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

**Ю. Ш. Капкаев, И. П. Добровольский, В. И. Бархатов,
И. В. Головачев, П. Р. Кадыров**

ПОТЕНЦИАЛ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОМ РЕГИОНЕ

Монография

Челябинск
Издательство Челябинского государственного университета
2021

УДК 691
ББК Н300
П641

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Челябинского государственного университета

Рецензенты:
Б. Ш. Дыскина, доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник кафедры «Экология и химическая технология» Южно-Уральского государственного университета;
Г. Д. Апалькова, доктор технических наук, профессор кафедры «Пищевые и биотехнологии» Южно-Уральского государственного университета

П641 **Потенциал ресурсосбережения при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений в промышленном регионе** : монография / Ю. Ш. Капкаев, И. П. Добровольский, В. И. Бархатов, И. В. Головачев, П. Р. Кадыров. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2021. 360 с. ; ил.

ISBN 978-5-7271-1779-8

Приводятся данные по состоянию окружающей среды Челябинской области, в первую очередь касающиеся организации утилизации отходов крупных промышленных предприятий. 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 промышленных предприятий. 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.

УДК 691
ББК Н300.1

ISBN 978-5-7271-1779-8

© Челябинский государственный университет, 2021
© Капкаев Ю. Ш., Добровольский И. П.,
Бархатов В. И., Головачев И. В., Кадыров П. Р., 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....8

Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Классификация и характеристика теплоизоляционных и жаростойких материалов 11

1.2. Свойства теплоизоляционных и жаростойких материалов и области их применения 16

1.3. Свойства и области применения теплоизоляционных изделий на основе вспученного жидкого стекла 20

1.4. Характеристика асбестосодержащих материалов и области их применения 22

1.5. Свойства шамотных теплоизоляционных и жаростойких изделий и области их применения 23

1.6. Свойства и области применения высокотемпературной корундовой керамики 24

Глава 2. СЫРЬЕ, ПРИМЕНЯЕМОЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО ПОДГОТОВКИ

2.1. Характеристика горных пород, применяемых для производства теплоизоляционных и жаростойких материалов 31

2.2. Особенности подготовки вермикулита и перлита к применению 31

2.3. Характеристика магнезитовых и доломитовых горных пород 34

2.4. Свойства огнеупорных глин, каолинов и глинозема 35

2.5. Характеристика различных видов асбеста и технологии его обработки 36

2.6. Свойства и способы получения сырья, применяемого для изготовления корундовой керамики 38

2.7. Отходы производств — эффективное сырье для изготовления теплоизоляционных и жаростойких материалов 40

2.8. Оборудование, применяемое для изготовления теплоизоляционных и жаростойких изделий 43

Глава 3. ВЯЖУЩИЕ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Характеристика вяжущих, применяемых для изготовления теплоизоляционных материалов 50

3.2. Повышение качества силикатных и алюмосиликатных вяжущих 53

3.3. Особенности получения алюмосиликатного клея-связки 55

3.4. Получение алюмохромфосфатного связующего из отходов производств 58

3.5. Особенносить получения алюмохромового вяжущего из феррохромового шлака 61

3.6. Фосфатные клеи и растворы на основе дисперсных высокоглиноземистых отходов 61

3.7. Вяжующие гидравлического твердения, получаемые из отходов производств 62

3.8. Способ получения гипсового вяжущего из гипсосодержащего шлама 63

Глава 4. ПРИМЕНЯЕМЫЕ МЕТОДЫ ПОРИЗАЦИИ СЫРЬЯ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

4.1. Применяемые процессы и методы поризации сырья 70
4.2. Свойства, технологии получения и области применения искусственных минеральных волокон 76
4.3. Свойства пеностекла и теплоизоляционных изделий на его основе 80
4.4. Изготовление стекловолокна и теплоизоляционных изделий на его основе 82
4.5. Характеристика каолиновой ваты и теплоизоляционных изделий на ее основе 84
4.6. Перспективный способ получения теплоизоляционного материала 87

Глава 5. МАГНЕЗИТОВЫЕ ОТХОДЫ — ПЕРСПЕКТИВНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

5.1. Основные причины низкого использования магнезитового сырья 92
5.2. Методы повышения вяжущих свойств доломитов Челябинской области 92
5.3. Особенности получения оксида магния из отходов доломита 96
5.4. Способ получения каустического доломита из отходов природного доломита 100
5.5. Получение бишофита из солянокислых ОТР и отходной соляной кислоты 102
5.6. Перспективная технология переработки некондиционных доломитов 103
5.7. Получение хлоридов магния и кальция из газов при очистке их от хлора 106
5.8. Способ переработки шламов гальванических производств 110

