0,3 мл/г					
0,2/20:80	45,0	52,0	50,0	50,0	49,0
0,2/30:70	16,0	30,0	45,0	45,0	45,0
0,2/40:60	17,5	30,0	36,0	35,0	34,0
0,3/20:80	41,0	60,0	60,0	52,0	50,0
0,3/30:70	13,0	22,5	41,0	50,0	40,0
Наполнитель — кислый шлак Ж : Т = 0,2 мг/г					
0,2/20:80	15,0	26,0	37,5	39,0	45,0
0,2/40:60	11,0	22,5	30,0	30,0	30,0
0,3/20:80	15,0	24,0	30,0	34,0	41,0
0,3/40:60	11,0	20,0	30,0	30,0	31,5
0,3/20:80	15,0	26,0	30,0	35,0	25,0

турирование полимеров, а следовательно, и на их свойства [201]. В определённых условиях раствор переводится модифицированием в промежуточные состояния между связкой и золем или просто в гель.

Применяется две схемы модифицирования. По первой схеме в раствор вводят вещества, также образующие полимерные соединения. Так, например, связки, изготавливаемые смешением жидкого стекла с раствором цинката натрия, получаемого растворением гидроксида цинка в 40 %-м растворе щёлочи, обладают повышенными вяжущими свойствами. Результаты анализа вяжущих свойств образцов, полученных с применением жидкого стекла (ЖС) с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3$, $\rho = 1,47 \text{ г/см}^3$ и раствора цинката натрия с мольным отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO} = 1,4$ и $\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$, приведены в табл. 12.2.

Таблица 12.2

Влияние активности модифицированных силикатных связок на прочность образцов

Состав связки	Объёмное отношение в связке	Прочность (МПа) при сжатии образцов через...			
		3 сут	7 сут	38 сут	3 мес
Ж/Ц	50/50	13,0	27,0	30,0	40,0
Ж/Ц	25/75	15,0	30,0	36,0	53,0
Ж/Ц	75/25	15,0	22,5	22,5	36,0

Несмотря на то, что в сильнощелочной среде комплексообразование не происходит, прочностные характеристики образцов на смешанных связках выше, чем на одном жидком стекле. Это обусловлено тем, что добавки щелочного цинката уменьшают вязкость жидкого стекла, улучшая, таким образом, его вяжущие свойства.

По другой схеме в связку вводят вещества или изменяющие рН, или воздействующие на процессы структурирования в системе, а также полимеризационные

процессы. В этом случае устойчивость связей сохраняется при введении добавок до 2 %, причём устойчивость может повышаться или понижаться.

Возможно адсорбционное модифицирование, которое связано с наличием на поверхности активных групп: а) недиссоциированных силанольных ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$); б) силоксановых связей ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$); в) диссоциированных групп, являющихся отрицательными центрами ($\equiv\text{Si}-\text{O}-$) и определяющих отрицательный заряд поверхности. Наличие таких групп зависит от pH растворов: в кислой среде преобладают силановые группы. Наличие отрицательных центров позволяет модифицировать поверхность катионами ПАВ и полимерами. Изменяя количество ПАВ, возможно регулировать тип структурообразования.

Из приведённого анализа технологий получения алюмосиликатных связующих видно, что основным сырьём для получения алюмосиликата натрия являются натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81), натрия гидроксид (ГОСТ 4328-77) и технические гидроксид (или оксид) алюминия и оксид цинка (ГОСТ 202-84), химический состав которых приведён в табл. 12.3 [179; 140].

Таблица 12.3

**Химический состав сырья,
применяемого для производства алюмосиликатных связующих**

Показатель	Жидкое стекло	Гидроксид натрия	Гидроксид алюминия	Гидроксид цинка
Массовая доля SiO_2 , %	71,0...73,0	0,02	—	—
Массовое содержание ZnO , %	—	—	—	91...96
Массовая доля Fe_2O_3 , не более	0,2...0,4	—	0,3	0,2...0,8
Массовая доля Al_2O_3 , %, не менее	0,2...0,4	—	97,0	0,2...0,4
Массовая доля оксида натрия, %	24,8...26,7	>97,0	—	—
Силикатный модуль	2,7...3,3	—	—	—
Плотность, г/см ³	1,30...1,50	—	3,1...3,5	5,1...5,5

Однако применять технические чистые виды сырья для производства алюмосиликата натрия экономически невыгодно, особенно при наличии в регионе промышленных отходов, содержащих кремний и алюминий, которые пригодны для получения алюмосиликата натрия, а для получения жидкого стекла — кремнийсодержащих пылей, образующихся в процессе образования ферросплавов, шамота и динаса, состав которых приведён ранее.

12.2. Синтез алюмосиликатных связующих из щелочных отходов производств

Щёлочи в больших объёмах используются для нейтрализации кислых сточных вод и отработанных растворов, а также для травления некоторых сплавов (алюминия, цинка и др.). В значительном количестве щёлочь, в том числе и её отработанные растворы после специальной обработки, применяется для производства жидкого стекла жидкофазным способом. Жидкое стекло наиболее экономично получать химическим способом в автоклаве путём взаимодействия

тонкодисперсного аморфного кремнезёма с раствором щёлочи при температуре 100...120 °С, технология получения которого изложена ранее [94; 96]. Получаемое таким способом жидкое стекло по качеству соответствует требованиям ГОСТ и используется для изготовления различных строительных материалов.

В производстве изделий и оборудования из сплавов алюминия и цинка применяется перед покраской их травление 40 %-м раствором щёлочи. В процессе травления изделий и оборудования образуются в значительных объёмах отработанные растворы травления приведённого в табл. 12.4 химического состава [140].

Таблица 12.4

Химический состав растворов травления щёлочью сплавов алюминия и цинка, %

Компонент	Сплавы алюминия			Сплавы цинка		
	Дюралюминий	Силумин	Магналий	ЦАМ-10-2	ЦАМ10-5	ЦА-15
NaOH	2,8...3,8	2,9...3,4	3,6...4,0	3,2...3,4	3,4...3,6	3,4...3,8
Na ₂ Si O ₃	–	9,6...10,1	–	–	–	–
Na ₂ ZnO ₂	–	–	–	47...50	46...49	34...37
CuO	0,2...0,4	–	–	0,1...0,2	0,3...0,4	–
AlNaO ₂	48...52	46...49	52...57	6,7...7,4	6,6...7,2	9,4...10,2
Вода	42...46	39...42	38...44	43...46	44...47	49...52

Отходы травления сплавов алюминия и цинка в небольшом количестве содержат примеси оксидов цинка, меди и магния, которые, оставаясь в связующем, только повышают их вяжущие свойства, а следовательно, и прочность получаемых на их основе изделий. С учётом исследований разработаны технологии получения высокоэффективных алюмосиликатных связующих, которые в последние годы находят широкое применение для изготовления строительных материалов и огнеупорных изделий, обладающих не только высокой прочностью, но и кислотостойкостью и огнеупорностью [201].

Технологический процесс получения алюмосиликатной связки из таких суспензий заключается в их термообработке в распылительной сушилке совместно с NaOH до отношения в суспензии оксидов Na₂O|Al₂O₃<5,95 с последующей добавкой к ней жидкого стекла до соотношения 20 : 80. Полученная при таких условиях суспензия обладает высоким вяжущим свойством, и её можно использовать для изготовления различных строительных материалов с повышенной прочностью, в том числе для получения алюмосиликатной ваты и высокого качества теплоизоляционных изделий на её основе, а также фасадных силикатных красок.

Такие алюмосиликатные связки придают теплоизоляционным материалам более высокую водостойкость и прочность, что позволяет применять их взамен жидкого стекла для изготовления разнообразных теплоизоляционных изделий, в том числе и жаростойких. Особенно высокая эффективность достигается при использовании для изготовления алюмосиликатного связующего отработанного раствора травления силумина, так как его применение снижает добавку качества в связующего жидкого стекла. Для изготовления модификаторов алюмосиликатных связующих наиболее эффективно возможно применять отработанные растворы травления сплавов цинка, особенно марки ЦА-15 [Там же].

Возможно также использовать для изготовления алюмосиликатного связующего отработанный шлам, получаемый в производстве сульфата алюминия — коагулянта и содержащего до 94...95 % гидроксида алюминия и 5...6 % серной кислоты. Наиболее экономично такой шлам применять для производства различных строительных и жаростойких материалов после удаления сульфат-ионов или перевода их в нерастворимые соединения, как, например, обработкой шлама оксидом бария. При обработке шлама оксидом бария по приводимой реакции образуется барит — наполнитель высокого качества:



Для производства алюмината цинка возможно использовать отходы гарт-цинка или отходный цинковый купорос, выделить гидроксид цинка из которого можно обработкой раствора цинкового купороса аммиачным раствором или карбонатом аммония и последующей сушкой выделенных осадков в распылительной сушилке. Как оксид, так и карбонат цинка применяются в производстве белых пигментов, а также для изготовления фосфатного связующего, используемого для изготовления теплоизоляционных материалов и цинксиликатного связующего приведённым ранее методом.

12.3. Факторы, влияющие на свойство силикатновязящего расплава

При производстве волокнистых теплоизоляционных материалов из неорганического сырья сложным является общий для всех видов волокна технологический передел — получение качественных силикатных расплавов. Во всех случаях происходят процессы силикато- и стеклообразования, которые начинают медленно протекать в материалах в твёрдом состоянии при относительно низких температурах (400...600 °С). Интенсификация процессов начинается при появлении жидкой фазы, образующейся при плавлении легкоплавких компонентов и возникновения эвтектических соединений [76].

Одним из факторов, обеспечивающих протекание реакций, является поверхность контакта зёрен: чем она больше, тем быстрее протекают реакции такого типа. В связи с этим измельчение компонентов шихты ускоряет силикатообразование и реакцию гомогенизации расплава, которая необходима для получения стабильных свойств волокна.

На свойства расплавов оказывают влияние следующие оксиды:

- SiO_2 — повышает вязкость расплавов и химическую стойкость волокон в любых средах;
- B_2O_3 — оказывает сильное флюсующее действие, уменьшая поверхностное натяжение расплава и температуру верхнего предела кристаллизации, что значительно улучшает выработочные свойства, увеличивает длину волокна, повышает устойчивость его к воде, но понижает устойчивость к кислотам и щелочам;
- Al_2O_3 — повышает вязкость и поверхностное натяжение расплавов, прочность и модуль упругости волокон, а также стойкость в воде, кислото- и температуростойкость;
- Fe_2O_3 — снижает вязкость расплава, повышает поверхностное натяжение и химическую устойчивость волокна;

– CaO , MgO — при высоких температурах понижают вязкость расплава, повышают склонность к кристаллизации. При содержании CaO , равного 45 %, вязкость возрастает, так как образуется C_2S . MgO при его содержании в объёме 9 % и более приводит к значительному повышению химической стойкости волокон;

– TiO_2 — улучшает химическую устойчивость ко всем средам, является хорошим плавнем и значительно снижает вязкость расплава, но повышает склонность к кристаллизации;

– ZrO_2 — очень сильно повышает устойчивость ко всем средам и является единственным оксидом, который делает многокомпонентные стекла устойчивыми к щелочам; увеличивает тугоплавкость расплава и повышает склонность к кристаллизации;

– ZnO — в небольших количествах оказывает положительное влияние на химическую устойчивость, снижает вязкость и уменьшает склонность к кристаллизации;

– FeO — снижает вязкость и начальную температуру разрушения волокон, одновременно повышая температуру спекания;

– MnO — в небольших количествах увеличивает химическую устойчивость, снижает вязкость и склонность к кристаллизации;

– Na_2O , K_2O , LiO — являются плавнями и снижают склонность к кристаллизации, в то же время они уменьшают устойчивость волокон к воде, причём совместное введение этих оксидов в меньшей степени снижает химическую стойкость.

Расплав для получения рядовой минеральной ваты состоит из следующих оксидов (%): SiO_2 35...60; Al_2O_3 5...15; CaO 20...35 и MgO 5...15. В расплаве в небольшом количестве могут присутствовать Fe_2O_3 , FeO , Na_2O , K_2O и MnO .

12.4. Перспективная технология получения ультрафильтрационных порошков

В настоящее время изделия из пористой проницаемой керамики применяются в различных областях производства: фильтрующие элементы; изделия с капиллярно-пористой структурой, процесс в которых основан на использовании капиллярного давления, возникающего на границе раздела «жидкость—газ»; изделия со специальными свойствами, для которых в процессе эксплуатации характерно взаимодействие поверхности пор с фазой, заранее введённой или пропускаемой по поровым каналам, что интенсифицирует физические и химические процессы.

В качестве технологического связующего для изготовления изделий из узкофракционированных порошков (ППКМ) до настоящего времени применяли пластичные огнеупорные или тугоплавкие глины, бентонитовые глины, жидкое щелочное силикатное стекло и фосфаты. Однако использование традиционных технологических связующих не позволяло создать изделия из пористых керамических материалов, обладающих одновременно комплексом физико-технических свойств: высокой стойкостью в кислотах и щелочах, прочностью, проницаемостью и имеющих невысокие температуры спекания.

В связи с этим для создания таких изделий были предложены комплексные технологические связующие, которые представляют собой комбинацию традиционно используемых ранее связующих с различными добавками или специально

синтезируемые связующие системы. В качестве зернистого наполнителя использовался электрокорунд марки F240 производства ОАО «РУСАЛ-Бокситогорск» (ТУ 3988-064-00224450-94). Химический состав электрокорунда и технологических алюмосиликатных связок представлен в табл. 12.5 [138].

Таблица 12.5

Химический состав электрокорунда и комплексных технологических связок, %

Образец	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	B ₂ O ₃
Электрокорунд F240	99,77	0,03	—	0,015	—	—	0,18	—	—
Алюмосиликатная связка (состав 1)	26,78	54,95	0,51	1,35	7,95	0,83	1,11	0,46	2,57
Алюмосиликатная связка (состав 2)	31,67	51,58	0,45	0,86	7,52	0,57	0,42	0,47	2,41
Алюмосиликатная связка (состав 3)	31,67	51,58	0,45	0,86	7,52	0,57	0,42	0,47	2,41
Алюмосиликатная связка (состав 4)	31,56	47,55	0,46	0,52	8,11	0,29	0,37	0,44	10,69

Для формования образцов соотношение в шихте компонентов «электрокорунд/ алюмосиликатная связка» было принято 85 : 15. В качестве временной технологической связки использовали связку фирмы Zschimmer&Schwarz GmbH (Германия), марки KB2097, которую вводили в количестве 10 % сверх 100 % по отношению к шихте.

Опытные образцы для проведения исследований готовили методом полусухого двухстороннего прессования на гидравлическом прессе в виде цилиндров диаметром 40 мм и высотой 35...40 мм при удельном давлении прессования 30 МПа. Обжигались образцы при трёх различных температурах — 1 250, 1 300 и 1 350 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч в печи с нагревателями из карбида кремния.

Усадку определяли по методике измерения МИ 11773998-42-2007; кажущуюся плотность и открытую пористость по МИ 11773998-33-2006; предел прочности при сжатии по МИ 11773998-5-2003. МИ составлены на основе соответствующих ГОСТ применительно к конкретному проверенному в Центре стандартизации и метрологии оборудованию. Результаты исследования указанных образцов приведены в табл. 12.6

Кислото- и щелочестойкость пористой керамики определяли согласно ГОСТ 473.1-81 по применяемым в ЗАО «НТЦ “Бакор”» методикам (МИ 11773998-1-2004 и 11773998-2-2004). Использованный в данной работе метод определения химической стойкости основан на установлении отношения массы измельчённого керамического изделия после его обработки кислотой (щёлочью) к массе этого же изделия (порошка) до обработки его кислотой (щёлочью). Масса взятой пробы составляла 1,0 г; размер частиц измельчённого материала –1,0...0,8 мм; концентрация H₂SO₄ 98 масс. %, а NaOH — 35 %-й водный раствор; порошок с химическим реагентом в колбе с обратным холодильником. Определение проводилось в течение 1 ч.

Из приведённых результатов видно, что с повышением температуры прокаливания несколько увеличивается кажущаяся плотность образцов, снижается

**Физико-технические свойства полученных образцов
из пористой проницаемой керамики**

Образец	Температура обжига, °С	Усадка, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Предел прочности при сжатии, МПа
1	1 250	0,1	2,20	40,6	76,9
	1 300	0,4	2,21	40,0	78,6
	1 350	1,0	2,22	40,0	104,1
2	1 250	0,5	2,11	43,6	54,4
	1 300	0,7	2,13	42,3	99,0
	1 350	1,5	2,16	41,5	118,2
3	1 250	0,2	2,22	39,9	81,4
	1 300	0,2	2,22	39,9	105,0
	1 350	0,6	2,24	39,9	110,5
4	1 250	0,7	2,13	42,3	97,5
	1 300	1,1	2,17	41,4	123,4
	1 350	1,6	2,23	39,7	144,8

открытая пористость и возрастает прочность изделий как в кислоте, так и в щелочном растворе.

Таким образом, в результате проведённых исследований созданы пористые проницаемые материалы с различными физико-техническими свойствами, имеющие невысокую температуру обжига; получаемые пористые изделия по всем показателям удовлетворяют техническим требованиям на такие материалы.

12.5. Методы получения жаростойких минеральных волокон из отходов производств

1. Свойства сырья, применяемого для производства алюмосиликатных волокон.

В последние годы в качестве теплоизоляционных огнеупоров начали широко применяться искусственные огнеупорные волокна в виде ваты и различных гибких и жёстких изделий поликристаллической и стеклообразной микроструктуры. Такие изделия в отличие от традиционных легковесных огнеупоров, имеющие ячеистую пористую структуру, обладают более высокой термической стойкостью и низкой теплопроводностью, особенно при температуре 1 000 °С и выше. Кроме того, трудовые затраты на монтаж футеровок из волокнистых материалов значительно ниже, чем при монтаже традиционных футеровок. В связи с этим применение волокнистых изделий постоянно расширяется [76].

Устойчивость волокна против рекристаллизации зависит от наличия в стекле оксидов — стеклообразователей, которая подчиняется следующей закономерности: чем больше в двухкомпонентной системе стеклообразователей, тем выше склонность стекла к стеклообразованию. Исследованием установлено также, что волокно обладает наибольшей стабильностью при содержании в шихте не менее 20...30 % стеклообразователя.

Для производства алюмосиликатов применяются минеральные руды — полевые шпаты, слюды, каолиниты. Полевые шпаты составляют 58 % всей литосферы и являются самыми распространёнными минералами. Разновидности их — ортоклаз и плагиоклазы.

Ортоклаз — калиевый полевой шпат — $K_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, имеет среднюю плотность 2,57 г/см³, твёрдость 6...6,5. Является основной частью гранитов, сиенитов.

Плагиоклазы — минералы, состоящие из смеси твёрдых растворов альбита и анортита. Альбит — натриевый полевой шпат — $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Анортит — кальциевый полевой шпат $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Плагиоклазы входят в состав кислых и основных горных пород.

Предел прочности полевых шпатов при сжатии составляет 120...170 МПа, что ниже прочности кварца. Они выветриваются под воздействием воды, содержащей углекислоту, в результате чего образуется каолинит.

Слюды — водные алюмосиликаты слоистого строения, способные расщепляться на тонкие пластинки. Наиболее часто встречаются два вида — мусковит и биотит. Мусковит — калиевая бесцветная слюда. Обладает высокой химической стойкостью, тугоплавка. Биотит — железисто-магнезиальная слюда чёрного или зелёно-чёрного цвета. Водной разновидностью слюды является вермикулит. Он образован из биотита в результате воздействия гидротермальных процессов. При нагревании вермикулита до 750 °С теряется химически связанная вода, в результате чего объём его увеличивается в 18...40 раз.

Вспученный вермикулит применяют в качестве теплоизоляционного материала. Каолинит — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — минерал, получаемый в результате разрушения полевых шпатов и слюд. Залегаёт в виде землистых рыхлых масс. Применяют для изготовления керамических материалов.

Было установлено, что только два оксида (B_2O_3 и SiO_2) можно использовать в качестве стеклообразователя. Однако применять для получения высокотемпературных волокон B_2O_3 невозможно из-за его низкой температуры плавления (450 °С), а применение одного SiO_2 затруднено вследствие повышенной температуры плавления и высокой вязкости расплава. В связи с этим для снижения температуры плавления расплава без значительного снижения температуростойкости волокон применяют, как правило, двухкомпонентную систему, содержащую в качестве стеклообразователя SiO_2 и один из следующих огнеупорных оксидов Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 [76].

Все перечисленные ранее виды сырья для получения минерального волокна имеют существенные недостатки:

- природное горное сырьё применять для производства минерального волокна экономически невыгодно из-за высоких затрат на его добычу, обогащение, подготовку к переработке и образования при их переработке большого количества отходов;

- металлургические шлаки, кроме доменного, по химическому составу не удовлетворяют требованиям на сырьё для производства высокого качества минерального волокна;

- золы и шлаки ТЭС также не пригодны для производства минерального волокна из-за значительных колебаний их химического состава и высокого содержания в них оксида железа;

– отходы керамического и силикатного производств возможно использовать для получения минерального волокна только в композициях с менее кислыми и основными компонентами (шлак, доломит, известняк и др.);

– использовать природный обогащённый каолин для производства минерального волокна экономически невыгодно из-за высоких затрат на его получение и подготовку к применению;

– органические связующие для изготовления минеральной ваты не применяют из-за их дефицита и высокой стоимости.

В последние годы разработаны и применяются эффективные технологии по переработке промышленных отходов (металлургических шлаков, зол ТЭС и др.) для изготовления на их основе минеральных волокон различного назначения. Однако к отходам, применяемым в качестве сырья для изготовления минеральных волокон, предъявляются следующие требования:

– температура размягчения стекла должна быть достаточно низкой, а снижение вязкости с ростом температуры плавления — медленным;

– порошкообразное стекло не должно кристаллизоваться до полного завершения его вспенивания;

– стекло должно быть достаточно дешёвым, чтобы производство пеностекла стало экономически целесообразным.

Рекомендуемый химический состав стёкол (%): SiO_2 ~73; Al_2O_3 1; CaO 6; MgO 4; Na_2O 16; SO_3 0,5 [76].

Потенциальные источники для производства пеностекла:

– отходы стекольного производства;

– бой оконного или тарного стекла;

– гранулят специально сваренного стекла;

– легкоплавкие горные породы, содержащие щёлочи.

Отходы стекольного производства и бой стекла неоднородны по химическому составу, что затрудняет получение пеностекла со стабильными свойствами. Пеностекло более высокого качества получают из гранулята специально сваренного стекла. Снижение стоимости гранулята может быть достигнуто за счёт замены кальцинированной соды и глинозёма дешёвыми щёлочесодержащими горными породами и отходами производства. Наибольший интерес представляют нефелины, перлиты, андезиты, вулканические пеплы, легкоплавкие озёрные глины, а также золы ТЭС и другие отходы производства. Для получения стекловолокна применяют как щелочные, так и бесщелочные борсодержащие составы стекла, химический состав которых приведён в табл. 12.7.

Таблица 12.7

Химические составы стёкол, получаемых из разного состава сырья, %

Состав	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Температуро- устойчивость, °C
Щелочной	50...72	1...6	0...3	0,2...1,0	5...20	2...7	8...20	450
Бесщелочной	53...60	12...16	5...10	0,2...0	7...23	4...8	0,5...2,0	600

Прочность, химическая и температурная стойкость выше у борсодержащих стёкол, но бораты имеют высокую стоимость и дефицитны, поэтому теплоизоля-

ционное волокно изготавливают в основном из щелочных составов. В зависимости от способа производства волокно может быть непрерывным и штапельным (длиной от 1 до 50 см), текстильным и теплоизоляционным. Диаметр теплоизоляционного волокна колеблется от долей микрометра до 30 мкм. Волокно диаметром 1...3 мкм называют супертонким, диаметром <1 мкм — ультратонким.

Существенное влияние на качество пеностекла оказывают газообразователи, основным требованием к которым является температура выделения газа, которая должна быть на 50...70 °С выше температуры размягчения стекольного порошка. Кроме того, газообразователь должен быть равномерно распределён по объёму материала, что обеспечивает равномерное выделение газа в количестве, обеспечивающем постоянное давление. Газообразователь должен быть недефицитен, нетоксичен и иметь невысокую стоимость. Таким условиям отвечают углеродистые вещества — антрацит, кокс, полукокс, ламповая сажа; карбонаты — известняк, мрамор, мел; карбиды кальция и кремния (Ca_2C и SiC), пиролюзит (MnO_2) и селитра (NaNO_3).

Для получения каолинового волокна применяют смесь технического глинозёма (99 % Al_2O_3) и кварцевого песка (>97,5 % SiO_2) в соотношении 1 : 1. При использовании природного сырья — обогащённого каолина, гидраргиллитов и т. п. — их предварительно обжигают на шамот и дробят до зёрен размером <3 мм. В сырьё вводят 1–2 из следующих добавок — Na_2O , B_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , NiO , MnO_2 , которые также измельчают до тонкодисперсного состояния.

Поликристаллические волокна получают из микрокристаллов Al_2O_3 размером 5...50 нм, равномерно распределённых в аморфной матрице. Диаметр волокон в среднем равен ~3 мкм, а их прочность при растяжении достигает 1 000 Н/мм².

Поликристаллические волокна получают путём растворения металлического алюминия в растворе AlCl_3 или гидролизом водного хлорида алюминия в смеси с карбонатом натрия. Для повышения вязкости растворов в них вводят полимерные загустители (поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиуретан и др.) в количестве 10 % и добавки, такие как SiO_2 и замедлители роста кристаллов, например, оксид алюминия. Приготовленные растворы подвергают концентрированию путём длительного нагревания при температуре 40...80 °С или вакуумирования, не допуская при этом полимеризации органических соединений. При формировании волокон фильерно-дутьевым методом поддерживают вязкость раствора 0,2...5,0 Па·с, центробежным методом — 5...10 Па·с, методом выдавливания нити — 10...100 Па·с.

Полученные сырые волокна переводят в керамическую форму путём термообработки в несколько стадий: подсушиванием, удалением остаточной воды, выгоранием органической связки и высокотемпературной обработкой при температуре 1 100...1 250 °С, не допуская перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Режим термообработки подбирают таким образом, чтобы при 900 °С $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перешёл в σ -фазу, а она — в ϑ -фазу и при 1 150...1 200 °С в $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. В таких условиях образуются микрокристаллические волокна, содержащие 0,5 % Al_2O_3 и 0,2 % примесей.

2. Принципы определения состава шихты для производства минеральных волокон. Для производства минеральной ваты применяют горные породы (осадочные, изверженные и метаморфические), а также некоторые минеральные промышленные отходы, такие как металлургические и топливные шлаки и золы,

а в качестве связующего используют в основном органические вещества: синтетические смолы (фенолоспирты, фенолоформальдегидные и карбамидные смолы), крахмал, эмульсию из битума марок III и V, получаемую расплавлением его при 175...180 °С с добавкой канифоли. Одновременно готовят суспензию из каолиновой или бентонитовой глины, диатомита или трепела. Из композиционных связующих чаще всего применяют битумно-бентонитовое, крахмально-бентонитовое, смеси фенолоспиртов с полиэтилацетатной эмульсией и другими пластификаторами, чья задача уменьшение хрупкости отверждающей плёнки материала.

Не менее важными показателями, определяющими пригодность сырья для получения теплоизоляционных материалов, являются дисперсность, содержание водорастворимых, токсичных веществ и различных примесей [76]. Чаще всего применяется шихта из различных компонентов, которая должна обеспечивать необходимую вязкость расплава и долговечность волокна.

По существующему стандарту модуль кислотности минеральной ваты определяют по следующей зависимости:

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}. \quad (12.2)$$

Модуль должен быть не менее 1,6 для высшей и не менее 1,2 для первой категории качества. С повышением модуля кислотности увеличивается долговечность минеральной ваты, так как становится больше её химическая стойкость и, в частности, водостойкость. Минеральная вата относится к высшей категории водостойкости при $pH < 5$, 1-й категории при $pH < 7$.

При выборе состава шихты необходимо не допускать, во-первых, слишком большой вязкости во избежание нарушения технологического процесса, во-вторых, низкого содержания в шихте кислых оксидов в ущерб долговечности минеральной ваты. При решении первой части задачи следует учитывать не только M_k , но и модуль вязкости M_v , который более точно характеризует вязкость расплава. Расчёт модуля вязкости проводят с учётом молекулярного количества всех оксидов $Mn_m ON$ по формуле

$$M_v = \frac{M_{SiO_2} + 2M_{Al_2O_3}}{2M_{Fe_2O_3} + M_{FeO} + M_{CaO} + M_{MgO} + M_{K_2O} + M_{Na_2O}}. \quad (12.3)$$

При ваграночном способе производства минеральной ваты без подогрева воздуха верхний предел модуля вязкости (критический), при котором сохраняется достаточная производительность плавильного агрегата, не должен превышать 1,2. При изготовлении минеральной ваты с применением ванн печей предельный модуль вязкости 1,4. При решении второй части задачи рассчитывают серию химических составов с различными значениями M_v , начиная от критического для имеющегося оборудования (1,2 или 1,4) и ниже, и устанавливают значение M_v , обеспечивающее необходимый показатель pH. Значение pH рассчитывают по эмпирическим уравнениям справочной литературы [151].

3. Особенность подготовки сырья и отходов для производства стекловолкна. Для производства стеклянных волокон применяют следующие основные сырье-

вые материалы: вместо кислотных оксидов — песок, глинозём, борную кислоту $B(OH)_3$; в качестве щелочных оксидов — соду (Na_2CO_3), сульфат натрия (Na_2SO_4), поташ (K_2CO_3); вместо щёлочноземельных оксидов — тонкодисперсные отходы известняка, мела, доломита. При получении некоторых видов волокна вносят в шихту два оксида или сырьё, содержащее два оксида, например, полевой шпат (SiO_2 , Al_2O_3), буру ($Na_2O \cdot B_2O_3$) [76].

Подготовка сырьевых материалов заключается в следующем: кварцевый песок сушат при 700...800 °С и просеивают. Полевой шпат, известняк, мел и доломит подвергаются дроблению, тонкому помолу и просеиванию. При значительной влажности материалов производится его сушка. Полевой шпат сушится при 700...800 °С, известняк, мел, доломит — при температуре не выше 400 °С. Сода и сульфат разрыхляются в дезинтеграторах и просеиваются. Борную кислоту и буру в необходимом количестве добавляют в шихту.

Основными процессами производства изделий из стекловолокна являются варка стекломассы из специально приготовленной шихты, получение волокна на его основе и формование изделий. Варят стекломассу в ваннных печах, получая волокно следующими способами: штабиковым, фильерным, центробежным одноступенчатым, фильерно-дутьевым, центробежно-фильерно-дутьевым. Способ получения ультра- и супертонкого волокна основан на двухстадийном раздуве, что позволяет производить на его основе теплоизоляционные изделия с очень малой объёмной массой (5...7 кг/м³) муллитов.

12.6. Перспективные виды отходов, пригодные для получения огнеупорных волокон

В качестве сырья для производства огнеупорных волокон и изделий на их основе возможно применять следующие отходы и бой огнеупоров:

- корундовые отходы на муллитовой связке (88...94 % Al_2O_3) и на основе глинозёмистой связки (88 % Al_2O_3 , 13...16 % SiO_2), применяемых для заплечиков доменной печи, температура в которой поддерживается на уровне 1 710...1 750 °С;
- корундовые отходы огнеупоров, применяемых для кладки верхней части кауперов, температура применения которых составляет 1 550...1 700 °С;
- отходы электроплавильных корундовых изделий на муллитовой связке (90 % Al_2O_3), применяемых для футеровки установок внепечного вакуумирования стали, температура применения которых составляет 1 700 °С;
- отходы огнеупоров на основе диоксида циркония, температура применения которых 1 700 °С;
- отходы и бой высокоглинозёмистых огнеупорных материалов — пробок (95...99 % Al_2O_3), применяемых при продувке стали инертным газом [199].

Подготовка указанных отходов при использовании их в качестве сырья для производства огнеупорных волокон состоит из следующих стадий:

- отделение из отходов посторонних материалов и непригодного расплава;
- классификация по сортам и крупности;
- дробление крупных отходов на щековой дробилке;
- измельчение отклассифицированных отходов на шаровой или молотковой мельнице до заданной дисперсности.

Перспективным сырьём для изготовления пеностекла могут быть также отходы производств с высоким содержанием кремния и алюминия. Так, например, для получения пеностекла возможно использовать тонкодисперсные отходы (пыль и шлам) металлургических предприятий, химический состав которых приведён в табл. 12.8 [91; 96].

Таблица 12.8

Химический состав тонкодисперсных отходов металлургических предприятий, %

Отходы	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Прочие
Динасовая пыль и шлам	85...89	0,2...3,0	0,1...2,5	0,1...0,2	0,3...2,5	R ₂ O 0,1...0,4
Пыль углеродистого феррохрома	18...22	1,0	2...5	20...32	5...10	Cr ₂ O ₃ 13...22
Пыль ферросиликохрома	83...93	0,5	0,3...1,5	0,8	0,5...1,5	Cr ₂ O ₃ 0,8...1,4
Пыль силикокальция	24...30	49...55	1,0...2,5	0,8...3,2	2,4...3,0	—
Пыль ферросилиция	83...96	0,3...4,0	0,7...1,5	1,0...4,1	3...13	—
Шлак ферромolibдена	50...65	2...5	13...19	1...2	—	—

По химическому составу наиболее пригодными для производства пеностекла являются пыль динасового производства и пыли ферросиликохрома и ферросилиция. Недостаток таких отходов заключается в отсутствии в них соединений щелочных металлов. В связи с этим такие отходы возможно применять для получения пеностекла в смеси и после добавки к ним в твёрдом виде щёлочи в необходимом объёме. В случае повышенного содержания в отходе оксида железа необходимо отходы предварительно подвергать магнитной и воздушной сепарации.

Вместо известняка, мела, мрамора возможно применять тонкодисперсную пыль, образующуюся в процессе добычи и переработки этих руд, предварительно проведя отделение от них грубых частиц. Несколько отличаются по химическому составу от природного обогащённого кварцевого песка отходы (хвосты), получаемые при обогащении каолина и вермикулита, что видно из приведённых данных табл. 12.9.

Таблица 12.9

Состав хвостов, получаемых при обогащении каолина и вермикулита, %

Руда	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Слюда	К	Прочие
Каолинит	80,0	11,9	—	1,5	2,4	5,0
Вермикулит	70...82	10...13	10...24	10,0	1,2	—

Отходы каолинита после классификации, а хвосты из вермикулита после магнитной сепарации (отделения оксида железа) могут в смеси с основным сырьём применяться для изготовления изделий из стекловолокна. Возможно использовать вместо кварцевого песка для изготовления изделий из стекловолокна также пески, получаемые при классификации шламов городского пруда г. Златоуста, содержащих после магнитной сепарации до 90 % кварцевого песка и 6...10 % слюды.

12.7. Жаростойкие бетоны на вяжущих и заполнителях из отходов алюмотермического производства ферросплавов

1. Жаростойкие бетоны на основе шлаков производства ферротитана. Подготовка природного корундового сырья для жаростойких бетонов требует применения значительных затрат, а на предприятиях алюмотермических производств и переработки вторичного алюминия образуются и не находят широкого промышленного применения огромные количества шлаков и шпинельных отходов с высоким содержанием оксида алюминия. Так, например, шлаки, получаемые при алюмотермической выплавки ферротитана, содержат (%): Al_2O_3 70...75; CaO 9...12; MgO 3...4; TiO_2 9...12 [8]. Такие шлаки имеют плотную структуру, их прочность при сжатии составляет 100 МПа, огнеупорность выше 1 770 °С. Шлаки обладают также высокой термической стойкостью и могут в больших объёмах применяться в качестве сырья для изготовления корундовых изделий.

В большом количестве на предприятиях производства металлического хрома получаются шлаки следующего химического состава (%): Al_2O_3 75...80; CaO 6...12; Cr_2O_3 6...8; Na_2O 0,5...1,5. Структура такого шлака представляет собой чётко сформированные пластинчатые кристаллы тёмно-коричневого цвета с зелёным оттенком, а его минералогический состав представлен хромовой шпинелью, корундом, β -глинозёмом с включениями металлической фазы. Такой состав шлаков предопределяет их высокую прочность, огнеупорность (до 1 900 °С) и термическую стойкость. Температура разрушения шлака под нагрузкой 0,2 МПа выше 1 700 °С. Такие шлаки также при определённых условиях могут использоваться для получения высокопористых жаростойких теплоизоляционных корундовых изделий высокого качества.

На предприятиях органического синтеза в значительных количествах образуются отработанные катализаторы, содержащие до 97 % Al_2O_3 ; 2,3 % CaO и 0,6 % SiO_2 , которые пока не находят промышленного применения и могут также использоваться для производства высокопористых огнеупорных теплоизоляционных изделий.

Высокая огнеупорность приведённых выше отходов позволяет применять их в жаростойких бетонах на фосфатных связующих вместо таких дорогостоящих и дефицитных материалов, как корунд, гидроксид алюминия, технический глинозём, отходы высокоглинозёмистых огнеупоров. Учитывая это и наличие на предприятиях в значительных объёмах такого состава отходов, разработана технология получения на их основе жаростойкого фосфатного газобетона со средней плотностью 400...800 кг/м³, прочностью 1,0...6,0 МПа, температурой применения 1 450...1 600 °С. Из такого бетона можно изготавливать жаростойкие изделия любой конфигурации, а также крупногабаритные элементы монолитных футеровок.

Такие бетоны рекомендовано широко применять в футеровках различных тепловых агрегатов заводов металлургии, энергетики и химической промышленности, в печах по обжигу керамических изделий и стекловарочных печах, а также в футеровках топок котлов ТЭС, литейных формах, горелочных камнях и т. д. Срок службы таких футеровок на шлаковых отходах увеличился в 1,5...2,0 раза по сравнению с футеровками, изготавливаемыми на штучных огнеупорах.

2. Жаростойкие бетоны на основе шлаков безуглеродистого феррохрома. На Ключевском заводе ферросплавов (Свердловская область) в процессе про-

изводства металлургического феррохрома образуются шлаки безуглеродистого феррохрома следующего состава (масс. %): Al_2O_3 46...58; CaO 10...24; MgO 10...20; Cr_2O_3 3...12; FeO 0,1...2; SiO_2 0,5...5. Фазовый состав шлаков представлен алюминатами кальция (CA , C12A7) и алюмомагнезимальной шпинелью.

Анализ химико-минералогического состава таких шлаков позволил теоретически обосновать практическую возможность и экономическую целесообразность получения высокоглинозёмистых цементов, шлаковых вяжущих и заполнителей на их основе с введением тонкомолотой добавки для жаростойких бетонов с температурой применения до 1 700 °С [8]. После измельчения шлаки приобретают свойства быстротвердеющего, быстротвердеющего гидравлического вяжущего с прочностью в трёхсуточном возрасте 20...35 МПа. Для регулирования сроков схватывания в вяжущее вводят ПАВ. Исследованием установлено, что минимальная остаточная прочность после 1 200 °С составляет 1,3...1,6 %, огнеупорность 1 520...1 540 °С, температура деформации под нагрузкой 0,2 МПа: начало размягчения при 1 220...1 230 °С, разрушение при 1 400...1 500 °С.

Шлаки металлического хрома и ферротитана с высоким содержанием оксида алюминия используются при производстве клинкеров высокоглинозёмистого цемента путём взаимодействия их с известью. Основными минералами таких клинкеров являются CA_2 , CA_6 , β -глинозём, а в случае использования ферротитанового шлака, помимо указанных минералов, в нём находятся титановый бонит, шпинель и перовскит. Особенностью цементов, получаемых из клинкеров внепечной выплавки, является медленный набор прочности, что обусловлено невысоким содержанием CA_2 , присутствием значительного количества инертных CA_6 , натриевого β -глинозёма.

В связи с этим наиболее рационально проводить процесс получения цемента из такого клинкера путём тепловлажной обработки при 80...85 °С или добавки молотого шлака выплавки безуглеродного феррохрома, ускоренный набор прочности которого в суточном возрасте составит 25...50 МПа. В настоящее время выпускаются клинкеры высокоглинозёмистого цемента марок КВЦ-75 и КВЦ-70 по ТУ 14-00186482-048-03, цементы из которых широко применяются для получения как тяжёлых, так и лёгких бетонов. На основе таких цементов разработаны технологии получения жаростойких бетонов с температурой применения до 1 700 °С, не уступающих по качеству бетонам на высокоглинозёмистом цементе, а применение добавки ПАВ на основе РСЕ позволяет получать бетон с пределом прочности при сжатии 60...100 МПа.

На глинозёмистом цементе с добавкой электрокорунда и заполнителях их шлаком от выплавки ферротитана наработан бетон с температурой применения 1 500 °С, особенностью которого является отсутствие усадки после нагревания до 1 300...1 500 °С. На основе различных заполнителей разработаны жаростойкие бетоны с температурой применения 1 300...1 700 °С. Свойства бетонов на шлаковых заполнителях позволяют считать их перспективными материалами для изготовления особо ответственных элементов футеровки тепловых аппаратов, работающих при 1 400...1 600 °С. Шлаки ферросплавного производства могут применяться для производства не только тяжёлых, но и лёгких жаростойких бетонов на основе фосфатного вяжущего, а также на пористых заполнителях и жаростойкого газобетона на фосфатном вяжущем и различных огнеупорных

заполнителях. Бетон на 30 %-й ортофосфорной кислоте обладает прочностью 35...50 МПа и способностью твердеть в естественных условиях с образованием стабильной связки только при нагревании до 80...100 °С.

Полученный фосфатный газобетон со средней плотностью 400...800 кг/м³, прочностью при сжатии 1,0...6,0 МПа, температурой применения 1 350...1 400 °С, пригоден для изготовления изделий любой конфигурации. Был также получен заполнитель типа керамзита фракции 0,14...20 мм, с насыпной плотностью 500...850 кг/м³, огнеупорностью выше 1 700 °С, на основе которого получены бетоны с температурой применения 1 200...1 500 °С.

В настоящее время на Ключевском ферросплавном заводе организован серийный выпуск указанных высокоглинозёмистых продуктов по ТУ 0798-069-00186582-2011, а также клинкеров высокоглинозёмистого и глинозёмистого цемента по ТУ 14-00186482-048-03 и 5739-059-00186482-2006.

Таким образом, применение шлаковых составляющих позволяет расширить сырьевую базу, снизить себестоимость жаростойких бетонов, сэкономить значительное количество огнеупоров и цемента, в ряде случаев получить бетоны с более высокими показателями, чем на традиционных материалах.

12.8. Влияние добавки микрокремнезёма на свойства теплоизоляционных изделий

На кафедре строительных материалов ЮУрГУ были проведены исследования влияния микрокремнезёма (МК), образованного в процессе плавки ферросилиция, на свойства жаростойких вермикулитобетонов. При исследовании было установлено, что МК вступает в реакцию с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, освобождаемым при гидратации портландцемента, повышая жаростойкие свойства вяжущего. Кроме того, при перемешивании смеси с водой, тонкодисперсные частицы МК, адсорбируясь на зёрнах цемента и заполнителя, увеличивают притяжение между частицами, что способствует коагуляции бетонной смеси, усиливая структурообразование при её твердении, что приводит к образованию изделия с высокими физико-механическими свойствами.

На основе установленных закономерностей разработана с использованием микрокремнезёма технология получения жаростойкого вермикулитобетона с добавкой портландцемента путём применения в рецептуре сухой смеси. В качестве вяжущего использован портландцемент марки 400 с насыпной массой 1 100 кг/м³, а в качестве лёгкого заполнителя — вспученный вермикулит с насыпной плотностью 98 кг/м³ Ковдорского месторождения, получаемого из концентрата марки КВК-2 ТУ 21-0281921-24-92, соответствующего марке 100 (ГОСТ 12865-67) [21].

В результате проведённых исследований было также установлено, что:

- плотность сухой смеси с увеличением содержания МК снижается, что объясняется низкой насыпной плотностью самого МК;
- добавление МК в сухую смесь обеспечивает улучшение удобоукладываемости;
- с добавкой МК уменьшается расслаиваемость бетонной смеси, что обусловлено свойствами сокращать водоотделение смесей на основе цементов;
- увеличилась жизнеспособность бетонной смеси по сравнению со смесью без добавки МК на 1,5 ч, при одинаковой осадки конуса СтромЦНИИЛа;

– увеличилась прочность бетонной смеси с добавкой 10 % МК при сжатии в возрасте 7 сут нормально-влажностного твердения по сравнению со смесью без добавки МК в 1,72 раза, что объясняется увеличением в смеси кристаллов гидросиликата и гидроалюмината кальция, приводящих к упрочнению микро-структуры цементного камня;

– дальнейшее увеличение добавки МК в сухую смесь не оказывает значительного прироста прочности цементного камня;

– оптимальная добавка МК для сухой смеси составляет 7...12 % от массы вяжущего.

Таким образом, на основе результатов исследований разработана и рекомендована к внедрению технология получения лёгких жаростойких вермикулитобетонов высокого качества, что не только увеличивает прочность бетонов, но и повышает экономичность производства.

12.9. Глинозёмистые вяжущие на основе продуктов обогащения шлака алюмотермического производства феррохрома

В настоящее время одними из основных разновидностей вяжущих, применяемых в производстве жаростойких и огнеупорных бетонов и сухих смесей, являются глинозёмистый и высокоглинозёмистый цементы, обладающие высокой скоростью набора прочности и высокими физико-механическими свойствами [14]. Однако производство таких цементов является наиболее дорогостоящим, так как процесс его получения, добыча и обогащение основного сырья — бокситов — весьма энергоёмки.

Для производства высокоглинозёмистых цементов применяются также в значительном количестве шлаки алюмотермического производства, некоторые виды из которых, особенно шлак безуглеродистого феррохрома, по своему составу пригодны для получения вяжущего из-за относительно высокого в нём содержания минералов, характерных для глинозёмистого цемента ($C_{12}A_7$, CA , β - C_2S). В Челябинской области на абразивном производстве ООО «Южуралинструмент» имеются в значительном количестве отходы обогащения шлака безуглеродистого феррохрома, обладающие невысокими вяжущими свойствами и короткими сроками схватывания.

Измельчение таких отходов приводит не только к улучшению вяжущих свойств, но и к сокращению сроков схватывания до 2...3 мин, введение также определённых добавок улучшает вяжущие свойства таких шлаков, что подтверждено проведённым исследованием.

Для получения глинозёмистого вяжущего со сроками схватывания, удовлетворяющими требованиям ГОСТ 969-91, были использованы отходы обогащения феррохромового шлака ШФХ-А Ключевского завода ферросплавов фракции 0...8, 8...10, 10...12 и 12...20 мкм, которые размалывали в шаровой мельнице. Для модифицирования шлакового вяжущего вводились добавки ПАВ — суперпластификатор С-3 (на нафталиновой основе) и Melflux 1641, 2641, 2651 — суперпластификаторы на основе эфиров поликарбосилатов (PCE). Добавки вводили в сухом виде, дозируя по массе.

Сравнительные испытания добавок показали, что скорость растворения в воде Melflux 2651 выше, чем 2641, растворение протекает быстро и равномерно. Эта

добавка имеет более выраженный эффект замедления схватывания и снижения скорости твердения — прочность в 3-суточном возрасте в среднем ниже на 5...10 %, чем при использовании Melflux 2641. К 7-суточному возрасту показатели выравниваются, но обеспечиваются высокие прочностные характеристики цементного камня в возрасте 3...7 сут.

Для получения вяжущего отходы необходимо размалывать до удельной поверхности $>3\,500\text{ см}^2/\text{г}$. Такие вяжущие при добавлении 0,25...0,3 Melflux 2651 обладают прочностью 25 МПа в 3-суточном возрасте. Помол до удельной поверхности $>4\,200\text{ см}^2/\text{г}$ улучшает свойства вяжущего, а при $4\,700...4\,900\text{ см}^2/\text{г}$ требуется введение значительного количества добавок ПАВ, при этом прочность в 3-суточном возрасте достигает 35 МПа.

Таким образом, введение добавок на основе РСЕ обеспечивает нормализацию сроков схватывания и вяжущего на основе данных отходов, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 969-91.

12.10. Особенности получения фасадных красок на основе алюмосиликатов

Приведённые ранее результаты показывают экономическую невыгодность применения для защиты фасадов зданий силикатных красок с добавкой различных полимерных материалов, при этом наносимые ими фасадные покрытия обладают низкой водостойкостью и недостаточной прочностью. В связи с этим разработаны и рекомендованы к применению новые технологии получения силикатных красок с добавкой в жидкое стекло при изготовлении красок алюмосиликата натрия.

На практике для ускорения полимеризации жидкого стекла иногда применяется добавка в него золя оксида кремния. Но такие золи, получаемые ионнообменным методом, имеют высокую стоимость. В связи с этим наиболее рационально применять вместо зольей микрокремнезём (пыль ферросилиция или силикокальция), получаемую в процессе производства ферросплавов, содержащую до 90 % тонкодисперсного оксида кремния [91; 94].

Однако эффективнее для изготовления силикатной краски вместо кварцевого песка использовать жидкое стекло, в котором указанного кремнезёма содержится до 5...6 %. Опытно-промышленная проверка изделий и покрытий, изготовленных на основе такого жидкого стекла, показала, что они обладают более высокими показателями по водостойкости и прочности.

Ещё более высокими показателями обладают изделия и покрытия, получаемые с использованием для изготовления фасадной краски жидкого стекла с добавкой алюмосиликатов. Алюмосиликатные связующие получают, как указывалось выше, смешением растворов силиката и алюмината натрия, взятых с отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в алюминате, равном 1,60...1,80. При смешивании таких растворов образуются гели алюмосиликата натрия [201].

На основе таких модифицированных цинкатом натрия растворов алюмосиликата натрия с добавкой к суспензии 25 % жёлтого железистоокисного пигмента, соответствующего ТУ, изготавливалась опытная партия фасадной краски. Подготовленная при таком соотношении указанных видов сырья суспензия измельчалась в бисерной мельнице до получения показателей в соответствии с ГОСТ

18958 «Краски силикатные»: период силикатизации 6 ч, вязкость по ВЗ 4...14, укрывистость 170 г/м².

Покрытие опытных образцов указанной краской по скорости трения, прочности и водостойкости значительно выше, чем покрытие, изготовленное на натриевом жидком стекле, и через одни сутки не смывалось водой в течение 3 ч.

Подтверждением более высокой эффективности использования алюмосиликатов как связующих для производства фасадных и защитных красок являются результаты комплексного исследования по установлению влияния каолина, активированного различными реагентами, в Ивановском государственном технологическом институте, изложенные в статье [194]. В процессе проводимых исследований различными методами исследованием было:

1) подтверждено улучшение структурно-механических и сорбционных свойств, а также формуемость каолиновых масс при смешении каолина с жидким стеклом, модифицированным карбамидом при концентрации модификатора 10 %;

2) показано, что разработанные неорганические краски на основе модифицированного жидкого стекла обладают более высокими физико-химическими свойствами;

3) предложены способы получения водоразбавляемых силикатных красок, обладающих повышенными защитными свойствами (водоустойчивость, твёрдость покрытий) при обработке бетонных, асбоцементных, оштукатуренных и кирпичных поверхностей;

4) разработаны композиции на основе модифицированного силиката натрия и каолина, а также неорганических промышленных отходов, жизнеспособных в течение 4 мес, что позволяет хранить твёрдую и жидкую части в одной упаковке и снижает трудо- и энергозатраты на дозировку и смешение компонентов при их употреблении.

Ещё более высокой прочностью обладают фасадные и защитные покрытия, нанесённые красками, с отверждением алюмосиликатным связующим, модифицированными 0,2 %-м цинкатом, с добавкой при применении 5 % однозамещённого фосфата цинка в фасадную краску и 4 % однозамещённого фосфата алюминия в защитную краску.

Таким образом, на основе проведённых испытаний опытной партии краски, полученной на основе модифицированного цинкатом натрия алюмосиликате натрия:

1) для получения высокого качества фасадных красок рекомендовано применять четыре вида сырья (жидкое стекло, полученное из отходной пыли ферросилиция, отработанные растворы травления сплавов алюминия и цинка и пигменты);

2) для снижения затрат при производстве алюмосиликатных связующих рекомендованы приведённые далее технологии переработки отходов производств:

– натриевое жидкое стекло с добавкой микрокремнезёма производства ферросилиция;

– использование для изготовления алюмосиликатного связующего отработанных растворов травления сплавов алюминия;

– применение для получения модификатора (цинката натрия) отработанных растворов травления сплавов цинка;

– применение для производства жидкого стекла пыли уноса производств ферросилиция и ферросиликохрома, а также пыли производства динаса и шамота.

12.11. Применение отходов природного сырья для производства жаропрочных керамических бетонов

1. Влияние волластонита на термостойкость керамического бетона. Одной из важнейших проблем в производстве термостойких бетонов является снижение расхода тепла при их изготовлении. Решение этой задачи в значительной степени выполнялось исследованиями, проводимыми в Томском государственном университете при разработке технологии получения ассортимента теплоизоляционных футеровочных материалов для литейной оснастки, стойкой к действию расплавленного алюминия и имеющей повышенные прочностные и теплофизические свойства [18; 19].

Применяемые в настоящее время для изготовления таких футеровок асботермосиликатные изделия независимо от условий эксплуатации имеют низкие показатели термо- и химической стойкости по отношению к расплавам алюминия от 3 до 8 теплосмен, а срок службы до 1...1,5 мес. Кроме того, антофиллит-асбест, используемый в асботермосиликатах и относящийся к группе амфиболовых, полностью запрещён к использованию, поэтому возникла необходимость срочной его замены на другое сырьё.

Замена асбеста на волластонит предполагает улучшение эксплуатационных свойств теплоизоляционных изделий из-за особенностей состава, структуры и свойств волластонитового минерала, характеризующегося высокой термо- и химической стойкостью к действию алюминиевого расплава.

В процессе проведения исследований были выявлены следующие закономерности:

1. Определён гидротермальный модифицирующий эффект диатомитовых пород, заключающийся в формировании предкристаллизационного состояния, что обеспечивает повышение его гидравлической активности и обуславливает полноту взаимодействия кремнезёмистой составляющей диатомита с гидроксидом кальция с образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, трансформирующихся при дегидратации в волластонит без объёмных изменений.

2. Установлены факторы, влияющие на эксплуатационные свойства волластонитсодержащих силикатных материалов при их контакте с расплавленным алюминием.

3. Показано, что совместное введение в известково-диатомитовое вяжущее добавок микрокремнезёма и белитсодержащего шлама в количествах до 5 % обеспечивает образование волластонитоподобных гидросиликатов кальция с высокой степенью насыщения оксидами кальция и кремния, что приводит к дополнительному увеличению прочности изделий на 50 % и их термостойкости в 1,5 раза.

На основе результатов исследований были предложены следующие рекомендации:

1) составы и условия получения волластонитсодержащих теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов с объёмной плотностью 750...1 500 кг/м³ и пределом прочности при сжатии от 6 до 30 МПа на основе известково-кремнезёмистого вяжущего и силикатных масс, обеспечивающие термостойкие (более 30 теплосмен в режиме «нагрев—воздух») изделия (патент РФ № 2258682);

2) введение в состав шихты добавок: микрокремнезёма, нефелинового шлама и гипса 3...5 %, жидкого стекла 3 % обеспечивают устойчивость формовочной

массы и повышенные эксплуатационные характеристики изделий к действию алюминиевого расплава;

3) практические рекомендации по получению указанных выше теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов, применяемых в настоящее время и изделия из которых более стойкие в расплавах алюминия;

4) производство теплоизоляционных и теплоизоляционно-конструкционных материалов из указанного природного сырья и добавок, стойких в расплаве алюминия, по разработанной и предложенной предприятиям для применения технологии.

2. Производство муллита и изделий из пиррофиллитсодержащего сырья.

Проведёнными в Башкирском государственном политехническом университете исследованиями физико-химических процессов, происходящих в пиррофиллитсодержащем сырье месторождения Куль-Юрт-Тау и композициях на его основе при нагревании на воздухе до 1 450 °С, были получены следующие результаты [248; 249]:

1. Установлены особенности деформации композиций на основе пиррофиллитового сырья в интервале температур до 1 450 °С и ползучести в интервале 1 100...1 450 °С, что позволило обосновать выбор основных технологических параметров производства композиционных материалов на основе пиррофиллитового сырья и фосфатного связующего.

2. Обоснована возможность использования пиррофиллитовых пород этого месторождения для получения керамического сырья с образованием муллита и изделий на его основе с температурой применения 1 200 °С и выше.

3. Разработан и предложен состав шихты для получения керамических и композиционных огнеупорных материалов и изделий, в том числе и на фосфатных связующих.

4. Разработаны новые технические условия и стандарты на различные виды пиррофиллитового сырья и композиций на его основе для внедрения в производство нового вида сырья в целях производства керамических огнеупорных материалов и изделий, применяемых для защиты металлургического оборудования.

5. Разработанные технологические процессы внедрены на ряде предприятий страны с высокой экономической эффективностью.

12.12. Влияние на качество пенобетона стабилизации пены введением нанодобавок

На предприятиях «Пенобетонные технологии СОТИМ» (Старый Оскол) и «Декор-Строй» (Старая Русса) на основе проведённых исследований по влиянию на качество пенобетона стабилизацией пены введением добавок наноразмера выявлены следующие закономерности:

1. Экспериментально установлены границы концентраций используемых добавок наноразмеров, при которых устойчивость полученной пены возрастает до четырёх раз, коэффициент стойкости пены в цементном тесте до 0,98, что позволяет использовать добавки-ускорители без разрушения пены.

2. Показано, что в присутствии стабилизированной пены отсутствуют осадки пенобетонной смеси, что позволяет получить теплоизоляционные пенобетоны

средней плотности Б200 без осадка с пониженным коэффициентом теплопроводности 0,04 Вт/(м · °С).

3. Экспериментально доказано, что применение добавок-ускорителей — фторида натрия NaF, хлорида натрия NaCl и комплексной добавки на их основе — позволяет значительно повысить прочность при сжатии и растяжении при изгибе, морозостойкость, теплопроводность, усадку при высыхании, а также категорию качества получаемых изделий из неавтоклавного пенобетона средней плотности 0,400...0,600 на основе стабилизированной пены. При этом прочность таких пенобетонов на сжатие и на растяжение при изгибе в возрасте 28 сут повышается до 50 % и >60 % соответственно, морозостойкость возрастает до Б35, количество выпускаемой продукции первой категории качества увеличивается на 23 %, коэффициент теплопроводности снижается на один класс, что соответствует нижней границе свойств автоклавных пенобетонов.

4. Установлены также границы концентраций используемых добавок наноразмеров, при которых обработка поверхности изделий из пенобетона средней плотности D400...600 приводит к росту твёрдости поверхности до 24 % и количества получаемых изделий первой категории качества до 20 % за счёт улучшения геометрии пенобетонных изделий.

5. Экспериментально доказано, что в основе повышения категории качества неавтоклавных пенобетонных изделий при обработке их поверхности добавками наноразмера лежит увеличение твёрдости поверхности, связанной с взаимодействием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ каменного скелета с вводимыми частицами наноразмера из золь кремниевой кислоты и гидроксида железа (III).

6. Теоретически обоснована и экспериментально доказана эффективность стабилизации пены на протеиновой основе добавками наноразмера за счёт образования пространственных комплексов, увеличивающих толщину плёнки пены [102].

На основе полученных при исследовании результатов разработана технология повышения стабильности пены и улучшения качества пенобетонов путём обработки поверхности добавками наноразмеров и ТУ 5741-009-0115840-2010 на пенобетон.

Внедрение предложенной технологии осуществлено на мини-заводах по производству неавтоклавного пенобетона в ООО «Пенобетонные технологи СОТИМ» и ООО «Декор-Строй», на территории которых выпущены опытные партии неавтоклавного пенобетона на основе стабилизированной пены, а также изделия с обработанной поверхностью добавками наноразмера.

Глава 13

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФАТНЫХ ВЯЖУЩИХ И СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

13.1. Свойства и методы получения фосфатных вяжущих

Фосфатные вяжущие, представляющие собой коллоидные растворы, начали широко применяться для изготовления различных строительных, в том числе и жаростойких материалов. Наибольшее применение в промышленности находят фосфатные связующие и материалы на их основе, получаемые путём обработки фосфорной кислотой следующих оксидов и гидроксидов металлов: магния, кальция, цинка, меди, никеля, алюминия, хрома и т. д.

Например, алюмофосфатную связку получают, растворяя $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 65 %-й H_3PO_4 при температуре 100 °С в реакционном сосуде с обратным холодильником в течение 10 мин. При мольном отношении $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 < 2,3$ растворы метастабильны: выпадает осадок в связи с образованием двузамещённых фосфатов. Алюмофосфатное связующее при 1 000 °С спекается, а при 1 300 °С — разлагается. В связи с этим такое связующее наиболее целесообразно применять для изготовления жаростойких теплоизоляционных материалов [128; 200].

Магний- и кальцийфосфатные связующие получают при интенсивном охлаждении реакционной массы, состоящей из 60 %-й фосфорной кислоты и каустического магнезита, взятых в соотношении 1,5 : 1, а в случае применения плавленного периклаза суспензию нагревают до 100 °С в течение 15 мин.

Хромфосфатное связующее получают путём взаимодействия растворимого шестивалентного оксида хрома или его соли с 65 %-й ортофосфорной кислотой при температуре 80 °С и последующего восстановления шестивалентного хрома до трёхвалентного, лучше всего органическим восстановителем (например, уротропином).

Алюмохромфосфатное связующее получают последовательным взаимодействием ортофосфорной кислоты с гидроксидом алюминия и оксидом хрома (VI) с последующим его восстановлением до трёхвалентного состояния. Зависимость качества фосфатных связующих от состава сырья приведена в табл. 13.1.

Из таблицы видно, что состав сырья и условия образования (температура реакции, концентрация кислоты и время обработки) фосфатных связующих оказывают существенное влияние на их качество и особенно на стабильность [Там же]. Эти показатели определяются в каждом конкретном случае опытным путём при получении фосфатного связующего. Исследованием было установлено, что оксиды, содержащие катионы с высоким значением ионного потенциала (SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , SnO_2 , PbO_2), образуют связующие, твердеющие только при нагревании.

Таблица 13.1

Влияние состава сырья на стойкость фосфатных связующих

Химический состав сырья	Температура отверждения, °C	Продолжительность отверждения, мин	Разрушающее напряжение при сжатии, МН/м ² (МН/м ² = 10 кгс/см ²)
SiO ₂	100...400	>2 880	30
Al ₂ O ₃	100...400	>2 880	32
ZnO ₂	100...400	2 880	22,5
Cr ₂ O ₃	100...400	2 880	13
Fe ₂ O ₃	20	2 880	5
FeO	20	2	50
MgO	20	3	54
ZnO	20	3	33
Al(OH) ₃	20	240	32
Fe(OH) ₂	20	25	23
Mg ₂ (PO ₄) ₃	20	4	20
MgHPO ₄	20	12	32
Ca ₃ (PO ₄) ₂	20	4	30
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	20	11	22

Оксиды, содержащие катионы с более низким значением ионного потенциала (Mn₂O₃, FeO, NiO, CuO), взаимодействуют с фосфорной кислотой при нормальных условиях до полного затвердения. При дальнейшем понижении значений ионного потенциала катиона металлов (MgO, La₂O₃, ZnO, CdO) образуются быстросхватывающиеся материалы, а в ряде случаев чрезмерная интенсивность реакции, особенно фосфорной кислоты с CaO, BaO, MnO, препятствует получению положительного эффекта твердения изделий.

Вторая группа процессов отверждения наиболее характерна для систем, представляющих собой метастабильные растворы с явно выраженной адгезионной прочностью.

К третьей группе относятся фосфатные связующие, в которых отверждение происходит при охлаждении фосфатных расплавов, например, керамические фосфаты.

Четвёртую группу образуют соединения, твердение в которых происходит при удалении из раствора органических полимеров и при высокотемпературной конденсации.

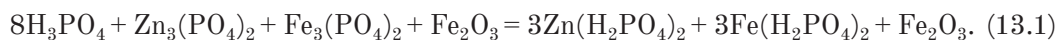
Для всех перечисленных основных групп связующих характерно то, что процесс связывания происходит путём превращения клейких фосфатных плёнок, распределённых равномерно по поверхности зёрен наполнителя, в твёрдое вещество.

13.2. Факторы, влияющие на процесс образования фосфатных связующих

Как указывалось ранее, вяжущие свойства фосфатных связующих в значительной степени зависят от валентности металлов и количества замещения ими атомов водорода в ортофосфорной кислоте [128; 201]. На процесс образования фосфатных связующих оказывают влияния и условия. Например, фосфаты щелочных металлов и аммиака образуются при относительно низкой температуре при любом замещении ими водорода в ортофосфорной кислоте. Они водорастворимы и при определённых условиях полимеризуются, превращаясь в полифосфаты.

Остальные металлы образуют растворимые фосфаты только при замещении одного водорода в ортофосфорной кислоте. Они образуются при более высокой температуре и обладают вяжущими свойствами и также при определённых условиях полимеризуются, превращаясь в полифосфаты.

При определённых условиях (добавке ортофосфорной кислоты и нагревании) средние фосфаты превращаются в однозамещённые фосфаты и могут использоваться повторно при травлении металлов или при изготовлении различных материалов. Так, например, отработанной фосфорсодержащей суспензии возможно придать вяжущие свойства путём повторной обработки её ортофосфорной кислотой. Так, например, при обработке отработанной цинк- и железосодержащей суспензии ортофосфорной кислотой, полученной при травлении металлических изделий, протекает реакция повышения вяжущих свойств суспензии:



При таких условиях оксид железа (III) не взаимодействует с ортофосфорной кислотой, отфильтровывается от суспензии и может использоваться после сушки и измельчения в качестве пигмента. Суспензия же может повторно использоваться для травления метизов, а также для изготовления различных строительных материалов.

Отработанные фосфорсодержащие растворы и суспензии, получаемые в различных условиях, также могут использоваться после такой же обработки в зависимости от их состава и свойств для получения следующих материалов и изделий: магний- и кальцийфосфатные связующие — для производства строительных материалов; цинк-, медь-, никель- и железосодержащие связующие — для получения фасадных красок и замазок; алюмофосфатные и алюмохромфосфатные связующие — для изготовления жаростойких бетонов и специальных замазок [Там же].

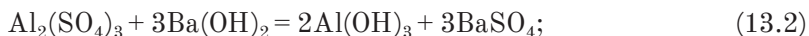
Однако использование для производства фосфатных связующих технических оксидов и гидроксидов указанных металлов экономически невыгодно из-за их высокой стоимости. В связи с этим разработан и рекомендован к применению ряд приводимых далее методов по использованию отработанных связующих фосфорной кислоты для получения на их основе фосфатных связующих и изделий на их основе.

13.3. Перспективные методы получения фосфатных связующих из отходов производств

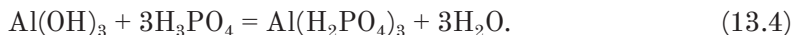
Практически из всех перечисленных оксидов металлов получают фосфатные связующие путём их взаимодействия с разбавленной 50...70 %-й ортофосфорной кислотой при нормальной температуре, за исключением оксидов алюминия, хрома, титана, требующих подогрева смеси до температуры 80...120 °С и повышения концентрации кислоты до 65...75 %.

Учитывая приведённые свойства фосфатных связующих для изготовления строительных материалов, необходимо применять связующие, не только твердеющие при нормальной температуре наружного воздуха и относительно высокой скорости набора прочности, но и передающие изделиям повышенную водо- и кислотостойкость, а также высокую прочность. К таким фосфатным связующим относятся однозамещённые фосфаты, получаемые из оксидов никеля, меди и цинка, а также из гидроксидов алюминия и двухвалентного железа [128; 201].

Так, например, для получения защитных покрытий «холодного твердения» в качестве жидкости затворения используют цинкфосфатную связку состава $\text{ZnO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,45$ или цинкалюмофосфатную связку состава $(\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{P}_2\text{O}_5 = 0,48$. В качестве модификаторов рекомендуется вводить катионы щелочных металлов, например, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а для получения алюмофосфатного связующего возможно применять пыль уноса, образующуюся при термообработке боксита. Возможно использовать для получения алюмофосфатного связующего также отходы производства коагулянта — сульфата алюминия — при обработке гидроксида алюминия серной кислотой. Такой отход содержит примесь водорастворимого сульфата алюминия и ~5 % серной кислоты, которые перед использованием шлама переводят в водонерастворимое состояние путём обработки его гидроксидом бария по реакциям (АС № 1700024)



Сущность технологии получения алюмофосфатного связующего из указанного шлама заключается в его обработке 65 %-й ортофосфорной кислотой при нагревании смеси в реакторе до 80 °С до полного связывания гидроксида алюминия кислотой по реакции



В приведённых условиях с фосфорной кислотой взаимодействует только гидроксид алюминия с образованием однозамещённого фосфата алюминия.

Для получения железифосфатного связующего возможно применять шламы (пыль) конверторного и мартеновского производств после их сушки в восстановительной атмосфере. Химический состав отходов приведён в табл. 13.2 [91; 96].

Из приведённой смеси оксидов при температуре 60 °С с 65 %-й ортофосфорной кислотой взаимодействуют все оксиды за исключением оксидов кремния и трёхвалентного железа. Получаемое при таких условиях сложное фосфатное связующее обладает высоким вяжущим свойством, твердеет при нормальной температуре и пригодно для изготовления строительных материалов, в том числе и фасадных

Таблица 13.2

Химический состав отходов различных металлургических предприятий, %

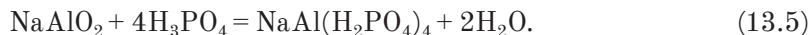
Предприятие	FeO ⁺ /Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	ZnO	MnO	MgO	PbO
ОАО «Мечел» (шлам)	78...84	3,4	1,4...9,7	0,25	3...4	0,96	2,2	1...2
ОАО «ММК» (шлам)	76...81	2,3	1,8...9,6	0,04	9...11	0,48	0,5	—
ОАО «ММК» (пыль)	71...83	2,8	1,9...8,0	1,5	0,7...2	0,92	0,7	1...2

красок. Наличие в смесевой краске кальций-, магний- и цинксодержащих связующих снижают температуру отверждения реакционной смеси до 20 °С и обеспечивает несмываемость фасадных покрытий во влажных условиях.

Возможно также применять для получения железофосфатного связующего железную окалину, получаемую при термообработке стальных изделий. Качество окалины в основном зависит от химического состава обрабатываемого металла и условий термообработки [118]. При высокотемпературном окислении нелегированной стали марки Ст3 на её поверхности образуется три слоя оксидов железа: наружный слой — Fe₂O₃ (гематит), средний слой — Fe₃O₄ (магнитит) и нижний слой — FeO (вюстит). Так, при температуре термообработки 1 070 °С такой стали количество каждого слоя составляет соответственно 37, 16 и 47 %. Перед применением от окалины необходимо отделить масло путём термообработки её при температуре 750...800 °С в восстановительной атмосфере, переведя Fe₂O₃ в FeO.

Для получения фосфата алюминия возможно применять также отходы, образующиеся на предприятиях органического синтеза в значительных количествах, например, отработанный алюмохромсодержащий катализатор (ИМ 2201), имеющий в составе до 15 % оксида хрома и 75 % оксида алюминия, и отходный алюминат натрия, получаемый при травлении изделий из алюминия и его сплавов щёлочью. Фосфатное связующее возможно получать из отработанного катализатора ИМ 2201 путём обработки его ортофосфорной кислотой 75 %-й концентрации при температуре 110...115 °С в течение 6...8 ч до полного связывания алюминия кислотой и образования однозамещённого фосфата алюминия. При таких условиях оксиды хрома и кремния с ортофосфорной кислотой не взаимодействуют с оксидом алюминия (См. п. 11.2, формулу (11.13), рис. 11.6).

Алюмофосфатное связующее из отходного алюмината натрия также возможно получать путём его обработки ортофосфорной кислотой в реакторе, оборудованном паровой рубашкой (при постоянном перемешивании суспензии), поддерживая концентрацию кислоты на уровне 65 %. При обработке суспензии в реакторе повышается температура до 100 °С и протекает следующая реакция:



Полученная суспензия смешанного фосфата является активным связующим и может использоваться как в жидком, так и в твёрдом состоянии при изготовлении акустических и изоляционных материалов, применяемых в промышленных помещениях в больших объёмах.

13.4. Получение алюмомагнийфосфатного связующего из феррохромового шлака

Для получения Al—Mg-связующего применение оксида магния и алюминиевой пудры и двухстадийный процесс экономически невыгодно. В связи с этим для получения таких связующих был рекомендован тонкоизмельчённый высокоуглеродистый феррохромовый шлак, содержащий следующие компоненты (%): SiO_2 28...36; CaO 1...3; Al_2O_3 14...29; MgO 33...45; FeO 0,1...1,2; Cr_2O_3 3...6.

Сущность такого метода заключается в обработке тонкоизмельчённого феррохромового шлака 65 %-й ортофосфорной кислотой при температуре 80...100 °C в течение 10...15 мин [13; 201]. В первый период начнётся взаимодействие ортофосфорной кислоты с примесью оксида кальция, а затем с оксидом магния и примесью оксида железа и произойдёт саморазогрев массы до 50 °C. Для начала взаимодействия оксида алюминия потребуется дополнительный подогрев массы до 80 °C. Остальные оксиды, находящиеся в шлаке (оксид кремния и оксид хрома), в таких условиях не будут взаимодействовать с ортофосфорной кислотой, и их после окончания реакции необходимо отделить от находящегося в жидком виде связующего.

Для повышения содержания в шлаке оксидов магния и алюминия наиболее рационально тонкоизмельчённый шлак перед обработкой ортофосфорной кислотой подвергать магнитной сепарации. Полученное алюмомагнийфосфатное связующее соответствует заданным требованиям и пригодно для производства жаростойких бетонов. Отделённый от связующего тонкодисперсный оксид кремния пригоден для производства жидкого стекла или может быть использован как наполнитель для изготовления строительных материалов.

13.5. Жаростойкие бетоны на кремнеграфитовых и алюмохромсодержащих отходах

Одним из направлений повышения технико-экономических показателей работы тепловых агрегатов различного назначения является изготовление и ремонт их футеровок с применением жаростойких теплоизоляционных материалов. Таким требованиям отвечают ячеистые жаростойкие бетоны, изготавливаемые по газобетонной или пенобетонной технологии. Для их производства применяются портландцемент, глинозёмистый и высокоглинозёмистый цементы, жидкое стекло и ортофосфорная кислота. Из жаростойких газобетонов по безобжиговой технологии можно изготавливать крупноразмерные изделия сложной конфигурации и монолитные футеровки [10].

Максимальная температура применения жаростойкого газобетона на портландцементе с тонкомолотыми добавками составляет 900 °C, на жидком стекле 1 000...1 200 °C, на глинозёмистом цементе 1 300 °C. Повышение температуры применения жаростойких газобетонов до 1 500 °C возможно за счёт изготовления их на основе высокоглинозёмистых цементов и фосфатных связующих, а также графитосодержащих и кремнеграфитовых отходов (КГО).

КГО содержат карбид кремния и графит, первый из которых обладает высокой термостойкостью, а второй при выгорании способствует уменьшению средней

плотности материала. Кроме того, применение КГО в бетоне обеспечивает существенное снижение его стоимости.

Такие отходы образуются в значительных объёмах на электродных, абразивных, фарфоро-фаянсовых и лакокрасочных предприятиях. Например, отходы беспесочной шихты печей графитации Челябинского лакокрасочного завода содержат около 60 % углерода; 8...16 % карбида кремния; 10...11 % оксида алюминия, а отходы пересыпочной шихты печей обжига — 13...19 % карбида кремния. Отходы КГО Новочеркасского электродного завода содержат 19...42 % карбида кремния и 20...32 % оксида алюминия.

С использованием кремнеграфитовых отходов фракций 0...5 и 5...10 мм алюмохромфосфатного связующего был получен жаростойкий бетон со средней плотностью 1 600 кг/м³ с температурой применения 1 400 °С. Дальнейшие исследования по использованию КГО были направлены на разработку технологий получения ячеистых жаростойких бетонов, применение которых позволяет повысить эффективность работы тепловых агрегатов.

Применение ячеистых жаростойких бетонов, не требующих обжига, позволяет изготавливать крупного размера и сложной конфигурации монолитные футеровки, являющиеся наиболее перспективными материалами для теплоизоляции.

Свойства жаростойкого газобетона в значительной степени зависят также от вида вяжущего и огнеупорных наполнителей, применяемых для его изготовления. Максимальные температуры применения жаростойкого газобетона достигаются при использовании фосфатных связующих. В УралНИИСтромпроекте разработана технология изготовления поризованных безобжиговых огнеупорных материалов, в которых для поризации и затвердевания изделий используется газовыделение и экзотермия взаимодействия дисперсного металлического алюминия. Были получены легковесные огнеупорные материалы со средней плотностью 400...1 100 кг/м³ с максимальной температурой применения 1 400...1 700 °С.

В качестве наполнителей применялись различные тонкомолотые огнеупорные материалы. Наряду с традиционными заполнителями (шамотом, корундом) используются дисперсные огнеупорные промышленные отходы — корундовые шламы и отработанные высокоглинозёмистые катализаторы. Значительный интерес представляют КГО электродных производств, содержащие от 20 до 40 % SiC.

Установлено, что повысить термостойкость газобетона на магнийфосфатном связующем и шамоте позволяет введение добавок КГО [107; 135]. В указанных работах описано использование в качестве наполнителей кремнеграфитовых отходов Новочеркасского электродного завода и нефтехимического производства — диалюминия триоксида с примесью дихромтриоксида по ТУ 2123-093-16810126-2004 производства ЗАО «Каучук» (Стерлитамак).

Наиболее недефицитным является алюмоборфосфатное связующее, кроме того, температура плавления фосфатов бора выше, чем фосфатов магния. Для приготовления связующего применялась 60 %-я термическая ортофосфорная кислота по ГОСТ 10678 и алюмоборфосфатный концентрат производства ЗАО «ФК» (г. Буй, Костромская область) по ТУ 113-08-606-87. В качестве дисперсного алюминия вводили пудру по ГОСТ 5494, а также порошок алюминия марки ПОС-15 по ГОСТ 24211, важнейшим свойством которого является дозированное газовыделение, что снижает температуру взаимодействия пудры с фосфатным связующим.

При исследовании был получен жаростойкий фосфатный газобетон со средней плотностью $400...1\,000\text{ кг/м}^3$, в процессе нагрева которого наблюдается выгорание графита $\sim 10\%$ от массы, при температурах $680...950\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождающееся небольшой усадкой. Коэффициент линейного термического расширения ($6,1 \cdot 10^{-6}\text{ град}^{-1}$) значительно ниже, чем у аналогичных бетонов на шамоте и корунде (в среднем $7...8 \cdot 10^{-6}\text{ град}^{-1}$). Это обуславливает высокую термостойкость газобетона.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что после обжига до $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ основными конечными фазами в отверждённом алюминии АБФС является высокоогнеупорный фосфат AlPO_4 тридимитового и кристобалитового типа и корунд. Температура применения газобетона составляет $1\,450...1\,500\text{ }^\circ\text{C}$.

Разработанный жаростойкий фосфатный газобетон на основе КГО был применён для изготовления элементов изоляции стекловаренных печей, а также испытан в сводах печей по обжигу керамических изделий и футеровках нагревательных печей.

13.6. Влияние слюдофосфатного связующего на качество жаростойких материалов

В Иркутском государственном университете группой учёных в процессе исследования разработана и рекомендована к внедрению высокоэффективная технология получения жаростойких слюдофосфатных материалов различного назначения. В процессе исследований были установлены приведённые далее особенности процессов образования жаростойких электроизоляционных материалов:

1. Определены оптимальные условия (температура, давление, время, концентрация, дисперсность и др.) образования фосфатов различного состава для «химического конструирования» слюдофосфатных материалов, обеспечивающих сокращение слюдяной матрицы и образование фосфатных материалов с высокими электрофизическими свойствами.

2. Установлено, что кристаллическая структура флогопита более устойчива к одновременному воздействию кислот и температуры, чем структура мусковита, несмотря на более высокую химическую активность флогопита, что позволяет осуществлять синтез электроизоляционных слюдофосфатных материалов при более низких температурах, обеспечивая более высокие температуры эксплуатации.

3. Показано, что электрофизические свойства слюдофосфатных материалов зависят не только от количества введённого связующего, но и от степени нейтрализации, а слюдофосфатные материалы приобретают более высокие показатели электрических и механических свойств при введении фосфатного связующего в количестве $1...3\%$ при степени нейтрализации кислоты $40...50\%$. Величина электропроводности новообразований изменяется в ряду: $\text{H}_3\text{PO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 > \text{АФС} > \text{АХФС}$ [37].

4. Выявлено, что более высокое содержание связующего ($>3\%$) и меньшая степень нейтрализации ($<40\%$) приводит к разрушению основного силикатного кремнекислородного каркаса слюд по поверхности совершенной спаянности (грань 001), которые являются барьером для электрического тока и определяют размер электроизолирующих свойств материала (позволяют управлять электропроводностью, водостойкостью и формуемостью получаемых материалов) [38; 39].

На основе выявленных особенностей взаимодействия слюды и ортофосфорной кислоты и результатов химических и электронно-микроскопических исследований

были научно обоснованы основные физико-химические принципы формирования высокого качества слюдофосфатных материалов:

1. Упрочнение слюдофосфатных материалов происходит за счёт продуктов взаимодействия, образующихся в процессе частичного избирательного разрушения торцевых граней (110, 010) слюдяных частиц с исходным фосфатным компонентом: фосфаты магния, при применении алюмохромфосфатного связующего, фосфаты калия — в случае использования алюмофосфатного связующего, фосфаты калия, магния, алюминия — при применении диаммонийфосфата (АС № 1488880) [38].

2. Слюдофосфатные композиции на основе флогопита и алюмохромфосфатного связующего являются наиболее технологичными вследствие завершения процессов взаимодействия между слюдой и связующим при более низкой температуре и в одну стадию, что позволяет проводить прессование материала при 160 °С. Для композиций «флогопит—диаммонийфосфат», «флогопит—алюмофосфат» и «флогопит—ортофосфорная кислота» характерно завершение процессов взаимодействия при более высоких температурах (250...300 °С) и наличие нескольких тепловых эффектов.

3. Водостойкость и высокие электрические свойства слюдофосфатных материалов обеспечиваются при содержании в них водорастворимых фосфатов в количестве до 0,2 %.

4. Образование слюдофосфатных материалов сопровождается перераспределением размеров пор на несколько порядков, и имеет место возникновение нанопор размером 4...8 нм при снижении количества макропор размером 3 000...9 000 нм, что приводит к резкому повышению влаго- и водостойкости по сравнению с исходной слюдобумагой при уменьшении общей пористости (~30 %) только на 1 % (АС № 788188).

На основе выявленных закономерностей разработаны и рекомендованы предприятия для внедрения методы получения прокладочных, гибких, формуемых, конструкционных, электроизоляционных материалов широкого функционального назначения:

1. Оригинальная методика и устройство с применением греющих электродов для ускоренных электрических испытаний слюдофосфатных материалов, которые показали, что электропроводность материалов при температурах выше 400 °С резко возрастает, если количество фосфатного связующего превышает 3 %, а наиболее низкой электропроводностью обладают материалы на основе слюдопластовой бумаги и алюмофосфатных связующих (АС № 676951) [38].

2. Унифицированные технологические процессы изготовления конструкций плоских, трубчатых и фасонных электроизоляционных элементов, в наибольшей степени воспроизводящие свойства слюдофосфатных материалов, и организованное массовое производство высокоэффективных нагревательных элементов для широкой гаммы электробытовых приборов, обладающих десятикратно меньшей материалоемкостью по сравнению с ТЭНами и превосходящих их и керамические электронагреватели по надёжности и рабочему ресурсу (АС № 811507, 1555922, 1612381, 1730740, 1814091).

3. Созданные слюдофосфатные материалы представляют собой новый класс композиционных слюдосодержащих электроизоляционных материалов, которые обладают комплексом уникальных показателей технических свойств: нагрево-

стойкостью до 1 000 °С, высокими электрическими (30 МВ/м) и механическими (40 МПа на разрыв и 300 МПа на сжатие) свойствами, водостойкостью и т. д. Материалы экологически безопасны, что подтверждено санитарно-гигиеническими исследованиями, проведёнными в НИИ гигиены им. Эрисмана, на основании которых получено разрешение Минздрава РФ для использования этих материалов в электробытовых приборах.

4. Разработаны технические условия на слюдопластовые материалы на фосфатном связующем на прокладочные, формирующиеся, конструкционные и гибкие изделия.

Одновременно на основе выше перечисленных материалов и изделий выпускаются электронагревательные элементы для объёмных и плоских марок изделий.

Жаростойкие слюдофосфатные материалы прошли долгосрочные ресурсные испытания, показали надёжность в эксплуатации и внедряются на ряде предприятий страны.

13.7. Применение отходов фосфатирования для синтеза вяжущих

Процесс фосфатирования является одним из наиболее распространённых прогрессивных методов подготовки поверхности металлов под покраску, а также обработки изделий и метизов с целью продления срока их хранения и службы [184; 201]. Наиболее распространено в промышленности кристаллическое фосфатирование, для проведения которого применяют соли двухвалентных металлов, преимущественно монофосфат цинка и марганцевожелезистый фосфат (соль мажеф).

Фосфатирование изделий проводится в специальных ваннах методом погружения в растворы этих солей. Процесс фосфатирования протекает при $\text{pH} = 3,0 \dots 3,6$ с образованием на поверхности тонкой защитной плёнки толщиной от 2 до 25 мкм в виде нерастворимых кристаллогидратов состава: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, фосфофиллит $\text{Zn}_2\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения образуют неразрывное целое с металлом, изменяя состав поверхности и делая её коррозионно пассивной.

Процесс фосфатирования, заключающийся во взаимодействии ортофосфорной кислоты с поверхностью обрабатываемого металла и образованием его фосфата, протекает активно до снижения концентрации кислоты в растворе до 3...4 %. Например, при фосфатировании метизов образуются отработанные растворы, содержащие следующие компоненты (%): H_2PO_4 16,32; $\text{Zn}_3(\text{PO})_2$ 13,0; $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 21,0; Fe_2O_3 13,11; H_2O 36,4 при $\text{pH} = 3,1$. Такие отходы пока не находят промышленного применения и накапливаются в хранилищах.

Однако их можно переработать в связующие, предварительно отделив от них фильтрацией оксид железа на фильтр-прессе путём обработки образующихся фосфатов ортофосфорной кислотой при нагревании до 60 °С до полного растворения осадка, то есть перевода фосфатов в растворимое состояние по ранее приведённой реакции.

Такое связующее можно использовать повторно в процессе цинкования или для изготовления твердеющих при нормальных условиях различных строительных материалов (фасадных красок, теплоизоляционных материалов и т. д.).

13.8. Особенности получения жаростойких бетонов на алюмомагнийфосфатном связующем

На кафедре строительных материалов Южно-Уральского государственного университета разработаны технологии получения АМФС и жаростойких бетонов. Алюмомагнийфосфатное связующее изготавливалось последовательным введением расчётных количеств $\text{Al}(\text{OH})_3$ в ортофосфорную кислоту при перемешивании. Установлено, что возможны три различных способа приготовления связующего [13]. По первому способу введение оксида магния обеспечивает разогрев связки до 30... 40 °С, затем добавляется гидроксид алюминия, взаимодействие с которым протекает без дополнительного нагрева.

Во втором случае с целью ускорения процесса связующее подогревается после введения $\text{Al}(\text{OH})_3$. Третий способ предусматривает предварительную частичную нейтрализацию ортофосфорной кислоты гидроксидом алюминия, а последующее взаимодействие протекает спокойнее, чем с чистой кислотой. Таким образом, было установлено, что первый способ позволяет при производстве связующего отказаться от нагревания, третий — технологичнее, поскольку взаимодействие протекает менее интенсивно и является наиболее приемлемым.

Исследованием также было установлено, что связующее со степенями замещения 0,25...0,5 стабильны при любых соотношениях в течение длительного времени. Однозамещённое связующее при мольном соотношении $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 : \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ не менее 1 обладает наибольшей стойкостью в течение 4,5 мес (чистая МФС стабильна в течение 5 сут, затем начинается её кристаллизация). Полученные данные позволили использовать такое соотношение в дальнейшем.

Исследованием было также установлено, что максимальная температура саморазогрева композиции при степени замещения водорода в ортофосфорной кислоте 0,5...1,0 составляет 170...180 °С, минимальное время начала интенсивного взаимодействия составляет 2 мин 10 с. С увеличением степени замещения связки снижается температура и увеличивается время начала интенсивного взаимодействия АМФС с алюминием. При введении 3 % и более алюминиевой пудры образуется твёрдая пористая масса с размером пор 1...6 мм.

Таким образом, связующими, полученными при 0,25-, 0,5- и 0,75-м замещении водорода в кислоте, обеспечивается достаточный для затвердевания саморазогрев композиции. Соотношением исходных компонентов и степенью замещения АМФС можно в широких пределах регулировать время начала взаимодействия связующего с алюминиевой пудрой, температуру саморазогрева и интенсивность вспучивания.

Затвердевшая алюмомагнийфосфатная композиция состоит из аморфных гидрофосфатов алюминия и магния и непрореагировавших частиц алюминия. Конечными продуктами термических превращений при нагревании до 1 400 °С являются огнеупорные соединения: AlPO_4 (кристобалитового и тридимитового типов), корунд и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Последнее соединение плавится при 1 357 °С, однако наличие незначительных количеств жидкой фазы ускоряет раннее спекание бетона, что повышает его прочность. Таким образом, превращения АМФС, отверждённого дисперсным алюминием, происходит при его нагревании до 1 400 °С.

С учётом полученных результатов исследований были определены оптимальные условия образования газобетона на основе алюмомагнийфосфатного связующего [11].

При подборе составов жаростойкого фосфатного газобетона исследовалось влияние степени замещения связующего, Ж:Г отношения и количества дисперсного алюминия. Граничными условиями были приняты:

- твердение в течение 10...30 мин без внешней термообработки;
- температура применения газобетона выше 1 300 °С при средней плотности 400...1 000 кг/м³;
- доступность и недефицитность компонентов сырьевой смеси.

В качестве заполнителей использовались шамотный порошок и тонкомолотый шамот, отходы нормального электрокорунда и отработанный алюмохромовый катализатор ИМ-2201.

Разработанные составы газобетона обладают средней плотностью 400 и 600 кг/м³ (что соответствует маркам D400 и D600 по ГОСТ 20910) и поризованного газобетона с плотностью 800 и 1 000 кг/м³ (марка D800 и D1000), затвердевающего без термообработки, на основе АМФС и шамоте с добавкой 20 % отработанного катализатора ИМ-2201. При использовании в качестве заполнителей отходов нормального электрокорунда с добавкой отработанного катализатора получен газобетон с плотностью 600...900 кг/м³ (марки B600...900).

Исследование изменения прочности при сжатии жаростойкого газобетона на корундовом заполнителе с добавкой отработанного катализатора (при средней плотности 600 и 800 кг/м³) показало, что после сушки она возрастает до 1,5...2,65 МПа (исходная 1,2...2,4 МПа) и при последующем нагревании в интервале температур 200...900 °С меняется незначительно от 1,77 до 1,93 МПа. При нагревании до 1 200, 1 400 и 1 600 °С прочность несколько понижается, что объясняется началом спекания при более высоких температурах.

В целом остаточная прочность соответствует фосфатному газобетону на алюмофосфатной связке и аналогичных заполнителях. Термостойкость повышается по мере увеличения средней плотности бетона и в зависимости от величины последней составляет 10...30 воздушных теплосмен. Наибольшая достигнутая термостойкость (при плотности 900 кг/м³) — 30 теплосмен, что превышает максимальную марку по термостойкости (Т225), установленную для ячеистых бетонов по ГОСТ 20910.

Исследованием смесей установлено также, что при нагревании происходит кристаллизация фосфатов магния и алюминия при 700 °С, то есть раньше, чем в композициях без заполнителя, происходит образование метафосфата магния. Нагрев до 1 000 °С обнаружил раннее образование ортофосфата алюминия кристобалитового типа, по-видимому, под влиянием заполнителя. Максимальная температура применения, назначенная по величине 2 % усадки и с учётом данных об эксплуатации ячеистого бетона на основе АФС и аналогичных заполнителей, составляет 1 500 °С для марки D600 и 1 600 °С для марок по плотности D700...900 [213].

Исследование кинетики изменения прочности шамотного газобетона на основе АМФС показало значительный прирост прочности после сушки — 2,5...5,2 МПа и при 200 °С — дальнейшее повышение до 2,9...6,8 МПа. При последующем нагреве до 400, 600 и 800 °С прочность меняется незначительно, нагрев до 1 000 и 2 000 °С показал некоторое её снижение. При 1 400 °С возрастает усадка, прочность повышается в среднем на 20 %, что объясняется началом спекания.

Большой прирост прочности при нагревании по сравнению с газобетоном на корунде объясняется большей активностью заполнителя.

Установлено, что поризованный газобетон имеет меньшую огневую усадку, что обусловливается положительным влиянием крупного заполнителя — шамота фракции 0...5 мм. Прочность поризованного шамотного бетона практически не меняется в интервале температур 200...1 400 °С, что также объясняется влиянием крупного заполнителя. Термостойкость значительно выше, чем у корундового бетона — 10...12 воздушных теплосмен у газобетона (то есть марка Т210), 30 и 100 теплосмен у поризованного, что значительно превосходит наибольшее значение термостойкости, установленное для ячеистых бетонов.

Установлено также, что температура применения газобетона составляет 1 400 °С и поризованного шамотного бетона 1 500 °С. По данным показателям материал превосходит газобетон на основе шамота и МФС и соответствует газобетону на АФС.

Таким образом, получены следующие результаты исследований:

1. Разработан состав жаростойкого газобетона, содержащего модифицированное ионами алюминия магнийфосфатное связующее из отходов шамота и корунда, со средней плотностью 400...1 000 кг/м³ и температурой применения 1 400...1 600 °С, способного твердеть в короткие сроки в естественных условиях, без термообработки. Газобетон такого состава обладает высокими физико-механическими и жаростойкими свойствами, способен заменить в футеровках тепловых агрегатов дорогостоящие шамотные легковесные огнеупоры и жаростойкие бетоны на основе дефицитных материалов.

2. Из разработанного жаростойкого газобетона изготовлены изделия для изоляции стекловаренных печей ОАО «Салаватстекло», Томского электролампового завода, а также для обмуровки низа верхних барабанов котлов ДЕ и ДКРВ при проведении ремонтных работ на ТЭС г. Челябинска и области. Экономический эффект от замены алюмохромфосфатной связки, разработанной АМФС на 1 м³ газобетона, составляет 3 486 р. Фактический эффект в 1999 г. по ЗАО «Союзтеплострой» составил 48 тыс. р.

13.9. Влияние комбинированных фосфатных связующих на качество жаростойких бетонов и растворов

Значительное влияние на расширение областей применения жаропрочных огнеупоров оказали труды Самарского государственного архитектурно-строительного университета по изучению физико-химических свойств взаимодействия различных видов сырья, заполнителей и фосфатных связующих при различных условиях, а также их влияния на электропроводность [229; 230].

Сущность некоторых из проведённых исследований и влияние на свойство получаемых жаростойких бетонов приведены далее.

1. Жаростойкие бетоны на основе сложных фосфатов. Для получения воздушно-твердеющих жаростойких бетонов на фосфатных связках были разработаны составы комбинированных алюможелезосфатных и цирконожелезосфатных связующих, а также алюмофосфатные связующие, получаемые из высокоглинозёмистых и железосодержащих отходов (отработанного катализатора ИМ-2201

и пиритных огарков). Оптимизация состава жаростойких бетонов фосфатного твердения по электропроводности осуществляется путём введения шламовых отходов предприятий цветной металлургии. Возможно получать следующие три вида таких жаростойких бетонов:

- тяжёлые бетоны на высокоглинозёмистом и шамотном заполнителях имеют среднюю плотность в пределах 2 200...2 500 кг/м³, предел прочности при сжатии 25...35 МПа, термостойкость 35...45 водных теплосмен и максимальную температуру применения 1 600...1 700 °С. Футеровки, выполненные с применением таких бетонов, устойчивы в контакте с расплавами алюминиевых сплавов, шлаков и других металлов;

- лёгкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях и бетоны ячеистой структуры имеют среднюю плотность в пределах 400...1 200 кг/м³, предел прочности при сжатии от 2,5 до 15 МПа, термостойкость 25...35 воздушных теплосмен, температуру применения 1 000...1 600 °С. Такие бетоны можно применять в виде эффективной теплоизоляции тепловых агрегатов. Тяжёлые, лёгкие и ячеистые жаростойкие бетоны фосфатного твердения возможно использовать как в монолитном варианте, так и в виде отдельных сборных элементов (блоков);

- фосфатные огнеупорные обмазки в виде жаростойких растворов возможно применять как для кладки штучных огнеупоров, так и в виде защитных обмазок для повышения химической стойкости штучных огнеупоров (шамота, динаса, муллита и др.). Температура применения фосфатных обмазок составляет 1 600...1 700 °С. Такие обмазки возможно применять в виде торкрет-масс и сухих смесей [231].

Разработан также состав для изготовления жаростойкого газобетона на алюможелезосфатном связующем, особенностью которого является то, что в нём в качестве вяжущего используются композиции, состоящие из дисперсного металлического алюминия и ортофосфорной кислоты. Взаимодействие кислоты с алюминием протекает в течение короткого отрезка времени, с большим газо- и тепловыделением по реакции:



Если рационально подобранную смесь, состоящую из тонкомолотого огнеупорного наполнителя (высокоглинозёмистые тонкомолотые неорганические отходы), ортофосфорной кислоты и дисперсного алюминия, перемешать, то при достижении 25...30 °С смесь далее самопроизвольно разогревается до 120...180 °С, вспучивается и затвердевает. Время изготовления изделий от укладки смеси в форму составляет 10...30 мин.

Такие составы отличаются быстрым набором прочности, что позволяет выполнять восстановление футеровки в кратчайшие сроки, например, при «горячем ремонте», а температура их службы допускается до 700...1 600 °С.

На основании результатов промышленных испытаний были спроектированы и оснащены оборудованием участки по производству монолитного и сборного жаростойкого бетона. В настоящее время на территориях Самарского металлургического завода и Самарского подшипникового завода действуют участки производительностью 1,5...2,0 тыс. т/год по изготовлению изделий из жаростойких бетонов на фосфатных и жидкостекольных связующих для футеровок плавильных, нагревательных, термических печей и других тепловых агрегатов. Данные

участки обеспечивают потребности собственных предприятий в необходимом огнеприпасе. Экономический эффект от производства и применения разработанных жаростойких бетонов взамен обжиговых керамических огнеупоров составляет более 1,5 млн р./год (в ценах 2004 г.).

По своим технико-экономическим показателям разработанные жаростойкие бетоны значительно превосходят штучные керамические огнеупоры: шамотные, хромомagneзитовые, высокоглинозёмистые. Например, на Самарском металлургическом заводе снижается расход футеровочного материала на 9,5...12,6 % на 1 т стальных заготовок, а на кузнечно-прессовом производстве Самарского подшипникового завода — на 13,5...16,5 %.

2. Повышение срока службы футеровки печей. В металлургии, энергетике и других отраслях промышленности одним из важнейших вопросов эффективности работы обжиговых печей является срок службы их жаростойких футеровочных материалов и изделий. Учитывая это, были проведены исследования влияния условий эксплуатации обжиговых и термических печей на состояние футеровочных материалов и изделий при высоких температурах.

Для решения поставленной задачи было исследовано влияние структурно-энергетических параметров фосфатов при высоких температурах на качество получаемых на их основе жаростойких бетонов и пропиточно-смазочных растворов, в результате которых:

1) установлена основная структурно-энергетическая характеристика гидроксидов металлов, определяющая их химическую активность по отношению к фосфатным связкам, и предложена классификация гидроксидов металлов исходя из величин энергии кристаллической решётки по их взаимодействию с ортофосфорной кислотой;

2) на основе данной классификации получена зависимость температуры плавления бурно взаимодействующих, нормально твердеющих и твердеющих при нагревании фосфатных изделий на основе различных гидроксидов металлов от таких структурно-энергетических параметров, как их средняя энергия связи и ионная плотность;

3) показано, что на ранних стадиях обжига образцов бетонов и фосфатных обмазок их микроструктура представлена кристаллами берлинита и кристобалита. Дальнейшее увеличение температуры обжига характеризуется ростом кристаллов всех типов с одновременным появлением метафосфатного стекла;

4) установлено, что повышение прочности керамических огнеупоров и жаростойкого бетона, пропитанных ортофосфорной кислотой, объясняется образованием в порах при термообработке прочных минералов AlPO_4 (кристобалита), FePO_4 , SrPO_4 и др., что способствует повышению физико-термических показателей жаростойких материалов;

5) определены технологические параметры химической структурной поверхностной модификации штучных керамических огнеупоров и безобжиговых огнеупорных композитов (жаростойких бетонов) и зависимость физико-термических показателей огнеупорных обмазок от их состава, технологических параметров и воздействия температур с целью повышения их эксплуатационных показателей;

6) показано, что результаты удельного электросопротивления модифицированных огнеупорных футеровочных материалов (керамических огнеупоров

и жаростойких бетонов) при нагревании в производственных условиях позволяют оптимизировать технологические параметры их поверхностной модификации за счёт нанесения огнеупорных обмазок;

7) разработаны теоретические и экспериментальные принципы применения физико-термических параметров производства огнеупорных футеровочных материалов путём их поверхностной модификации и предложен способ ремонта футеровки тепловых агрегатов жаростойким бетоном (патент РФ № 2265780).

На основе полученных при исследовании закономерностей предприятиям для ремонта футеровок прокалочных и термических печей были предложены:

1) возможность улучшения физико-термических свойств керамических огнеупоров и жаростойких бетонов с помощью их структурно-химической модификации растворами фосфатных связок;

2) технологии по ремонту футеровок прокалочных и термических печей, выполненных как на основе штучных огнеупоров, так и с применением жаростойких бетонов и фосфатных растворов;

3) способ ремонта футеровки печей путём применения жаростойкого высокоглинозёмистого бетона и его структурно-химической поверхностной модификации;

4) инструкция по нанесению на вращающуюся футеровку керамзитообжигательных печей специальных фосфатных растворов;

5) снижение сопротивления огнеупоров воздействию силикатного расплава путём оптимизации технологии обжига с целью повышения срока службы футеровочных материалов на основе данных дилатометрических исследований по определению коэффициента термического расширения огнеупорных материалов [129].

Разработанные составы жаростойких бетонов и обмазок, прошедшие производственную проверку на керамзитовых заводах Самары, в том числе в ООО «Ресал» (филиал Самарского металлургического завода) и ОАО «Керамзит», подтвердили эффективность применения жаростойких футеровок и растворов на фосфатных связующих. Для широкомасштабного внедрения жаростойких бетонов и обмазок разработана нормативно-техническая документация: «Инструкция по технологии изготовления и нанесения огнеупорных покрытий на футеровку вращающихся керамзитообжигательных печей»; «Рекомендации по повышению стойкости и долговечности футеровки роторной вращающейся печи» [229; 232; 233].

Технико-экономические показатели внедрения (опытно-промышленной проверки, по данным ООО «Ресал» и ООО «Огниво») 1 м³ жаростойкого бетона на высокоглинозёмистом цементе стоит 49 748 р., жаростойкого высокоглинозёмистого бетона на жидком стекле за счёт применения менее дефицитных компонентов и промышленных отходов — 36 257 р. Экономический эффект при годовой потребности в жаростойких бетонах 50 м³ составит $(49\,748 - 36\,257) \cdot 50 = 647\,550$ р.

13.10. Огнеупорные пористые бетоны на твёрдом фосфатном связующем

При проведении экспериментальных исследований с использованием твёрдого алюмохромфосфатного связующего и различных отходов в Московской лаборатории фосфатных связующих производств были выявлены приведённые далее закономерности:

1. Установлено, что формирование твердеющей структуры фосфатных связующих происходит ступенчато в зависимости от химико-минералогического состава наполнителя и типа применяемого фосфатного связующего.

2. Определён механизм управления адгезионной и когезионной прочностью огнеупорных растворов и бетонов на фосфатных связующих, в соответствии с которым адгезионная прочность определяется видом и концентрацией кислых металлофосфатов, а когезионная — наличием крупных молекулярных комплексов в межзёрненных промежутках [120; 137].

3. Обнаружено, что сухие кислые металлофосфаты и материалы на их основе пластически деформируются в процессе горячего прессования при 60...200 °С с последующим самопроизвольным отверждением; предложен метод получения керамических материалов с использованием этого свойства [139; 148].

На основе установленных закономерностей синтеза указанного типа связующих разработаны и предложены для внедрения высокоэффективные технологические процессы получения следующих теплоизоляционных материалов и огнеупорных бетонов:

1. Новый состав стабильного в водных растворах алюмохромфосфатного связующего (АХФС-1), в котором хромсодержащий компонент вводится в виде заранее приготовленного раствора хромовой кислоты (АС № 983112; патент РФ № 2172726).

2. Технология получения сухого гранулированного АХФС, получаемого путём распыления разбавленных растворов АХФС-1 при разряжении в сушилке 100...140 Па, а также составы и технология получения алюмоборфосфатного связующего (АС № 1399823).

3. Технология использования огнеупорных материалов на фосфатных связующих, пригодных для изготовления футеровки и тепловой изоляции ванн стекловаренных печей (АС № 1291558, 1240748) [187].

4. Процесс получения стеклопластиков на основе фосфатных связующих, по которому прессование производится при наличии градиента температур между верхней и нижней плитой формообразователя (АС № 740732).

5. Технология получения функциональных покрытий для силикатных строительных материалов и металлических поверхностей на основе органофосфатных полимеров, синтезируемых в процессе отверждения сырьевой массы (АС № 1106810; 1250555).

При внедрении разработанных технологических процессов получен высокий экономический эффект:

1. Внедрение технологии получения огнеупорных материалов на основе базальтового волокна и минеральной ваты на 40 печах с увеличением срока их службы в 3 раза позволило сэкономить по 30 тыс. долл. США в год на одну печь [137].

2. Применение стекловолокна на разработанные хромсодержащие фосфатные материалы позволило сэкономить на 1 т огнеупоров 15 тыс. долл. США, а при реализации этих огнеупоров в объёме 250 т экономический эффект у потребителя составил более 3 750 тыс. долл. США.

3. При использовании уникальных свойств высокохромистых материалов на фосфатном связующем впервые в мировой практике удалось создать плавильную камеру, обеспечившую снижение расхода платины на 50 %. Ожидаемый экономический эффект только на одном предприятии составит около 600 тыс. долл. США [138].

13.11. Жаростойкие материалы на основе шлаков вторичного алюминия

Особое место среди отходов цветной металлургии занимают алюминиевые шлаки вторичной плавки алюминия, образование которых в больших объёмах производится на Сухоложском заводе (Свердловская область). Такие шлаки содержат до 30 % Al_2O_3 и включения металлического алюминия, что предполагает их использование в производстве огнеупоров и жаростойких бетонов. Однако наличие в них в значительном количестве щелочей и хлоридов существенно затрудняет их переработку.

Учитывая это, проведено исследование по разработке метода удаления хлоридов путём прокаливания шлаков при температуре 600 °С до их разложения и последующего выщелачивания водой получаемых при термообработке растворимых соединений. Указанный метод нетехнологичен и протекает медленно, также самопроизвольно в отвальных шлаках. В связи с этим возможно частично использовать такой отвальный шлак для производства глинозёмистого и высокоглинозёмистого цемента, как сплавлением, так и плавлением. Однако применение такого метода ограничено вследствие непостоянства состава шлака и высокого остаточного содержания хлоридов [9].

Применяется технология получения на основе таких шлаков глинозёма путём их обжига во вращающихся печах при температуре 1 300 °С. Возможно использование данных шлаков в качестве одного из компонентов в производстве шпинельных огнеупоров: выделяющиеся при высоких температурах газы поризуют шпинель, не позволяя получать плотную структуру и обуславливая сравнительно низкую прочность. Однако получаемый материал может использоваться как высококачественный огнеупорный пористый заполнитель для лёгких жаростойких бетонов. Шлаки могут применяться для производства шпинельных огнеупоров как для полной, так и частичной замены в них оксида алюминия [70].

В результате проведённых исследований установлена возможность частичной замены (до 50 %) алюминиевой пудры шлаками в составах жаростойкого газобетона на фосфатных связующих. Высокая реакционная способность таких шлаков позволяет использовать их для производства алюмофосфатных связующих. Кроме того, после обработки для удаления хлоридов шлаками можно эффективно заменить огнеупорный заполнитель в тяжёлых фосфатных жаростойких бетонах, растворах и обмазках. Без обработки из шлаков происходит сильное газовыделение и бетон получается сильнопористым. На основе обработанных шлаков возможно получение фосфатных тяжёлых бетонов с температурой применения до 1 500 °С.

Высокое содержание оксида алюминия в шлаках выплавки вторичного алюминия в сочетании с металлическим алюминием позволяет получать на их основе жидкие фосфатные связующие различной степени замещения водорода практически без нагревания реагентов. Экзотермия процессов настолько велика, что реакция протекает практически самопроизвольно.

Таким образом, алюминийсодержащие шлаки могут эффективно применяться в качестве сырьевых компонентов при изготовлении широкой номенклатуры жаростойких материалов.

13.12. Фосфатные клеи и растворы на основе дисперсных высокоглинозёмистых отходов

Для производства жаростойких и огнеупорных клеев и растворов обычно используются алюмосиликатные и глинозёмистые наполнители (шамот, глинозём, корунд и их смеси). Клеи и растворы на основе фосфатных связующих отличаются низкой температурой отверждения, наиболее высокой адгезией, огнеупорными и прочностными свойствами, термостойкостью. Однако жидкие фосфатные связующие сравнительно дороги, а в смеси с дисперсными огнеупорными наполнителями имеют короткие сроки схватывания и не могут длительно храниться.

В связи с этим в Южно-Уральском государственном университете совместно с ООО «Урал-боксит» проведены исследования по следующим направлениям:

- снижение себестоимости за счёт применения для изготовления отходов глинозёмистого, высокоглинозёмистого и хромглинозёмистого производств;
- разработка технологий получения клеев и растворов, способных длительно, до 2 мес, сохранять свои свойства в жидком состоянии [14].

При исследовании в качестве наполнителей были использованы дисперсные высокоглинозёмистые отходы нефтехимической промышленности — отработанные катализаторы и отходы их производства с удельной поверхностью 3 400...6 500 см²/г, содержанием оксида алюминия 70...95 %:

- Al_2O_3 с Cr_2O_3 по ТУ 2123-093-16810126-2004 производства ЗАО «Каучук» (Стерлитамак);
- отсеvy носителя катализатора производства ОАО «Катализатор» (Новосибирск).

Применение этих отходов позволило снизить себестоимость сырья и расширить сырьевую базу для его производства. Фосфатные клеи представляют собой суспензии дисперсного огнеупорного порошка в жидкой фосфатной связке сложного состава с преобладанием кислых фосфатов алюминия и хрома. Фосфатное связующее формируется в процессе взаимодействия ортофосфорной кислоты с компонентами клея. Растекаемость для клея по вязкозиметру Суттарда составляет не менее 250 мм. Материал сохраняет текучесть в течение недель без заметной седиментации, что позволяет поставлять его потребителю в жидком виде в пластиковой кислотоупорной таре, предел прочности клея при сдвиге после сушки составляет 1...2 МПа. Состав продуктов твердения после обжига представлен корундами, фосфатами алюминия в критобалитовой и тридимитовой форме. Такой клей может использоваться в футеровках из различных штучных огнеупоров, эксплуатируемых при температуре до 1 700 °С, а также для выполнения обмазок с наполнителями из шамота и корунда.

На фосфатный клей ОК-175 разработаны технические условия ТУ 1526-002-53829862-2001 «Клей огнеупорный», организовано промышленное производство. Длительное применение клея в арматурной зоне футеровки промежуточных ковшей в ЭСПЦ-6 ОАО «Мечел» повысило стойкость арматурного ряда, получен значительный экономический эффект. Применение клея для кладки вертикальных каналов, сводов и торцевых стен мартеновских печей ОАО «ЧТПЗ» позволило исключить проведение промежуточных локальных ремонтов торцевых стен.

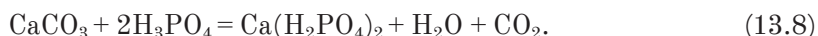
Огнеупорный клей также применяется при ремонтах арок, сводов, заслонок нагревательных и термических печей ОАО «Уралмашзавод». В ООО «Камасталь»

(Пермь) замена шамотного мертеля на клей ОК-175 при ремонте нагревательных печей увеличила межремонтные сроки более чем в 2 раза.

Проводятся испытания разработанных клеев в желобных массах, а также ведутся работы по совершенствованию составов клея и расширению областей его применения.

13.13. Использование мраморной пыли для получения строительных материалов

Учитывая приведённые выше результаты поведения в процессе обработки фосфатных связующих, был разработан метод получения кальцийфосфатного связующего с использованием отходов тонкодисперсной пыли мрамора, образующихся при его добыче и обработке (шлифовании). Сущность метода заключалась в обработке мраморной пыли в реакторе, оборудованном быстроходной мешалкой, 60 %-й ортофосфорной кислотой при температуре 50...60 °С до полного растворения пыли и образования связующего. При обработке мраморной пыли ортофосфорной кислотой в реакторе протекает реакция [201]



Полученное кальцийфосфатное связующее по всем показателям соответствует требованиям, приведённым в табл. 13.1 и пригодно для изготовления строительных материалов и изделий.

Учитывая это, в опытных условиях на основе полученного связующего и отходов пыли мрамора, пигмента и жидкого стекла, взятых в соотношении 4 : 78 : 3 : 5, изготовлены методом формования следующие строительные материалы:

- плиты размером 50×50×6 мм для облицовки цоколей и лестничных стен зданий;
- плиты размером 50×50×6 мм для облицовки санитарных кабин;
- плиты размером 1 400×400×10 мм для подоконников.

После их шлифования изделия по всем показателям соответствуют качеству аналогичных плит, изготавливаемых из природного мрамора.

13.14. Перспективные методы повышения качества фасадных красок

Для защиты фасадов зданий и сооружений применяются защитные и фасадные краски различного состава, в том числе и силикатные краски на жидком стекле и алюмосиликатном связующем. Недостатком таких красок является сложность их изготовления и применения, высокий расход органических дефицитных дорогостоящих плёнкообразователей, а также недостаточная водостойкость и прочность покрытий.

Учитывая приведённые ранее свойства фосфатных связующих для изготовления фасадных и защитных красок, применяемых для наружных покрытий, необходимо использовать связующие, твердеющие при нормальной температуре, а образующие на их основе покрытия должны иметь относительно высокую скорость твердения и обладать высокой прочностью, повышенной водо- и кислотостойкостью. К таким фосфатным связующим относятся однозамещённые фосфаты, получаемые на основе

оксидов никеля, двухвалентного железа, меди и цинка, а также из прокалённого оксида магния и гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [128].

При твердении таких однозамещённых фосфатных связующих происходит образование нерастворимых в воде двухзамещённых фосфатов (никеля, железа, меди, цинка и магния), а при использовании гидроксида алюминия — трёхзамещённого фосфата алюминия.

Известно применение вяжущего с высокой механической прочностью и коррозионностойкостью, включающего ортофосфорную кислоту, гидроксид алюминия, тонкомолотый сырой магнезит, воду и в качестве добавок борную кислоту и отходы сульфатного травления алюминия при следующем соотношении компонентов (%): ортофосфорная кислота 49...64; гидроксид алюминия 11...15; магнезит 1,5...2,5; борная кислота 2...3; отходы сульфатного травления 2,5...4,5; вода — остальное (АС № 1252119).

Для получения фасадных красок применяют в зависимости от условий однозамещённые фосфатные связующие, получаемые из оксидов или гидроксидов указанных металлов, набирающих прочность при нормальной температуре, в смеси с пигментом заданного цвета и добавкой модификатора и стабилизатора. Однако использовать для получения фасадных и защитных красок указанные фосфаты экономически невыгодно из-за высокой стоимости ортофосфорной кислоты и технических оксидов металлов. В связи с этим наиболее экономично применять для изготовления фасадных и защитных красок фосфаты, получаемые из выщеплённых отходов.

13.15. Повышение эффективности жаропрочных фосфатных материалов введением огнеупорного волокна

На вяжущие свойства сырья и бетонов оказывает существенное влияние добавка синтетического волокна. Например, путём введения в сырьевую смесь муллитокремнезёмистого волокна получен газобетон со средней плотностью 350...500 кг/м³ и температурой применения до 1 400 °С. Если полностью использовать активность волокна, приводящую обычно к его коррозии в кислоте, возможно получать алюмосиликофосфатную связку на его основе.

Предварительно необходимо термообработать волокно для удаления замасливателя при температуре 400...600 °С. При термообработке волокно на 70...80 % переходит в раствор с образованием жидкой алюмосиликофосфатной связки. Незначительная часть непрореагировавшего волокна способствует повышению прочности газобетона, армируя цементный камень. В качестве добавок волокна можно использовать отходы производства муллитокремнезёмистого волокна, а также плит на его основе [121].

Продукты твердения алюмосиликофосфатной связки в ячеистом бетоне при низкой температуре представлены фосфатами алюминия и кремния в начале метофосфатами, потом пирофосфатами. При нагреве до температуры применения формируется окись соединений — ортофосфат алюминия в кристоблитной и тридимитной формах, непрореагировавший алюминий переходит в корунд.

Таким образом, использование отходов муллитокремнезёмистого волокна позволяет получать теплоизоляционный жаростойкий фосфатный газобетон со средней

плотностью 350...500 кг/м³. Волокно, являющееся армирующим компонентом, повышает прочность при изгибе, что позволяет перевозить изделия на большие расстояния, не допуская разрушения бетона [12].

На качество теплоизоляционных материалов оказывает влияние не только механохимическая обработка, но и добавка щёлочи: сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала с повышенной прочностью при изгибе, водостойкостью и повышенной температурой применения, включающая вспученный вермикулит, минеральное волокно и щелочной компонент, в качестве которого применяется смесь соды и щёлочи, и дополнительно минеральное масло и водорастворимые органические вещества с температурой кипения 35...107 °С при следующем соотношении компонентов (%): вспученный вермикулит 73...97; минеральное волокно 1,0...25,0; сода 0,8...7,0; щёлочь 0,2...1,7; минеральное масло 0,01...0,05; водорастворимые органические вещества 0,04...3,4 (АС № 1189851).

Глава 14

РАСШИРЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ЗА СЧЁТ ПРИМЕНЕНИЯ ОТХОДОВ

14.1. Свойства и методы получения углеродных волокон

Углеродные волокна (УВ) — волокна, получаемые термической обработкой исходных химических и природных волокон, содержащие до 99,5 % по массе углерода [55]. Исходным сырьём для них служат волокна на основе гидратцеллюлозы, сополимеров акрилонитрила и нефтяных и каменноугольных песков [42]. Возможно использование и других исходных волокон, например, поливинилхлоридных, поливинилспиртовых, полиоксазольных, фенолоформальдегидных, но они имеют более сложную технологию переработки и высокую стоимость получаемых на их основе углеродных волокон [202; 215].

Получение углеродных волокон осуществляется путём формирования исходных волокон, их подготовки, обработки в три стадии термической обработки. В процессе подготовки и обработки изменяется химическая структура волокон за счёт введения в их состав веществ, регулирующих процесс пиролиза и обеспечивающих максимальное содержание углерода [176; 215].

Первая стадия термической обработки — низкотемпературный пиролиз — протекает при температуре до 400 °С, при которой удаляются низкомолекулярные продукты деструкции, образуются сшитые и циклические структуры. При этом создаются такие условия, чтобы возрастающая температура размягчения (плавления) волокна оставалась выше температуры их обработки и чтобы сохранялись ориентированное фибриллярное строение и форма волокна до его полного перехода в неплавкое состояние. Следующие две стадии высокотемпературной обработки протекают при более высоких температурах — карбонизация при 800...1 500 °С и графитизация при 1 500...3 000 °С. В таких условиях завершается пиролиз, сопровождающийся удалением водорода и гетероатомов в виде летучих соединений, и происходит образование углеродного полимера с заданной степенью упорядоченности. При высокотемпературной обработке происходит упорядоченность структуры исходных волокон, регулируется степень ориентации и кристалличность углеродных волокон, а также изменяются их физико-механические свойства.

Низкотемпературная обработка существенно зависит от вида исходных волокон. Так, гидратцеллюлозные волокна обрабатывают с применением катализаторов, многие из которых являются антипиренами (фосфор- и азотсодержащие соединения, соли переходных металлов, хлорсиланы и др.), и после сушки подвергают термической обработке с медленным подъёмом температуры до 400 °С.

Полиакрилонитрильные волокна подвергают термоокислительной дегидратации и предварительной циклизации. Во избежание усадки волокон их термообработку

проводят на воздухе при температуре 250...350 °С под натяжением. Пеки подвергают термообработке в жидком состоянии при 350...400 °С с целью удаления низкомолекулярных фракций и повышения их молекулярной массы. Формование пековых волокон ведут из расплава, после чего их подвергают окислению при 250...350 °С для придания им неплавкости [215].

Карбонизацию и графитизацию всех видов волокон проводят в инертной среде под натяжением. Производя вытягивание волокон, особенно на стадии графитизации, можно существенно повысить механические свойства (прочность, модуль упругости) УВ. В некоторых случаях, например, для получения волокон с заданными физико-химическими свойствами стадия графитизации исключается.

Вследствие высокой хрупкости готовые углеродные волокна перерабатываются с большим трудом, поэтому текстильные материалы и изделия (ленты, шнуры, трикотаж, ткани, нетканые материалы и др.) сначала изготавливают из исходных волокон или нитей, а затем подвергают термообработке.

Химический состав УВ зависит не только от состава сырья, но и от условий их получения. С повышением температуры термической обработки содержание углерода увеличивается от 80 до 99,5 %. Молекулярная структура углеродных волокон включает основные ароматические конденсированные карбо- и гетерополициклические фрагменты, а также углеродные цепи с двойными связями. В углеродных волокнах содержатся гетероциклические атомы N, O, Si, а на поверхности имеются различные функциональные группы — гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и др.

Так называемая надмолекулярная структура углеродных волокон включает в себя фибриллярные образования с чередованием аморфных и кристаллических областей. Последние состоят из ленточных или плоскостных участков графитоподобной структуры. С увеличением температуры и натяжения при высокотемпературной обработке степень ориентации и кристалличность углеродных волокон возрастают.

Углеродные волокна характеризуются высокой пористостью: площадь внутренней поверхности у них достигает 50...400 м²/г. Форма поперечного сечения углеродных волокон такая же, как у исходных волокон, а его площадь при пиролизе и карбонизации существенно уменьшается и составляет обычно около 16...100 мкм². Поперечное сечение углеродных волокон на основе пеков при обработке меняется мало и достигает 900 мкм².

Все углеродные волокна можно подразделить на три вида: частично карбонизованные, угольные (карбонизованные) и графитированные, максимальная температура термообработки которых соответственно <500; 500...1500 и >1 500 °С, а содержание углерода соответственно <90; 91...99 и >99 % по массе. Иногда также выделяют несколько типов углеродных волокон в зависимости от их свойств, что видно из данных табл. 14.1.

В лабораторных условиях получены углеродные волокна со значениями модуля упругости и прочности, равными соответственно 600...700 и 6...8 ГПа.

УВ являются полупроводниками, их электрическая проводимость обусловлена подвижностью *p*-электронов в системе сопряжения. В зависимости от условий получения удельное электрическое сопротивление УВ может изменяться от 105 до 10...30 Ом·м, а при использовании легирующих добавок (бор, щелочные металлы) — от 105 до 10...5 Ом·м [149].

Некоторые характеристики различных типов углеродных волокон

Волокно	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Прочность на разрыв, ГПа	Относитель- ное удлине- ние, %	Удельное объём- ное электриче- ское сопротивле- ние, 10 ⁵ Ом·м
Угльное низкомо- дульное	1,5...1,6	30...40	0,4...1,0	2,0...2,5	12...25
Графитовое низко- модульное	1,4...1,6	40...60	0,6...1,0	1,5...2,0	5...10
Среднемодульное	1,4...1,7	70...180	1,0...2,5	1,2...1,5	3...7
Высокомодульное	1,6...2,0	300...500	1,5...3,0	0,5...0,6	0,7...1,0
Высокопрочное	1,7...1,9	200...300	2,0...4,0	1,0...1,3	1...3

УВ малогигроскопичны, но благодаря развитой поверхности они сорбируют водяные пары (до влажности порядка 0,2...2 %), не меняя при этом своих физико-механических свойств. Углеродные волокна обладают высокой атмосферостойкостью, устойчивостью к действию света и проникающей радиации, химической стойкостью к агрессивным реагентам (концентрированные кислоты и щёлочи, практически все растворители). На них воздействуют лишь сильные окислители при нагревании [215].

УВ биостойки и биоинертны, жаростойки и трудногорючи. В инертной среде их можно эксплуатировать длительное время при 400...600 °С; они выдерживают кратковременное воздействие температур от 800 до 2 500 °С. На воздухе температура их эксплуатации не превышает 300...400 °С. Кислородный индекс углеродных волокон в зависимости от условий получения составляет 35...60 %.

Часто проводят физическую и химическую модификацию исходных волокон или углеродных волокон и углеволокнистых материалов. Для повышения термоокислительной устойчивости углеродных волокон и углеволокнистых материалов на их поверхность наносят защитные слои или барьерные покрытия из карбидов кремния или тугоплавких металлов, нитрида бора, фосфатных стёкол и других веществ. Армирующие углеродные волокна и материалы на их основе подвергают поверхностной обработке — окислению или металлизации — с целью повышения адгезии к полимерам или металлам соответственно.

Изменяя условия высокотемпературной обработки, вводя легирующие добавки или образуя проводящие слои (из карбидов металлов, ионогенных групп и сорбированных на них ионов металлов), можно в широком диапазоне менять электрическую проводимость, термоэдс и другие электрофизические свойства УВ и углеволокнистых материалов.

Высокотемпературной активацией в среде водяного пара или СО₂ при 600...1 000 °С получают углеродные волокнистые адсорбенты (УВА) с предельным объёмом сорбирующего пространства 0,3...0,9 см³/г и активной поверхностью 500...2 000 м²/г. Обработкой УВА окислителями, концентрированными растворами кислот (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) и другими реагентами получают катионообменники со статической обменной ёмкостью 4,5...5,5 мг·экв/г.

Аминированием УВА (с предварительным хлорированием или без него) в парах аммиака или пиридина при нагревании получают анионообменники со статической обменной ёмкостью 1,8...2,4 мг · экв/г. Ионообменники на основе углеродных волокон имеют высокую скорость ионного обмена и сохраняют обменные свойства в течение многочисленных циклов сорбции и регенерации. Введением в исходные волокна или УВА солей различных металлов (Pt, Ir, Pd, Cr, V, Ag, Mn, Cu, Co, Ni, Fe и др.) и восстановлением последних при термической обработке получают металлсодержащие углеволоконистые материалы с высокой каталитической активностью.

Углеродные волокна и углеволоконистые материалы выпускают в виде волокон, нитей, жгутов, лент, шнуров, тканей, нетканых материалов, бумаги и др. УВ применяют для армирования композиционных, теплозащитных, химостойких и других материалов в качестве наполнителей в различных видах углепластиков. Из углеволоконистых материалов изготавливают электроды, термопары, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, и другие изделия для электро- и радиотехники. На основе углеродных волокон получают жёсткие и гибкие электронагреватели, обогреваемую одежду и обувь. Нетканые углеродные материалы служат высокотемпературной изоляцией технологических установок и трубопроводов.

Благодаря химической инертности углеволоконистые материалы используют в качестве фильтрующих слоёв для очистки агрессивных жидкостей и газов от дисперсных примесей, а также в качестве уплотнителей и сальниковых набивок. УВА и углеволоконистые ионообменники служат для очистки атмосферного воздуха, а также технологических газов и жидкостей, выделения из последних ценных компонентов, изготовления средств индивидуальной защиты органов дыхания.

Широкое применение находят УВА (в частности, актилен) в медицине для очистки крови и других биологических жидкостей, в повязках при лечении ран и ожогов, как лекарственное средство (ваулен) при отравлениях (благодаря их высокой способности сорбировать различные яды), как носители лекарственных и биологически активных взрывчатых веществ. УВ-катализаторы используют в высокотемпературных процессах неорганического и органического синтеза, а также для окисления содержащихся в газах примесей (CO до CO_2 , SO_2 до SO_3 и др.).

Промышленное производство углеродных волокон и углеволоконистых материалов на основе вискозных волокон начато в 1958 г. в США, а на основе полиакрилонитрильных волокон — в 1961 г. в Японии. Там же в 1970 г. началось производство углеродных волокон на основе нефтяных пеков. Мировое производство УВ и углеволоконистых материалов в 1990 г. превышало 10 тыс. т.

14.2. Углеродные волокна — перспективное сырьё для композиционных материалов

1. Структура и свойства углеродных волокон. Производство углеродных волокон и композитов на его основе успешно развивается в высокоразвитых странах мира, в том числе и в России, что объясняется перспективностью и высокой эффективностью указанных материалов и технологий их применения.

УВ обладают рядом преимуществ, таких как высокая механическая прочность, устойчивость к действию высоких температур, химических реагентов, ультрафио-

летнего излучения. Они устойчивы к агрессивным химическим средам, однако окисляются при нагревании в присутствии кислорода. Их предельная температура эксплуатации в воздушной среде составляет 300...3 500 °С [127].

УВ являются специфичным материалом, в котором сочетаются особенности графитового слоя, двумерной упорядоченности слоёв и волокнистого строения. УВ главным образом состоит из углерода. Основной фрагмент структуры УВ на молекулярном уровне — графитовый слой в виде ленты разной степени дефектности и изогнутости, протяжённостью до 1 000...2 000 нм, но с размерами областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей перпендикулярно оси волокна от 1,5 до 7 нм, а вдоль оси — от 1,5 до 10 нм.

Ленты-слои в основном собраны в пачки — микрофибриллы высотой (L_ч) от 1 до 10 нм, но в кристаллитах обычно не наблюдается трёхмерная упорядоченность. Одна лента последовательно может проходить через несколько областей упорядоченности (кристаллитов) и далее через соседние пачки, связывая их между собой и формируя сетчатую пространственную структуру. Ленты и их пачки изогнуты и переплетены, но в целом ориентированы вдоль оси волокна. Предпочтительная ориентация углеродных слоёв и их пачек вдоль оси волокна является особенностью практически всех полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, волокон из гидратцеллюлозы (ГЦ) и газофазного пека и важнейшей характеристикой их структуры [55].

Такая структура позволяет реализовать в УВ высокие физико-механические характеристики графитового монослоя: электропроводность, теплопроводность, модуль упругости $E = 1\,000$ ГПа, прочность σ до 150 ГПа [164; 215]. На непрерывных волокнах вдоль оси волокна достигнуты значения $E \sim 700$ ГПа, $\sigma \sim 7$ ГПа, то есть до 70 % по модулю, но только 5 % по прочности от предельных теоретических значений для монослоя. На отдельных графитовых усах получены значения $E \sim 1\,000$ ГПа и $\sigma \sim 20$ ГПа [57].

Показатель текстуры волокон на основе ПАН весьма высок во всём интервале температур и определяется в первую очередь структурной ориентацией исходного волокна: только при термообработке проявляется застабилизированная в процессе термоокислительной обработки исходная ориентация. Текстура волокон на основе ГЦ формируется в процессе термомеханического воздействия, особенно в области температур $>2\,300$ К, когда появляется пластичность [193].

Текстура УВ в поперечном сечении определяет их макростроение, неоднородность, часть внутренних напряжений, микропористость и микродефектность. Если использовать принципы классификации проволок по Гивену и Вассерману с обозначением осей симметрии для волокна и отдельных фибрилл (пакетов слоёв) [64], то в этом случае можно выделить следующие варианты:

- простая аксиальная кольцевая текстура, когда пакеты слоёв независимо и равномерно распределены по сечению волокна;
- центрированные аксиальные текстуры с расположением слоёв по касательной и по радиусу, цилиндрическая текстура с расположением слоёв по касательной.

Для УВ на основе ПАН и ГЦ имеются смешанные простая и центрированная аксиальные текстуры. На практике в волокнах встречается некруглая форма сечения. Для одного волокна при этом теряется центросимметричность, но для пучка волокон она сохраняется.

Наличие предпочтительной ориентации определяет ряд особенностей структуры УВ и методы её исследования. Так, ориентация способствует межмолекулярному упорядочению углеродных лент, но создаёт определённую неоднородность параметра L_c в азимутальном направлении: размер L_c наибольший для пакетов слоёв, располагающихся близко к оси волокна, а для кристаллитов, отклоняющихся на угол больше полуширины текстурной кривой $\varphi = 1/2$, он начинает уменьшаться.

В волокнах на основе ПАН и ГЦ наблюдается различная связь между размерами кристаллитов и степенью предпочтительной ориентации. Для волокон на основе ГЦ при $|q| < 0,5$ размеры кристаллитов однозначно не связаны с предпочтительной ориентацией. Для УВ на основе ПАН наблюдаемые размеры кристаллитов достигаются при существенно бóльших степенях предпочтительной ориентации, и она в целом способствует повышению L_c и L_a . Однако для самых больших степеней ориентации $|q| > 0,6$ (при температуре > 2300 К) зависимости между размерами кристаллитов и текстурой для обоих видов волокон сближаются.

Ориентация определяет в значительной степени модуль упругости, электропроводность, теплопроводность УВ [193]. Для большой серии образцов на основе ПАН и ГЦ существует довольно общая зависимость между приведённым модулем упругости E' (с поправкой на плотность) и параметром текстуры $|q|$. Рассеяние значений E' может быть связано с различным структурным совершенством волокон и изменением взаимосвязи между микрофибриллами. В целом с формированием текстуры наблюдается отход от пределов, которые определяются моделью упругости «постоянных деформаций», и приближение к пределам модели «постоянных напряжений».

Прочность не связана однозначно с осевой текстурой из-за сильного влияния поверхностных и внутренних дефектов и микротрещин. Однако при прочих равных условиях у более ориентированных волокон прочность выше, что вообще характерно для ориентированных полимерных волокон. Показатель сорбции волокон позволяет прогнозировать прочность композита при сдвиге.

2. Применяемые методы получения УВ. Углеродные волокна получают в основном из полиакрилонитрильных волокон, волокон из гидратцеллюлозы, а также из пековых волокон (на основе изотропных и жидкокристаллических каменноугольных и нефтяных пеков) [45]. Процесс получения УВ из ПАН-волокна включает текстильную подготовку материала, окисление, высокотемпературную обработку (карбонизация и графитация), подготовку поверхности УВ и получение готового волокна. Свойства исходного ПАН-волокна оказывают большое влияние на качество УВ. В числе важнейших его показателей — химический состав, структура, механические свойства и дефекты.

Существует несколько способов получения ПАН-волокон, отличающихся типом применяемого растворителя и методом формования (сухой и мокрый), от которых зависят структура и морфология волокна. Эти факторы влияют на термохимические превращения полимера, образование структуры УВ и его свойства. Условия формования (осаждения полимера) влияют на надмолекулярную организацию, величину поверхности, температурный интервал экзотермических эффектов, максимальную скорость потери массы и количество поглощённого при термоокислении кислорода. Установлено, что условия формования имеют большее значение, чем химический состав ПАН-волокна [215].

Высокие степени вытягивания в различных средах повышают ориентацию и прочность ПАН-волокон, что положительно влияет на механических свойствах УВ. Действительно, по мере увеличения прочности ПАН-волокна заметно возрастают прочность УВ. Особенно существенное значение имеет ориентация ПАН-волокон, так как организованные надмолекулярные образования служат матрицей при формировании структуры углерода и обуславливают механические свойства УВ. Однако вытягивание ПАН-волокон не должно превышать оптимальных значений, выше которых начинают возрастать дефекты ПАН-волокон, которые, переходя на УВ, снижают его прочность.

В связи с тем, что во время окисления волокно подвергается вытягиванию, необходимо учитывать термомеханические свойства ПАН-волокон. При нагревании в изотермических условиях (до 320 °C) выявлено шесть областей различного поведения ПАН-волокон. На свойства УВ большое влияние оказывают также загрязнения ПАН-волокон. В результате выгорания инородных включений во время карбонизации на поверхности УВ возникают дефекты, снижающие его прочность. При получении ПАН-волокон в воздушной среде, очищенной от пыли, повышается прочность полученного из него УВ. Поэтому следует отдать предпочтение прямому методу получения ПАН-волокон из растворов, так как в этом случае оно менее загрязнено инородными частицами [215].

При использовании УВ для изготовления конструкционных композитов особое внимание уделяется коэффициенту вариации механических свойств УВ, особенно по прочности. Весомый вклад в этот показатель вносит исходное волокно. Неоднородность ПАН-волокон возникает главным образом на стадии формования. При формировании сухим методом получается более однородное волокно, чем при формировании мокрым методом. Основным дефектом ПАН-волокон является неравномерность сечения или площади поперечного среза, волокна. На технико-экономические показатели влияет линейная плотность нити ПАН-волокон; с её увеличением снижается стоимость УВ.

3. Термическое окисление ПАН-волокон. Предварительное окисление облегчает дегидрирование полимера и, что особенно важно, создаёт условия для образования предструктуры, обеспечивающей создание оптимальной структуры углерода и приобретение УВ ценных механических свойств. При термообработке на воздухе потемнение ПАН не сопровождается потерей массы и азота, но методом ИК-спектроскопии установлено, что число групп CN уменьшается [164]. На первой стадии протекает миграция третичного водорода к азоту с образованием иминогруппы. Последующая миграция иминного водорода к группе CN приводит к образованию тетрагидропиридиновых (нафтиридиновых) циклов. Переход водорода может происходить внутри макромолекул и между макромолекулами. При внутримолекулярной циклизации сохраняется линейная форма макромолекулы.

К основным параметрам окисления ПАН-волокон относятся температура, время и ориентационное вытягивание. Температура и время (T , t) взаимно связаны и определяются многими факторами. При окислении ПАН-волокон кислородом воздуха необходима полнота окисления всей массы волокна, которая протекает в три стадии: мягкое (<220 °C), среднее (220...250 °C), жёсткое (>250 °C) в течение 0,5...24 ч. По первому варианту окисление проводилось при 220 °C в течение 24 ч, то есть в мягких условиях, но продолжительное время.

4. Особенности карбонизации и графитации окисленного ПАН-волокна. Это сложные процессы, которые проводят в три основные стадии: при температурах 200...600 °С протекают наиболее важные химические процессы фазообразования; в интервале 400...1 200 °С формируются основные элементы структуры УВ; при температурах выше 1 200 °С происходят преимущественно физические изменения, связанные с совершенствованием структуры УВ.

Отщепление азота начинается при 700 °С и заканчивается при высоких температурах. Даже при 1 000 °С его содержание в волокне составляет 6 %. По некоторым данным, в волокне, полученном при температуре 1 500 °С, всё ещё содержатся небольшие количества азота. При столь высоких температурах азот может находиться только в гетероциклах, которые распадаются с его выделением.

К основным параметрам процесса относится среда, температура, продолжительность процесса и вытягивание. Защитной средой при высокотемпературной обработке служит азот, который наиболее доступен среди инертных газов, содержание кислорода в азоте должно быть минимальным. В процессе карбонизации в результате глубоких химических превращений промежуточных продуктов распада на поверхности УВ осаждается аморфный углерод, снижающий качество волокна, особенно композита. Для удаления этого углерода предложено к инертному газу добавлять кислород ($5 \cdot 10^6$... $25 \cdot 10^5$), окисляющий аморфный углерод.

Важнейшим параметром является температура термической обработки (ТТО), с увеличением которой изменяются структура и механические свойства волокна, поэтому, заканчивая процесс при разных условиях, получают углеродные волокна с различными свойствами и предназначенные для разных целей.

С ростом температуры обработки происходит спонтанное совершенствование структуры; в частности улучшается ориентация волокна, способствующая росту модуля Юнга. Размеры турбостратных кристаллов возрастают: La до 250 А0, Lc до 100 А0. Происходит также и более сложная зависимость изменения прочности от ТТО.

Закономерно изменяется плотность УВ. Вначале (примерно до 1 000 °С) с увеличением ТТО она резко возрастает, затем начинает убывать, достигая минимума примерно при 1 500 °С, то есть на стадии предкристаллизационного состояния, что дополнительно подтверждает разупорядочение структуры волокна в этой области температур, и затем снова возрастает. Электрическое сопротивление резко снижается при возрастании температуры обработки до 1 400...1 500 °С; далее оно уменьшается незначительно.

На практике максимальная температура не превышает 2 400...2 600 °С, так как эксплуатация оборудования при более высоких температурах с практической точки зрения малоприемлема. В зависимости от назначения волокна процесс может заканчиваться при более низких температурах (1 000...2 000 °С) с получением карбонизованного волокна. Содержание углерода в графитированном волокне выше 99 %, в карбонизованном — до 95 %, продолжительность высокотемпературной обработки составляет от нескольких минут до 2,5 ч.

Переход от органического к УВ подразделяют на две стадии:

1) низкотемпературная стадия, на которой происходят основные химические процессы и наблюдается максимальная потеря массы; подъём температуры должен быть медленным;

2) высокотемпературная стадия, которая протекает при быстром подъёме температуры. Вероятно, чем медленнее протекают процессы на первой стадии получения УВ, тем более благоприятные условия создаются для образования совершенной структуры, определяющей свойства УВ. Применяются режимы, обеспечивающие получение продукции высокого качества без снижения производительности оборудования.

ПАН-волокна обладают уникальными, пожалуй, только им присущими свойствами, облегчающими получение из них углеродного волокна. Вытягивание во время окисления позволяет проводить последующую карбонизацию без вытягивания или с незначительной вытяжкой или, наконец, даже с небольшой усадкой. Высокотемпературная обработка сопровождается самопроизвольным совершенствованием структуры, что обеспечивает получение волокна с высокими показателями и упрощает технологию [215].

14.3. Закономерности процессов карбонизации и графитации

Первая стадия термических превращений (пиролиз) заканчивается при ТТО 300...350 °С, при этом получается волокно, содержащее всего лишь 60...70 % углерода. На второй стадии (карбонизации) протекают дальнейшие химические процессы и структурные преобразования, повышение содержания углерода до 95,8 %, снижение содержания водорода до 0,84 % и кислорода до 3,36 %, приводящие в итоге к получению УВ.

Содержание смолообразных веществ в продуктах термического распада невелико. На этой стадии происходит преимущественно отщепление низкомолекулярных соединений H_2O , CO , CO_2 , карбонилсодержащих соединений, насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Нижний предел температуры карбонизации составляет 900...1 000 °С, граница между её верхним пределом и графитацией находится ~1 300...1 500 °С.

При карбонизации в свободном состоянии происходит усадка волокна в продольном направлении на 20...40 %, совпадающая по температуре с максимальной потерей массы полимера. Из-за усадки происходит разориентация структуры, поэтому получают УВ с невысокими механическими свойствами ($\sigma = 300...500$ МПа). Только благодаря применению вытягивания удалось из ВВ получить УВ высокого качества [Там же].

Графитация — завершающая стадия технологического процесса, на которой углеродное (карбонизованное) волокно подвергается высокотемпературной обработке при 1 800...2 500 °С. Графитация является энергоёмким и сложным процессом, удорожающим волокно, поэтому в зависимости от требований к материалам и областям его применения конечным продуктом могут быть как углеродное, так и графитовое волокно.

При графитации главным образом протекают структурные превращения и соответственно изменяются свойства материала. На этой стадии происходит обогащение волокна углеродом до содержания его не менее 99 %; потеря массы волокна составляет 5...15 %, и если волокно находится в свободном состоянии, то оно усаживается на 3...6 %. По-видимому, основными продуктами распада являются углеводороды и CO . В процессе графитации происходит дальнейшая ароматизация

углерода и совершенствование структуры. Глубина протекания этих процессов и изменение свойств волокна зависят от параметров графитации: защитная среда, температура, продолжительность и вытягивание [215].

В условиях высоких температур защитной средой может служить азот или аргон. По экономическим соображениям чаще всего используется азот с минимальным содержанием в нём кислорода. Несмотря на большую жёсткость системы, при столь высоких температурах (1 800...2 500 °С) физико-химические и структурные превращения во время графитации завершаются за очень короткое время — за несколько секунд.

На первом этапе карбонизация и графитация проводились в свободном состоянии, и волокно значительно усаживалось. В этих условиях получается волокно несовершенной структуры, приближающееся к стеклоуглероду, с низкими механическими свойствами (прочность 700...800 МПа, модуль Юнга 50...60 ГПа). Затем на стадии карбонизации и графитации в связи с необходимостью совершенствования структуры УВ проводят процесс вытягивания.

При графитации с одновременным вытягиванием чётко проявляется роль температуры: с её повышением модуль Юнга возрастает. Осуществление вытягивания на обеих стадиях термообработки позволило получить УВ (волокно торнель 50) с прочностью около 2 ГПа и модулем Юнга 350 ГПа, а в лабораторных условиях (торнель 100) с прочностью 3,5 ГПа и модулем Юнга 703 ГПа.

Следует отметить, что УВ на основе ВВ с высокими механическими показателями получают при проведении графитации с вытяжкой в условиях очень высоких температур (не ниже 2 800 °С). Практически это осуществить довольно трудно. Тот же эффект, но при более низких температурах получается, если в качестве предматериала использовать ПАН-волокно. Поэтому целесообразнее для получения высокопрочного высокомодульного волокна применять ПАН-волокна [Там же].

14.4. Получение материалов с особыми свойствами

Для развития ракетной и космической техники, автомобилестроения, химического аппаратостроения и других отраслей народного хозяйства необходимо создание термостойких и химостойких материалов, которые в течение длительного времени сохраняли бы эксплуатационные свойства при работе в агрессивных средах при температуре 350...600 °С. Такими материалами являются композиты с металлической, керамической, углеродной матрицами, армированными УВ [64].

УВ наряду с комплексом уникальных свойств (высокие прочностные и упругие характеристики, а также химостойкость, малая плотность) обладают существенным недостатком — активно окисляются на воздухе, начиная с температуры 350 °С, со снижением физико-механических свойств, ограничивая области их практического использования.

Кроме того, поверхность УВ чувствительна к воздействию матриц различных типов, особенно металлической, вследствие их химического взаимодействия на межфазной границе «волокно—матрица», что отрицательно сказывается на физико-механических характеристиках композита и снижает межслоевую прочность.

С целью повышения термоокислительной устойчивости углеродных волокнистых материалов (УВМ) и лучшей реализации упруго-прочностных и адгезионных свойств УВ в композиционных материалах с различными типами матриц на УВМ наносят защитные (барьерные) покрытия. К широкому классу соединений, обладающих рядом ценных свойств, делающих их перспективными для модифицирования УВ, относятся карбиды тугоплавких металлов.

Из большого класса карбидов для модифицирования УВМ выбраны карбиды кремния и титана (SiC и TiC). SiC и TiC имеют высокие температуры плавления и начала активного окисления, высокие показатели твёрдости и прочности, отличаются высокой химической стойкостью. Они наиболее пригодны для нанесения на УВМ различных текстильных структур в виде плёночного покрытия [68].

Выбранные химические реагенты — карбиды кремния и титана — представляют собой бесцветные жидкости с невысокой температурой кипения — 57 и 136 °С соответственно, что позволяет значительно снизить температуру процесса газофазного осаждения покрытия, основанного на реакции восстановления водородом галогенидов (хлоридов) тугоплавких металлов в среде природного газа. Температура процесса газофазного нанесения покрытий SiC и TiC составляет 1300...1350 °С, HfC и TaC — выше 2000 °С.

На основе изложенного разработан процесс получения модифицированных УВМ с покрытиями SiC и TiC . Однако исследование свойств модифицированных УВМ показало, что тонкое однослойное покрытие недостаточно эффективно, так как в нём возможны случайные дефекты, что приведёт к появлению в материале открытых, незащищённых участков УВ. С увеличением массы УВМ и соответственно толщины слоя покрытие становится менее устойчивым к механическим и тепловым ударам.

В связи с этим решение проблемы следует искать путём создания пакетных многокомпонентных покрытий из двух и более тонких слоёв. В таких покрытиях сочетаются наилучшие качества каждого из слоёв и исключается развитие сквозных трещин и других дефектов, что усиливает эффективность защиты материала от окисления.

В качестве подложки для нанесения покрытий были использованы УВМ различных текстильных структур (сетка, ткань, трикотаж, лента, жгут) марок «Урал», УКН, ЛУ. У образцов, модифицированных УВМ, с карбидными покрытиями исследованы термоокислительные характеристики на воздухе и в среде кислорода, а также физико-механические свойства и морфологические особенности, структура поверхности. Полученные данные свидетельствуют о снижении скорости разложения и уменьшении потерь массы УВМ с покрытиями по сравнению с исходным материалом.

Морфология поверхности УВМ с защитными покрытиями с помощью РЭМ свидетельствует о монолитности слоя покрытия толщиной до 1 мкм. УВМ с защитными покрытиями могут использоваться в качестве фильтровальных материалов для очистки высокотемпературных газовых сред от мелкодисперсных фракций абразивных и сажевых частиц, в условиях многократного использования при температуре до 1000 °С в воздушной среде.

14.5. Влияние примесей и условий образования на свойства углеродных волокнистых материалов

Примеси в сырье оказывают существенное влияние на качество получаемой продукции, что подтверждено приводимыми далее результатами исследований. По данным проведенных исследований двух образцов УВМ с различным содержанием серы было установлено, что переход в поликристаллический графит начинает зависеть от температуры уже $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$. По профилю дифракционного максимума 002 образца УВМ на основе высокосернистого нефтяного кокса с содержанием серы 2,5 масс. % видна его асимметричность, в отличие от образца УВМ с серой 0,64 масс. %.

Асимметрия максимума свидетельствует о структурной неоднородности материала, поэтому было проведено разделение такого максимума на два симметричных. Анализ результатов разделения показал, что высокосернистый УВМ, термообработанный в интервале $1\,200\text{--}2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, состоит из двух компонентов — крупных областей когерентного рассеивания ОКР_1 с размером вдоль оси «с» более 100 нм и величиной $\text{Ad}/d' < 0,002$ ($d'_{002} = 0,3374$), и из ОКР_2 , средний размер которого вдоль оси «с» по мере роста температуры увеличиваются от 0 до 40 нм, а значение d'_{002} плавно уменьшается с 0,3440 до 0,3416.

Соотношение количества ОКР_1 и ОКР_2 зависит от содержания серы в исходном коксе. Так, в образце УВМ на основе кокса с 2,5 масс. % серы содержание ОКР_1 при $1\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 15 %, при $1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается до 36 %, затем уменьшается — при $2\,000$ и $2\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно до 12 и 0 %. В образце с содержанием серы 1,5 масс. % температурный интервал сосуществования двух фаз значительно уже ($1\,500\text{--}1\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$). При температуре $1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ количество ОКР_1 составляет 16 %, при $1\,700\text{ }^{\circ}\text{C}$ — 1 %, при $1\,900\text{ }^{\circ}\text{C}$ дифракционный максимум становится симметричным.

Исследования химического состава образцов показали, что активный рост кристаллов графита происходит в интервале интенсивного удаления серы при температуре $400\text{--}1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$. При термообработке в вакууме процесс активного роста кристаллов графита в ультрадисперсной матрице затормаживается, хотя сульфуризация происходит также активно. Профили дифракционных максимумов 002 образцов УВМ на основе коксов с содержанием серы 0,5; 0,7 и 1,5 масс. % симметричны, асимметричен профиль образца с содержанием серы 2,5 %, но количество ОКР_1 в два раза меньше. При $1\,400$ и $1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно 8 и 12 % против 15 и 36 %.

Введение в состав УВМ на основе кокса с 2,5 масс. % серы количества железа 10 масс. % изменяет характер рекристаллизации в интервале температур $1\,200\text{--}1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$. При $1\,400$ и $1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$ количество ОКР_1 составляет соответственно 15 и 20 %, что почти в два раза меньше, чем в образце без добавки. Активное формирование ОКР_1 начинается при температурах $>1\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температурный интервал сосуществования двух фаз более широкий — до $2\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [213].

Добавка 1,0 масс. % Fe_2O_3 в состав образца с 1,5 масс. % серы привела к уменьшению количества ОКР_1 в сравнении с образцом без добавки в два раза и сужению области сосуществования двух фаз ($1\,500\text{--}1\,800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Введение 0,2 масс. % Fe_2O_3 в состав образца из малосернистого кокса (0,64 масс. % серы) не изменило характера протекания структурных преобразований при термообработке.

Введение 1,5 масс. % дисперсного оксида хрома в состав образцов из кокса с содержанием серы 0,3 масс. % после термообработки в интервале температур 1 400...1 800 °C привело к асимметричности дифракционных максимумов 002. Формирование крупных кристаллов графита происходит в низкотемпературной области — количество ОКР₁ при 1 400 и 1 600 °C соответственно 5 и 8 %, при 1 900 °C и выше выделить эту фазу не удаётся.

Анализ влияния добавки металлов показывает, что стимулирование массопереноса в этом случае обусловлено появлением новой фазы — твёрдого раствора углерода в металле или образованием карбидов, с участием которой формируются крупные кристаллы графита по растворноосадительному механизму.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что активный рост крупных кристаллов в углеродной ультрадисперсной матрице (при относительно низких температурах — 1 400...1 600 °C) УВМ на основе высокосернистых коксов обусловлен образованием новой фазы — соединения углерода и серы. Рекристаллизация УВМ происходит по растворноосадительному механизму. При дальнейшем повышении температуры время существования этой фазы сокращается, поэтому за меньшее время успевает сформироваться меньше кристаллов графита. В процессе термообработки УВМ в вакууме процесс десорбции карбида серы происходит при более низких температурах (до 1 500 °C), поэтому активного роста кристаллов графита не происходит.

Относительно использования высокосернистых коксов в качестве сырья для получения УВМ результаты проведённых исследований могут быть использованы для создания научных основ технологии их промышленной переработки. При создании соответствующего аппаратного оформления УВМ на основе высокосернистых коксов можно производить путём термообработки обожжённых заготовок на стадии графитации при пониженном давлении газовой среды или путём повышения скорости нагрева на этой стадии, что позволит сократить время существования фазы, способствующей росту крупных кристаллов в углеродной матрице. Второй вариант был реализован на ОАО «ЧЭЗ» при получении графитированных заготовок на основе высокосернистого (содержание серы 1,5 %) нефтяного кокса производства ОАО «Завод «Сланцы»» [226].

Учитывая, что в процессе термообработки наибольшее количество совершенных кристаллов графита образуется в ультрадисперсном высокосернистом материале при 1 400...1 600 °C, вызывая растрескивание материала, было предложено поднять скорость нагрева заготовок в этом температурном интервале. Это позволило сократить продолжительность пребывания материала в опасном интервале температур, уменьшить количество кристаллов и их размеры.

Для этого проведена корректировка электрических режимов графитации. Средняя мощность, задаваемая в печь графитации в диапазоне температур 1 400...1 600 °C, увеличена на 300 кВт. Корректировка температуры прокаливания позволила достичь при графитации заготовок на основе высокосернистого кокса таких же выходов годной продукции, как и в случае графитации заготовок на основе малосернистого нефтяного кокса Туркменбашинского НПЗ (содержание серы 0,5 %), — 94 %.

Это позволяет в значительной мере решить в стране проблему дефицита нефтяных коксов, пригодных для получения графитированных электродов.

14.6. Разработка методов повышения качества углеродных волокнистых материалов

Высокие значения удельной прочности и жёсткости, термической, радиационной и коррозионной стойкости и износоустойчивости обуславливают широкое применение композитных материалов (КМ) для изготовления разнообразных изделий в аэрокосмической, оборонной, металлургической, машиностроительной, нефтегазовой и химической промышленности, в атомной энергетике и т. д. Особенно они незаменимы при изготовлении токоподводящих и футеровочных элементов конструкций в связи с их низким удельным электрическим сопротивлением, высокой теплопроводностью, термической стойкостью.

Однако для расширения внедрения в промышленности и повышения их качества необходимо уменьшить расход энергетических и трудовых ресурсов, сырья и вспомогательных материалов. Особенно высоки затраты при изготовлении КМ на армирующие элементы углеродного волокна ВМН-4М, получаемые в ОАО «ЧЭЗ» методом высокоскоростной, высокотемпературной обработки (скорость нагрева более 1 000 °С/мин), которые на изготовление 1 т составляют 262,0 р. при общих затратах 873,8 р., то есть 33,3 % [214].

В настоящее время в России единственный экспериментальный завод при ВНИИСВ (Тверь) имеет мощность 72 т ПАН-нити в год, при потребности более 200 т. В связи с этим были проведены исследования по определению закономерности формирования структуры и свойств углеродных волокнистых материалов в зависимости от технологии их получения и состава исходного сырья. В качестве основы для разработки были выдвинуты следующие положения:

1. Для исключения возможности конденсации смолистых продуктов минимальная температура газовой среды во всех точках рабочего пространств, печи и трубопроводов системы газоудаления должна быть выше температуры их конденсации.

2. Для исключения возможности попадания атмосферного воздуха необходимо поддерживать в рабочем пространстве печи избыточное давление инертного газа. Проведённые исследования позволили установить, что конденсация смолистых продуктов наблюдается при снижении температуры на входе в печь ниже 400 °С, что приводит к снижению прочности УВ. Поэтому термообрабатываемые жгуты поступают в печь разработанного устройства при температуре не менее 400 °С. Инертный газ подаётся в центр печи и, обогащённый летучими продуктами деградации ПАН-волокна, выходит через регулируемые створки на входе и выходе из печи в атмосферу, где подхватывается потоками воздуха, создаваемыми вентилятором системы газоудаления через вытяжные зонты у трубопровода [Там же].

Резкое снижение величины Опл происходит при концентрации кислорода в газовой среде ВТО, большей 0,7 %. В связи с этим была проведена реконструкция устройства на выходе газового потока из печи, не допускающего конденсации смолистых продуктов, путём установки под термообрабатываемыми жгутами металлической пластины, нагреваемой до заданной температуры нагревателем (АС № 1558132).

Разработано также устройство для предкарбонизации термостабилизированного ПАН-волокна, допустимая концентрация кислорода которым достигается при равенстве показаний вакууметров на трубопроводах отвода газов от патруб-

ков для ввода и вывода жгутов и при расходе инертного газа не менее 6 м³ (АС № 1485684).

Для определения оптимальных значений технологических параметров получения супервысокомодульного УВ на основе ПАН-волокна были проведены исследования по наработке образцов при различных условиях (термообработанные при одинаковых температурах, но с разной нагрузкой).

Исследованием установлено, что наибольшая величина модуля упругости УВ достигается при удлинении 7,5 %, дальнейшее увеличение температуры не приводит к росту модуля упругости и влечёт за собой только увеличение энергетических затрат. Таким образом, определена оптимальная величина удлинения при получении УВ марки ВМН-4М — 7,5 %.

Для выявления зависимости физико-механических свойств и структурных параметров УВ от скорости подачи жгутов в процессе ВТО на установке УГ-6А (А) была проведена серия экспериментов с одинаковым удлинением и температурой обработки, но с разной величиной скорости подачи жгутов. В соответствии с директивным технологическим процессом получения УВ марки ВМН-4М скорость подачи жгутов должна быть 300 м/ч. Как следует из полученных данных, этой скорости действительно соответствует наибольшее значение модуля упругости и наименьшее значение прочности. Однако при увеличении скорости подачи жгутов до 550 м/ч (в 2,8 раза) наблюдается второй максимум модуля упругости и минимум прочности. Таким образом, скорость подачи жгутов при получении супервысокомодульного УВ марки ВМН-4М может быть увеличена в 1,8 раза, при этом обратно пропорционально снизятся энергетические и трудовые затраты, расход дорогостоящих элементов графитовой фурнитуры установки УГ-6А (АС № 1635612).

Таким образом, на основании обобщения результатов комплексного исследования структуры и свойств углеродных волокон и углеродных композиционных материалов на основе нефтяных коксов на различных этапах процесса их получения решены научно-технические проблемы совершенствования и стабилизации технологии их производства, повышения экономической эффективности, расширения отечественной сырьевой базы. Основные результаты исследований заключаются в следующем:

1) определены причины низкого качества высокомодульных и нестабильного качества высокопрочных УВ на основе ПАН-волокон;

2) выявлены закономерности поэтапного формирования в процессе термообработки структуры и свойств углеродных композиционных материалов (искусственных графитов) на основе высокосернистых коксов;

3) предложено изменить значения технологических параметров стадии ВТО УВ марки ВМН-4 для достижения выявленного в работе значения критической скорости нагрева углеродного волокна (1 900 °С/мин), что позволило уменьшить трудовые и энергетические затраты, расход элементов графитовой футеровки печи ВТО;

4) проведённое на основе результатов исследований комплексное совершенствование всех стадий технологического процесса позволило на ОАО «ЧЭЗ» освоить серийный выпуск супервысокомодульного волокна ВМН-4М для создания нового поколения основного технологического оборудования (АС № 1436442);

5) введение в технологический процесс установленного в оптимальном значении удлинения волокна ВМН-4М при повторной ВТО позволило увеличить выход годной продукции за счёт снижения брака по низкому значению удельного модуля упругости и получить в 2000 г. в ОАО «ЧЭЗ» годовой экономический эффект 14 299 тыс. р.

14.7. Использование и переработка отходов высокомодульных углеродных волокон

Технология производства УВ включает в себя процессы формирования исходных волокон и три стадии термической обработки: высокотемпературный пиролиз при температуре 400 °С (удаляются низкотемпературные продукты деструкции, образуются шитые и циклические структуры), карбонизация при температуре 800...1 500 °С и графитация до температуры 2 000...3 000 °С. При карбонизации и графитации происходит выделение водорода и гетероатомов в виде летучих соединений, образуется углеродный полимер с заданной степенью упорядоченности. Карбонизация и графитация волокон проводится в инертной среде под нажатием [171].

Графитизация позволяет получать высокомодульные УВ (ВУВ) с модулем упругости не менее 450 ГПа, имеющие предел прочности до 4 000 МПа. УВ обладают рядом уникальных свойств, позволяющих применять их в различных областях промышленности. Обладая низкой плотностью (1,7 г/см³ против 2,8 г/см³ у алюминия и 7,8 г/см³ у стали) и высокими упруго-прочностными свойствами, УВ не имеют конкурентов при создании жёстких и жаропрочных конструкций из углеволокнистых компонентов.