Глава 6. ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИПСА

6.1. Модифицированный гипсэкономичное сырье для изготовления теплоизоляции 114
6.2. Модифицированный гипс — перспективное сырье для теплоизоляции 116
6.3. Композиционные гипсовые материалы с добавками керамзитовой пыли 117
6.4. Расширение применения гипса для получения теплоизоляционных изделий 119
6.5. Влияние хлоридов и бишофита на вяжущие свойства гипса 122
6.6. Влияние на качества гипса горькой соли 126
6.7. Способы повышения прочности и водостойкости синтетического гипса 132

Глава 7. МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЦЕМЕНТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

7.1. Характеристика строительных материалов, получаемх на основе природного сырья и цемента 137
7.2. Сырье, применяемое для получения цемента и особенности его получения 138
7.3. Особенности получения расширяющей цементной смеси 140
7.4. Способы повышения вяжущих свойств отходных гипсосодержащих шламов 142
7.5. Расширяющая добавка к цементу на основе синтезированного гипса 143
7.6. Повышение активации цементных и асбестоцементных отходов 146
7.7. Использование отходов асбеста для производства теплоизоляционных изделий 147
7.8. Получения расширяющей цементной смеси из отходов производств 148
7.9. Перспективный способ получения водостойкой закладочной смеси 152

Глава 8. ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ТЭС И ГОРЕЛОЙ ПОРОДЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

8.1. Применение золы ТЭС для изготовления теплоизоляционных и жаростойких материалов ... 158
8.2. Перспективные методы глубокой переработки отходов углесжигания ... 162
8.3. Применение отходов ТЭК для изготовления теплоизоляционных изделий ... 163
8.4. Способы изготовления жаростойкой бетонной смеси и жаростойких бетонных изделий ... 165
8.5. Перспективные направления использования горелой породы ... 171
8.6. Способ получения заполнителя на основе горелых пород для бетонной смеси и изделий ... 178

Глава 9. ВЛИЯНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА НА КАЧЕСТВО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

9.1. Качество получаемого жидкого стекла и методы его повышения ... 181
9.2. Формование изделий для теплоизоляции на основе жидкого стекла ... 182
9.3. Теплоизоляционный материал на основе жидкостекольной композиции ... 185
9.4. Теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла и отходов производств ... 189
9.5. Перспективные способы изготовления теплоизоляционных материалов ... 195

Глава 10. ПРИМЕНЯЕМЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ И ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ 201

10.1. Факторы, влияющие на качество теплоизоляционных и облицовочных плит ... 201
10.2. Особенность сырья, применяемого для получения облицовочных материалов ... 203
10.3. Применение гипса для изготовления водостойких панелей и плит ... 206
10.4. Получение вяжущих и сухих строительных смесей на основе доломитов ... 207
10.5. Сухие строительные смеси из доломита для изготовлений плит и полов ... 209
10.6. Перспективные способы изготовления теплоизоляционных материалов ... 213

Глава 11. ОСОБЕННОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПЛАСТМАСС И ДРЕВЕСИНЫ В ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЮ

11.1. Свойства теплоизоляционных полимерных материалов ... 216
11.2. Методы повышения прочности строительных изделий с применением отходов эпоксидных смол ... 220
11.3. Применение отходов пластмасс для изготовления изоляционных плит ... 221
11.4. Древесные отходы — качественное сырье для теплоизоляционных материалов ... 223
11.5. Состояние лесных ресурсов Челябинской области и методы их использования ... 226
11.6. Новые способы использования отходов древесины ... 231
11.7. Способ получения теплоизоляционного материала из отходов пенополиэтилена ... 233
11.8. Перспективный способ переработки отходов деревообработки ... 235

Глава 12. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

12.1. Общая характеристика строительного кирпича и области его применения ... 241

12.2. Повышение прочности кирпича из глин Аланьского месторождения ... 242
12.3. Особенности получения двухцветного керамического кирпича ... 244
12.4. Строительный кирпич из осадков активного ила ... 247
12.5. Керамический кирпич с использованием легкоплавкой глины и отходов шлаковаты ... 250
12.6. Керамическая масса для строительного кирпича из разного состава глин ... 254
12.7. Перспективный способ получения керамического кирпича ... 256
12.8. Экономичный способ получения шихты для изготовления кирпича ... 260

Глава 13. ИЗГОТОВЛЕНИЕ БЕТОНОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ
13.1. Бетоны и характеристика сырья, применяемого для их изготовления ... 263
13.2. Особенности технологий получения бетонов различного назначения ... 267
13.3. Особенности получения керамзитобетона повышенной прочности ... 275
13.4. Использование металлургических шлаков для закладочных смесей ... 276
13.5. Перспективная технология получения закладной смеси ... 280