Высокие механические, включая фрикционные и антифрикционные, свойства позволяют применять УВ для изготовления подшипников скольжения и узлов трения, деталей твёрдо-жидкотопливных ракетных двигателей из углерод-углеродных композитов, использовать в силовом бандаже для пресс-форм и крепёжных изделиях для тепловых узлов. Широкое применение УВ находят для изготовления ответственных изделий практически во всех отраслях промышленности, в том числе в автомобиле- и кораблестроении, в авиационной и космической технике, при изготовлении нагревательных элементов, в фильтрах для очистки воды и т. д.

В России в настоящее время монополистом по изготовлению изделий из УВ является предприятие ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (ООО «ЗУКМ», Челябинск), который производит высокомодульные углеродные волокна. В процессе производства таких материалов образуются отходы, которые являются ценным сырьём. Сравнительная характеристика свойств волокон приведена в табл. 14.2.

Основными направлениями использования отходов высокомодульного углеродного волокна являются следующие:

- 1) производство высокотемпературных углеродных теплоизоляционных материалов;
- 2) использование отходов волокон как армирующей добавки при производстве огнеупоров, бетонов, углепластиков;

Таблица 14.2

Сравнительные свойства углеродных волокон

Показатель	Низко-модульные	Средне-модульные	Высоко-модульные	Высоко-прочные
Плотность, г/см ²	1,4...1,6	1,4...1,7	1,6...2,0	1,7...1,9
Модуль упругости, ГПа	40...60	70...180	300...400	200...300
Прочность на разрыв, ГПа	0,6...1,0	1,0...2,5	1,5...3,0	2,0...4,0
Относительное удлинение, %	1,5...2,0	1,2...1,6	0,5...0,6	1,0...1,3

3) производство сорбентов, материалов санитарно-гигиенического направления и средств индивидуальной защиты [180].

Спрос на такие материалы и изделия особенно высок в Уральском и Сибирском экономических районах в связи с расположением на этих территориях крупных промышленных предприятий.

Особенно высок спрос на углеродный теплоизоляционный материал УТМ-1, выпускаемый ООО «ЗУКМ», основные показатели качества которого приведены в табл. 14.3.

Таблица 14.3

Основные технические характеристики УТМ-1

Показатель	Значение
Плотность, не более, г/см ³	0,2±0,05
Коэффициент температуропроводности, Вт/(м·К)	0,35

Главные преимущества УТМ-1:

низкая плотность, высокая термостойкость, химическая инертность, низкая теплопроводность при высокой температуре. УТМ-1 стоек к воздействию температуры до 3 000 °С в инертной среде и до 2 000 °С в среде, защищённой

от прямого воздействия воздуха. Назначение УТМ-1 — теплоизоляция электрических и индукционных высокотемпературных вакуумных печей и печей, работающих в нейтральной газовой среде. Он применяется также для изготовления плит и других теплоизоляционных материалов.

Одним из перспективных направлений использования дискретных отходов является изготовление из отходов ВУВ армированных огнеупорных изделий, бетонов, углепластиков. Для этих целей ООО «ЗУВМ» выпускает дискретные углеродные волокна, свойства которых представлены в табл. 14.4.

Таблица 14.4

Свойства дискретных отходов углеродного волокна

Отходы по виду обработки	Плотность (г/см ³), не менее	Размеры фракций
Мелкорезанные	1,64	5...20 мм
Измельчённые	1,64	0,5...2 мм
Размолотые	1,64	до 650 мкм

Введение таких отходов в огнеупорную шихту обеспечивает трёхмерное объёмное упорядочение и повышает долговечность материала, снижение усадки в процессе термообработки, в результате чего значительно возрастает трещиностойкость и ударная вязкость огнеупоров и уменьшается их масса при неизменных

прочностных показателях. Разрушение огнеупоров происходит при более высокой деформации, они становятся вязкими, а не хрупкими.

Наполненный УВ-бетон более устойчив к растрескиванию, резким колебаниям температуры и имеет высокую водостойкость. По сравнению с железобетоном армирование бетона УВ позволяет значительно снизить вес и увеличить упруго-прочностные характеристики уникальных строительных сооружений.

Дискретные отходы УВ применяются в качестве наполнителя для армирования различных видов пластика, при этом улучшаются механическая прочность, теплозащитные свойства и увеличивается химическая стойкость углепластика. Армированные УВ пластики имеют низкую плотность ($1,3...2,1 \text{ г/см}^3$) и высокую механическую прочность (до 1 000 МПа), что и предопределяет всё более широкое их использование в различных видах техники.

Особенность волокнистой композиционной структуры заключается в равномерном распределении высокомолекулярного волокна в пластичной матрице, содержание может быть достигать 75 %. Твёрдость дискретных отходов ($1,64...1,70 \text{ г/см}^3$), высокая температура их эксплуатации, стойкость к термическому удару и износу позволяют использовать дискретные ВУВ во фракционных углепластиковых материалах нового поколения.

Дискретные отходы ВУВ могут быть использованы для получения сорбентов, применяемых для фильтрации агрессивных сред и очистки воды, а также для изготовления головных уборов, масок и т. д. санитарно-гигиенического назначения.

Важным направлением применения дискретных отходов является также создание нетканых материалов для обеспечения безопасности жизнедеятельности и работы в экстремальных условиях. Это нетканые материалы для защиты от пожара, кислот, сильнодействующих ядовитых веществ, изготовления респираторов и многие другие материалы.

Углеродные волокна, а также их отходы, в том числе и отходы ВУВ, являются перспективным сырьём для производства высокотехнологичных композитов с уникальными свойствами. Без сомнения, это материалы XXI в., обладающие большим потенциалом применения.

14.8. Использование графитовых отходов для изготовления стройматериалов

Состав и свойство графитовой пыли и скрапов зависят от марки получаемого чугуна, размеров агрегатов (миксеров), улавливающего оборудования и т. д. [96]. Процессы обогащения и измельчения графитсодержащих скрапов энергоёмки, и для их внедрения требуются значительные капиталовложения, а поэтому они пока не внедряются в металлургии, хотя затраты на их переработку относительно быстро окупаются. Однако графитовые отходы даже без обогащения находят широкое применение на металлургических предприятиях для получения различных огнеупорных и теплоизоляционных материалов.

Графитовая пыль может быть использована для получения теплоизоляционных материалов в смеси с алюмохромовой связкой и отработанным алюминийсодержащим катализаторам (АС № 1440893), а для защитных огнеупорных материалов — в смеси с огнеупорной глиной, алюмохромфосфатным связующим, карбидом

кремния и отработанным катализатором (АС № 1526881) путём формирования и сушки изделий.

Графитовые отходы можно также применять для двухслойного торкретирования промежуточных ковшей (АС № 2047419) путём нанесения на предварительно нагретую до температуры 100...350 °С кирпичную футеровку ковша торкрет-смесь с добавкой графита и СДБ. Графит, применяемый при получении многих огнеупорных материалов, при определённых условиях можно заменить графитовой пылью, особенно в тех случаях, когда в огнеупорной массе содержатся компоненты, близкие по составу к графитовой пыли. На основе графитовой пыли в смеси с магнийсодержащим наполнителем, фосфатом натрия, глинозёмом и карбидом кремния можно получать безусадочный огнеупорный материал (АС № 1691351), а для повышения термостойкости и шлакоустойчивости — в смесь к графитовой пыли добавляют алюмохромфосфатное связующее, нитрит кремния и оксид алюминия (АС № 1616880).

Графитовую пыль можно использовать вместо графита при изготовлении огнеупорной массы с повышенной термомеханической стойкостью в смеси, содержащей дополнительно оксид магния, глинозём, жидкое стекло и периклаз (АС № 1636395), а при получении глинозёмистого цемента к графитовой пыли добавляют алюмофосфатную связку и оксид алюминия (АС № 240545). Графитовой пылью можно также заменить кристаллический графит в противопопригарном покрытии с повышенной прочностью и газопроницаемостью, вводя в реакционную смесь перед применением оксид железа, жидкое стекло и поливиниловый спирт (АС № 1652021).

Более проста и менее энергоёмка технология получения графита из графитсодержащей пыли, так как при обработке не требуется стадия измельчения. Такие пыли перерабатывают двумя способами в зависимости от содержания в них графита. Пыли, содержащие 60...90 % графита, экономичнее обогащать флотацией с последующей химической обработкой на металлургическом предприятии и применять для изготовления различных огнеупорных материалов.

Г л а в а 15

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТВЁРДЫХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

15.1. Применяемые и перспективные методы утилизации твёрдых бытовых отходов

1. Утилизация бытовых отходов в Челябинской области. Актуальной проблемой в Челябинской области являются совмещённые свалки бытовых и хозяйственных отходов. Строительство новых полигонов сдерживается отсутствием достаточного финансирования. На 1 января 2012 г. в области насчитывалось 602 места размещения твёрдых бытовых отходов (ТБО) на площади 10 197 га, в том числе 6 полигонов. Строительство полигонов ведётся неудовлетворительно из-за отсутствия денежных средств.

Наращение объёмов накопленных отходов осложняет экологическую обстановку в городах и посёлках области. В процессе хранения ТБО на полигонах (свалках) идёт разложение органической части, особенно пищевых отходов, а возгорание отходов (пластмасс, кожи, резиновых изделий и т. п.) приводит к выделению в атмосферу токсичных веществ, образуются ядовитые продукты — диоксины, фураны и т. д. [91; 96].

В мировой практике применяются в основном три способа переработки и утилизации ТБО: вторичная переработка и использование отходов, хранение ТБО на полигонах и свалках, сжигание отходов на мусоросжигательных заводах (МСЗ).

Вторичное использование ТБО даже в США составляет только 13,1 % (в России 1,3 %) [15]. В основном ТБО складываются на полигонах и свалках. В США на полигонах и свалках хранится 72,7 % ТБО, в Канаде — 80 %, а в России — 96,5 %.

Сжигание ТБО на МСЗ позволяет почти на 85 % уменьшить объём отходов, для хранения 1 т шлака потребуется площадь 0,1 м². В процессе сжигания от ТБО легко отделяются магнитные металлы; исключается запах и заражения; ликвидируется раздувание отходов ветром.

Однако технология сжигания ТБО имеет и существенные недостатки:

1) при традиционной технологии сжигания ТБО образуется значительное количество диоксинов, что недопустимо, и для их улавливания требуется строительство очистных сооружений;

2) высокие затраты на строительство при МСЗ-комплексов участков по сортировке отходов, отделения от ТБО полимеров, отходов резины, кожи и металлов;

3) необходимость применения высокой степени дозирования ТБО в связи с их различным химическим и минералогическим составом;

4) требуется высокая коррозионная стойкость применяемого оборудования [51; 96].

В Челябинске было проведено промышленное испытание по сжиганию ТБО в печах металлургического предприятия [96]. В эксперименте уничтожено 36,5 т. ТБО. Процесс сжигания продолжался примерно 40 ч с изотермической выдержкой при максимальной температуре в течение 20 ч. Объём ТБО после сжигания уменьшился на 70...90 %. Полученный осадок содержал SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , причём содержание Al_2O_3 колебалось в пределах 5,8...10,1 %, а отношение CaO/SiO_2 (основность остатка) — от 0,20 до 0,75 при среднем значении 0,44.

В тройной системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ такие вещества имеют температуру плавления 1 200...1 300 °С. Дымовые газы необходимо было очищать, а возможно, и обжигать.

В Челябинске был разработан проект и сделана попытка строительства мусоросжигающего специализированного завода «Термозкология» с применением отечественных котлов и получением пара. Проект разработан специалистами и научными работниками Всероссийского теплотехнического научно-исследовательского института. По проекту предусматривалось извлечённый чёрный металл направлять во «Вторчермет», образующийся шлак — на изготовление шлакоблоков или на строительство дорог, уловленную золу — для производства высокоэффективного силикатного кирпича. Однако проектом не был решён вопрос очистки газов от токсичных продуктов, и завод не был построен.

Практический опыт переработки ТБО показывает, что выбор оптимальной технологии переработки ТБО осуществляется на основе технико-экономического анализа работы предприятий по переработке ТБО в различных странах следующими методами утилизации:

1. Складирование — полигон, отвечающий требованиям охраны природы с высокоинтенсивными технологическими процессами (деление на секции, уплотнение, отведение и циркуляция фильтрата и др.).

2. Сжигание — без предварительной сортировки в слоевой топке с наклонной переталкивающей колосниковой решёткой, многоступенчатой очисткой газов, раздельным отведением шлака и золы, утилизацией тепловой энергии.

3. Компостирование — биотермическое обезвреживание отходов с получением компоста и выделением металлов.

4. Компостирование + пиролиз — биотермическое обезвреживание отходов с последующей классификацией и выделением металлов, минеральной и органической части, пиролиз минеральной части, очистка отходящего газа.

5. Сортировка — заводы, предусматривающие механическую сортировку всех полезных компонентов, с получением компоста из органической части ТБО методом аэробного биотермического компостирования [96].

2. Особенности термических методов обезвреживания токсичных ТБО. Многие токсичные отходы, особенно I класса опасности, сложно или неэкономично подвергать утилизации с получением даже необходимых в промышленности продуктов. Хранить же их длительное время небезопасно, поэтому такие токсичные отходы должны быть обезврежены. Для обезвреживания токсичных отходов в зависимости от их агрегатного состояния, токсичности и химического состава рекомендуется применять следующие процессы [97]:

1. Жидкофазное окисление. Его экономичнее использовать для обезвреживания жидких токсичных отходов и осадков сточных вод. Процесс проводится

окислением кислородом органических и элементоорганических примесей сточных вод при температуре 150...350 °С и при давлении 2...28 МПа. В процессе окисления образуются органические кислоты, в основном муравьиная и уксусная, или CO_2 , H_2O и N_2 . Такие процессы применять для окисления токсичных отходов неэкономично, кроме того, для этого процесса требуется дорогостоящее коррозионностойкое оборудование.

2. Гетерогенный процесс. Существует три разновидности: термокаталитическое окисление, термокаталитическое восстановление и парофазовое каталитическое окисление. Термокаталитическое окисление применяется при температуре 250...400 °С для обработки веществ или отходов, содержащих CO , H_2 , углеводороды, NH_3 , фенолы, альдегиды, кетоны и другие канцерогенные вещества с образованием углекислого газа, воды и азота. Также такой процесс применяется для глубокого окисления токсичных продуктов при температуре 600...800 °С, не допуская окисления токсичных отходов, содержащих даже в небольшом количестве P , Pb , As , Hg , S .

Термокаталитическое восстановление применяется для обезвреживания газобразных отходов, включающих в себя нитрозные газы, содержащие NO_x .

Парофазное каталитическое окисление применяется для перевода органических примесей стоков в парогазовую фазу с последующим окислением их кислородом. Все эти процессы используются только в комплексе, как отдельная стадия с другими методами.

3. Огневая переработка — процесс высокотемпературного разложения и окисления токсичных отходов с образованием нетоксичных или малотоксичных дымовых газов, содержащих SO_x , P , N_2 , H_2SO_4 , HCl , соли щелочных и щёлочноземельных элементов, инертные газы. По необходимости применяются различные режимы переработки отходов: сжигание отходов при температуре 1 200...1 300 °С; огневой окислительный или восстановительный метод и огневая регенерация — процесс извлечения из отходов реагентов. Таким методом можно перерабатывать и высокотоксичные отходы.

4. Пиролиз углерод- и углеводородсодержащего сырья. Под пиролизом понимают процесс термического разложения веществ без доступа кислорода, в результате чего образуется пиролизный газ, смолистые вещества и твёрдый остаток. Количество и состав образующихся при пиролизе продуктов зависит от состава перерабатываемых веществ, конструкции установки и температурного режима. В таком процессе образуется высококалорийный пиролизный газ, жидкий продукт и углеродистый остаток [105].

Пиролизные процессы в зависимости от состава сырья, условий и конструкции установок в промышленности бывают трёх видов:

- низкотемпературный пиролиз, протекающий при температуре 450...550 °С и характеризующийся минимальным выходом газа, максимальным количеством смол (масел) и твёрдого остатка;
- среднетемпературный пиролиз, протекающий при температуре 800 °С и характеризующийся повышенным образованием газа и уменьшенным выделением смол;
- высокотемпературный пиролиз, протекающий при температуре 900...1 100 °С и характеризующийся максимальным образованием газа и минимальным выделением смолистых веществ и низким образованием твёрдых отходов.

15.2. Перспективные направления переработки отходов пластмасс

В зависимости от химического состава, структуры и состава присадок применяются следующие направления переработки и утилизации отходов полимеров:

- физические методы;
- химические методы, в том числе сжигание и пиролиз отходов;
- физико-химические методы;
- захоронение на полигонах и свалках [242; 244].

В связи с тем, что получаемые отходы полимерных материалов различаются не только по химическому составу, но и по механическим свойствам, во всех случаях при их переработке наиболее сложной является стадия по сортировке полимерных материалов. Идеальная сортировка отходов должна обеспечить разделение их не только по видам, маркам, цвету, но и по форме, степени загрязнения, содержанию инородных материалов, физико-механическим свойствам и т. д. Особенно сложно выполнять сортировку отходов при отсутствии маркировки полимеров и резины, содержащих различные наполнители (стекловолокно, стеклопластики, наполнители, лакокрасочные материалы и т. п.). Все виды крупных размеров и форм отходов полимеров и резины перед переработкой подвергаются измельчению.

Для измельчения таких отходов применяются различные методы и механизмы, различающиеся по характеру и скорости нагрузки, конструкции рабочих органов и т. п. Наиболее эффективным режущим инструментом являются, в зависимости от формы отработанных изделий и их свойств, абразивные ленты и круги, гильотины, борторезки, дисковые ножи, прессы, вальцы, роторно-ножевые дробилки и другое оборудование. Степень измельчения отходов полимеров и резины определяется размером ячеек сит, ограждающих камеру помола со стороны выхода измельчающего материала. Размер частиц измельчённых отходов колеблется от 3...5 до 25...30 мм в зависимости от условий их дальнейшего использования.

В настоящее время в зависимости от состава отходов термопластичных полимеров чаще всего применяются различные методы литья: литьё под давлением, литьё под давлением с предварительным сжатием расплава или с наложением механических колебаний, литьё полимеров с добавкой керамических или металлических порошков, литьё с газом и т. д.

Некоторые полимеры в результате обратимости реакций их образования могут снова разлагаться до исходных веществ. Образующиеся в процессе расщепления продукты можно повторно использовать в качестве сырья для проведения процесса поликонденсации или добавки к первичному сырью. Однако имеющиеся в этих продуктах примеси часто не позволяют получать полимерные изделия высокого качества, но их чистота достаточна для изготовления литьевых масс, легкоплавких и растворимых клеев.

Применяется также переработка таких отходов полимеров методом термического гидролиза под давлением. Этот метод энергетически более выгоден, чем пиролиз, так как в оборот возвращаются химические продукты высокого качества, но для их переработки необходима не только высокая очистка полимеров, но и разделение их по маркам.

По сравнению с гидролизом для расщепления отходов термопластов более экономичным является метод гликолиза, в процессе которого деструкция полимеров

происходит при более высокой температуре и давлении с применением различных катализаторов. Перспективным методом переработки не только термопластов, но и реактопластов является процесс их расщепления при температуре 150 °С и давлении 1,5 МПа в присутствии катализаторов и растворителей (метанола, эфиров и т. д.). Например, отходы органического стекла хорошо растворимы в ацетоне, дихлорэтаноле, бензоле и других растворителях. Однако такие методы требуют применения дорогостоящих растворителей и более сложного оборудования.

Многие отходы полимеров, особенно термопластичные материалы, в процессе даже длительной эксплуатации практически не теряют свои физико-химические свойства и поэтому после специальной обработки могут быть использованы для получения различных вяжущих и изделий на их основе [242]. Например, отработанные изделия из полиэтилена и полипропилена, а также плёнки аналогичного состава после очистки от примесей и переплавки в пластмассовую крошку с добавкой наполнителей могут быть повторно использованы для изготовления различных изделий: водопроводных труб, шлангов для полива, черепицы и т. д.

Значительно сложнее получить вяжущие из отходов линолеума, так как он содержит кроме полимеров различных волокнистый наполнитель, который сложно отделить от основной массы. Также сложно получить вяжущие из терморезиновых отходов из-за их сетчатой структуры, которые при нагревании подвергаются деструкции, а получаемый продукт не обладает вяжущими свойствами. Изделия из термопластичной резины имеют чаще всего более низкие температуры плавления, не содержат волокнистых наполнителей и при нагревании не подвергаются деструкции, поэтому из них значительно проще получать вяжущие путём плавления отходов в реакторе и превращения расплава в полимерную крошку.

15.3. Применяемые методы переработки вышедших из строя резиновых изделий

Методы переработки и утилизации резиновых отходов в основном зависят от состава резиновых изделий. Резиновые отходы, образующиеся до стадии вулканизации, практически не отличаются от исходных резиновых смесей и могут возвращаться в производство без значительной обработки. Они могут быть использованы для изготовления шлангов для полива, резиновых коврик, кровельных материалов, рукавиц, поддонов для пола салонов легковых автомобилей и других неотвеченных изделий технического направления. Невулканизированные и частично вулканизированные резиновые отходы также идут на изготовление плит для животноводческих помещений, волнистого шифера и кровельных листов [242; 244].

Более сложно перерабатывать отходы вулканизированной резины, поскольку они обладают высокой эластичностью, то есть способностью к обратным и высоким деформациям, что затрудняет их измельчение. Несмотря на это отработанные вулканизированные резинотехнические изделия и материалы являются ценным вторичным сырьём, но требуют перед утилизацией значительных затрат на измельчение.

В настоящее время широкое распространение получило криогенное измельчение резинотехнических отходов, которое имеет следующие преимущества по сравне-

нию с измельчением при комнатной температуре: уменьшаются энергозатраты, исключаются пожаро- и взрывоопасность, появляется возможность получения мелкодисперсного порошка резины с размером частиц до 0,15 мм. При криогенном измельчении отходы охлаждаются до температуры $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 25 мин в устройствах барабанного типа жидким азотом, расход которого составляет 0,25...1,2 кг на 1 кг измельчаемого материала.

Измельчённые отходы резины возможно использовать для изготовления различных материалов, при этом расход отхода зависит от его дисперсности, а прочностные свойства резины возрастают по сравнению с резиной, содержащей в таком же количестве различные активные минеральные наполнители.

Одной из важнейших стадий переработки отработанных резиновых изделий является получение из измельчённых отходов резины различных изделий. Наиболее широкое применение в промышленности нашли материалы-регенераты, получаемые термомеханическим и водонейтральным методами [244]. Отечественная промышленность выпускает пять марок регенерата, свойства которых приведены в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Свойства выпускаемых марок регенерата

Показатель	РШТ	РСТ	РШ	РКБ	РС
Массовая доля, %, не более					
– летучих веществ при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,6	0,65	–	–	–
– золы	5,0	8,0	7,5	7,0	8,0
Мягкость, мм	2,5...3,5	2,0...4,0	2,0...3,3	2,5...4,5	2,0...3,5
Эластичное восстановление, мм	1,15±0,45	0,52	1,2±0,55	1,2±0,55	0,52
Прочность при растяжении, МПа, не менее	5,39	3,92	5,39	6,86	3,92
Удлинение, %, не менее	400±50	300	420	450	300

Марки РШТ и РСТ получают термомеханическим методом, остальные — водонейтральным. Регенерат является ценным вторичным сырьём и используется при изготовлении резинотехнических изделий, подошвенных резин и шин. Потребление регенерата в шинной промышленности составляет 2 % от каучука, при производстве РТИ — 13 % и обуви — 10 %.

На основе регенерата изготавливают клеи с высоким сопротивлением старению и адгезией к различным материалам. Низкосортный регенерат марок РС и РСТ используют при изготовлении плит для покрытий полов животноводческих помещений, спортивных площадок, а также для производства строительных материалов типа шифера.

Резиновые отходы являются высококалорийным материалом, поэтому их можно утилизировать путём сжигания как источник тепла. Так, например, в Японии с целью получения тепловой энергии ежегодно сжигают 200 тыс. т шин, а в Англии для сжигания покрышек применяется вертикальная циклонная печь диаметром 1,8 м, в которой сжигаются шины при температуре $1\,900\text{...}2\,100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [Там же]. При такой температуре вся сталь, имеющаяся в шинах, расплавляется,

а образующийся шлак гранулируется. Производительность такой установки 1 т/ч, время пребывания шин в печи 25 мин.

Однако наиболее экономично применять не сжигание отходов резины, а подвергать термолизу резиновую крошку, получаемую криогенным измельчением автопокрышек, в печах «кипящего» слоя с получением газа и твёрдого продукта, применение которого повышает качество асфальтобетонных изделий.

15.4. Пенобетон на основе отходов резинотехнических изделий и золы ТЭС

В Ивановском государственном университете в результате проведённых комплексных исследований по использованию отходов резинотехнических изделий (РТИ) и золы для производства пенобетона были научно обоснованы следующие закономерности процессов повышения качества пенобетона:

1. Установлена принципиальная возможность использования отходов РТИ в производстве пенобетона как наполнителя путём приготовления одностадийным методом безусадочной пенобетонной смеси с резиновой крошкой. Выявлено, что применение резиновой крошки и золы ТЭС взамен песка в качестве мелкого заполнителя, взятых в соотношении 1 : 0,5 (по объёму), повышает качество пенобетона.

2. Доказано, что применение резиновой крошки в смеси с золой ТЭС повышает плотность конструктивно-теплоизоляционного бетона до 600...700 кг/м³ и прочность до 1,4...2,0 МПа.

3. Выяснено, что изменение количества вяжущего — цемента приводит к ступенчатому повышению прочности пенобетона, снижая расход цемента до 35 кг на 1 м³ бетона.

4. Показано, что адгезия отработанных резиновых валиков, имеющих неровную, шероховатую, изрезанную трещинами поверхность, с цементным камнем увеличивается при механическом воздействии на оболочку отходов РТИ.

5. Установлено, что введение в состав керамзитобетона золы ТЭС также улучшает технологические свойства смеси (удобоукладываемость, нерасслаиваемость), повышает прочность и однородность бетона.

6. Доказано, что резиновые валики совместно с золой ТЭС и керамзитовым гравием размером 5 мм можно применять в производстве лёгкого бетона [219].

15.5. Особенности получения связующих из отходов термопластов

Основным методом переработки термопластов должно быть их повторное использование по прямому назначению, поскольку эти материалы могут многократно переплавляться, существенно не изменяя свойств. Смешанные отходы термопластов содержат, как правило, вещества, различающиеся механическими и химическими свойствами, что несколько облегчает их сортировку. Разделение смесей термопластов по видам можно осуществлять методом сепарации, основу которой составляет различие в скорости осаждения, размерах твёрдых частиц и их плотности. С помощью этого метода можно разделять до 56 видов материалов, получаемых дроблением отходов резин [96; 244].

Положительные результаты разделения термопластов достигаются также применением флотации в солевом растворе с плотностью, промежуточной между плотностями разделяемых полимеров. Возможно применение изготовления изделий также из смеси отходов термопластов.

Измельчённые отходы термопластов, как правило, подвергаются грануляции. Помимо роторных измельчителей отходов термопластов применяются экструдеры, гранулирование в которых имеет ряд преимуществ, связанных с возможностью использования практически любых отходов, в том числе образующихся при производстве волокон, ткани, трикотажа, при нанесении покрытий и т. д.

Для подготовки к переработке объёмных отходов термопластов, например, плёнки, применяют агломерацию. Размер получаемых в агломераторах частиц изменяется от 2 до 15 мм, насыпная плотность до 400 кг/м³. В процессе агломерации также возможно введение в композицию любых добавок, например, наполнителей, красителей и т. д. Гранулы, получаемые из отходов термопластов, возможно использовать как самостоятельно, так в смеси с первичными композициями изготовления изделий обычными методами переработки пластмасс. В последнее время отходы термопластов используются для получения методами горячего прессования различных строительных материалов: черепицы, асбестоцементных битумизированных листов [Там же].

Качество получаемых изделий приведено в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Характеристика изделий из отходов термопластов

Показатель	Черепица из...		Асбестоцементные листы	Битуминизированные гофролисты
	керамики	отходов		
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	70	60...105	16,5...17,5	106
Плотность, г/см, не менее	2,28	1,9	1,6	1,05
Морозостойкость, циклов, не менее	25	50	25	25
Масса 1 м ² кровли, кг	До 65	18	10...14	6
Водопоглощение, %	10	<1,0	15...28	—
Стоимость 1 м ² , р.		100...150	100 и выше	189,5

Предварительная оценка экономической эффективности производства полимернопесчаных изделий ниже, чем изделий из традиционного сырья.

15.6. Перспективные технологии переработки отходов реактопластов

Отходы реактопластов чаще всего содержат в значительном количестве сетчатые полимеры и различные наполнители, поэтому при нагревании, не плавясь, подвергаются деструкции. В связи с этим переработку таких отходов наиболее экономично вести на предприятии, где они образуются, путём их сортировки, дробления в молотковой или в зубчатой дробилках. Дроблёные отходы можно использовать в виде 10...20 %-й добавки в составе основного сырья или как наполнитель

при изготовлении теплоизоляционных материалов и изделий. Особую сложность при переработке представляют отходы стеклопластиков, для измельчения которых наиболее экономично применять дезинтеграторы, а для измельчения более жёстких пластмасс — отражательную дробилку, схема которой приведена на рис. 15.1 [96; 244].

В отражательных дробилках в связи с многостадийным измельчением получается высокая степень помола ($i = 30...40$) и равномерный по составу измельчённый материал. Такие дробилки высокопроизводительны, их недостатками являются повышенный износ дробящих тел, большое пылеобразование, необходимость точной балансировки роторов.

Для измельчения отходов различных видов линолеума применяются станки с режущими пилами, ножами, и станки, оборудованные абразивными лентами, кругами, дисками или роторно-ножевая дробилка (рис. 15.2).

Получаемый в процессе измельчения материал характеризуется активной поверхностью, волокнистостью, высоким коэффициентом тепло- и звукоизоляции. Изделия из него по основным эксплуатационным показателям не уступают применяемым в настоящее время теплоизоляционным материалам, что подтверждается приведённым в табл. 15.3 результатом [91; 96].

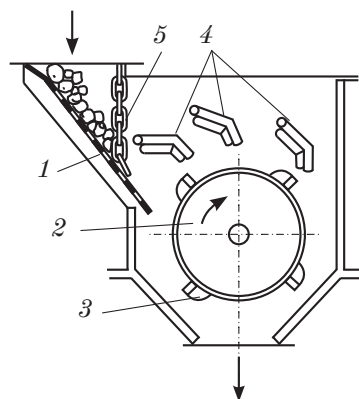


Рис. 15.1. Схема отражательной дробилки: 1 — решётка; 2 — ротор; 3 — лопатка; 4 — щитки, дисковая пила; 5 — цепная завеса

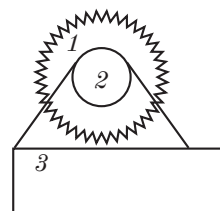


Рис. 15.2. Схема роторно-ножевой дробилки: 1 — дисковая пила; 2 — крепёжный вал; 3 — станина

Таблица 15.3

Характеристика различных утеплителей на основе природного сырья и отходов

Показатель	Минеральная вата, ГОСТ 4640-93	Базальтовое волокно, ТУ 5761-01-08621635-98	Утеплитель синтетический, ТУ 26 040606-25-91
Плотность, кг/м ³	100	120	140
Диапазон рабочей температуры, °С	-150...700	-180...700	-30...160
Сжимаемость, кг/см ²	—	4,0	22,5
Влажность, %	1,0	1,0	0,4
Коэффициент звукопоглощения	0,12...0,94	0,1...0,99	0,43...0,87
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	0,038	0,055	0,050
Цена за 1 м ³ , р. (по данным 2001 г.)	540	600	370

Из приведённых данных видно, что материал на основе отходов может заменить применяемые в настоящее время более дорогие теплоизоляционные изделия, при производстве которых используются дефицитное или токсичное сырьё.

15.7. Характеристика и применение отходов древесины и деревопереработки

В Челябинской области более 30 % территории занято лесами (2 849,7 тыс. га), что создаёт благоприятные условия для развития работ по заготовке древесины и её эффективной переработке [91; 96]. Заготовкой и разделкой древесины в области занимаются 7 лесхозов (Кусинский, Ашинский, Злоказовский, Магнитогорский, Петровский, Александрийский и Саткинский), а переработкой — чесменские хозяйства, мебельные фабрики Челябинска, Миасса, Магнитогорска, Златоуста и других городов. На большинстве предприятий области переработкой древесины занимаются деревоперерабатывающие участки [96].

В процессе ухода за лесными массивами и заготовки древесины образуются отходы: пни, корни, ветки, сучья, хвоя, листья, а также технологические отходы, количество которых зависит от пород деревьев и составляет 8...14 %. Основными отходами предприятий деревообработки являются кусковые отходы (горбыль, срезки, рейки и т. д.), а на мебельных фабриках и на деревоперерабатывающих участках — опилки, стружка, дроблёнка, шлифовальная пыль.

В процессе химической переработки древесины образуются лигнин (сульфатный и гидролизный), древесная смола, уголь и сульфитный лигнин, количество которых зависит от породы древесины и технологии её химической обработки [228].

Отходы, образующиеся при заготовке и обработке древесины, а также при очистке и прореживании лесов, долгое время не собирают, в результате чего они подвергаются гниению и не пригодны для дальнейшего использования. Не используются также отходы разделки древесины (хлысты, крупные вершины деревьев).

Не полностью или неэффективно используются для различного производства опилки и стружка, которые в значительном количестве сжигаются, вывозятся на свалки. В то же время на передовых предприятиях страны и зарубежными фирмами практически все отходы древесины направляются на производство различных материалов и изделий.

Так, кора и щепы широко применяются при изготовлении древесноволокнистых плит (ДВП и ДСП), а также в производстве различных теплоизоляционных материалов [241]. Пни и корни в зарубежных странах широко применяются в производстве бумаги. Известен способ утилизации древесной зелени хвойных пород для получения различных высокомолекулярных спиртов, стеарина, полипрена, ароматических углеводородов, жирных кислот, смолистых веществ и т. д. (АС № 2015150).

Значительное количество отходов образуется в процессе механической переработки древесины (опилки, стружка, мелкие кусковые отходы, рейка, обрубки торцов), которые после сушки и измельчения находят применение для приготовления различных строительных материалов и изделий путём их обработки с добавлением различных вяжущих: фенолформальдегидных смол и их модификаторов — при получении ДВП и ДСП; смеси фенолформальдегидной и карбомидной смолы —

при изготовлении тырсолита, синтетического клея на основе карбамидной смолы — при получении паркелита; цемента — при изготовлении фибролита и опилочного бетона, а с раствором хлорида магния — при получении королита; портландцемента, сульфата аммония, жидкого стекла — при изготовлении цементно-стружечных плит.

Значительное количество коры и кустовых отходов лесопиления и деревообработки можно использовать для изготовления различных декоративных плит с плотностью 300 кг/м³ и пределом прочности на сжатие 21 МПа, а также для различных теплоизоляционных и строительных изделий. Так, на основе отходов шлифования, опилок, карбамидной смолы и полугидрата сульфата кальция разработана технология получения конструкционных теплоизоляционных материалов (АС № 804614), а на основе отходов древесины с добавкой гранулированного доменного шлака и щелочного активатора — арболитовой смеси (АС № 138607). Сырьевую смесь для стеновых блоков рекомендовано изготавливать на основе отходов древесины с добавкой расширяющегося цемента и заполнителя (АС № 761440), на основе опилок и белитоалюминатного цемента (АС № 2016871).

Значительное количество отходов древесины и лесопереработки используется для получения бумаги, целлюлозы, для синтетических волокон, канифоли и т. д. [96].

В процессе химической обработки древесины и её отходов образуется лигнин (сульфатный, сульфитный и гидролизный), который отличается от природного не только по химическому составу, но и по свойствам. Он применяется для получения различных материалов. Образуются также древесная смола, активированный уголь и т. д.

Сульфатный лигнин получают в процессе образования целлюлозы путём обработки древесины едкой щёлочью или сернистым натрием. Полученный в этом процессе чёрный щёлок используют как добавку к фенолформальдегидной смоле при получении бумажных плит, картона, ДСП и как пластифицирующую добавку для улучшения подвижности раствора и снижения расхода цемента при изготовлении различных бетонных изделий.

Сульфитный лигнин, образующийся при кислотном способе производства целлюлозы, представляет собой водный раствор бисульфитов магния или натрия. Его применяют для укрепления низкопрочных материалов и грунтов, а также в качестве пластификаторов цементобетонов. Упаренный сульфитный лигнин (сульфитно-спиртовая барда) используется в строительстве в качестве клеящего пластифицирующего, а также в качестве дубящего средства.

При обработке древесины соляной или серной кислотой при температуре 180...185 °С и давлении 1,2...1,4 МПа образуется гидролизный лигнин. Это сложный конгломерат различных веществ — природного лигнина, полисахаридов, смол, жиров, воска, минеральных и органических веществ. Высушенный и выдержанный в течение 2...3 дней лигнин применяют в цементном производстве для интенсификации размола клинкера, в производстве портландцемента — как пластифицирующую добавку, в дорожном строительстве — как заменитель каменноугольного дёгтя, а в производстве пористого кирпича — для повышения пористости и прочности изделий.

В смеси с полимерами гидролизный лигнин повышает прочность изделий, может служить основным компонентом для производства высококачественных

кровельных материалов, обеспечивая в смеси с резиной и битумом высокие физико-механические свойства изделий.

Гидролизный лигнин может повышать прочность конструкционно-теплоизоляционных материалов, в частности в смеси с дроблёнкой применяться для изготовления древесного бетона, а также в дорожном строительстве для улучшения свойств битума (АС № 1386606).

В последнее время в связи с накоплением на предприятиях области значительного количества различных отходов, в том числе и строительного сырья и вяжущих (отходов магнезита, доломита, стекла, органических растворов, неорганических кислот и т. д.) создались новые условия для организации производств по переработке отходов древесины и деревопереработки. Эффективной технологией переработки отходов лесопиления и лесозаготовок может стать способ получения на их основе стеклодревесных изделий с добавкой до 20 % жидкого стекла, тонкодисперсной пыли, известняка или песка и кремнефтористого натрия [96].

Значительное количество древесных отходов можно также использовать для получения лёгких вкладышей для монолитных перекрытий зданий в смеси с отсевами полистирола, портландцемента и гипсового вяжущего. Однако наиболее эффективной является магнезиальная технология, при которой получаемые материалы и изделия имеют широкое применение (плиты для полов и перекрытий, брусья для строительства домов, теплоизоляционные изделия и т. д.).

Применяя указанное сырьё и отходы лесозаготовки и переработки, внедряя описанные технологии, можно предотвратить дальнейшее накопление отходов этого вида.

15.8. Особенности проектов переработки твёрдых бытовых отходов на ООО «НПФ “Энергия”» и аппарате «Магма»

1. Сущность процесса разложения веществ с применением термоудара. ООО «НПФ “Энергия”» предложен экологически безопасный высокорентабельный способ переработки органических веществ путём низкотемпературного (600...700 °C) пиролиза, сущность которого состоит в нагреве со скоростью порядка 103 °C/с вещества до границ его существования в конденсированной фазе. При этом происходит:

1) поэтапное выделение веществ из исходной смеси — «взрывное вскипание» и переход низкомолекулярных жидкостей (воды) в газообразное состояние;

2) газификация вследствие высокоскоростного пиролиза высокомолекулярных соединений с образованием газовой фазы — пиролизного газа [97].

В предлагаемой технологии процесс протекает по модульной схеме, где предварительно отсортированные и измельчённые отходы подвергаются сначала сушке, а затем окислению или пиролизу высушенных отходов с получением полезных продуктов — высококалорийного пиролизного газа и ценного углеподобного остатка — сырья для производства удобрений и для использования в строительной индустрии.

Благодаря окислению и камере медной катализации газоочистки все вредные вещества выделяются в твёрдый остаток, их выброс (включая выброс диоксинов), по мнению разработчиков проекта, практически равен нулю.

Переработка ТБО предусматривается на трёх установках: 1) подготовка отходов и их пиролиз; 2) окисление полученного газа; 3) получение пара и технической

воды для нужд завода, расположенного на площади 2,1 га. При двусменной работе в сутки перерабатывается 32 т отходов с содержанием влаги 40 %. На собственные нужды комплекс использует 20 % пара. Высококалорийный пиролизный горючий газ (калорийность 4 500...5 000 ккал/м³ против 1 500...2 000 ккал/м³ генераторного газа). Угледобный продукт может быть использован в строительной промышленности в качестве наполнителя, средняя рыночная стоимость которого 300 р./т.

Недостатки предлагаемого процесса:

1. Одним из основных недостатков процесса является необеспеченность очистки получаемого газа от токсичных продуктов (хлорида соляной кислоты и оксида углерода), что создаёт условия для образования диоксинов при сжигании газа.

При температуре 500 °С хлор связывается медью в хлорид меди по реакции



Но при температуре выше 500 °С хлорид меди разлагается на хлористую медь и свободный хлор по реакции [117; 140]



Выделяющийся хлор в дальнейшем при очистке в аппарате очистки газа при наличии СО может образовывать диоксины, что недопустимо.

2. Особенность метода переработки ТБО на аппарате «Магма». В Челябинской области спроектирован и опробован в опытно-промышленных условиях экономичный многоцелевой плавильный агрегат непрерывного действия «Магма», работающий на промышленном газе. По мнению авторов разработки, предложенный агрегат по сравнению с традиционно применяющимися агрегатами имеет следующие преимущества, позволяющие упростить и удешевить строительство мусоросжигательного завода по утилизации несортированного мусора и сделать его работу рентабельной.

1. Сжигание мусора производится в атмосфере кислорода на поверхности перегретого шлакового расплава при температуре 1 800...1 900 °С мощностью 300 тыс. т, что позволяет полностью сжечь образующиеся диоксины и фураны.

2. Теплом, снятым с корпуса плавильного агрегата, осуществляется сушка отходов до влажности 15 %, что увеличивает теплоту сгорания коммунальных отходов до 2 500 ккал/кг, улучшает процесс горения отходов, уменьшает количество отходящих газов, удешевляет строительство газоочистных сооружений.

3. Высокая температура в агрегате позволяет получать из минеральных компонентов коммунальных отходов перегретый шлак, по составу и свойствам пригодный для изготовления дополнительной товарной продукции — шлакового щебня, улучшающего технико-экономические показатели процесса сжигания мусора.

4. Конструкция агрегата позволяет возвращать в шлаковый расплав пыль, уловленную в газоочистке.

5. Образующийся при сжигании мусора газ предварительно охлаждается до температуры 170...200 °С, очищается от сернистого газа и кислот (HCl, H₂S, F и др.) известковым молоком и далее от тонкодисперсной пыли в рукавных фильтрах [69].

Однако такая технология переработки ТБО имеет следующие недостатки:

- 1) не подтверждено данными анализа отсутствие токсичных веществ в шлаке;
- 2) применение для очистки газа от токсичных веществ известкового молока не обеспечивает 100 %-й очистки, а образующийся в процессе нейтрализации гипс будет забивать аппаратуру и коммуникации;
- 3) в процессе очистки газа образуется смесь гипса и бишофита и не приведены методы их разделения и применения.

15.9. Синтез сырья для стройматериалов и топливного газа из отходов

1. Характеристика рекомендуемых отходов для пиролиза. Для пиролиза применяются следующие виды отходов: опилки, шлифовальная древесная пыль, избыточный активный ил, лигнин химической переработки древесины, отходный технический антрацен, угольная, коксовая и торфяная пыль, отработанная шихта графитации электродов, отходы полимерных и резинотехнических изделий, отработанное масло и масляные эмульсии. Основные технические показатели отходов приведены соответственно в табл. 15.4 и 15.5.

Таблица 15.4

Характеристика отходов древесины, избыточного ила, полимеров, резины, антрацена и лигнина

Показатель	Опилки и шлифовальная пыль	Избыточный ил	Лигнин		Антрацен	Полимеры	Отходы резины
			влажный	сухой			
Содержание, %:							
углерода	49,4...50,2	48,1...50,9	21...28	46...49	95...96	85...90	70...78,9
водорода	6,1...6,9	5,9...6,6	2,0...2,2	3,8...4,3	3,1...3,2	4,8...5,4	4,1...5,6
серы	0,3...1,7	0,1...0,9	1,0...1,2	2,1...2,2	—	—	2,0...3,0
смолы	1,2...4,3	—	1,1...1,2	2,1...2,2	—	—	—
зола (наполнителя)	0,9...3,1	5,9...10,4	5,6...9,8	12...17	0,7...1,8	4,8...9,6	15,0...21
воды	1,8...2,7	2,2...3,0	48...60	2,0...3,2	0,3	—	—
кислорода	43,2...44,6	1,1...1,4	8,7...9,2	16...19	—	—	—
Расход кислорода, кг	24,7...30,3	63,1...65,5	—	72,2...77,5	126,7...128	113,3...120,0	96,0...109,2
Теплотворная способность, ккал/кг	4 510...5 831	4 510...6 030	2 903...3 753	4 567...5 639	8 625...8 709	8 325...8 910	6 400...7 992
Выход газа из 1 т отхода, м ³ /т	1 191...1 199	1 179...1 237	568...805	1 212...1 293	2 244...2 269	2 028...2 162	1 648,7...1 964,2

Расчёт теплотворной способности проводили по формуле

$$Q = 81C + 300H - 26(O - S) \text{ ккал/кг.}$$

По этой зависимости произведён расчёт теплотворной способности всех применяемых для пиролиза отходов с учётом проведения пиролиза кислородом.

Таблица 15.5

**Характеристика отходов угольной, коксовой и торфяной пыли
и отработанной шихты**

Показатель	Угольная пыль	Коксовая пыль	Торфяная пыль	Отработанная шихта	Отработан- ное масло
Содержание, %:					
углерода	80,0...91,0	90,0...96,5	51...63	45...65	76...79
водорода	3,0...5,5	—	—	—	8,6...11,2
зола	5,0...13,5	4,5,0...10,0	1,3...3,5	35...50	0,2...0,6
лигнин	—	—	27,0...28,0	—	—
Расход кислорода, кг	106,7... 121,3	120...128,7	105,3...120	60...86,7	101,3...105,4
Теплотворная спо- собность, ккал/кг	7 380... 9 183	7 290... 7 816	4 698... 6 561	3 645... 5 265	7 000... 9 420
Выход газа из 1 т отхода, м ³ /т	1895,3... 2221,4	2 097,1... 2 248,4	1 407,4... 1 708,9	1 048,5... 1 514,5	2 024... 2 153

2. Технологические схемы подготовки отходов к переработке.

2.1. Подготовка к пиролизу влажных отходов (опилок, избыточного ила, лигнина). Технологическая схема подготовки таких отходов к пиролизу приведена на рис. 15.3.

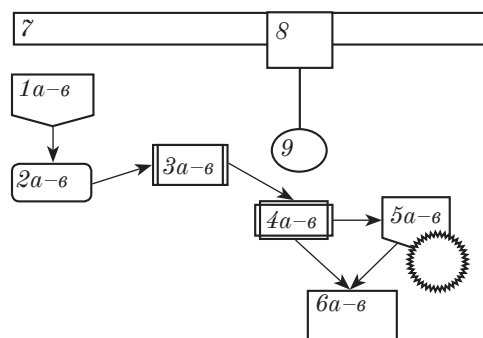


Рис. 15.3. Технологическая схема подготовки отходов опилок, избыточного ила и лигнина к пиролизу: 1а-в — бункеры привозимых отходов; 2а-в — винтовой транспортёр (шнек); 3а-в — сушильный барабан; 4а-в — вибрационный грохот; 5а-в — дезинтегратор; 6а-в — контейнеры готовых к пиролизу отходов; 7 — подкрановые пути; 8 — кран, 9 — магнитная шайба

2.2. Подготовка для пиролиза антрацена и отходов угля, кокса и торфа. Подготовка антрацена и отходов угля, кокса и торфа к пиролизу идёт по схеме, представленной рис. 15.4.

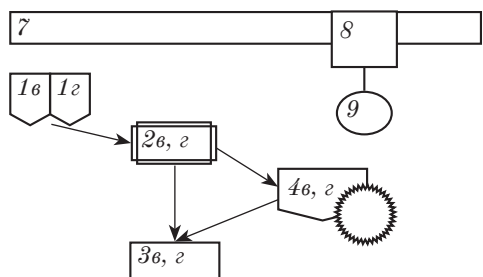


Рис. 15.4. Технологическая схема подготовки антрацена и отходов угля, кокса и торфа к пиролизу: 1в, г — бункеры поставляемых отходов; 2в-г — вибрационный грохот; 3в, г — контейнеры подготовленных для пиролиза отходов; 4в-г — дезинтегратор; 7 — подкрановые пути; 8 — кран; 9 — магнитная шайба

2.3. Подготовка для пиролиза отходов полимеров и резинотехнических изделий. Для подготовки к пиролизу отходов полимерных материалов и резины применяется приведённое на рис. 15.5 оборудование и технологическая схема подготовки отходов.

2.4. Технологическая схема пиролиза отходов и очистки газа. Технологическая схема пиролиза отходов, очистки полученного газа от токсичных примесей и передачи газа потребителю приведена на рис. 15.6.

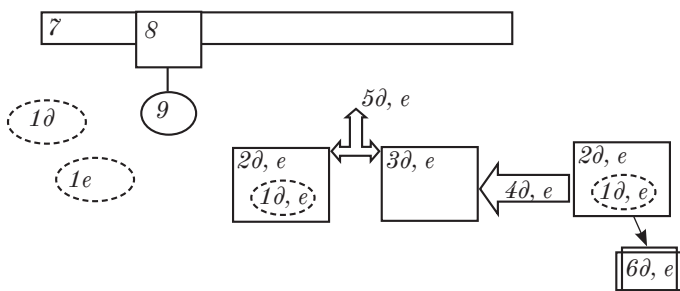


Рис. 15.5. Технологическая схема подготовки сырья (отходов полимеров и резины): 1д — отходы полимеров; 1е — отходы резины навалом в складе; 2д, е — контейнеры; 3д, е — камера для обработки отходов жидким азотом; 4д, е — патрубок подачи азота; 5д, е — патрубок отвода азота; 6д, е — грохот; 7 — подкрановые пути; 8 — кран; 9 — магнитная шайба

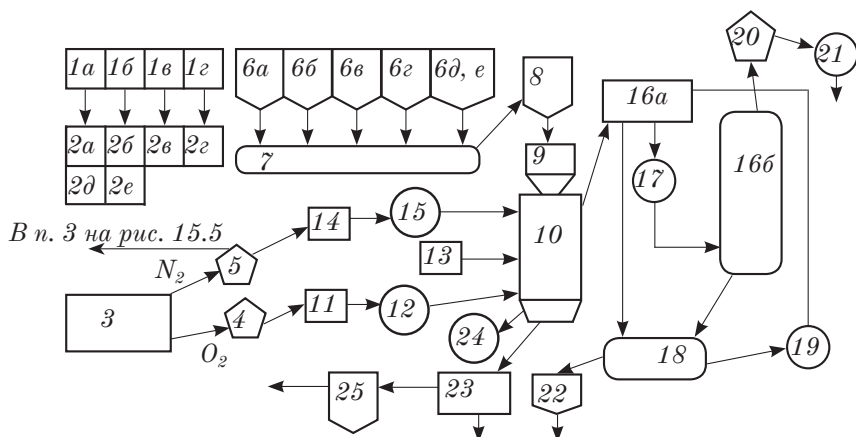


Рис. 15.6. Технологическая схема пиролиза отходов: 1 — приёмные бункеры отходов (1а — опилки, шлифовальная древесная пыль; 1б — избыточный ил; 1в — лигнин и антрацен; 1г — отходы угля, кокса и торфа); 2а-е — блоки подготовки отходов для пиролиза; 3 — кислородная станция; 4 — кислородный газгольдер; 5 — азотный газгольдер; 6а-е — бункеры готовых для пиролиза отходов; 7 — транспортёр; 8 — бункер смеси отходов; 9 — загрузочная камера; 10 — газогенератор; 11 — теплообменник кислорода; 12 — газодувка кислорода; 13 — ёмкость для отработанного масла; 14 — теплообменник азота; 15 — газодувка азота; 16а — камера; 16б — скруббер; 17 — дымосос; 18 — отстойник суспензии; 19 — насос для перекачки суспензии; 20 — газгольдер пиролизного газа; 21 — газодувка пиролизного газа; 22 — бункер шлама; 23 — барабанный шнековый теплообменник; 24 — насос холодной воды; 25 — бункер золы

3. Технологические процессы подготовки отходов к переработке.

3.1. Технология подготовки к пиролизу измельчённых отходов (опилок, ила, лигнина). Указанные отходы из бункеров (1а-в) (рис. 15.3) через питатель шнековым транспортёром (2а-в) подаются для сушки в барабанную сушилку (3а-в), в которой сушатся при температуре 110...120 °С, после сушки они поступают

на вибрационный грохот (4а–в), где разделяются на два класса: фракция ниже сетки грохота размером до 6 мм поступает в контейнер (6а–в), из которого она разгружается при помощи крана в бункеры готовых для пиролиза отходов (6а–в), а грубая фракция подаётся для дробления на дезинтегратор (5а–в), после чего она поступает в такой же контейнер и далее в подаётся в бункера готового для пиролиза отходов (6а–в). На грохоте также производится отмачивание отходов железа магнитной шайбой, которые передаются далее на склад металлолома.

3.2. Технология подготовки для пиролиза антрацена и отходов угля, кокса и торфа. Процесс подготовки указанных отходов проводится на оборудовании, технологическая схема которого приведён на рис. 15.4, при следующих условиях. Антрацен из приёмного бункера (1в), а отходы угля, кокса и торфа по мере поступления из бункера (1г) подаются на грохот (2в–г) для классификации. Мелкая часть размером до 6 мм на грохоте отделяется и по течке направляется в контейнер (3в–г) и далее краном в бункер готовых для пиролиза отходов (6) (антрацен в бункер (6в), а отходы угля, кокса, торфа — в бункер (6г), рис. 15.6). Крупные остатки угля, кокса, торфа с верхней части грохота направляются в дезинтегратор (4в–г) для измельчения, после которого они поступают в такой же контейнер и далее в бункер готового для пиролиза отхода (6г).

3.3. Подготовка к пиролизу отходов полимеров и резинотехнических материалов. Подготовка этих отходов к пиролизу производится на оборудовании, приведённом на технологической схеме рис. 15.5. Для измельчения отходов полимеров и резинотехнических изделий применён криогенный процесс, сущность которого заключается в том, что указанные отходы разрушаются в течение 25 мин при воздействии на них в устройствах барабанного типа жидкого азота при температуре $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. В результате криогенного разрушения за один удар в крошку превращается до 75 % резины, содержащей (например, покрышки) 57 % крошки размером от 1,25 до 20 мм, 24 % — от 0,14 до 1,25 мм.

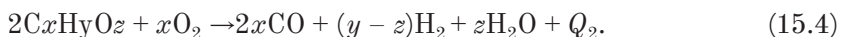
Расход жидкого азота составляет 0,25...1,2 кг на 1 кг измельчённого материала. В связи с этим процесс разрушения указанных отходов рекомендуется производить путём обработки их жидким азотом, получаемым на кислородной станции (3) (рис. 15.6), в специальной теплоизолированной камере (3е) в контейнере (2е) (15.5). Время обработки жидким азотом зависит от толщины разрушаемого материала и составляет от 20 до 30 мин. После обработки отхода (прекращение подачи азота) камера вскрывается, от измельчённого изделия на грохоте (6е) отделяется фракция до 6 мм и направляется в контейнер и далее в бункер готовых к пиролизу отходов (6е), а грубая фракция подвергается вторичной обработке жидким азотом.

4. Особенности пиролиза тонкоизмельчённых отходов. Процесс пиролиза отходов проводится при температуре 600...800 $^{\circ}\text{C}$ в газогенераторе «кипящего слоя», создаваемого подачей в топку газогенератора газодувкой (12) кислорода (рис. 15.6), подогретого в теплообменнике (11) горячим пиролизным газом до температуры 50...60 $^{\circ}\text{C}$. При запуске процесса разогрев и пуск газогенератора производится путём сжигания отработанного масла, подаваемого из ёмкости (13) в форсунку совместно с кислородом. При температуре 600 $^{\circ}\text{C}$ в газогенератор через загрузочную камеру (9) подаются измельчённые отходы распылением азотом, нагнетаемым газодувкой (15).

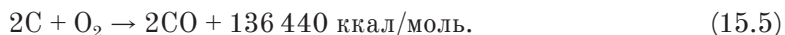
Кипящий слой создаётся путём поддержания в газогенераторе скорости образуемого оживающего агента пиролизного газа и кислорода 0,5...0,6 м/с при 95...100 %-м окислении отходов. Для поддержания постоянной калорийности пиролизного газа отходы дозируются дозаторами на транспортёре 7 в следующем соотношении (%): опилки и шлифованная пыль 20, избыточный ил 20, сухой лигнин 10, антрацен 10, отходы угля, кокса, торфа и шихты — по 5, полимеры и резина — по 10. С транспортёрной ленты они автоматически работающим скиповым подъёмником подаются в бункер смеси (8), из которого осевым транспортёром подаются в загрузочную камеру газогенератора (9). Для обеспечения высокой скорости пиролиза каждой частицы подаваемые отходы при выходе из транспортёра в газогенераторе распыляются сжатым, нагретым в теплообменнике (14), отработанным (поле криогенного процесса) азотом. Температура процесса и «кипящий слой» в газогенераторе поддерживаются автоматически количеством подаваемых отходов и кислорода, а также разряжением, создаваемым газодувкой горячего газа (21).

В газогенераторе протекает пиролиз каждого из подаваемых отходов в зависимости от их состава по приведённым реакциям:

1. Пиролиз отходов отработанного масла, опилок, ила, лигнина, пыли угля и торфа:



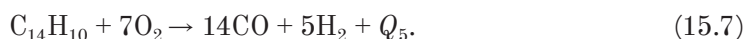
2. Пиролиз отходов коксовой и антрацитовый пыли и отработанной шихты:



3. Пиролиз отходов полимеров и резиновых изделий:



4. Пиролиз антрацена:



В связи с тем, что для пиролиза отходов подаётся в газогенератор вместо воздуха кислород, практически не происходит разбавления пиролизного газа азотом. Это, а также высокая теплотворная способность некоторых отходов (полимеров, угольной и коксовой пыли, антрацена) значительно повышают калорийность получаемого газа, что подтверждается приведённым далее расчётом.

Средний состав горючих компонентов смеси применяемых отходов в соответствии с принятым соотношением составляет (%): углерода 62, водорода 5,2. Теплотворная способность такого газа будет равна 5 742...6 936 кДж, в среднем 6 340 ккал/кг газа, а выход газа из 1 т отходов составит 1 352...1 592 м³, в среднем 1 472 м³. (Теплотворная способность природного газа 8 500 ккал/кг.)

При пиролизе отходов образуются наряду с пиролизным газом твёрдый остаток (зола), который непрерывно выводится с нижней части регенератора шнековым транспортёром с водяным охлаждением (23), с подачей воды (конденсата) насосом (24). Охлаждённый отход (зола) собирается в бункере (25) и используется как наполнитель в производстве строительных материалов. В зависимости

от химического состава и расхода отходов при пиролизе образуется от 7,3 до 12,4 %, в среднем 9,85 % золы. Горячая вода используется для обогрева производственных помещений.

15.10. Перспективный метод очистки пиролизного газа от токсичных примесей

1. Рекомендуемый метод очистки пиролизного газа от соединений хлора.

Применяемые в промышленности технологии очистки выбросов и промышленных газов направлены на удаление из выбросов высококонцентрированных токсичных соединений хлора и серы. Для очистки таких газов с низкой концентрацией токсичных примесей необходимо специальное оборудование и реагенты, обладающие высокой абсорбционной способностью. Так, например, известен метод извлечения хлора из промышленных газов сорбцией путём пропускания их через слой меламина в присутствии водяного пара при объёмной скорости 0,033...0,1 м/с и последующей термодесорбцией меламина (АС № 1754186). При сорбции хлора из отходящих газов меламинам протекает реакция [140]



Десорбция хлора проводится в специальном аппарате при нагревании соли до температуры 500...600 °С. Однако этим методом производится только извлечение хлора из газов и требуются значительные затраты по использованию уловленных продуктов, особенно при низком содержании хлора. Этот метод также неэкономичен из-за высокой стоимости меламина.

Наиболее эффективным реагентом для очистки газов, образующихся при пиролизе хлорсодержащих органических отходов, может быть 20 %-я суспензия, получаемая репульпацией в воде каустического магнезита и/или доломитовой пыли, улавливаемой при прокаливании доломита при температуре 700...800 °С.

Для повышения эффективности и полноты очистки пиролизного газа от низкопроцентных токсичных примесей применён опыт работы по резкому охлаждению и очистке от различных примесей горячего (нагретого до 700...800 °С) коксового газа, удаляемого из камер коксования путём его охлаждения в газосборнике горячей аммиачной водой, нагретой до температуры 90...95 °С. Сущность применяемого процесса мгновенного охлаждения коксового газа заключается в распылении в газосборнике нагретой воды до указанной температуры в горячем коксовом газе, в результате её кипения и испарения от газа отнимается 637 калл/кг тепла и газ охлаждается до указанной выше температуры.

Учитывая этот опыт работы, предложена технология мгновенного охлажде-

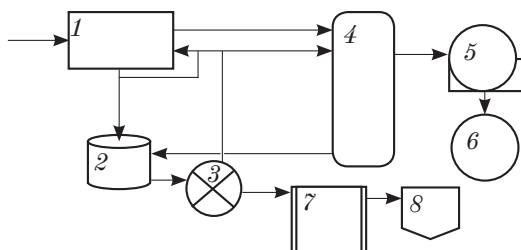


Рис. 15.7. Технологическая схема охлаждения и очистки пиролизного газа: 1 — газосборник с гидрозатвором; 2 — ёмкость для магнезиальной суспензии; 3 — насос для циркуляции суспензии; 4 — скруббер для улавливания примеси с гидрозатвором; 5 — газодувка для отсасывания очищенного газа; 6 — газгольдер; 7 — газгольдер; 8 — распылительная сушилка, бункер готовой продукции

ния горячего пиролизного газа, выходящего из газогенератора с температурой 700...800 °С, путём распыления в нём нагретой до 85...90 °С указанной магниевой суспензии и дальнейшей циркуляции её через газосборник и скруббер. Технологическая схема очистки пиролизного газа от низкопроцентных токсичных примесей приведена на рис. 15.7.

При контакте горячей суспензии с пиролизным газом температура газа в результате кипения воды снижается до 90...95 °С, что позволяет значительно уменьшить его объём, а следовательно, и размеры скрубберов и производительность газодувок и насосов, а также повысить в охлаждённом пиролизном газе концентрацию токсичных веществ. При таких условиях повышается степень связывания соединений хлора оксидом магния и значительно снижаются затраты на очистку пиролизного газа. При контакте суспензии с примесями пиролизного газа будет протекать реакция



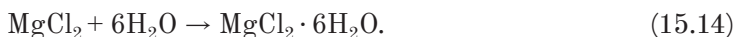
При охлаждении газа в скруббере могут образовываться в зависимости от состава суспензии и условий кристаллогидраты различного состава, что видно из табл. 15.6 [192].

Таблица 15.6

Характеристика магниевых кристаллогидратов и условий их образования

Соль	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы устойчивости, °С
Хлорид магния	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	46,79	116,7	-3,4...116,7
	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	56,88	181,5	116,7...181,5
	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	72,51	240,0	181,5...240,0
	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84,07	285,0	240,0...285,0

Суспензия циркулирует постоянно до достижения в ней содержания 45 %-й концентрации хлорида магния, при недопущении его кристаллизации (кристаллизация начинается при содержании хлорида магния ~46,79 %). После достижения 45 %-й концентрации указанной соли в суспензии обработку газа в скруббере проводят свежей суспензией из резервного отстойника; выведенную из цикла суспензию подвергают обработке при температуре 105...110 °С в распылительной сушилке, в результате чего образуются кристаллогидраты бишофита. При обработке суспензии протекает реакция [15; 179]



Получаемый при очистке газов бишофит по качеству значительно выше бишофита, получаемого из подземных вод Волгоградского месторождения, что ранее было представлено в табл. 9.8.

В связи с тем, что хлорид магния обладает высоким вяжущим свойством, наиболее целесообразно его использовать для повышения вяжущих свойств получаемого в процессе пиролиза ТБО шлака.

2. Рекомендуемый метод очистки пиролизного газа от низкопроцентных сернистых газов. Известен способ очистки отработанных газов от диоксида серы

путём абсорбции его триоксидом серы при температуре 17...44 °С под избыточным давлением с последующей промывкой отходящего газа водой или серной кислотой, а насыщенный диоксидом серы перерабатывают в серную кислоту. При осуществлении абсорбции по циклической схеме часть абсорбента, насыщенного SO₂, выводят из цикла, выделяют из раствора диоксид серы, а адсорбент возвращают в цикл (патент РФ № 2081683). Однако этот способ не может быть использован для очистки пиролизного газа от низкопроцентных сернистых газов в связи с длительностью процесса и высокими затратами на производство серной кислоты.

Известно применение приведённого далее метода, в котором для извлечения сернистых газов используют отходы производств. Метод очистки газов от сероводорода и диоксида серы путём применения в качестве сорбента суспензии совместно осаждённых гидроксидов железа (III) и хрома (III) — отхода хромосодержащих растворов сульфата железа (II) хроматного производства, в которую вводят щелочной реагент при поддержании pH раствора, равного 9,5...12, при массовом соотношении Ж:Твл = 2...4 (при отношении Fe(OH)₃: Cr(OH)₃ в пределах 3,3...3,6) (АС № 1754183).

Однако этот способ возможно применять только на предприятии-производителе этого отхода из-за сложности и неэкономичности перевозки такого отхода.

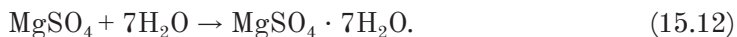
Наиболее эффективным реагентом для очистки пиролизного газа от низкопроцентных примесей соединений сернистого газа, как и от соединений хлора, является магниевая суспензия 20 %-й концентрации, получаемая выше описанным способом. Очистка пиролизного газа от указанных примесей предусматривает циркуляцию горячей суспензии через газосборник и скруббер, распылением её через форсунки в пиролизном газе при температуре 85...90 °С. Технологическая схема такой очистки пиролизного газа приведена ранее.

1. При взаимодействии сернистых газов с оксидом магния образуется в зависимости от состава газа сульфат магния по реакциям [15; 179]



При охлаждении газа в скруббере могут образовываться в зависимости от состава суспензии кристаллогидраты приведённого в табл. 3.6 состава [140].

Для недопущения забивки форсунок, трубопроводов и гидрозатворов суспензию при содержании в ней сульфата магния 45 % и температуре >50 °С выводят из цикла, не допуская образования кристаллогидратов. При обработке суспензии в распылительной сушилке при температуре 110...120 °С образуются кристаллогидраты сульфата магния по реакции



Получаемая горькая соль по качеству значительно превосходит горькую соль, получаемую из морской воды Каспийского моря, что подтверждается данными, приведёнными в табл. 9.9 [15].

В связи с тем, что горькая соль обладает высоким вяжущим свойством её используют для повышения вяжущих свойств получаемого при пиролизе ТБО шлака.

15.11. Рекомендации по изготовлению и применению материалов из отходов

Наиболее эффективное применение собираемых населением бытовых отходов:

1. Вспененный полиэтилен и полипропилен — широкий спектр строительных работ: гидроизоляции фундаментов, тепло- и звукоизоляции трубопроводов; в качестве тепло-, гидро- и звукоизолирующего слоя в бетонных стяжках; в виде амортизирующего слоя под паркетом, «плавающим» полом и т. д.

2. Арматура из стекловолокна — в гражданском строительстве и в поверхностных слоях бетонных конструкций, для дорожного строительства при усилении мостов, ограждений, в конструкциях, работающих в условиях ускоренной коррозии стальной арматуры и бетона.

3. Переработка полимерных отходов — повторное использование в производстве изделий: листы, профиль, упаковочная лента, тара, трубы и др.

4. Отходы древесно наполненных пластмасс — для изготовления конструктивных элементов; тротуарных плит; мебели (столы, шкафы).

5. Отходы однослойной плёнки — для изготовления упаковки, бытовых изделий, для сельскохозяйственных инструментов.

6. Отходы одноразовых гигиенических изделий — для медицинских услуг, а также при осложнении эпидемиологической обстановки; всё большее распространение получают одноразовые изделия медицинского назначения.

7. Резиновый регенерат — для изготовления деталей конструкционного назначения в машиностроении, электротехнике и строительстве. Резиновую крошку можно использовать как наполнитель в покрытиях при производстве новых автомобильных покрышек и в других отраслях.

8. Отходы гофрированных труб — изготовление канализационных труб, гофрированных дренажных труб, труб для кабеля и для вентиляции.

9. Несъёмная опалубка — для монолитного строительства с применением несъёмной опалубки как при строении многоэтажных зданий, так и коттеджей.

10. Отходы гидропароизоляционных материалов — для комплексной защиты стропильных конструкций и утеплителя от влаги и конденсата.

11. Отработанные полимерпесчаные изделия — облицовочная и тротуарная плитка, бордюрный камень, черепица и изредка канализационные люки.

12. Отходы производства геотекстиля. Геотекстиль эффективно выполняет функцию разделения слоёв и позволяет перераспределить напряжение в основании насыпи, в увеличении несущей способности оснований, повышении устойчивости откосов, в улучшении условий уплотнения земляного полотна.

13. Отходы производства стрейч-плёнки — для упаковки различного рода продуктов питания (сэндвичи, замороженные полуфабрикаты, колбасы, сыры и т. д.), а также для крепления грузов на паллетах.

14. Отходы производства овощных фасовочных сеток — упаковка овощей, фруктов и другой продукции в овощные сетки обеспечивает большую привлекательность, а также длительное хранение продукции на складе [37; 242].

Глава 16

СОСТОЯНИЕ АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ ЧЕЛЯБИНСКОЙ ОБЛАСТИ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПОВЫШЕНИЕ СРОКА ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ

16.1. Роль транспорта в развитии мировой экономики

Транспорт — это один из важнейших элементов материально-технической базы развития мировой экономики, так как без перевозок не обходится практически ни одно производство. В настоящее время земной шар покрыт густой сетью различного вида дорог. Например, протяжённость автомобильных дорог мира составляет свыше 12 млн км, воздушных линий — 5,6 млн км, магистральных трубопроводов — около 1,1 млн км, внутренних водных путей — 0,6 млн км [99; 161]. Особенно важную роль в развитии мировой экономики играет автомобильный транспорт. В настоящее время мировой автомобильный транспорт насчитывает более 800 млн автомашин, из которых 83...85 % составляют легковые автомобили, 15...17 % — грузовые и автобусы. Одним из показателей развития государства принято считать и количество автомобилей на душу населения. Россия по этому показателю всё ещё отстаёт от развитых стран¹.

Применение автотранспорта для грузоперевозок постоянно растёт, что объясняется более низким расходом горючего на этом типе транспорта. Так, например, на перевозку одного пассажира на 100 км автобусом расходуется 1 л топлива, в то время как на железной дороге 2 л, на легковом автомобиле — 6 л, а самолётом — 9 л. Особенно неэффективно используется автотранспорт в городских условиях в основном из-за низкой загрузки.

Значительное влияние на снижение указанных факторов оказывает состояние автомобильных дорог, особенно соответствие дорожных покрытий техническим требованиям, которое в значительной степени зависит от качества применяемых материалов для строительства дорог.

Автомобильные дороги имеют стратегическое значение для эффективного развития экономики регионов и России. Они связывают территории регионов, обеспечивая

¹ По результатам исследования, проведённого агентством «Автостат», на 1 января 2017 г. в нашей стране на 1 000 жителей приходилось 288 легковых автомобилей. При этом наиболее обеспеченным автомобилями городом с населением свыше 1 млн чел. является Самара (334 машины), опережая Санкт-Петербург (319 машин) и Москву (307 машин). В эту же группу попадают Воронеж, Казань, Екатеринбург и Красноярск. В остальных восьми городах-миллионниках машин на душу населения меньше, чем в среднем по стране: в Ростове-на-Дону — 285 машин, в Уфе, Нижнем Новгороде, Новосибирске, Омске, Челябинске и Волгограде ещё меньше. Последней в данном отношении является Пермь (237 машин). На 01.01.15 в России насчитывалось по 284 машины на 1 000 жителей, в то время как в США этот показатель составлял 799 машин, в Италии — 618, Германии — 544, Чехии — 458.

жизнедеятельность её городов и населённых пунктов, определяют возможности их дальнейшего развития. Учитывая важность развития транспортной системы, регионам выделяются субсидии на строительство автомобильных дорог с твёрдым покрытием. Решение задачи эффективного развития транспортной инфраструктуры в России невозможно без широкого применения качественных материалов в дорожном строительстве и расширенного комплекса строительно-монтажных предприятий.

В последнее время возросли транспортные нагрузки, усилилось техногенное воздействие на автодороги: кислотные осадки, загрязнители атмосферы и др., участились перепады температур. В совокупности эти факторы ведут к усиленному разрушению покрытий автодорог. В связи с этим для подъёма экономики области, дальнейшего развития дорожной сети и повышения долговечности дорожных покрытий необходимы существенные капиталовложения.

16.2. Перспективы развития дорожного хозяйства Челябинской области

Челябинская область является одним из наиболее крупных в экономическом отношении субъектов России с развитой инфраструктурой и выгодным транспортно-географическим положением, способствующим развитию межрегиональных рыночных отношений. На территории области общей площадью 89 тыс. м² проживает более 3,5 млн чел. Более 50 % отраслей экономики Челябинской области ориентировано в своей деятельности на использование автомобильного транспорта, эффективность которого связана с уровнем развития автомобильных дорог. Более 80 % от общего объёма грузо- и пассажироперевозок в области осуществляется автомобильным транспортом [99].

Дорожное хозяйство является важной составной частью производственной инфраструктуры области и представляет собой мощный имущественный комплекс, включающий в себя:

- автомобильные дороги балансовой стоимостью 59,1 млрд р.;
- развитую производственную базу стоимостью 5,6 млрд р.;
- 40 подрядных организаций.

Общая протяжённость автомобильных дорог общего пользования на территории Челябинской области составляет более 15 тыс. км. Почти 9 тыс. км из них — дороги регионального значения, из которых 98 % — с твёрдым покрытием.

Протяжённость федеральных автомобильных дорог составляет 612 км.

В составе производственной базы дорожного хозяйства:

- 19 дробильно-сортировочных установок общей производительностью 3,5 млн м³/год;
- 38 асфальтобетонных заводов общей производительностью 2,3 млн т/год горячего асфальтобетона и холодных чёрных смесей;
- установка по производству битумной эмульсии производительностью 23 тыс. т/год;
- более 800 ед. дорожной техники;
- цементобетонный завод немецкой фирмы «Эльба»;
- завод по производству дорожных битумов мощностью 160 тыс. т/год улучшенного дорожного битума.

В Южно-Уральском регионе характерной чертой последнего десятилетия являлась устойчивая позитивная динамика развития дорожного хозяйства, ставшая результатом последовательной реализации комплекса мер, направленных на формирование эффективной опорной сети автомобильных дорог.

С 2000 по 2008 г. в развитие дорожного хозяйства было вложено более 30 млрд р., почти 4 млрд р. в общем объёме составили средства федерального бюджета. Было построено и реконструировано более 500 км автомобильных дорог, включая два крупных обхода городов Челябинска и Магнитогорска, более 5 км мостов и путепроводов. Повысился технический уровень существующей сети, больше стало дорог с усовершенствованным типом покрытия.

Объём инвестиций в дорожное хозяйство региона в 2011 г. был существенно увеличен и составлял 6,5 млрд р., или почти 70 % докризисного уровня. 540 млн р. из них предоставлено в виде бюджетного кредита из федерального бюджета, более 1 млрд р. — субсидии Челябинску на ремонт внутриквартальных проездов, на 1,3 млрд р. дополнительно увеличены дотации из областного бюджета местным бюджетам на дорожные работы.

Программой развития дорожного хозяйства Челябинской области на период до 2016 г. предусматривалось выполнение следующих мероприятий:

- 1) улучшение транспортно-эксплуатационного состояния автомобильных дорог общего пользования регионального значения;
- 2) повышение пропускной способности и благоустройство автомобильных дорог области;
- 3) реализация мероприятий по созданию в области транспортно-эксплуатационных условий в виде надёжной единой автотранспортной системы;
- 4) снижение количества дорожно-транспортных происшествий и количества пострадавших в них, уменьшение коэффициента аварийности на дорогах области;
- 5) организация строительства, ремонта автомобильных дорог общего пользования регионального значения;
- 6) обеспечение сохранности существующей сети автомобильных дорог и искусственных сооружений на них.

Особое внимание уделяется содержанию автомобильных дорог, в первую очередь в зимний период. Реализуются масштабные проекты, которые обеспечат улучшение условий движения для жителей и гостей Челябинска. К таким проектам относятся реконструкция автомобильной дороги «Шершни — Северный» и строительство транспортной развязки на пересечении с автодорогой «Меридиан», финансируемые с привлечением кредита из федерального бюджета.

Помимо административного центра в 2011 г. из областного бюджета была оказана поддержка муниципальным образованиям в сумме 1,5 млрд р. на улучшение состояния автомобильных дорог местного значения. В строительстве автомобильных дорог общего пользования регионального значения активно используются битумные эмульсии, применяемые в работах по ямочному ремонту «чёрного» покрытия, по ликвидации трещин, сетки трещин на асфальтобетонном покрытии и по устройству слоя износа на покрытиях. Объём работ по данным видам работ с применением эмульсии составляет >30 %.

16.3. Особенности развития дорожного хозяйства Челябинской области в 2012–2016 годах

В последние годы в Челябинской области строительство автомобильных дорог постоянно растёт, однако доля автомобильных дорог, соответствующих требованиям транспортно-эксплуатационных показателей, пока остаётся низкой (52 %). В связи с этим в 2012–2016 гг. автомобильно-транспортные службы решали следующие задачи [99]:

- 1) улучшение транспортно-эксплуатационного состояния автомобильных дорог общего пользования регионального значения;
- 2) повышение пропускной способности и благоустройство автомобильных дорог области;
- 3) реализация мероприятий по созданию в Челябинской области транспортно-эксплуатационных условий в виде надёжной единой автотранспортной системы;
- 4) снижение количества дорожно-транспортных происшествий и количества пострадавших в них, уменьшение коэффициента аварийности на дорогах области;
- 5) организация строительства новых дорог, ремонта действующих дорог общего пользования регионального значения;
- 6) обеспечение сохранности существующей сети автомобильных дорог и искусственных сооружений на них. Результаты планирования приведены в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Индикативные показатели, по которым оценивается достижение цели
по направлению деятельности «Дорожное хозяйство»

Параметр	2012	2013	2014*	2014**	2015*	2015**	2016*	2016**
Ввод в эксплуатацию автомобильных дорог общего пользования, км	18,75	134,53	29,35	29,35	161,45	70,15	148,92	100,68
Доля дорог с усовершенствованным типом покрытия в общей протяжённости дорог общего пользования, %	71,5	71,9	72,0	72,0	72,1	72,4	72,3	72,8
Доля автомобильных дорог общего пользования, соответствующих требованиям транспортно-эксплуатационных показателей, %	52,0	52,5	52,5	52,5	53,0	53,0	53,5	53,5

* По плану министра (приказ от 15 ноября 2012 г. № 1416-р).

** Уточнённый план.

Из таблицы видно, что, строительство новых дорог по территории области ведётся медленно.

Комплексное решение поставленных задач позволит создать на территории области оптимальную по протяжённости и конфигурации и развитую опорную транспортную сеть, обеспечивающую ускорение движения грузо- и пассажиропотоков,

снижение транспортных издержек. Это, в свою очередь, обеспечит в регионе стабильный экономический рост и социальное развитие, реализацию транзитного потенциала, укрепление связей с соседними регионами России и другими государствами, повышение конкурентоспособности и эффективности других отраслей экономики (прежде всего за счёт снижения уровня транспортных издержек в конечной стоимости продукции), рост предпринимательской и деловой активности, непосредственно влияющей на качество жизни и уровень социальной активности населения.

16.4. Требования, предъявляемые к дорожно-строительным материалам

В перспективе в стране намечается ускоренное строительство автомобильных дорог. В связи с этим для выполнения намеченной программы потребуются громадные объёмы различных дорожно-строительных материалов. Так, для строительства только 1 км автомобильной дороги шириной 7,5 м с асфальтовым покрытием требуется примерно 3,5 тыс. т щебня, 2 тыс. т песка, 110 т минерального порошка и 100 т битума. Такое количество строительных материалов с повышенными требованиями по прочности для многокилометровых дорог получить только из природного сырья будет очень затратно даже в регионах, имеющих богатые месторождения строительного сырья [99; 161].

В связи с тем, что дорожные конструкции подвергаются высоким механическим, физическим и химическим воздействиям, влиянию континентальных погодноклиматических условий, к дорожно-строительным материалам применяются повышенные требования не только по этим показателям, но и по дробимости, вязкости, уплотняемости, удобоукладываемости, слёживаемости и т. д. Одним из важнейших показателей дорожно-строительных материалов является прочность, которая характеризуется пределом прочности на сжатие, растяжение и изгиб. В качестве примера приведём предел прочности некоторых строительных материалов, пригодных для дорожного строительства при 20 °С (МПа): гранит 100...250; цементобетон 20...60; асфальтобетон 4...7. Эти виды сырья пригодны для дорожного строительства только после специальной обработки.