Глава 14. ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ ПРИМЕНЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ
14.1. Огнеупорные легковесные жаростойкие изделия из отходов производств ... 284
14.2. Жаропрочные ячеистые бетоны на основе огнеупорной пыли и шламов ... 287
14.3. Жаростойкий бетон на основе отходов шамота и жидкого стекла ... 289
14.4. Повышение жаростойкости бетонов из вторичных минеральных ресурсов ... 291
14.5. Жаростойкий дисперсионно армированный бетон неавтоклавного твердения ... 293
14.6. Применение отходов шамота и абразивов для получения огнеупорной керамики ... 296
14.7. Способ получения жаростойкой бетонной смеси и изделий на ее основе ... 297
14.8. Способ получения высокого качества вяжущих из примесей отходящих газов ... 302

Глава 15. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ
15.1. Свойства, классификация и области применения магнезиальных бетонов ... 308
15.2. Технологии производства огнеупорного волокнистого бетона на магнезиальном вяжущем ... 311
15.3. Синтез цемента Сореля и магнезиальных бетонов из доломита ... 314
15.4. Вяжующие гидравлического твердения, получаемые из отходов доломита ... 319
15.5. Бетоны на основе магнезиальных вяжущих для устройства полов промзданий ... 321
15.6. Способы изготовления жаростойкой бетонной смеси и жаростойких бетонных изделий ... 323

Глава 16. ПРОИЗВОДСТВО ЧЕРЕПИЦЫ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ 330
16.1. Краткая характеристика применяемых в домостроении черепиц ... 330
16.2. Особенности свойств мягкой битумной черепицы ... 331
16.3. Свойства и особенность применения полимерпесчаной черепицы ... 333

16.4. Применение отходов термопластов для изготовления кровли и черепицы 335
16.5. Перспективные технологии переработки отходов реактопластов 336
16.6. Эффективные методы переработки отходов резинотехнических изделий 336
16.7. Дисперсионное армирование высокомолекулярных смол 338
16.8. Кислая смолка коксохимии — перспективное сырье для изготовления черепицы 340
16.9. Прогрессивные технологии устройства кровель 342

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 346
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 350

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в России начало ускоренными темпами расширяться жилищное строительство. В связи с этим для обеспечения растущих объемов строительства потребуется не только соответствующий рост добычи и переработки сырья, но и качественная подготовка его к применению на высокопроизводительном оборудовании, а также разработка эффективных технологий по получению высокого качества теплоизоляционных и жаростойких материалов и изделий. Основной отличительной особенностью таких материалов и изделий должна быть их высокая пористость, которая достигается не только применяемыми методами изготовления, но и использованием в производстве теплоизоляционных и жаростойких материалов, сырья, обладающего низкой теплопроводностью.

В связи с этим главная технологическая задача при производстве теплоизоляционных и жаростойких материалов заключается не только в создании в них высокой пористости, но и в обеспечении их высокой прочности, водо- и термостойкости при эксплуатации. Ввиду этого резко возросла потребность в минеральной и синтетической вате, огнеупорных волокнах, ячеистом бетоне автоклавного твердения, пеностекле и т. д.

Основным сырьем для изготовления теплоизоляционных материалов являются гипс, цемент, полимеры, древесина, вермикулит, перлит, диатомит, асбест, магнезиальный цемент, аглопорит, минеральная и стеклянная вата, легковесные огнеупоры и т. д. [35, 37]. Все эти виды сырья дорогостоящие, а некоторые из них дефицитны или без специальной обработки не соответствуют требованиям изготовления указанных материалов. Особое требование предъявляется к сырью, применяемому при изготовлении теплоизоляционных и жаростойких материалов для теплозащиты металлургического, энергетического, нефтеперерабатывающего и других видов промышленного оборудования. Особенно возросла потребность в жаростойких материалах в связи с повышением эксплуатационных показателей тепловых агрегатов и упрощением индустриализации строительно-монтажных работ при их возведении и ремонте [37, 71].

В больших объемах в качестве жаростойких теплоизоляционных материалов для защиты тепловых установок и агрегатов различного назначения возросла потребность в жаростойких легковесных бетонах, изготовление которых из указанного выше природного сырья экономически не выгодно. В то же время на предприятиях Челябинской области образуются в больших объемах различные промышленные отходы, которые после специальной обработки могут заменить указанное сырье и использоваться для изготовления высококачественных теплоизоляционных и жаростойких изделий. Такими отходами являются металлургические шлаки и пыли, золы, шлаки и пыли ТЭС, отходы природных руд (магнезит, доломит, каолин и т. д.). Из отходов металлургии наиболее многотоннажными являются шлаки, обладающие высокими вяжущими свойствами [69, 71]. Шлаки цветной металлургии, содержащие 32…39 % оксида кальция, пригодны для получения шлаковой ваты, а шлаки с содержанием оксида кальция 15…21 % — для получения литых изделий — шлакоситаллов.