Номенклатура материалов, применяемых в дорожном строительстве, значительна и постоянно расширяется. Наряду с традиционными материалами, такими как щебень из горных пород, гравий, песок, битум, цемент, минеральный порошок, находят применение и искусственные каменные материалы (дорсил, аглопорит, керамзит), минеральные промышленные отходы (шлаки, золы, пустые и горелые породы, кубовые остатки) и различные полимерные материалы (пенопласты, термопласты, синтетические плёнки).

По данным исследований, в дорожном строительстве может использоваться более ста видов различных техногенных отходов самых разных отраслей промышленности при условии, что они не оказывают опасного воздействия на окружающую среду. Учитывая это и наличие огромного количества промышленных отходов, на основе результатов промышленных испытаний и опыта в строительстве дорог разработана классификация основных видов отходов и полупродуктов различных отраслей индустрии страны и рекомендованы направления их использования в строительстве дорог. Применение промышленных отходов и полупродуктов по-

сле их специальной обработки позволит не только обеспечить сырьём намечаемые объёмы строительства дорог, но и снизить затраты по грузоперевозкам и повысить эффективность мероприятий по охране окружающей среды. Характеристика и количество производимых строительных материалов приведены в гл. 1.

16.5. Требования к качеству автодорог

Межгосударственный стандарт ГОСТ 31015-2002 «Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон-щебёночно-мастичные. Технические условия» разработан ФГУП «Союздорозники», корпорацией «Трансстрой» и Управлением технического нормирования, стандартизации и сертификации в строительстве и ЖКХ Госстроя России. Стандарт принят Межгосударственной научно-технической комиссией по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве (МНТКС) 17 октября 2002 г.

В данном стандарте учтены основные положения международных стандартов ИСО, европейского стандарта prEN13108-6, финских норм на асфальт 2000 и немецких технических указаний ZTV Asphalt-StB02. Введённый в действие с 1 мая 2003 г. в качестве государственного стандарта Российской Федерации постановлением Госстроя России от 5 апреля 2003 г. № 33 внесена поправка (БСТ № 4 2004 г.). Щебёночно-мастичные асфальтобетонные смеси (далее — смеси) и щебёночно-мастичный асфальтобетон (далее — асфальтобетон) в зависимости от крупности применяемого щебня подразделяют на виды:

- ЩМА-20 — с наибольшим размером зёрен до 20 мм;
- ЩМА-15 — 15 мм;
- ЩМА-10 — 10 мм.

Технические требования предусматривают применение следующих материалов:

1. Смеси должны изготавливаться в соответствии с требованиями указанного стандарта по технологической документации, утверждённой в установленном порядке предприятием-изготовителем.

2. Зерновые составы минеральной части смесей и асфальтобетонов должны соответствовать указанным

Таблица 16.2

Зерновой состав рекомендуемых марок асфальтобетонов, % по массе

3. Показатели физико-механических свойств асфальтобетонов, применяемых в конкретных дорожно-климатических зонах, должны соответствовать данным, указанным в табл. 16.3.

4. Смеси должны выдерживать испытание на сцепление вяжущего с поверхностью минеральной части смеси.

5. Смеси должны быть устойчивыми к расслаиванию в процессе транспортирова-

Размер зёрен, мм, не мельче	ЩМА-10	ЩМА-15	ЩМА-20
20	—	—	100...90
15	—	100...90	70...50
10	100...90	60...40	42...25
5	40...30	35...25	30...20
2,5	29...19	28...18	25...15
1,25	26...16	25...15	24...13
0,63	22...13	22...12	21...11
0,315	20...11	20...10	19...9
0,16	17...10	16...9	15...8

Значение показателей для дорожно-климатических зон

Показатель	Климатическая зона		
	I, II	III, IV	V
Пористость минеральной части, %	15...19	15...19	16...19
Остаточная пористость, %	1,5...4,0	1,5...4,5	2,0...4,5
Водонасыщение, % по объёму образцов, отформованных смесей вырубков и кернов готового покрытия, не более	1,0...3,5 3,0	1,0...4,0 3,5	1,6...4,0 4,0
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее:			
при температуре 29 °С	2,0	2,2	2,5
50 °С	0,60	0,65	0,70
Сдвигоустойчивость:			
коэффициент внутреннего трения, не менее	0,92	9,16	0,93
сцепление при сдвиге при температуре 50 °С, не менее	0,18	0,94	0,20
Трещиностойкость — предел прочности на растяжение при температуре 0 °С,			
не менее	2,0	2,5	3,0
не более	5,5	6,0	6,5
Водостойкость при длительном водонасыщении, не менее	0,90	0,85	0,75

Примечания. 1. Для ЩМА-10 допускается снижать нормы коэффициента внутреннего трения на 0,01 по абсолютной величине. 2. При использовании полимерно-битумных вяжущих допускается снижать нормы сцепления при сдвиге и предела прочности на растяжение при расколе на 20 %. 3. При использовании смесей для покрытия аэродромов в местах стоянок воздушных судов нормы прочности при сжатии и сцепления при сдвиге следует увеличивать на 25 %.

ния и загрузки/выгрузки. Устойчивость к расслаиванию определяют в соответствии с приложением В к стандарту по показателю отека вяжущего, который должен быть не более 0,20 % по массе. При подборе состава смеси рекомендуется, чтобы показатель стекания вяжущего находился в пределах от 0,07 % до 0,15 % по массе.

6. Смесей должны быть однородными. Однородность оценивают коэффициентом вариации показателей предела прочности при сжатии при температуре 50 °С, который должен быть не более 0,18.

7. Температура смесей в зависимости от применяемого битумного вяжущего при отгрузке потребителю и при укладке должна соответствовать значениям, указанным в табл. 16.4.

Таблица 16.4

Глубина проникания иглы, 0,1 мм,
при указанных температурах

Показатель	150 °С	145 °С	140 °С	135 °С
При отгрузке	40...60	60...90	90...130	130...200
При укладке	160...175	155...170	150...165	140...169

материалах, используют при: $A_{эфф}$ до 740 Бк/кг — для строительства дорог и аэродромов без ограничений; $A_{эфф}$ до 1 500 Бк/кг — для строительства дорог вне населённых пунктов и зон перспективной застройки.

9. Проектирование составов смесей и асфальтобетонов рекомендуется проводить в соответствии с приложением Б стандарта. Составы смесей для устройства верхних слоёв покрытий взлётно-посадочных полос аэродромов должны быть согласованы в установленном порядке с институтом «Аэропроект».

10. Требования к материалам, применяемым для изготовления смесей:

10.1. Щебень из плотных горных пород и щебень из металлургических шлаков, входящий в состав смесей, должен соответствовать требованиям ГОСТ 8267 и 3344. Для приготовления смесей и асфальтобетонов применяют щебень фракции 5...10, 10...15, 15...20 мм, а также смеси фракций 5...15 и 5...20 мм. Марка по дробимости щебня из изверженных и метаморфических горных пород должна быть не менее 1 200, из осадочных горных пород, гравия и металлургических шлаков — не менее 1 000, марка щебня по истираемости должна быть И1. Марка щебня по морозостойкости должна быть не ниже F50.

Содержание зёрен пластинчатой (лещадной) и игольчатой формы в щебне должно быть не более 15 % по массе. Содержание дроблёных зёрен в применяемом щебне из гравия должно быть не менее 85 % по массе.

10.2. Песок из отсеков дробления горных пород должен соответствовать требованиям ГОСТ 8736; марка по прочности песка должна быть не ниже 1 000; содержание глинистых частиц, определяемых методом набухания, — не более 0,5 %, при этом содержание зёрен мельче 0,16 мм (в том числе пылевидных и глинистых частиц в этой фракции) не нормируется.

10.3. Минеральный порошок должен соответствовать требованиям ГОСТ 16557. (На территории России действует ГОСТ Р 52129, изменённая редакция, 2004 г.) При соответствующем технико-экономическом обосновании допускается применять взамен минерального порошка пыль из системы пылеулавливания смесительной установки в таком количестве, чтобы содержание её в зёрнах мельче 0,071 мм было не более 50 % по массе. Содержание глинистых частиц в пыли улавливания, определяемых методом набухания, должно быть не более 5,0 % по массе.

10.4. В качестве стабилизирующей добавки применяют целлюлозное волокно или специальные гранулы на его основе, которые должны соответствовать требованиям технической документации предприятия-изготовителя. Целлюлозное волокно должно иметь ленточную структуру нитей длиной от 0,1 до 2,0 мм. Волокно должно быть однородным и не содержать пучков, скоплений нераздробленного материала и посторонних включений. По физико-механическим свойствам целлюлозное волокно должно соответствовать значениям, указанным в табл. 16.5.

Таблица 16.5

Физико-механические свойства волокон

Показатель	Значение
Влажность, % по массе, не более	8,0
Термостойкость при температуре 2 280 °С по изменению массы, %, не более	7,0
Содержание волокон длиной от 0,1 до 2,0 мм, %, не менее	80

Допускается применять другие стабилизирующие добавки, включая полимерные или иные волокна с круглым или удлинённым поперечным сечением нитей длиной от 0,1 до 10,0 мм, способные сорбировать (удерживать) битум при технологических

температурах, не оказывая отрицательного воздействия на вяжущее и смеси. Обоснование пригодности стабилизирующих добавок и оптимального их содержания в смеси устанавливают посредством проведения испытаний ЩМА по ГОСТ 12801 и устойчивости к расслаиванию смеси в соответствии с приложением В к стандарту.

10.5. В качестве вяжущих применяют битумы нефтяные дорожные вязкие по ГОСТ 22245, а также модифицированные, полимерно-битумные вяжущие и другие битумные вяжущие с улучшенными свойствами по нормативной и технической документации, согласованной и утверждённой заказчиком в установленном порядке.

16.6. Опыт устройства в России дорог из щебёночно-мастичного асфальтобетона

Начиная с 2000 г. в различных регионах России стали применять щебёночно-мастичный асфальтобетон (ЩМА) для устройства верхних слоёв дорожных покрытий. К настоящему времени выпущено около 3 млн т щебёночно-мастичных асфальтобетонных смесей и уложено примерно 25 млн м³ покрытий [84]. До 2003 г. в России действовало несколько нормативных документов уровня «технических условий», регламентирующих составы и свойства ЩМА, по которым осуществлялось опытное строительство дорожных покрытий: ТУ-5718.021.01393697-97 (СоюздорНИИ), ТУ-5718.030.01393697-99 (корпорация «Трансстрой»), ТУ-5718-001-00011168-2000 (МАДИ), ВТУ-2001 (группа «Фэцит»). С 1 мая 2003 г. был введён в действие межгосударственный стандарт ГОСТ 31015-2002.

В отличие от асфальтобетонов по ГОСТ 9128-97 ЩМА содержит в своём составе больше щебня (до 70...80 %) и битума (от 5,5 до 7,5 %). Для предотвращения отслоения горячего битума в смесь вводят специальные стабилизирующие добавки, преимущественно на основе целлюлозных волокон, в количестве 0,2...0,5 %. Для приготовления смесей применяют щебень с улучшенной формой зёрен и пески из отсевов дробления, чтобы обеспечить необходимую сдвигоустойчивость ЩМА.

Требования по физико-механическим свойствам ЩМА включают практически весь набор показателей, установленный для асфальтобетонов, применяемых в верхних слоях покрытий. Причём такой показатель, как сдвигоустойчивость, значительно выше, чем у самых сдвигоустойчивых асфальтобетонов по ГОСТ 9128-97.

Специфичным требованием, характерным только для щебёночно-мастичных смесей, является «устойчивость к расслаиванию», поскольку по сравнению с традиционными асфальтобетонными смесями этот материал содержит значительно больше битума при высоком содержании щебня. Устойчивость к расслаиванию смесей характеризуется показателем стекания вяжущего, который должен быть не более 0,20 % по массе.

Дорожные покрытия, устроенные из ЩМА по ГОСТ 31015-2002, характеризуются устойчивыми во времени показателями ровности, шероховатости и сцепления с колесом автомобиля. По результатам ежегодного мониторинга экспериментальных участков протяжённостью более 100 км было установлено, что ЩМА является сдвигоустойчивым материалом для современных условий эксплуатации покрытий.

Применяемые при устройстве экспериментальных участков щебёночно-мастичные смеси характеризовались средними значениями коэффициента внутреннего

трения в пределах от 0,93 до 0,98 с коэффициентами вариации от 1,0 до 1,6 %. Были установлены следующие преимущества покрытий из ЩМА:

- отсутствовали выбоины, выкрашивание и шелушение поверхности на всём протяжении экспериментальных участков покрытий, что выгодно отличает их от покрытий из других типов смесей;
- ширина раскрытия «отражённых» трещин на поверхности ЩМА в 1,5...2 раза меньше, чем в асфальтобетоне типа А;
- отсутствовали разрушения асфальтобетона в зоне отражённых трещин, хотя в течение 5 лет эксплуатации они не санировались;
- экспериментально установлен эффект «самозалечивания» пор и других дефектов структуры ЩМА [132].

С помощью установки ПКРС-2 после 2 мес эксплуатации экспериментальных покрытий установлено, что коэффициент сцепления у ЩМА выше, чем у асфальтобетона типа А, и изменялся в пределах от 0,43 до 0,48. При повторных измерениях после 17 мес эксплуатации покрытия из ЩМА средний коэффициент сцепления колеса автомобиля на полосах наката изменился в меньшей степени, чем на смежном участке из асфальтобетона типа А. ЩМА обеспечивает примерно в 1,8 раза более высокую шероховатость покрытий по сравнению с асфальтобетоном типа А на щебне той же крупности. Шероховатость поверхности верхнего слоя из ЩМА, измеренная методом «песчаного пятна», должна быть не менее указанной в табл. 16.6.

Таблица 16.6

Шероховатость поверхности верхнего слоя из ЩМА

Показатель	ЩМА-10	ЩМА-15	ЩМА-20
Средняя глубина впадин шероховатости, мм, не менее	0,8	1,1	1,5

Однородность текстуры поверхности рекомендуется оценивать коэффициентом вариации значений показателей шероховатости,

увязывая это с качеством выполняемых работ. Так, при снижении содержания стабилизирующей добавки в смеси, точности дозирования компонентов и, соответственно, однородности смеси, как и в силу других причин, на поверхности устраиваемого покрытия из ЩМА могут выступать битумные пятна.

В этом случае шероховатость резко падает, а коэффициент сцепления снижается в момент сдачи покрытия в эксплуатацию до 0,28. Однако здесь справедливо отметить, что по мере износа битумной плёнки после осенне-зимнего периода эксплуатации покрытия коэффициент сцепления повысился до значений 0,35...0,38, что удовлетворяет действующим нормам. Соответственно в средней полосе России по экономическим соображениям дополнительно не производят втапливания мелкого щебня в процессе укатки горячего слоя ЩМА. Указанная технология, гарантирующая повышенный коэффициент сцепления колеса с покрытием, практикуется при устройстве покрытий из ЩМА в регионах Сибири.

Таким образом, практика показывает, что ровность покрытий, устраиваемых из ЩМА, повышается, что обуславливается малой сегрегацией, высокой степенью уплотнения и повышенной жёсткостью смеси в слое за выравнивающей плитой асфальтоукладчика. Высокий выравнивающий эффект при устройстве покрытий из ЩМА и способность их формироваться в более тонких слоях, чем

асфальтобетонов типа А и Б по ГОСТ 9128-97, также способствуют повышению долговечности покрытий.

Выявленные преимущества покрытий из ЩМА по основным эксплуатационным показателям качества позволяют прогнозировать их более высокую долговечность на дорогах России, особенно в условиях высокой интенсивности автомобильного движения.

16.7. Факторы, влияющие на прочность дорожного покрытия

16.7.1. Общая характеристика минеральных сырьевых материалов

1. Природные каменные материалы. Природные каменные материалы изготавливают из скальных и обломочных горных пород, обладающих достаточно высокой прочностью и залегающих в земной коре в виде массивов или трещиноватых слоёв. Обломочные горные породы — рыхлые, состоят из обломков скальных горных пород и залегают в виде скоплений. Такие породы обладают благоприятными физико-механическими и технологическими свойствами. Из-за низкой стоимости они широко применяются в дорожном строительстве для изготовления конструктивных слоёв дорожных, одежд, дренажных и укрепительных устройств.

К природным обломочным горным породам относят валунный камень и гравий, которые могут быть использованы в строительстве дорог, особенно после их дробления. В зависимости от назначения и условий, в которых будет работать материал, применяют различные методы его дробления [130].

Горные породы — основное сырьё для производства керамики, минеральных вяжущих (гипса, извести, цемента), искусственных каменных материалов, стекла, бетонов и т. д.

Щебень представляет собой смесь угловатых каменных обломков размером от 5(3) до 70(150) мм. Изготавливается он из природного или искусственного каменного материала различного качества. Строительная характеристика щебня устанавливается в зависимости от прочности при сжатии исходной породы в насыщенном состоянии, от истираемости в полочном барабане и от сопротивления к удару на копре.

Гравий представляет собой смесь окатанных обломков горных пород и минералов крупностью от 5 до 70 мм. При наличии в гравии песчаных, пылевидных и глинистых частиц эту смесь называют гравийным материалом, а если в гравии содержится песчаных фракций от 20 до 50 %, смесь называют гравийно-песчаной.

В месторождениях гравий часто содержит примеси песка, пыли и глины и называется карьерным гравийным материалом. Из этого материала может быть выделен сортовой гравий, рассеянный по фракциям, и рядовой, в котором нет песчаных фракций и фракций крупнее 40 или 70 мм. Помимо этих видов, различают ещё оптимальные гравийные смеси, составленные с определённым соотношением фракций.

Горные породы — основное сырьё для производства керамики, минеральных вяжущих (гипса, извести, цемента), искусственных каменных материалов, стекла, бетонов и т. д.

2. Искусственные керамические материалы. Искусственными керамическими называют материалы, получаемые обжигом до камневидного состояния различных

глиняных масс с добавками различных видов сырья или отходов. В зависимости от строения керамические материалы разделяют на пористые и плотные. Пористую структуру имеют стеновые, кровельные, облицовочные и другие виды. Они поглощают более 5 % воды [131; 161].

Плотную структуру имеют дорожные керамические материалы, они поглощают менее 5 % воды. Широкое применение в дорожном строительстве находит тротуарный клинкерный кирпич, он изготавливается по особой технологии с применением специальных тугоплавких глин. Тротуарный клинкер отличается высокой прочностью и, как следствие, не подвержен разрушениям. Хорошая водонепроницаемость тротуарного кирпича делает его устойчивым к химическим воздействиям и к природным разрушениям. Тротуарный клинкерный кирпич натуральных цветов гармонично вписывается в любой ландшафт. Кроме того, тротуарный клинкер идеально подходит для эксплуатации в суровых условиях России, так как устойчив к морозам. Он водонепроницаем, долговечен и светостоек.

Для производства керамических материалов и изделий используют смеси, состоящие из пластического сырья (глины различного состава) и разнообразных добавок (отошающих, порообразующих, плавней).

Отошающие материалы вводят в состав глиняных масс для регулирования их пластичности, улучшения сушильных и обжиговых свойств. В качестве отошающих добавок применяют кварцевый песок, молотый шлак, отходы керамзитового и аглопоритового производств, золу в количестве до 10...25 %.

Порообразующие добавки применяют для снижения средней плотности керамики и сокращения расхода полноценного топлива. На стадии сушки изделий они выполняют роль отошающих добавок. В качестве выгорающих добавок применяют древесные опилки (8...25 %), молотый антрацит, кокс, угли, золы ТЭС (до 15 %) и др.

Плавни-добавки в смеси с глинистыми веществами образуют легкоплавкие соединения и снижают температуру обжига изделий. В качестве плавней применяют измельчённые полевые шпаты, молотое легкоплавкое стекло, фосфаты натрия и кальция и др.

Пластифицирующие добавки увеличивают пластичность глин. К таким добавкам относят высокопластичные глины, поверхностно-активные вещества, отходы целлюлозной промышленности, синтетических жирных кислот и др. В дорожном строительстве в последние годы в широких объёмах используются различные отходы производства и потребления после их специальной обработки.

3. Цементобетон и специальные виды бетона (дорожный бетон). При изготовлении дорожных покрытий велик расход цемента высокого качества (виды и физико-механические свойства портландцементов и применяемое сырьё для изготовления различных марок цементов приведены в гл. 2), в связи с этим для изготовления автомобильных дорог с небольшой интенсивностью движения транспорта возможно применять карбонатный бетон [56].

Карбонатный бетон получают с использованием заполнителей карбонатных пород (известняк, доломит), имеющих хорошую адгезию с вяжущими веществами. В данном случае можно получить бетоны достаточно высокой прочности. Весьма важной прочностной характеристикой карбонатного бетона является его

прочность на растяжение при изгибе (2...3,5 МПа). Марка карбонатного бетона по прочности при сжатии назначается в зависимости от прочности при изгибе: для марок по изгибу 2,0...2,5 МПа, при сжатии — не менее 10 МПа, а для марок по изгибу 3,0...3,5 МПа — не менее 15 МПа. Величина водоцементного отношения не ограничивается.

Использование карбонатного бетона в дорожном строительстве экономически выгодно в том случае, если в районе строительства имеются запасы известняка или доломита, пригодных для приготовления таких бетонов, в том числе и для Челябинской области, имеющей высокие залежи указанного сырья. Эти бетоны по сравнению с обычными равнопрочными требуют на 10...20 % меньше цемента. Особенностью карбонатного бетона является то, что необходима защита мелкого и крупного заполнителя от увлажнения как при транспортировании, так и при хранении. Поэтому при производстве карбонатных бетонов не реже двух раз в смену проверяют влажность материалов.

Разновидностью тяжёлого бетона является дорожный бетон, который применяется при строительстве дорожных и аэродромных покрытий. Для приготовления дорожного бетона марка цемента должна быть не менее 400, а для оснований — не ниже 300. Бетон в дорожном покрытии подвергается воздействию различных погодно-климатических факторов (атмосферные осадки, колебания температуры, замораживание и оттаивание, увлажнение и высыхание и т. д.), поэтому к нему предъявляют повышенные требования по прочности, морозо- и износостойкости. Марка дорожного бетона по морозостойкости должна быть не ниже Мрз150. Для устройства оснований — Мрз50. Водоцементное отношение рекомендуется принимать не более 0,5 для верхних слоёв дорожных покрытий, 0,6 — для нижних и не более 0,75 — для оснований.

4. Минеральное сырьё, применяемое для изготовления асфальтобетонных смесей. Для изготовления асфальтобетонных смесей применяются следующие виды природного сырья: щебень, гравий, песок, минеральные порошки [161].

Щебень. Щебень, получаемый дроблением массивных горных пород, гравия и шлаков, отвечающий требованиям ГОСТ 8267-82; 10260-82; 3344-83, и гравий, соответствующий ГОСТ 8288-82. Кроме того, в асфальтобетонной смеси используют различные нестандартные местные каменные материалы, отвечающие требованиям нормативно-технической документации, утверждённой в установленном порядке. Такими материалами могут быть отходы горнорудного производства, щебень из битумсодержащих пород и т. п.

Щебень должен соответствовать по прочности марке, определяемой по его дробимости при сжатии (раздавливании) в цилиндре и износу (истираемости) в полочном барабане. В зависимости от дробимости при сжатии в цилиндре щебень подразделяется на семь марок по прочности — 1200, 1000, 800, 600, 400, 300, 200.

Основным качественным показателем щебня или гравия является прочность при раздавливании в цилиндре. Прочность применяемого щебня в соответствии с ГОСТ 9128-84 регламентируется в зависимости от марки, типа и вида асфальтобетонной смеси. Помимо высокопрочных горных пород можно использовать для асфальтобетонной смеси малопрочный, как правило, известняковый, щебень (марки 300 и 400), предварительно обработанный смесью битума с ПАВ анионного типа. Соотношение битума и ПАВ колеблется в пределах (2...6) : 1. Общее

количество смеси составляет 2...3 % массы минерального материала в зависимости от его крупности и пористости.

Зёрна щебня должны быть кубовидной или тетраэдральной формы. Щебень с зёрнами игольчатой и лещадной формы обладает высокой дробимостью при уплотнении. Так как в асфальтобетонах из смесей типов А и Б основную нагрузку несёт щебень, содержание которого составляет до 65 %, количество зёрен игольчатой и лещадной формы в них ограничивается до 15 и 25 % соответственно.

Форма зёрен оказывает значительное влияние на сдвигоустойчивость асфальтобетона: чем меньше окатаны зёрна щебня, тем выше сдвигоустойчивость. В связи с этим в асфальтобетонных смесях марки 1, предназначенных для устройства покрытий на дорогах высоких категорий, не допускается применение недроблёного гравия. Щебень из горных пород мелкозернистой кристаллической структуры обладает более высокой износостойкостью, что позволяет дольше сохранить шероховатость таких покрытий.

Состав и форма щебня оказывают существенное влияние на водо- и морозостойкость асфальтобетона. Лучшее сцепление наблюдается со щебнем из основных и ультраосновных изверженных горных пород и со щебнем из карбонатных осадочных пород. Однако щебень из карбонатных горных пород отличается высокой степенью шлифуемости, поэтому при использовании его для верхних слоёв покрытия необходимо выполнять специальные мероприятия по повышению сцепления колёс автомобиля с асфальтом.

Песок. При приготовлении асфальтобетонных смесей применяют пески природные и дроблёные, отвечающие требованиям ГОСТ 8736-85, а также шлаковые по ГОСТ 3344-83.

В качестве песка применяют также материалы из отсевов дробления изверженных горных пород (ГОСТ 26193-84), осадочных горных пород (ГОСТ 26873-86), гравия и битумсодержащих пород, отвечающих требованиям нормативно-технической документации, утверждённой в установленном порядке.

Дроблёные пески и материалы из отсевов дробления различаются содержанием зёрен мельче 0,16 мм: в отсевах дробления таких зёрен в 2...3 раза больше, чем в дроблёном песке. Качество песка оказывает значительное влияние на свойства асфальтобетона. Так, применение дроблёного песка или материалов из отсевов дробления существенно повышает сдвигоустойчивость покрытий. Кроме того, асфальтобетонные покрытия, устроенные с использованием дроблёных песков или материалов из отсевов дробления изверженных горных пород, отличаются высокой и длительно сохраняющейся шероховатостью. В связи с этим в асфальтобетонных смесях типа Г, применяемых на дорогах высоких категорий, следует использовать только пески из изверженных горных пород.

Для улучшения технологических свойств таких смесей рекомендуется вводить в их состав до 30 % природного песка, для повышения водостойкости асфальтобетонов — применять ПАВ, активированные минеральные порошки, гидратную известь, добавки дёгтя и другие активаторы. Активация природного песка, проводимая обработкой его известью-пушонкой в виброшаровых мельницах, с битумом повышает сдвигоустойчивость и коррозионную стойкость асфальтобетона.

16.7.2. Органические вяжущие, применяемые в дорожном строительстве

1. Свойства битумов, применяемых в дорожном строительстве. В зависимости от химического состава органические вяжущие материалы делят на битумы и дёгти. Битумы — органические вяжущие вещества чёрного цвета, состоящие из высокомолекулярных углеводородов, главным образом метанового (C_nH_{2n+2}) и нафтенового (C_nH_{2n}) рядов и их кислородных, сернистых и азотных производных, растворимых в сероуглероде CS_2 или четырёххлористом углероде CCl_4 [117]. Дёгти — водонерастворимые вещества, состоящие из углеводородов и их сернистых, азотистых и кислородных производных ароматического ряда. Они бывают жидкими и вязкими.

По роду сырья битумы разделяются на природные и искусственные (нефтяные и сланцевые), а дёгти — только искусственные (торфяные, древесные и каменноугольные).

К органическим вяжущим материалам относятся:

- 1) битумы нефтяные дорожные вязкие, улучшенные;
- 2) битумы нефтяные дорожные жидкие, улучшенные;
- 3) битумы сланцевые;
- 4) дёгти каменноугольные дорожные;
- 5) эмульсии битумные и дёгтевые [163; 177].

К основным свойствам дорожных битумов относят: вязкость, устойчивость против старения, пластичность, адгезию к каменным материалам.

Вязкость — способность битумов сопротивляться перемешиванию частиц под воздействием внешних сил. Она в основном зависит от грунтового состава битума и температуры.

В производственных условиях вязкость битумов характеризуют условным показателем консистенции — глубиной проникания стандартной иглы в битум при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 5 с под действием груза 100 г. Вязкость жидких битумов характеризует продолжительность их истечения через отверстие диаметром 5 мм при температуре 20 или $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Под действием кислорода воздуха, света, высокой температуры, воды, характера поверхности минерального материала и других факторов битумы стареют, в результате чего повышают свою вязкость и хрупкость. При длительном хранении битума на открытом воздухе на его поверхности в результате окисления появляются трещины, шелушение, ухудшается прилипаемость к минеральным материалам.

Пластичность битумов, как и вязкость, зависит от состава, структуры и температуры нагрева. Высокая пластичность битумов бывает обычно при значительном содержании смол, оптимальном содержании асфальтенов и масел и незначительном содержании карбенов и карбоидов. Пластические свойства вязких битумов характеризуются растяжимостью.

В зависимости от назначения выпускается 9 марок битума, основные показатели которых приведены в табл. 16.7

Дорожные нефтяные битумы, широко применяемые в дорожном строительстве в качестве вяжущего материала, подразделяют на две группы: вязкие и жидкие (разжижённые). Каждая группа включает в себя несколько марок, различающихся

Таблица 16.7

Физико-механические свойства выпускаемых марок битума

Показатель	БНД 200/300	БНД 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60	БН200/ 300	БН130/ 200	БН 9/130	БН 60/90
T_p , °С	35	40	43	47	51	33	38	41	45
P_p при 25 °С, см	—	70	65	55	45	—	80	80	70
$T_{всп}$, °С	220	220	230	239	230	220	230	240	240
Индекс пенетрации	-1,0...1,0					-1,5...1,0			

по вязкости. Вязкие дорожные битумы подразделяют на пять марок: БНД-40/60, -60/90, -90/130, -130/200, -200/300. При применении ПАВ к марке битума добавляют букву «п». Например, БНДп-40/60, БНДп-130/200 и т. д. Физические свойства битумов представлены в табл. 16.8 [238].

Таблица 16.8

Свойства различных типов нефтяных битумов

Показатель	Полутвёрдые	Твёрдые	Жидкие
Температура размягчения (T_p), °С	25...50	60...90	—
Пенетрация (при 25 °С), мм	4...20	0...5	—
Растяжимость (P_p при 25 °С), см	40...60	1...5	60
Температура вспышки ($T_{всп}$), °С	180...200	>230	65...120

Жидкие нефтяные битумы — высокосмольные тяжёлые нефти, а также жидкие и полутвёрдые нефтяные продукты, получают после перегонки и крекингования нефти или путём разжижения вязких битумов. В зависимости от скорости формирования структуры различают три класса жидких (разжижённых) битумов: быстрогустеющие (БГ), густеющие со средней скоростью (СГ), медленногустеющие (МГ).

Важнейшими свойствами битумов, характеризующими их качество, являются вязкость, пластичность, температуры размягчения и хрупкости. Для дорожного строительства по ГОСТ предусмотрены пять марок от БНД (битум нефтяной дорожный) 200/300 до 40/60, где цифры дроби указывают на допустимые для данной марки пределы изменения показателей пенетрации при 25 °С, и четыре марки БН от 200/300 до 60/90.

2. Дорожные дёгти, применяемые в дорожном строительстве. Дёгти — органические вяжущие вещества чёрного и тёмно-бурого цвета полутвёрдой и жидкой консистенции; в их состав входят в основном смеси углеводородов ароматического ряда и их неметаллических производных — кислорода, азота и серы. Дёгти бывают каменноугольные, торфяные и древесные; их получают путём деструктивной перегонки (без доступа воздуха) каменного угля, торфа и древесины [Там же].

В каменноугольном дёгте содержатся следующие группы веществ: твёрдые, углистые, неплавкие вещества (нерастворимые в органических растворителях); твёрдые неплавкие вещества, дёгтевые смолы, растворимые только в пиридине;

твёрдые дёгтевые смолы (подобные асфальтенам); вязкопластические плавкие дёгтевые смолы, растворимые в бензоле и хлороформе; жидкие дёгтевые масла, представляющие собой жидкие углеводороды более простого химического строения, чем другие вещества.

Вязкость каменноугольных дёгтей зависит от структуры и количественного соотношения жидкой и твёрдой фаз. Определяется она стандартным вискозиметром по времени истечения 50 мл дёгтя через отверстие диаметром 5 или 10 мм при 30 и 50 °С. Пластичность дёгтей низкая и обуславливается небольшим количеством в них вязкопластичных компонентов и наличием свободного углерода.

Теплоустойчивость каменноугольных дёгтей меньше, чем нефтяных битумов, что объясняется более грубой дисперсностью и повышенной плавкостью смол. Прилипание каменноугольных дёгтей к поверхности минеральных материалов несколько выше, чем большинство разновидностей нефтяных битумов, вследствие большого содержания в них веществ с полярными группами. Некоторое повышение погодо- и теплоустойчивости дорожных дёгтей достигается введением добавок дисперсных каменных материалов (молотых известняков, доломитов, шлаков), а также каменноугольной пыли.

3. Битумы, применяемые для изготовления асфальтобетонных смесей. Для изготовления асфальтобетонных смесей применяют вязкие и жидкие нефтяные дорожные битумы, отвечающие требованиям ГОСТ 22248-90 и 11955.82. Для горячих смесей применяют вязкие битумы марок БНД-40/60, -60/90, -90/130, БН-60/90, -90/130; для тёплых — вязкие битумы марок: БНД-130/200, -200/300, БН-130/200, -200/300 и жидкие битумы марок СГ-130/200, МГ-130/200, МГО-130/200; для холодных — жидкие битумы марок СГ-70/130, МГ-70/130, МГО-70/130.

Битумы марок БНД характеризуются более широким температурным интервалом пластичности и более высокой теплостойкостью по сравнению с битумами марок БН, обладают лучшими низкотемпературными свойствами и сцеплением с поверхностью минеральных материалов, но менее устойчивы к старению.

Жидкие битумы марок МГ и СГ, получаемые разжижением вязких битумов жидкими нефтепродуктами определённого фракционного состава, по сравнению с битумами марок МГО, представляющими собой остаточные или частично окисленные нефтепродукты или их смеси, характеризуются более высокой скоростью формирования структуры, постоянством состава и, как правило, достаточно прочным сцеплением с поверхностью минеральных материалов.

В исключительных случаях при отсутствии битумов промышленного производства жидкие битумы классов СГ и МГ могут быть приготовлены разжижением вязких битумов марок БНД-40/60 или -60/90 жидкими нефтепродуктами определённого фракционного состава, регламентируемого ГОСТ 11955-82, и добавлением ПАВ, обеспечивающих сцепление с поверхностью минеральных материалов.

Для получения битумов класса СГ в качестве разжижителя может быть использован керосин технический по ОСТ 38.01408-86, битумов класса МГ — топливо дизельное летнее (Л) и зимнее (З), а также топливо дизельное арктическое (А) по ГОСТ 305-82. Свойства разжижённых битумов должны соответствовать требованиям ГОСТ 11955-82.

В некоторых случаях путём разжижения могут быть получены битумы марок БНД 130/200 и -200/300. Для этого в вязкие битумы БНД 40/60, -60/90

или -90/130 вводят разжижители, рекомендуемые для битумов класса СГ и МГ, а также масла: каменноугольное в количестве 5...12 % и сланцевое — 4...10 %. Полученные битумы должны удовлетворять требованиям на соответствующую марку щебня и гравия.

4. Применяемые методы, повышающие качество дорожных битумов. В России для дорожного строительства традиционно используют окисленные битумы марок БНД, выпускаемые по ГОСТ 22245-90. Анализ результатов испытаний Центра лабораторного контроля, диагностики и сертификации ФТС России показывает, что 68 % дорожных битумов марок БНД, применяемых для асфальтобетонных смесей, не удовлетворяет требованиям ГОСТ 22245-90 хотя бы по одному из физико-механических показателей.

Такие битумы не обеспечивают получение дорожных покрытий с нужным комплексом свойств, причём наиболее сильно это проявляется при высоких и при пониженных температурах. Это и является одной из причин нестойкости асфальтобетонных покрытий. В связи с этим основным направлением повышения качества и долговечности дорожных покрытий является модификация битума за счёт введения в него различного рода добавок или применение различных методов его обработки. Применение модифицированного битума позволяет существенно улучшить все основные свойства дорожного покрытия — повысить его однородность, прочность, морозостойкость, трещиностойкость, влагостойкость, стойкость к высоким температурам и т. д. [147].

Качество дорожного битума и асфальтобетонов, а также дорожных покрытий в значительной степени зависит не только от состава битума и вводимых в него минеральных наполнителей, но и от условий модифицирования битума и обработки получаемой асфальтобетонной смеси. Большое значение на долговечность покрытия оказывает сцепление или адгезия дорожного битума к минеральному материалу (гравий, песку). Этот показатель зависит от природы битума и минерального наполнителя, температуры и времени приготовления смеси.

На большинстве нефтеперерабатывающих заводов Башкортостана перерабатываются смолистые высокосернистые нефти, остатки которых являются достаточно хорошим сырьём для получения битумов. Однако анализ эксплуатации дорожных покрытий с использованием битумов из этих нефтей показывает их недолговечность. Это связано со многими факторами, среди которых плохие адгезионные и низкотемпературные свойства применяемых битумов в качестве вяжущего в асфальтобетоне и использование в качестве минерального наполнителя гальки, а не гравия. С другой стороны, недостаточные ресурсы сырья для производства дорожного битума в связи с углублением процесса переработки нефти ставят задачу уменьшения расхода вяжущего при приготовлении асфальтобетона. С этой целью в качестве добавок возможно использование менее ценных, чем битум, побочных продуктов или отходов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств.

Главной целью модифицирования является получение битумов или материалов на их основе, которые позволяют расширить интервал пластичности битумов; усилить адгезию к металлическим и минеральным материалам; увеличить устойчивость к старению; обеспечить коллоидную и механическую прочность; расширить рабочий интервал температур; обеспечить экологическую безопасность получения и применения модифицированных битумов и др.

Необходимо отметить, что эффективность модифицирования объясняется хорошей совместимостью битумов с различными органическими веществами и полимерами, которые способны придать битуму специфические улучшенные свойства. Битум является устойчивой дисперсной системой, однако регулировать его свойства возможно, изменяя дисперсную структуру добавками. В результате подбора наилучшего соотношения «битум—добавка» можно достичь по необходимости улучшения одного или нескольких свойств готового битумного материала.

5. Использование пластмасс при строительстве в дорожном хозяйстве. Широкое применение пластмасс обусловлено их физико-механическими и химическими свойствами. Пластмассы имеют плотность, которая колеблется в значительных пределах — от 15 до 2 200 кг/м³. Наименьшей плотностью обладают пеннопласты и поропласты. Пластмассы имеют весьма высокую прочность, которая не уступает прочности некоторых металлов. Предел прочности при растяжении пластмасс с листовыми наполнителями ~150 МПа, а стекловолоконистого анизотропного материала — 480...950 МПа, в то время как сталь имеет предел прочности в среднем 450 МПа. Благодаря высокой износостойкости пластмассы используются для изготовления различных трущихся деталей, устройства полов и др.

Ценным свойством пластмасс является их высокая химическая стойкость. Многие пластмассы не разрушаются под действием слабых кислот и щелочей, а на некоторые пластмассы не действуют даже концентрированные кислоты и щёлочи. Особенно стойкими к воздействию кислот и растворов солей являются пластмассы на основе полиэтилена, полиизобутилена, полистирола и поливинилхлорида.

Пластмассы легко окрашиваются, причём окраска может сохраняться длительное время. Поэтому многие цветные пластмассы используют для декоративных целей, а также для изготовления дорожных знаков. Пластмассы легко поддаются обработке различными методами: литьём и прессованием под давлением, механической обработкой и т. д.

Наиболее часто для устройства дорожных покрытий применяют полимербетоны (пластбетоны), а также пенопласты, полимерные плёнки, светоотражающие термопластичные и др. Полимербетон — это бетон, содержащий, кроме обычного вяжущего (цемента), полимерное синтетическое вяжущее вещество, чаще всего вводимое в виде эмульсии. В качестве полимерного вяжущего в полимербетонах чаще всего используют фурановые, полиэфирные, эпоксидные, фенолформальдегидные смолы, полимербетоны получают смеси различного состава. Это искусственный строительный материал, который получают в результате затвердевания полимерного вяжущего в смеси с рационально подобранным составом щебня, песка и тонкомолотого минерального заполнителя. Они имеют хорошее сцепление с арматурой, с ранее уложенным бетоном и другими материалами, поэтому их часто используют для ремонта цементобетонных покрытий, железобетонных конструкций и т. д; применяют для устройства полов промышленных предприятий и общественных зданий. Чаще всего такие однослойные полы толщиной 3...10 мм устраивают на прочном бетонном основании.

По температуре приготовления и укладки пластбетоны подразделяются на горячие и холодные, в зависимости от величины плотности — на тяжёлые и лёгкие. Пластбетоны характеризуются высокой прочностью при сжатии, растяжении

и изгибе, малым водопоглощением, высокой износостойкостью, высокой адгезией к цементобетону, металлу, древесине и другим материалам, а также стойки к низким температурам и агрессивной среде.

Полиэфирные и эпоксидные пластбетоны имеют предел прочности при сжатии 110...130 МПа, при изгибе 33...35 МПа и при растяжении 10...14 МПа. К техническим изделиям из пластмасс предъявляются весьма разнообразные требования. В связи с этим возникает необходимость совмещать различные типы полимеров для получения материалов с комплексом требуемых свойств. К полимеризационным материалам относят полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиизобутилен и др.

Г л а в а 17

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОТХОДЫ В ДОРОЖНОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ

17.1. Применение отходов горнодобывающего сырья в дорожном строительстве

Одним из крупнотоннажных отходов горнодобывающей отрасли являются горелые породы терриконов. Сложность в применении таких отходов заключается в непостоянстве состава горелых пород не только в различных терриконах, но и в внутри одного и того же отвала вследствие неравномерности отсыпки, обжига, гранулометрического состава и т. д. В то же время степень обжига пород зависит от свойств и количества содержащегося в отвале угля и других горючих примесей, неравномерности их распределения, минералогического и фракционного состава пустых пород, поступления кислорода воздуха и влаги в очаги горения.

Перед применением горелых пород для изготовления материалов для дорожного строительства всё это требует исследования не только их полного химического и гранулометрического состава, но усреднения пород даже одного и того же отвала. Запесоченные горелые породы могут быть применены в основаниях дорожных конструкций. Горелые породы, состоящие из аргиллитов и алевролитов и отличающиеся меньшей прочностью и морозостойкостью, могут быть применены в дорожном строительстве лишь при укреплении их вяжущим.

Так, например, плохо обожжённые породы становятся морозостойкими при введении в них 9 % цемента. При содержании в породе не менее половины хорошо обожжённых частиц количество цемента уменьшается до 6...8 %, причём меньшее количество цемента требуется для обработки породы крупных фракций (до 25 мм) [61].

Доказана также возможность применения горелых пород для изготовления тощих бетонов низких марок при устройстве оснований под капитальные типы покрытий. Прочные горелые породы (ГП) могут служить и заполнителями в асфальтобетонах.

В дорожном строительстве при изготовлении асфальтобетонов нашли применение асбестовые отходы, что связано с их хорошими адгезионными свойствами и большим количеством этих отходов, особенно серпентинитов, в Уральском регионе. Однако использование таких отходов ограничивается в связи с содержанием в них канцерогенных веществ. Широко применяются в дорожном строительстве горнорудные отходы, вскрышные породы и высевки карьеров различных месторождений и пустые породы (хвосты) агломерационных фабрик и установок обогащения горного сырья как материал для возведения земляного полотна, щебень для устройства оснований дорожных одежд, подстилающих и дренирующих слоёв, заполнителя для цемента- и асфальтобетонов.

В связи с тем, что горелые породы обладают весьма высокой адсорбционной активностью, это позволяет использовать их в строительстве, для устройства тротуаров, а также для изготовления нижнего слоя двухслойных оснований асфальтобетонных покрытий III, IV и V категории. Одним из важных направлений использования горелых пород является также изготовление ячеистых бетонов и теплоизоляционных изделий из них.

Материалы из породных масс применяются также в шахтном строительстве, на основе которых изготавливаются тампонажные горелопородные растворы, применяемые для подавления притоков воды, возведения монолитной бетонной кровли, изготовления элементов шахтной крепи и т. д.

17.2. Применение шлаков металлургии и теплоэлектростанций в дорожном строительстве

На промышленных предприятиях, особенно чёрной и цветной металлургии и тепловых электростанций, работающих на угле, образуются шлаки различного химического состава и структуры в зависимости от качества применяемого сырья для их получения, условий, процессов и режима охлаждения. Всё это определяет области их применения в дорожном строительстве. Наибольшее количество шлаков идёт на изготовление щебня. Щебень из шлаков, как и щебень из горных пород, характеризуется марками прочности по показателю дробимости, истираемости и морозостойкости. Также он должен содержать не более 5 % металла. Для обеспечения требуемых показателей щебня шлак в зависимости от его состава и свойств подвергают охлаждению при различных условиях [15; 130].

На рис. 17.1 приведена схема полусухого гранулирования доменного шлака, а на рис 17.2 и 17.3 — схемы установок переработки отвального и металлургического шлака на щебень с извлечением соответственно железа.

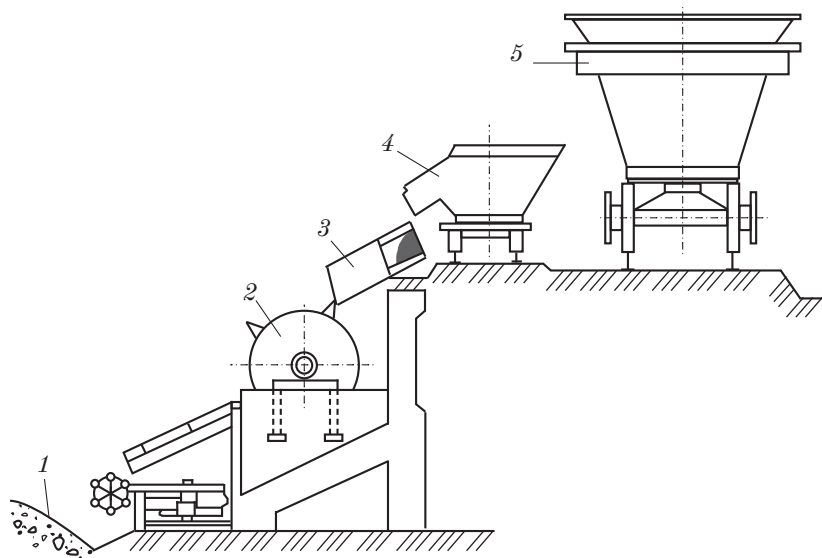


Рис. 17.1. Схема полусухого способа грануляции доменного шлака: 1 — гранулированный шлак; 2 — вращающийся барабан; 3 — желоб; 4 — приёмная воронка; 5 — шлаковозный ковш

Применение шлакового щебня эффективно, как показали исследования, для изготовления тощего бетона, содержащего портландцемент марки 400...230 кг/м³, шлаковый щебень фракции 5...20 и 20...40 мм насыпной плотностью 1 333 и 935 кг/м³, природный песок насыпной плотностью 1 430 кг/м³ и модулем крупности 2,3; поверхностно-активную добавку в виде смолы, нейтрализованной воздухововлекающей добавкой с рабочей плотностью 1,02 г/см³, и с концентрацией 5 %; пластифицирующую добавку в виде лигносульфонатов технических с рабочей плотностью 1,01 г/см³ и концентрацией 3 % [15; 130]. Водоцементное отношение такой смеси составило 0,71; плотность свежеуложенного тощего бетона — 2 169 кг/м³; объём вовлечённого воздуха в бетонной смеси — 5,3 %.

Такие бетоны со шлаковым заполнителем рекомендованы для строительства дорожных оснований автомобильных дорог.

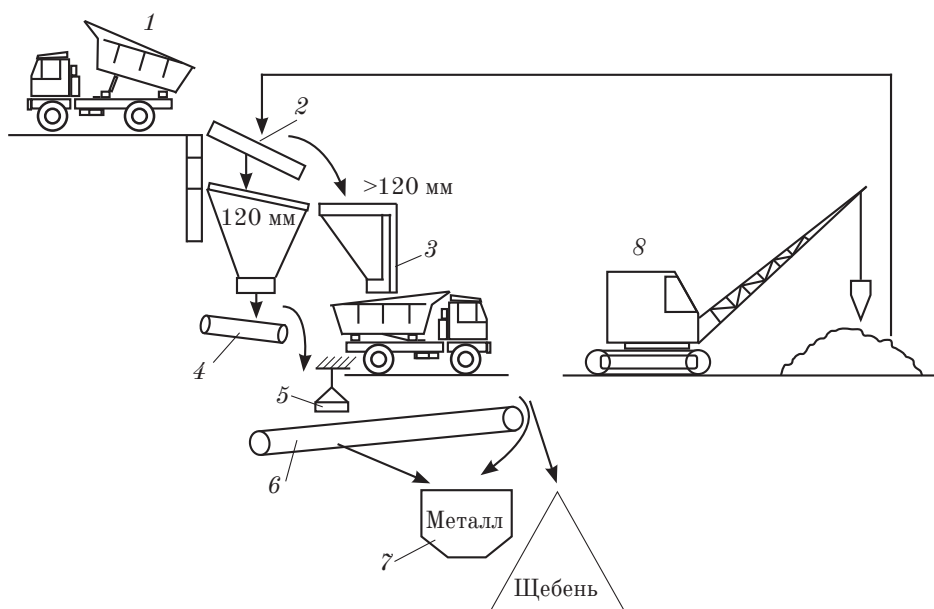


Рис. 17.2. Схема установки по переработке отвальных шлаков на щебень и для извлечения металла: 1 — отвальный шлак; 2 — приёмный бункер с колосниковой решёткой; 3 — бункер для кусков шлака крупнее 120 мм; 4 — питатель; 5 — грузоподъёмный электромагнит; 6 — транспортёр с электромагнитным шкивом; 7 — бункер для металла; 8 — экскаватор с копром

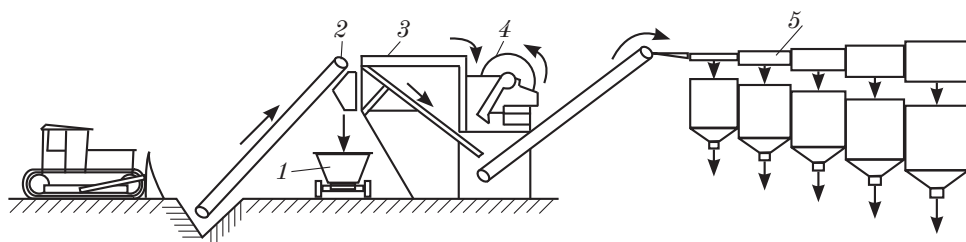


Рис. 17.3. Схема установки по переработке металлургических шлаков на щебень: 1 — ёмкость для металла; 2 — электромагнитный сепаратор; 3 — виброгрохот с отверстиями 120 мм; 4 — дробилка; 5 — бункерная эстакада с грохотами для разделения щебня на фракции

В зависимости от состава и свойств промышленных отходов с учётом указанной классификации рекомендуется после специальной обработки применять шлаки в следующих материалах для дорожного строительства.

1. Доменные гранулированные шлаки применять как сырьё для получения шлаковых цементов, вяжущих для укрепления грунтов, материала для устройства оснований, низших типов покрытий, заполнителя для цемента- и асфальтобетонов, а при измельчении в шаровой мельнице — для приготовления тех же видов материалов для шлакощелочных вяжущих и шлакощелочных бетонов.

2. Доменные отвалы шлаки в дроблёном виде применять как шлаковый щебень для устройства оснований и низших типов покрытий, как заполнитель для цемента- и асфальтобетонов, в молотом виде — применять как и доменные гранулированные шлаки.

3. Сталеплавильные и ферросплавные шлаки применять как шлаковый щебень для устройства оснований и теплоизолирующих слоёв, как заполнителя для цемента- и асфальтобетонов, тощих бетонов, а в молотом виде — для изготовления вяжущих для укрепления грунтов как минеральный порошок для асфальтобетонов. На ОАО «ЧЭМК» действуют два цеха по переработке шлаков в строительные материалы: щебень, песок, асфальтобетонные смеси, сепарированный ферросплавный шлак и другие материалы. В цехе переработки неразлагающихся горячих шлаков дроблению и магнитной сепарации подвергают высокоуглеродистый феррохромовый шлак. При дроблении и сепарации шлака получают три продукта: металлический концентрат, щебень и песок.

4. Конверторный шлак применять для изготовления шлакового щебня для устройства оснований и подстилочных слоёв, для улучшения грунтовых покрытий, заполнителя для цемента- и асфальтобетонов, в молотом состоянии — для шлаковых вяжущих, используемых для укрепления грунтов и минерального порошка для асфальтирования.

5. Из расплавленных металлургических шлаков отливают камни для мощения дорог и полов промышленных зданий, бордюрный камень, противокоррозионные плитки, трубы и другие изделия. По износостойкости, жаростойкости и ряду других свойств шлаковое литьё превосходит железобетон и сталь. Металлургические шлаки используют для производства шлакоситалловых изделий. Производство их заключается в варке шлаковых стёкол, формовании и последующей их кристаллизации. Шихта для получения стёкол состоит из шлака, песка, щёлочесодержащих и других добавок.

Шлакоситаллы характеризуются высокими физико-механическими свойствами. Прочность их близка к прочности чугуна и стали, но шлакоситаллы в три раза легче. Они легко обрабатываются, шлифуются, режутся, сверлятся. Шлакоситаллы широко применяются в строительстве. Плитами из листового шлакоситалла облицовывают цоколи и фасады зданий, отделывают внутренние стены, выполняют ими ограждения балконов и кровли, а также изготавливают из них лестничные марши, подоконники, полы промышленных зданий, трубы, высоковольтные изоляторы и другие изделия.

6. Медные шлаки применять для устройства оснований и низших покрытий, дренажных и теплоизолирующих слоёв, заполнителей для цемента- и асфальтобетонов, а в молотом виде как вяжущее для укрепления грунтов и минерального порошка для асфальтобетонов.

7. Никелевые шлаки применять для изготовления щебня для устройства оснований и теплоизоляционных слоёв, заполнителя цемента- и асфальтобетонов.

8. Золошлаковые смеси применять как материал для устройства дренажных слоёв, для укрепления обочин и скелетной добавки при устройстве земляного полотна, низших типов покрытий и как заполнитель для цемента- и асфальтобетонов, а в молотом виде — как вяжущее для укрепления грунтов и минерального порошка для асфальтобетонов. Особенно широкое применение находят золошлаки, укрепленные цементом в соотношении от 4 до 10 %, обладающие достаточной прочностью и морозостойкостью, в строительстве оснований и теплоизолирующих слоях дорожных одежд. Экономический эффект от применения такой смеси при строительстве 1 км дороги превышает 10 тыс. р.

К пескам из шлаков предъявляют те же требования, что и к пескам из горных пород. Пески из шлаков должны быть чистыми и содержать в песке для асфальтобетона не более 1 % глинистых частиц, а в песке для смесей щебня и песка — не более 5 %. Этим требованиям удовлетворяют также колошниковая пыль доменных печей и доломитовая пыль, а также шамотный и кирпичный бой после его измельчения в щековой дробилке и молотковой мельнице, которые можно применять как минеральный порошок для асфальтобетонов.

Брусчатый камень из огненно-жидких шлаков должен иметь правильную форму усечённой пирамиды с прямоугольными верхним и нижним основаниями с заданными размерами и иметь прочность не менее 120 МПа и морозостойкость не менее 100 МПа. Применяемые в дорожном строительстве ситаллы должны иметь плотность 2 500...2 600 кг/м³, предел прочности при сжатии до 500, при изгибе — до 420 МПа. Они могут быть любой окраски [96].

17.3. Применение в дорожном строительстве побочных органических продуктов

Побочные органические продукты многих производств находят применение для улучшения свойств материалов, используемых в дорожном строительстве. Например, кислый гудрон (побочный продукт нефтехимии) можно путём нейтрализации имеющейся в нём серной кислоты известью превратить в вяжущее, которое можно применять вместо нефтяного битума для строительства нижних слоёв асфальтобетонных покрытий и оснований. Тяжёлые мазутные остатки, получаемые при зачистке нефтехранилищ, при добавке извести и цемента могут быть использованы для укрепления грунтов. Отходы нефте- и коксохимии (пеки, кубовые остатки, шлифовальные порошки, отходы различных смол, полимеров) широко применяются как активные добавки к асфальтобетонам [130; 159].

Одним из крупных отходов нефтехимии, газовой промышленности и переработки угля является сера, которой можно заменить до 50 % органической части вяжущего в асфальтобетоне без снижения качества. Серу считают самым перспективным вяжущим для дорожного строительства, учитывая её высокий объём производства (до 80 млн т/год) и низкую стоимость (сера более чем в два раза дешевле нефтяного битума).

Из многотоннажных промышленных отходов — это отходы резиновых изделий. В дополнение к ранее изложенным технологиям приводится ещё один пер-

спективный способ переработки отходов резины и применение получаемых на их основе продуктов в дорожном строительстве. Одним из перспективных способов улучшения пластоэластичных свойств низкокачественных нефтяных битумов является их модифицирование тонкодисперсной резиновой крошкой, полученной из отходов резиновых изделий [147]. Растворение такой крошки с добавкой химических реагентов ускоряет её деструкцию, при этом повышается температура размягчения и понижается температура хрупкости битума, а следовательно, расширяется интервал его пластического состояния.

Для исходных битумов, например, БНД-90/130 он составляет 69 °С, БНД-60/90 — 70 °С, а для модифицированных вяжущих увеличивается до 91 и 96 °С соответственно [Там же]. Расширяется также относительная адгезионная способность — с 35 и 47 % до 98 и 99 % соответственно. Использование модифицированного вяжущего повышает прочностные характеристики асфальтобетона при высоких температурах, что позволяет применять его в регионах с жарким климатом, а снижение трещинообразования в асфальтобетоне при низких температурах позволяет использовать его и в регионах с холодным климатом.

Отходы резины образуются не только в сфере производства резиновых изделий, но и при их эксплуатации машин, транспортёров и другого оборудования. Резиновые отходы, образующиеся до стадии вулканизации, по своим свойствам мало чем отличаются от исходных резиновых смесей, а поэтому они могут быть в количестве до 95 % применены при изготовлении различных изделий (шлангов, резиновых ковриков, поддонов, рукавиц и т. д.). Невулканизированные и частично вулканизированные отходы применяют также для изготовления шифера и кровли.

Значительно сложнее перерабатывать отходы вулканизированных резиновых изделий, так как они способны к обратимым и высоким деформациям, что осложняет их измельчение. Однако, учитывая, что такие отходы являются ценным сырьём, они перерабатываются в зависимости от их свойств следующими методами:

1. Химические методы переработки отходов (сжигание и пиролиз) проводятся при высокой температуре, что приводит к деструктивному разрушению материала. Сжигание отходов без отделения от них токсичных продуктов является не только экономичным в связи с низким коэффициентом теплоотдачи, но и отсутствие эффективного метода очистки дымовых продуктов и получаемого шлака от токсичных примесей не позволяет применять сжигание ТВО в больших объёмах. Пиролиз отходов резинотехнических изделий более эффективен, что подтверждается внедрением таких многотоннажных производств в Японии, мощностью 200 тыс. т/год, и Великобритании, мощностью 1 т/ч.

2. Физико-химические методы переработки отходов (в основном регенерация), в процессе которых сохраняется исходная структура материала. Наиболее распространённым и экономичным является получение регенерата термомеханическим и водонейтральными методами. При переработке таким способом отходов резины не образуется отходов и стоков, он полностью механизирован и автоматизирован. В промышленности освоено получение шести марок регенерата различного применения, обладающего пластическими свойствами и применяемого при изготовлении резиновых смесей различного назначения, заменяющих каучук.

3. Физические методы переработки отходов резины применяются только для измельчения отходов до различных размеров в зависимости от дальнейшего

использования получаемых из них изделий. При этом методе не только полностью сохраняются свойства резины, но и получают изделия высокого качества. Для измельчения отходов применяются различные виды оборудования: абразивные ленты и круги, гильотины, борторезки, дисковые ножи, прессы, дробилки и др. Измельчённые отходы в виде крошки и муки широко используются в различных областях, прежде всего в качестве полноценной добавки к различным смесям, в том числе при изготовлении асфальтобетонных дорожных покрытий взлётно-посадочных полос [96; 147].

17.4. Влияние отходов стекла на прочность дорожного покрытия

При постоянном увеличении количества бытовых отходов их утилизация в настоящее время превратилась в проблему, требующую ускоренного решения. Одним из путей рационального использования и ликвидации твёрдых бытовых отходов является их использование в дорожном строительстве [130; 161].

Бытовые отходы в строительстве дорог могут применяться как в естественном виде, так и после обработки. Например, в США при строительстве 6-полосной автомагистрали вблизи Лос-Анджелеса для устройства насыпи было использовано 152 тыс. м³ бытовых отходов, смешанных с песчаным грунтом в отношении 1 : 1. Уплотнение слоёв производилось кулачковыми катками, верхняя часть насыпи возводилась из хорошо уплотнённых глинистых грунтов. Однако, несмотря на тщательное уплотнение, всё-таки наблюдалась значительная усадка земляного полотна с включением бытовых отходов. При высоте насыпи 8,1 м усадка за 2 мес составила 0,3 м (3,7 %), но в результате применения отходов в земляном полотне достигнут экономический эффект в размере 1 млн долл. Учитывая этот опыт использования бытовых отходов, возможно их применение в смеси с активными добавками и песком в дорожном строительстве для устройства насыпей и заполнения выработок. Из составляющих отходов значительное применение в дорожном строительстве находят отходы стекла. Количество стеклянных отходов только в США составляет 15 млн т/год. Стеклянный бой представляет собой промышленный или бытовой отход, который по прочности и зерновому составу близок к минеральным материалам, применяемым в асфальтобетонных смесях, и может заменить их. Применение стеклобоя позволяет не только восполнить дефицит каменных материалов, но и уменьшить расход битума, получая покрытия с высокими рефлектирующими свойствами.

Наибольший размер зёрен стекла не должен превышать 15 мм. Подбор состава асфальтобетонной смеси на основе стеклобоя производят в каждом конкретном случае с учётом его зернового состава при добавлении песка и минерального порошка в количестве до 10 %. С применением стеклобоя рекомендуется готовить смеси мелкозернистые типа Б и песчаные типа Г для плотного асфальтобетона. Для улучшения вышеуказанных свойств рекомендуется использовать специальные добавки, например, 2 % извести, а также 15 % нефтеполимерной смолы или 2...3 % катионных ПАВ, вводимых в битум.

По сравнению с каменным материалом и песком дроблёное стекло обладает пониженной пористостью, значительной угловатостью зёрен и большим (до 70 %) содержанием лещадных частиц. Дроблёное стекло с успехом может быть применено

при изготовлении асфальтобетонных смесей путём применения методики подбора зернового состава асфальтобетона из щебёнки и песка. В основном в асфальтобетоне применяется дроблёное стекло мелких фракций до 5 мм в количестве от 35 до 80 % минеральных составляющих смеси. Основная проблема при использовании дроблёного стекла в асфальтобетоне — плохая адгезия битума к поверхности стеклянных частиц. Для повышения срока службы стеклоасфальтобетона американскими исследователями предложено вводить в асфальтобетонную смесь известь, которая увеличивает сцепление битума со стеклом. Укладка и укатка стеклоасфальтобетона производится обычными машинами. Особенностью таких покрытий является образование шероховатой поверхности, что повышает сцепление покрытия с автомобильными шинами.

В связи с резким увеличением в отходах содержания различных пластмасс остро встал вопрос об их утилизации, поскольку в естественных условиях при разложении отхода воздействию микроорганизмов пластмассы не поддаются. Только во Франции ежегодно выбрасывается на свалку 4 млрд бутылок из поливинилхлорида, что составляет около 150 тыс. т пластмассы, в США — более 1 млрд различных пластмассовых ёмкостей (свыше 1 100 тыс. т), не считая упаковочного материала из полиэтилена и др. Исследования показали, что измельчённые отходы полиэтиленовой упаковки, введённые в качестве армирующей добавки в мелкозернистый асфальтобетон, увеличивают деформативность материала, но снижают коэффициент сцепления покрытия и ухудшают его внешний вид. Такие недостатки исчезают при повышенном измельчении полиэтилена и поливинилхлорида и при их введении непосредственно в битум. Получаемое полимерно-битумное вяжущее имеет значительно больший интервал эластичности, а асфальтобетон на таком вяжущем обладает повышенной температуростойкостью, долговечностью и длительной прочностью.

17.5. Повышение морозостойкости дорожных плит из отходов ферросплавов

Одним из основных требований, предъявляемых к дорожному бетону, является высокая морозостойкость — способность выдерживать попеременное замораживание и оттаивание без видимых признаков разрушения бетона. Существует несколько методов повышения морозостойкости изделий, в том числе применение высококачественных материалов, мягких режимов тепловлажной обработки или нормальных условий твердения, интенсивного уплотнения смеси и т. д. [59]. При этом одним из самых перспективных и экономически оправданных является применение высокоэффективных активных минеральных добавок, позволяющих экономить цемент.

Активные минеральные добавки (АМД) — тонкомолотые или тонкодисперсные материалы, состоящие в основном из амфотерного вещества и обладающие пуццолановой или слабой гидравлической активностью. АМД вводят в цементные композиции для увеличения степени гидратации направленного формирования структуры цементного камня из более стабильных гидратных соединений фаз пониженной основности. По происхождению добавки этого типа бывают как природными, так и техногенными. Применение добавок техногенного происхождения

позволяет решить не только технологические, но и экологические проблемы, связанные с утилизацией побочных продуктов промышленности.

К добавкам, обладающим высокой активностью, относятся быстроохлаждающиеся металлургические шлаки, обладающие преимущественно гидравлической активностью, и ультрадисперсные отходы производства ферросплавов — микрокремнезём, обладающий пуццолановой активностью. Микрокремнезём (МК), представляющий собой диоксид кремния в аморфном, реакционноспособном состоянии, образуется в результате возгонки кремния в процессе производства ферросилиция и ферросиликохрома при температуре 1700 °С, окислившийся до оксида кремния, осаждается при охлаждении на электродах электрофильтров.

В неуплотнённом состоянии МК имеет практически идеальную шаровидную форму с низкой насыпной плотностью (250...400 кг/м³), размер частиц которого в 100 раз меньше агрегатов цементных зёрен (удельная поверхность 30 м²/г). Частицы МК заполняют свободное пространство между зёрнами цемента и в значительной степени повышают плотность цементного теста. Частицы МК, обладая пуццолановой активностью, вступают в реакцию с выделяющимся при гидратации цемента гидроксидом кальция по реакции



Образующийся продукт способствует снижению капиллярной пористости в цементном камне за счёт уплотнения структуры и коагуляции пор низкоосновными гидросиликатами кальция (ГСК). Эффективность воздействия МК коррелирует со скоростью понижения pH среды твердеющей системы и соответствующим ей процессом ускорения основных реакций гидратации силикатных фаз цемента.

Исследованием установлено, что добавка МК позволяет получать плотный камень с повышенной прочностью, значительно увеличивая степень гидратации алита уже в раннем возрасте, а получаемые бетоны характеризуются пониженной водопроницаемостью, повышенной стойкостью к сульфатной и морозной агрессии. В связи с этим для компенсации возросшей в результате использования МК водопотребности необходимо введение добавки пластифицирующего и водоредуцирующего принципа действия, наиболее эффективными из которых являются суперпластификаторы по ГОСТ 24211-2008.

Наиболее распространёнными суперпластификаторами являются добавки на нафталинформальдегидной основе, например, СП-, полипласт «Люкс» и др. Однако наибольшей эффективностью характеризуются суперпластификаторы последнего поколения на полиарбоксилатной основе, полученные в 1990-х гг. и постоянно совершенствуемые. Такие добавки характеризуются линейной формой молекул и обеспечивают значительное водоредуцирование в основном за счёт адсорбции на зёрнах цемента и гидратных фазах и придания им одновалентного электрического заряда, что вызывает отталкивание и диспергацию цементных флоккул.

В отличие от вышеперечисленных модификаторов суперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилатов прикрепляются к поверхности цементного зерна точечно и характеризуются пространственным строением молекулы с разветвлёнными боковыми цепями, что способствует более эффективной диспергации цементных флоккул за счёт синергетического эффекта, а также облегчает доступ воды к клинкерным материалам.

Практически неограниченные возможности изменения количества и длины боковых цепей позволяют создавать пластификаторы с контролируемой величиной адсорбции пластифицирующего эффекта в зависимости от особенностей применяемого цемента и заполнителей, а также требований к бетонной смеси. Это делает такие суперпластификаторы наиболее перспективными модификаторами водоредуцирующего действия и открывает широкие горизонты их применения для получения высококачественных цементных композитов строительного назначения.

Проведёнными исследованиями на кафедре строительных материалов Южно-Уральского государственного университета показано, что применение комплексного модификатора на основе МК и поликарбоксилатных добавок позволяет получать синергетический эффект увеличения морозостойкости.

Таким образом, модифицирование структуры цементного камня микрокремнезёмом при использовании высокоэффективных суперпластификаторов, особенно на поликарбоксилатной основе, должно способствовать повышению морозостойкости и прочности дорожных бетонов при одновременном решении экологических проблем регионов с развитой металлургической промышленностью.

17.6. Применение в строительстве дорог шлаков, получаемых при сжигании твёрдых бытовых отходов

Из проводимых методов обезвреживания ТБО наиболее производительный — процесс их сжигания. Особенно положительным в этом процессе является то, что и теплотворная способность ТБО (2,9 ккал/кг) близка к бурому углю, поэтому в США и некоторых странах Западной Европы бытовые отходы сжигаются в специальных печах, образуя значительное количество золошлаков и пепла, которые используются в дорожном строительстве [96]. Химический и гранулометрический состав образующихся золошлаков и пепла зависит от состава отходов и способа их сжигания. Например, в Испании при сжигании отходов золошлаки содержат 48 % стекла, 21 % минеральных материалов, 14 % чёрных металлов, 4 % цветных металлов, 13 % золы.

По химическому составу шлаки содержат (%): SiO_2 35...60; Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CaO по 5...25. Подобные шлаки имеют гранулометрический состав с размерами фракций до 100 мм, причём 40...70 % фракций имеют размеры <25 мм, что не требует их размола. Хорошо отожжённые шлаки со значительной прочностью можно получать как в крупных промышленных установках, так и в мелких печах, но в последних обычно шлак загрязнён несгоревшими остатками и имеет меньшую прочность.

Бытовые отходы в строительстве дорог могут применяться как в естественном виде, так и после обработки. В Швейцарии, где сжигается до 1 млн т бытовых отходов в год, при строительстве дорог используется даже пепел, образовавшийся в результате сгорания отходов. В состав смеси входит 10...15 % железа, 15...20 % стекла, 60...70 % пепла и 3...5 % золы уноса. Показатель кислотности такой смеси высок ($\text{pH} > 10$); максимальный диаметр зёрен 40 мм; количество частиц, проходящих через сито с отверстиями 0,02 мм, — <7 %; удельный вес скелета смеси 1,65...1,8 г/см³. Наиболее целесообразно подобные отходы применять в смеси с мартеновскими шлаками, укрепляя шлаки добавкой цемента и других

вяжущих. Возможен дополнительный обжиг смеси для спекания частиц и образования гранулированного материала.

Хорошо отожжённые шлаки можно использовать для устройства нижних слоёв оснований на дорогах с небольшой интенсивностью движения. При устройстве дорожных одежд шлаки укладываются слоями по 30...40 см и уплотняются виброкатками. Результаты штамповых испытаний таких слоёв показывают, что они эквивалентны слоям из гравия и гравийно-песчаной смеси, и их применение позволяет вдвое уменьшить затраты на строительство дорожных покрытий. Такие шлаки рекомендуется применять только при строительстве дорог на небольших расстояниях. Если золошлаки имеют низкую прочность, то их свойства можно улучшить введением различных добавок. Так, например, при выполнении нижних слоёв оснований дорожного покрытия к шлакам добавляют песок, верхние слои укрепляют цементом, повышая прочность оснований до 8 МПа.

Такие шлаки можно использовать также для изготовления цементно- и асфальтобетонных смесей. На основе шлаков получают цементобетоны М 140...150, применяемые для устройства оснований дорожного полотна на дорогах с высокой интенсивностью движения. Такие цементобетоны содержат 360 кг шлакопортландцемента, 325...1 500 кг шлака, 115...190 л воды. Дозировка воды в этом случае зависит от влажности шлаков, поскольку шлаки могут иметь высокую естественную влажность (>14 %). При объёмной массе бетонов 1 850...1 900 кг/м³ они имеют показатели: прочность при сжатии через 14 сут 14,2...18,5 МПа, через 90 сут 15,8...18,8 МПа; при растяжении при изгибе: через 14 сут до 2,7 МПа. Стоимость получаемых шлакобетонов на 20 % ниже стоимости цементобетонов с щебёночным заполнителем.

В Японии на основе шлаков от сжигания бытовых отходов получают асфальто- и цементобетоны, которые используют для изготовления плит, применяемых при устройстве тротуаров, парковых дорожек и дорожных покрытий при низкой интенсивности движения.

17.7. Дорожно-строительные материалы на основе нефтешламов и извести

В дорожном строительстве применяется большое количество каменных материалов, что осложняет возведение различных объектов в регионах с низкими природными ресурсами каменного сырья. Перевозка же каменного сырья на большие расстояния значительно увеличивает его стоимость, а значит, приводит к существенному удорожанию дорожного строительства. Вместе с тем доказана экономическая эффективность применения в строительстве низкой прочности материалов, обработанных различными вяжущими.

Использование нефтеотходов с добавкой к ним вяжущих в значительной степени снизит применение высокопрочных каменных материалов при изготовлении щебёночных смесей и грунтов. В частности, в нефтедобывающих районах постоянно скапливаются огромные массы различных отходов нефти, в том числе и различного состава нефтешламов, использование которых является перспективным в дорожном строительстве, что и доказано различными исследованиями. Положительные результаты получены при разработке применения органоминеральных материалов

с использованием нефтешлама в Институте транспортных сооружений Казанского государственного архитектурно-строительного университета. Например, в этом институте подобраны оптимальные составы дорожных органоминеральных смесей, характеризующихся термозависимостью. Также было научно обосновано влияние нефтешлама на деформационные свойства материалов в конструкциях дорожных одежд и разработан регламент производства работ по их устройству [153]. Определён ряд следующих зависимостей:

1) нефтешлам не содержит вредных примесей (свинца, бензпирена, радиоактивных веществ), и поэтому его возможно использовать для изготовления материалов для строительства промышленных объектов и дорог;

2) в дорожном строительстве известь применяется в качестве модификатора кислых минеральных компонентов с целью улучшения их сцепления с битумом, а также для нейтрализации глинистых примесей и засоления при комплексном укреплении грунтов. Известь может выполнять функции эмульгатора при получении битумной пасты, повышая его сцепление с минеральными компонентами дорожной смеси;

3) установлено положительное влияние минерального порошка из отхода производства извести на свойства асфальтобетона, при этом отход содержал 15 % активных соединений $\text{CaO}+\text{MgO}$, в то время как ГОСТ 9128-97 ограничивает содержание этих оксидов 3 %. Добавка извести (6...8 %) повышает в 2...3 раза прочность дорожного асфальтобетона из смеси, содержащей 10...18 % твёрдых нефтешламов [209];

4) разработаны и предложены для внедрения в дорожном строительстве оптимальные составы органоминеральных смесей дорожно-строительных материалов с применением нефтешламов (патент № 2263735);

5) отработана технология приготовления органоминеральных смесей с использованием современного оборудования, не требующая дополнительных затрат. Температура приготовления смесей 80...90 °С, содержание жидкой фазы НШ 10...18 %, уплотняющая нагрузка 15...20 МПа (патент РФ № 2248429);

6) в зависимости от состава асфальтобетона изменяются и его физико-механические свойства: прочность при сжатии 0,6...4,0 МПа, водонасыщение 0,3...2,0 %, набухание 0,1...0,5 %, модуль упругости 250...500 МПа. Указанные смеси могут быть использованы для устройства оснований и дополнительных слоёв дорожных одежд автомобильных дорог III, IV, V категории.

С учётом результатов исследования получения асфальтобетонной смеси построен участок дороги в одном из нефтеносных районов Татарстана. Наблюдение за состоянием этого участка дороги подтвердило положительные результаты выполненных работ (прочность асфальтобетонного покрытия возросла на 10 %, плотность и водонасыщение не изменились).

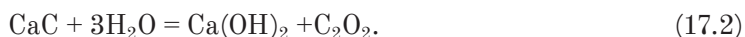
Санитарно-гигиеническая безопасность применения обработанных нефтешламов в дорожном строительстве, а также экономическая эффективность их применения для изготовления асфальтобетонных смесей подтверждена также фактическими данными испытаний образцов смесей, полученных по предложенной технологии.

Однако использование нефтешлама для изготовления асфальтобетонной смеси требует применения специального оборудования и значительного количества негашёной дефицитной извести-пушонки высокого качества [15]. Снижение расхода

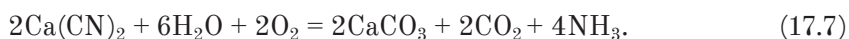
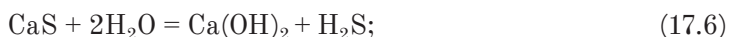
известии-пушонки возможно решить путём её замены промышленными отходами производства чёрной металлургии и некоторых химических предприятий, которые широко применяются для изготовления различных строительных материалов.

Наиболее экономично применять взамен такой извести можно пыль извести-коково-доломитового производства и низкоуглеродистый феррохромовый шлак, химический состав которых приведён в гл. 2, а также известь производства ацетилена.

В производстве ацетилена из карбида кальция образуется огромное количество карбидной извести в основном марки КИ-80 по ТУ 301-06-16-90, содержащей до 80 % гидрата кальция и 0,8 % карбида кальция влажностью до 10 %. По гранулометрическому составу такая известь соответствует требованиям извести для асфальтобетонных смесей. Свежеполученная известь имеет специфический запах ацетилена, который ослабевает после длительного хранения в связи с взаимодействием влаги воздуха с остаточным карбидом кальция:



Образованный осадок содержит следующие примеси: MgCl_2 , CaO , Ca_3P_2 , CaS , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, которые реагируют также с водой:



Товарная карбидная известь практически не комкуется, отличается от обычного минерального порошка извести повышенной текучестью.

Проведённым длительным испытанием влияния карбидной извести на состояние асфальтобетона при температуре 160 °С показано, что карбидная известь в асфальтобетоне замедляет процесс старения по сравнению с известковым минеральным порошком. Для испытания применялась карбидная известь (КИ) и известковый минеральный порошок (МП), свойства которых приведены в табл. 17.1

Таблица 17.1

Сравнительные данные карбидной извести и минерального порошка

Показатель	МП	КИ
Содержание зёрен 0,071 мм	73	87
Пористость, %	30	44
Битумоёмкость, г	50	116
Набухание (при 5 % битума), %	1,08	0,59
Массовая доля $\text{Ca}(\text{OH})_2$, %	0	81,3
Массовая доля карбида кальция, %	0	0,43

Результаты испытаний асфальтобетонов с применением различных минеральных порошков показали преимущества использования карбидной извести в сравнении с известняковым порошком для IV и V дорожно-климатических зон, что видно из данных, приведённых в табл. 17.2.

Таблица 17.2

**Сравнительные показатели качества асфальтобетонов,
полученных на различных известях**

Показатель	Требования ГОСТ 9128-97	Фактическое значение	
Средняя плотность, г/см ³	—	2,33	2,34
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:			
20 °С	>2,2	4,40	4,66
50 °С	>1,2	1,48	2,85
0 °С	<13,0	8,39	10,12
Водостойкость, %	>0,80	0,84	0,92
Водостойкость при длительном водонасыщении, %	>0,70	0,70	0,87
Водонасыщение, %	1,5...4,0	2,12	2,04
Набухание, %	—	0,35	0,32
Коэффициент внутреннего трения	>0,83	0,82	0,85
Сцепление при сдвиге при 50 °	>0,36	0,42	1,03
Предел прочности на растяжение при расколе при 0 °, МПа	3,5...7,0	4,22	3,8

Повышенная прочность при 50 °С при использовании карбидной извести способствует предотвращению летних деформаций на дорожном покрытии. Необходимо отметить и более высокую водостойкость при длительном водонасыщении.

Максимально возможная по техническим условиям влажность карбидной извести 19 % приемлема для приготовления как горячих асфальтобетонных смесей, так и холодных органоминеральных смесей согласно ГОСТ 30491-97 по технологии эмульгирования вязкого битума карбидной известью. При использовании извести в качестве эмульгатора происходит быстрое формирование дорожного покрытия, устраиваемого из холодной органоминеральной смеси.

Для эмульгирования битума в асфальтобетонный смеситель сначала добавляют 14 % воды в карбидную известь, затем в смеситель вводят битум БНД-60/9 при температуре не менее 110 °С и перемешивают 30 с для эмульгирования в водной суспензией карбидной извести, затем подают в смеситель песок и щебень, нагретые до 90 °С, продолжая перемешивание около 50 с. Результаты полученных при исследовании образцов приведены в табл. 17.3.

Таблица 17.3

Физико-химические свойства образцов, полученных из приготовленной смеси

Свойства асфальтобетона	Требования ГОСТ 30491-97	Фактическое значение
Предел прочности на сжатие, МПа, при температуре:		
20 °С	>1,8	4,18
50 °С	>0,90	0,91
Водостойкость, %	>0,75	0,86
Водостойкость при длительном водонасыщении, %	>0,70	0,72
Водонасыщение, %	2,0...4,0	5,05
Набухание, %	<1,5	0,32

Из приведённых данных видно, что физико-химические свойства полученных образцов удовлетворяют требованиям ГОСТ 30491-97. Таким образом, исследованием доказано, что асфальтобетонная смесь из известкового порошка карбидной извести соответствует требованиям ГОСТ и может использоваться для строительства капитальных асфальтобетонных и облегчённых типов дорожных покрытий.

17.8. Влияние отходов коксохимического производства на качество асфальтобетона

Состав, свойства и количество отходов коксохимического производства в основном зависят от химического состава применяемого сырья, его качества, от условий проведения технологических процессов и конструкции печей и агрегатов. Выход готовых продуктов на 1 т угля составляет: кокса 650...750 кг, газа 310...340 м³, смолы 3,0...4,0 % от 1 т угля, бензольных углеводородов 1,0...1,1 % и аммиака 0,25...0,34 % [96].

К отходам коксохимических производств относятся отходы угля (зачистка подшвы складов и угольные пыли, фусы и шламы смолохранилищ и нефтепродуктов) и отходы кокса (коксовая пыль и шлам, коксоглиняные отходы). Например, кислая смолка образуется двух составов: 1) при производстве сульфата аммония путём полимеризации высокомолекулярных ароматических соединений с примесью сульфата аммония и серной кислоты; 2) при получении сырого бензола и его ректификации; содержит полимеризационные фракции бензольных углеводородов и небольшие примеси серной кислоты.

Угольные и коксовые пыли коксохимических производств частично используются в технологическом цикле и могут применяться для изготовления топливных брикетов, особенно в смеси с лигнином или древесными отходами (опилками). Топливные брикеты можно также получать, используя угольную пыль в смеси с белитовым и фторгипсовым шламом с добавкой воды (АС № 2009179). В последние годы на коксохимических предприятиях практически все угле- и коксосодержащие отходы, фусы, кислую смолку и шламы зачистки смоло- и нефтепродуктов используют в виде добавки к каменноугольной шихте на угольном складе. Однако такое использование указанных отходов не только не экономично, но и повышает в коксовом газе содержание токсичных веществ, а в коксе — золы.

Каменноугольные фусы, содержащие 30...40 % угольной пыли и 6...8 % смолы, предварительно измельчённые до размера частиц <100 мкм, можно использовать в дорожном строительстве в качестве вяжущего. Основным применением кислой смолки сульфатных цехов, содержащей 17...40 % смолы и 10...17 % серной кислоты, является использование её в качестве присадки к угольной шихте, а также при изготовлении материалов для дорожных покрытий (асфальтобетона). Кислую смолку бензольных отделений, содержащей 30...35 % полимеризованных углеводородов и 16...28 % тяжёлого бензола, наиболее эффективно применять как вспучивающий материал при производстве керамзита и специальных марок жаропрочных огнеупоров.

Однако значительное количество отходов коксохимических производств вывозится на заводские свалки. В то же время на передовых предприятиях такие отходы начали перерабатываться для изготовления различных материалов, применяемых

в разнообразных отраслях промышленности и сельского хозяйства, дорожном строительстве. Например, для получения топливных брикетов можно использовать отходы угольного склада (подошву) и кокса с примесью глины, получаемых при зачистке дверей коксовых печей с добавкой жидкого стекла.

Многотоннажные отходы, получаемые при переработке каменноугольной смолы, можно использовать в смеси с измельчёнными отходами кокса, шамота и глины для изготовления огнеупорной набивной массы (АС № 2055052) путём нагревания смеси указанных компонентов, а отходный технический антрацен путём сжигания в плазме отправлять на производство технической сажи, но пока этот метод не применяется и отходы накапливаются в хранилищах.

Однако наиболее рациональным применением фусов и кислых смолкок является получение на их основе активных добавок к дорожному бетону путём их обработки известью или получаемой при прокаливании известняка пылью уноса, содержащей (масс. %): CaO 45...50; SiO₂ 6...7; Al₂O₃ 3,8...4,5; MgO 1,2...4,8; R₂O 0,2...0,4 [96].

Глава 18

МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОНА

18.1. Классификация асфальтобетонных смесей и характеристика материалов

1. Общая характеристика асфальтобетонных смесей. Асфальтобетон — материал, получаемый в результате уплотнения асфальтобетонной смеси, приготовленной путём смешения в смесительных установках в нагретом состоянии щебня (гравия) различной крупности, природного или дроблёного песка, минерального порошка и нефтяного дорожного битума в рационально подобранных соотношениях. В зависимости от вида каменного материала асфальтобетонные смеси подразделяют на щебёночные, гравийные и песчаные [130; 161].

В зависимости от вязкости применяемого битума и температуры укладки в конструктивный слой асфальтобетонные смеси подразделяют на горячие, тёплые и холодные. Горячие смеси готовят на вязких битумах и используют для укладки непосредственно после приготовления при температуре не ниже 120 °С. Тёплые смеси готовят как на вязких, так и на жидких битумах, укладывая их в дорожное полотно сразу же после приготовления при температуре не ниже 70 °С.

Холодные смеси готовят с использованием жидких битумов и применяют для укладки при температуре не ниже 5 °С. Такие смеси можно хранить на складе в течение 4...8 мес (в зависимости от класса применяемого битума). Горячие и тёплые смеси в зависимости от наибольшего размера зёрен минеральных материалов подразделяют на крупнозернистые с размером зёрен до 40 мм, мелкозернистые — до 20 мм и песчаные — до 5 мм; холодные — на мелкозернистые и песчаные.

Асфальтобетоны из горячих и тёплых смесей по величине остаточной пористости делятся на плотные с остаточной пористостью 2...7 %, пористые — 7...12 % и высокопористые — 12...18 %. Щебёночные и гравийные асфальтобетонные смеси в зависимости от массовой доли щебня или гравия подразделяют на следующие типы: А — от 50 до 65 % (только щебня), Б и Бх от 85 до 50 %, В и Вх — от 20 до 35 %.

Тип песчаных асфальтобетонных смесей определяется видом песка: Г и Гх содержат дроблёный песок или отсеvy дробления, Д и Дх — природный песок. В состав горячих и тёплых смесей типа Г для улучшения удобоукладываемости допускается вводить природный песок в количестве до 30 % массы.

2. Минеральные порошки. Для приготовления асфальтобетонных смесей используют активированные и неактивированные минеральные порошки (ГОСТ 16557-78), получаемые путём измельчения карбонатных горных пород — известняков, доломитов, доломитизированных известняков, известняков-ракушечников и др. Кроме того, в качестве минеральных порошков используют порошковые отходы промышленности: пыль уноса цементных заводов, золу уноса и золошлаковые смеси ТЭС, отходы асбошиферного производства, ферропыль, флотохвосты и пр., соответствующие требованиям ГОСТ 9128-84.

Сырьём для приготовления активированных минеральных порошков могут служить отсе́вы, получаемые после первичной или последующих стадий дробления карбонатных горных пород при производстве щебня, или щебень, отвечающие требованиям ГОСТ 16557-78. Активирующая смесь должна состоять из битума и ПАВ анионного типа в соотношении, указанном в ГОСТ 16557-78. Общее количество активирующей смеси должно составлять 1,5...2,5 % массы минерального материала.

18.2. Влияние добавок на качество асфальтобетонных смесей

1. Влияние серы на качество асфальтобетона. Применение серы в качестве компонента асфальтобетонной смеси позволяет уменьшить расход битума, увеличить производительность уплотняющих механизмов, снизить температуру нагрева битума и минеральных материалов, улучшить эксплуатационные свойства и повысить долговечность асфальтобетонных покрытий. Рекомендуется использовать техническую серу (комовую, молотую или жидкую), отвечающую требованиям ГОСТ 127-76.

Асфальтобетонные смеси с добавками серы следует приготавливать согласно положениям СНиП 3.06.03-85 с учётом следующих особенностей. Так как плотность серы в 2 раза превышает плотность битума, оптимальное содержание вяжущего (% массы) и серы в асфальтобетонной смеси устанавливают опытным путём. Добавку серы можно вводить в асфальтобетонную смесь двумя способами: либо предварительно в битум, либо непосредственно в смеситель как самостоятельный компонент [161].

Для введения в битум можно использовать комовую или жидкую серу. Проще всего вводить серу в битумный котёл, заполненный битумом не более чем на 0,75 его объёма, и перемешивать при температуре 130...140 °С в течение 10 мин (жидкая сера) и 20 мин (комовая). Допускается подавать расплавленную и нагретую до 130 °С серу дозировочным насосом в трубопровод совместно с битумом, поддерживая температуру на выходе 130...140 °С.

2. Влияние стекла на качество асфальтобетона изложено в гл. 17.

3. Влияние добавки ПАВ на качество асфальтобетона. Один из способов улучшения свойств минеральных материалов, входящих в состав асфальтобетонных смесей, — их физико-химическая активация, сопровождающаяся обработкой смесью ПАВ с битумом или другим активатором. Активированные минеральные порошки лучше смачиваются битумом и не смачиваются водой, обладают пониженной пористостью и битумоёмкостью. Расход битума в таких случаях на 10...20 % меньше, чем смесей на неактивированном порошке.

В качестве ПАВ используют некоторые смолы твёрдых топлив. Класс ПАВ выбирают с учётом природы и свойств, применяемых минеральных материалов и битума. Для улучшения сцепления неактивных битумов (кислотное число менее 0,7 мг · КОН/г) с минеральными материалами кислых пород (граниты, пески и т. п.) используют преимущественно катионные ПАВ. Возможно применение и анионных ПАВ типа высших карбоновых кислот, но при этом для повышения взаимодействия применяют активаторы — известь или цемент.

4. Влияние эмульсий на качество битума и асфальтобетон. Дорожные эмульсии представляют собой жидкости тёмно-коричневого цвета, состоящие из битума

или дёгтя (дисперсная фаза) и жидкости, в которой они находятся (дисперсионная среда 0). Это может быть мягкая или средней жёсткости вода. Для придания устойчивости эмульсии в её состав вводят третий компонент — эмульгатор. Его назначение — сделать эмульсию устойчивой к распаду в течение требуемого периода [36; 161].

В качестве эмульгатора используют ПАВ анионного и катионного типов. Анионами являются мыла высокомолекулярных органических кислот: высших жирных кислот, высококарбоновых кислот, оксикислот. Катионными ПАВ являются органические азотсодержащие соединения, четвертичные соли аммониевых соединений, соли жирных аминов, диаминов, полиаминов.

В зависимости от природы эмульгатора, температуры окружающей среды, свойств поверхности и крупности каменного материала эмульсии распадаются с различной скоростью. В соответствии с требованиями ГОСТ 18659-81 эмульсии битумные дорожные должны состоять из частиц вяжущего <0,14 мм. Масса частиц >0,14 мм не должна превышать 0,5 %. Дорожные битумные эмульсии являются более прогрессивным материалом по сравнению с битумом и дёгтем, так как не загрязняют окружающую среду.

5. Требования, применяемые к добавкам. Применяемые материалы должны соответствовать следующим требованиям:

- щебень гранитный: марка по прочности при раздавливании в цилиндре — 1 000, марка по износу И-I, марка по морозостойкости Мрз25, истинная плотность 2,70 г/см³;
- щебень известняковый: марка по прочности при раздавливании в цилиндре 400, марка по износу И-IV, марка по морозостойкости Мрз15, истинная плотность 2,76 г/см³;
- песок речной: содержание пылеватых и глинистых частиц 1,8 %, глины 0,2 % массы, истинная плотность 2,68 г/см³;
- материал из отсевов дробления гранита марки 1000: содержание пылеватых и глинистых частиц 5 %, глины 0,4 % массы, истинная плотность 2,70 г/см³;
- материал из отсевов дробления известняка марки 400: содержание пылеватых и глинистых частиц 12 %, глины 0,5 % массы, истинная плотность 2,76 г/см³;
- минеральный порошок неактивированный: пористость 33 % объёма, набухание образцов из смеси порошка с битумом 2 % объёма, истинная плотность 2,74 г/см³, показатель битумоёмкости 59 г, влажность 0,3 % массы;
- битум: глубина проникания иглы при 25 °С 94 · 0,1 мм, при 0 °С 31 · 0,1 мм, температура размягчения 45 °С, растяжимость при 25 °С 80 см, при 0 °С 6 см, температура хрупкости по Фраасу -18 °С, температура вспышки 240 °С, сцепление с минеральной частью асфальтобетонной смеси выдерживает, индекс пенетрации -1.

18.3. Марки асфальтобетона, применяемые в дорожном строительстве

В дорожном строительстве применяются литой асфальтобетон и асфальтобетонные смеси (литые, пластинчатые и жёсткие). Литой асфальтобетон представляет собой рационально подобранную смесь щебня, песка, минерального порошка и би-

тума, приготовленную и уложенную в покрытие в горячем состоянии. От горячего асфальтобетона литой отличается большим содержанием минерального порошка и битума, технологией приготовления и методом укладки. Литой асфальтобетон применяется в качестве дорожного покрытия на автомобильных дорогах, на проезжей части мостов.

Применяются приведённые ниже марки и состав асфальта:

Асфальт марки I — песок или отсев, минеральный порошок, щебень, битум высокоплотные; плотные А, Б, Г; пористые; высокопористые щебёночные; Бх, Вх; Гх, ГОСТ 9128-09.

Асфальт марки II — песок, отсев дробления, минеральный порошок, щебень, битум; плотные А, Б, В, Г, Д; пористые; высокопористые песчаные; Бх, Вх; Гх; Дх; ГОСТ 9128-09.

Асфальт марки III — песок, отсев дробления, минеральный порошок, битум; плотные Б, В, Г, Д; ГОСТ 9128-09 [161].

В зависимости от наличия в составе асфальтобетона крупного или мелкого наполнителя и его процентного соотношения смеси делятся на следующие типы:

А — содержание щебня 50...60 %;

Б — щебень или гравий составляет 40...50 %;

В — доля щебня или гравия в составе 30...40 %;

Г — не более 30 % песка из отсева дробления;

Д — до 70 % природного песка или смеси природных песков с отсевами дробления.

В зависимости от содержания в составе асфальтобетона минеральных компонентов (песок, щебень, минеральный порошок) и битума смеси классифицируют:

- на песчаные (годятся для тротуаров и пешеходных дорожек);
- мелкозернистые (применяются в строительстве дорог и городских улиц с высокой интенсивностью движения);
- крупнозернистые (служат в качестве нижнего слоя для двухслойных асфальтовых покрытий);
- полимерно-битумные (повышают долговечность покрытия, применяются в дорожном и мостовом покрытии, при строительстве паркингов и др.);
- щебёночно-мастичные отличаются долговечностью и повышенной устойчивостью к появлению трещин (сфера применения — верхние слои покрытий дорог с интенсивным транспортным потоком, аэродромов, городских улиц, площадей);
- резинобитумные (служат для покрытия стадионов, беговых и велосипедных дорожек).

Битумоминеральные смеси представляют собой материал, приготовленный путём смешения в смесительных установках в нагретом состоянии щебёночных (гравийных) материалов, природного или дроблёного песка, минерального порошка и битума, взятых в определённых соотношениях. В зависимости от марки применяемого битума и температуры при укладке асфальтобетона их подразделяют на марки, приведённые в табл. 18.1.

Битумоминеральные смеси в зависимости от наибольшего размера зёрен подразделяют на крупнозернистые с размером зёрен до 40 мм, среднезернистые — до 20 мм, мелкозернистые — до 15(10) мм, песчаные — до 5 мм. Количество вяжущего в смеси в зависимости от крупности щебня и свойств (плотности, характера поверхности) применяют в пределах 2...4 % по массе [119]. В качестве

**Характеристика марок битумных смесей
в зависимости от температуры применения**

Вид смесей	Марка битумов, применяемых в смесях	Температура смеси, °С, не ниже
Горячие	БНД-40/60, БНД-60/90, БНД-90/130	120
Тёплые ₁	БНД-130/200, БНД-200/300	80
Тёплые ₂	СГ-130/200, МГ-130/200	50
Холодные	СГ-70/130, МГ-70/130	10

минерального порошка, кроме известнякового, допускается применять отходы асбестоцементного производства, зол и др.

К недостаткам асфальтобетонных покрытий относится старение органических вяжущих, а следовательно, и самих бетонов, изменение свойств от температуры (от пластического состояния до хрупкого), практически невысокая долговечность покрытия, зависимость выполнения работ от климатических условий.

18.4. Влияние битумного и дёгтевого шлама на качество дорожного покрытия

1. Битумные и дёгтевые шламы, применяемые в дорожных покрытиях. Для увеличения шероховатости и предохранения от разрушения на дорожных покрытиях устраивают тонкие защитные слои из битумных и дёгтевых шламов. Битумный и дёгтевый шлам — это смесь минерального материала с эмульгатором. В зависимости от вида эмульгатора различают шламы пастовые, анионовые и катионовые эмульсионные [161; 144].

Минеральную часть шлама составляют природные или искусственные пески разной крупности и минеральный порошок. В зависимости от крупности используемых материалов шламы подразделяют на мастичные с размером зёрен до 0,08 мм; мелкозернистые — до 2 мм; среднезернистые — до 3 мм; крупнозернистые — до 5 мм.

Используя эти материалы, защитные слои устраивают толщиной 5...10 мм.

2. Битумогрунтовые и дёгтегрунтовые смеси. Для устройства дорожных покрытий и оснований на дорогах III и IV категории в районах, бедных камнем, используют грунты, укреплённые органическими вяжущими. В зависимости от свойств грунтов и предъявляемых к смесям на их основе требований грунты могут быть использованы как с добавками других каменных материалов, так и без них. В связи с этим битумо- и дёгтегрунтовые смеси подразделяют на два вида: скелетные и нескелетные.

Скелетные смеси приготавливают из грунтов со скелетными добавками щебня, гравия или природного и искусственного песка (грунтощебёночные, грунтогравийные и грунтопесчаные). Эти смеси, как правило, приготавливают на жидких битумах, а также используют вязкие битумы и дёгти.

Лучшими физико-механическими свойствами обладают смеси, изготовленные из супесчаных грунтов. При использовании песков необходима добавка пылеватых частиц к минеральной части смеси 25...30 %. В связных грунтах имеет значение их агрегатность (наличие комочков, цементированных коллоидно-глинистым

веществом). По температуре приготовления и укладки в покрытие они подразделяются на горячие и холодные.

Нескелетные битумо- и дёгтегрунтовые смеси приготавливают путём обработки грунтов органическими вяжущими. Горячие смеси с применением вязких битумов обладают более высокими физико-механическими свойствами и приближаются по свойствам к песчаному асфальтобетону. Их приготавливают из супесчаных и суглинистых грунтов, содержащих не менее 10...15 % и не более 60 % пылеватых и глинистых частиц, путём обработки жидким битумом или дёгтем. Чем больше содержится пылеватых частиц, тем больше требуется вяжущего.

3. Особенности состава и свойств чёрного щебня и гравия. Чёрный щебень — это рядовой или фракционный щебень, обработанный органическими вяжущими в установке. В качестве вяжущих используют битумы, дёгти и битумные или дёгтевые эмульсии. В зависимости от температуры приготовления и укладки различают горячий, тёплый и холодный чёрный щебень; а по крупности зёрен — крупный, размером до 40 мм; средний — до 25 мм и мелкий — до 15 мм.

Для приготовления горячего щебня используют вязкие битумы БНД (битум нефтяной дорожный), БН (битум нефтяной) и СГ (среднегустеющий), а также дёготь Д-6. Температура приготовления 120...160 °С, а укладки 100...120 °С. Тёплый чёрный щебень, изготовленный на битумах БНД, БН и дёгте Д-5 при 80...120 °С, укладывают в покрытие при его температуре 60...100 °С.

Холодный чёрный щебень готовят как в установках, так и на дороге с использованием жидких битумов и дёгтей, а также битумных и дёгтевых медленно- или среднераспадающихся эмульсий. Для этого используют битумы СГ, МГ и дёготь Д-3 или -4. При применении эмульсий холодный щебень не подогревают, а при использовании битума или дёгтя нагревают до 90...120 °С, укладывают и уплотняют в холодном состоянии.

4. Дёгтебетон и его свойства. Дёгтебетоном называют материал, полученный в результате уплотнения дёгтебитумной смеси, приготовленной путём смешивания в горячем состоянии щебня (гравия), песка, минерального порошка и дёгтя, взятых в определённом соотношении. По крупности зёрен минеральной части различают: крупнозернистые дёгтебетоны с размером зёрен до 40 мм; среднезернистые с размером зёрен до 25 мм; мелкозернистые с размером зёрен до 15 мм; песчаные с размером зёрен до 5 мм.

Дёгтебетонные смеси бывают в зависимости от удобообрабатываемости жёсткие и пластичные; по плотности — плотные и пористые, по температуре приготовления и укладки — горячие и холодные.

18.5. Особенности асфальтобетонов повышенной плотности и шероховатости

Асфальтобетон повышенной плотности и шероховатости предназначается для устройства верхних слоёв покрытий на автомобильных дорогах высоких категорий. Особенно целесообразно его использование в I–II дорожно-климатических зонах, где верхний слой покрытия должен быть особенно водо- и морозостойким.

По структуре и составу такие асфальтобетоны занимают промежуточное положение между литыми асфальтобетонами и асфальтобетонами, регламентируе-

мыми ГОСТ 9128-84. Покрытие имеет плотность, близкую к плотности покрытий из литого асфальтобетона, но выгодно отличается от них тем, что в процессе строительства не требуется специального оборудования для приготовления, транспортирования и укладки смеси.

Содержание щебня в асфальтобетонной смеси составляет 55...70 %, что обеспечивает высокий коэффициент сцепления колеса автомобиля с поверхностью покрытия.

Для приготовления смесей применяют минеральные и вяжущие материалы, рекомендуемые ГОСТ 9128-84 для асфальтобетонных смесей марки 1, и пески мелкие и очень мелкие по ГОСТ 8736-85. Максимальная плотность асфальтобетона достигается при использовании песков с модулем крупности от 1,5 до 2,0. Наибольшая крупность зёрен щебня не должна превышать 20 мм.

Минеральные порошки должны соответствовать требованиям ГОСТ 16557-78. Использование активированных минеральных порошков способствует повышению плотности асфальтобетона и снижению оптимального количества битума. При подборе состава смеси сначала определяют соотношение между песком и минеральным порошком, при котором пористость их смеси будет минимальной и которое сохранится в составе асфальтобетонной смеси. Количество битума в смеси подбирают таким образом, чтобы образцы, уплотнённые комбинированным способом в соответствии с ГОСТ 12801-84, имели показатели физико-механических свойств, приведённые ранее.

18.6. Состав сырья, применяемого для изготовления дорожных цементобетонов

Дорожный цементобетон — искусственный каменный материал, получаемый в результате формирования и затвердевания бетонной смеси. Бетонной смесью называют перемешанную до однородного состояния пластичную смесь, состоящую из вяжущего вещества, воды, заполнителей и специальных добавок. Состав бетонной смеси подбирают таким образом, чтобы при данных условиях твердения бетон обладал заданными свойствами (прочностью, морозостойкостью, плотностью и др.) [130].

Для изготовления дорожного бетона используют специальный дорожный цемент. К заполнителям предъявляют те же требования, что и для тяжёлого бетона. Дорожный бетон подразделяется (СНиП 2.05.02-85) на классы (марки), их показатели приведены в табл. 18.2.

Для обеспечения морозостойкости и плотности дорожного бетона водоцементное отношение для однослойных покрытий должно быть не более 0,50, для нижнего слоя двухслойных покрытий — не более 0,60, для оснований капитальных усовершенствованных покрытий предельное значение водоцементного отношения не нормируется.

Цементобетон состоит из большого количества зёрен заполнителя (до 80...85 % объёма), связанных затвердевшим вяжущим веществом. Так как в качестве заполнителей применяют дешёвые природные материалы или отходы промышленности, бетон экономически весьма эффективный материал. Бетонная смесь представляет собой пластично-вязкую массу, сравнительно легко принимающую любую форму и затем самопроизвольно переходящую в камневидное состояние.

Характеристика дорожных марок бетона

Бетон	Минимальный проектный класс, кгс/см ²	
	при растяжении	при изгибе
Однослойный (верхний) слой покрытия дорог I и II категорий	B _{изб} 4,0 (50)	B 30 (400)
Нижний слой двухслойного покрытия дорог I и II категорий	B _{изб} 3,2 (40)	B 22,5 (300)
Однослойный (верхний) слой двухслойного покрытия дорог III категории	B _{изб} 3,6 (45)	B 27,5 (350)
Нижний слой двухслойного покрытия дорог III категории	B _{изб} 2,8 (35)	B 20 (250)
Однослойный (верхний) слой двухслойного покрытия дорог IV категории	B _{изб} 3,2 (40)	B 25 (300)
Нижний слой двухслойного покрытия дорог IV категории	B _{изб} 2,4 (30)	B 15 (200)
Основание дорог I–V категорий	B _{изб} 1,2 (15)	B 5 (75)

Примечание. В скобках приведены значения ближайших к данному классу марок для дорожных покрытий согласно «Инструкции цементнобетонных покрытий» ВСН 139-80.

Классификация бетонов и общие технические требования, предъявляемые к ним, изложены в ГОСТ 25192-82. Бетоны классифицируют по средней плотности, виду заполнителей, виду вяжущего, основному назначению. По средней плотности различают бетоны: особо тяжёлые >2 500 кг/м³, тяжёлые 1 800...2 500 кг/м³, лёгкие 500...1 800 кг/м³, особо лёгкие <500 кг/м³. Около 70 % от общего объёма занимают бетоны, изготавливаемые на портландцементе и его разновидностях, ~25...30 % — бетоны на шлакопортландцементе и пуццолановом цементе.

В соответствии с требованиями ГОСТ 26633-85 по прочности образцов — кубов на сжатие тяжёлые бетоны подразделяют на классы: B3,5; B5; B7,5; B10; B12,5; B15; B20; B25; B30; B35; B40; B45; B50; B55; B60.

Для приготовления цементобетонов применяют различные виды цемента, чаще всего специальные виды цемента с добавкой заполнителей (мелкого или крупного). В соответствии с требованиями ГОСТ 10268-80 в качестве мелкого заполнителя для бетона применяют природные, а также дроблёные пески. В качестве крупного заполнителя для тяжёлого бетона используют щебень из различных горных пород, домашнего шлака, из различных горных пород, а также щебень из гравия и гравий (ГОСТ 8267-82, 23254-78, 8268-82, 10260-82 и 10268-80).

Для затворения бетонных смесей применяют воду, удовлетворяющую требованиям ГОСТ 23732-79. Водородный показатель воды (pH) не должен быть менее 4 и более 12,5. Для улучшения свойств бетонных смесей и бетонов в их состав вводят добавки (пластифицирующие, воздухововлекающие, газообразующие, уплотняющие, регулирующие сроки схватывания, ускоряющие твердение, противоморозные и ингибиторы коррозии). ЛСТ — пластифицирующая добавка и хлористый кальций — ускоритель твердения; ЛСТ и воздухововлекающая добавка — СНВ (ЛСТ+СНВ) и другие сочетания.

18.7. Эффективность применения в дорожном строительстве кислых гудронов

В процессе производства товарных нефтепродуктов широко применяются методы очистки, связанные с использованием концентрированной серной кислоты или олеума [2]. При этом удаляются непредельные и ароматические углеводороды, а также серо- и азотсодержащие соединения и смолистые вещества, которые снижают стабильность и эксплуатационные свойства товарных нефтяных масел [81; 223].

При сернокислотной очистке нефти теряется значительное количество нефтепродуктов в связи с их полимеризацией и взаимодействием с кислотой, а также образованием трудно утилизируемых отходов — кислых гудронов. Кислые гудроны пока не находят промышленного применения и постепенно накапливаются в прудах-накопителях, загрязняя окружающую среду. В связи с этим ведётся поиск новых методов очистки кислых гудронов, которые позволят отказаться от сернокислотного способа, и методов их эффективного использования.

Состав прудовых кислых гудронов (ПКГ) сильно зависит от исходного сырья и условий их получения. В настоящее время не существует эффективного метода переработки ПКГ, поскольку их состав очень разнообразен, что подтверждается следующими данными по содержанию в них основных компонентов:

- масел и смол — от 7,7 до 92,1 %;
- асфальтенов — от 4,1 до 61,1 %;
- карбенов и карбоидов — от 3,8 до 53,1 %.

В настоящее время кислые гудроны по методу применения разделяют на четыре группы:

- высокотемпературное расщепление кислых гудронов;
- низкотемпературное расщепление кислых гудронов;
- использование кислых гудронов в качестве топлива промышленных печей;
- комплексная переработка кислых гудронов с получением топлива, кокса.

Каждый из этих методов имеет как достоинства, так и недостатки. Для утилизации наиболее перспективны так называемые гудроны прямой гонки с низким содержанием серной кислоты и значительным количеством смолисто-асфальтеновых веществ. Переработка таких гудронов требует применения небольшого расхода реагентов, а полученные продукты (соли сульфокислот) имеют высокую поверхностную активность, которая положительно влияет на свойства вяжущего битума.

После нейтрализации, обезвоживания и окисления для получения дорожных битумов могут также применяться и прудовые гудроны, а для улучшения структуры получаемых битумов к гудронам необходимо добавлять асфальты и минеральные вещества. Чаще всего для этой цели используется известь, но при этом необходимо смесь подвергать окислению кислородом воздуха при температуре 200...300 °С.

Возможно получать битум для дорожного строительства из кислого гудрона путём его плавления и промывкой водой в реакторе для удаления остаточной серной кислоты. После сушки кислый гудрон смешивают с цеолитом и окисляют воздухом при температуре 180...220 °С. Применение тонкодисперсного цеолита позволяет снизить температуру и время окисления кислого гудрона, положительно влияя на реологические свойства получаемого битума [36; 236].

Однако цеолиты имеются не в каждом регионе страны, например, в Челябинской области их нет, а есть активный сорбент — глауконит, обладающий также высокими адсорбционными свойствами. По данным исследований в глауконитовом песке содержится от 60 до 95 % глауконита при мощности горизонта 7...11 м и глубине залегания от 0,5 до 5 м [71]. Удельная поверхность глауконита составляет 100...120 м²/г; пористость 20...25 %; твёрдость 1,8...2,0; удельный вес 2,3...2,9; размер частиц 0,2 мм; цвет тёмно-зелёный и почти чёрный. Химический состав глауконитов Каринского месторождения, по данным Уральского института минералогии, следующий (%): SiO₂ 52,9; Al₂O₃ 11,8; Fe₂O₃ 16,7; MgO 4,3; CaO 0,8; K₂O 8,6; Na₂O 0,1 [67].

Ёмкость катионного обмена концентрата глауконита изменяется от 390 до 550 мг-экв/кг, природных Каринских глауконитов — до 250...350 мг-экв/кг руды. Способность глауконита извлекать тяжёлые металлы из растворов составляет (% от исходного содержания): Pb 99; Hg 64; Co 97; Cu 96; Mn 95; Cr 92; Ni 90; Zn 90; Fe 99 и т. д.

Однако применять глауконит для указанных целей неэкономично. Его в таком качестве можно заменить тонкодисперсными алюмосиликатными отходами, близкими по составу к глаукониту. Такими отходами в Челябинской области являются пыли Троицкой и Южноуральской ГРЭС, химический состав которых близок к составу глауконита, что видно из данных, приведённых ранее и в табл. 18.3 [96].

Таблица 18.3

Химический состав тонкодисперсных отходов и глауконита, %

Отходы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O
Пыль Южноуральской ГРЭС	49...60	21...27	9...20	1,5...3,5	3...4	—
Пыль Троицкой ГРЭС	64,7	27,7	4,7	0,3	1,7	—

Из кислого гудрона возможно также получать и печное топливо для котельных путём смешения гудрона с торфом или древесно-растительными и коммунальными отходами [44]. Но такое топливо обладает низкой теплотворной способностью и высокой коррозией стального оборудования, при сгорании которого выделяется SO₂.

Учитывая все эти недостатки, наиболее эффективно применять комплексную переработку кислых гудронов, сущность которой заключается в их нейтрализации негашёной известью с последующей отгонкой паром образованных органических продуктов, а пары отгоняемых органических веществ дополнительно пропускать через слой гранулированной негашёной извести при температуре 550...700 °С. Результатом обработки кислых гудронов таким методом является повышение выхода жидких углеводородов в 3...4 раза и снижение содержания в них серы.

Для осуществления такого процесса применяют установку периодического действия, включающую реактор (куб), в котором нейтрализуют серную кислоту, и колонку, наполненную гранулированной негашёной известью; конденсатор, охлаждаемый проточной водой; приёмник-паук для раздельного сбора отгоняемых продуктов. Куб и колонка оборудованы электронагревателями, применяемыми для раздельного нагревания нейтрализованного гудрона до температуры 100...500 °С и 550...700 °С соответственно.

Однако использование нефтешлама для изготовления асфальтобетонной смеси требует применения специального оборудования и значительного количества негашёной дефицитной извести-пушонки высокого качества [185].

Однако взаимодействие органических паров с известью в колонке протекает медленно из-за большого сопротивления в связи с образованием гипса на поверхности извести и повышения сопротивления в колонке. Для увеличения скорости протекания указанной реакции и снижения температуры процесса наиболее экономично такую реакцию проводить в печи «кипящего слоя» путём распыления извести-пушонки, подаваемой с верха печи навстречу горячему потоку паров органических соединений, подаваемых с низа печи.

Как уже ранее говорилось, снижение расхода извести-пушонки возможно путём её замены промышленными отходами производств чёрной металлургии и некоторых химических предприятий, которые широко применяются для изготовления различных строительных материалов. Наиболее экономично можно применять взамен такой извести известковую и доломитовую пыль и низкоуглеродистый феррохромовый шлак приведённых в табл. 18.4 составов [96].

Таблица 18.4

Химический состав известьесодержащих отходов, %

Отходы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O
Известковая пыль	6,1...7,0	3,8...4,5	48...50	1,2...4,8	—	—	0,8...1,0	0,2...0,4
Доломитовая пыль	0,8...2,3	1,8...1,9	22...28	45...47	—	—	0,8...1,0	—
Низкоуглеродистый феррохромовый шлак	26...29	5...8	48...51	12...16	3,2...3,3	1,0...1,5	0,7...1,6	—

Ещё более экономичным является метод получения дорожно-строительных материалов из кислых гудронов путём их нейтрализации каустическим магнезитом в реакторе с последующей обработкой смеси образованной смеси в печи «кипящего слоя» при температуре 150...200 °С. При взаимодействии каустического магнезита с серной кислотой образуется сернокислый магнезий, который при нагревании переходит в эпсомит (горькая соль), обладающий сильным вяжущим свойством.

18.8. Особенности утилизации кислых гудронов

Кислые гудроны образуются при очистке смазочных и медицинских масел, светлых нефтепродуктов, производстве флотореагентов и сульфонатных присадок. Очистку нефтепродуктов серной кислотой проводят с целью удаления непредельных, серо-, азотсодержащих и смолистых соединений, которые обуславливают малую стабильность топлив при хранении, нестабильность цвета и ухудшают некоторые эксплуатационные свойства.

Кислые гудроны представляют собой смолообразные высоковязкие массы различной степени подвижности, содержащие разнообразные органические соединения,

свободную серную кислоту и воду. Несмотря на сокращение применения серной кислоты для очистки масел и парафинов и прекращение её использования для очистки керосинов и бензинов, количество сернокислотных отходов весьма значительно. Только в заводских прудах-накопителях ОАО «Славнефть-Ярославльнефтеоргсинтез им. Д. И. Менделеева» хранится около 500 тыс. т кислого гудрона [25].

Свежий кислый гудрон (текущей выработки), содержащий серную кислоту, очень нестабильный продукт. В процессе хранения в нём протекают реакции сульфирования, полимеризации, поликонденсации и др. Кислые гудроны в прудах-накопителях по своему химическому составу значительно отличаются от кислых гудронов текущей выработки. Кроме того, вследствие вымывания кислоты атмосферными и грунтовыми водами кислотное число гудрона в пруду-накопителе значительно ниже, чем свежего.

В процессе хранения из-за воздействия атмосферных осадков (снег, дождь) содержимое прудов-накопителей разделяется на три слоя:

- верхний — кислое масло (лёгкая масляная часть кислого нефтепродукта);
- средний — кислая вода, состоящая из атмосферных осадков и серной кислоты;
- нижний — донный кислый гудрон в пастообразном состоянии и серная кислота.

Физико-химические свойства свежего гудрона и слоёв на различной глубине пруда (2 — свежий гудрон, 3 — верхний слой; 4 — на глубине 0,5 м; 5 — 2,5 м; 6 — 3,5 м) приведены в табл. 18.5.

Таблица 18.5

**Физико-химический состав свежего гудрона и гудрона,
находящегося на различной глубине**

Показатель	2	3	4	5	6
Содержание веществ, % масс.					
Свободной серной кислоты	40...52	0,016... 0,036	0,22	3...7	3,5
Органической массы с минеральными маслами	37,5...45	75...86,9	54	41	41...51,3
Минеральных масел	12,8...15	64...76,3	45	20	29...26
Воды	8	11	40	28	20...26
Смолы	—	9,4...14,8	9	22	21...25,5
Золы	0,076	0,6...1,26	0,47	5,9	7...10
Водорастворимых	—	—	—	—	1,6...6
Плотность, г/см ³	1,16...1,42	0,9...0,98	0,9...0,98	1...1,05	1,05...1,2
Вязкость, В10/60	—	5	8	20	32

По свойствам кислые гудроны на глубине 3...3,5 м отличаются от гудронов верхнего слоя, поэтому была проверена возможность переработки глубинных гудронов по технологии, разработанной для кислых гудронов верхних слоёв.

Нейтрализацию кислых гудронов проводили взаимодействием кислых продуктов (свободная серная кислота, сульфокислота, асфальтогенные кислоты) с гидроксидом кальция по обычному механизму с получением сульфата кальция и воды в качестве конечных продуктов. Температура реакционной массы возрастает до 80 °С при атмосферном давлении и перемешивании.

1. Нейтрализация глубинных проб кислых гудронов происходит аналогично нейтрализации кислых гудронов верхних слоёв, при этом полная нейтрализация происходит медленней (обычно за 3 ч вместо 1,5...2 ч). Необходимо отметить, что при проведении нейтрализации глубинных кислых гудронов наблюдается более интенсивное пенообразование, процесс сопровождается значительным выделением теплоты. Всё это вызывает необходимость ведения процесса с применением пеногасителей, позволяющих уменьшить или даже полностью исключить пенообразование. Подобные различия обусловлены более высокой кислотностью глубинных проб.

2. Окисление кислородом воздуха 1 кг нейтрализованного кислого гудрона после отгонки воды проводилось при подаче воздуха от компрессора через барботёр в количестве 2 л/мин при температуре 190...200 °С в течение 2...4 ч.

Существенных отличий процессов окисления глубинных проб и проб верхних слоёв не выявлено. Однако глубинные кислые гудроны (3...3,5 м) окисляются с большей скоростью, что можно объяснить большим содержанием в них высокомолекулярных сернистых соединений по сравнению с кислыми гудронами верхних слоёв. Таким образом, процесс обработки кислых гудронов нижних слоёв лишь незначительно отличается от процесса переработки гудронов верхних слоёв.

Изменяя время окисления, можно получить битумы с характеристиками, соответствующими характеристикам строительного и кровельного битумов. После оптимизации технологических параметров их можно использовать для производства мягкой кровли и гидроизоляционных материалов. Битумы из кислых гудронов имеют следующий состав (% масс.): 17...27 смол; 12...22 асфальтов; 56...60 масел (из них 46...52 парафино-нафтовых углеводородов; 1,6...4,8 моноциклических ароматических; 1,4...2,3 бициклических ароматических; 1,1...7,2 полициклических ароматических).

18.9. Переработка нефтемаслоотходов с применением оборудования «Инстеб»

Одним из наиболее широких применений нефтешламов является дорожное строительство, где они используются как добавка к связующим, повышающая качество асфальтной смеси. Так, например, при добавке к нефтешламу препарата «Эконафт», представляющего собой минеральный сорбент — негашёную известь (ТУ 5716-004-11085815-2000), повышается качество асфальтобетонной смеси, которая применяется в качестве конструктивных элементов автодорог, гидропрерывающих и дополнительных слоёв земляного полотна.

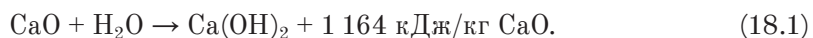
Препарат «Эконафт» предназначен для обезвреживания и утилизации как жидких, так и пастообразных отходов и состоит из двух компонентов:

- негашёная известь по ГОСТ 9179-77 «Известь строительная», содержание в составе препарата до 95 %;
- модификатор, ТУ 2123-002-11085815-94, содержащий в составе препарата до 5 %.

Препарат готовится путём смешения компонентов на месте производства работ, а также может поставляться в расфасованном виде в полиэтиленовых или крафт-мешках. Соотношение отходов и препарата определяется в зависимо-

сти от содержания нефтепродуктов в отходах и колеблется в соотношении 1...2 (по объёму).

Сущность химического обезвреживания и утилизации нефтеотходов состоит в следующем: способ основан на свойствах оксидов минеральных сорбентов (негашёная известь — CaO , магнезия — MgO и хрома — Cr_2O_3) при гашении увеличивать удельную поверхность в 15...30 раз и тем самым превращаться в объёмное вязущее вещество с высокой абсорбционной способностью для высокомолекулярных веществ и, в частности, для углеводородов нефти. Процесс гашения сопровождается выделением большого количества тепла:



В результате реакции происходит резкое увеличение удельной поверхности. Однако гашёная известь смачивается водой, что приводит к резкому сокращению или устранению её абсорбционной способности. Для придания гидрофобизирующих свойств в процессе гашения вводят специальные вещества — модификаторы [50].

В состав препарата «Эконафт» введён модификатор — полный эфир глицерина и высших жирных кислот — триглицерид. При смешении с известью глицерид образует с поверхностью минерального сорбента прочную химическую связь, что приводит к образованию нового соединения — триглицерида кальция и активации поверхности для последующего гидрофобного взаимодействия с углеводородами нефти. Процесс солеобразования протекает практически полностью, а получаемые соли и придают гидрофобность и прочность гранулам.

Таким образом, сущность химического способа обезвреживания нефтемаслоотходов заключается в том, что нефтемаслоотходы обрабатываются негашёной известью с добавкой модификатора путём перемешивания. При этом оксид щёлочноземельного металла образует с водой гидроксид, в результате чего нефтепродукты равномерно им адсорбируются с получением сухого, стойкого при хранении порошкообразного вещества, состоящего из мельчайших гранул, представляющих по химическому составу мельчайшие частицы обезвреженных нефтемаслоотходов, заключённых в известковые оболочки — капсулы, которые равномерно распределены в массе продукта.

Порошок минеральный «ПУН» согласно ТУ и рекомендациями РосдорНИИ может применяться в качестве добавки в производстве следующих материалов и конструкций:

- асфальтобетонные смеси II–III марки по ГОСТ 9128 для автомобильных дорог не выше II технической категории;
- конструктивные элементы автодорог: теплоизоляционные, гидропрерывающие и дополнительные слои земляного полотна автомобильных дорог по СН 25-74-5 и СНиП 2.05.02-85. Также для устройства площадок стоянки техники и внутриплощадных дорог, строительного материала для очистных сооружений, поямочного ремонта дорог и др. [Там же];
- порошок минеральный «ПУН» также применяется для профилирования поверхности полигонов твёрдых бытовых отходов.

Производство работ по утилизации отходов включает в себя следующие три этапа работ:

- 1) приём и хранение нефтеотходов и компонентов препарата «Эконафт» в ёмкости;

- 2) подача нефтеотходов и препарата «Эконафт» на смесительное оборудование;
 - 3) выгрузка порошка «ПУН», его складирование и отгрузка потребителю.
- Доставляемые автотранспортом пастообразные нефтемаслоотходы, нефтешламы и загрязнённые грунты перегружаются в хранилище нефтешлама;
- 4) жидкие нефтеотходы загружаются в хранилище;
 - 5) негашёная известь самосвалами перегружается в хранилище извести.

18.10. Улучшение свойств асфальтобетонов добавками отходов полимеров

Низкая трещиностойкость асфальтовых дорожных покрытий и невысокая устойчивость к деформации при интенсивной нагрузке во многом определяются недостатками используемых для их приготовления товарных окисленных битумов: малой растяжимостью, низкой температурой размягчения, повышенной температурой хрупкости. Для улучшения свойств нефтяных битумов применяют модифицирующие добавки синтетических термопластичных полимеров и эластомеров, а также отходов их производства.

Важная проблема модифицирования — способ введения полимера в битум и создание стабильных гомогенных полимербитумных композиций. В типичных условиях производства асфальта растворение большинства синтетических полимерных материалов в нефтяных битумах затруднено. Поэтому при модифицировании битума полимер предварительно растворяют в органических растворителях (обычно нефтяного происхождения) с последующим добавлением модификатора к вяжущему.

Однако этот метод не может быть применён при использовании в качестве модификаторов полимерных материалов, имеющих ограниченную растворимость либо нерастворимость в нефтяных продуктах. К их числу относятся отходы производства маслостойких сортов каучука, материал отработанных изделий из резины на основе такого каучука, в том числе автомобильные шины, эффективные методы утилизации которых в настоящее время отсутствуют.

В Институте химии и технической технологии Сибирского отделения РАН совместно с Сибирским федеральным университетом (Красноярск) под руководством В. И. и Н. Г. Береговцовых и Б. Н. Кузнецова разрабатывают способы модифицирования дорожных битумов, основанные на термическом растворении синтетических полимерных материалов в смеси с ископаемыми углями либо в жидких продуктах превращения углей. Было показано, что качественные вяжущие для дорожного строительства можно получить путём термического растворения бурого угля и ряда синтетических полимерных материалов (полиэтилена, полипропилена, отходов резины различных марок) в остатках дистилляции нефти при 350...380 °С.

Высококипящий остаток, содержащий до 25 масс. % продуктов термодеструкции полимеров, соответствовал требованиям к нефтяным дорожным битумам и имел оптимальное соотношение масел, смол и асфальтенов. Продукт можно использовать в качестве вяжущего для дорожного строительства без выделения из него нерастворившейся части угля и минеральных компонентов, что упрощает технологию его приготовления. Данный метод позволяет применять для модифицирования

вяжущих широкий спектр полимерных материалов, в том числе нерастворимых в нефтяных битумах при умеренных температурах.

Большой практический интерес представляют разработка и производство модификаторов, которые можно транспортировать на значительные расстояния, легко смешивать в требуемом количестве с нефтяными битумами при температурах 120...180 °С непосредственно в процессе приготовления асфальта. Для создания таких модификаторов проведены исследования растворимости маслостойких каучуков в жидких продуктах термопревращения углей, отличающихся от продуктов нефтяного происхождения повышенным содержанием ароматических углеводородов.

Установлено, что оптимальная концентрация полимера в растворе (модификаторе битумов) составляет 25...30 масс. %. При такой концентрации процесс растворения протекает быстро (<1 ч), а полученный модификатор хорошо смешивается с нефтяными битумами при нагревании. Образцы битумов, модифицированные каучуксодержащими компонентами, характеризуются повышенным содержанием асфальтенов и смол. Асфальтены обеспечивают твёрдость битума и высокую температуру размягчения, а смолы — тягучесть и эластичность. Испытания показали, что модификаторы, полученные путём растворения маслостойких каучуков и отходов их производства (коагулюма) в продуктах полукоксования каменного угля и терморазложения бурого угля, снижают температуру хрупкости битума и увеличивают растяжимость, особенно при температуре 0 °С. Это позволяет получать асфальтобетон, устойчивый к образованию трещин в зимний период.

Модификаторы, при приготовлении которых в качестве растворителя использовали продукты гидрогенизации бурого угля, не снижают температуру хрупкости, но увеличивают растяжимость битума при температуре 25 °С, улучшая его деформационные свойства.

По сравнению со смесями на исходном битуме мелкозернистые щебёночные асфальтобетонные смеси, приготовленные на модифицированном вяжущем оптимального состава, имеют значительно больший предел прочности при сжатии при температурах 20 и 50 °С, а также более высокие коэффициенты водостойкости при кратковременном (1 сут) и длительном (14 и 30 сут) водонасыщении. Это позитивно влияет на теплостойкость и погодоустойчивость асфальтобетонного покрытия в условиях высоких температур и обильных осадков.

18.11. Асфальт с добавками пластика — экологичное дорожное покрытие

Эффективность применения асфальтовой смеси с 20 %-й добавкой переработанного пластика подтверждена строительством дорог в Канаде. По данным О. Писарева, Ванкувер может стать самым экологически чистым городом на планете, и достигнуть этого планируется не позднее 2020 г., однако уже в настоящее время в городе внедряются мероприятия по изготовлению и использованию асфальтового покрытия, которое на 20 % состоит из переработанного пластика компаний Green Mantra по проекту фирмы Green Roads, перерабатывающей такие отходы.

Технологический процесс изготовления асфальта с примесью пластика предусматривает его полное расплавление до вязкого состояния, похожего на пасту,

после чего она смешивается с более традиционными компонентами. Благодаря новой технологии, удалось на 40 °С снизить рабочую температуру укладки асфальта, доведя её до 120 °С, что сделало этот процесс более экономичным. Помимо того, что асфальтовые покрытия можно укладывать теперь даже в непогоду, это позволило сократить на 300 т/год выбросы вредных парниковых газов и на треть летучие органические соединения, которые являются неизменными спутниками дорожных строителей.

Пластиковые добавки в асфальт делают его гораздо более прочным, что автоматически увеличивает срок эксплуатации, а значит, и экономию на поддержание его в рабочем состоянии и ремонт. Да и сам ремонт теперь не будет большой проблемой — для этого нужно лишь нагреть повреждённый участок асфальта и заново его разгладить, как будто это простой пластилин.

В Ванкувере уже заасфальтирована целая улица, на которой в качестве покрытия положен новый гибридный асфальт, и эксперимент признан успешным. Городские власти планируют покрыть таким асфальтом все улицы в городе, и, несмотря на то, что производство нового асфальта на 3 % дороже обычного, оно принесёт большую пользу и позволит сэкономить на утилизации пластиковых отходов, поставив их на службу человеку. К слову сказать, подобную технологию используют и в американском Фениксе, где асфальт готовят с добавками резиновых покрышек, благодаря чему асфальт становится менее скользким и очень быстро высыхает после дождя.

18.12. Повышение качества битума модифицированием резиновой крошкой

Одной из особенностей резиновых отходов является их растворимость при нагревании в жидких углеводородах, в том числе и в отработанном масле, нефтяном гудроне, тетрагидрофуране, отработанном масле и т. д. Получаемые при растворении резиновой крошки в жидких углеводородах продукты представляют суспензию сажи в исходном высококипящем растворителе, свойства которых приведены в табл. 18.6 [147].

Таблица 18.6

Физико-химические свойства продуктов, полученных при растворении резиновой крошки

№ опыта	Температура, °С		Пенестрация, мм		Растяжимость, см
	каплепадения	размягчения по кольцу и шару	при 25 °С	при 0 °С	
Гудрон	42	34	177	68	65
№ 1	42	36	228	164	—
№ 2	57	50	48	33	30

Примечание. Опыт № 2 проводился окислением продукта воздухом при 300 °С.

Из приведённых данных видно, что получаемый продукт при окислении по своим показателям близок к дорожному битуму марки БНД-40/60, для которого температура размягчения должна быть 51 °С, а значение пенетрации при 25 °С 40...60 мм.

Очевидно, что, изменяя соотношение резиновой крошки и гудрона, а также условия процесса термического растворения и окисления, можно получать модифицированные битумы с различными характеристиками, в том числе и в битуме, соответствующем действующему стандарту.

Одним из направлений утилизации резинотехнических отходов является также получение из них пластичного материала, способного вулканизироваться при добавлении в него вулканизирующего агента и частично заменять каучук в составе резиновых смесей. Скорость процесса набухания отходов резиновой крошки в углеводородных растворителях (мягчителях) зависит не только от состава растворителя, но и от условий процесса и размера крошки, который должен быть не более 0,5 мм [114]. Учитывая указанные положительные результаты по растворению отходов резиновых материалов, рекомендуется для внедрения приведённый далее технологический процесс растворения измельчённой резиновой крошки в углеводородном растворителе, схема которого изображена на рис. 18.1.

Процесс растворения тонкоизмельчённых (до 0,5 мм) отходов резины по предложенной технологической схеме проводят в реакторе при температуре 200...300 °С в углеводородном растворителе (гудроне, регенерированном отработанном масле и др.) в зависимости от химического состава резиновой крошки до полного её растворения.

Благодаря высоким эластичным свойствам резины получаемые материалы при внесении их в дорожные покрытия повышают их прочностные свойства. Широкое распространение получили также термические методы утилизации отходов резины, в том числе и пиролиз, особенности технологического процесса которого подробно излагается далее.

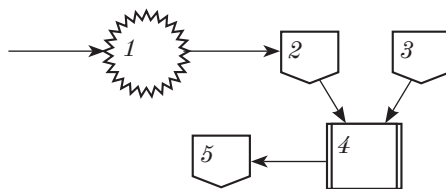


Рис. 18.1. Технологическая схема растворения отходов резины: 1 — роторно-ножевая дробилка; 2 — бункер для измельчённых отходов резины; 3 — ёмкость для растворителя (мягчителя); 4 — реактор, оборудованный паровой рубашкой и быстроходной мешалкой; 5 — ёмкость для готового продукта

Г л а в а 19

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ДОРОЖНОГО БИТУМА

19.1. Повышение качества битумов модифицирующими добавками

В настоящее время при изготовлении асфальтобетонных покрытий используют в качестве связующего различные сорта битума. В России для дорожного строительства традиционно применяют окисленные битумы марок БНД, выпускаемые по ГОСТ 22245-90. Анализ результатов испытаний битума Центром лабораторного контроля, диагностики и сертификации Федеральной дорожной службы России показывает, что 68 % дорожных битумов марок БНД, применяемых для асфальтобетонных смесей, не удовлетворяют требованиям ГОСТ 22245-90 хотя бы по одному из физико-механических показателей, таких как температура размягчения, температура хрупкости, адгезионные свойства.

Такие битумы не обеспечивают получение дорожных покрытий с необходимым комплексом свойств, особенно в эксплуатации при высоких или пониженных температурах. Одним из основных направлений повышения качества и долговечности дорожных покрытий может быть модифицирование битума путём введения в него различного состава активизирующих добавок. В связи с этим рассмотрены химический состав, виды и структура битумов как дисперсной системы. Проанализированы различные виды модифицирующих добавок и способы регулирования ими свойств битумов. Описаны различные представления о структуре нефтяных битумов, о природе сил межмолекулярного взаимодействия в нефтяных дисперсных системах.

Учитывая это, были проведены следующие исследования:

1. Выбор модифицирующих добавок и определение условий их применения, а также подбор минеральной добавки на основе местных ресурсов.

2. Исследование влияния добавок (серы, моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), поливинилбутираль (ПВБ), комбинированные добавки, содержащие резину и смолу пиролиза (Р + СП) в различных соотношениях) на качество битумов и асфальтобетонов, получаемых на их основе.

3. Исследование влияния температуры и продолжительности компаундирования на свойство полученных модифицированных битумов.

Изучением влияния добавок на физико-химические и эксплуатационные свойства полученных модифицированных битумов, а также определением оптимальных концентраций добавок в битуме показано, что сера работает в битуме как пластифицирующая добавка, практически не вступая в химические взаимодействия с компонентами битума [238]. Сера проявляет как пластифицирующие свойства, увеличивая значения пенетрации и уменьшая температуру размягчения, так

и структурирующие, снижая значения пенетрации и увеличивая температуру размягчения. При увеличении содержания серы в битуме улучшаются низкотемпературные свойства (снижается температура хрупкости). В случае применения элементарной серы потеря массы битума невелика, а температура размягчения после прогрева значительна, особенно при её добавки в количестве 10 масс. %.

Испытания по введению в битум указанных выше добавок показывают, что лучшей добавкой является ПВБ в любом исследованном количестве, а оптимальная концентрация ТЭА — 1,5...2,0 масс. %. Исходя из того, что ПВБ и ТЭА значительно улучшили адгезионные свойства битумов, было предположено, что они будут улучшать адгезионные свойства и серобитумов. В серобитумах, модифицированных ТЭА и ПВБ, улучшаются адгезионные свойства композиций, содержащих серу в количестве 10...20 масс. % на битум, ТЭА и ПВБ — 0,7...1,0 масс. %.

При использовании ПВБ происходят значительное повышение температуры размягчения битума и понижение пенетрации при 25 и 0 °С. У серобитумов, модифицированных ПВБ с содержанием серы более 20 масс. %, ухудшаются низкотемпературные свойства. При использовании ТЭА происходит незначительное понижение температуры размягчения и улучшение низкотемпературных свойств. С повышением содержания ПВБ в серобитуме повышается температура размягчения, а с увеличением содержания ТЭА она понижается. Таким образом, ТЭА пластифицирует структуру битума, а ПВБ — структурирует.

Для исследования на старение дисперсной системы под воздействием высоких температур были выбраны несколько образцов, соответствующих ГОСТ 22245-90 на марки битумов БНД-60/90 и -90/130 с улучшенными свойствами. Образцы с 15 и 20 масс. % серы, модифицированные 0,7 масс. % ТЭА, 30 масс. % серы с 0,5...13 % масс. ТЭА, 10 и 20 масс. % серы с использованием 1,0 масс. % ПВБ, имеют наименьшие значения изменения массы и температуры размягчения после прогрева. Следовательно, повысить адгезионные свойства серобитумов можно добавкой ПВБ и ТЭА [132]. Серобитумы, модифицированные ПВБ, имеют более высокие значения показателей качества.

При добавлении к битуму гликолей температура размягчения изменяется незначительно, за исключением образцов битумов с 1 и 2 масс. % ДЭГ и 7 масс. % ТЭГ.

Анализ результатов исследований свойств полученных модифицированных битумов, проведённых совместно с ООО «Битум», позволяет сделать вывод, что гликоли работают как пластифицирующие компоненты в битуме. При увеличении процентного содержания добавки ДЭГ снизилась температура хрупкости, а при использовании ТЭГ несколько увеличатся низкотемпературные свойства. Это можно объяснить тем, что гликоли, обладая небольшими дипольными моментами, способствуют образованию в битуме как мелкодисперсной, так и крупнодисперсной системы, в зависимости от концентрации, что позволяет регулировать основные показатели качества битума. Амины, в отличие от гликолей, являются структурирующими добавками в битуме. Видимо, это связано с тем, что амины, обладая большими дипольными моментами (более высокие значения диэлектрической проницаемости), чем гликоли, способствуют образованию в битуме более крупнодисперсной системы со значительными размерами частиц дисперсной фазы.

Таким образом, за счёт присутствия в молекулах добавок активных групп и перераспределения сил межмолекулярного взаимодействия между дисперсной фазой

и дисперсионной средой в системе «битум—добавка» происходят значительные изменения низкотемпературных свойств. Этим можно также объяснить повышение значений температуры хрупкости полученных битумов с использованием аминов.

Результаты испытаний битумов на дуктильность при 25 °С показали, что для исходного битума она составила 40 см, а для битума, модифицированного 2 масс. % ТЭГ — 63 см. Это объясняется тем, что сначала происходит увеличение межмолекулярных сил взаимодействия частиц битума и добавки, затем накапливание полярных компонентов вследствие адсорбции ПАВ на поверхности структурообразующих компонентов битума, приводящее к увеличению размеров частиц. Дальнейшее повышение содержания указанных добавок приводит к переизбытку электронной плотности. Поэтому структура становится неравномерной, что приводит к распаду образованного модифицированного битума на мелкие частицы, то есть уменьшается размер частиц дисперсной фазы.

На основе проведённых исследований можно сделать вывод о том, что гликоли и амины целесообразно применять в качестве добавок, улучшающих адгезионные свойства дорожного битума. Оптимальными концентрациями аминов и гликолей в битуме, с учётом их влияния на адгезионные свойства модифицированных битумов, являются 3 % [133].

Проведённым промышленным испытанием в ООО «Битум» по выпуску опытной партии модифицированного дорожного битума (459,5 т) по технологии, предусматривающей компаундирование окисленного битума марки БНД-90/130 с ТЭГ в количестве 2 масс. %, установлено, что полученный модифицированный битум обладал улучшенными низкотемпературными, адгезионными свойствами и дуктильностью. В итоге был подтверждён экономический эффект от внедрения в размере 38 741,12 р.

Показана экономическая целесообразность применения серобитумных вяжущих при получении асфальтобетонных смесей улучшенного качества с целью уменьшения расхода битума. Результаты исследований приняты к внедрению на заводе строительных материалов и конструкций ОАО «Салаватнефтеоргсинтез».

В процессе проведения исследований было изучено растворение резины в смоле пиролиза в интервале температур 220...257 °С и выбрана оптимальная температура подготовки комбинированной добавки на основе резины и смолы пиролиза для модифицирования дорожных битумов. Результаты показали, что применение добавок Р + СП в любом соотношении повышает температуру размягчения битума; в соотношении компонентов добавки 1,0 : 1,5 и 1 : 2 модифицированные битумы наиболее стабильны под действием высоких температур по сравнению с исходным битумом, обладая улучшенными адгезионными свойствами.

Были исследованы зависимости фактора устойчивости и диаметра частиц дисперсной фазы битумов от содержания комбинированной добавки. При добавлении Р + СП в соотношении 1,0 : 1,5 и 1 : 2 увеличивается фактор устойчивости дисперсной системы за счёт увеличения сил межмолекулярного взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Также наблюдается увеличение размеров частиц дисперсной фазы битума за счёт более крупных агрегатов резины. При использовании Р + СП с соотношением компонентов 1 : 3 в количестве более 1 масс. %, снижается устойчивость системы и размер частиц дисперсной фазы за счёт увеличения содержания смолы пиролиза. Оптимальной концентрацией

добавки к битуму является Р + СП в массовом соотношении 1,0 : 1,5 в количестве 2 масс. % на битум.

В связи с тем, что в процессе модифицирования гудрона при нарушении режима процесса происходит его окисление, получают окисленные битумы с повышенными температурами размягчения. Для получения битума, соответствующего ГОСТ 22245-90, в качестве модификаторов гудрона были применены мазут М100 и ДОФ. При добавлении указанных модификаторов битум соответствует ГОСТ 22245-90 на дорожный битум. Мазут и пластификатор ДОФ позволяют повысить адгезию битума к минеральному материалу. Наибольшей стабильностью свойств во времени при повышенных температурах по сравнению с исходным битумом обладают битумы, содержащие ДОФ. Следовательно, при нарушении режима процесса окисления и получении окисленных битумов, не соответствующих ГОСТ 22245-90, в качестве модификатора можно использовать М100 и ДОФ.

На основании результатов исследований предлагается основным критерием оценки пригодности полученного битума выбрать температуру размягчения модифицированного битума, которая с достаточной точностью характеризует воздействие модифицирующей добавки на структуру битума. Повышение температуры размягчения понижает пенетрацию и изменение других показателей.

Также доказана технико-экономическая целесообразность применения модифицированных битумов в качестве вяжущего для обеспечения производства высококачественных асфальтобетонных покрытий.

Таким образом, в результате проведённых исследований были определены причины, влияющие на качество битума и асфальтобетона и разработаны методы их повышения:

1. Установлена зависимость адгезионных свойств модифицированного битума от его диэлектрической проницаемости. Найден диапазон значений адгезии для качественной оценки адгезионных свойств битума. Предложен метод определения адгезионных свойств битумов с помощью диэлектрической проницаемости.

2. По значениям диэлектрической проницаемости модифицирующих добавок установлена возможность их выбора для повышения адгезионных свойств дорожных битумов.

3. На основании экспериментальных исследований

- установлена возможность улучшения адгезионных свойств с помощью ПВБ и ТЭА; низкотемпературных — ТЭА, гликолей и серы;

- выявлено, что нестандартные окисленные битумы, полученные при нарушении технологического режима, можно модифицировать мазутом М100 и ДОФ, что позволит получить битумы, соответствующие ГОСТ 22245-90;

- с целью улучшения адгезионных свойств битумов предложены новые модификаторы (ПВБ и Р + СП в соотношении компонентов 1 : 3) для предварительной обработки минерального материала.

4. Показана возможность улучшения основных показателей качества асфальтобетонов на основе модифицированных битумов с использованием серы, серы и ТЭА, Р + СП в соотношении компонентов 1,0 : 1,5 и ТЭГ.

5. На основе действующей установки получения асфальтобетонов предложено аппаратное оформление блока приготовления добавки для модифицирования битумных вяжущих, используемых при производстве дорожного покрытия.

6. Техничко-экономические показатели на примере завода строительных материалов и конструкций ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» показывают экономическую целесообразность применения выбранных модифицированных битумов при производстве асфальтобетонного покрытия для дорожного строительства.

19.2. Особенности технологии повышения прочности асфальтобетона

Темпы строительства автомобильных дорог во многих регионах России сдерживаются высокой стоимостью либо отсутствием кондиционных дорожно-строительных материалов. Добыча нефти осуществляется в отдалённых регионах страны, что приводит к увеличению дальности её транспортировки, необходимости устройства коммуникационных путей, инфраструктуры этих регионов. Связанное с этим повышение стоимости нефти вынуждает нефтеперерабатывающие предприятия производить более глубокую её переработку, что приводит к ухудшению качества нефтяных гудронов и, как следствие, к снижению качества нефтяных битумов.

Значительным резервом повышения эффективности производства в дорожном строительстве является использование различных отходов и побочных продуктов промышленности. В связи с тем, что в настоящее время многие дорожные организации испытывают острый недостаток нефтяного битума, минерального порошка, особо важное значение приобретают вопросы применения в дорожном строительстве отходов и побочных продуктов промышленных предприятий. К таким отходам можно отнести побочные продукты, а также отходы нефтеперерабатывающей, сланцеперерабатывающей и коксохимической промышленности, содержащие высокомолекулярные смолы.

Качество дорожного битума возможно повысить путём введения в его состав перед изготовлением асфальтобетона органических волокон путём дисперсного армирования. Существующие технологии дисперсного армирования предусматривают в основном применение кондиционных волокон. При этом остаётся неиспользованным огромное количество отходов производства, побочных продуктов промышленности, бытовых отходов, содержащих полимерные материалы. Такие отходы не могут быть введены в битум вследствие несовершенства существующих технологий дисперсного армирования асфальтобетонных смесей.

Дисперсное армирование, улучшая весь комплекс свойств асфальтобетонов, слабо влияет на свойства битумных плёнок, свойства которых имеют определяющее значение в процессах старения асфальтобетонов. В связи с этим разработана двухстадийная технология введения органических вяжущих в процессе изготовления асфальтобетонных смесей, которая позволяет снизить интенсивность избирательной фильтрации компонентов нефтяного битума в поры и капилляры минеральных материалов, улучшая свойства битума в адсорбционном слое и создавая предпосылки для повышения сроков службы асфальтобетона в покрытии.

Одним из типичных представителей органических отходов являются сланцевые фусы — многотоннажный отход сланцеперерабатывающей промышленности, представляющий пастообразную смесь сланцевых смол тяжёлых фракций (15...90 % по массе), тонкодисперсных минеральных примесей — 5...8 % и воды — 5...10 %. Анализ состава фусов свидетельствует о целесообразности их использования при реализации двухстадийной технологии изготовления асфальтобетонных смесей

с целью полной или частичной замены минерального порошка, снижения расхода нефтяного битума, улучшения качества битума в адсорбционном слое. Фусы могут использоваться также для активации других многотоннажных отходов, в частности, зол уноса ТЭС, с целью использования их в качестве минерального порошка, добавляемого в битум [133].

Таким образом, за счёт дисперсного армирования повышаются свойства асфальтобетона при положительных температурах, а за счёт двухстадийной технологии введения органического вяжущего при производстве асфальтобетонных смесей снижается интенсивность трещинообразования при отрицательных температурах, что повышает срок службы асфальтобетонного покрытия. Результаты исследований использования смесей, состоящих из фусов и зол, при строительстве дорог эффективно используются дорожно-строительными предприятиями Томской и Кемеровской областей.

Сущность приведённой технологии заключается в обеспечении фибриллярной структуры асфальтобетонной смеси непосредственно в процессе её изготовления за счёт введения в асфальтосмесительную установку расплава или раствора полимера и исключения эффекта фракционирования адсорбционного слоя битума путём двухстадийного введения органического вяжущего. В связи с этим проведены исследования, основные результаты которых заключаются в следующем:

1. Разработана технологическая модель приготовления асфальтобетонной смеси, в которой реализован принцип дисперсного армирования путём введения волокнообразующего полимера в виде расплава непосредственно в смесительный агрегат, минуя стадии формирования нитей и их резку, что позволяет использовать для дисперсного армирования не только высококачественные полимеры, но и полимерные материалы, ранее не применяемые для этих целей.

2. Установлено, что введение в асфальтобетонную смесь дисперсной арматуры в виде расплава значительно улучшает адгезию нефтяного битума к поверхности волокнообразующего полимера (краевой угол смачивания полимера нефтяным битумом уменьшается с $86...91^\circ$ для полимера в твёрдом состоянии и до $20...49^\circ$ для полимера в состоянии расплава и раствора).

3. Разработана двухстадийная технология введения органического вяжущего при производстве асфальтобетонных смесей, базирующаяся на применении сырья техногенного происхождения (побочных продуктов и отходов производства, в том числе сланцевых и каменноугольных фусов), содержащего высокомолекулярные смолы, которая позволяет исключить эффект избирательной фильтрации компонентов нефтяного битума в поры и капилляры минеральных материалов и улучшить свойства битума в адсорбционном слое.

4. Установлено, что при двухстадийном введении органического вяжущего в процессе приготовления асфальтобетонных смесей применение сланцевых фусов позволяет полностью или частично заменить кондиционный минеральный порошок, снизить расход битума и увеличить его адгезию к поверхности минеральных материалов, снизить интенсивность старения асфальтового вяжущего. Положительные результаты исследований подтверждены патентами.

5. Обоснована целесообразность и выявлены технологические особенности приготовления дисперсно армированных асфальтобетонных смесей, а также смесей с добавками высокомолекулярных смол,готавливаемых по двух-

стадийной технологии [133]. Доказана возможность применения в качестве материала для создания арматуры полимерсодержащих композитов, которые не обладают свойствами волокнообразования для случаев реализации ранее существовавших технологий производства дисперсно-армированных асфальтобетонных смесей.

6. Разработаны новые технологические приёмы дисперсного армирования асфальтобетонных смесей, предусматривающие введение в рабочую зону асфальтосмесительной установки полимерного материала не в виде волокон, как это осуществлялось ранее, а в виде расплава, что существенно увеличивает адгезию нефтяного битума к поверхности армирующих полимеров.

7. Разработана также двухстадийная технология приготовления асфальтобетонных смесей, предусматривающая на первом этапе обработку минеральных материалов органическим вяжущим, характеризующимся высокой адгезией (жидкие нефтяные битумы), а на втором этапе — органическим вяжущим, имеющим хорошие когезионные показатели (вязкие нефтяные битумы). При использовании на первой стадии техногенных отходов промышленности, содержащих органические вяжущие и тонкодисперсные минеральные составляющие (фусы, золы уноса ТЭС), предложенная технология обеспечивает возможность полной или частичной замены кондиционного минерального порошка и снижения на 10...15 % расхода нефтяного битума. Технологические разработки способствуют решению экологической проблемы использования фусов и зол уноса.

Разработанные способы получения асфальтобетонных смесей с применением сланцевых фусов прошли опытно-производственную проверку в тресте «Лендорстрой» «Главленинградинжстрой» и Дорожном комитете правительства Ленинградской области. Экспериментальные участки асфальтобетонных покрытий из смесей, приготовленных с применением тяжёлых фусов, а также зол уноса, обработанных фусами в качестве минерального порошка, были построены в Санкт-Петербурге, Сланцах и Ленинградской области. Отдельные результаты исследований включены в методические рекомендации «Технологическое обеспечение качества строительства асфальтобетонных покрытий», изданных в Сибирской государственной автомобильно-дорожной академии.

19.3. Повышение качества бетона термоокислением гудронов и добавками

Химическая природа нефти и технология производства во многом определяют качество дорожных битумов. Изучение влияния технологии производства дорожных покрытий на групповой химический состав битумов, на их структурную и термоокислительную стабильность, адгезионные свойства при взаимодействии с минеральными материалами, определяющие срок службы дорожного покрытия в условиях эксплуатации, имеет огромное значение. В связи с этим проводились приведённые далее исследования влияния на качество битума и асфальтобетонных смесей обработки битума различными добавками в процессе изготовления дорожных покрытий:

- определение физико-химических нефтяных остатков западносибирской нефти — сырья для производства битумов дорожных марок;

- исследование влияния технологии производства битумов на основе нефтяных остатков сернистой смеси западносибирской нефти на структуру, химический состав, свойства и термоокислительную стабильность битумов;
- разработка составов компаундированных битумов, обладающих термоокислительной стойкостью к воздействию различных окислителей;
- определение влияния природы минерального наполнителя на изменение свойств битума при их контакте;
- выявление закономерностей качества асфальтобетона в зависимости от химического составов битумов и минеральных наполнителей;
- технико-экономическая оценка применения компаундированных битумов и активированного цемента на качество асфальтобетонных смесей.

В процессе проведённых исследований были получены следующие результаты:

- предложена концепция повышения термоокислительной стабильности товарных марок окисленных битумов, заключающаяся в уменьшении количества структурообразующих компонентов — асфальтенов, обладающих высокой концентрацией свободных радикалов, инициирующих процесс старения битума в условиях хранения и приготовления битумоминеральных смесей, путём компаундирования последних остатками атмосферной и вакуумной перегонки нефти, асфальтом пропановой деасфальтизации масел;
- установлено, что компаундирование вязких битумов остатками атмосферной и вакуумной перегонки нефти — мазутом и гудроном западносибирских нефтей замедляет процесс уплотнения молекул окисленных битумов, что приводит к увеличению жёсткости дисперсной структуры. Добавка гудрона в количестве 5...15 масс. % или мазута 3...10 масс. % обеспечивает оптимальную структуру нефтяных вяжущих, менее подверженных термоокислительному старению, при этом марка битума не меняется;
- определены составы компаундов окисленных битумов и асфальта пропановой деасфальтизации масел, обладающих повышенной термоокислительной стойкостью и характеризующихся более широким интервалом пластичности;
- предложено на основе изученных процессов, протекающих в битумах при контакте с минеральными наполнителями, использовать минеральные порошки — известняк, цемент и отходы Чири-Юртовского цементного завода.

Результаты исследования структуры и свойств дорожных битумов показали, что структура битумов, полученных по разным технологиям, представляет собой нестабильную дисперсную систему. Стабилизация структуры сопровождается изменением технологических свойств битумов под действием различных факторов, иначе — старением битумов. В процессе хранения битумов и приготовления битумоминеральных смесей происходят существенные изменения в химическом составе битумов и ухудшение товарных характеристик, поэтому добавка остатков атмосферной и вакуумной перегонки нефти позволяет стабилизировать структуру битума за счёт увеличения концентрации низкомолекулярных ароматических масел, замедляющих процессы структурирования в дисперсной системе.

Предложено решение важной региональной проблемы — повышение качества автомобильных дорог за счёт использования компаундированных битумов, а также применение при производстве битумоминеральных смесей местных минеральных наполнителей — известняка, цемента и отходы (цементная пыль).

Опытно-промышленная проверка результатов экспериментальных исследований показала увеличение срока службы покрытий, приготовленных из битумо-минеральных смесей на компаундированном битуме и с включением минерального порошка из местного сырья. Техничко-экономический эффект за счёт увеличения срока службы покрытий составил 1 554 121 р. на 1 км.

Объектом исследования служили мазуты, гудроны западносибирских нефтей и промышленные битумы Новокуйбышевского и Волгоградского НПЗ. Определение товарных характеристик сырья и продуктов окисления проводили по стандартным методикам. Для получения битумов был использован гудрон западносибирских нефтей, физико-химическая характеристика которого приведена в табл. 19.1.

Концентрация асфальтенов в гудроне составила по массе 8,3 %, и для получения товарного битума дорожных марок необходимо увеличить их содержание, что достигается окислением

Таблица 19.1

Характеристика гудрона западносибирских нефтей

кислородом воздуха масляных фракций и частично — смол; концентрированием вакуумного остатка (гудрона), компаундированием битума (или сырья) продуктами нефтехимии, богатыми смолисто-асфальтеновыми веществами.

В качестве компонентов компаундированных битумов были использованы остатки атмосферной и вакуумной перегонки, асфальт пропановой деасфальтизации масел. Для устранения влияния химической природы сырья в работе использованы нефтяные остатки

и асфальт деасфальтизации масел западносибирской нефти.

Для приготовления битумо-минеральных смесей были использованы минеральные материалы: щебень Аргунского карьера, отходы его дробления (высевки), природный песок Червленского карьера и наполнители — цемент и отходы (цементная пыль) Чири-Юртовского цементного завода, известняк.

Лабораторные образцы битумов были получены при окислении гудрона в реакторе периодического действия, представляющего собой электрообогреваемый куб, снабжённый диспергатором воздуха. Процесс окисления проводили при температуре 250 и 275 °С и постоянном расходе воздуха 5 л/(мин · кг) до получения битумов с заданной температурой размягчения.

Химический состав гудрона в процессе окисления при температурах 250 и 275 °С изменился в сторону образования высокомолекулярных соединений — смолисто-асфальтеновых веществ (САВ). Увеличение температуры окисления от 250 до 275 °С приводит к более заметному уменьшению парафино-нафтеновых

Показатель	Результат
Вязкость условная при 80 °С	69
Плотность, кг/м ³	986
Массовая доля механических примесей	0,4
Массовая доля воды, %	Следы
Массовая доля серы, %	2,06
Температура вспышки в открытом тигле, °С	190
Температура размягчения по «К и Ш», °С	31
Компонентный состав, масс. %	
масла, в т. ч.:	55,6
парафино-нафтеновые углеводороды	22,1
ароматические углеводороды	33,5
смолы	36,1
асфальтены	8,3

углеводородов и более высокой скорости накопления толуольных и спиртотолуольных смол [108].

Несмотря на различные условия окисления, получили по два образца (№ 1 — при температуре 250 °С и № 2 — при 275 °С) с примерно равной температурой размягчения (46,0 и 45,5; 53,0 и 53,5 °С). по соотношению групповых компонентов можно отнести к структурному типу II по классификации Колбановской. Доля асфальтенов в общей сумме САВ для указанных выше образцов № 1 составила соответственно 0,31 и 0,34, для образцов № 2 — 0,31 и 0,33, а по отношению к сумме масел и смол соответственно 0,19 и 0,22; 0,20 и 0,22.

Результаты испытаний образцов показали, что окисленные битумы марок БНД-60/90 и -90/130, полученные при температурах 250 до 275 °С, характеризуются практически одинаковыми показателями качества и соответствуют требованиям ГОСТ 22245-90, имея по многим показателям запас прочности. Однако при испытании образцов на сцепление с мрамором и песком лучшие результаты показали образцы битумов, полученные при температуре 250 °С, что объясняется более высокой концентрацией низкомолекулярных масел, обеспечивающих полное обволакивание битумной плёнкой поверхности минеральных частиц.

Образцы битумов, полученные при более низкой температуре окисления, менее подвержены изменениям при испытании на термоокислительную стабильность. Для образцов битумов БНД-90/130 и -60/90, окисленных при 250 °С, изменение температуры размягчения после прогрева составило соответственно 4,5 и 4,2 °С, для образцов, окисленных при 275 °С, соответственно 4,8 и 4,7 °С, что, очевидно, связано с более интенсивными превращениями смол в асфальтены [109].

Сравнение образцов битумов марки БНД 200/300 примерно с равной температурой размягчения, полученных из одной нефти, но по разным технологиям, показало, что образец остаточного битума обладает более высокой термоокислительной стабильностью, чем окисленные битумы, что объясняется различиями в химических составах, обусловленными особенностями технологий их получения. Битумы, полученные окислением менее вязкого гудрона, содержат больше асфальтенов, чем остаточный битум, при этом доля асфальтенов в общей сумме САВ для образца № 1 составила 0,28, для образца № 2 — 0,29; отношение асфальтенов к смолам в образцах составило соответственно 0,38 и 0,41. Незначительный прирост температуры размягчения остаточного битума после прогрева при 163 °С в течение 5 ч отчасти обусловлен невысокой температурой окисления.

Промышленные образцы битумов марок БНД-90/130 и -60/90, в отличие от лабораторных образцов, менее стабильны и характеризуются низким сцеплением с минеральным материалом. Повышение стойкости к старению и улучшение адгезионных свойств битумов достигается использованием добавки асфальта деасфальтизации (АД) масел с установки Новоуфимского нефтеперерабатывающего завода. Асфальт характеризуется высоким содержанием структурообразующих компонентов — смолисто-асфальтеновых веществ 52,7 масс. %, в их числе асфальтенов 21,2 масс. %, и практически не содержится парафино-нафтенных углеводородов (3,5 масс. %).

Процесс компаундирования проводили при 120..130 °С и времени перемешивания 20 мин. Добавка асфальта повышает устойчивость к старению, при этом

температура размягчения битума увеличивается пропорционально количеству введённого асфальта и сопровождается понижением пенетрации. Введение компаунда в количестве 30 масс. % даёт возможность получать битум марки БНД-60/90, минуя процесс окисления.

Для оценки устойчивости битумов к старению использовали методики имитирования старения образцов, при которых битум выдерживается при 110 и 163 °C в течение определённого времени (ГОСТ 18180-72 и ASTM D1754-97). Исследования проводили на битумах, характеризующихся различным групповым химическим составом: промышленные битумы БНД-60/90, -90/130 и лабораторные образцы окисленного и остаточного битумов марки БНД 200/300.