Не менее важным сырьем, влияющим на качество теплоизоляционных и жаростойких материалов, являются также органические вяжущие (смолы, пластмассы, латексы) и минеральные вещества (жидкое стекло, алюмосиликатные клеи, фосфатные вяжущие). Органические вяжущие применять для изготовления теплоизоляционных и жаростойких материалов неэкономично из-за их высокой стоимости. Минеральные вяжущие наиболее выгодно получать из менее дефицитного сырья (кварцевый песок, гравий, бокситы, доломит). Но такое минеральное сырье также требует больших затрат на подготовку, и поэтому для получения указанных вяжущих применять его не всегда выгодно.

В связи с этим перспективным сырьем для получения минеральных вяжущих и на их основе теплоизоляционных и жаростойких материалов являются тонкодисперсные отходы (пыль и шлам) металлургических предприятий. Так, например, пригодны для производства жидкого стекла и алюмосиликатной связки пыль динасового производства и пыли ферросиликохрома и ферросилиция. Для получения алюмосиликатной связки пригодны те же пыли и отработанные растворы травления черных металлов кислотами, а цветных металлов — щелочью. Фосфатные вяжущие наиболее экономично получать из отработанной ортофосфорной кислоты, а бишофит — из отходов доломита и отработанного солянокислого раствора травления металлов [35, 37]. Получаемые из указанных отходов вяжущие обладают высоким качеством, их применение позволит получать теплоизоляционные и жаростойкие материалы, соответствующие не только техническим, но и эстетическим требованиям (блеск, различные цвета). Высокой прочностью и водостойкостью обладают теплоизоляционные и жаростойкие изделия, получаемые на основе магнезиальных отходов (магнезит, доломит). Таких отходов накоплены в Челябинской области громадные объемы, и многие из них практически не используются. В больших объемах также образуются на предприятиях металлургической и химической промышленности отработанные растворы травления металлов кислотами и щелочами, которые также не находят эффективного промышленного применения. В то же время такие отходы являются ценным сырьем и пригодны для изготовления на их основе различных теплоизоляционных и жаростойких материалов.

Особенно большой потребностью в жилищном строительстве области характеризуется сырье, применяемое для изготовления теплоизоляционных полов и облицовочных плит фасадов общественных и управленческих зданий. Для изготовления таких изделий чаще всего применяется смесь бишофита и гипса с добавкой пигмента. Однако природного бишофита в области нет, что сдерживает выполнение указанных и других не менее важных строительных работ. В связи с этим необходимы новые разработки технологий получения теплоизоляционных и жаростойких материалов из пыли и отработанных растворов травления металлов кислотами и щелочами, которые пока в Челябинской области ведутся так же неудовлетворительно.

Большое влияние на теплопроводность и прочность материалов оказывают порообразователи, вводимые в реакционную смесь в процессе изготовления изделий, особенно получаемых из отходов производства (вторичного алюминия, ферросплавов, пластмасс и др.). Высокую пористость и низкую плотность и водопоглощение придают теплоизоляционным и жаростойким материалам смеси,

получаемые с применением алюмосиликатных и фосфатных связующих, изготавливаемых как из природного сырья, так и из различных отходов производств. Теплоизоляционные и жаростойкие изделия с высокой прочностью и водостойкостью на основе магнезиальных вяжущих и каустического магнезита пока также в Челябинской области не внедряются.

Значительные исследования по изучению взаимодействия различных оксидов металлов с кислотами и щелочами и разработке высокоэффективных технологий по использоваию перечисленных выше отходов для изготовления различных высококачественных теплоизоляционных и жаростойких материалов и изделий провели ученые Ю. П. Горлов, А. В. Волжанский, В. А. Копейкин, М. М. Сычев, К. Д. Некрасов, А. И. Хлыстов, А. Н. Абызов и др. Ими получен целый класс теплоизоляционных и огнестойких бетонов на традиционных цементах с добавками вторичных продуктов ряда промышленных производств, твердеющих в нормальных условиях при невысоких температурах и гидротермальной обработке. Огнестойкие ячеистые бетоны, пенобетоны и другие жаростойкие материалы плотностью 600…800 кг/м^3 получены на основе комплекса промышленных алюминатных отходов и по своим свойствам не уступают традиционным дефицитным легковесным жаростойким материалам с температурой применения от 600 до 1200 °С.