Изменение массы образцов битумов наиболее заметно в течение первых трёх часов, затем потери в массе несколько стабилизируются. За 5 ч термостатирования потеря массы для битума БНД-60/90 составила 0,27 %, БНД-90/130 — 0,4 %, БНД-200/300 (окисленного) — 0,4 %, остаточного битума БНД-200/300 — 0,20 % по массе [109].

Очевидно, потеря массы образцов битумов при длительном воздействии температуры (163 °C) связана с потерей летучих компонентов. Незначительный вклад могут вносить и термоокислительные реакции, протекающие в поверхностном слое битума.

В результате термоокислительного старения образцов температура размягчения битума БНД-60/90 увеличилась на 100, битума БНД-90/130 на 90 и остаточный битум БНД-200/300 на 6 °C. Увеличение температуры размягчения образцов объясняется химическими превращениями. Наиболее сильные изменения показателя пенетрации приходится на последние часы прогрева для всех образцов битумов.

Изменение пенетрации битумов при 25 °C от исходной пенетрации при прогреве в течение 5 ч для образцов битума БНД-60/90 составило 41,2 %, для образцов битума БНД-90/130 46,5 % и для образцов битумов БНД-200/300 окисленного 46,2 %, остаточного — 56,1 %. Можно отметить, что большим запасом прочности по данному показателю обладает образец остаточного битума БНД-200/300, что связано с невысокой концентрацией в нём структурообразующих элементов — смол и асфальтенов.

При термоокислительном старении образцов в значительной мере наблюдается увеличение асфальтенов, главным образом за счёт уменьшения парафино-нафтеновых углеводородов и масел. Окисленные битумы более подвержены структурным изменениям, чем остаточный битум, очевидно, это связано с особенностями технологии их получения. Продукты окисления гудрона в значительной мере содержат неустойчивые промежуточные соединения (ассоциаты), инициирующие в битумах структурные преобразования в сторону более устойчивых соединений — ассоциатов, связанных силами межмолекулярного взаимодействия различной природы.

Для улучшения термоокислительной стабильности и низкотемпературных свойств было принято решение компаундировать битумы доступными высококипящими фракциями — остатками атмосферной и вакуумной перегонки западносибирской нефти, характеризующихся однотипностью своих молекул и молекул битума. Введение мазута в количестве 1...5 % на массу битума практически не вызвало изменения структуры битума, наблюдалось разжижение дисперсионной среды, и компаунды по своим физико-механическим свойствам оставались в пределах

марки исходного битума. При этом отмечалось улучшение низкотемпературных и адгезионных свойств компаундов.

Увеличение содержания мазута до 10 масс. % привело к существенным структурным изменениям в битуме. Наблюдалось снижение теплостойкости образцов и ухудшение сцепления с каменным материалом. Введение в битум гудрона в количестве 3...15 масс. % приводит к перераспределению компонентов и перестройке всей структуры, что в свою очередь сказывается на свойствах битума. Добавка гудрона в количестве 5...15 масс. % в битумах вызывает пластифицирующий эффект, улучшая при этом деформативные свойства.

Проведение исследования взаимодействия битумов с каменным материалом позволило определить изменение структуры и свойств битума в сочетании со свойствами минеральных материалов, на поверхности которых он распределён тонкой плёнкой. Изучение изменения свойств битума при контакте с минеральным наполнителем проводилось на окисленных битумах марки БНД-60/90, -90/130 и компаундированных битумах тех же марок, приготовленных с добавлением гудрона.

Количество адсорбированного битума поверхностью щебня и известняка с увеличением времени контакта в обоих случаях возрастает. Адсорбционное равновесие при использовании высевок наступает примерно к 4 ч, а известняка — к 3 ч термостатирования, так как известняк обладает большей удельной поверхностью и адсорбционное равновесие на нём наступает раньше. Улучшение адсорбции компаундированных битумов объясняется увеличением объёма дисперсионной среды и уменьшением её вязкости.

Маловязкие битумы обеспечивают хорошее обволакивание зёрен минерального материала, но формирование структуры происходит медленно. Для ускорения формирующего действия в состав асфальтобетонной смеси включён активированный минеральный порошок, цемент ПЦ 500-ДО. Приготовленные образцы асфальтобетонной смеси типа Г (ГОСТ 9128-09) с использованием местных наполнителей и минерального порошка характеризуются высокой водостойкостью и механической прочностью.

Таким образом, проведёнными исследованиями были определены закономерности процессов взаимодействия битума с минеральными добавками, что позволило разработать рекомендации по повышению качества битума.

1. Предложена концепция повышения устойчивости к старению окисленных битумов, заключающаяся в уменьшении количества структурообразующих компонентов — асфальтенов, обладающих высокой концентрацией свободных радикалов, инициирующих процесс старения битума в условиях хранения и изготовления асфальтобетонных смесей, путём компаундирования последних остатками атмосферной и вакуумной перегонки нефти, асфальтом пропановой деасфальтизации масел.

2. Под влиянием технологических температур в процессе хранения, приготовления асфальтобетонной смеси во времени наблюдается процесс дальнейшего уплотнения молекул окисленных битумов, приводящий к увеличению жёсткости дисперсной структуры. Добавка гудрона в количестве 5...15 масс. % замедляет процесс термоокислительного старения и стабилизирует структуру вязких битумов за счёт уменьшения концентрации структурообразующих компонентов — асфальтенов.

3. Использование менее вязких битумов для приготовления асфальтобетонных смесей предпочтительнее, поскольку при этом обеспечивается прочный контакт между вяжущим и минеральным материалом. Компаундирование вязких битумов БНД-60/90 гудроном (5...15 масс. %) или мазутом (3...10 масс. %) обеспечивает оптимальную структуру вяжущих, менее подверженных термоокислительному старению.

4. Получены составы компаундированных нефтяных вяжущих на основе окисленного битума БНД-90/130 и асфальта пропановой деасфальтизации в соотношении (90:10)...(70:30), соответствующие по основным показателям битумам марки БНД-60/90 и характеризующиеся повышенной термоокислительной стойкостью, улучшенными низкотемпературными и адгезионными свойствами. Увеличение концентрации асфальта >30 % приводит к повышению температуры хрупкости битумов.

5. Адсорбция битума на поверхности минеральных материалов представляет длительный процесс, зависящий от температуры, продолжительности контакта, природы минерального материала. При 160 °С равновесие в системе «битум—минеральный материал» достигается на поверхности известняка за 3...4 ч, в рабочем материале — щебне Аргунского карьера — за 4...5 ч.

6. Товарные характеристики «состаренных» образцов окисленного битума на поверхности известняка при 160 °С в условиях равновесия существенно изменяются: пенетрация уменьшается на 16...21 пункт, температура размягчения повышается на 3...5 °С.

7. Использование компаундированного битума и активированного минерального порошка на основе цемента из известняка Чири-Юртовского карьера повысило водостойкость асфальтобетонных смесей.

19.4. Регулирование свойств асфальтобетона модифицирующими добавками

Одно из перспективных направлений повышения качества и срока службы асфальтобетонных покрытий — разработка и применение технологии производства асфальтобетонных смесей, модифицированных полимерными материалами. При этом существует две технологии усовершенствования свойств асфальтобетонов:

- изменение свойств битумов путём добавления модификаторов;
- непосредственным введением в смеситель специальных добавок.

В настоящее время подавляющее большинство полимеров предназначено для модификации битума. Наиболее популярные из них можно разделить на четыре группы [50].

1. Каучуки (тиоколовый, этиленпропилен-тиоколовый, бутилкаучук, хлоропреновый, натуральный каучук, изопреновый, дивиниловый, нитрольный и др.). Их отличительной особенностью является то, что они плохо или почти не растворяются в битуме и, как правило, требуют введения через масляные или смоляные растворы. Рекомендованное их количество не превышает 8 % от массы вяжущего. Их применение приводит к улучшению сразу нескольких характеристик битума без ущерба остальным свойствам (только при использовании тиоколового каучука происходит незначительное снижение адгезионных свойств вяжущего).

2. Пластические массы (ПЭВД, атактический, хлорированный, хлоросульфированный полиэтилен, полипропилен, полистирол, акрилаты, полихлорвинил). Рекомендуемое количество полимерной добавки к битуму в среднем составляет от 5 до 20 % (от массы вяжущего). Модификаторы этой группы (кроме ПЭВД) особенно чувствительны к температурному режиму. Большинство из них не рекомендуется перемешивать с битумом при температуре $>150^{\circ}\text{C}$. Кроме того, ещё одной отличительной особенностью полимеров данной группы является то, что они, как правило, направлены на повышение температурной устойчивости вяжущего, при этом практически не влияют на морозоустойчивость и адгезионные свойства бетона.

3. Сополимеры стирола и дивинила (резиноподобные пластмассы). В основном широко представлены ДСТ-30 и ДСТ-30Р. Хорошо растворимы в битуме с высоким содержанием мальтеновой части, повышают теплоустойчивость и эластичность.

4. Олигомеры. Наиболее распространёнными являются жидкий каучук (СКД-1А) и олигобутодиен. Они положительно влияют как на температурную устойчивость вяжущего, так и на морозостойкость асфальтобетона. Кроме того, улучшают адгезионную способность модифицированного битума. Единственным недостатком можно считать то, что они применяются только в вулканизованном виде. Вулканизатором может служить MgO .

Кроме вышеперечисленных модификаторов можно отметить группу добавок, применяемых не только для модификации битума путём перемешивания их с вяжущим, но и подаваемых непосредственно в смеситель. Наиболее применяемые — это «Duroflex®», «Зазобит», «Ликомон», Butonal NS 104 и др. В связи с этим проведено исследование, цель которого заключалась в установлении влияния вводимой в смесь добавки «Duroflex®» на свойства асфальтобетона.

В результате установлено следующее:

При введении полимерной добавки непосредственно в смеситель незначительно увеличивается её количество. Например, рекомендуемое количество Butonal NS 104 при модификации битума составляет 1,8...2,3 % в пересчёте на твёрдый полимер, а при введении непосредственно в смеситель — 2,3...2,8 % [205]. Это обусловлено тем, что при добавлении к минеральной части модифицированного битума полимер равномерно распределяется по всей смеси при требуемой толщине плёнки вяжущего.

С точки зрения соотношения «цена/качество», было уделено особое внимание добавке «Duroflex®», которая представляет собой смесь термопластичных и терморезистивных полимеров, а также целлюлозных волокон, что делает её эффективной и многофункциональной. Возможность применения «Duroflex®» в качестве модификатора при добавлении в битум исследовалась на основе сравнения с дивинилстирольным термоэластопластом (ДСТ). Для проведения сравнительной оценки вяжущих были приготовлены экспериментальные составы:

- на основании добавки «Duroflex®»;
- на основании ДСТ.

Добавка «Duroflex®» принималась в количестве 5, 10 и 15 % от массы битума БНД-60/90, а добавка ДСТ — в количестве 2; 3,5 и 5 % от массы битума БНД-60/90. Экспериментальные составы вяжущих подвергались испытаниям с использованием измерителя вязкоупругих свойств «ИВУС-1», определялись следующие показатели:

- модуль упругости при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- динамический модуль упругости при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- вязкость по модели Кельвина — Фойгта при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- вязкость по модели Максвелла при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты испытаний представлены в табл. 19.2. Дополнительные характеристики вяжущих с модифицирующими добавками представлены в табл. 19.3.

Таблица 19.2

Результат определения реологических характеристик приготовленных вяжущих

Состав вяжущего	Модуль упругости, МПа	Динамический модуль, МПа	Вязкость по модели Кельвина — Фойгта, Па·с	Вязкость по модели Максвелла, Па·с
«Duroflex®» 2 % от битума БНД-60/90	109	2 900	$5,4 \cdot 10^9$	$2,89 \cdot 10^9$
«Duroflex®» 3,5 % от битума БНД-60/90	106	2 170	$3,9 \cdot 10^9$	$2,26 \cdot 10^9$
«Duroflex®» 5 % от битума БНД-60/90	104	1 955	$4,9 \cdot 10^9$	$1,66 \cdot 10^9$
ДСТ 2 % от битума БНД-60/90	105	2 140	$5,4 \cdot 10^9$	$1,77 \cdot 10^9$
ДСТ 3,5 % от битума БНД-60/90	106	2 275	$5,6 \cdot 10^9$	$1,94 \cdot 10^9$
ДСТ 5 % от битума БНД-60/90	108	2 655	$5,3 \cdot 10^9$	$2,34 \cdot 10^9$
Битум БНД-60/90	106	2 220	$4,7 \cdot 10^7$	$2,14 \cdot 10^9$

Таблица 19.3

Характеристики вяжущих с модифицирующими добавками

Вяжущее	Доля добавки от битума БН-Д60/90	Глубина проникания иглы при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$
«Duroflex®», 5 %	45	53
«Duroflex®», 10 %	34	80
«Duroflex®» 15 %	23	93
ДСТ, 2 %	54	49
ДСТ, 3,5 %	48	58
ДСТ, 5 %	39	45
Битум БНД-60/90	70	47

В дальнейшем модифицированный и «чистый» битум были использованы для приготовления щебеночно-мастичной асфальтобетонной смеси ЦМСц-10 следующего состава. Количество битума принималось разным в зависимости от вида добавки:

1. Контрольный: щебень фракции 5...10 мм — 72 %; песок из отсеков дробления — 14 %; минеральный порошок — 14 %; битум БНД-90/130 — 7,2 % (сверх 100 %); целлюлозное волокно — 0,25 % (сверх 100 %).

2. С использованием добавки «Duroflex®»: щебень фракции 5...10 мм — 72 %; песок из отсеков дробления — 14 %; минеральный порошок — 14 %; битум БНД-90/130 — 6,5 % (сверх 100 %); добавка «Duroflex®» — 1,0 (сверх 100 %).

3. С использованием добавки ДСТ: щебень фракции 5...10 мм — 72 %; песок из отсевов дробления — 14 %; минеральный порошок — 14 %; битум БНД- 90/130 — 7,0 % (сверх 100 %); добавка ДСТ — 5 % (от массы битума). Оценку свойств предложенных асфальтобетонов проводили по методике, в основу которой положена теория надёжности, позволяющая оценить частные уровни надёжности по каждому критерию и тем самым спрогнозировать долговечность и срок службы материала [49].

В результате полученных данных и расчётов была установлена эффективность применения указанной добавки при введении её непосредственно в смеситель. Кроме того, отмечается отсутствие необходимости в применении целлюлозного волокна при приготовлении щебёночно-мастичных асфальтобетонов. Применение модифицирующих добавок увеличивает стоимость асфальтобетона по сравнению с традиционными смесями, но при этом обеспечивает получение экономического эффекта за счёт продления срока службы в среднем (с учётом всего комплекса возможных деформаций) на 3...5 лет, по отношению к появлению сдвиговых деформаций — в 2 раза.

19.5. Влияние обработки СВЧ-полем на качество битума

В настоящее время применяются различные методы повышения физико-механических свойств битумов и асфальтобетонов. Наиболее часто используют введение добавок поверхностно-активных веществ с целью повышения адгезии. Также ведётся разработка альтернативных методов активации дорожных битумов: воздействие магнитных полей, ультразвука, излучения сверхвысокочастотного диапазона (СВЧ).

Одним из эффективных методов повышения адгезионных и физико-механических свойств битума является воздействие на него различных колебаний: акустических, электрических, электромагнитных. Известно применение СВЧ-обработки на физико-механические свойства битумов, в которых отмечается положительное влияние волн СВЧ-диапазона на свойства битума и асфальтобетона. Однако в научной литературе отсутствуют систематические сведения о влиянии СВЧ-волн на состав, структуру, реологические и адгезионные свойства битума, а также на прочностные и эксплуатационные свойства асфальтобетона [16].

Достоинством СВЧ-установок является высокий КПД преобразования электромагнитной энергии в тепловую, равномерное распределение энергии по всему объёму рабочей камеры, малые размеры установок, их технологичность, гибкость применения и простота обслуживания. В связи с этим применение СВЧ-энергии для обработки органического вяжущего способствует повышению физико-механических свойств и долговечности асфальтобетона.

Для подтверждения указанных преимуществ применения СВЧ-энергии проводились следующие исследования:

- изучение изменения состава, структуры и физико-механических свойств битума под действием электромагнитного поля сверхвысокой частоты;
- определение рациональных параметров работы СВЧ-генератора при обработке битума СВЧ-полем;
- изучение влияния СВЧ-поля на взаимодействие битума с минеральными материалами с целью установления влияния СВЧ-активации битума на физико-механические и эксплуатационные свойства асфальтобетона;

– на основе полученных при исследовании результатов разработана технологическая схема использования обработки вяжущего полем сверхвысокой частоты на асфальтобетонных заводах и обоснована экономическая эффективность применения СВЧ-обработки битума.

В качестве объектов исследования использовали следующие материалы: битум марок БНД-40/60, -60/90, -90/130 Московского НПЗ, -40/60 Рязанского НПЗ, -60/90 Нижегородского НПЗ, соответствующие требованиям ГОСТ 22245-90 «Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия»; щебень и отсев дробления гранита Кременчугского месторождения, щебень и отсев кварцитопесчаника (КВП) из вскрышных пород КМА, соответствующие требованиям ГОСТ 8267-93 «Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ», известняковый минеральный порошок ОАО «Гурово-бетон», а также минеральные порошки, полученные помолом гранита, кварцевого песка и кварцитопесчаника, шлака ОЭМК. Размол производился в шаровой планетарной мельнице, тонкость помола соответствовала требованиям ГОСТ Р52129-2003 «Порошок минеральный для асфальтобетонных и органоминеральных смесей. Технические условия».

Источником СВЧ-поля служила микроволновая печь «Самсунг» с частотой 2,45 ГГц и максимальной мощностью излучения 850 Вт. Температура битума перед началом обработки составляла 100...120 °С, время обработки 0,5...4 мин. При проведении экспериментов применяли традиционные и оригинальные методы исследований. Состав битума исследовался методом ИК-спектроскопии, тонкослойной хроматографии, определением кислотного числа. Для выявления изменения структуры битума использовали методы электронного парамагнитного резонанса и оптической микроскопии. Взаимодействие с минеральными материалами оценивалось при помощи метода адсорбции-десорбции битума из бензольных растворов, определением сцепления адсорбцией красителя метиленового голубого, конической пластометрии.

Исследованием установлено, что СВЧ-обработка вызывает значительный рост условной вязкости битума. Для московских битумов марок БНД-40/60, -60/90 и -90/130 увеличение вязкости составило 35, 36 и 51 % соответственно; для битума Рязанского НПЗ — 21 %; Нижегородского — 27 %. При этом повысилась температура размягчения битума, что свидетельствует о расширении интервала пластичности. Вместе с тем её изменение составляет не более 5 °С, из чего следует, что СВЧ-обработка не вызывает необратимых изменений в составе и структуре органических вяжущих, характерных для старения.

Изменение вязкости обуславливает повышение температуры хрупкости вяжущего. При обработке битума в течение 0,5...2 мин температура хрупкости меняется незначительно. При дальнейшем воздействии СВЧ-поля на битум происходит её рост на 2...3 °С. В результате воздействия на битум СВЧ-поля отмечается понижение индекса пенетрации битумов, что положительно отразится на их термостабильности.

Результаты исследований показали, что количество асфальтенов изменяется незначительно, происходит некоторое накопление ароматических углеводородов, о чём свидетельствует усиление полосы валентных колебаний бензольных колец (1600 см^{-1}). Повышается также количество кислотных групп (полоса поглощения 1700 см^{-1}).

Определение кислотного числа вяжущего показало, что при воздействии СВЧ-поля в течение 2 мин содержание кислот в битуме возрастает с 2 до 3,5 мг/г (на 37 %). При увеличении времени обработки до 4 мин количество кислот снижается до 1,5 мг/г. Очевидно, что рост кислотного числа происходит из-за процессов окисления концевых гидроксильных групп до кислотных. Снижение содержания нафтенowych и асфальтогеновых кислот — из-за продолжения окисления кислотных групп до эфирных.

Увеличение количества кислотных групп в составе битума способствует также образованию внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей, что отразилось на повышении вязкости битума. Кроме этого, методом ЭПР установлено, что в результате СВЧ-обработки в битуме увеличивается количество парамагнитных центров. Они также могут участвовать в образовании ассоциатов и положительно влиять на взаимодействие с каменными материалами [247].

Межмолекулярные взаимодействия в растворах ВМС могут происходить между соседними молекулами, а также между отдельными звеньями одной и той же молекулы по водородным связям. Такие связи способны образовывать группы —ОН, —НСО, —СООН и другие, которые способствуют ассоциации их в растворе, что повышает вязкость и изменение других свойств. Преобразование структуры битума под влиянием СВЧ-поля подтверждено микроскопическими исследованиями.

Исследованием также установлено, что после выключения СВЧ-генератора максимальная вязкость битума сохраняется в течение 30 мин, затем происходит её снижение, не достигая начального значения. Это позволило определить время после СВЧ-обработки, в течение которого необходимо использовать битум для обеспечения максимального положительного эффекта при производстве асфальтобетона.

Результаты показывают, что битум, активированный СВЧ-энергией, значительно эффективнее переводится в плёночное состояние. Происходит рост предельного напряжения сдвига (на 130 % на кварцитопесчанике, на 160 % на граните, на 75 % на шлаке и известняке). Повышение адгезионных свойств битума в результате его СВЧ-активации было подтверждено испытаниями образцов асфальтовяжущего, которые показали, что СВЧ-обработка битума приводит к росту прочности асфальтовяжущего на всех видах изучаемого минерального сырья. Прирост прочности при 20 °С для образцов на известняке составил 76 %, шлаке 113 %, граните 136 %, кварцитопесчанике 76 %, песке 95 %, что коррелирует с результатами исследований по сцеплению. Обработка битума также повышает водостойкость образцов асфальтовяжущего на известняке на 30 %, граните на 50 %, шлаке на 35 %, кварцитопесчанике на 25 %, песке на 53 %.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о значительном улучшении адгезионной и структурирующей способности битума после его обработки полем сверхвысокой частоты. Это даёт основание предполагать, что применение битума после СВЧ-обработки повысит механические и эксплуатационные свойства асфальтобетонa: прочность, водостойкость, теплостойкость, сдвигоустойчивость.

Исследования проводили на асфальтобетоне типов Б и Г, в результате их СВЧ-обработки уменьшилось количество вяжущего в асфальтобетоне типа Б с 6 до 5,5 % и в типе Г с 7 до 6 %. Как видно из приведённых данных, асфальтобетон

на модифицированных битумах обладает большей прочностью при 20 и 50 °С, а также повышенной водостойкостью. Предел прочности при сжатии образцов асфальтобетона типа Г при 20 °С увеличился на 27 %, при 50 °С на 76 %, типа Б на 14 и 61 % соответственно.

Повышение прочности асфальтобетонов объясняется, во-первых, увеличением адгезии битума к поверхности каменного материала, которое снижает риск разрушения по границе контакта «вяжущее — поверхность минерального материала». Во-вторых, улучшение структурирования модифицированного битума минеральным порошком переводит вяжущее из объёмного в плёночное состояние, из-за чего происходит рост прочности асфальтобетона при 50 °С в связи с повышением вязкости битума и снижением прочности при 0 °С.

Результаты исследования показывают повышение коэффициента температурной чувствительности в результате обработки битума СВЧ-полем (для асфальтобетона типа Г на 52 %, типа Б на 30 %); повышение коэффициентов теплостойкости асфальтобетона (для типа Г он возрастает в 2 раза, для типа Б в 1,8 раза), что уменьшит риск возникновения пластических деформаций.

Благодаря улучшению взаимодействия с минеральным материалом после СВЧ-обработки, повышенной вязкости битума, асфальтобетон с модифицированным битумом имеет на 70 % большую прочность при растяжении при изгибе. Следовательно, применение такого битума позволит получать прочное асфальтобетонное покрытие с высоким сопротивлением колееобразованию.

Устойчивость к образованию волн, наплывов, колеиности и других сдвиговых деформаций характеризуется сдвигоустойчивостью асфальтобетона. Этот параметр увеличивается у обработанного СВЧ-полем образца на 30 %. Всё это позволяет изготавливать асфальтобетонное покрытие с повышенной прочностью и высоким сопротивлением сдвигу.

Важным параметром, характеризующим работу асфальтобетонного покрытия в условиях интенсивного увлажнения, является длительная водостойкость при длительном водонасыщении образцов. Водостойкость на необработанном битуме снижается гораздо быстрее, чем этот показатель на СВЧ-активированном битуме. Долговечность асфальтобетонного покрытия в значительной степени зависит от скорости протекания процессов старения битума, а также обусловлена способностью материала противостоять комплексному воздействию знакопеременных температур, влажности, ультрафиолетового и инфракрасного излучения и других эксплуатационных факторов.

Результаты исследования влияния СВЧ-обработки битума на интенсивность старения покрытия показали, что изменение показателей прочности при 50 и 0 °С, а также водостойкости асфальтобетона на битуме, прошедшем обработку СВЧ-полем, значительно ниже, чем на контрольном образце битума.

Исследование влияния погоднo-климатических факторов, проводимое в климатической камере, показало, что прочность и водостойкость образцов асфальтобетона, приготовленных на обработанном СВЧ-полем битуме, изменяются менее интенсивно, чем на необработанном. После моделирования воздействия погоднo-климатических факторов, эквивалентного трём годам эксплуатации, изменение прочности при 20, 50 и 0 °С образцов на обработанном вяжущем составило: 15, 21 и 9 %, на исходном — 24, 32 и 15 % соответственно.

Учитывая непродолжительность эффекта СВЧ-активации, наиболее целесообразно производить обработку битума по предложенной технологии непосредственно перед подачей его в асфальтобетонный смеситель. Предполагается использование промышленных магнетронов и системы управления и охлаждения. Срок службы магнетронов составит не менее 3 000 ч. Эффективность достигается за счёт снижения количества битума в асфальтобетоне, увеличения срока службы асфальтобетонного покрытия, продления межремонтного интервала.

Таким образом, в результате проведения всех вышеперечисленных исследований выявлены следующие закономерности:

1. Установлено, что под влиянием СВЧ-энергии при технологической температуре происходит разрыв межмолекулярных связей, увеличение количества парамагнитных центров, кислотных групп и ароматических углеводородов, приводящих к снижению поверхностного натяжения и вязкости битума; при охлаждении происходит поперечная сшивка макромолекул и образование ассоциатов высокомолекулярных соединений, что способствует повышению вязкости битума и положительно отражается на сцеплении с каменными материалами и структурировании битума.

2. Выявлен характер влияния обработки вяжущего СВЧ-генератора на физико-механические свойства битума, заключающийся в изменении вязкости, повышении температуры размягчения, увеличении когезионной прочности и сцепления с минеральными материалами, что приводит к повышению качества асфальтобетона.

3. Установлено, что после выключения СВЧ-генератора максимальная вязкость битума сохраняется в течение 30 мин, затем происходит её снижение, не достигая начального значения. Это позволило определить время после СВЧ-обработки, в течение которого необходимо использовать битум для обеспечения максимального положительного эффекта при производстве асфальтобетона.

4. Разработаны составы асфальтобетонных смесей, включающие модифицированный СВЧ-полем битум, что сокращает расход вяжущего на 8...15 % и повышает физико-механические свойства композита за счёт интенсивного взаимодействия битума с минеральными материалами из кислых и основных пород.

5. Рассчитаны параметры промышленной установки и разработана технология производства асфальтобетонных смесей высокого качества с применением битума, обработанного СВЧ-полем.

6. Для широкомасштабного внедрения предлагаемой технологии в производство разработан технологический регламент на производство асфальтобетонных смесей типов Б и Г I–II марок с применением СВЧ-обработки битума. Доказана экономическая целесообразность использования СВЧ-активации вяжущего при производстве асфальтобетонных смесей. Экономический эффект составит 10 825 р. на 100 т смеси.

Глава 20

ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ НЕФТИ И НЕФТЕШЛАМОВ В ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЯХ

20.1. Физико-химический состав и свойства резервуарных нефтешламов

1. Образование и состав различных нефтеотходов. При добыче, транспортировке и переработке нефти происходит образование и накопление нефтяных шламов. В общем виде все нефтяные шламы могут быть разделены на три основные группы в соответствии с условиями их образования: грунтовые, придонные и резервуарного типа. Первые образуются в результате проливов нефтепродуктов на почву в процессе производственных операций либо при аварийных ситуациях. Придонные шламы образуются за счёт оседания нефтяных разливов на дно водоёмов, а нефтяные шламы резервуарного типа — при хранении и перевозке нефтепродуктов в ёмкостях разной конструкции.

Нефтешламы представляют собой сложную многофазную гетерогенную среду из смеси окисленных углеводородов (смола, асфальтенов, парафина), песка, растительного слоя земли, воды, солей, различных химических реагентов, использованных в процессах добычи, сбора и подготовки товарной нефти и её переработке.

Накопление и хранение нефтесодержащих шламов происходит в различных хранилищах в течение многих лет. Они занимают существенные площади земли, создают серьёзную угрозу окружающей среде, так как проникают в почву, попадают в источники воды, испаряются в атмосферу и являются причиной потери значительного количества углеводородного сырья. Основной причиной образования нефтяных шламов является физико-химическое взаимодействие нефтепродуктов в объёме конкретного нефтеприёмного устройства с влагой, кислородом воздуха и механическими примесями. В результате таких процессов происходит частичное окисление исходных нефтепродуктов с образованием смолоподобных соединений. Попадание в объём нефтепродукта влаги и механических загрязнений приводит к образованию водно-масляных эмульсий и минеральных дисперсий. В связи с тем, что любой шлам образуется в результате взаимодействия с конкретной по своим условиям окружающей средой и в течение определённого промежутка времени, одинаковых по составу и физико-химическим свойствам шламов в природе не бывает [116].

Углеводородный (нефтяной) компонент нефтешламов может быть представлен различными соединениями, которые в результате длительного хранения, под действием природных условий, могут преобразовываться в другие соединения за счёт процессов конденсации, полимеризации, изомеризации. В результате исследований соотношение нефтепродуктов в нефтешламах резервуарного типа, механических примесей (частицы глины, ржавчины, песка и т. д.) и воды было установлено, что происходят изменения их соотношения: количество углеводородов находится в пределах 5...90 %, воды — 1...52 %, твёрдых примесей — 0,8...65 %.

Плотность нефтешламов изменяется в пределах 830...1 700 кг/м³, а температура застывания от –3,9 до 80 °С, температура вспышки от 35 до 120 °С. Образование эмульсий типа «вода—масло» происходит при попадании воды в нефтяные продукты в связи с постоянством содержания в нефтепродуктах природных стабилизаторов: асфальтенов, парафинов и смол. При длительном хранении нефтеотходов они образуют три слоя.

Верхний слой нефтеотходов — это обводнённый нефтяной продукт, содержащий до 5 % тонкодисперсных примесей, относится к категории эмульсий «вода в масле». Данный слой содержит 70...80 % масел, 7...20 % смол, 6...25 % асфальтенов, 1...4 % парафинов, воды не более 5...8 %. Органическая часть образованного свежего верхнего слоя нефтеотходов по свойствам и составу сходна с хранящимися в резервуарах исходными нефтепродуктами. Такой состав нефтеотходов и в расходных резервуарах АЗС, ёмкостях нефтебаз и хранилищ нефтепродуктов.

Небольшой по объёму средний слой представляет эмульсию типа «масла в воде». Он содержит 1,5...15 % механических примесей и 70...80 % воды. Последующий слой образован отстоявшейся минерализованной водой, плотность которого 1,01...1,19 г/см³. Придонный слой (донный ил) является твёрдой фазой, которая включает в себя органики до 45 %, твёрдых механических примесей 52...58 % и небольшое количество оксидов железа. Донный ил — это гидратированная масса, которая содержит до 25 % воды.

Известные в настоящее время практические разработки по технологии утилизации нефтяных шламов, как отечественных, так и зарубежных фирм, направлены на выделение и утилизацию нефти и нефтепродуктов. Оставшаяся после отделения углеводородов сточная вода и твёрдая масса, насыщенная химическими реагентами и углеводородами, практически не утилизируется, хотя по токсичности является более опасной для окружающей среды.

Чаще всего для удаления и обезвреживания указанных загрязнений используют воду с температурой 70...90 °С или пар, а для ускорения процесса отмыва ёмкостей и трубопроводов применяют различные моющие вещества, в том числе каустик, ПАВ типа ОП7 или сульфоксид-61 и др. [28].

Недостатками традиционных очистных сооружений является их высокая стоимость, низкая производительность, большие расходы энергии, воды и пара, необходимость применения хранилищ большого объёма для хранения загрязнённых стоков и дороговизна оборудования для отделения шламов и осадков от нефти и нефтепродуктов. При очистке и обработке нефтешламов теряется от 3 до 7 % добытого, перевезённого и сохранённого нефтепродукта [44]. Кроме того, в процессе отмывки нефтешлама на сооружениях образуется технологическая вода, состоящая из отмытого нефтепродукта, раствора моющих веществ и различных примесей, которая в лучшем случае сбрасывается в пруды-отстойники хранилищ, в худшем — в городскую сливную канализацию, речку, озеро. Перечисленных недостатков возможно избежать в случаях применения принципиально новых технологий отмывки загрязнённых нефтепродуктами различного состава шламов (осадков), поэтому только комплексная переработка и использование отходов в качестве вторичного сырья обеспечивают сохранение природных ресурсов, резко снижая уровень загрязнения окружающей среды.

2. Виды нефтяных шламов и условия их образования. При многообразии нефтяных отходов нефтяные шламы подразделяют на три группы согласно условиям их образования:

- грунтовые (образуются в случаях пролива нефтепродуктов и сырой нефти на почву в процессе производства или при аварийных ситуациях);
- природные (образуются при оседании разливов нефти на дне водоёма;
- резервуарного типа (образуются при перевозке нефтепродуктов и хранении в ёмкостях различной конструкции).

Нефтяные шламы, которые образуются в процессе добычи нефти, являются отдельной группой. Выходящая на поверхность земли из нефтяного пласта (так называемая дневная поверхность) нефть содержит воду, взвешенные частицы горных пород, растворённые в ней газы и соли. Все эти примеси вызывают существенные затруднения при перевозке и переработке нефтяного сырья, коррозию оборудования. Перед транспортированием сырая нефть проходит этап подготовки: из неё удаляется большое количество механических примесей, вода, выпавшие твёрдые углероды и соли. Впоследствии вода снова закачивается в нефтяной пласт для поддержания давления, а механические примеси с нефтью превращаются в нефтяной шлам [44].

Нефтяные шламы резервуарного происхождения по составу и свойствам принадлежат разным типам, состав которых зависит от физико-механических характеристик нефтяных шламов. Основная часть их состоит из вязких жидкостей с высокой долей содержания органики и воды и небольшой долей механических примесей. По стенкам ёмкостей образуются, как правило, гелеобразные системы. В случаях когда внутренние резервуарные покрытия не имеют коррозионностойкой и топливной защиты, в них очень легко образуются нефтяные шламы [183].

20.2. Методы переработки резервуарных нефтешламов

Выбор метода переработки и обезвреживания нефтешламов в основном зависит от содержания в них нефтепродуктов. В качестве основных методов обезвреживания и утилизации нефтеотходов применяются:

- химические методы обезвреживания (затверждение путём взаимодействия с гидрофобными реагентами на основе негашёной извести или других реагентов);
- методы биологической переработки (биоразложение путём внесения в нефтешламы специальных штаммов бактерий, биогенных добавок и продувки воздухом);
- термические методы переработки (сжигание в открытых хранилищах или в печах различного типа и конструкций; обезвоживание или сушка нефтяных шламов с возвратом нефтепродуктов в производство, пиролиз; газификация);
- физические методы переработки (гравитационное отстаивание; разделение в различной конструкции деканторах и сепараторах; фильтрование; экстракция);
- физико-химические методы переработки (разделение нефтяного шлама с добавкой специально подобранных ПАВ, диэмульгаторов, растворителей и др. на составляющие фазы с последующим использованием или переработкой);
- использование нефтешлама в качестве сырья, применяемого в других отраслях народного хозяйства [159].

Все методы переработки и обезвреживания нефтеотходов имеют достоинства и недостатки:

1. Термический метод.

1.1. При сжигании нефтешламов в открытых хранилищах не требуется больших затрат, но происходит неполное сгорание нефтепродуктов; высока опасность загрязнения окружающей среды продуктами сгорания.

1.2. Сжигание нефтеотходов в печах различного типа и конструкций применяется для многих видов отходов, снижая объём образующейся золы — в 10 раз меньше исходного продукта. Высокая эффективность обезвреживания, однако необходимы большие затраты по очистке и нейтрализации газов.

1.3. При сушке нефтеотходов в сушилках различной конструкции объём снижается в 2-3 раза, сохраняются ценные компоненты; возможна комбинированная сушка с другими отходами. Однако при сушке нефтеотходов необходим большой расход тепла.

1.4. В процессе пиролиза достигается высокая степень разложения и возможно использование получаемых продукты, однако при этом высоки материальные затраты.

1.5. Способ AOSTRA TASIJUK, заключающийся в совместном проведении процессов термической сепарации, пиролиза и сжигания. Полученные в процессе продукты могут быть применены повторно. Этот способ более экономичный в сравнении со сжиганием.

2. Химический метод. Затвердевание путём диспергирования нефтеотхода с гидрофобными реагентами на основе негашёной извести или других реагентов. Достигается высокая эффективность процесса переработки нефтеотходов в порошкообразный гидрофобный материал, который может быть использован в дорожном строительстве. Это один из перспективных методов переработки и утилизации нефтеотходов. Однако требуется применение специального оборудования, значительного количества негашёной извести (пушонки) высокого качества, проведения исследований воздействия процесса на окружающую среду образующихся гидрофобных продуктов.

3. Физический метод. Физический метод утилизации нефтеосадков характеризуется низкой эффективностью и образованием не утилизируемых остатков. Указанный метод можно разделить на следующие разновидности: гравитационное отстаивание, разделение в центробежном поле, разделение фильтрованием, экстракция.

3.1. Применение гравитационного отстаивания не требует больших капитальных и эксплуатационных затрат, однако в этом случае низка эффективность разделения и технология недоработана из-за больших объёмов образуемых остатков.

3.2. Разделение в центробежном поле позволяет повысить эффективность процесса, однако для его проведения требуется специальное оборудование (гидроциклоны, сепараторы, центрифуги). Технология до конца не отработана из-за неполноты отделения нефтепродуктов от образующихся осадков и сточных вод. Разделение в центробежном поле в последние годы внедрено в Ярославле и Новокуйбышевске — две установки фирмы ALFA-LAVAL (Швеция) по переработке нефтешламов, на которых путём центрифугирования шлам разделяется на три фазы: углеводородную, водную и механические примеси.

Первая зарубежная установка по переработке нефтешлама методом сепарации производительностью $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ перерабатываемого нефтешлама была смонтирована и введена в эксплуатацию в 1987 г. на ПО «Ярославнефтеоргсинтез». Установка работает стабильно, и по настоящее время переработано $68\,500 \text{ м}^3$ нефтешлама и получено $14\,000 \text{ м}^3$ нефтепродукта, при среднемесячной производительности $10\,000 \text{ м}^3$ [159; 166].

3.3. Разделение суспензий нефтеотходов фильтрованием имеет более низкие затраты, высокую степень надёжности, а получаемые продукты обладают более высоким качеством; метод менее требователен к качеству сырья. Однако при проведении процесса необходима смена и регенерация фильтрующих материалов и введение специальных структурообразующих наполнителей. Технология также до конца не отработана из-за образования не утилизируемых остатков.

3.4. При проведении экстракции требуется применение специального оборудования и растворителей. Недостатком экстракции является также необходимость регенерации экстрагента и неполнота извлечения нефтепродуктов из отходов.

4. Физико-химический метод. Метод требует применения специально подобранных ПАВ (деэмульгаторов, смачивателей и т. д.). Достоинства метода — возможность интенсифицировать процесс при сравнительно небольших добавках вводимых веществ, хорошо сочетается с физическим и биологическим методами. Недостаток метода — высокая стоимость реагентов; необходимость применения специального дозирующего оборудования, перемешивающих устройств; может быть лишь частью другого метода.

Одной из установок, работающей по такому методу, является установка по переработке нефтешламов фирмы KHD Humboldt Wedag AG (Германия). Особенность технологии установки производительностью $15 \text{ м}^3/\text{ч}$ заключается в двухступенчатой сепарации водной фазы после декантора и дозировки деэмульгаторов в узле обезвоживания и извлечения нефти, добавляемой к ним в количестве $0,5 \%$ к нефтяной фазе [159].

5. Химические методы. Такие методы являются наиболее перспективными по утилизации нефтеотходов, применяющих капсулирование и нейтрализацию реагентом на основе оксидов щёлочноземельных металлов («Эконафт», «Ризол», «Бизол» и т. д.). Сущность метода химического капсулирования заключается в химико-механическом преобразовании нефтеотходов в порошкообразный нейтральный продукт, каждая частица которого покрыта гидрофобной водонепроницаемой прочной оболочкой. Заполненные жидкими углеводородами микропоры оболочки капсулы способствуют гидрофобизации её поверхности и многократно снижают смачиваемость частиц воздействием на них воды, в том числе грунтовых вод, кислотных дождей, повышая стойкость к циклическому промерзанию. Возможность перехода содержимого капсулы в водный раствор снижается в несколько раз. В течение $1\ldots 3$ мес в связи с продолжающейся карбонизацией поверхности капсулы прочность её оболочки возрастает до $5,0 \text{ МПа}$ без разрушения. Оболочка выдерживает многократное циклическое замораживание, воздействие слабокислой среды. Способ основан на свойствах оксидов минеральных сорбентов (CaO , MgO и др.) в $15\ldots 30$ раз увеличивать при гашении извести удельную поверхность и превращать её в объёмное вяжущее вещество с высокой способностью аб-

сорбировать углеводороды нефти. Реакция гашения сорбентов протекает с выделением большого количества тепла:



Применяют следующие способы данной технологии:

- проведение процесса в установке с перемешивающим устройством;
- утилизация больших объёмов нефтеотходов на объектах добычи нефти с системами электроснабжения;
- утилизация небольших объёмов отходов на месте их образования в земляных амбарах;
- наиболее применим для утилизации пастообразных закоксовавшихся нефтепродуктов на месте «старых» порывов промысловых нефтепроводов [159].

В целом технологию реагентной нейтрализации нефтеотходов возможно использовать для выполнения следующих задач:

- нейтрализация отходов производства, загрязнённых жидкими углеводородами, в том числе при строительстве скважин, добыче, транспортировке, хранении и переработке углеводородных материалов;
- санация почв и грунтов производственных площадок, загрязнённых разливом углеводородных продуктов при любых видах производства, в том числе на предприятиях транспорта, трансформаторных подстанциях, нефтебазах, железной дороге;
- ликвидация последствий аварийных разливов жидких углеводородов обработкой загрязнённых почв, грунтов, илов;
- предотвращение загрязнения окружающей среды и ликвидации накопленных отходов нефти и нефтешламов при переработке углеводородного сырья;
- ликвидация промышленных накоплений загрязнённых нефтеотходов производств [152].

Преимуществом такого метода является высокая эффективность процесса переработки нефтеотходов в порошкообразный гидрофобный материал, который пригоден для использования в дорожном строительстве. Однако такой метод требует применения специального оборудования, большого количества высококачественной негашёной извести, проведения исследований влияния на окружающую среду образующихся продуктов.

6. Биологические методы. Такие методы являются наиболее экологически чистыми, но область их применения ограничивается особыми условиями: диапазоном активности биопрепаратов, температурой, кислотностью, толщиной нефтезагрязняющего слоя, аэробными условиями. Перспективно применение биотехнологий для обезвреживания нефтешламов, образующихся при очистке ёмкостей и резервуаров от нефтепродуктов, загрязнённой нефтью и нефтепродуктами земли и поверхности воды. В последние годы как за рубежом, так и в России разработана серия биопрепаратов для обезвреживания нефтезагрязнителей различного состава.

Биологический метод основан на способности микроорганизмов биопрепаратов превращать нефтепродукты в простые вещества, накапливать органические вещества и включать их в круговорот углерода. Преимуществами такого метода очистки являются экологическая безопасность, возможность деградации загрязняющих веществ до безвредных продуктов при полностью сохраняющейся структуре

почвы и без дополнительного загрязнения окружающей среды. Биоразложение осуществляется в основном аэробной микрофлорой, использующей для своего развития энергию окисления основных компонентов нефти и нефтепродуктов. Однако использование указанной технологии ограничено длительностью процесса и зависит от создаваемых и природно-климатических условий [159].

С целью проверки эффективности переработки и утилизации нефтешламов создан метод биологического расслоения с обезвреживания нефтеотходов. Нефтешлам, осевший на дно резервуара, насосом откачивается в анаэробный реактор, оборудованный системой подогрева и специальной насадкой для закрепления анаэробной ассоциации микроорганизмов. Для обеспечения нормальной жизнедеятельности микроорганизмов одновременно с подачей нефтешлама в анаэробный реактор насосом из ёмкости закачивается питательная смесь, в результате действия которой происходит микробиологическое расслоение в течение 10...15 дней и отделение механических примесей от нефтепродуктов.

После отделения воды и слива нефтепродукта обработанный в анаэробном реакторе остаточный нефтешлам с содержанием в нём нефтепродукта до 2...8 % откачивается в биологический стабилизатор, в котором поддерживается заданное количество культуры аэробных бактерий (не более 0,5 %), которые утилизируют оставшийся нефтепродукт, образуя липиды и другие продукты жизнедеятельности. Для обеспечения жизнедеятельности микроорганизмов в стабилизатор подаются питательные добавки азота и фосфора (при необходимости) и передувается воздух.

В результате такой обработки нефтеотходы переводятся с III класса опасности в IV без причинения ущерба окружающей среде. Отходы такого качества можно использовать в дорожном и промышленном строительстве, а выделенные в результате процессов нефтепродукты отправлять на нефтепереработку. Проектная мощность такой установки утилизации нефтеотходов до 3 500 м³/год. Основными причинами, сдерживающими использование биологического способа обезвреживания нефтеотходов, являются высокая стоимость реагентов; применение больших земельных участков для обустройства полигонов, опасность загрязнения почвы вредными неорганическими соединениями.

7. Термические методы. Указанными методами можно обезвреживать следующие виды нефтесодержащих отходов:

- образующиеся при очистке сточных вод нефтесодержащие осадки и жидкие нефтеотходы из очистных сооружений и нефтешламы, образующиеся при зачистке резервуаров и технологического оборудования; а также замазученные грунты;
- нефтешламы, представляющие сложные многокомпонентные дисперсные системы, образующиеся при поршневании продуктопроводов или формировании шламов в амбарах;

- продукты, получаемые при продувке пылеуловителей, масляных сепараторов, отличающиеся достаточно однородным составом и высоким содержанием углеводородов, а также отработанные компрессорные и индустриальные масла [154].

Образующиеся при этом вторичные отходы относятся к IV классу опасности и подлежат вывозу на полигоны захоронения. Объём вторичных отходов по сравнению с первоначальным уменьшается до 10 раз [32].

Основными преимуществами способа сжигания нефтесодержащих отходов в печах различных конструкций являются:

- значительное снижение количества отходов и объёма образующейся золы в 10 раз меньше исходного продукта;
- при использовании в качестве наполнителя до 10 % глины образуется вместо золы пористый гранулированный строительный материал — керамзит;
- высокая эффективность обезвреживания нефтеотходов и возможность утилизации тепла.

Недостатком использования указанного способа являются высокие энергозатраты на дополнительное топливо (газ, нефть) и большие капиталовложения в сооружения по очистке и нейтрализации дымовых газов [32].

Одной из разновидностей термического метода является сушка в сушилках различных конструкций. Положительным результатом данного метода является сохранение ценных компонентов и снижение объёма в 2...3 раза, а также возможность комбинирования с другими природоохранными процессами. К отрицательным моментам барабанной сушилки можно отнести высокие расходы топлива.

Наиболее эффективным технологическим приёмом термической переработки нефтеотходов является процесс пиролиза, проводимый при 500...550 °С, в котором получают горючие газы и твёрдый остаток. Пиролиз рекомендуется применять для переработки твёрдых нефтешламов, обладающих невысокой влажностью (не более 1...3 %). Он наиболее экономичен, так как позволяет органическую часть отходов использовать как дополнительное топливо для сжигания отходов. Однако указанный метод требует высоких материальных затрат [225].

20.3. Переработка резервуарных нефтешламов зарубежными фирмами

В настоящее время за рубежом наиболее эффективными технологиями переработки резервуарных нефтешламов являются следующие [32].

Так, например, компания AC8 530 (США) применяет мобильную систему переработки и очистки гряземаслонефтяных отходов MTU530 на установке, смонтированной на автомобильной платформе, путём центрофугирования и разделения нагретого нефтешлама на следующие фазы: нефть, вода, твёрдые вещества.

Отделённая нефть используется в технических целях, а обезвоженный осадок — для производства строительных материалов. Вода направляется для биологической очистки на очистных сооружениях. Производительность такой установки 10 м³/ч по исходному нефтешламу (при концентрации нефти до 65 %). Указанную установку возможно также применять для устранения последствий аварии нефтепроводов.

Компанией KHD Humboldt Wedag AG (Германия) предложена технология разделения нефтешламов на фазы с последующим сжиганием шлама. Установка оборудована устройством для забора нефтешлама, виброситом для отделения твёрдых частиц, трёхфазной центрифугой, сепаратором для доочистки фугата, печью для обжига шлама. Производительность установки до 10 м³/ч шлама. Однако применять сжигание отделённого шлама возможно только, если он не содержит фосфор, галогены, серу в связи с образованием диоксинов и фуранов в процессе сжигания такого шлама.

В НГДУ «Туймазынефть» внедрена и эффективно используется установка фирмы «Татойлгаз», метод переработки нефтеотходов на которой основан на технологии

фирмы «Майкен» (Германия). Технология заключается в нагреве нефтешлама, обработке его деэмульгаторами, разрушении эмульсии в декантаторе с отделением воды и механических примесей. Конечный продукт требуемого качества нефти получается на второй стадии в испарителе и трёхфазном сепараторе [87; 116].

Однако эти технологии утилизации нефтесодержащих шламов не подходят для переработки больших объёмов шламов, которые скапливаются на предприятиях. Для их обработки необходима такая технология, которая позволила бы перерабатывать в короткие сроки значительные объёмы различного состава нефтесодержащих шламов. К тому же она должна быть экологически безопасной и экономически целесообразной.

В связи с этим особый интерес представляет комплексная установка, разработанная компанией Alfa Laval Oil Field, Ltd, на которой возможно перерабатывать все виды резервуарных нефтешламов в ценные товарные продукты [162]. Технология предусматривает удаление из шлама крупных и мелких механических примесей на фильтрах, последующую сепарацию отделённого нефтепродукта в двухфазной декантатной центрифуге на чистые нефтепродукты, воду и шлам. Установка оборудована шламозаборным устройством; теплообменниками; сырьевыми резервуарами; сепаратором. Технологическая схема утилизации нефтешламов представлена на рис. 20.1.

Технологический процесс переработки нефтешлама на предлагаемой установке осуществляется следующим образом. Нефтешлам из шламонакопителя (1) заборным устройством подаётся в сырьевой резервуар (2), где проходит подготовку перед подачей его в сепаратор (5). Вначале заполняется один резервуар до максимального уровня, затем производится перевод подачи нефтешлама на резервный резервуар (2а), а заполненный резервуар включается в систему подготовки сырья и нефтешлам насосом (3) подаётся на теплообменник (4), после которого возвращается в резервуар (2). Таким образом, создаётся циркуляция по схеме: резервуар → насос → теплообменник → резервуар.

Затем включается пар в теплообменнике (4), и нефтешлам подогревается до температуры 65 °С. После достижения указанной температуры и однородности подготовленный нефтешлам поступает на сепарационную установку (5). На основной стадии процесса в высокоскоростном тарельчатом сопловом сепараторе нефтешлам разделяется на смесь нефтяных фракций (6), воду (7) и механические примеси (8).

Отсепарированная смесь нефтяных фракций под остаточным напором поступает в товарную ёмкость, расположенную в нижней части станины сепаратора, а затем перекачивается в резервуар готовой продукции (6). Вода и механические примеси собираются в буферной ёмкости (7 и 8). Из ёмкости вода подаётся на дальнейшую очистку, а механические примеси на переработку.

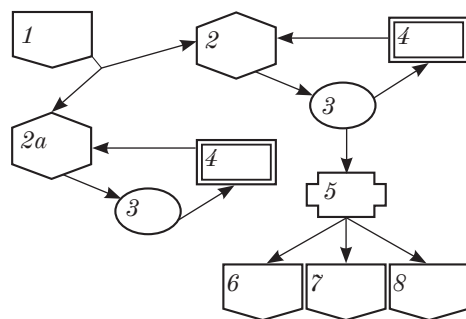


Рис. 20.1. Технологическая схема утилизации нефтешламов: 1 — шламонакопитель; 2 — резервуар; 3 — насос; 4 — теплообменник; 5 — сепарационная установка; 6 — ёмкость для нефтяных фракций; 7 — ёмкость для воды; 8 — ёмкость для механических примесей

Номинальная производительность комплексной установки по переработке нефтешлама составляет 15 м³/ч. Установка работает в круглосуточном режиме; работая круглосуточно в течение 7 000 ч/год, может переработать до 70 000 м³ нефтесодержащих шламов требуемого состава. На установке обеспечивается получение нефтяной фазы, соответствующей требованиям ГОСТ Р 51858-2002, с содержанием воды не более 1 % и механических примесей не более 0,05 %, а получаемый шлам пригоден для изготовления асфальтобетона [85].

Таким образом, указанная сепарационная установка позволяет перерабатывать экологически безопасным методом нефтешламы, получаемые в процессе переработки нефти или накопившиеся на территории предприятия в шламонакопителях, что может полностью решить проблему ликвидации резервуарных нефтешламов с последующим получением нефтепродуктов [50].

Однако по указанной технологии сложно получить качественные товарные продукты из буровых нефтешламов, так как они отличаются по составу от резервуарных нефтешламов, особенно по содержанию механических примесей.

20.4. Технология переработки нефтеотходов, применяемая компанией «Чистый мир»

1. Особенность предлагаемой технологии переработки нефтеотходов.

В результате многолетних исследований российскими учёными холдинговой компании «Чистый мир» была разработана технология отмывки нефтешлама путём применения технического моющего средства (ТМС) «БОК», позволяющая отделять углеводородные соединения нефтепродуктов от разного состава нефтешламов. Принцип действия разработанной технологии основан на создании расклинивающего эффекта, в результате которого нефтяные загрязнения отрываются от поверхности нефтешлама и переходят в раствор. Высокая деэмульгирующая способность такого моющего средства в процессе обработки обеспечивает лёгкое разделение твёрдого шлама и нефтепродукта без образования эмульсий.

В связи с тем, что отмывка светлых нефтепродуктов отличается от отмыва мазута, а процесс обезжиривания металлических поверхностей принципиально отличается от очистки почв и грунтов от нефтепродуктов, ТМС «БОК» имеет несколько специально разработанных модификаций для отмыва разных типов загрязнений и поверхностей. Так как основными ингредиентами нефтешламов являются асфальтосмолисто-парафиновые отложения, обладающие высокими значениями вязкости и температуры размягчения, то особенно сложной задачей является отделение от них нефтепродуктов в застарелых нефтешламах [2].

В связи с этим технологическая вода после завершения процесса отмыва полностью не очищается от нефтепродуктов, раствора моющих веществ и нефтешламов. Сбросы же такой воды снижают плодородие почв, ухудшают состояние окружающей среды, а строительство дополнительного объёма хранилищ приводит к снижению количества плодородных земель.

Всех этих недостатков возможно избежать в случае применения принципиально новых технологий отмыва загрязнённой нефтепродуктами технологической воды и нефтешламов. Технология отмыва нефтепродуктов с использованием ТМС «БОК»

рентабельна благодаря выделению и применению нефтепродуктов. Отмытые нефтешламы, грунты, механические примеси возможно переработать в строительные материалы, так как остаточное содержание нефтепродуктов в твёрдых продуктах после отмыва не превышает 2 г/кг, что позволяет использовать их в грунтах для озеленения промышленных площадок.

Особое внимание уделяется технологии утилизации отработанного раствора. Для экспериментов использовали моющий раствор после отмыва почвы с мазутом. Нейтрализацию проводили путём добавления в моющий раствор флокулянтов при нормальной температуре и перемешивании. Оптимальным флокулянтом для растворов ТМС «БОК» является хлористый кальций (CaCl_2).

Применение для нейтрализации при загрузке на 1 кг раствора 40 г CaCl_2 позволяет сбросить раствор в канализацию при двукратном разбавлении его водой. Осадок содержит кроме частиц почвы (песка) в основном нетоксичный карбонат кальция (мел), который получается по реакции



В связи с этим можно рекомендовать использовать осадок в композициях строительных материалов [96], а также как осветляющий пигмент в дорожных покрытиях. Моющее средство не вступает в химическую реакцию с нефтепродуктами, обладает антикоррозионными свойствами, может многократно использоваться в оборотном цикле, обладает малой степенью токсичности. Водный раствор, пригодный к многократному использованию, отмытый нефтепродукт, отвечающий соответствующим стандартам, и твёрдый осадок, не требующий дополнительной промывки, — три отдельных компонента, образующихся после применения данной технологии [2].

Практика показала высокую эффективность технологии отмывки железнодорожных цистерн, колёсных пар, различных деталей в вагоноремонтных депо и т. д. Применение технологии позволяет в несколько раз сократить продолжительность работ, уменьшить расход пара и электроэнергии. При этом не требуется утилизации воды и других отходов, полученных в результате отмывки.

Особого внимания заслуживает технология очистки технической (подтоварной) воды. В настоящее время завершаются промышленные испытания установки фильтрации замазученной воды. Содержание нефти в 1 л воды после прохождения фильтрующей установки снижается с 500 до 0,2 мг и менее. Фильтр кассетного типа объёмом до 1 м³ позволяет очистить от 3 000 до 5 000 м³ замазученной воды. При этом себестоимость очистки воды при использовании новой технологии в несколько раз ниже себестоимости ныне применяемых технологий.

Однако, несмотря на положительные стороны, предложенная технология, по нашему мнению, имеет следующие недостатки:

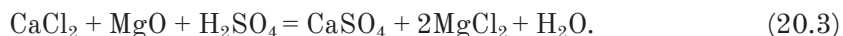
- 1) не приведено данных по качеству строительного материала и пигмента, получаемых при обработке шламов, что является только предположением разработчиков технологии;

- 2) замазученную воду, полученную по предложенной технологии отмывки шлама от нефти и нефтепродуктов, нельзя сбрасывать в водоёмы, так как в ней содержание масла выше установленных нормативов (0,2 мг/л при норме 0,05 мг/л);

- 3) не приведено решение по использованию промывочной воды, содержащей NaCl .

В связи с этим предлагается метод получения строительных материалов из шламов, содержащих нефть и нефтепродуктов, и методы очистки технологической воды, соответствующей установленным нормативам.

2. Перспективная технология утилизации замазученной технологической воды. Наиболее рационально очистить раствор от хлорида кальция можно путём его нейтрализации каустическим магнезитом по следующей реакции [28]:



После нейтрализации суспензия подаётся в распылительную сушилку, в которой происходит кристаллизация смеси гипса и бишофита:



Получаемую смесь гипса и бишофита можно использовать для изготовления полов производственных помещений и штукатурочных растворов. При необходимости эту смесь можно разделить путём охлаждения полученной суспензии при различной температуре.

Наибольшее применение в промышленности находят кристаллогидраты сульфата магния, содержащие 6 молекул воды — $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бишофит), и гипс, содержащий 2 молекулы воды — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные суспензии наиболее экономично использовать для получения указанных вяжущих веществ по приведённым далее технологиям.

При охлаждении суспензии до 60 °С в ней в виде осадка находится только гипс, который можно отделить на фильтр-прессе, после чего подвергать сушке в распылительной сушилке суспензию, содержащую хлорид магния при температуре 110...115 °С, и получать бишофит высокого качества.

20.5. Электроогневая чистая технология переработки и утилизации нефтешламов

Сущность электроогневой чистой технологии заключается в комплексном подходе к переработке и утилизации любых нефтешламов, включающем последовательные стадии отделения и изъятия из них верхнего слоя чистых нефтепродуктов, и дальнейшее чистое электроогневое сжигание тяжёлых фракций нефтешламов в сильном электрическом поле. Данная технология может быть использована для экологичного превращения энергии токсичных нефтешламов в полезные продукты — топливо, тепло и электроэнергию [101].

Трудности с переработкой нефтешламов объясняются тем, что их химический состав очень сложен и далеко не все их фракции легко сжечь или переработать. В них присутствуют и нефть, и вода, и нефтяные эмульсии, а также асфальтены, гудроны, ионы металлов и различные механические примеси, а иногда и радиоактивные элементы. Кроме того, нефтешламы содержат три чётко выраженных фракции: водную, нефтяную и твёрдую, которые возможно перерабатывать по биологическим, химическим, акустическим, термическим, чисто огневым и комбинированным технологиям. Каждая из указанных технологий имеет свои преимущества и недостатки. Тем не менее, несмотря на отдельные недостатки, по указанным технологиям из нефтешламов получают много полезных продуктов,

в частности товарную нефть, топливо для котельных установок, строительные материалы и т. д.

Общим недостатком всех перечисленных технологий переработки нефтешламов являются их низкая производительность и высокие материальные, энергетические и финансовые затраты на реализацию. Кроме того, в случаях применения переработки нефтешламов по указанным технологиям не обеспечивается экологическая безопасность окружающей среды.

Учитывая значительные недостатки применяемых технологий была предложена экологически чистая электроогневая технология горения различных отходов, содержащих тяжёлые фракции и водонефтеэмульсионные составляющие нефтешламов. Сущность указанной технологии заключается в создании практически идеальных условий экологически чистого горения пламени любых сжигаемых токсичных отходов. Применение такой технологии значительно облегчило также применение качественной очистки отходящих газов.

Электрическое поле чрезвычайно избирательно взаимодействует (на атомарно-молекулярном уровне) с радикалами любых углеводородных веществ и одновременно активно воздействует на любые углеводородные цепочки, так, что все они эффективно расщепляются на водород, сгораемый в пламени, и углерод, который быстро доокисляется в электрическом поле до безвредного углекислого газа (патент РФ № 2071219, 2125682, 2125168, 2117870).

Переработка нефтеотходов по предлагаемой технологии решается следующим образом. Сначала отделяют от нефтеотходов верхний слой отстоявшейся нефти или нефтепродуктов, подвергают их ректификации и одновременно проводят электроогневое сжигание прочих остатков нефтеотходов в сильном электрическом поле (патент РФ № 2125682).

В основе предложенного и разрабатываемого ранее электроогневого метода интенсификации лежит мощное каталитическое воздействие электрического поля на процесс горения любых веществ и газов. В результате внедрения указанного метода можно разработать и создать принципиально новую установку для утилизации отходов, мусора и нефтешламов. Её преимущества: экономичность в эксплуатации (расход топлива и электроэнергии снижен в несколько раз) и высокое качество очистки отходящих газов без применения катализаторов. При сжигании нефтепродуктов, включая нефтешламы, достигается резкое снижение всех токсичных компонентов в отходящих газах в среднем на 70...80 % от первоначального их содержания.

Практически также при сжигании нефтеотходов полностью удаляется дымность (сажа) — до 90...95 % и, что наиболее важно, в процессе электроогневого горения активно разрушаются любые отходы, исчезают в пламени практически все токсичные компоненты не только такие простые, как CO, CH, NO, но и многие канцерогенные вещества, типа бензпирена, резко снижаются в несколько раз и практически исчезают запахи, что и подтверждается дожигом всех ароматических углеводородов. Кроме этого, такой метод при реализации намного дешевле по сравнению с аналогами в связи с тем, что не требуется применение дорогих внешних систем каталитической очистки.

Таким образом, разработанная технология электроогневого горения позволяет экономично и просто осуществить разрушающее воздействие практически

на весь спектр токсичных компонентов горящих отходов, в том числе и любого состава нефтешламов.

Особенность применения указанной технологии состоит и в том, что в ряде случаев для максимальной интенсификации процесса, остатки нефтеотходов сжигают в переменном электрическом поле с определённой частотой, выбранной по критерию максимального чистого их сжигания. Целесообразно также в ряде случаев применение процесса сжигания остатков нефтеотходов в постоянном электрическом поле, с вектором напряжённости поля, ориентированным в направлении, перпендикулярном к поверхности нефтеотходов, с предельно высокой напряжённостью, выбранной в зависимости от состава нефтеотходов, по критерию максимальной интенсивности горения при минимуме токсичности отходящих газов.

Расширение применения такой технологии переработки нефтяной и водонефтеэмульсионной составляющих нефтеотходов состоит в том, что параллельно с сжиганием их остатков осуществляют ректификацию собранной с поверхности нефти или нефтепродуктов на товарные фракции (бензин, керосин, солярка) путём использования тепловой энергии от чистого сжигания остатков нефтеотходов.

Последовательность проведения сжигания нефтеотходов состоит из следующих этапов. Вначале необходимо откачать большую часть нефти или нефтепродуктов, отстоявшихся на поверхности хранилища или амбара, после чего их переработать в полезные товарные продукты — товарное топливо, тепло и электроэнергию например, ректификацией. Причём термическую ректификацию указанных отходов целесообразно производить недалеко от зачищаемого хранилища или прямо в зоне размещения нефтяного амбара с нефтешламами.

Последний вариант возможен в случае создания плавучей ректификационной колонны, размещённой в зоне сжигания нефтешламов. Затем последовательно за нефтяным слоем или параллельно с ним откачивается и перерабатывается нефтешлам с водой в центрифугах и затем интенсивным его смешением например, акустическими методами. Последующие слои нефтешламов — относительно маловязкие водонефтяные лёгкие эмульсии — превращают в эффективное печное топливо для теплоэнергетики.

Далее необходимо последовательно или параллельно откачивать слой воды. В случае если шлам невозможно сразу откачать, его необходимо размягчить теплом от сжигания части нефтешламов прямо в хранилищах. В процессе такого теплового разжижения этих густых, вязких и твёрдых фракций нефтешламов появляется также возможность их частично перекачать с последующей расфасовкой в энергетические капсулы и брикеты из наиболее твёрдых смолистых фракций нефтешламов для последующего использования в качестве топлива.

В этом случае можно с пользой их чисто сжигать в специальных электрифицированных топках котельных установок. Таким образом, появляется огромный резерв топлива из нефтешламов (патент № 2079786). Этот способ интенсификации позволяет использовать в качестве топлива котельных вообще любые горючие отходы, что одновременно резко упрощает конструкцию установки, повышает тепловую эффективность котлов за счёт формирования теплового потока от факела по вектору электрического поля прямо на водопаровой котёл. Такую установку преобразования химической энергии нефтешламов в тепло целесообразно устанавливать непосредственно возле нефтешламохранилища.

Особенность предлагаемой электроогневой технологии чистого и интенсивного сжигания любых горящих отходов состоит в гибкости управления процессом сжигания путём регулирования параметров электрического поля (частоты тока, напряжённости поля). В результате внедрения указанной технологии появляется уникальная возможность интенсивного и чистого сжигания любых фракций нефтешламов в электрическом поле как в самом амбаре (шламохранилище), так и в электрифицированных котельных путём управления параметрами поля по информации датчиков токсичности отходящих газов и цвета факела.

Таким образом, в случае внедрения в полной мере описанной выше технологии появляется уникальная возможность эффективной переработки многих фракций нефтешламов в товарные продукты и упаковывать их в топливно-энергетические капсулы и брикеты.

Сложнее перерабатывать твёрдые, трудно извлекаемые слои нефтешламов из нижней части нефтяных хранилищ, из-за их высокой вязкости. Их вполне возможно сжечь непосредственно на дне хранилищ или механически извлекать и подавать в сушилку, подсушивая теплом от сжигания части более лёгких фракций нефтешламовых эмульсий, после чего упаковывать в полиэтилен и складировать как готовое высококалорийное топливо будущего. В процессе реализации данного процесса подбирают напряжённость электрического поля по критерию оптимума интенсивности горения пламени и минимума токсичности отходящих газов от сгорания этих нефтешламов.

Таким образом, был предложен новый технологический процесс по переработке, утилизации и полезному использованию многих фракций нефтешламов посредством чистой электроогневой утилизации в тепло и электроэнергию путём использования густых высушенных и твёрдых фракций нефтешламов в виде эффективных топливных брикетов.

Однако рекомендованной технологией невозможно перерабатывать и обезвреживать нефтешламы, содержащие токсичные примеси (например, хлориды или сульфаты), так как удалить хлор или сернистый ангидрид таким методом из дымовых продуктов невозможно. В связи с этим далее будут приведены технологии не только обезвреживания таких токсичных соединений, но и получения на их основе различных высококачественных строительных материалов и изделий.

20.6. Перспективные методы утилизация нефтеотходов ООО «Лукойл-ВНП»

До пуска очистных сооружений нового типа в ООО «Лукойл-ВНП» нефтеотходы, образующиеся при первичной переработке нефти, обезвреживании, зачистке ёмкостей, промывке оборудования, контактной очистке остаточных и дистилляторных масел, после всех установок коксования вывозились в шламонакопители. В настоящее время там скопилась огромная масса экологически загрязнённого шлама — смолообразного вещества чёрного цвета, содержание воды в котором колеблется в пределах 30...45 %.

Угледородный состав образцов шламов, исследованный хроматомасспектроскопическим методом, показал, что нефтешлам ООО «Лукойл-ВНП» состоит из па-

рафиновых углеводородов C_5 — C_8 . Было определено, что шламы этого предприятия имеют эффективную удельную активность и радиационно безопасны [140].

Учитывая это, проведённым исследованием была разработана новая технология утилизации высокостойких нефтеэмульсионных шламов и нефтяных отходов с высоким содержанием механических примесей методом жидкофазного термоллиза с последующим применением центрофугирования и сепарации [87]. К таким шламам относятся донные нефтешламы, твёрдые отходы установок утилизации нефтешламов. Предложено также применение одновременно твёрдого остатка жидкофазного термоллиза нефтешламов для изготовления строительных материалов.

В связи с этим были проведены исследования по определению оптимальных параметров термохимического обезвреживания нефтешламов. В результате проведённых исследований установлено, что стабильные нефтешламные эмульсии не разрушаются после их обработки традиционным термохимическим методом даже при повышенной дозировке (до 1 500 г/т) различных неионогенных деэмульгаторов, а также смеси неионогенных и анионоактивных ПАВ при общем содержании до 3 200 г/т. Максимальная степень обезвреживания нефтешламов при этом не превышает 21 и 29 % соответственно.

Наиболее сильный фактор, влияющий на состояние нефтешламов, — введение в нефтяную эмульсию более активного растворителя типа лёгкого газойля замедленного коксования (ЛГЗК), содержащего непредельные углеводороды, в отличие от высокоароматизированного лёгкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК).

Использование в качестве растворителя олигомер этилена (фракции альфа-олефинов) подтвердило высокую растворяющую способность непредельных углеводородов. При соотношении нефтепродуктовой части нефтешлама к олигомерам этилена 1 : 2 степень обезвреживания составляет 47 %, что в 2 раза выше результатов при использовании в качестве растворителя ЛГЗК. Независимо от отношения «нефтешлам : мазут» содержание воды в верхней части ёмкости сохраняется практически одинаковое, а степень обезвреживания изменяется в пределах 73...77 %, что объясняется повышенной адсорбцией неполярных гидрофобных составляющих нефтешлама (особенно парафино-нафтеновых углеводородов) поверхностью мазута.

Известно, что для разрушения эмульсий применяются композиционные деэмульгаторы, в составе которых наряду с неионогенными деэмульгаторами используются полиэлектролиты, которые, взаимодействуя с механическими примесями, объединяют их в крупные агрегаты и тем самым облегчают их удаление из нефтяной эмульсии. Исследованием установлено, что наиболее эффективным является вводимый в смесь с неионогенным деэмульгатором «Диссольван 4411» катионный флокулянт Praestol 854 BC (при расходе 200 и 900 г/т), который удовлетворительно разделяет нефтешламную эмульсию ООО «Лукойл-ВНП».

Флокулянт Praestol 854 BC имеет большую молекулярную массу и поэтому более активен к массе механических примесей нефтешлама — отрицательно заряженных частиц кремнезёма. Оптимальными параметрами такого процесса являются: температура 60 °C; время термоотстоя — 12 ч. Применение указанного композиционного деэмульгатора удаляет из нефтешлама 27 % механических примесей и до 43 % воды.

Для осаждения деэмульгатора из нефтепродуктового слоя после разрушения эмульсии к нему добавляют 0,1 % относительно сырья гелеобразующегося реагента,

состоящего из 80 % сахара-сырца и 20 % казеина. На активность деэмульгатора оказывает влияние его компонентный состав (опилки с высоким содержанием целлюлозы и гемицеллюлозы), а также микроструктура деэмульгатора (размер внутренних пор древесины).

При одинаковой плотности (пористости древесины) деэмульгатор из лиственных пород не разрушает нефтешламную эмульсию, в то время как деэмульгатор, состоящий из хвойных пород, эффективно разделяет нефтешламную эмульсию на водную и нефтепродуктовую части. К тому же наибольшее воздействие на обезвоживание оказывают расход деэмульгатора и время перемешивания (контакта) деэмульгатора с нефтешламом.

Оптимальными параметрами обезвоживания нерастворимым реагентом-деэмульгатором являются: расход реагента-деэмульгатора 3 %; температура процесса 40 °С; время контакта реагента с нефтешламом 40 мин; интенсивность контакта 100...200 об./мин. Применение указанного реагента-деэмульгатора позволяет достигнуть степени обезвоживания нефтешлама 78 % и удалить 24 % механических примесей.

Донные нефтешламы и нефтеотходы с высоким содержанием механических примесей практически невозможно утилизировать в связи с их сложным составом. Поэтому разработанный метод жидкофазного термолиза преимущественно направлен на переработку указанных отходов и высокостойких нефтэмульсионных шламов, не поддающихся переработке и обезвреживанию другими известными методами [87].

Проведённой обработкой указанного шлама при атмосферном давлении и постепенном нагревании до 550 °С установлено, что на выход продуктов процесса влияет не только углеводородный и компонентный состав нефтешлама, но и фракционный состав нефтепродуктовой части шлама, содержащей углеводороды, выкипающие до температуры 360 °С. Применение разработанного метода повышает выход водного конденсата на 1,5...3,5 % по сравнению с содержанием водной фазы в первоначальном нефтешламе.

Полученный термолизный дистиллят фракционной разгонкой разделялся на три фракции: бензиновую (н. к.) — 200 °С; керосиновую — 200...350 °С; газойлевую — 350 °С (к. к.). Газообразный продукт термолиза (газ) — высококалорийный, поэтому его можно применять в качестве топлива для нужд установки.

Анализ бензиновой фракции показал, что она содержит значительное количество непредельных углеводородов (йодное число 80...88) и высокое содержание серы (0,35...0,92 %), и поэтому её нельзя использовать в качестве топлива без дополнительного облагораживания. Керосиновые фракции, полученные из малосернистого нефтешлама, могут в незначительном количестве применяться как компонент (с содержанием серы 0,61 % и коксуемостью 0,018 %) товарного дизельного топлива или как судовое маловязкое топливо. Фракции с низкой температурой застывания (–44 °С) могут быть в качестве компонентов профилактических смазок.

Газойлевые фракции, полученные из малосернистого нефтешлама, могут применяться как тяжёлое котельное топливо (мазут М100 малосернистый), другие фракции — как компоненты котельных топлив.

Полученный водный конденсат (содержащий нефтепродуктов 300...400 мг/л, механических примесей 15...25 мг/л, pH 7,5...8) возможно использовать в оборот-

ном водоснабжении в цикле подпитки. Оставшийся твёрдый остаток практически наполовину состоит из механических примесей (зольность 45...65 %), имеет низкую механическую прочность, гидрофобен и может использоваться в качестве топлива для собственных нужд установки либо в качестве сырья для строительных материалов. Исследованием по изучению возможности применения твёрдого остатка жидкофазного термолиза нефтешламов (ТОЖТН) в производстве строительных материалов установлено, что введение его в количестве 5...10 % в цементную шихту повышает прочность цементных структур при растяжении и сжатии.

Также определено, что применение совместно с ТОЖТН суперпластификатора С-3 снижает расход цемента до 20 % без потерь прочности цементного камня. Применение в цементных бетонах ТОЖТН в качестве пигмента позволяет получать широкую гамму оттенков серого цвета и отказаться от дорогостоящих синтетических красителей.

Были проведены опытно-промышленные испытания по получению с использованием нефтешлама качественных топливных композиций. В среднем нефтешлам двух проб имел состав (%): нефтепродуктовая часть 55, вода 41, механические примеси 4. Из такого нефтешлама после предварительного термохимического обезвоживания не получается агрегативно-устойчивая эмульсия, что объясняется десорбцией и проявлением активности ранее «связанного» механическими примесями и природными стабилизаторами деэмульгатора в результате гидроакустического воздействия.

Частично обезвоженный нерастворимым деэмульгатором нефтешлам имеет высокую агрегативную устойчивость после обработки его на аппарате СГД-3. В этом случае полученную гомогенизированную водотопливную композицию можно вовлекать в поток котельного топлива завода и получать товарный топочный мазут, соответствующий ГОСТ.

Таким образом, на основе полученных результатов предложена комплексная технология утилизации нефтешламов, состоящая из двух технологических схем для нефтеэмульсионного и донного нефтешламов.

Первая технологическая схема включает в себя процессы предварительной подготовки (обезвоживания и удаления механических примесей) нефтешламов и последующего введения их в тяжёлые котельные топлива. Разработаны также принципиальные технологические схемы процесса утилизации нефтешламов методом компаундирования их с мазутом по двум вариантам. Первый вариант — схема без предварительной подготовки (обезвоживания) нефтешламов. Учитывая, что в мазуте, получаемом на НПЗ, воды нет, количество вводимого нефтешлама будет лимитироваться максимально допустимым содержанием воды по ГОСТ в товарном котельном топливе. В такой схеме осуществляется нагревание нефтешлама до 60 °С, а для увеличения эффекта гомогенизации, смесь мазута и нефтешлама перед гидроакустическими аппаратами нагревается до 80 °С [34; 35]. Второй вариант — технологическая схема с предварительной подготовкой (обезвоживанием) нефтешлама. В таком варианте применяется композиционный деэмульгатор, а в качестве дополнительного используется адсорбционная активность нагретого до 40 °С мазута к неполярным углеводородам и подачей нефтешлама в количестве 20 % от общего объёма при температуре не более 50 °С. Оставшаяся часть мазута, также нагретая до 50 °С, поступает на смешение с частично

обезвоженным нефтяным шламом, нагретым до 80 °С. Полученная топливная смесь, соответствующая ГОСТ по котельному топливу, направляется в товарный парк по линии приёма котельного топлива.

Вторая технологическая схема включает процесс жидкофазного термолиза по переработке донного и нефтеэмульсионного шлама с большим содержанием механических примесей. Для качественного разделения жидких углеводородных продуктов термолиза от водного конденсата предусмотрена постепенная их конденсация. Температурный режим холодильника-конденсатора регулируется так, чтобы в газосепаратор поступал поток с температурой 180...200 °С, при этом конденсируется только углеводородный отгон, а в следующий конденсатор входит поток с температурой 20...40 °С. В этом случае конденсируются лёгкие остатки углеводородного отгона и практически вся вода.

Внедрение приведённой комплексной технологии утилизации нефтешламов позволит полностью решить вопрос переработки и утилизации нефтешламов, ликвидировать шламонакопители и снизить опасность загрязнения окружающей среды. Кроме того, в таком случае также обеспечивается прирост котельных топлив, получение компонентов товарных топлив, профилактических смазок, строительных материалов приведённых ранее составов.

Глава 21

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БУРОВЫХ НЕФТЕШЛАМОВ В ДОРОЖНОМ ПОЛОТНЕ

21.1. Состав и применяемые методы переработки буровых нефтешламов

1. Общая характеристика буровых нефтешламов. Одной из важнейших проблем предприятий по добыче и переработке нефти является образование, переработка и утилизация нефтешламов. В настоящее время на территории предприятий в амбарах и в прудах-отстойниках скопилось огромное количество нефтешламов, представляющих собой смесь нефти, воды и твёрдой фазы (песка, глины, цемента). Такие нефтешламы, достигшие критического уровня, представляют для предприятий серьёзную экологическую и ресурсосберегающую проблему [15].

Как показывает практика, при длительном хранении такие нефтешламы со временем разделяются на несколько слоёв с характерными для каждого из них свойствами. Приблизительное разделение нефтешлама на слои пруда-отстойника (амбара) после длительного хранения отходов представлено на рис. 21.1.