В монографии приведены результаты многолетних исследований по использованию жидких и твердых отходов многих предприятий Челябинской области для очистки атмосферных выбросов и различного состава сточных вод, а также переработки отработанных растворов травления черных и цветных металлов и разнообразных твердых отходов (шлаков, шламов, зол и т. д.) с получением высококачественных товарных продуктов (бишофита, эпсомита, коагулянтов, адсорбентов, пигментов, разнообразных теплоизоляционных и жаростойких изделий). Расширение применения таких и изложенных в монографии эффективных технологий по получению и применению перечисленных товарных продуктов высокого качества из выбросов, сточных и травильных вод, а также многотоннажных отходов производств не только повысит социально-экономические показатели области, но и улучшит состояние окружающей среды и здоровье населения.

Глава 1
КЛАССИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Классификация и характеристика теплоизоляционных и жаростойких материалов

В соответствии с нормативной документацией теплоизоляционные материалы классифицируют по следующим основным признакам: форма и внешний вид, структура и состав сырья, объемная масса, жесткость, теплопроводность, жаростойкость, пожароопасность.

По форме и внешнему виду теплоизоляционные и жаростойкие материалы подразделяют на плоские и цилиндрические. Плоские (плиты) применяют для всех видов тепловых агрегатов, цилиндрические — для защиты теплопроводов, горячих трубопроводов дыма, газа и паропроводов. По структуре они разделяются на войлочные, ячеистые и зернистые.

По составу сырья теплоизоляционные и жаростойкие материалы подразделяют на минеральную вату, ячеистые бетоны, теплоизоляционную и жаростойкую керамику. По плотности и жесткости они подразделяются на группы, классификация которых показана в табл. 1.1 и 1.2 [65].

Таблица 1.1

Характеристика марок теплоизоляционных и жаростойких материалов по плотности

Группа материалов	Марка				
Особо низкой плотности	15	25	35	50	75
Низкой плотности	100	125	150	175	—
Средней плотности	200	225	250	300	350
Плотные	400	450	500	600	—

Таблица 1.2

Классификация теплоизоляционных и жаростойких изделий по жесткости

Вид изделий	Относительное сжатие (%) при удельной нагрузке (МПа)		
	0,02	0,04	0,1
Мягкие	Более 30	—	—
Полужесткие	От 6 до 30	—	—
Жесткие	До 6	—	—
Повышенной жесткости	—	До 10	—
Твердые	—	—	До 10

По теплопроводности теплоизоляционные и жаростойкие материалы подразделяют на классы, характеристика которых приведена в табл. 1.3.

Теплоизоляционные и жаростойкие материалы подразделяются по следующим видам теплопереноса: теплопроводность, температуропроводность и удельная теплоемкость.

Таблица 1.3

Классификация теплоизоляционных и жаростойких материалов по теплопроводности

Класс теплопроводности	Теплопроводность при температуре 25 °С	
	Вт/(м·°С)	ккал/(м·ч·°С)
Низкая	До 0,06	До 0,05
Средняя	0,06…0,115	0,05…0,1
Повышенная	0,115…9,175	0,1…0,15

Теплопроводность материалов изменяется в широких пределах (Вт/(м·°С): 0,024 — для воздуха в неподвижном состоянии при 0 °С и 0,075 — при 1000 °С; 0,55 — для воды при 0 °С и 0,7 — при 100 °С; 2,5 — для льда; 0,11…0,17 — для дерева; 0,45…0,80 — для глиняного кирпича; 45…60 — для стали и т. д. Теплопроводность материала в стеклообразном состоянии на порядок ниже, чем в кристаллическом, а у жидкости она тем выше, чем больше ее теплоемкость. Теплопроводность газов повышается с ростом температуры и зависит от химического и молекулярного состава и строения вещества [65].

Вещества, простые по строению, более теплопроводны, чем сложные. Так, например, изделия из MgO и CaO более теплопроводны, чем из SiO_2 и Al_2O_3. Они обладают большей теплопроводностью, чем муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и силикаты кальция $2CaO \cdot SiO_2$ и $CaO \cdot SiO_2$. На теплопроводность материала оказывает влияние его пористость (процентное содержание газовой фазы в объеме материала), которая изменяется пропорционально общему объему пористости, снижаясь с ее ростом. Теплопроводность зависит также от равномерности распределения воздуха в материале, а также от формы и размера воздушных включений. Зависимость размеров воздушных пор от теплопроводности воздуха при температуре 10 °С приведена в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Зависимость теплопроводности материалов (Λ) от размера пор (L)

L, мм	0,1	1	2	4	5	8	10
Λ, Вт/(м·°С)	0,026	0,029	0,038	0,041	0,044	0,053	0,063

Удельная теплоемкость материалов зависит от их природы и объема пористости. Органические материалы имеют удельную теплоемкость значительно выше, чем материалы минерального происхождения. Так, например, у древесноволокнистых плит она в 3,2 раза, у пенопластов — в 1,5 раза выше, чем у минеральных изделий, у которых она равна 0,75 кДж/(кг·°С). Удельная теплоемкость у жидкостей выше, чем у твердых и газообразных тел.

На температуропроводность материалов значительное влияние оказывает также природа сырья. Так, например, у стали она равна 2,1·10–5, у стекла — 0,048·10–5, у минеральной ваты — 0,055·10–5, у воздуха — 1,8·10–5 $м^2/с$. Так как температуропроводность стали и воздуха выше, чем у силикатных материалов, в 40 раз, повышением пористости температуропроводность теплоизоляционных материалов возрастает [56, 58, 65].

Пористость материала подразделяется на истинную, кажущуюся (открытую) и закрытую. Истинная (общая) пористость (Пи) равна отношению общего объема

всех пор к объему материала. Кажущаяся пористость (Пк) — это отношение общего объема пор к объему материала. Закрытая пористость (Пз) характеризует объем закрытых пор в объеме материала. Для зернистых материалов, применяемых для засыпной теплоизоляции, для оценки межзерновой пористости применяется понятие пустотности (п. м.). Характеристика пористости теплоизоляционных и жаростойких материалов приведена в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Показатели пористости теплоизоляционных и жаростойких материалов, %

Структура	Материал	Пористость		
		общая	открытая	закрытая
Ячеистая	Ячеистый бетон	85…90	40…50	40…45
	Пеностекло	85…90	2…5	83…85
	Пенопласты	92…99	1…55	45…98
Волокнистая	Минераловатные	85…92	85…92	—
Зернистая	Перлитовые	85…88	60…65	22…25
	Стеклопоровые	92…99	60…65	30…35

На кажущую пористость теплоизоляционных и жаростойких материалов оказывает влияние проникновение влаги и газов вглубь материала, с ростом которых ухудшаются его эксплуатационные свойства, повышаются теплоемкость и процессы физической и химической коррозии твердой фазы. С увеличением закрытой пористости повышается эксплуатационная стойкость теплоизоляционных материалов и понижается конвективная теплопередача.

При оценке влияние пористости на качество теплоизоляционных и жаростойких материалов необходимо учитывать не только их абсолютные значения, но и характер пористой структуры (размер пор, их форму, неоднородность расположения пористости, распределение пор по размерам), а также возможности изменения состава и формы пор в сырье при изготовлении теплоизоляционных материалов.

Теплоизоляционные и жаростойкие свойства материалов характеризуются объемной массой — отношением массы материала к его объему, с учетом объема пор. Объемная масса материала в сухом состоянии прямо пропорционально объему пористости. Теплоизоляционные и жаростойкие материалы по объемной массе подразделяются на классы: особо легкие — 15…75 кг/м^3, легкие — 100…350 кг/м^3, тяжелые — 400…600 кг/м^3.

Прочность и деформативность зависят от физико-механических свойств теплоизоляционных материалов. Прочностные свойства определяются пределами прочности при сжатии Rсж, при изгибе Ru и при растяжении Rp. Так, например, материалы волокнистой структуры испытывают на предел прочности при изгибе (реже при растяжении), зернистой и ячеистой структуры — на предел прочности при сжатии (реже при изгибе). Значения прочностных показателей теплоизоляционных и жаростойких материалов приведены в табл. 1.6.

К физико-механическим свойствам условно относят сжимаемость материала Ссж, определяющую степень уплотнения материала под действием нагрузки в 2 кг. У мягких материалов сжимаемость более 30 %, у полужестких — 6…30 %, у твердых — менее 6 %. Прочность на сжатие и изгиб материалов с пористой структурой возрастает с увеличением ее содержания и лучшего распределения

Таблица 1.6

Прочностные показатели распространенных теплоизоляционных жаростойких материалов

Наименование материала	Объемная масса, кг/м3	Предел прочности, МПа	
		при сжатии	при изгибе
Ячеистый бетон	350	0,6	—
Пеностекло	200	1,0	0,7
Асбестосодержащие материалы	300	0	0,17…0,3
Перлитовые изделия на глиноземистом цементе	300	0,8	0,25
Керамические изделия	400	0,8	—

связующего и применения его с повышенной прочностью и адгезией, а также при ориентации волокон в направлении действия напряжений, грануляции волокон и увеличением их свойлачивания [56, 58, 65].