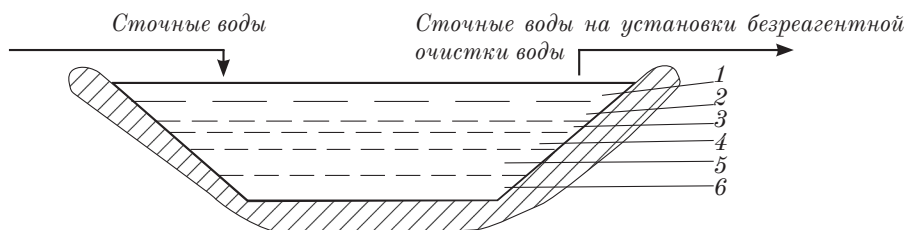


Рис. 21.1. Поуровневые слои пруда-отстойника (амбара): 1 — нефтемасланный слой; 2 — водный слой; 3 — свежешламный чёрный слой; 4 — эмульсионно-шламовый слой; 5 — суспензионно-шламовый слой; 6 — битумно-шламовый слой

Примерные ориентировочные размеры и характеристики продуктов, находящихся в слоях:

- 1-й — состоит из мазута, толщина от 3...5 до 20...30 см;
- 2-й — толщина 50...150 см; здесь происходит оседание суспензионно-углеводородных агрегатов и всплытие эмульсионных и капельных углеводородов;
- 3-й — толщина 20...50 см; состоит из «мазутных» углеводородов, увлечённых к оседанию твёрдыми механическими примесями;
- 4-й — толщина 30...100 см; здесь углеводороды находятся в суспензионно-эмульсионном агрегатном состоянии, причём механические примеси преимущественно микронного размера;

5-й — толщина 80...150 см; содержатся механические примеси размером более десятка микрон; углеводороды находятся в адсорбированном состоянии;

6-й — толщина 30...60 см; спрессованная смесь тяжёлых углеводородов и механических примесей [160].

Приведённая характеристика и размер слоёв являются условными, так как граница между слоями не всегда имеет чёткие переходы, однако тенденция разделения имеет выраженный характер. Каждый извлечённый слой можно использовать для изготовления товарных продуктов. Например, мазутный слой можно возвращать без обработки на ректификацию, так как он практически на 97...98 % состоит из чистых нефтепродуктов.

Водный слой осветляется в отстойниках от всплывающих лёгких взвесей и осаждением от тяжёлых частиц на очистных сооружениях [183]. Слои 3...6 (нефтешламовые) имеют достаточно выраженные характеристики на границе раздела фаз, и их количество и концентрация постепенно растут в объёме нефтепродуктов по мере увеличения их молекулярного веса. В процессе хранения в этих слоях помимо эмульсий происходит образование полидисперсных систем путём взаимодействия жидких углеводородов и твёрдых частиц механических примесей.

Шламы бурения в значительной степени отличаются от резервуарных нефтешламов. Они, как и резервуарные нефтешламы, представляют собой многокомпонентную смесь, состоящую из нефти, глины, песка и отработанного цементного раствора, а также из реагентов, добавляемых к раствору в процессе бурения и эксплуатации скважин.

Размещение огромного количества отходов, получаемых при бурении скважин и добыче нефти, приводит к загрязнению земель не только отходами шламовых буровых амбаров, но и химическими реагентами, образующимися при нейтрализации отработанного бурового раствора. В связи с этим после окончания эксплуатации скважин необходимо не только рекультивировать буровой амбар, но и восстанавливать нарушенный почвенный покров [96]. Несмотря на значительное различие бурового и резервуарного составов нефтешламов некоторые виды оборудования (декантеры, сепараторы и др.), применяемого при переработке резервуарных нефтешламов, возможно использовать и для переработки бурового нефтешлама.

2. Особенности технологии переработки буровых нефтешламов Венесуэлы.

В Венесуэле долгие годы применяются устаревшие технологии по добыче нефти, не предусматривающие переработки отходов, что привело к накоплению нефтешламов, хранящихся в открытых амбарах и являющихся значительным источником загрязнения атмосферного воздуха, поверхностных и подземных вод.

В связи с этим увеличение добычи, переработки и транспортировки нефти сопровождается существенным ростом загрязнения окружающей среды нефтедобывающих регионов страны. В настоящее время на территории Венесуэлы, по разным оценкам, числится свыше 14 тыс. амбаров, общее содержание углеводородов в которых оценивается в 15 млн баррелей, что составляет от 3 до 7 % добываемой нефти и потребляемых нефтепродуктов.

Причинами низкого уровня использования и переработки нефтесодержащих отходов в нефтяной промышленности Венесуэлы являются отсутствие эффективных методов государственного регулирования экономикой в этой области, неразвита система организации и т. д. Но нефтешламы — ценное вторичное сырьё, они могут быть использованы в экономике наравне с применяемым первичным

сырьём, поэтому встала необходимость в проведении утилизации накопившихся нефтешламов.

В 2007 г. Венесуэлой с Россией было заключено межправительственное соглашение о сотрудничестве в области рекуперации нефти и выделения лёгких углеводородных фракций из нефтешламов, исполнителем которого стал один из лидеров российского экологического инжиниринга, компания «Промтехноком».

В соответствии с указанным соглашением этой компанией был разработан проект по производству, поставке и монтажу новых высокотехнологичных установок. Согласно договорённостям на объектах был применён наиболее эффективный метод физико-химического разделения и переработки жидкого нефтешлама, сущность которого заключалась в разделении нефтешлама на нефть, воду и твёрдые отходы путём применения специального сепарационного оборудования (вибросит, двухфазных декантеров, трёхфазных сепараторов).

Специалистами «Промтехнокома» были выполнены все необходимые работы и произведён пуск установки. Однако при начале эксплуатации смонтированного оборудования возникли сложности, основными из которых стали:

- колебание свойств и состава нефтешламов, поступающих на приём сепарационного оборудования, что значительно повлияло на производительность установки и качество получаемых продуктов;
- высокая вязкость нефтешлама и наличие в нём волокнистых включений (листва, трава, насекомые и т. д.), которые приводили к дополнительным остановкам технологического процесса для очистки и ремонта оборудования.

Для решения возникших проблем и отладки технологического процесса было решено внести изменения в технологическую схему установки, которые заключались в дополнительном монтаже блока предварительной подготовки нефтешлама, замене скиммерного сборщика нефтешлама на пневматический насос и изменении направлений движения потоков нефтешлама в процессе его переработки.

После проведения монтажа указанного оборудования на установке проводилось освоение процесса. Нефтепродукты, поступающие от насоса заборного устройства, направлялись в ёмкость вибросепаратора блока первичной сепарации, в котором производилось отделение включений крупнее 5 мм, а также травы, листья и корней растений. С вибросепаратора отделённые примеси отводились шнековым транспортёром в ёмкость, а жидкая фракция нефтешлама по мере накопления в буферной ёмкости вибросита откачивалась насосом в блок предварительной подготовки. В поток исходного продукта добавлялись растворы деэмульгатора и флокулянта, после чего нефтешлам прокачивался через теплообменник, где он нагревается до 50...60 °С.

В результате осуществлённых в технологической схеме изменений были созданы условия для вывода из верхних слоёв блока предварительной подготовки чистой лёгкой жидкости, а из нижних — чистой тяжёлой жидкости. Отделённая лёгкая жидкость (подготовленная нефть) перекачивалась насосом в накопительную ёмкость, откуда она подавалась для дальнейшей очистки на сепараторе. Тяжёлая жидкость отбиралась насосом и выводилась в накопительную ёмкость для воды, которая далее направлялась на очистку.

Осаждённая твёрдая фаза в смеси с тяжёлой жидкостью (водой) в виде шлама удалялась из гравитационного сепаратора и направлялась в осушитель, отку-

да далее она по шнековому транспортёру поступала в накопительную ёмкость. Для достижения высокой степени сепарации нефти и воды, а также при наличии стойкой эмульсии, являющейся сырьём для нефти, смесь направлялась в блок переработки нефтешлама, который состоял из двухфазного декантера и трёхфазного сепаратора.

Из сепаратора в автоматическом режиме периодически выгружались улавливаемые тонкие механические частицы. Отделённая вода направлялась в сепаратор для воды, где производилась её доочистка до требуемых показателей качества по содержанию нефти и механическим включениям. Нефтепродукты из сепаратора направлялись в накопительную ёмкость для хранения и дальнейшей переработки.

Модернизация установки позволила значительно снизить количество простоев оборудования, повысить производительность комплекса в целом, снизить расход химических реагентов в 3–4 раза (экономия достигает 50 % затрат) и улучшить качество получаемых продуктов сепарации.

Мини-заводы после изменения технологии непрерывно эксплуатировались в течение полутора лет, вырабатывая качественную продукцию: содержание воды в переработанной нефти составило не более 0,4...0,6 %, а твёрдых веществ — не более 0,1 %, эмульсия отсутствовала полностью. Производство получило сертификаты соответствия стандартам ЕС и ISO 9001 и 9014, а нефть сдавалась в товарный парк PDVSA.

Всего за 8 мес компанией VSP Ambiente с помощью каждой из двух установок было восстановлено более 100 тыс. бар. нефти на сумму более 2,5 млн долл. Средняя производительность составила 700 бар./сут, максимальная производительность — 1 300 бар./сут (при плане 600 бар.), средняя производительность — 25...30 бар./ч.

Таким образом, уничтожение нефтешламовых озёр позволило вернуть в производство 95,7 % нефти товарного качества и получить воду глубокой степени очистки, а также твёрдый кек, соответствующий нормам безопасности и применяющийся при строительстве дорог и отсыпке групп (кустов) скважин.

3. Проблемы утилизации буровых нефтешламов. Нефтяные шламы по составу чрезвычайно разнообразны и представляют собой сложные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части (песок, глина, ил и т. д.), соотношение которых колеблется в широких пределах. Состав шламов может существенно различаться, поскольку зависит от типа и глубины перерабатываемого сырья, схем переработки, оборудования, типа коагулянта и др. В основном шламы представляют собой тяжёлые нефтяные остатки, содержащие в среднем (по массе) 10...56 % нефтепродуктов, 30...85 % воды, 1,3...46 % твёрдых примесей [245].

Нередко нефтесодержащие отходы уничтожаются на промплощадках путём сжигания без очистки отходящих газов, загрязняющих атмосферу, что является нарушением законодательства по охране атмосферного воздуха и влечёт плату за указанные выбросы в 25-кратном размере. Выбор метода переработки и обезвреживания нефтяных шламов в основном зависит от количества содержащихся в шламе нефтепродуктов, а также от состава содержащихся в нём механических примесей.

Наиболее эффективным, хотя и не всегда рентабельным, считается термический метод обезвреживания шлама. В последние годы наибольшее распространение

получили следующие методы сжигания нефтешламов: во вращающихся барабанных печах, в печах с кипящим слоем теплоносителя, в топках с использованием форсунок или с барботажными горелками. Термический метод позволяет совместно с нефтешламами сжигать загрязнённые фильтры, промасленную ветошь, твёрдые бытовые отходы и т. д.

Образующиеся при этом вторичные отходы относятся к IV классу опасности и подлежат вывозу на полигоны захоронения. Объём вторичных отходов по сравнению с первоначальным уменьшается до 10 раз. Продукт, образующийся в результате обезвреживания нефтешламов химическим методом, пригоден для использования в строительстве, при прокладке дорог, отсыпке земельных насыпей и может быть реализован сторонним потребителям.

По некоторым данным, с экономической точки зрения, химическое обезвреживание нефтеотходов имеет более низкую стоимость обезвреживания отходов, чем термическое.

По условиям эксплуатации технология химического обезвреживания нефтешламов также имеет ряд преимуществ по сравнению с термическим методом, вплоть до возможности организации передвижных участков, не требующих строительства специальных зданий.

Поскольку не всегда удаётся достичь одностадийного процесса при обработке шламов, используют комплексные схемы обработки. Зачастую только механические или физико-химические методы не могут обеспечить эффективного разделения, а следовательно, и обезвреживания из-за высокой стабилизации дисперсии шлама. При этом отмечается закономерность: чем более продолжительное время хранится шлам, чем более сложные пути его образования, перекачки и транспортировки, тем его стабильность выше. И в таких случаях обычно применяют комплексные схемы переработки, включающие отстаивание, флотацию, дегазацию, кондиционирование, осушку, обработку коагулянтами и флокулянтами, уплотнение, разделение. Заключительными стадиями обработки может быть размещение нефтешламов на специальных полигонах с применением биотехнологий, сжигание, использование в строительстве и других отраслях промышленности.

Биологический метод обезвреживания является наиболее экологически чистым, но область его применения ограничивается конкретными условиями применения: диапазоном активности биопрепаратов, температурой, кислотностью, толщиной нефтезагрязнения, аэробными условиями. Перспективно использование биотехнологии для обезвреживания нефтешламов, образующихся при очистке ёмкостей и резервуаров от нефтепродуктов, нефтезагрязнённой земли и поверхности воды, с использованием разработанной серии биопрепаратов для обезвреживания нефтезагрязнителей различного состава.

Применение нефтешламов в качестве сырья является одним из рациональных способов его использования, так как достигается определённый экологический и экономический эффект. При производстве продукции не требуется специального оборудования и дополнительной энергии. Отрицательный аспект — это необходимость и сложность транспортировки шлама к месту потребления.

Одной из наиболее широких областей применения нефтешламов является дорожное строительство, где они используются как добавка к связующим, повышающая качество асфальтной смеси. Второй областью по объёму использования

нефтешламов в качестве сырья является изготовление строительных материалов. Так, продукт обезвреживания нефтешлама препаратом «Эконафт» (минеральный сорбент — негашёная известь и химический модификатор) представляет собой минеральный порошок, который в соответствии с ТУ 5716-004-11085815-2000 может быть использован в качестве добавки для асфальтобетонных смесей, а также в качестве конструктивных элементов автодорог, гидропрерывающих и дополнительных слоёв земляного полотна автодорог. Нефтешламы могут использоваться также для получения битумных вяжущих материалов.

Таким образом, следует отметить, что в каждом конкретном случае при выборе варианта обезвреживания и очистки нефтяных шламов для предприятий необходим дифференцированный подход с учётом как экологических, так и экономических показателей.

21.2. Особенности переработки буровых нефтешламов предприятиями России

1. Переработка буровых нефтешламов по технологии Тюменского университета. Крупнейшими организациями, занимающимися утилизацией отработанных буровых шламов и переработкой выделенных нефтепродуктов при зачистке ёмкостей на месторождениях Ханты-Мансийского и Ямало-Ненецкого автономных округов, а также ООО «РН-Юганскнефть», «Газпромнефть-Хантос», «ТНК-Нягань», «Самотлор-нефтегаз» и др., являются ЗАО «ЭКОС», «ЮНЭКО» и «СИБЭКО» [52; 144].

Инструкцией по охране окружающей среды при строительстве скважин на суше (РД 39-133-94) предусматривается обезвреживание буровых шламов следующими методами:

- термическим;
- отверждением;
- химической нейтрализацией с последующим отверждением.

За пять лет только ЗАО «ЭКОС» утилизированы отходы 180 шламовых амбаров и рекультивировано более 200 га нарушенных земель. Преимущества этого общества перед другими организациями, занимающимися утилизацией и обезвреживанием таких отходов и рекультивацией загрязнённых нефтью земель, является то, что ими совместно с Тюменским государственным университетом разработана и внедряется технология химической нейтрализации отработанных буровых шламов с добавкой песка, цемента и пеноизола с последующим смешением экскаватором непосредственно в амбаре и отверждением смеси («капсулизацией»).

Особенность этой технологии состоит в том, что при химической нейтрализации цемент устраняет текучесть бурового шлама, а пеноизол придаёт получаемому продукту сыпучесть и препятствует миграции загрязняющих веществ из смеси в окружающую среду. В процессе такой обработки бурового шлама получается высокого качества «буровая смесь», соответствующая ТУ 5745-001-48739364-2006 «Смесь буровая» и отвечающая требованиям ГОСТ 28013-98 «Растворы строительные». Такой строительный материал эффективно применяется для укрепления откосов дороги, кустовых площадок. Преимущество такой технологии состоит и в том, что переработка буровых шламов ведётся непосредственно

в амбарах, что значительно снижает затраты не только на переработку шламов, но и уменьшает размер оплаты за размещение отходов.

2. Особенности переработки шламов в ТТП «Лангепаснефтегаз». Совершенно иначе решаются вопросы переработки буровых шламов в ТПП «Лангепаснефтегаз» [28]. Учитывая требования, введенные в действие стандартом ОАО «ЛукОйл» СТП-01-029-2004 «Система управления отходами», было принято решение о максимально возможной утилизации отходов производства. Задача дальнейшего предотвращения накопления бурового шлама решалась в 2000–2004 гг. путём строительства шламонакопителей, отвечающих современным требованиям: проекты получили положительные заключения государственной экологической экспертизы № 45 от 1 марта 2000 г. и № 786 от 5 апреля 2004 г.

После изучения различных способов утилизации бурового шлама, в соответствии с Инструкцией по рекультивации земель, загрязнённых нефтью, РД 39-0147103-365-86, была рекомендована технология, разработанная ЗАО «Росэкопром». Сущность предлагаемой технологии состоит в том, что буровой шлам подвергается воздействию высокой температуры сжигаемого попутного нефтяного газа, в результате чего образуются керамические материалы (кирпич, керамический шлак).

Применение такого метода не только снижает экологическую опасность отхода с IV до V класса, но и экономично. Согласно рекомендованной технологии (СНиП 2.01.28-85) буровой шлам накапливается в гидроизолированном накопителе, тяжёлые частицы оседают на дно, а осветлённая вода самотёком перетекает в накопитель жидкости, где испаряется или передаётся на очистные сооружения. Осаждённый буровой шлам подаётся скреперной ледёжкой на просушку во вращающиеся сушильные барабаны, в которых он перемешивается и высушивается до 12 % влажности.

Подсушенная масса представляет собой гранулы размером от 0,1 до 40 мм, которые размещаются в расходном бункере и далее в переносном бункере. Бункер технологическим краном подаётся на эстакаду с формовочным прессом, где масса формуется в кирпич-сырец, который обжигается в печи. Обожжённый кирпич в зависимости от прочности используется либо как товарный кирпич для облицовывания откосов, устройства тротуарных дорожек и т. п., либо применяется для изготовления керамического щебня, соответствующего ТУ 5718-001-0421-78864-2004 для покрытия дорог. Полный цикл от высадки кирпича до получения готовой продукции равен 36 ч. Производство как кирпича, так и щебня экономично, получаемые материалы соответствуют санитарно-эпидемиологическим требованиям.

Переработку бурового шлама указанным методом можно увеличить до 15 тыс. м³/мес, выпуская в смену до 12 т керамического шлака или до 15 тыс. кирпича, потребляя от 90 до 500 м³/ч попутного нефтяного газа с близлежащей нефтедобывающей скважины.

Внедрение данного проекта в 2004–2006 гг. позволило ТТП «Лангепаснефтегаз» сэкономить 13,7 млн р. Кроме экономии бюджетных средств отпадает необходимость в строительстве новых шламонакопителей. По данной технологии в настоящее время утилизируют буровой шлам нефтегазодобывающие предприятия «Роснефти» и «ГНК-ВР» в Ханты-Мансийском и Нижневартовском районах Ханты-Мансийского автономного округа, в Самарской и Оренбургской областях.

21.3. Перспективные методы переработки буровых нефтешламов

1. Переработка амбарного нефтешлама по технологии концерна Alfa Laval.

В России с начала 1950-х гг. сепараторы стали широко использоваться в нефтехимической промышленности для очистки смазочно-охлаждающих и других промышленных жидкостей специального оборудования. Одним из крупнейших предприятий по изготовлению такого оборудования, как указывалось выше, является концерн Alfa Laval (с 1996 г. ОАО «Альфа Лаваль Поток») [101; 159].

Учитывая опыт переработки бурового нефтешлама в Венесуэле, где применялось выпускаемое в России специализированное оборудование для переработки резервуарных нефтешламов, указанной компанией рекомендуется для переработки буровых нефтешламов приведённая на рис. 21.2 технологическая схема.

Декантеры используются на первом этапе для извлечения твёрдых загрязнений.

Переработка нефтешлама по приведённой технологии ведётся в ёмкости (1) путём его подогрева до температуры 80...140 °С (в зависимости от плотности нефтешлама) с помощью паровых нагревателей, одновременно прямым впрыском части пара, подачи в ёмкость деэмульгатора и прокачки нефтешлама через плазмотрон (4), что обеспечивает его гомогенизацию. Затем подогретый нефтешлам подаётся в декантер (6) одновременно с деэмульгатором. В декантере проводится механическое центробежное разделение нефтешлама на фазы различной плотности — нефтяную, водную и твёрдую (шлам).

Отделённая вода из декантера направляется в ёмкость (8), откуда её перекачивают на очистные сооружения, шлам собирается в ёмкости (9) и далее направляется на утилизацию. Шлам, извлечённый в декантере, представляет собой плотную массу пастообразной консистенции, которую при содержании нефти до 14 % можно использовать для производства строительных материалов, а при более высоком содержании нефти шлам наиболее рационально подвергать пиролизу.

В декантерах в нефтяной фракции снижается содержания твёрдых частиц до <0,2 % и несвязанной воды до <1 %, что требует её доочистки в сепараторе, и поэтому она направляется в ёмкость (3). В этой ёмкости производится подогрев в плазмотроне (5) нефтяной фракции до температуры 60...80 °С, после чего она перекачивается в сепаратор (7), где от нефти отделяется тонкодисперсный осадок, который собирается в ёмкости (10) и направляется на утилизацию. Нефть же в се-

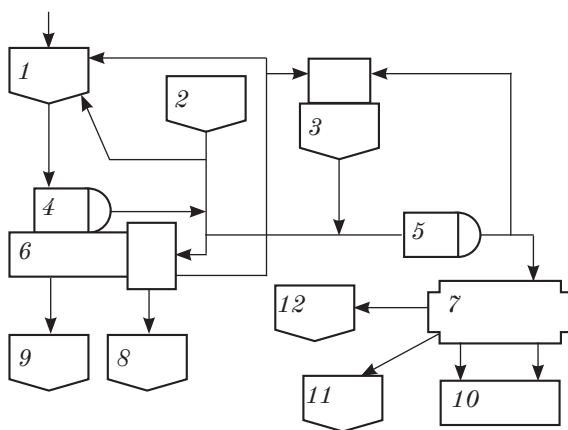


Рис. 21.2. Установка термического обезвреживания нефтешлама: 1 — ёмкости для нефтешлама; 2 — ёмкость для деэмульгатора; 3 — ёмкость для нефтяной фазы после декантера; 4 и 5 — плазмотроны для подогрева нефтешлама и нефти; 6 — декантер с гидроцилиндром; 7 — сепаратор с гидроциклоном; 8 — ёмкость для шлама; 9 — ёмкость для воды; 10 — ёмкость для осадка; 11 и 12 — ёмкости для тяжелой и легкой фракций

параторе разделяется на две фракции: лёгкую и тяжёлую, которые соответствуют по качеству перерабатыва и собирают в отдельные ёмкости (11 и 12), откуда они направляются на переработку. Осадок, содержащий механические примеси и асфальтосмолистые соединения, может быть использован для изготовления топливных брикетов или подвергаться пиролизу [101; 159].

Однако такой технологической схемой не предусматриваются очистка выделяемой воды из нефти до требований санитарных норм и переработка выделяемого шлама до получения товарных продуктов, что требует их дополнительной очистки и переработки.

2. Перспективные методы очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты. Отделённая в декантере от бурового нефтешлама вода содержит до 1 % нефтепродуктов, что не позволяет использовать её на основных стадиях технологических процессов, а также её нельзя сбрасывать в природные источники воды. На практике для очистки содержащихся нефтепродуктов воды наиболее эффективно использовать следующие методы:

- 1) физико-химические методы, сочетающие механическую и флотофлокуляционную очистку сточных вод;
- 2) методы очистки нефтеосодержащих сточных вод с применением электрохимических методов (электрофлотация, электрокоагуляция и электролиз);
- 3) адсорбционный метод [28].

Физико-химические методы очистки нефтесодержащих вод применяются совместно с механической и флотофлокуляционной очисткой с последующей глубокой очисткой путём применения реагентной фильтрационной очистки, адсорбционной доочистки и т. д. [2]. На стадии механической очистки происходит усреднение стоков, отделение грубодисперсных частиц нефтепродуктов и твёрдых примесей (песка, глины). На второй стадии путём применения флокуляционной импеллерной флотации происходит отделение мелкоэмульгированных нефтепродуктов и органических примесей.

Флотационная очистка воды от нефти заключается в захвате её глобул пузырьками газа и выталкиванием их на поверхность воды в пенный слой. Молекулярное прилипание глобул нефти к пузырькам газа повышается с ростом поверхностного эффекта на трёхфазной границе раздела. Между глобулами нефти и пузырьками газа снижается свободная энергия поверхностных слоёв, что и приводит к их срастанию.

Для малых частиц наряду с контактной возможна бесконтактная флотация, применимая только для гидрофильных мелких частиц. Для флотации крупных гидрофильных частиц необходимо введение дополнительно асфальтенов. В сольватном слое: эмульгирующие свойства асфальтенов лучше в кислой среде, а смол — в щелочной. Для повышения эффективности флотационных процессов применяются два рода воздействий: добавка в дисперсную систему электролита или ПАВ или путём создания на поверхности пузырька заряда, противоположного знака частицам, приводящего к взаимодействию двойных слоёв и появлению сил притяжения. Это возможно проводить и путём применения ионогенных ПАВ. В ряде случаев для повышения эффективности очистки воды от нефти необходимо применять коагулянты и флокулянты [104].

Глубокая доочистка сточных вод от нефтепродуктов после флотационной очистки проводится на кварцевых и адсорбционных фильтрах с дополнительной

обработкой воды перед фильтрами коагулирующими и флокулирующими реагентами, в качестве которых возможно применять как отечественные флокулянты (флокатон-200), так и близкий к ним по свойствам импортный Nalco-4757. Оптимальная доза флокулянта составляет 1...3 мл/л в зависимости от заряда макромолекул. После такой очистки содержание нефтепродуктов в стоках снижается до 1...3 мг/л [210]. Для эффективной очистки нефтесодержащих сточных вод чаще всего применяется напорно-кавитационный флотатор, схема которого приведена на рис. 21.3 (АС № 1393796, 1988).

В флотаторе очищаемая вода с примесями нефтепродуктов и растворимыми в ней газами поступает через диспергатор (5) во флотационную камеру (1). В диспергаторе происходит насыщение воды высокодиспергированным газом, пузырьки которого связывают загрязнения, всплывают и попадают через пеноприёмник (6) в пеноотстойник (7). В верхней части пеноотстойника происходит разделение пены на газ, воду, нефть и взвешенные частицы (нижняя часть пеноотстойника).

Газ, вытесняя воду из верхней части пеноотстойника, размыкает контакты в реле (9), что приводит к открытию вентиля (10) и заполнению трубки (13) и газосепаратора (12), в котором происходит разделение газов и накопление в верхней его части лёгких газов. После размыкания контактов в реле (9) включается компрессор (11) и возвращается углекислый газ для повторного использования. При достижении давления в пеноотстойнике выше заданных размеров открывается клапан (14) и избыточный газ сбрасывается в атмосферу. Напорная флотация эффективна, в промышленности освоен выпуск модульных установок с многоступенчатой очисткой в сочетании с фильтрами и адсорбентами.

Электрохимическая флотация (ЭФ) — один из наиболее интенсивных процессов выделения нефтепродуктов из загрязнённой воды. Сущность ЭФ состоит в образовании при электролизе воды высокодисперсных пузырьков газа (от 15 до 200 мкм), которые извлекают гидрофобные частицы из загрязнённой воды без применения реагентов. Преимущество ЭФ перед напорной флотацией состоит в следующем (АС № 785205):

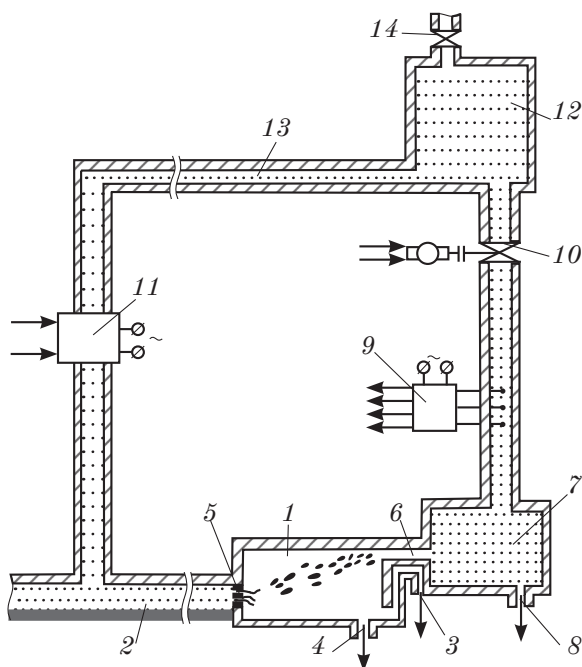


Рис. 21.3. Напорно-кавитационный флотатор: 1 — флотационная камера; 2 — патрубок подвода воды; 3 — патрубок отвода воды; 4 — патрубок отвода осадка; 5 — диспергатор газа; 6 — пеноприёмник; 7 — пеноотстойник; 8 — патрубок отвода шлама; 9 — реле; 10 — вентиль; 11 — компрессор; 12 — газосепаратор; 13 — отвод сепарированного газа; 14 — клапан сброса избыточного газа

- высокая дисперсность газовых пузырьков, позволяющая не только регулировать скорость процесса путём изменения насыщения жидкости пузырьками газа и одновременно извлекать из сточных вод примеси различного дисперсного фазового состава, но и обеспечивать высокую скорость и экономичность процесса;
- более высокая эффективность очистки загрязнённой воды за счёт образования окислителей в приэлектродной области и получение химически чистых продуктов (водород, атомарный кислород и т. д.);
- возможность раздельной обработки загрязнённой воды кислородом и водородом, обеспечивающая экологичность процессов [181].

Электрохимические флотаторы выполняют однокамерными, двухкамерными и многокамерными с различной системой подключения электродов. Простейшая конструкция линейного электрохимического флотатора приведена на рис. 21.4 [159].

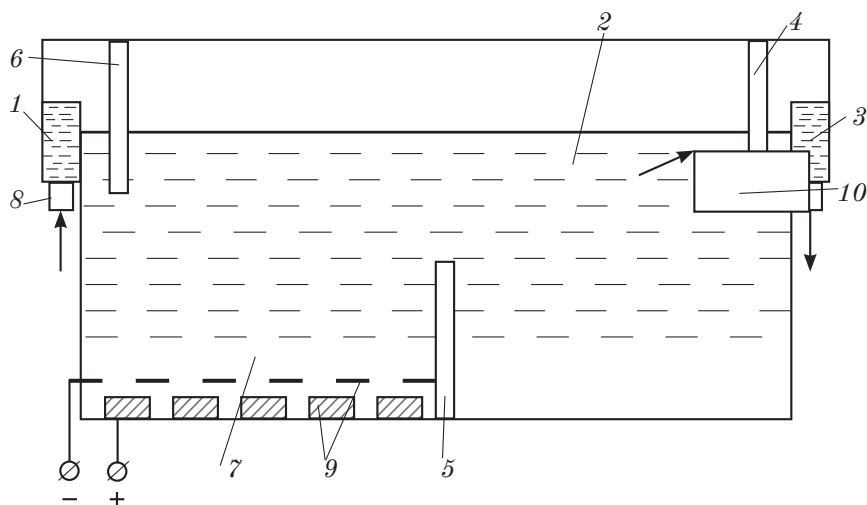


Рис. 21.4. Линейный электрохимический флотатор: 1, 3 — перегородки; 2 — флотоотстойник; 4, 6 — полупогруженные перегородки; 5 — направляющая перегородка; 7 — флотационная камера; 8 — патрубок ввода воды; 9 — катод и анод; 10 — камера ввода потока

Технология очистки загрязнённых нефтью вод на таком флотаторе заключается в подаче воды, предварительно очищенной от механических примесей в отстойнике, в камеру ввода потока (8), которая далее через перегородку (1) поступает во флотационную камеру (7), отделённую от флотоотстойника (2) направляющей перегородкой (5). Через перегородку (3) вода поступает в камеру вывода потока (10). Полупогруженные перегородки (4) и (6) служат для равномерного распределения потока на входе и выходе из флотационной камеры. При плотности тока 150...200 А/м² степень очистки загрязнённой воды от нефти составляет до 98...99 %. Результаты исследования электрообработки нефтесодержащих сточных вод приведены в табл. 21.1.

Из приведённых данных видно, что наилучшие результаты очистки вод получаются при совмещении электрокоагуляции и электрофлотации. На качество очистки оказывают влияние примеси двухвалентного железа, что подтверждается данными

Таблица 21.1

Содержание нефти после электрообработки нефтепромысловых вод, мг/л

Метод обработки	Статическая флотация		Динамическая флотация	
	Исходное	Остаточное	Исходное	Остаточное
Электрофлотация	167,0	5,4	187,0	9,6
Электролиз–электрофлотация		4,3		8,5
Электрокоагуляция–электрофлотация		2,8		6,7

табл. 21.2, полученными при электрофлотационной обработке нефтепромысловой высокоминерализованной воды НСП «Красково» (Московская область), содержащей в большом количестве ионы двухвалентного железа. При обработке воды ионы двухвалентного железа окисляются, переходя в трёхвалентное состояние, коагулируют нефть, улучшая очистку воды от примесей [104].

Таблица 21.2

Остаточное содержание загрязнений в процессе электрофлотации, мг/л

Время флотации, мин	Нефть	Взвешенные вещества	Двухвалентное железо	Трёхвалентное железо
0	264,0	192,0	38,0	0
5	21,3	30,0	Следы	27,0
10	11,3	Следы	Следы	31,0

Значительное влияние на эффективность очистки загрязнённой воды фенолом и нефтепродуктами оказывает обработка такой воды импульсными высоковольтными разрядами с удельной энергией 7...15 кДж/л с одновременной подачей в межэлектродное пространство диспергированного воздуха через полый заземлённый электрод реактора. После обработки воду подвергают флотации, биологической очистке и сорбции на угольно-песчаных фильтрах, а для усиления эффекта очистки в реактор добавляют реагент-коагулянт (патент РФ № 2099290), что подтверждается данными табл. 21.3 [Там же].

Таблица 21.3

Эффективность очистки нефтесодержащих вод комбинированной технологией

Условия обработки стоков	Фенол, мг/л		Нефтепродукты, мг/л	
	Исходное	Остаточное	Исходное	Остаточное
Флотация + сорбция	9,0	1,2	25,0	1,5
Дуговой разряд (10 кДж/л)	9,0	0,6	25,0	0,3
Дуговой разряд + флотация + сорбция	9,0	0,01	25,0	Следы

При очень низком содержании нефтепродуктов в воде для их удаления неэкономично применять приведённые выше методы. В таких случаях наиболее выгодно для очистки загрязнённой воды от оставшихся примесей использовать адсорбенты или методы уничтожения нефтепродуктов специальными микроорганизмами. Внедрение предложенных методов обработки и очистки загрязнённой воды от неф-

теплопродуктов позволит не только снизить расход технической воды промышленными предприятиями, но и возвратить значительные объёмы очищенной воды для городских или районных нужд, что в некоторой степени улучшит обеспечение населения питьевой водой, особенно в регионах с большой сетью промышленных предприятий.

3. Применение адсорбентов для извлечения нефтепродуктов из загрязнённой воды. Адсорбционные процессы в последние годы широко применяются в нефтехимической промышленности, особенно при извлечении нефти из водоёмов и почв. Для достижения высокой степени очистки загрязнённой нефтью воды необходимо применять адсорбенты, обладающие не только большой адсорбционной и селективной способностью по отношению к отдельному компоненту, но и способностью к экономичному восстановлению их адсорбционных свойств, то есть путём их регенерации [28].

На практике широкое применение нашли углеродные, минеральные и синтетические адсорбенты. К первым относятся активные угли, торф, растительные отходы; к минеральным — силикагели, алюмогели, цеолиты; к синтетическим — синтезированные полимерные сорбенты.

Из углеродных сорбентов наибольшее применение находят активированные угли, обладающие относительно высокой поверхностью и пористостью. Порошкообразные угольные сорбенты наиболее эффективно применяются на конечной стадии очистки воды. Такие сорбенты активно поглощают из воды фенолы, пестициды, нефтепродукты, соединения тяжёлых металлов и веществ, обуславливающих неприятный привкус и запах воды.

Одним из преимуществ угольных адсорбентов является возможность многократного использования за счёт регенерации. Важнейшей стадией регенерации адсорбентов является десорбция, которая в общей стоимости процессов составляет 50...70 %. Десорбционными агентами являются острый насыщенный или перегретый водяной пар, горячий воздух, инертные газы, пары органических веществ.

Торф как сорбент имеет преимущественно специфический характер сорбции в связи с наличием у него большого количества функциональных групп — COOH и OH . Азотсодержащие группировки придают торфу свойства амфотерности. Адсорбенты из торфа обладают высокой селективностью объёмного действия. Для торфа характерна не только ионообменная, но и физическая адсорбция. Применение гранулированного (зернистого) сорбента на основе торфа для очистки нефтяных эмульсий показало, что степень очистки составила 97...98 %. Модифицированные цеолитами торфяные фильтрующие материалы обладают высокой поглотительной способностью (до 12 частей нефти на 1 часть торфа) и являются гидрофобными и нефтефильными экологически чистыми материалами.

Эффективно применение гидрофильных буроугольных адсорбентов, а также сорбентов на основе рисовой и гречневой шелухи для улавливания нефти не только с поверхности воды, но и с поверхности земли. Достоинство таких адсорбентов заключается в возможности их использования, нанося на поверхность, проводя фильтрование через пористый слой.

В настоящее время разработано и применяется несколько видов высокой активности сорбентов: вспененный полиуретан (ВПУ), торфяные брикеты, сорбент графитовый, активированный алюмосиликат (ААА). Разработан также универ-

сальный сорбент (синтапэкс), близкий по своим свойствам к ватину и синтепону, но значительно дешевле. Нефтепродукт в количестве 70...80 % отжимается от адсорбента, что позволяет утилизировать значительную часть разлитой нефти, многократно используя сорбент [28].

Высокой адсорбционной способностью обладают цеолиты, но их нет в каждом регионе страны, например, в Челябинской области его нет, а имеется активный сорбент-глауконит, обладающий также высокими адсорбционными свойствами [67; 236]. Применение глауконита, особенно с добавкой торфа, опилок или растительных остатков, позволит решить проблему по недопущению сброса загрязнённой нефтепродуктами воды в природные водоёмы даже предприятиями низкой мощности.

21.4. Переработка выделенных шламов, осадков и отработанных адсорбентов

1. Особенности процесса пиролиза, применяемого для переработки нефтеотходов. В мировой практике существует четыре вида утилизации и обезвреживания промышленных и твёрдых бытовых отходов (ПО и БТО): термические, химические, биологические и физико-химические [53; 210]. В случае наличия большого объёма отходов, например нефтешламов, наиболее часто применяются термические методы.

К термическим методам обезвреживания отходов относится сжигание, газификация и пиролиз. Сжигание — метод, проводимый в печах различных конструкций при температуре не менее 1 200 °С. При сжигании образуются диоксид углерода, пары воды, оксиды азота и серы, аэрозоль, оксид углерода, бензпирен и диоксины [28; 97].

Газификация — широко используемый в металлургии способ переработки некокующихся углей, осуществляемый в вихревых реакторах или печах с кипящим слоем при температуре 600...1 100 °С в восстановительной атмосфере газифицирующего агента (воздух, кислород, водяной пар, диоксид углерода или их смесь). В результате реакции образуются синтез-газ (H_2 , CO), туман из жидких смолистых веществ, бензпирен и диоксины. Масса тумана при 600 °С может достигать до 30 % от массы синтез-газа.

Из указанных методов утилизации и обезвреживания углеводородсодержащих отходов наиболее экономичным является пиролиз — процесс термического разложения веществ без доступа кислорода, в результате которого образуются высококалорийный пиролизный газ, смолистые вещества и твёрдый остаток. Пиролизные процессы в зависимости от состава сырья, условий и конструкции установок применяют трёх видов:

- низкотемпературный пиролиз, протекающий при температуре 450...550 °С и характеризующийся минимальным выходом газа, максимальным выходом смол (масел) и остатком;
- среднетемпературный пиролиз, протекающий при температуре 800 °С, характеризующийся повышенным образованием газа и уменьшенным выделением смол и масел;
- высокотемпературный пиролиз, протекающий при температуре 900...1 100 °С и характеризующийся максимальным образованием газа и низким выделением смолы.

Для переработки выделенных декантерами шламов и осадков, а также отработанных адсорбентов наиболее целесообразно применять среднетемпературный пиролиз. Основными агрегатами для пиролиза отходов являются газогенераторы, схемы которых приведены на рис. 21.5 и 21.6. Наиболее прогрессивным и высокопроизводительным из этих газогенераторов является установка с плазмотроном (рис. 21.6). Для обеспечения непрерывной подачи в загрузочное устройство газогенератора тонкодисперсных указанных отходов производится предварительное измельчение грубодисперсных отходов до заданных размеров. Тонкодисперсные материалы подаются в газогенератор распылением инертным газом. Для охлаждения и очистки от токсичных веществ выделяемого пиролизного газа применяются скрубберы различной конструкции, для измельчения отходов — молотковая (рис. 21.7) или валковая дробилки, для накопления и временного хранения газа — типовой газгольдер, компрессор, вентилятор, насосы и другое типовое оборудование

2. Особенность технологии пиролиза смеси указанных выше отходов. Технологическая схема пиролиза перечисленных выше отходов, очистки полученного газа от токсичных примесей приведена на рис. 21.8 [28; 29].

1. Подготовка отходов к пиролизу. Предварительно измельчённый нефтешлам в дробилке подаётся в бункер (1), откуда он совместно с осадком, выде-

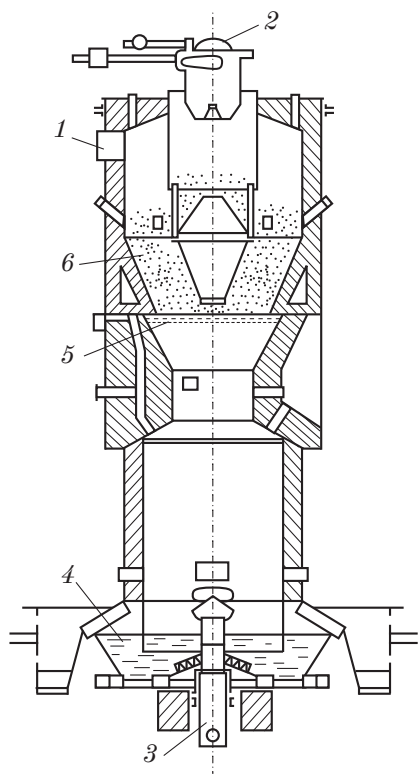


Рис. 21.5. Схема газогенератора: 1 — отвод парогазовой смеси; 2 — загрузочное устройство; 3 — труба для подачи воздуха; 4 — чаша золоудаления; 5 — дутьевые окна; 6 — шахта полукосования; 7 — подача воды

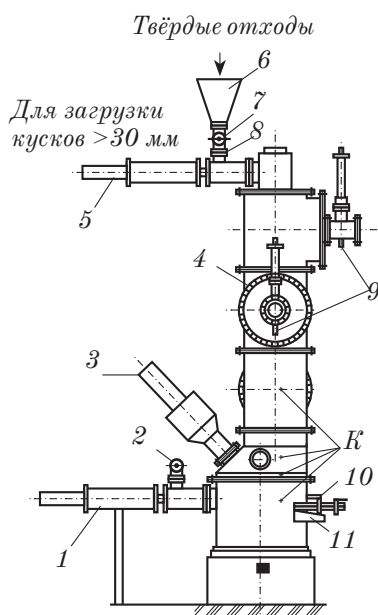


Рис. 21.6. Установка термического обезвреживания (пиролиз — газификация): 1, 5 — гидроцилиндры; 2 — загрузчик; 3 — плазмотрон; 4 — задвижка; 6 — бункер; 7 — питатель; 8 — взрывной клапан; 9 — подвод сжатого воздуха для охлаждения; 10 — запорные устройства; 11 — выпускной лоток; К — контрольные точки

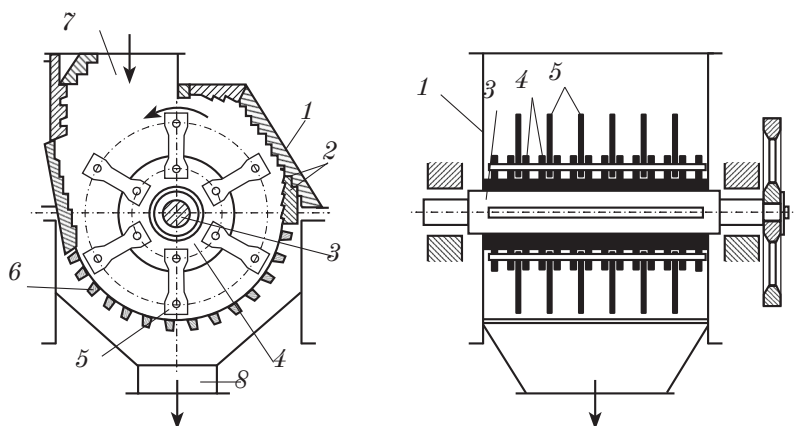


Рис. 21.7. Схема молотковой дробилки: 1 — корпус; 2 — зубчатые плиты; 3 — вал; 4 — диск; 5 — молоток; 6 — колоски; 7 — загрузка; 8 — выгрузка

ленным из вод, из бункера (2) и отработанными адсорбентами из бункера (3) через питатели поступает на транспортёр (7), где всё смешивается в соотношении 7 : 2 : 1 и подаётся ковшовым транспортёром в бункер смеси (8), из которого смесь шнековым транспортёром подаётся в загрузочную камеру (9), откуда она шнеком подаётся в газогенератор (10).

2. Особенности пиролиза тонкоизмельчённых отходов. Процесс пиролиза отходов проводится при температуре 600...800 °С в газогенераторе кипящего слоя, создаваемого подачей

в топку газогенератора газодувкой (5) кислорода. При запуске процесса разогрев и пуск газогенератора производятся путём сжигания мазута, подаваемого из ёмкости в форсунку совместно с кислородом. При достижении в газогенераторе температуры 600 °С в газогенератор через загрузочную камеру (9) подаются измельчённые отходы распылением азота, нагнетаемого газодувкой (6).

Кипящий слой создаётся путём поддержания в газогенераторе скорости обдуваемого оживающего агента пиролизного газа и кислорода 0,5...0,6 м/с при 95...100 %-м окислении отходов. Для поддержания постоянной калорийности пиролизного газа отходы дозируются дозаторами на транспортёре (7) в указан-

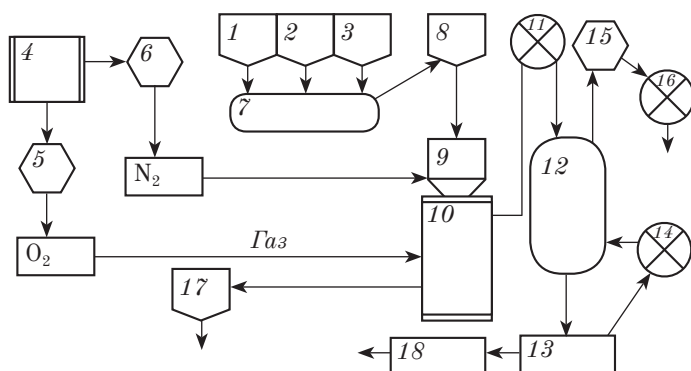
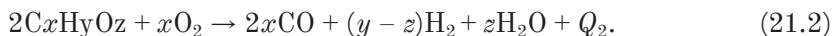


Рис. 21.8. Технологическая схема пиролиза отходов: 1 — приёмный бункер нефтешламов; 2 — приёмный бункер осадков; 3 — приёмный бункер адсорбентов; 4 — кислородная станция; 5 — кислородный газгольдер; 6 — азотный газгольдер; 7 — транспортёр; 8 — бункер смеси отходов; 9 — загрузочная камера; 10 — газогенератор; 11 — вакуумный насос; 12 — скруббер; 13 — отстойник суспензии; 14 — насос для перекачки суспензии; 15 — газгольдер пиролизного газа; 16 — газодувка; 17 — бункер золы; 18 — распылительная сушилка

ном ранее соотношении, а также разряжением, создаваемым газодувкой горячего газа (16).

В газогенераторе протекает пиролиз каждого из подаваемых отходов в зависимости от их состава по приведённым реакциям.

1. Пиролиз отходов отработанного маслошлама:



2. Пиролиз осадков:



В связи с тем, что для пиролиза отходов в газогенератор вместо воздуха подаётся кислород, не происходит практически разбавления пиролизного газа азотом. Это, а также высокая теплотворная способность некоторых отходов (шлам, осадок) значительно повышают калорийность получаемого газа, что подтверждается расчётами.

Средний состав горючих компонентов смеси применяемых отходов в соответствии с принятым соотношением составляет — углерода 62 % и водорода 5,2 %. Теплотворная способность такого газа будет равна 5 742...6 936 кДж, в среднем 6 340 ккал/кг газа, а выход газа из 1 т отходов составит 1 352...1 592 м³, в среднем 1 472 м³ (теплотворная способность природного газа 8 500 ккал/кг).

При пиролизе отходов наряду с пиролизным газом образуется твёрдый остаток (шлак), который непрерывно выводится из нижней части газогенератора шнековым транспортёром с водяным охлаждением (17), используется как наполнитель в производстве строительных материалов, в том числе и для изготовления асфальтобетона в дорожном строительстве. В зависимости от химического состава и расхода отходов при пиролизе образуется от 7,3 до 12,4 %, в среднем 9,85 % шлака.

Очистка получаемого пиролизного газа производится по технологии изложенной далее.

21.5. Очистка пиролизного газа от низкопроцентного сернистого ангидрида

Наиболее эффективным реагентом для очистки пиролизного газа от низкопроцентных примесей сернистого ангидрида является магниевая суспензия 13...15 %-й концентрации, получаемая описанным в гл. 15 способом. Получаемая горькая соль по качеству значительно превосходит горькую соль, получаемую из морской воды Каспийского моря. В связи с тем, что горькая соль обладает высоким вяжущим свойством её используют для изготовления магниевых огнеупорных материалов и изделий различного назначения, в том числе и для изготовления облицовочных плит для дорожного строительства.

Таким образом, проведёнными исследованиями и промышленными испытаниями по переработке как резервуарных, так и буровых нефтешламов было установлено следующее:

1. Буровые шламы в значительной степени отличаются от резервуарных нефтешламов, в связи с этим технологии их переработки также различаются, однако

основное оборудование (декантеры, сепараторы) пригодно для переработки как резервуарных, так для буровых нефтешламов.

2. Буровые шламы российских предприятий наиболее экономично перерабатывать в зависимости от содержания в них нефти и минеральных примесей:

- нефтешламы, содержащие $<14\%$ нефти, использовать для получения строительных материалов по приведённым ранее технологиям;
- нефтешламы, содержащие $>14\%$ нефти, перерабатывать по технологиям, предусматривающим получение товарных продуктов: чистых фракций нефти и строительных материалов, для изготовления огнеупоров и асфальтобетона.

3. Переработку выделенных шламов и осадков и отработанных адсорбентов наиболее экономично проводить пиролизом с использованием высокопроизводительного газогенератора, оборудованного плазмотроном.

4. Получаемые в процессе очистки пиролизного газа от низкопроцентных токсичных примесей вяжущие наиболее экономично использовать в смеси с образующимся при пиролизе указанных отходов шлаком в дорожном строительстве.

Глава 22

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

22.1. Факторы неэффективного использования природных ресурсов в России

1. Кризис экспортно-сырьевой модели экономики. В последние годы в России формировалась экспортно-сырьевая модель экономики с минимальным учётом экологического фактора, что объясняется субъективными и объективными причинами. Среди объективных причин выделяется главная — неэффективность традиционной рыночной модели экономики в решении экологических проблем, выражающихся в недостаточности времени для объективной оценки окружающей среды в перспективе развития и правильности выбора мероприятий.

Недооценке экологического фактора также способствовал резкий спад производства в стране в 1990-х гг., что привело к снижению объёмов использования природных ресурсов и суммарному загрязнению. Кризис наглядно показал огромную зависимость российской экономики от эксплуатации и продажи природного сырья, несмотря на тезисы об инновациях, модернизации, диверсификации и прочего. Последние годы хозяйство страны превращалось во всё более экспортно-сырьевое и «грязное»: в экономике наблюдался рост удельного веса отраслей с сильным экологическим воздействием.

В 2008 г. экспорт России достиг огромной суммы в 468 млрд долл., увеличившись в почти в 5 раз по сравнению с 2000 г., что видно из данных табл. 22.1 [218].

Таблица 22.1

Товарная структура экспорта Российской Федерации в 1995–2008 гг.,
млн долл./% (в фактически действующих ценах)

Продукция	1995	2000	2005	2008
Экспорт всего	78 217/100	1 033 093/100	241 473/100	4 767 912/100
В том числе:				
Продовольственные товары и сельскохозяйственное сырьё (кроме текстильного)	1378/1,8	1623/1,6	4492/1,9	9298/2,0
Минеральные продукты	33 278/42,5	55 488/53,8	156 372/64,8	326 010/69,7
Продукция химической промышленности, каучук	7 843/10,0	7 392/7,2	14 367/6,0	30 253/6,5
Кожевенное сырьё, пушнина и изделия из них	313/0,4	270/0,3	330/0,1	354/0,1

Продукция	1995	2000	2005	2008
Древесина и целлюлозно-бумажные изделия	4 263/5,6	4 460/4,3	8 305/ 3,4	11 561/2,5
Текстиль, текстильные изделия и обувь	1 154/1,5	817/0,8	965/0,4	870/ 0,2
Металлы, драгоценные камни и изделия	20 901/26,7	22 370/21,7	40 592/16,8	62 105/13,2
Машины, оборудование и транспортные средства	7 962/10,2	9 072/8,5	13 505/5,6	22 900/4,9
Прочие товары	1 026/1,3	1 603/1,5	2 545/1,0	4 552/0,9

Стимулированию сырьевого экспорта способствовал повышенный уровень цен на энергетические ресурсы в мире и их огромный рост (табл. 22.2).

Таблица 22.2

Средние экспортные цены на сырьевые товары в 1995–2008 гг., долл./т

Товар	1995	2000	2005	2006	2007	2008
Руды и концентрат железной руды	23,1	15,8	47,7	39,3	51,0	89,3
Уголь каменный	34,3	26,3	47,2	47,5	54,7	79,6
Нефть сырая	197	175	330	412	470	663
Нефтепродукты	105	174	348	429	465	677
Газ природный, 1 000 м³	63,1	85,9	151	216	234	350
Электрoэнергия, 1 млн кВт·ч	23 580	16 855	28 575	36 043	33 907	52 623
Лесоматериалы необработанные, м³	57,7	43,4	59,6	63,8	83,9	95,1
Медь	2 539	1 677	3 447	6 200	6 638	6 072
Никель необработанный	8 059	8 641	13 563	22 730	33 855	19 622
Алюминий необработанный	1 520	1 298	1 316	1 619	2 153	2 183

Из приведённых данных видно, что с 1995 по 2008 г. средняя экспортная цена за 1 т нефти выросла втрое, цена на газ — в 5 раз, на руды и железные концентраты — в 2,5 раза и только на лесоматериалы — в ~1,5 раза.

Отражением сырьевого характера развития страны являются также огромные закупки продукции машиностроения — более половины всего импорта (53 %) в 2008 г.

Такая экономика особенно опасна в период мирового кризиса, что подтверждается ценами на российскую нефть марки Urals: в июле 2008 г. она стоила 130 долл. /барр., а в декабре 2008 г. — 41 долл., то есть снизилась в 3 раза.

2. Тенденция формирования в России сырьевой модели экономики. Глубокий социально-экономический кризис России 1990-х привёл к значительному падению экономики, следствием чего стало резкое снижение промышленного производства, сельского и лесного хозяйства и других секторов, в том числе и истощение природных ресурсов. Это подтверждается данными воздействия хозяйственной деятельности на окружающую среду и истощения природных ресурсов в нашей стране в 1990–2008 гг. (табл. 22.3).

Основные показатели влияния хозяйственной деятельности на окружающую среду

Показатель	1990	1995	2000	2005	2007/2008
Добыча нефти, млн т	516	307	324	470	488/н.д.
Добыча газа, млрд м ³	641	595	584	641	664/н.д.
Добыча угля, млн т	395	263	258	299	326/н.д.
Объём вырубленной древесины, млн м ³	н.д.	134,1	130,0	130,9	н.д./134,6
Посевная площадь в сельском хозяйстве, млн га	117,7	102,5	84,7	75,8	76,9/н.д.
Сброс загрязнённых сточных вод, млрд м ³	27,8	24,5	20,3	17,7	17,3/н.д.
Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, млн т					
от стационарных источников	34,1	21,3	18,8	20,4	
от автотранспорта	21,0	11,0	13,5	15,4	20,1/16,2
Нарушено земель в связи с добычей сырья, тыс. га	119,3	83,4	54,6	35,1	н.д./46,2
Забор воды из природных источников, млрд м ³	106,1	86,6	75,9	69,3	69,5/н.д.
Образовано отходов, млн т (в 1995 г. токсичных)	н.д.	83,3	127,5	142,5	н.д./287,7

Из приведённых данных видно, что за период 1990–2000 гг. понизилось воздействие на окружающую среду в связи со снижением добычи нефти, газа и угля. Однако тенденция уменьшения загрязнения окружающей среды изменилась после начавшегося роста объёмов добычи нефти с 2000 г. Особенно возросло образование и накопление отходов производства и потребления.

Несмотря на снижение воздействия на окружающую среду после 1990 г., в целом экологическая обстановка в стране остаётся сложной. В стране формируется ряд тенденций (снижение наукоёмких и инновационных секторов экономики при фантастически высоком росте цен на сырьевые ресурсы), которые привели к ещё более существенному закреплению сырьевого характера российской экономики. В этот период особенно высок был рост энергетического сектора и его отраслей. Тем самым в стране наблюдался «грязный» подъём экономики.

Об «антиустойчивых» тенденциях развития страны в последнее десятилетие свидетельствуют следующие факторы:

- структурные сдвиги в экономике, повышающие удельный вес природоэксплуатирующих и загрязняющих отраслей;
- высокий уровень показателей природоёмкости, рост их по сравнению с до-реформенным периодом;
- отрицательная динамика и величина макроэкономических показателей, в которых учитывается экологический фактор;
- несбалансированная инвестиционная политика, направленная на рост диспропорций между природоэксплуатирующими и перерабатывающими, обрабатывающими и инфраструктурными отраслями экономики;
- высокий физический износ оборудования;
- недостаточный учёт экономической ценности природных ресурсов и услуг;
- природно-ресурсный характер экспорта;

– увеличение воздействия загрязнения окружающей среды на здоровье человека.

3. Нерациональное использование природных ресурсов России. Сложившиеся экономические тенденции в стране обостряют проблему истощения природного капитала. Так, только в энергетическом секторе страны более 75 % месторождений углеводородного сырья на суше уже вовлечены в освоение, их выработанность составляет около 50 % [218]. Дальнейшие возможности расширения потенциала освоенных районов суши ограничены. Многолетняя практика форсированного наращивания добычи за счёт наиболее крупных месторождений привела к истощению их запасов. Сформировавшееся инерционное развитие экономики ставит её во всё более тесную зависимость от мировых цен на сырьё, которые и определяют рентабельность добычи. Даже в условиях высоких «докризисных» цен на природное сырьё количество рентабельных месторождений в стране сокращалось. И в случае повторения кризисных условий форсированная добыча нефти может стать значительно болезненным для экономики страны, что приведёт к ещё более тяжёлым социально-экономическим последствиям.

Заканчиваются запасы полезных ископаемых, особенно нефти и газа в Волго-Уральском и Западно-Сибирском регионах, на 70...80 % выработаны запасы нефтегазовых месторождений на Северном Кавказе, до 50...70 % — в регионах Урало-Поволжья и свыше 45 % — в Западной Сибири. Сложное положение складывается и в использовании других полезных ископаемых. На росте загрязнения окружающей среды во многих регионах страны, особенно в крупных промышленных центрах, также отражаются быстрые темпы увеличения отходов производства и потребления.

4. Влияние «утяжеления» и старения технологической базы на экономику страны. Формирование неустойчивых тенденций развития экономики России во многом объясняется недостаточным учётом экологического фактора. Для периода, начавшегося после 1990 г., характерно «утяжеление» структуры экономики страны, связанной с природоёмкой реструктуризацией экономики в пользу ресурсосберегающих и высокотехнологических производств. Так, за этот период удельный вес энергетического сектора (электроэнергетика и топливная промышленность) увеличился в 3 раза и одновременно произошло сокращение удельного веса сектора с относительно небольшим экологическим воздействием технологического машиностроения и сектора потребительских товаров (лёгкой и пищевой промышленности). «Утяжеление» структуры экономики страны способствовали также высокие цены на нефть в 2000-е гг.

В настоящее время промышленность страны более чем наполовину состоит из энергетики и металлургии, отраслей, в наибольшей степени загрязняющих окружающую среду, в то время как в мире происходит снижение доли добывающих отраслей.

Несбалансированная инвестиционная политика, ведущая к росту диспропорции между природоэксплуатирующими и обрабатывающими отраслями экономики, обостряет экологические проблемы. При отсутствии эколого-экономических барьеров и стимулов критерий эффективности один — получение быстрыми темпами значительной прибыли, прежде всего на основе эксплуатации и/или продажи природных ресурсов (нефть, газ, лес и др.).

Тезис о необходимости ухода от сырьевой экономики, её модернизации, диверсификации, переходе к инновационной наукоёмкой экономике последние годы

всё чаще повторяется президентом страны и членами правительства. Речь идёт не о простой необходимости замены фондов, которая неизбежна в силу их физической изношенности и необходимости обеспечения технологического качества замены. В России в настоящее время старые индустриальные фонды и технологии (здания, сооружения, машины, оборудование, инфраструктура и т. д.) оказывают существенное негативное влияние на природопользование, рост загрязнения окружающей среды. В нашей стране фактически половина основных фондов изношена (табл. 22.4).

Таблица 22.4

Обновление и выбытие основных фондов в 1990–2008 гг. (сопоставимые цены)

Показатель	1990	1995	2000	2005	2008
Степень износа основных фондов на начало года, %	35,1	38,6	39,4	44,3	46,3
Коэффициент обновления основных фондов, %	6,3	1,9	1,8	3,0	4,4
Коэффициент выбытия основных фондов, %	2,4	1,9	1,3	1,1	1,0

Износ оборудования в 1970 г. составлял 26 % (срок службы оборудования был 8,4 года), коэффициент износа возрос к 1990 г., а срок службы вырос до 20 лет (за рубежом — 7...8 лет). Коэффициенты обновления и выбытия основных фондов снизились с 6,3 и 2,4 в 1990 г. до 4,4 и 1,0 в 2008 г. соответственно, что говорит о полном моральном износе основных фондов. Особенно медленно обновляются фонды в химической и нефтехимической промышленности, электроэнергетике и газовой промышленности. Всё это требует принятия срочных мер по замене морально устаревшего оборудования и внедрения новых прогрессивных технологий.

Внедрение новых технологий способно ослабить воздействие экологических ограничений за счёт замены традиционных ресурсов новыми (например, традиционных топливных ресурсов на альтернативные), уменьшения затрат природных ресурсов и производимых загрязняющих веществ на единицу конечного продукта (снижения энергоёмкости), появления новых продуктов и технологий (в частности, информационных).

Однако технологический фактор может и усилить давление на экологические ограничения. Новые технологии способны увеличить экологическое воздействие и деградацию окружающей среды за счёт следующих факторов:

- увеличения масштабов воздействия из-за применения мощных машин и оборудования;
- новых регионов воздействия (например, добыча нефти и газа в районах вечной мерзлоты, на шельфе и в морях, что раньше было невозможно);
- более быстрого истощения невозобновляемых природных ресурсов, применением быстрой и масштабной добычи;
- деградации возобновляемых ресурсов, например, применением антиэкологических технологий по переработке сырья с образованием большого количества отходов.

В целом современные достижения научно-технологического прогресса, технологические нововведения, инновационная активность человечества являются экологически несбалансированными, приводящими к необратимым последствиям воздействия экономики на окружающую среду. Об этих последствиях свидетель-

ствуется нарастание экологических проблем в стране в целом и особенно в Челябинской области.

22.2. Оценка эколого-экономической эффективности промышленного производства

Одним из важнейших направлений повышения эффективности производственных процессов является совершенствование технико-технологической основы производства, его экологизация. В настоящее время такому направлению отвечают наилучшие доступные технологии (НДТ), содержащие инновационные идеи и решения, которые создают экологически безопасные технологии получения продукции. Именно поэтому на основе НДТ создаются производства, характеризующиеся как «экологически чистые» [114].

Экологически чистое производство представляет собой организационное единство технологических процессов, основанных на наилучших доступных технологиях, которое обеспечивает максимально полное использование компонентов, содержащихся в исходном минеральном сырье, минимальное загрязнение окружающей среды и высокий уровень эколого-экономической эффективности производства.

Принцип «применения наилучшей из доступных технологий», сформулированный в 1983 г. специальной Директивой Европейской комиссии, посвящённой интеграции мер по предупреждению загрязнения окружающей среды и экологическому контролю, в настоящее время является составной частью природоохранного законодательства многих стран и международных конвенций. Это объясняется тем, что внедрение НДТ способствует устойчивому развитию экономики и обеспечивает такой её структурно-технологический уровень, который содействует рациональному потреблению ресурсов, минимизации техногенного воздействия на окружающую среду как в сфере производства, так и при потреблении товаров и услуг.

В ходе анализа изменения технико-технологической основы производств, выполненного на примере предприятий цветной металлургии Урала, подтверждено на предприятиях наличие предпосылок организации экологически чистых производств, основанных на НДТ, особенности которых заключаются в следующем:

- наличие принципиально новых технологий получения продукции, исключающих технологические стадии процессов с образованием большинства отходов;
- применение процессов экологизации производств с устойчивой экономикой;
- выполнение мероприятий международной программы по охране окружающей среды, соглашения по Киотскому протоколу;
- переход предприятия на международные стандарты отчётности и агрегированные оценки развития, учитывающие влияние экологического фактора на экономику.

Переход к экологически чистым производствам требует одновременного решения экономических, технических, организационных и экологических проблем. В связи с этим предлагается ввести в оценку эколого-экономической эффективности производства критерии: рост стоимости активов компании и экологизации производств, применение которых поможет перевести проблему в плоскость хозяйственной практики.

Это особенно важно для производств, являющихся экологически чистыми, чья потенциальная стоимость существенно выше тех компаний, которые используют загрязняющие или допускающие применение загрязняющих технологий. Кроме того, включение показателей, измеряемых критерием «экологизации производства» позволяет подтвердить эффективность хозяйственной деятельности, осуществляемой без значительного ущерба окружающей среде (ОС), и оценить прирост эколого-экономической эффективности производства от снижения ущерба, наносимого ОС.

Выполненная на каждом этапе оценка прироста эффективности показала, что производства, базирующиеся на платформе НДТ, определяемые как экологически чистые, имеют высокий потенциал роста эколого-экономической эффективности:

1) увеличивается комплексность использования минеральных ресурсов, что способствует расширению номенклатуры, обеспечивающей дополнительную прибыль от выпуска продукции из полезных сопутствующих компонентов;

2) повышается технический и организационный уровень управления процессами, что приводит к экономическому и экологическому эффектам за счёт снижения выхода отходов;

3) создаётся потенциал хозяйственного роста компании и стоимости её активов в связи с введением в оценку эффективности экологической составляющей, позволяющей повысить влияние фирменных факторов на экономическую результативность её деятельности;

4) инновационность наилучших доступных технологий, позволяющая реализовать идею совместимости экономического развития с требованием сохранения природного капитала.

Таким образом, экологически чистые производства (ЭЧП) представляют ту форму организации хозяйственной деятельности предприятия, которая обеспечивает переход к модели экологически устойчивого развития, обеспечивающей заданный режим функционирования предприятия, а следовательно, и экологический ресурс как структурный элемент совокупного капитала и фактор его экономического роста.

Обосновано также применение к производствам, организованным на базе наилучших доступных технологий, маркировки «чистота технологии» и введение знака «экологически чистое производство», способствующих росту стоимости компании.

Становится очевидным тот факт, что любые достижения в экономике перечёркиваются истощением природных ресурсов, снижением ассимиляционной способности окружающей среды. Вследствие этого возникает необходимость в расширении измерений эффективности деятельности предприятий в оценках антропогенного воздействия на ОС.

В этом отношении оценка эколого-экономической эффективности производств, базирующихся на НДТ, должна строиться на рыночных критериях успешности, опираться на доходный подход и метод дисконтированных денежных потоков, генерируемых применением НДТ. С точки зрения доходного подхода, организация экологически чистых производств на базе НДТ позволяет получать выгоды от эксплуатации новых, более производительных и не загрязняющих окружающую среду технологий в виде эффекта роста рыночной стоимости компании и эффективности производства.

Всё это требует включения в состав оценки эколого-экономической эффективности производства показателя, ориентирующего на будущие экономические

выгоды. В связи с этим создаются условия для получения компанией следующих преимуществ от применения ЭЧП:

1. Потенциальная возможность маркировки по «чистоте технологии», оцениваемой критерием «степень достижения нормативного состояния окружающей среды», позволяет ввести знак «экологически чистое производство».

2. Нематериальный актив с точки зрения доходного подхода в перспективе способен увеличивать чистый денежный доход компании за счёт амортизационных отчислений.

3. Представление составляющей «прирост нематериальных активов» в качестве результата от организации экологически чистых производств в системе показателей эффективности позволяет полнее оценить экономическую и экологическую деятельность компании.

4. Организация производства на базе НДТ снижает транзакционные издержки (оппортунистического поведения, издержки измерения и т. д.) его эксплуатации [114].

Влияние экологизации деятельности промышленной компании на повышение уровня эффективности её производства возрастает в том случае, если в бухгалтерском учёте финансовых потоков будет учитываться экологический ущерб, который в настоящее время в полной мере не оценивается. В связи с этим для отображения результатов перехода на экологически чистые производства, основанные на НДТ, предлагается на базе использования категорий бухгалтерского учёта ввести понятие экологического знака (эколейбл) «экологически чистое производство».

Согласно учётной политике затраты на приобретение или создание нематериальных активов (НМА) относятся к особому типу капитальных затрат. Такие расходы капитализируются в стоимости НМА, которая амортизируется в течение срока полезного использования, определяемого организацией в установленном порядке. В связи с чем первоначальная стоимость отличительного знака «экологически чистое производство» рассматривается как сумма превышения, уплачиваемая организацией при приобретении НДТ, над расходами, которые она несла бы при покупке технологии, относимой к загрязняющей окружающую среду.

Амортизирование стоимости НМА осуществляется согласно типовому порядку в течение 10 лет при условии, что срок полезного использования не установлен. Введение знака «экологически чистое производство» в перспективе повышает результативность работы компании, так как наилучшие доступные технологии попадают в сферу объектов экологической сертификации, и по этой причине предприятия, внедряющие НДТ, могут заявлять о соответствии производства статусу «экологически чистое производство».

Специальный знак, или экологический лейбл отвечает признакам нематериальных активов по критериям международной системы финансовой отчётности МСФО 8, то есть способен приносить в будущем экономические выгоды, может быть идентифицирован и быть подконтролен компании. Кроме того, наличие экологического знака повышает рыночную стоимость компании и находит отражение в балансе через инструментарий НМА.

Признание знака «экологически чистое производство» нематериальным активом повышает потенциал рыночной стоимости компании, что в будущем обеспечит

получение дополнительной прибыли и прирост эколого-экономической эффективности производства.

Последнее должно найти отражение и в системе её оценки, расширяя модель оценки эколого-экономической эффективности производств в результате функционирования экологически чистого производства, транзакционные издержки, связанные с организацией экологически чистого производства на базе наилучших доступных технологий (ЗТЗ). В итоге выражение принимает следующий вид:

$$УЭО = ЭЭЭ/ЗЭЭ = (ВЭН + ВНА + ВЭЛ + ЗЭК + ЗЭЛ + ЗТЗ)/(ЗЭК + ЗЭЛ + ЗТЗ). \quad (22.1)$$

где $УЭО$ — совокупные эколого-экономические затраты на предприятии-производителе продукции; $ЭЭЭ$ — совокупный эколого-экономический эффект, обусловленный функционированием производства на предприятии-производителе и применением его продукции на предприятиях-потребителях; $ЗЭЭ$ — совокупные эколого-экономические дополнительные затраты, возникающие в потреблении продукции его изготовления; $ВЭН$ — экономическая выгода, полученная в результате функционирования производства на предприятии-производителе и в применении его продукции на предприятии-потребителе; $ВНА$ — выгоды от использования экознака «экологически чистое производство» на предприятии-производителе; $ВЭЛ$ — предотвращённый экологический ущерб, полученный в результате функционирования экологически чистого производства на предприятии-производителе и в сфере потребления; $ЗЭК$ — затраты экономических ресурсов функционирования экологически чистого производства, включая затраты на документальное оформление операций с НМА, и дополнительные затраты, возникающие в потреблении его продукции; $ЗЭЛ$ — дополнительные экологические затраты, связанные с функционированием экологически чистого производства.

Сложившаяся за последние двадцать лет экономическая структура регионального в стране продукта свидетельствует о росте диспропорции между используемыми производственными ресурсами и эффективностью хозяйственной системы. В настоящее время более половины предприятий чёрной и цветной металлургии сбрасывают неочищенные сточные воды в виде жидких растворов, содержащих токсичные органические и неорганические соединения, соли тяжёлых цветных металлов, мышьяка, сурьмы, цианидов, нефтепродуктов.

Так, например, медный комплекс Свердловской области, представленный главным образом ОАО «УГМК-Холдинг», является одним из самых крупных источников загрязнения ОС области как по количеству производимых отходов, так и по выбросам в атмосферу. Одним из стратегических направлений деятельности «УГМК-Холдинг» являются более полное извлечение всех ценных составляющих сырья, комплексная переработка твёрдых отходов с извлечением металлов и утилизацией отходов, использование замкнутых схем водопользования. Указанные направления соответствуют курсу экологизации производства.

Применяя принципиально новые технологические решения, отдельные предприятия группы УГМК имеют потенциальную возможность приобрести статус «экологически чистого производства», так как используемые ими в настоящее время методы получения черновой меди и переработки отходов, отвечают требованиям НДТ, для которых решающими производственно-техническими факторами становятся «чистота технологии», энергоэффективность, инновационность тех-

нико-технологических решений.

В настоящее время в систему показателей оценки эффективности предприятий медной промышленности включаются такие показатели, как снижение себестоимости производства, экономия топлива и энергоресурсов и др. Для уточнения показателей, включённых в систему, выполнен анализ эффективности производства по указанным показателям двух предприятий группы УГМК. Одно предприятие (1) имеет технологии, соответствующие требованиям НДТ, а второе (2), — не соответствующие НТД.

Анализ отчёта за 2011 г. показал, что себестоимость 1 т черновой меди предприятия 1 меньше и составляет 90,9 % себестоимости предприятия 2. Результаты анализа энергоэффективности свидетельствуют о том, что у предприятия 2, применяющего загрязняющие ОС технологии, нормы расхода по аналогичным ресурсам превышены примерно в 2 раза, чем у предприятия 1, а платежи за загрязнение ОС по сравнению с предприятием 1 выше примерно в 12 раз.

В связи с этим для полноты учёта производственных и экологических факторов систему показателей оценки эколого-экономической эффективности производства (ЭЭЭП) предложено дополнить параметрами, которые оценивают прирост экологической составляющей и подчёркивают эффективность экологически чистых производств: частные (J) и сводный индикатор эколого-экономической эффективности производства (Y_6).

К частным индикаторам, подтверждающим наличие эффекта, относятся:

1) степень комплексности и полноты извлечения полезных компонентов из природного сырья (J_k), рассчитываемая по отношению количества i -го полезного вещества, перешедшего в готовые продукты ($\Pi_{из}$), к количеству i -го полезного вещества, содержащегося в исходном сырье ($\Pi_{ис}$), в расчёте на 1 т сырья, и определяемая по формуле

$$J_k = \frac{i n \Pi_{из}}{i m \Pi_{ис}}; \quad (22.2)$$

2) степень использования образующихся отходов (J_o), характеризующая количественный уровень производственного применения образующихся отходов и оценивающая полноту использования их годового объёма образования:

$$J_o = \frac{k m Q_{ип} + Q_{ип}}{m Q_{io}}, \quad (22.3)$$

где, $Q_{ип}$ — годовой объём i -го вида отходов, использованных при производстве различных видов продукции, т; $Q_{ип}$ — годовой объём i -го вида отходов, реализованных на сторону, т; Q_{io} — общий объём образования i -го вида отходов за год, т; k — номенклатура отходов, использованных для производства продукции; m — номенклатура отходов, реализованных на сторону; n — общая номенклатура образующихся на предприятии отходов;

3) степень очистки выбросов вредных веществ в атмосферу (J_b), характеризующая сокращение массы выбросов вредных веществ в атмосферу:

$$J_b = \frac{m V_{yi}}{n V_{io}}, \quad (22.4)$$

где V_{yi} — уловленный в течение года в процессе очистки выбросов объём i -го вида вредного вещества, усл. т; V_{io} — общий объём i -го вида вредного вещества, содержащегося в образовавшихся в процессе производства выбросах, усл. т;

4) степень очистки сбросов в водоёмы (J_c), характеризующая количественный уровень сокращения вредных сбросов в открытые водоёмы:

$$J_c = \frac{W_o}{W_b}, \quad (22.5)$$

где W_o — годовой объём использованной в производстве и очищенной от вредных веществ воды, усл. т; W_b — общий годовой объём образования, использованной в производстве и загрязнённой вредными веществами воды, усл. т.

Все выше указанные показатели (J_k, J_o, J_b, J_c) формируют достигнутый уровень ЭЭЭП. Их влияние однонаправленно, то есть увеличение (уменьшение) какого-либо из них обеспечивает соответствующий рост (сокращение) результирующего показателя $Y_6 = f(J_k, J_o, J_b, J_c)$, при этом его значение положительно [115].

Таким образом, модель расчёта сводного индикатора эколого-экономической эффективности производства следующая (6):

$$Y_6 = 4 J_k J_o J_b J_c. \quad (22.6)$$

Величина индекса колеблется в пределах от 0 до 1 (может превышать единицу в случае переработки ранее размещённых отходов), чем больше значение показателя Y_6 , тем выше уровень экологической чистоты производства.

Для рассматриваемых предприятий частные индикаторы эколого-экономической эффективности производства имеют значения сводного индикатора ЭЭЭП и составляют 0,5 и 0,33 соответственно. С экологической точки зрения, показатель 0,5 ед. для предприятия 1 оценивается как приемлемый, но далёкий от нормального уровня ($Y_6 = 1$). Значение сводного индикатора, полученное по предприятию 2, равно 0,33, что свидетельствует о низком уровне эколого-экономической эффективности производства.

Кроме этого, для полноты оценки экологичности предложено ввести показатель ущербоемкости производства [244]. Ущербоемкость производства (УЕ) рассчитывается отнесением годового объёма ущерба, наносимого окружающей среде производством конкретного вида продукции (Y_i), к сумме её реализации ($V_{\text{РП}}$):

$$\text{УЕ} = \frac{iY_i}{V_{\text{РП}}}. \quad (22.7)$$

Показатель характеризует объём экологического ущерба, наносимого ОС, приходящийся на каждый рубль реализованной компанией продукции. По черновой меди ущербоемкость снижается на 33 %.

Использование показателей ущербоемкости даёт возможность решить проблему формирования экологически обеспеченной стратегии развития предприятия, но при условии трансляции информации о состоянии ОС в систему принятия стратегических решений развития предприятия. Кроме того, с этой целью целесообразно:

1) расширить показатели экологического нормирования параметром, оценивающим изменение ущербоемкости, что в стратегическом плане позволяет сформировать сценарии экономического развития, основанные на целевых показателях,

задающих предельные режимы хозяйственного функционирования, не допускающие истощения и деградации ОС;

2) внести в ГОСТ Р ИСО 14021-2000 поправку, связанную с порядком аккредитации в сфере добровольной сертификации, что позволяет запустить механизм реализации самодекларирования экологических заявлений и наладить координацию деятельности отдельных систем добровольной сертификации. Введение поправки в перспективе даст возможность реализовать предложение о внедрении в практику отличительного знака, который может быть идентифицирован как нематериальный актив;

3) внести дополнения в стандарт 14021-2000 по унификации формата документов, представляющих отчётность для получения информации о соответствии организации установленным экологическим требованиям и оценке рисков;

4) разработать формат документов, содержащих информацию, влияющую на стоимость компании при купле-продаже (о загрязнении ОС, об изменениях в природных ресурсах, являющихся результатом прошлой деятельности). Введение соответствующего положения упорядочит информацию об оценке соответствия при сертификации системы экоаудита.

Полученные результаты позволят сделать следующие выводы:

1. Важнейшими предпосылками перехода к экологически чистым производствам являются факторы развития наилучших доступных технологий, повышения комплексности использования природного сырья, увеличения объёмов производственного использования и реализации образующихся отходов.

2. На основе установленных критериев и показателей эколого-экономической эффективности производства предложено дополнить систему показателей оценки эколого-экономической эффективности производства сводным и частными индексами.

3. Применение к условиям экологически чистого производства маркировки по критерию «чистота технологии» позволяет ввести знак «экологически чистое производство» и идентифицировать его как нематериальный актив с последующим включением показателя в оценку эффективности проектов организации экологически чистых производств.

4. Предложенная схема трансляции информации о состоянии ОС в систему принятия стратегических решений развития предприятия и показатели оценки ЭЭЭП повышают объективность оценки экономической и экологической деятельности промышленной компании и ориентируют её на выбор экологически обеспеченной альтернативы развития.