На прочность материалов с зернистой структурой оказывает существенное влияние прочность самого зерна, а при сжатии материала происходит сминание частиц и их перераспределение, в связи с этим неомоноличенная засыпка обладает большей сжимаемостью, что затрудняет определение прочности при сжатии. Контактное и объемное омоноличивание фиксирует положение зерен в материале, а также увеличивает прочность единого зерна, поэтому плиты пористой структурой характеризует параметр прочности в показателе их качества.

На свойство теплоизоляционных и жаростойких материалов оказывает влияние вода. Свободная вода в теплоизоляционных материалах снижает их прочность, морозо- и биостойкость. Гигроскопичность (свойство материалов поглощать воду при их контакте) зависит от природы материалов, размера их поверхности и размера пористой структуры. Относительная влажность воздуха над водой при нормальной температуре равна 98 %. Способность материалов впитывать и удерживать воду зависит от их водопоглощения, структуры материала. Так, например, у пеностекла и некоторых пенопластов с ячеистой структурой и закрытой пористостью водопоглощение равно соответственно 2…15 и 80…120 %; у материалов с сообщающейся пористостью (например перлита) — 30…40 и 350…400 %; у материалов с волокнистой структурой — 80…85 и 40…65 %.

Морозостойкость характеризует способность материалов в насыщенном водой состоянии сохранять прочность определенное число циклов замораживания и оттаивания. Число циклов морозостойкости устанавливается на каждый тип теплоизоляционных материалов нормативными документами.

Термическая стойкость материала характеризует способность его сохранять в процессе эксплуатации определенное количество циклов резкого охлаждения и нагревания без разрушения. Она зависит от типа пористой структуры, условий омоноличивания материала, химического и минералогического состава сырья, геометрии изделий и характеризуется коэффициентами линейного температурного расширения (КЛТР) отдельных его составляющих.

Огнеупорность — свойство материала противостоять длительному воздействию высоких температур без деформаций. Применение теплоизоляционных материалов зависит также от их горючести, то есть способности выдерживать без

разрушения высокие температуры и открытое пламя. Она характеризуется степенью возгорания, которая подразделяется на три группы: несгораемые, трудносгораемые и сгораемые. К сгораемым относятся материалы, которые самостоятельно горят или тлеют более 1 мин и теряют более 20 % массы. К несгораемым относятся материалы, которые полностью не тлеют, а потеря массы у них не превышает 10 %. К несгораемым материалам относятся минеральные ячеистые бетоны, керамика, перлитовые и вермикулитовые изделия на керамическом связующем и др. Материалы, содержащие органические компоненты, сгораемы.

Применяемые теплоизоляционные и жаростойкие материалы и изделия также подразделяются на приведенные ниже виды [56, 58,65]:

1) конструкционные (материалы, воспринимающие и передающие нагрузки в строительных конструкциях);

2) теплоизоляционные (основное их назначение — снизить до минимума перенос теплоты через строительную конструкцию и обеспечить необходимый тепловой режим в помещении при минимальных затратах энергии);

3) акустические (звукопоглощающие и звукоизоляционные материалы, назначение которых — снижение «шумового загрязнения» помещения);

4) гидроизоляционные и кровельные (для создания водонепроницаемых слоев на кровлях, подземных сооружениях и других конструкциях, необходимых для защиты от воздействия воды или водяных паров);

5) герметизирующие (для заделки стыков в сборных конструкциях);

6) отделочные (предназначены для улучшения декоративных качеств строительных конструкций, а также для защиты конструкционных, теплоизоляционных и других материалов от внешних воздействий);

7) материалы специального назначения (например, огнеупорные или кислотоупорные), применяемые при возведении специальных сооружений.

По технологическому признаку материалы подразделяют на следующие группы:

1. Природные каменные материалы и изделия, получаемые из горных пород путем их специальной обработки (стеновые блоки и камни, облицовочные плиты, детали архитектурного назначения, бутовый камень для фундаментов, щебень, гравий, песок и др.).

2. Керамические материалы и изделия, получаемые из глины с добавками путем формования, сушки и обжига (кирпич, керамические блоки и камни, черепица, трубы, изделия из фаянса и фарфора, плитки облицовочные и для настилки полов, керамзит (искусственный гравий для легких бетонов) и др.).

3. Стекло и другие материалы и изделия из минеральных расплавов (оконное и облицовочное стекло, стеклоблоки, стекло профилит (для ограждений), плитки, трубы, изделия из ситаллов и шлакоситаллов, каменное литье).