22.3. Влияние метода сбора отходов и расположение предприятия по их переработке на эффективность производства

К 2009 г. на территории России: в специализированных хранилищах, накопителях, складах, могильниках, а также на полигонах, свалках и иных объектах, принадлежащих как муниципальным образованиям, так и отдельным предприятиям, из-за неудовлетворительной переработки накоплено, по разным данным, от 45 до 60 млрд т отходов, из них около 2,3 млрд т токсичных.

В нашей стране преобладают методики монетарной оценки применения отходов в производстве. Несмотря на простоту, они не учитывают ряд существенных

факторов, а именно: миграцию загрязнений в биосфере, их накопление в пищевых цепях и сетях, образование вторичных загрязнителей и т. д. Кроме того, принятые подходы не учитывают весь жизненный цикл отходов, как этого требует, в частности, действующее законодательство. При этом данные, получаемые в результате применения существующих методик для анализа систем обращения с отходами, не всегда сопоставимы [73].

Экономически обоснованный цикл произведённых потенциальных ТБО, переработанных в необходимое сырьё, не имеет решающего значения, так как влияет только на организацию сбора и транспортировку отходов. Результаты решений по управлению отходами делятся фактически на две составляющие: участие в природоохранных муниципальных и производственно ориентированных мероприятиях.

Разница между названными блоками составляет экономический интерес (мотивацию) переработчиков отходов, с одной стороны, быть необходимой инфраструктурной единицей городского хозяйства, с другой — обеспечивать производственные фонды постоянно восполняемыми ресурсами. Методы комплексного управления отходами (КУО) могут быть использованы как часть системы управления отходами производства и потребления, поскольку они ориентированы в первую очередь на привлечение населения для уменьшения объёмов ТБО.

Одним из перспективных направлений уменьшения объёмов ТБО, подлежащих захоронению или сжиганию, является изменение системы сбора ТБО в домовладениях. Проведёнными исследованиями показано, что сбор ТБО жителями в квартирах позволяет получить из всего объёма отходов до 50 % коммерчески значимых вторичных материальных ресурсов. Эти же отходы, пропущенные через мусоропровод, содержат не более 28 % коммерчески значимых вторичных материальных ресурсов.

После погрузки ТБО из-под мусоропровода в придомовый контейнер, далее из контейнера в мусоровоз, который вывозит ТБО на мусоросортировочную станцию, при самой тщательной сортировке можно получить не более 8 % коммерчески значимых вторичных материальных ресурсов.

В связи с этим это направление требует изменений в домостроительных нормах и правилах проектирования вспомогательных помещений в жилых многоквартирных домах. Кроме того, не проработан механизм извлечения из переработки конкретной коммерческой выгоды для муниципального бюджета. В настоящее время все затраты на извлечение вторичных материальных ресурсов из ТБО ложатся на муниципальные бюджеты, а доходы от их реализации получают коммерческие структуры.

Иными словами, при реализации переработанных компонентов ТБО муниципальное хозяйство получит пополняющиеся фонды, которые могут расходоваться не только на цели переработки. Они могут быть образованы не из средств от реализации вторичного сырья, а из средств от реализации товаров из него, что неэкономично. В связи с этим решение о целесообразности организации раздельного сбора вторичного сырья следует принимать после оценки рыночной ситуации, сложившейся в данном регионе, прогноза издержек и доходов, а также с учётом местной политики в области охраны окружающей среды и законодательной базы и стоимости того или иного вида вторичного сырья и направления использования отходов.

Самым важным требованием рынка является качество собираемых отходов, которое определяет реализуемость вторичного сырья и его пригодность для переработки. Конкретные требования по их качеству определяются переработчиками отходов. Расстояние до мощностей по переработке отходов производства и потребления также может оказывать влияние на цены некоторых видов вторичного сырья и, следовательно, на его конкурентоспособность по сравнению с первичным сырьём.

В связи с этим наиболее рациональным, для любых вариантов развития системы обращения с отходами производства и потребления является размещение предприятий по промышленной переработке отходов именно на территориях промышленных зон. Однако, в силу специфики в структуре инженерных сетей и в энергообеспеченности зон, на выбор площадок для объектов системы обращения с отходами производства и потребления накладываются дополнительные условия.

Таким образом, для окончательного решения вопроса о переработке отходов необходимо проведение прогнозных расчётов вариантов развития системы обращения с отходами производства и потребления с размещением перерабатывающих предприятий в специализированных коммунально-промышленных зонах из числа существующих и разрабатываемых проектов производственных зон города.

Поэтому предложена новая комплексная методика, учитывающая эффективность влияния системы обращения с отходами на окружающую среду и здоровье населения на протяжении всего жизненного цикла отходов. По указанной методике рассчитан соответствующий показатель качества системы переработки отходов, применяя который можно сопоставлять полученные данные с учётом их воздействия на здоровье населения и окружающую среду различных веществ в единообразных единицах.

Первый блок содержит расчётные материалы нормативных документов по оценке воздействия территориальной системы обращения с отходами или отдельных её объектов в пределах выбранной для анализа коммунально-промышленной зоны на окружающую среду и по проектам лимитов образования отходов для проектируемой или действующей системы (объекта) [74].

По данным экомониторинга окружающие коммунально-промышленные зоны территории условно подразделены на четыре категории по степени суммарного загрязнения всех трёх сред. Второй блок содержит пересчёт полученных официальных данных по загрязнению окружающей среды и статистические демографические данные в организменные загрязнения для населения, проживающего на исследуемой территории. При этом учитывается возрастное и половое деление населения.

Полученные среднестатистические для каждой группы населения дозы каждого из загрязняющих факторов окружающей среды анализируются с позиций экотоксикологической активности тех или иных заболеваний. Основой для этого анализа являются официальные медицинские данные по этиологии заболеваний. Затем полученные данные сопоставляются с данными официальной медицинской статистики, и по результатам сопоставительного анализа (третий блок) определяются территориальные и групповые показатели здоровья населения.

Используя официальные критерии здоровья, можно рассчитать и сопоставить их с официальными данными финансовых потерь территории за счёт временной

потери трудоспособности населением. Четвёртый блок отражает результаты технико-экономического сравнения ущерба и экономического эффекта от реализации территориального или объектового проекта в области обращения с отходами.

Затем следует вариантный анализ проекта, принятие решения о его статусе (линия принятия решения — ЛПР), при необходимости доработка технологических решений и повторный анализ. Для выбора вариантов повторного расчёта используется набор эколого-экономических индикаторов. Расчёт завершается тогда, когда достигается изначально заданное превышение экономического эффекта над экологическим ущербом.

В связи с этим разработана и опробована методика определения негативного воздействия промышленно-научного комплекса на экологию города и перспективному развитию вторичного использования ресурсов в промышленном производстве города на период до 2025 г. Разрабатывается также многофакторная методика расчёта влияния системы обращения с отходами на ОС и здоровье населения [72]. Выполненные с использованием указанной методики расчёты показали, что эколого-экономическая эффективность строительства мусороперерабатывающих предприятий в 2-3 раза большей перерабатывающей мощности позволит:

- сократить потребности в новом землеотводе на 25...32 %;
- уменьшить потребности в дорожно-транспортной сети на 15...18 %;
- снизить потребности в инженерном обеспечении объектов на 8...11 %;
- повысить рентабельность генерации всех видов энергии на МСЗ за счёт роста генерирующих мощностей;
- увеличить рентабельность сортировочных и рециклинговых предприятий за счёт увеличения объёмов переработки;
- повысить рентабельность транспортных предприятий за счёт увеличения автопарка и расширения сферы оказания транспортных услуг [71].

22.4. Методы оценки экономической и экологической эффективности переработки природных ресурсов

1. Методы оценки экологического ущерба от загрязнения окружающей среды. Под экономическим ущербом, наносимым окружающей среде переработкой природного сырья, понимаются выраженные в стоимостной форме фактические и возможные убытки, причиняемые народному хозяйству загрязнениями, или дополнительные затраты на компенсацию этих убытков. Применяется два метода определения ущерба: метод прямого счёта и эмпирический метод укрупнённого счёта. Полный годовой экономический ущерб от загрязнения $Y(p./г.)$ определяется по формуле

$$Y = Y_3 \cdot v \cdot Q_m, \quad (22.8)$$

где Y_3 — удельный ущерб от загрязнения окружающей среды на единицу выбросов, р./т; v — масса выбросов на единицу продукции, т/т; Q_m — годовой выпуск продукции, т/год [28; 97].

Экономический ущерб может быть рассчитан по формуле

$$Y_{\text{выб}} = Y_{\text{атм}} \cdot a + Y_v \cdot v + Y_{\text{зем}} \cdot d + Y_n \cdot n, \quad (22.9)$$

где $Y_{\text{выб}}$ — экономический ущерб от массы всех видов выбросов, поступающих в окружающую среду от отдельных источников или предприятия, р./год; $Y_{\text{атм}}$ — экономический ущерб, причиняемый выбросом загрязнений в атмосферный воздух, р./год; $Y_{\text{в}}$ — экономический ущерб, причиняемый годовым сбросом загрязняющих веществ в водоёмы; $Y_{\text{зем}}$ — экономический ущерб от годового нарушения и загрязнения недр, р./год; а, в, д, н — поправочные коэффициенты на степень достоверности укрупнённого метода определения как соотношение между показателем ущерба, определённого методом прямого счёта.

2. Оценка загрязнения атмосферного воздуха. Удельный ущерб, р./год, причиняемый выбросом загрязнений в окружающую среду для любого источника, определяют по формуле

$$Y_{\text{атм}} = \gamma \cdot g \cdot f \cdot M, \quad (22.10)$$

где $\gamma = 2,4$ р./усл. т — константа, которая изменяется в зависимости от курса цен; g — коэффициент относительной опасности, зависящий от типа территории (в методике он принимается равным 10 — для курортов и заповедников, 8 — для пригородных зон и зон отдыха, n — для посёлков с плотностью населения n чел./га, 0,2...0,0025 — для лесов; 0,25 — для пашен и 0,5 — для садов); f — безразмерная величина, учитывающая характер рассеивания примеси в атмосфере и зависящая от условий выброса — высоты выброса от земли, температуры и т. д. (для частиц, оседающих со скоростью 1...20 см/с, он равен 0,89...4; для частиц, оседающих со скоростью <1 см/с, он равен 0,08); M — приведённая масса годового выброса загрязняющих веществ из источника, усл. т/год.

Коэффициент относительной безопасности определяют по формуле

$$g = \sum_{i=1}^j \frac{S_i}{S_x}, \quad (22.11)$$

где S_i — площадь i -й части зоны активного загрязнения (ЗАЗ); S_x — площадь зоны активного загрязнения, определяемая по методике, га; i — номер части ЗАЗ, относящаяся к одному из типов территорий; j — общее число типов территорий, попавших в ЗАЗ.

Величину приведённой массы выброса загрязняющих веществ в атмосферу определяют по формуле

$$M = \sum_{i=1}^N A_i m_i, \quad (22.12)$$

где N — общее число загрязняющих веществ; A_i — безразмерный показатель относительной активности примеси i -го вида, усл. т/т; m_i — масса годового выброса в атмосферу, т (например, для СО принято $A = 1$; для SO_2 — 22; H_2S — 54,8; для паров фтора — 980; для коксовой и агломерационной пыли — 100 и т. п.).

3. Оценка загрязнения водоёмов. Удельный ущерб (р./т) от сброса загрязняющих веществ в K -й водоём источником загрязнения определяют по формуле

$$Y_{\text{в}} = \gamma \cdot g_{\text{к}} \cdot M, \quad (22.13)$$

где γ — константа; $g_{\text{к}}$ — константа, имеющая разные значения для различных рек (для Волги — 0,8...2,6; для Дона — 1,62...3,79). Величину приведённой массы определяют по формуле

$$M = \sum_{i=1}^N A_i m_i, \quad (22.14)$$

где A_i — показатель относительной опасности сброса, определяемый по методике; m_i — масса i -го выброса, приходящегося, например, на производство 1 т металла.

Значение показателя A_i определяют по формуле

$$A_i = \frac{1 \text{ г/м}^3}{\text{ПДК}_{\text{р/х}_i}}, \quad (22.15)$$

где $\text{ПДК}_{\text{р/х}_i}$ — определённая концентрация i -го вещества в воде водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей, г/м³ (A_i , например, равен 0,33 для взвешенных веществ, 20 — для нефтепродуктов, 100 — для меди и т. д.).

4. Оценка загрязнения земельных ресурсов. Удельный ущерб, наносимый нарушением земельных ресурсов, определяют по формуле

$$Y_s = \frac{(Y_a + Y_b + Y_s) S_h}{Q_n}, \quad (22.16)$$

где Y_a — ущерб от загрязнения атмосферы из-за нарушения земель, р./га; Y_b — ущерб от загрязнения водоёмов из-за нарушения земель, р./га; Y_s — ущерб от отчуждения земель, р./га; S_h — площадь нарушенных земель, га; Q_n — годовой выпуск продукции, т/год.

Показатели по выбросам в атмосферу рассчитывают по приведённой зависимости:

$$Y_a = V_a \cdot C_a \cdot k \cdot h \cdot z, \quad (22.17)$$

где V_a — объём пылегазообразных выбросов в атмосферу с 1 га земель, т; C_a — удельная оценка ущерба от выбросов в атмосферу в год, р./т; k — коэффициент, учитывающий зональные особенности территории; h — коэффициент, зависящий от высоты выбросов; z — коэффициент, учитывающий характер использования территории в зоне владения нарушенных земель.

Y_b рассчитывают по формуле

$$Y_b = V_b C_b, \quad (22.18)$$

где V_b — объём выноса загрязняющих веществ в водные бассейны с загрязнителями, расположенных на 1 га земель, т/га; C_b — удельная оценка ущерба от поступления загрязняющих веществ в водоёмы, р./т.

Y_s рассчитывают по формуле

$$Y_s = \sum_{n=1}^N P_n (C_1 - C_2), \quad (22.19)$$

где n — индекс вида сельскохозяйственной продукции; P_n — годовое количество недоданной сельскохозяйственной продукции из-за нарушения земель, т/га; C_1 и C_2 — себестоимость n -го вида продукции, получаемой соответственно в контрольной зоне и в зоне влияния нарушенных земель, р./т.

Полный годовой экономический ущерб от загрязнения (Y), р./т определяют по формуле

$$Y = y_s \cdot b \cdot Q_n, \quad (22.20)$$

где y_s — удельный ущерб от загрязнения окружающей среды на единицу выбросов, р./т; b — масса выбросов на единицу продукции, т/т; Q_n — годовой выпуск продукции, т.

22.5. Оценка социальной эффективности природоохранных мероприятий

Согласно ст. 29 Декларации прав и свобод человека каждый имеет право на проживание в благоприятной среде и на возмещение ущерба, причинённого его здоровью или имуществу при нарушении окружающей среды (ОС). Поэтому наряду с экологическим и экономическим ущербом определяют и социальный ущерб, наносимый здоровью человека загрязнением вредными веществами воздуха, воды, почвы. В связи с этим социальный эффект оценивают приведёнными далее экономическими показателями [122].

1. Эффект от предотвращения потерь чистой продукции ($\mathcal{E}_1$) вследствие заболеваемости человека из-за загрязнения ОС определяют по формуле

$$\mathcal{E}_1 = B_6 \cdot \Pi_{\text{ч}} \cdot (P_2 - P_1), \quad (22.21)$$

где B_6 — число работающих, отвлечённых по болезни или уходу за больными; $\Pi_{\text{ч}}$ — чистая продукция, получаемая за один человеко-день; P_1 и P_2 — трудоёмкость работника до и после проведения мероприятия, человеко-дни.

2. Эффект от сокращения выплат из фонда социального страхования ($\mathcal{E}_n$) в результате потерь по той же причине определяют по формуле

$$\mathcal{E}_n = B_3 \cdot B_n \cdot (P_2 - P_1), \quad (22.22)$$

где B_3 — число работающих, получивших пособия вследствие заболеваемости из-за загрязнения окружающей среды; B_n — средний размер пособия, р.

3. Эффект от сокращения затрат общества на лечение человека ($\mathcal{E}_л$), заболевшего в связи с загрязнением окружающей среды, определяют по формуле

$$\mathcal{E}_л = B_a \cdot D_a \cdot Z_a + B_c \cdot D_c \cdot Z_c, \quad (22.23)$$

где B_a и B_c — число больных, лечащихся соответственно амбулаторно и в стационаре от заболеваний, вызванных загрязнением окружающей среды; D_a и D_c — средняя продолжительность болезни одного больного; Z_a и Z_c — средние затраты, приходящиеся на одного больного.

4. Эффект от улучшения использования трудовых ресурсов, материалов и оборудования. В общем случае социальная эффективность определяется отношением обобщённого социального показателя к затратам, обеспечившим его достижение. Социальный результат определяют по разности показателей, характеризующих изменения в социальной сфере, в результате осуществления природоохранных мероприятий.

22.6. Экономическая эффективность малоотходных и ресурсосберегающих мероприятий и производств

1. Определение экономического эффекта малоотходных и ресурсосберегающих производств. Расчёт экономического эффекта от внедрения малоотходных и ресурсосберегающих производств проводится на основе сопоставления затрат на их осуществление с экономическим результатом, полученным при их реализации, выражающимся величиной предотвращённого экологического ущерба, наносимого загрязнением окружающей среде [122]. Общая экономическая эффективность (Θ_3), р. определяется по формуле

$$\Theta_3 = \frac{\Theta}{C + E_n \cdot K}, \quad (22.24)$$

где C — текущие затраты в течение года, р.; E_n — норматив эффективности для приведения капитальных вложений в годовой размерности; K — капитальные вложения, р.

Если Θ_3 является результатом долгосрочного мероприятия, то можно рассчитать интегральный эффект $\Sigma(C + K)$ за период, превышающий срок окупаемости $t = 1/E_n$. Тогда эффективность затрат (Θ_3) определяется по формуле

$$\Theta_3 = \frac{\Sigma \Theta}{\Sigma (C + K)}, \quad (22.25)$$

Первичный эффект ($\Theta_{пз}$) от снижения отрицательного влияния на окружающую среду рассчитывается по формуле

$$\Theta_{пз} = \frac{\Delta B}{C + E_n K}, \quad (22.26)$$

где ΔB — снижение величины отрицательного воздействия на окружающую среду, например, снижение концентрации вредных веществ в воде.

Этот же эффект можно подсчитать и по формуле

$$\Theta_{пз} = \frac{P}{C + E_n K}, \quad (22.27)$$

где P — показатель, характеризующий улучшение состояния ОС в данной местности.

2. Определение экономического эффекта от повышения производительности труда и эффективности использования оборудования. Общий экономический эффект от повышения производительности труда в отраслях материального производства рассчитывают по приросту чистой продукции, а в непроизводственной сфере — по сокращению затрат; хозрасчётный эффект — по приросту прибыли или экономии затрат.

Общий эффект от снижения расхода сырья, материалов, топлива в отходах, сточных водах, газах и пыли определяют по приросту прибыли или общей экономии по себестоимости за вычетом текущих расходов.

Общий экономический эффект от более эффективного использования оборудования (за счёт сокращения времени ремонта оборудования, роста производитель-

ности труда и т. д.) устанавливают по приросту чистой продукции. Хозрасчётный эффект рассчитывают по приросту прибыли от снижения затрат на ремонты и от увеличения службы оборудования по формуле

$$\Theta_x = L_1 - L_2 + \Phi \cdot K_p \cdot (T_2 - T_1), \quad (22.28)$$

где L_1 и L_2 — затраты на ремонт оборудования до и после внедрения мероприятий; Φ — среднегодовая стоимость оборудования; K_p — коэффициент годовой рентабельности основных фондов; T_1 и T_2 — сроки службы оборудования до и после внедрения мероприятий.

Аналогично рассчитывают общий и хозрасчётный эффекты от улучшения качества продукции, снижения затрат на очистку воздуха, воды, почвы, восстановления лесов и т. д. При выборе самого выгодного варианта предпочтение имеет вариант с наименьшими затратами, то есть когда

$$\Theta_x = C + E_n K \rightarrow \min. \quad (22.29)$$

Если внедряются мероприятия, требующие длительного срока реализации и нескольких последовательных капитальных вложений, а также изменения эксплуатационных расходов, расчёт эффекта ведётся по формуле

$$\Theta_x = \frac{\sum_{i=1}^T (K_n + K_d + C_a)}{1 + E_n}, \quad (22.30)$$

где T — общий срок проводимых мероприятий; K_n — первоначальные капитальные вложения; K_d — дополнительные капитальные вложения в первый год работы ($t = 1, 2, 3, \dots, T$); C_a — эксплуатационные расходы в t -й год; E_n — коэффициент дисконта затрат по Инструкции эффективности, равен 0,08.

Оценка экономической эффективности капитальных вложений в природоохранные мероприятия (Θ_k) проводится по формуле

$$\Theta_k = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (\Theta_{ij} - C_n)}{K_n}. \quad (22.31)$$

Полный экономический эффект оценивается приростом национального дохода, который является конечной целью применения средств на защиту окружающей среды. Он может быть выражен как разность между полными затратами всего комплекса и существующими затратами. Полные затраты можно выразить суммой затрат на природоохранные мероприятия ($\mathcal{Z}_m$) и затрат в подразделениях, на которые распространяется эффект от внедрения мероприятий ($\mathcal{Z}_n$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложившиеся экономические тенденции в России обостряют проблему истощения природного капитала. Так, только в энергетическом секторе страны более 75 % месторождений углеводородного сырья на суше уже вовлечены в освоение, их выработанность составляет около 50 % [218]. Дальнейшие возможности эффективного расширения основных видов сырья в освоенных районах суши ограничены. Многолетняя практика форсированного наращивания добычи минерального сырья за счёт наиболее крупных месторождений привела к истощению их запасов. Сформировавшееся инерционное развитие экономики страны ставит её во всё более тесную зависимость от мировых цен на сырьё, которые и определяют рентабельность его добычи и переработки, особенно по применению старых технологий. Даже в условиях высоких «докризисных» цен на природное сырьё количество рентабельных месторождений в стране постоянно сокращается. И в случае повторения кризисных условий форсированная добыча нефти и других видов природного сырья может стать болезненным для экономики страны, что приведёт к ещё более тяжёлым социально-экономическим последствиям.

Как указывалось ранее, Челябинская область обладает практически всеми необходимыми видами природного сырья стройиндустрии. Но эти запасы сырья, во-первых, недолговечны и постепенно истощаются, во-вторых, для их добычи и подготовки к переработке необходимо многообразие специальных видов оборудования и механизмов, а также применение высокого расхода энергоресурсов.

Кроме этого, как в процессе добычи и обогащения, так и при переработке природного сырья образуется огромное количество разнообразных промышленных и бытовых отходов, большинство из которых пока по разным причинам не используются как вторичное сырьё или для изготовления различных, в том числе строительных материалов, что приводит к многотоннажному накоплению отходов. В связи с этим в области назрела острая необходимость их интенсивной переработки и обезвреживания.

Особенно важно использовать накопившиеся отходы для решения важнейших проблем области: строительство нового жилья, проведение капитального ремонта многоквартирных домов, непригодных для проживания, а также расширение сети автомобильных дорог и приведение действующих дорог в нормальное состояние.

Решению этих проблем будет способствовать выполнение основных мероприятий, принятых в Программе по развитию строительных комплексов Уральского федерального округа и Челябинской области:

- формирование производственной инфраструктуры промышленности строительных материалов и стройиндустрии, обеспечивающей необходимое по масштабам, качеству и темпам устойчивое социально-экономическое развитие области;
- реализация градостроительной политики, проводимой Российской Федерацией;
- привлечение инвестиций в жилищное строительство;

- содействие комплексному развитию предприятий области для создания благоприятных условий жизнедеятельности населения;
- создание и развитие современной социальной инфраструктуры;
- возведение качественного комфортного жилья и объектов гражданского строительства;
- развитие базы жилищно-коммунального хозяйства путём ввода новых и реконструкции действующих объектов тепло-, водо-, энерго- и газоснабжения;
- решение проблем инженерного обустройства, а также транспортного строительства;
- рациональное природопользование и сохранение культурного и исторического наследия;
- дальнейшее развитие системы саморегулирования в строительном комплексе, включающее проектирование, изыскание, производство строительных материалов и осуществление строительно-монтажных работ по следующим направлениям:
 - опережающее развитие производственной базы строительства как основы надёжности функционирования строительного комплекса;
 - развитие и совершенствование сети строительно-монтажных организаций, повышение уровня их мобильности, внедрение в их практику инновационных технологий производства строительных работ;
 - снижение ресурсоёмкости и стоимости строительства за счёт совершенствования проектно-конструкторских решений зданий и сооружений, внедрения научно-технических достижений, применения современных качественно новых строительных материалов, а также производства местных строительных материалов и конструкций;
 - разработка ресурсосберегающих строительных систем для малоэтажного строительства;
 - создание системы инженерной поддержки зданий и сооружений;
 - создание системы контроля за безопасностью, сроками и качеством строительных работ, использование современных информационных технологий;
 - обеспечение принципов экологизации строительного комплекса;
 - модернизация базы промышленности строительных материалов на основе новых технологий и видов строительных материалов, необходимых для развития малоэтажного строительства;
 - обеспечение выпуска новых строительных материалов на мини-заводах, монтируемых на свободных площадях работающих предприятий.

Промышленность строительных материалов является уникальным утилизатором техногенных отходов. Более 90 % промышленных отходов составляют хвосты добычи и обогащения полезных ископаемых. С целью более активного использования крупнотоннажных отходов в промышленности и коммунальной сфере необходима утилизация техногенных отходов, что позволит создать рынок вторичных ресурсов. Перспективы развития рынка строительных материалов напрямую зависят от темпов строительства жилья и объектов инфраструктуры.

Целью развития жилищного строительства является расширение массового строительства жилья экономического класса, отвечающего стандартам ценовой доступности, энергоэффективности и экологичности, предусматривающих следующие мероприятия:

-
- введение упрощённого порядка предоставления земельных участков под малоэтажное жилищное строительство;
 - разработка документов территориального планирования;
 - комплексное развитие коммунальной инфраструктуры для жилищного строительства;
 - развитие социальной инфраструктуры для строительства жилья эконом-класса;
 - стимулирование частной инициативы граждан;
 - формирование условий для создания жилищных некоммерческих объединений граждан, в том числе жилищно-строительных кооперативов;
 - наращивание объёмов строительства жилья для предоставления его по договорам социального найма;
 - разработка и реализация механизмов защиты прав граждан, вложивших собственные и (или) заёмные средства в строительство жилья;
 - развитие местной строительной индустрии и промышленности строительных материалов;
 - реализация проектов комплексного освоения территорий для жилищного строительства;
 - осуществление мероприятий по обеспечению жильём семей, имеющих право воспользоваться средствами материнского капитала в целях улучшения жилищных условий.

Производительность труда в строительном комплексе и промышленности строительных материалов в 2020 г. (по сравнению с 2009 г.) может возрасти в 1,7...1,9 раза, доля инновационной продукции увеличиться на 15...20 %, а энергоёмкость производства должна снизиться как минимум на 20...25 %.

Выполнение этих мероприятий позволит в значительной степени ускорить строительство новых комфортабельных и реконструкцию старых объектов жилого фонда, приостановить накопление отходов производств и потребления, что не только снизит загрязнение атмосферы, но улучшит жилищные условия населения области и увеличит их продолжительность жизни.

Основными направлениями решения сложившихся проблем в сфере обращения с отходами в Уральском федеральном округе и Челябинской области являются:

- внедрение существующих и разработка недостающих инновационных технологий утилизации и переработки отходов производства и потребления;
- активизация деятельности органов местного самоуправления;
- разработка и реализация комплексных экологических программ, направленных на решение проблем отходов производства и потребления, образующихся и размещаемых на их территориях;
- разработка генеральных схем очистки территорий муниципальных образований;
- организация раздельного сбора и размещения отходов производства и потребления;
- строительство предприятий по утилизации отходов производства и потребления (заводы по переработке твёрдых бытовых отходов), в том числе межмуниципальных комплексов по переработке бытовых отходов;
- ликвидация несанкционированных объектов размещения отходов;

– введение дополнительных мер стимулирования предприятий, занимающихся переработкой и утилизацией отходов.

Эффективным механизмом обеспечения экологической безопасности в сфере обращения с отходами должна стать долгосрочная целевая региональная программа комплексной переработки и утилизации производственных и бытовых отходов на территории промышленного Урала. Разработка и реализация указанной программы должны осуществляться на региональном и межрегиональном уровнях без законодательного и финансового участия федеральных властей.

Первоочередным крупным инвестиционным проектом этой программы должен стать проект строительства предприятий по переработке и утилизации производственных отходов на территории промышленного Урала и Челябинской области. Актуальной проблемой Урала является также восстановление и сохранение плодородия почв и средозащитных функций лесов.

Выполнение мероприятий этих программ в значительной мере расширит производство строительных материалов не только за счёт увеличения природного сырья, но и переработки промышленных и бытовых отходов, что ускорит строительство нового жилого фонда и реконструкцию старого, а также увеличит объёмы строительства автодорог высокого класса. Всё это позволит значительно повысить жизненный уровень и продолжительность жизни населения области.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абдрахимова, Е. С. Технологические принципы использования отходов минеральной ваты и физико-химические процессы при обжиге керамического кирпича / Е. С. Абдрахимова, Е. В. Вдовина. Самара : Центр перспектив. развития, 2009. 89 с.
2. Абросимов, А. А. Экология переработки углеводородных систем / А. А. Абросимов. М. : Химия, 2002. 475 с.
3. Абызов, А. Н. Жаростойкие бетоны на вяжущем и заполнителях из отходов алюминотермического производства ферросплавов / А. Н. Абызов, В. М. Рывтин, В. А. Абызов, В. А. Хватов // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобриец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 162–165.
4. Абызов, А. Н. Жаростойкие и теплоизоляционные бетоны на основе шлаков цветной металлургии / А. Н. Абызов // Новые методы геологического изучения, добычи и переработки руд цветных и благородных металлов : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 195–196.
5. Абызов, А. Н. Лёгкие жаростойкие бетоны на основе промышленных отходов / А. Н. Абызов, В. А. Магилат, Ч. Г. Пак // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 118–119.
6. Абызов, А. Н. Получение фосфатных жаростойких материалов на основе промышленных отходов методом самораспространяющегося экзотермического синтеза / А. Н. Абызов // Жаростойкие бетоны, материалы и конструкции. Челябинск : УралНИИстройпроект, 1981. С. 87–93.
7. Абызов, А. Н. Промышленные отходы как сырьё для производства жаростойких фосфатных материалов: классификация и принципы / А. Н. Абызов // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 92–96.
8. Абызов, А. Н. Разработка и опыт применения жаростойких бетонов на основе шлаков алюминотермического производства / А. Н. Абызов, В. М. Рывтин, В. А. Перепелицин, В. Г. Игнатенко // Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 89–92.
9. Абызов, А. Н. Шлаки выплавки вторичного алюминия как компоненты для производства жаростойких материалов / А. Н. Абызов, О. А. Клинов // Новые методы геологического изучения, добычи и переработки руд цветных и благородных металлов : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 197–199.
10. Абызов, В. А. Жаростойкие бетоны на фосфатном вяжущем и заполнителях из кремнеграфитовых и алюмохромсодержащих промышленных отходов / В. А. Абызов, Ч. Г. Пак, В. М. Батрашов // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобриец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 165–168.
11. Абызов, В. А. Жаростойкий газобетон на основе промышленных отходов и модифицированного фосфатного связующего / В. А. Абызов, О. А. Клинов // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Строительство и архитектура. 2001. № 5, вып. 1. С. 21–24.
12. Абызов, В. А. Жаростойкий фосфатный газобетон с огнеупорными волокнистыми промышленными отходами / В. А. Абызов, О. А. Клинов // Использование отходов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности : сб. науч. ст. науч.-практ. конф. Челябинск, 2004. С. 80–82.

13. Абызов, В. А. Разработка фосфатного связующего для жаростойкого газобетона / В. А. Абызов, Б. Я. Трофимов // Строительство и образование : сб. науч. тр. Екатеринбург : УГТУ, 1998. С. 181–185.
14. Абызов, В. А. Фосфатные клеи и растворы на основе дисперсных высокоглинозёмистых промышленных отходов / В. А. Абызов, Е. Н. Ряховский, В. А. Магилат // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобривец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 193–195.
15. Агеев, С. Г. Промышленная экология / С. Г. Агеев, И. П. Добровольский ; под ред. И. П. Добровольского. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2009. 297 с.
16. Акимов, А. Е. Применение токов СВЧ для повышения характеристик дорожных битумов / А. Е. Акимов, В. В. Ядыкина, А. М. Гридчин // Строит. материалы. 2010. № 1. С. 12–14.
17. Аксёнов, А. В. Разработка атмосферостойкого композитного материала для защиты металлоконструкций нефтегазового комплекса при пожарах / А. В. Аксёнов, И. А. Иванов // Изв. вузов. Нефть и газ. 2007. Вып. 3. С. 51–56.
18. Антипина, С. А. Роль волластонита в формировании структуры газосиликата / С. А. Антипина, В. Н. Смирнская // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий : материалы III Всерос. науч. конф., Томск, 2–4 сент. 2004 г. Томск, 2004. С. 6–8.
19. Антипина, С. А. Термосиликатный материал для алюминиевой промышленности / С. А. Антипина, В. Н. Смирнская // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья : материалы Всерос. науч.-практ. конф. Белокуриха, 2005. С. 72–76.
20. Ахлюстин, А. С. Разработка и внедрение технологий локального обезвреживания гальванических стоков и систем замкнутого цикла водоснабжения / А. С. Ахлюстин // Проблемы водохозяйственного комплекса. Водные ресурсы Южного Урала – 2004 : сб. науч. ст. науч.-практ. конф., Челябинск, 27–28 апр. 2004 г. Челябинск : Челяб. Дом учёных, 2004. С. 232–234.
21. Ахтямов, Э. Р. Использование отходов ЧЭМК в составе лёгких жаростойких вермикулитобетонов / Э. Р. Ахтямов // Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 109–113.
22. Ахтямов, Р. Р. Применение металлургических шлаков при производстве шлакощелочных блоков / Р. Р. Ахтямов // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 84–89.
23. Ахтямов, Р. Р. Применение шлакощелочных вяжущих — резерв экономии цемента / Р. Р. Ахтямов // Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 81.
24. Багаутдинов, А. А. Утилизация асбестоцементных отходов в производстве строительных материалов / А. А. Багаутдинов, С. М. Нейман // Строит. материалы. 1993. № 4. С. 5–7.
25. Багров, Б. О. Жаростойкие бетоны / Б. О. Багров, Б. А. Усов, В. Д. Савин. М. : Стройиздат, 1964.
26. Баженов, Ю. М. Применение промышленных отходов в производстве строительных материалов / Ю. М. Баженов, П. Ф. Шубёнкин, Л. И. Дворкин. М. : Стройиздат, 1986.
27. Баранов, Е. В. Исследование физико-химических процессов при гидротермальной обработке техногенных стёкол / Е. В. Баранов // Изв. Тульс. гос. ун-та. Сер. Строит. материалы, конструкции и сооружения. 2006. Вып. 10. С. 3–7.
28. Бархатов, В. И. Повышение эффективности переработки нефти и использования получаемых продуктов : монография / В. И. Бархатов, И. П. Добровольский. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2013. 321 с.
29. Бархатов, В. И. Проблема развития производственных сил в национальной экономике / В. И. Бархатов, Д. И. Батманов, Ю. Ш. Капкаев // Вестн. Челяб. гос. ун-та. 2015. № 18 (373). Экономика. Вып. 51. С. 9–17.
30. Бархатов, В. И. Рациональное использование природных ресурсов Челябинской области : монография : в 2 ч. / В. И. Бархатов, И. П. Добровольский, Ю. Ш. Капкаев. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2015.

31. Батманов, Д. И. Проблемы деиндустриализации и реиндустриализации в российской экономике // Д. И. Батманов, Ю. Ш. Капкаев // Вестн. Челяб. гос. ун-та. 2017. № 2 (398). Экон. науки. Вып. 56. С. 58–64.
32. Баширов, В. В. Способы переработки нефтешламов / В. В. Баширов, Д. М. Бриль, В. М. Фердман, Р. Г. Тухбатуллин, Г. П. Харланов // Защита от коррозии и охрана окружающей среды. 1994. № 10. С. 7–15.
33. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. Л. : Химия, 1974. 656 с.
34. Бикчентаева, А. Г. Влияние добавок мазута на углеводородную эмульсию с водной дисперсной фазой / А. Г. Бикчентаева, А. А. Десяткин, А. Ф. Ахметов // Башк. хим. журн. 2003. Т. 10, № 3. С. 57–59.
35. Бикчентаева, А. Г. Исследование обезвоживающего воздействия мазута на нефтешламную эмульсию / А. Г. Бикчентаева, А. А. Десяткин, А. Ф. Ахметов // Мировое сообщество: проблемы и пути решения : сб. науч. ст. Уфа : УГНТУ, 2003. Вып. 14. С. 151–154.
36. Битумные эмульсии в дорожном строительстве : учеб.-справ. пособие / сост. : Ю. В. Соколов, В. Н. Шестаков. Омск : Омск. Дом печати, 2000. 256 с.
37. Боброва, Г. И. Жаростойкие слюдосодержащие материалы для электроизоляции / Г. И. Боброва, В. Г. Гаврилов, С. А. Суворов, Т. И. Шишилова. Иркутск, 1992. 144 с.
38. Боброва, Г. И. Новые жаростойкие слюдопластовые материалы и электронагревательные элементы на их основе / Г. И. Боброва, В. Г. Гаврилов, В. С. Гильманшин, Т. И. Новгородская // Высокие давления и свойства материалов : сб. науч. тр. Ин-та проблем материаловедения Акад. наук УССР. Киев, 1988.
39. Боброва, Г. И. Электронагревательные устройства для оборудования по переработке термопластичных материалов / Г. И. Боброва, Н. М. Ломарёва, В. И. Семенец // Получение и свойства тонких плёнок : сб. науч. тр. Акад. наук УССР. Киев, 1982.
40. Боженков, П. И. Комплексное использование минерального сырья для производства строительных материалов / П. И. Боженков. Л. ; М. : Стройиздат, 1963.
41. Бубнов, А. А. Природоохранная технология обезвреживания шламохранилища г. Карабаша / А. А. Бубнов, А. И. Вейс, Н. А. Леонтьева и др. // Промышленная экология : сб. тез. докл. науч. практ. конф., 18–19 окт. 2000 г. : IV Междунар. специализир. выст. «Машиностроение – 2000. Промышленная экология». Челябинск, 2000. С. 34–36.
42. Будницкий, Г. А. Армирующие волокна для композиционных материалов / Г. А. Будницкий // Хим. волокна. 1990. № 2. С. 5–13.
43. Бутт, Ю. М. Портландцемент / Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев. М. : Стройиздат, 1974. 341 с.
44. Валеев, М. Д. Выбор технологии переработки нефтешламов на предприятиях АНК «Башнефть» / М. Д. Валеев, Д. М. Бриль, Р. З. Миннигалимов // Сборник научных трудов БашНИПИнефть. Вып. 92. Уфа, 1997. С. 21–28.
45. Варшавский, В. Я. Кинетика и механизм термических превращений ПАН-волокон / В. Я. Варшавский. М. : НИИТЭХИМ, 1989.
46. Вдовина, Е. В. Исследование механизма формирования глазури в процессе обжига глазурованного кирпича на основе бейделлитовой глины и отходов производства минеральной ваты / Е. В. Вдовина, В. З. Абдрахимов // Науч. вестн. Воронеж. гос. архитектур.-строит. ун-та. Строительство и архитектура. 2011. № 1 (21). С. 40–47.
47. Вдовина, Е. В. Термические исследования керамических масс на основе бейделлитовой глины и отходов производства минеральной ваты / Е. В. Вдовина, В. З. Абдрахимов // Изв. ОрёлГТУ. Строительство и реконструкция. 2010. № 4 (30). С. 50–52.
48. Вдовина, Е. В. Физико-химические процессы в керамических материалах на основе бейделлитовой глины и отходов производства минеральной ваты при различных температурах обжига / Е. В. Вдовина, В. З. Абдрахимов // Строит. вестн. Рос. инженер. акад. 2010. Вып. 11. С. 47–51.
49. Веренько, В. А. Надёжность дорожных одежд : учеб. пособие / В. А. Веренько. Минск : БГПА, 2002. 120 с.
50. Веренько, В. А. Новые материалы в дорожном строительстве : учеб. пособие / В. А. Веренько. Минск : Технопринт, 2004. 170 с.

51. Вержинская, С. В. Химия и технология нефти и газа : учеб. пособие / С. В. Вержинская, Н. Г. Дигуров, С. А. Синицын. М. : Инфра-М, 2007. 300 с.
52. Винокуров, М. Лечим раны планеты / М. Винокуров, В. Ляхова // Технадзор. 2010. № 10. С. 48–49.
53. Владимиров, В. С. Переработка и утилизация нефтешламов резервуарного типа / В. С. Владимиров, Д. С. Корсун, И. А. Карпухин, С. Е. Мойзис. М. : Наука, 2005. 192 с.
54. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. М. : Стройиздат, 1979. 358 с.
55. Волков, Ю. В. Морфология полиакрилонитрильного волокна в зависимости от метода формования / Ю. В. Волков, В. О. Горбачёва [и др.] // Хим. волокна. 1976. № 2. С. 47–49.
56. Воробьёв, В. А. Строительные материалы : учеб. для вузов / В. А. Воробьёв, А. Г. Комар. М. : Стройиздат, 1971. 456 с.
57. Гаврилов, М. З. Структура и механизм образования ПАН-волокон / М. З. Гаврилов, И. Н. Ермоленко // Вестн. Акад. наук БССР. 1975. № 3. С. 32–36.
58. Гайгалас, К. Исследование асбестоцементных отходов как сырья для изготовления термоизоляционных изделий / К. Гайгалас // ВНИИтеплоизоляция : сб. тр. 1967. Вып. 2. С. 249–253.
59. Гайфуллина, А. А. Повышение морозостойкости бетона дорожных плит при использовании отходов ферросплавного производства / А. А. Гайфуллина, Е. А. Гамалий // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. работ межрегион. конф. Челябинск : ЮУрГУ, 2013. С. 195–199.
60. Гамалий, Е. А. Горелые породы шахтных терриконов — перспективный источник минерального сырья / Е. А. Гамалий, Б. В. Боченин // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 113–116.
61. Гамалий, Е. А. Использование горелых пород шахтных терриконов в производстве строительных материалов / Е. А. Гамалий, С. П. Горбунов // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобривец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 150–157.
62. Гареев, Р. Р. Новые перспективы в получении огнеупорных вяжущих / Р. Р. Гареев // Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 102–104.
63. Гареев, Р. Р. Получение огнеупорных бетонов на основе белито-периклазовых композиций / Р. Р. Гареев, А. С. Королёв, М. Х. Шаимов, Б. Я. Трофимов // Новые огнеупоры. 2007. № 1. С. 25–27.
64. Гивен, Г. Текстура металлических материалов / Г. Гивен, Н. Вассерман. М. : Металлургия, 1969.
65. Гладких, К. В. Изделия из ячеистых бетонов на основе шлаков и зол / К. В. Гладких. М., 1976.
66. Гладких, К. В. Шлаки — не отходы, а ценное сырьё / К. В. Гладких. М. : Стройиздат, 1966.
67. Глауконит — калийное удобрение и минерал, пригодный для реабилитации загрязнённых радионуклидами земель : сб. докл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2003. 55 с.
68. Глуховский, В. Д. Основы технологии отделочных, тепло- и гидроизоляционных материалов / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова, Л. А. Шейнич, А. Г. Гелевера. Киев : Виша шк., 1986. 303 с.
69. Голубев, А. А. Безотходная утилизация коммунальных отходов / А. А. Голубев // Охрана природы Южного Урала : обл. экол. альм. Челябинск, 2008. С. 45–49.
70. Голубев, В. А. Исследование свойств смешанных щёлочесиликатных вяжущих / В. А. Голубев, Н. С. Семейных, С. А. Сеньков // Строительство и образование : сб. науч. тр. Екатеринбург, 2002. С. 193–195.
71. Гонопольский, А. М. Актуальные проблемы в области управления отходами производства и потребления с перспективой создания нормативно-законодательной базы в России / А. М. Гонопольский, С. Ю. Осадчий, С. В. Змеев // Экология и промышленность России. 2009. № 12. С. 29–31.
72. Гонопольский, А. М. Комплексная методика оценки влияния системы обращения с отходами на окружающую среду / А. М. Гонопольский, С. Ю. Осадчий, А. М. Матягина // Экология и пром-сть России. 2009. № 10. С. 24–26.

-
73. Гонопольский, А. М. Методика расчёта влияния системы обращения с отходами на окружающую среду / А. М. Гонопольский, С. Ю. Осадчий, А. М. Матягина // *Экология и пром-сть России*. 2009. № 7. С. 43–45.
74. Гонопольский, А. М. Пути предотвращения кризиса систем обращения с отходами в крупных городах России / А. М. Гонопольский, С. Ю. Осадчий, А. М. Матягина, А. В. Цыбин // *Безопасность в техносфере*. 2009. № 6. С. 37–43.
75. Горбунов, С. Золы уноса — эффективный компонент бетонов / С. Горбунов, С. Якимова // *Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий* : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобривец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 147–149.
76. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных материалов : учеб. для вузов / Ю. П. Горлов, А. П. Мернин, А. А. Устенко. М. : Стройиздат, 1980. 399 с.
77. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий : учебник / Ю. П. Горлов. М. : Высш. шк., 1989. 380 с.
78. Горчаков, Г. И. Строительные материалы : учеб. пособие / Г. И. Горчаков, Ю. М. Баженов ; под общ. ред. Г. И. Горчакова. Владимир : Союзполиграфпром, 1986. 686 с.
79. ГОСТ 31015-2002. Смеси асфальтобетонные и асфальтобетон щебёночно-мастичные. Технические условия.
80. Граблин, А. В. Стратегия упреждающего развития в условиях трансформации мировой экономики / А. В. Граблин, Ю. Ш. Капкаев // *Теория и практика управления: ответы на вызовы инновационного развития* : материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов, магистров и молодых учёных, Москва, 6 дек. 2013 г. М. : РЭУ им. М. А. Плеханова : Палеотип, 2013.
81. Гронь, В. А. Проблемы образования, переработки и утилизации нефтешламов / В. А. Гронь, В. В. Коростовенко, С. Г. Шахрай [и др.] // *Успехи соврем. естествознания*. 2013. № 9. С. 159–162.
82. Губская, А. Г. Асбестоцементные отходы: возможности использования для производства строительных материалов / А. Г. Губская, Л. В. Васильева // *Архитектура и строительство*. 2010. № 5 (216).
83. Данилин, Л. Д. Модифицированные микросферы для очистки жидких отходов от радионуклидов и тяжёлых металлов / Л. Д. Данилин, В. С. Дрожжин, А. А. Крыжановский [и др.] // *Труды РФЯЦ—ВНИИЭФ*. Вып 9. Саров : Изд-во РФЯЦ—ВНИИЭФ, 2005. С. 294–299.
84. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. И. Дворкин, И. А. Пашков. Киев : Вища шк., 1989. 208 с.
85. Дворянинов, Н. А. Новые технологические решения для переработки кислых гудронов и нефтешламов в товарные виды продукции [Электронный ресурс] / Н. А. Дворянинов, А. Д. Зорин, Е. Н. Каратаев, В. Ф. Занозина. URL: <http://www.npocosystems.com>
86. Делицын, Л. М. Инновационная технология глубокой и полной переработки зольных отходов угольных ТЭС как альтернатива традиционному накоплению и складированию / Л. М. Делицын, А. С. Власов, Ю. В. Рябов // *Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий* : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобривец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 103–108.
87. Десяткин, А. А. Разработка технологии утилизации нефтяных шламов : автореф. дис. ... канд. техн. наук / А. А. Десяткин. Уфа, 2004. 19 с.
88. Диаграммы состояния силикатных систем : справочник / под ред. Н. А. Торопова. М. : Наука, 1970.
89. Добровольский, И. П. Железосодержащие пигменты на основе конверторных шламов / И. П. Добровольский, П. Н. Рымарев // *Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса* : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 105–108.
90. Добровольский, И. П. Использование отработанных растворов травления металлов в качестве сырья для производства строительных материалов / И. П. Добровольский, А. Б. Селихов // *Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения* : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 66–69.

91. Добровольский, И. П. Переработка промышленных отходов Челябинской области / И. П. Добровольский, И. Я. Чернявский, А. Н. Абызов, Ю. Е. Козлов. Челябинск, 2000. 256 с.
92. Добровольский, И. П. Перспективные методы очистки пиролизного газа от низкопроцентных токсичных примесей / И. П. Добровольский, О. В. Васильев // Междунар. науч.-исслед. журн. Хим. науки. 2012. Октябрь. С. 2227–2333.
93. Добровольский, И. П. Перспективные технологии переработки солянокислых отработанных травильных растворов с получением бишофита, пигментов и коагулянтов / И. П. Добровольский, А. Б. Селихов // Вестн. Челяб. гос. ун-та. 2008. № 17 (118). Экология. Природопользование. Вып. 3. С. 28–31.
94. Добровольский, И. П. Пигменты и наполнители из новых видов сырья и отходов производств / И. П. Добровольский, А. А. Дробышев, В. Ю. Первушин, С. А. Сюткин. Челябинск : Площадь Эволюции, 2001. 112 с.
95. Добровольский, И. П. Процессы и аппараты защиты окружающей среды : учеб. пособие / И. П. Добровольский, Н. А. Плохих, Н. Т. Шеремет ; под ред. И. П. Добровольского. Челябинск : Челяб. гос. ун-т, 2007. 336 с.
96. Добровольский, И. П. Технология переработки отходов : учеб. пособие / И. П. Добровольский, Н. А. Плохих. Челябинск : Челяб. гос. ун-т, 2000. 219 с.
97. Добровольский, И. П. Химические проблемы экологии : монография / И. П. Добровольский, О. В. Васильев, Ш. Ш. Ягафаров. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2012. 225 с.
98. Добровольский, И. П. Экологическая безопасность / И. П. Добровольский, О. В. Васильев, Н. Т. Шеремет. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2009. 307 с.
99. Доклад о результатах за 2012 и 2013 гг. и основных направлениях деятельности на 2014–2016 гг. Министерства строительства, инфраструктуры и дорог Челябинской области. Челябинск, 2014 г.
100. Дрожжин, В. С. Метод сортировки микросфер для лазерного термоядерного синтеза / В. С. Дрожжин, В. П. Чудинов // Квантовая электроника. 1984. Т. 11, № 8. С. 1594–1600.
101. Дудышев, В. Д. Утилизация нефтешламов / В. Д. Дудышев // Экология и пром-сть России. 2002. № 5. С. 7–9.
102. Елисеева, Н. Н. Неавтоклавный пенобетон на основе стабилизатора коллоидной природы / Н. Н. Елисеева // Изв. Петерб. гос. ун-та путей сообщения. 2010. № 3. С. 23.
103. Зализовский, Е. В. Лёгкий жаростойкий бетон на ВГЦ из шлаков алюминотермического производства / Е. В. Зализовский, О. И. Василец, О. А. Завьялов, Т. В. Абызова // Жаростойкий бетон и железобетон на основе шлаков, вермикулита и их применение в тепловых агрегатах промышленности строительных материалов : тез. докл. и сообщ. Всесоюз. конф., Челябинск, 22–24 июня 1977 г. Челябинск : УралНИИстромпроект, 1977. С. 75–77.
104. Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства. Получение. Применение / А. К. Запольский, А. А. Баран. Л. : Химия, 1987. 208 с.
105. Инженерная экология и экологический менеджмент / под ред. Н. И. Иванова, И. М. Фадина. М. : Логос, 2002. 528 с.
106. Исаева, А. С. Перспективы повышения конкурентоспособности регионов в условиях санкций и снижения цены на нефть / А. С. Исаева, Ю. Ш. Капкаев // Россия в меняющемся мире: социально-экономические, политические и гуманитарные ориентиры : материалы XXXII междунар. науч.-практ. конф., Урал, 20 апр. — 20 мая 2015 г. М. : Акад. труда и социал. отношений, 2015. С. 42–46.
107. Использование отходов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности : сб. науч. ст. науч.-практ. конф. Челябинск, 2004.
108. Исраилова, З. С. Влияние термического воздействия на структуру и свойства нефтяных битумов / З. С. Исраилова, Н. А. Страхова // Вестн. Моск. гос. обл. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. 2012. № 1. С. 385–386.
109. Исраилова, З. С. Влияние химического состава битума на водостойкость асфальтобетона / З. С. Исраилова, Н. А. Страхова, П. С. Памаева // Вестн. Моск. гос. обл. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. 2008. № 5. С. 337–339.
110. Капкаев, Ю. Ш. Влияние факторов социально-экономической среды на уровень жизни населения // Ю. Ш. Капкаев, И. П. Добровольский // Вестн. Челяб. гос. ун-та. 2015. № 11 (366). Экономика. Вып. 49. С. 56–63.

111. Капкаев, Ю. Ш. Выбор между благосостоянием и комфортом в контексте устойчивого развития / Ю. Ш. Капкаев // Устойчивое развитие в неустойчивом мире : сб. тр. Междунар. междисциплинар. науч. конф., Челябинск, 2014. М. : Перо, 2014.
112. Капкаев, Ю. Ш. Повышение экономической эффективности с использованием инновационных технологий переработки отходов в нефтегазовом комплексе / Ю. Ш. Капкаев // Научно-технические технологии в решении проблем нефтегазового комплекса : материалы Междунар. молодёж. науч. конф., Уфа, 23 дек. 2016 г. / отв. ред. К. Ш. Ямалетдинова. Уфа, 2016. С. 282–286.
113. Капкаев, Ю. Ш. Ресурсы Челябинской области как основа формирования комфортной среды жизнеобеспечения населения / Ю. Ш. Капкаев // Вестн. Челяб. гос. ун-та. 2015. № 12 (367). Экономика. Вып. 50. С. 71–78.
114. Карелов, А. С. Концептуальные основы формирования механизма оценки эколого-экономической эффективности безотходных производств / А. С. Карелов, А. Д. Выварец, А. М. Полянский // Рос. предпринимательство. 2007. № 2. С. 143–146.
115. Карелов, А. С. Оценка эффективности производства в условиях его экологизации / А. С. Карелов, И. С. Белик // Вестн. Кемер. гос. ун-та. 2011. № 4. С. 248–255.
116. Карпухин, И. А. Переработка и утилизация нефтешламов резервуарного типа / И. А. Карпухин // Нефтегазовое дело. 2009. № 8. С. 32–40.
117. Каррер, П. Курс органической химии / П. Каррер ; пер. с нем. под ред. М. Н. Колосова. Л. : Химия, 1962. 1216 с.
118. Кирилов, Ю. А. Влияние структуры и свойств окалина на качество поверхности при горячей обработке металла давлением / Ю. А. Кирилов, Л. Х. Дмитриев, Э. Ю. Колпишон, В. В. Лебедев // Металловедение и терм. обработка металла. 2000. № 7. С. 36–38.
119. Кирюхин, Г. Н. Опыт устройства дорожных покрытий из щебёночно-мастичного асфальтобетона в России / Г. Н. Кирюхин // Вестн. Харьк. нац. автодорож. ун-та. 2006. № 34–35.
120. Климентьева, В. С. Исследование теплофизических свойств огнеупорных растворов на фосфатные связующие / В. С. Климентьева, Б. Л. Красный, В. Г. Комлев // Огнеупоры. 1983. № 5. С. 39–43.
121. Клинов, О. А. Повышение эффективности жаропрочных фосфатных материалов введением добавок огнеупорного волокна / О. А. Клинов // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 122–124.
122. Колесников, С. И. Экономика природопользования : учеб.-метод. пособие / С. И. Колесников. Ростов н/Д., 2000.
123. Комар, А. Г. Строительные материалы и изделия : учеб. для студентов специальности «Экономика и управление в строительстве» / А. Г. Комар. Ярославль, 1988. 528 с.
124. Комар, А. Г. Технология производства строительных материалов : учеб. для вузов / А. Г. Комар, Ю. М. Баженов, Л. М. Сулименко. М. : Высш. шк., 1984. 408 с.
125. Комиссаренко, Б. С. Керамзит и керамзитобетон : учеб. пособие для вузов / Б. С. Комиссаренко, А. Г. Чикноворян. М. : Ассоц. строит. высш. учеб. заведений, 1993. 284 с.
126. Комплексный доклад об охране окружающей природной среды Челябинской области в 2011 году. Челябинск, 2012. 185 с.
127. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / А. А. Конкин. М., 1974. 400 с.
128. Копейкин, В. А. Материалы на основе металлофосфатов / В. А. Копейкин, А. П. Петрова, И. Л. Рашкован. М. : Химия, 1976. 200 с.
129. Коренькова, С. Ф. Принципы формирования структуры ограждающих конструкций с применением наполненных пенобетонов / С. Ф. Коренькова, В. Ю. Сухов, О. А. Верёвкин // Строит. материалы. 2000. № 8. С. 29–32.
130. Королёв, И. В. Дорожно-строительные материалы : учеб. для техникумов / И. В. Королёв, В. Н. Финашин, Л. А. Феднер. М. : Транспорт, 1988. 304 с.
131. Королёв, И. В. Пути экономии битума в дорожном строительстве / И. В. Королёв. М. : Транспорт, 1986. 149 с.
132. Кортянович, К. В. Влияние отдельных и комбинированных добавок на свойства дорожных битумов / К. В. Кортянович, Ю. В. Толченникова, Н. Г. Евдокимова // Наука, технология, производство : материалы межвуз. науч.-техн. конф. Уфа, 2005. С. 70–75.

133. Кортянович, К. В. Модификация дорожных битумов комбинированными добавками / К. В. Кортянович, А. В. Халимов // Нефтегазовые и химические технологии : тез. докл. III Всерос. науч.-практ. конф. Самара : Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2005. С. 34.
134. Крамер, Л. Я. Влияние содержания шлака в цементе на морозостойкость тяжёлого бетона / Л. Я. Крамер, Б. Я. Трофимов, К. В. Шулдяков // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобриец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 168–183.
135. Крамер, Л. Я. Золы ТЭС и их применение в строительстве / Л. Я. Крамер // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 52–55.
136. Крамер, Л. Я. Отходы добычи и обогащения Саткинских магнезитовых руд и возможности их применения в строительстве / Л. Я. Крамер, Т. Н. Черных // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобриец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 141–143.
137. Красный, Б. Л. Использование кладочных растворов на алюмохромфосфатной связке для футеровки вращающихся печей глинозёмного производства / Б. Л. Красный, О. Н. Дементьева, А. К. Стяжкин, С. В. Деев // Цвет. металлургия. 1978. № 13. С. 26–28.
138. Красный, Б. Л. Исследование влияния химического состава алюмосиликатной связки на физико-технические свойства пористой проницаемой керамики / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный // Новые огнеупоры. 2011. № 11.
139. Красный, Б. Л. Исследование жизнеспособности алюмосиликатных огнеупорных растворов на фосфатных связующих / Б. Л. Красный, В. С. Климентьева, В. А. Вязьменова, Н. Д. Бахтин // Цвет. металлургия. 1984. № 5. С. 64–67.
140. Краткая химическая энциклопедия : в 5 т. / ред. кол. И. Л. Кнунянц (глав. ред.) [и др.]. М. : Сов. энцикл., 1961–1967.
141. Кривенко, П. В. Гидратационно-дегидратационный процесс получения искусственного камня на основе щелочных алюмосиликатных связок / П. В. Кривенко, Ж. В. Скурчинская, Л. Е. Демьянова, Е. Г. Бобунова // Цемент. 1993. № 3. С. 39–40.
142. Кривенко, П. В. Физико-химические основы получения композиционных материалов на основе геоцементов для реставрационных работ / П. В. Кривенко, О. Я. Петропавловский, И. А. Мохорт, Г. И. Попель // Реставрация, реконструкция и урбоэкология, RUR-98 : материалы междунар. симп. Одесса, 1998. С. 260–268.
143. Кудрявский, Ю. П. Исследование и утилизация хрома из отходов титанового производства / Ю. П. Кудрявский, Р. Г. Фрейдлина // Комплекс. использование минер. сырья. 1997. № 2. С. 36–40.
144. Кузьмин, С. Перерабатываем, а не закапываем / С. Кузьмин // Технадзор. 2010. № 10. С. 44–45.
145. Курбацкий, М. Н. Эффективность производства минеральной ваты на основе доменных шлаков / М. Н. Курбацкий // Использование отходов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности : сб. науч. ст. науч.-практ. конф. Челябинск, 2004. С. 144–148.
146. Лазарев, И. М. Потребность строительного комплекса Челябинской области в строительных материалах / И. М. Лазарев // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 21–30.
147. Лазуков, В. А. Модифицирование дорожного битума мелкодисперсной резиновой крошкой / В. А. Лазуков // Экологические проблемы в транспортно-дорожном комплексе : сб. науч. тр. / МАДИ (ГТУ); УФ МАДИ (ГТУ). М., 2005. С. 100.
148. Левинов, Б. М. Исследование шамотных материалов на сухой алюмохромфосфатной связке / Б. М. Левинов, Б. Л. Красный, В. Л. Дьяков, В. А. Копейкин // Стекло и керамика. 1986. № 4. С. 19–21.
149. Левит, Р. М. Электропроводящие химические волокна / Р. М. Левит. М., 1986.

-
-
150. Лукашевич, В. Н. Дисперсное армирование и двухстадийная технология приготовления асфальтобетонных смесей / В. Н. Лукашевич. Томск : Изд-во Том. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2000. 232 с.
 151. Мавлюбердинов, А. Р. Эффективный кирпич из механоактивированного глинистого сырья Приказанской зоны / А. Р. Мавлюбердинов, М. Г. Габидуллин, Р. З. Рахимов // Архитектура и строительство : материалы науч.-техн. конф. Томск, 1999. С. 50–51.
 152. Магид, А. Б. Технологии переработки нефтешламов с получением товарных продуктов / А. Б. Магид // Мир нефтепродуктов. 2003. № 4. С. 24–26.
 153. Мазлова, Е. А. Проблемы утилизации нефтешламов и способы их переработки / Е. А. Мазлова, С. В. Мещеряков. М., 2001.
 154. Мазлова, Е. А. Реагентное разделение заводских нефтесодержащих шламов и осадков / Е. А. Мазлова, С. В. Мещеряков, Л. З. Климова // Химия и технология топлив и масел. 2000. № 6. С. 46–47.
 155. Манжурнет, В. В. Теплоизоляционный газобетон из отходов асбестоцементного производства / В. В. Манжурнет, А. А. Пашенко, Е. А. Лаская // Строит. материалы. 1961. № 1–6. С. 33.
 156. Мельник, М. Т. Огнеупорные цементы / М. Т. Мельник, Н. Г. Илюха, Н. Н. Шаповалова. Киев : Вища шк., 1984. 123 с.
 157. Менковский, М. А. Технология серы / М. А. Менковский, В. Е. Яворский. М. : Химия, 1983. 328 с.
 158. Микульский, В. Г. Строительные материалы и изделия / В. Г. Микульский [и др.]. М. : АСВ, 2007. 520 с.
 159. Минаков, В. В. Новые технологии для очистки нефтяных загрязнений / В. В. Минаков, С. М. Кривенко, Т. О. Никитина // Экология и пром-сть России. 2002. № 5.
 160. Минигазимов, Н. С. Утилизация и обезвреживание нефтесодержащих отходов / Н. С. Минигазимов, В. А. Расветалов, Х. Н. Зайнуллин. Уфа : Экология, 1999. 299 с.
 161. Миронов, А. А. Автомобильные дороги и охрана окружающей среды / А. А. Миронов, И. Е. Евгеньев. Томск : Изд-во Томс. ун-та, 1986. 284 с.
 162. Михайлова, Т. В. Проблемы переработки нефтешламов / Т. В. Михайлова, С. В. Леонтьева // Экология и безопасность в техносфере : материалы Всерос. науч.-техн. интернет-конф. (октябрь — декабрь 2008 г.). Орел : ОрёлГТУ, 2009.
 163. Надиров, Н. К. Высоковязкие нефти и природные битумы : в 4 т. / Н. К. Надиров. Алматы : Гылым, 2001.
 164. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. М. : Мир, 1965. 216 с.
 165. Наназашвили, И. Х. Строительные материалы, изделия и конструкции : справочник / И. Х. Наназашвили. М. : Высш. шк., 1991.
 166. Нафикова, Р. А. Совершенствование технологии переработки нефтешламов / Р. А. Нафикова, Р. З. Миннигалимов // Нефтяное хоз-во. 2008. № 4. С. 105–108.
 167. Некрасов, К. Д. Жаростойкие бетоны на жидком стекле с различными добавками / К. Д. Некрасов, А. П. Тарасова // Жаростойкие бетоны. М. : Стройиздат, 1964. С. 125–139.
 168. Некрасов, К. Д. Жароупорный бетон / К. Д. Некрасов. М. : Промстройиздат, 1957. 283 с.
 169. Некрасов, К. Д. Развитие технологий жаростойких бетонов / К. Д. Некрасов // Новое в технологии жаростойких бетонов. М. : НИИЖБ, 1981. С. 3–11.
 170. Новопашин, А. А. Получение железофосфатных связующих для жаростойких бетонов / А. А. Новопашин, А. И. Хлыстов // Изв. вузов. Строительство и архитектура. 1982. № 2. С. 64–68.
 171. Нонишнева, И. П. Анализ технических решений по использованию отходов модульного углеродного волокна / И. П. Нонишнева, А. Н. Вилков // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобривец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 188–193.
 172. Носов, А. В. Использование некондиционных доломитов и магнезитов в производстве вяжущих / А. В. Носов, Т. Н. Черных, Л. Я. Крамер // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. /

- под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобривец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 183–185.
173. Орентлихер, Л. П. Безобжиговый композиционный пористый наполнитель из влажных асбестоцементных отходов и лёгкие бетоны на его основе / Л. П. Орентлихер, Г. Н. Соболева // Строит. материалы. 2000. № 7. С. 18–20.
 174. Основные процессы и аппараты в химической технологии : пособие по проектированию / под ред. Ю. И. Димитровского. М. : Химия, 1991. 496 с.
 175. Паплавскис, Я. М. Предпосылки дальнейшего развития производства и применения ячеистого бетона в современных условиях / Я. М. Паплавскис, П. В. Эвинг, А. И. Селезский [и др.] // Строит. материалы. 1996. № 3. С. 2.
 176. Перепёлкин, К. Е. Структура и свойства волокон / К. Е. Перепёлкин. М. : Химия, 1985.
 177. Печёный, Б. Г. Долговечность битума и битумоминеральных покрытий / Б. Г. Печёный. М. : Стройиздат, 1981. 123 с.
 178. Пименов, В. Г. Физико-химические свойства поверхности зольных микросфер по данным обращённой газовой хроматографии / В. Г. Пименов, И. В. Никулин, В. С. Дрожжин и др. // Химия твёрдого топлива. 2005. № 3. С. 83–92.
 179. Позин, М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин. Л. : Химия, 1961. 1008 с.
 180. Попов, Л. Н. Строительные материалы из отходов промышленности / Л. Н. Попов. М. : Знание, 1978.
 181. Райзер, Ю. С. Очистка нефтесодержащих сточных вод с применением электрофлотации / Ю. С. Райзер, М. В. Назаров, В. Н. Зенцов // Башк. хим. журн. 2010. Т. 17, № 2. С. 142–148.
 182. Реми, Г. Курс неорганической химии : в 2 т. Т. 1 / Г. Реми ; пер. с нем. под ред. А. В. Новосёловой. М. : Мир, 1972. 824 с.
 183. Решение проблем нефтешламовых отстойников : композит-каталог нефтезавод. оборудования и услуг. М. : Топливо и энергетика, 2007. 506 с.
 184. Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными материалами / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубенштейн, К. А. Жигалова. М. : Химия, 1987. 224 с.
 185. Романов, С. И. Применение карбидной извести в асфальтобетоне с учётом экологических требований / С. И. Романов, Г. А. Грамматиков // Экологические проблемы в транспортно-дорожном комплексе : сб. науч. тр. / МАДИ (ГТУ); УФ МАДИ (ГТУ). М., 2005. С. 124–130.
 186. Руденко, Т. С. Контроль производства и основы технологического проектирования / Т. С. Руденко, Н. А. Перетоккина. Белгород : Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2005. 48 с.
 187. Руди, Ф. А. Теплоизоляционные плиты на основе отходов асбестоцементного производства / Ф. А. Руди, В. П. Бродский, С. И. Горобчан // Строит. материалы. 1973. № 7–12. С. 33–34.
 188. Савкин, Г. Г. Полые микросферы из природных силикатов — наполнители композиционных материалов / Г. Г. Савкин, В. С. Дрожжин, И. В. Пикулин [и др.] // Труды РФЯЦ—ВНИИЭФ. Саров : Изд-во РФЯЦ—ВНИИЭФ, 2001. Вып. 2. С. 66–77.
 189. Селиванов, В. М. Смешанные вяжущие на основе высококальциевой золы ТЭЦ с глинистыми добавками / В. М. Селиванов, А. Д. Шильцина, А. И. Гныря // Строит. материалы. 2000. № 12. С. 30–33.
 190. Селиванов, В. М. Технология глинозольных смешанных вяжущих с подготовкой глины шликерным методом / В. М. Селиванов, А. Д. Шильцина, Ю. В. Селиванов, В. В. Белый // Цемент и его применение. 2001. № 2. С. 29–31.
 191. Селихов, А. Б. Перспективная технология получения железосодержащих пигментов из отработанных растворов травления металлов / А. Б. Селихов, И. П. Добровольский // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2010. № 6. С. 54–59.
 192. Селихов, А. Б. Получение пигментов и вяжущих для производства строительных материалов из отходов отработанных травильных растворов / А. Б. Селихов, В. А. Абызов // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 108–112.
 193. Скрипченко, Г. Б. Структура углеродных волокон / Г. Б. Скрипченко // Хим. волокна. 1991. № 3. С. 26–29.
 194. Смирнов, К. В. Разработка композиционных материалов на основе соединений силиката натрия и каолина / К. В. Смирнов. Иваново, 2007. 190 с.

-
195. Собољкина, А. М. Зола уноса как компонент высокоэффективных цементных бетонов / А. М. Собољкина // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 78.
196. Собољкина, А. М. Оптимальная система самовыравнивающихся смесей для устройства наливных полов / А. М. Собољкина // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 81–83.
197. Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. 123 с.
198. Сорокин, Ю. В. Технология переработки и использования отходов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности / Ю. В. Сорокин, Л. А. Шубина // Использование отходов горнодобывающей и перерабатывающей промышленности : сб. науч. ст. науч.-практ. конф. Челябинск, 2004. С. 64–70.
199. Стрелов, К. К. Технология огнеупоров : учеб. для техникумов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащев, П. С. Мамыкин. М. : Металлургия, 1988. 588 с.
200. Сулименко, Л. М. Технология минеральных вяжущих материалов и изделий на их основе : учеб. для вузов / Л. М. Сулименко. 4-е изд., перераб. и доп. М. : Высш. шк., 2005. 334 с.
201. Сычёв, М. М. Неорганические клеи / М. М. Сычёв. Л. : Химия, 1986. 152 с.
202. Текстильные материалы на основе углеродных волокон и методы определения их свойств / [сост. К. Е. Перепёлкин и др.]. М. : НИИТЭхим, 1985. 50 с.
203. Технология изготовления жаростойких бетонов : справ. пособие к СНиП. М. : Стройиздат, 1991. 65 с.
204. Тимашев, В. В. Портландцемент / В. В. Тимашев. М. : Стройиздат, 1974. 341 с.
205. Типовой технологический регламент на применение латексов Butonal NS 104 и Butonal NS 198 для модификации битумов, битумных эмульсий и асфальтобетонов. М., 2006.
206. Тихонов, Ю. М. Стеновые камни из аэрированного лёгкого бетона / Ю. М. Тихонов // Жилищ. стр-во. 1996. № 5. С. 12.
207. Тихонов, Ю. М. Сухие строительные смеси на основе вспученного перлита / Ю. М. Тихонов, И. В. Коломиец // Актуальные проблемы современного строительства / СПбГАСУ. СПб., 2003. С. 31.
208. ТР 218-03450778-374:2006. Типовой технологический регламент на применение латексов Butonal NS 104 и Butonal NS 198 для модификации битумов, битумных эмульсий и асфальтобетонов.
209. Трифонов, А. А. О технологии получения дорожно-строительных материалов с использованием твёрдых нефтешламов / А. А. Трифонов, Э. Н. Хабибуллина // Материалы 56-й республиканской научной конференции : сб. науч. тр. докторантов и аспирантов. Казань : КГ АСА, 2004. С. 223.
210. Тронов, В. П. Методы интенсификации процессов переработки нефтешламов / В. П. Тронов, Р. З. Сахабутдинов, Ф. Р. Губайдулин и др. // Нефть Татарстана. 2002. № 2. С. 44–47.
211. Трофимов, Б. Я. Переработка и использование в строительстве отходов чёрной и цветной металлургии / Б. Я. Трофимов // Комплексное освоение и переработка техногенных образований с использованием инновационных технологий : сб. науч. ст. / под ред. Г. Г. Михайлова, Т. Ф. Чернобровец. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 56–58.
212. Трофимов, Б. Я. Расширение базы минеральных вяжущих веществ в современных условиях / Б. Я. Трофимов // Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 29–34.
213. Тюменцев, В. А. Влияние добавок железа и хрома на переход содержащего серу углерода в графит / В. А. Тюменцев, Е. А. Беленков [и др.] // Неорган. материалы. 1998. Т. 34, № 4. С. 418–423.
214. Тюменцев, В. А. Низкотемпературная графитация, стимулированная химическим превращением / В. А. Тюменцев, С. И. Саунина, Е. А. Беленков [и др.] // Вестн. Челяб. гос. ун-та. 1998. Сер. 6. Физика. № 1. С. 138–163.
215. Углеродные волокна / под ред. С. М. Симамуры. М. : Мир, 1987. 340 с.

216. Усачёв, А. М. Оценка трещиностойкости сырца керамических изделий при различных способах сушки / А. М. Усачёв, А. А. Суслов // Высокие технологии в экологии : тр. VIII междунар. науч.-практ. конф. Воронеж, 2005. С. 142–145.
217. Усачёв, А. М. Управление процессом сушки керамических изделий при контактно-диффузионном способе / А. М. Усачёв, Е. И. Шмидт // Актуальные проблемы современной науки : тр. VI Междунар. конф. Самара, 2005. С. 57–59.
218. Устойчивое природопользование: постановка проблемы и региональный опыт / под ред. В. М. Захарова. М. : Ин-т устойчивого развития, Центр экол. политики России, 2000. 192 с.
219. Федосов, С. В. Жаростойкий фибропенобетон / С. В. Федосов, Г. В. Серёгин, И. Е. Чужбинкина // Изв. ОрёлГТУ. Сер. Строительство. Транспорт. 2009. № 1/21 (553). С. 86–89.
220. Фоменко, А. И. Железооксидные пигменты из отходов прокатного производства / А. И. Фоменко // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2001. № 9. С. 14–16.
221. Фоменко, А. И. Применение шлама производства сварочных электродов в технологии получения пуццолановых цементов / А. И. Фоменко // Строит. материалы. 2001. № 10. С. 24–25.
222. Фоменко, А. И. Утилизация шламов металлургического производства / А. И. Фоменко. Череповец : ЧТУ, 2005. 159 с.
223. Фролов, А. Ф. О составе кислых гудронов сернокислотной очистки нефтяных масел / А. Ф. Фролов, Т. С. Титова, И. В. Карпова, Т. Л. Денисова // Химия и технология топлив и масел. 1985. № 6. С. 37–38.
224. Хаджишалапов, Г. Н. Технологические факторы лёгких жаростойких бетонов при применении в шахте ядерного реактора нового поколения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Г. Н. Хаджишалапов. Ростов н/Д. : РГСУ, 2005. 36 с.
225. Хайдаров, Ф. Р. Методы переработки и утилизации / Ф. Р. Хайдаров, Р. Н. Хисаев, В. В. Шайдаков, Л. Е. Каштанова. Уфа : Монография, 2003. 74 с.
226. Харлампович, Г. Д. Технология коксохимического производства / Г. Д. Харлампович, А. А. Кауфман. М. : Металлургия, 1995. 384 с.
227. Хигерович, М. И. Производство глиняного кирпича / М. И. Хигерович, В. Е. Байер. М. : Стройиздат, 1984.
228. Химеряк, Т. Ю. Использование отходов деревообрабатывающей промышленности в строительстве / Т. Ю. Химеряк, Э. М. Долгий, Г. С. Тomin. Киев : Будивельник, 1989. 96 с.
229. Хлыстов, А. И. Жаростойкие бетоны, устойчивые в агрессивных средах / А. И. Хлыстов, Т. В. Шеина, В. И. Стоцкая, В. А. Никулин // Огнеупоры. 1993. № 9. С. 17–20.
230. Хлыстов, А. И. К вопросу об электропроводности жаростойких бетонов / А. И. Хлыстов, В. А. Николин // Огнеупоры. 1994. № 7. С. 25–26.
231. Хлыстов, А. И. Оптимизация состава бетона с использованием заполнителей на основе отходов / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова, А. В. Божко [и др.] // Огнеупоры и техн. керамика. 2004. № 3. С. 26–31.
232. Хлыстов, А. И. Повышение стойкости и долговечности алюмосиликатных огнеупоров в углеродсодержащей среде / А. И. Хлыстов // Огнеупоры и техн. керамика. 2004. № 11. С. 26–31.
233. Хлыстов, А. И. Повышение эффективности и улучшение качества футеровочных конструкций из жаростойкого бетона / А. И. Хлыстов, А. В. Божко, С. В. Соколова, Р. Г. Рязов // Огнеупоры и техн. керамика. 2004. № 3. С. 26–31.
234. Хлыстов, А. И. Структурная модификация керамических огнеупоров / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова // Бетон и железобетон. 1976. № 11. С. 16–17.
235. Хлыстов, А. И. Физико-химические основы жаростойких бетонов / А. М. Хлыстов // Строит. материалы. 1998. № 8. С. 8–9.
236. Челищев, Н. Ф. Цеолиты — новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Бернштейн, В. И. Володин. М. : Недра, 1987. 169 с.
237. Черных, Т. Н. Гипсовые отходы как сырьё для производства строительных материалов / Т. Н. Черных, С. А. Бондаренко // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. науч. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 70–73.
238. Шилов, К. И. Влияние элементарной и модифицированной серы на процесс получения битумного вяжущего для дорожного строительства / К. И. Шилов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. 2003. № 10. С. 65–70.

-
-
239. Шильцина, А. Д. Спекание и свойства керамики из масс с отвальной буроугольной золошлаковой смесью / А. Д. Шильцина, В. М. Селиванов // Строит. материалы. 2000. № 11. С. 28–31.
 240. Шильцина, А. Д. Стеновые керамические материалы с использованием высококальциевых зол канско-ачинских углей / А. Д. Шильцина, В. М. Селиванов // Изв. вузов. Стр.-во. 1997. № 11. С. 52–55.
 241. Шмитько, Е. И. Управление плотностью прессованных материалов путём рационального использования потенциала поверхностных сил / Е. И. Шмитько // Строит. материалы. 2006. № 3. С. 22–25.
 242. Экологическая химия: основы и концепции / под ред. Ф. КORTE ; пер. с нем. В. В. Соболя. М. : Мир, 1997. 395 с.
 243. Экологические проблемы в транспортно-дорожном комплексе : сб. науч. тр. / МАДИ(ГТУ); УФ МАДИ(ГТУ). М., 2005. 274 с.
 244. Экология, охрана природы, экологическая безопасность / под ред. А. Н. Никитина, С. А. Степанова. М. : МНЭПУ, 2000. 640 с.
 245. Юльtimiрова, И. А. Проблемы утилизации нефтешламов / И. А. Юльtimiрова // Налоги. Инвестиции. Капитал. 2003. № 5–6; 2004. № 1.
 246. Юфит, С. С. Яды вокруг нас / С. С. Юфит. М., 2003. 213 с.
 247. Ядыкина, В. В. СВЧ-активация битумов как способ повышения физико-механических и эксплуатационных параметров асфальтобетона / В. В. Ядыкина, А. Е. Акимов, А. М. Гридчин // Строит. материалы. 2010. № 5. С. 10–12.
 248. Якупова, Л. В. Керамические композиты на основе пиррофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / Л. В. Якупова, К. А. Васин, Р. У. Шаяхметов // Строит. материалы. 2008. № 5.
 249. Якупова, Л. В. Пиррофиллитовое сырьё и его использование / Л. В. Якупова, В. Р. Бикбулатов // Учёные записки : сб. науч. ст. физ.-матем. фак. Башк. гос. пед. ун-та им. М. Акмуллы. Вып. 8. Уфа : Изд-во БГПУ, 2007. С. 120–125.
 250. Kovalchuk, G. An alkaline aluminosilicate gas concrete / G. Kovalchuk // Alkaline Cements and Concretes : proc. 2nd Intern. Conf. Kyiv, 1999. P. 279–290.

Научное издание

КЛАССИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

БАРХАТОВ Виктор Иванович
ДОБРОВОЛЬСКИЙ Иван Поликарпович
КАПКАЕВ Юнер Шамильевич

**ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВ И ПОТРЕБЛЕНИЯ — РЕЗЕРВ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Монография

Редактор *М. В. Трифонова*
Вёрстка *М. В. Трифоновой*
Дизайн обложки *Т. В. Ростуновой*

Подписано в печать 29.09.17.
Формат 70×100 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 39,0. Уч.-изд. л. 43,5.
Тираж 100 экз. Заказ 60.
Цена договорная

Челябинский государственный университет
454001 Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Издательство Челябинского государственного университета
454021 Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 576