4. Неорганические вяжущие вещества — минеральные материалы, преимущественно порошкообразные, образующие при смешивании с водой пластичное тело, с последующим приобретением камневидного состояния (цементы, известь, гипсовые вяжущие и др.).

5. Бетоны — искусственные каменные материалы, получаемые из смеси вяжущего, воды, мелкого и крупного заполнителей, а также бетон со стальной арматурой (железобетон), хорошо сопротивляемый не только сжатию, но и изгибу и растяжению.

6. Строительные растворы — искусственные каменные материалы, состоящие из вяжущего, воды и заполнителя, переходящие при высыхании из тестообразного в камневидное состояние. Искусственные необжиговые каменные материалы, получаемые на основе неорганических вяжущих и различных заполнителей (силикатный кирпич, гипсовые и гипсобетонные изделия, асбестоцементные изделия и конструкции, силикатные бетоны).

7. Органические вяжущие вещества и материалы на их основе — группа материалов, получаемых на основе синтетических полимеров — термопластических нетермореактнвных смол (линолеумы, резины, синтетические ковровые материалы, плитки, древеснослоистые пластики, стеклопластики, пенопласты, поропласты, сотопласты и др.).

1.2. Свойства теплоизоляционных и жаростойких материалов и области их применения

Свойства теплоизоляционных материалов на основе перлита и вермикулита и области их применения. Вспученный перлит представляет собой сыпучий теплоизоляционный материал в виде пористых зерен преимущественно светлой окраски. Он применяется для изготовления следующих материалов и изделий [65, 141]:

1) теплоизоляционных жаростойких материалов в виде засыпок в диапазоне температур, начиная с области глубокого холода (–200 °С) и до 1200…1300 °С;

2) наполнителя теплоизоляционных материалов;

3) заполнителя легких и добавки в жаростойкие бетоны;

4) наполнителя акустических штукатурок;

5) фильтрующей среды и сорбента, а также мелиоратора.

Изделия из вспученного перлита и разных связующих получают двух видов:

1. Безобжиговые: битумоперлит, цементоперлит, пластоперлит, стеклоперлит, силикатоперлит, гипсоперлит, карбоперлит.

2. Обжиговые: керамоперлит, керамоперлитофосфат, перлитофосфат, перлитовый легковес на основе легких плавких связок.

В качестве добавок к ним применяются различные связующие вещества, а также в некоторых случаях асбест и гидрофобные вещества.

Для изготовления безобжиговых изделий в качестве связующих используют цемент, жидкое стекло, гипс, битум, известь и синтетические смолы. Органические связующие позволяют получить более легкие, но зато и менее температуростойкие изделия. Для обжиговых изделий применяют глиняное и фосфатное связующее, а также легкоплавкие связующие (жидкое стекло, бура, борная кислота и др.). Физико-механические показатели изделий из вспученного вермикулита и перлита на различных связующих приведены в табл. 1.7 и 1.8 [74, 87].

Изделия из вспученного вермикулита имеют высокую температуру плавления и применяются, как и изделия из перлита, в тех же областях — для теплоизоляционной защиты технологического оборудования и агрегатов, а также трубопроводов пара и горячего газа [87].

Свойства, классификация и области применения ячеистых бетонов. Ячеистые бетоны классифицируются по способу получения пористой структуры, на

Таблица 1.7

Физико-механические свойства изделий из вермикулита и различных связующих

Вид изделий	Объемная масса, кг/м^3	Прочность, МПа		Теплопроводность при 20 °С, Вт/(м·°С)
		при сжатии	при изгибе	
Битумовермикулит: в изделиях в монолитной изоляции	 250…310 500…600	 — 0,4…0,6	 0,2…0,25 0,2…0,25	 0,08 0,08…0,09
Керамовермикулит	300…400	0,5…1,0	0,2…0,5	0,07…0,09
Вермикулитовые на жидком стекле	250…300	0,4…0,6	0,2	0,07…0,09
Асбестовермикулитовые	250…350	—	0,2…0,26	0,07…0,09
Цементно-вермикулитовые	400…500	0,5…1,0	—	0,08…0,10
Струнит	100…150	—	—	0,05…0,06

Таблица 1.8

Свойства изделий из вспученного перлита и различных связующих

Изделие	Температура применения, °С	Обемная масса, кг/м^3	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Предел прочности, МПа	
				при сжатии	при изгибе
Битумоперлит	–50...+60	250…450	0,07…0,1	—	0,15…0,2
Пластоперлит	200	120…300	0,052…0,08	0,6…4	0,15…3
Перлитоцемент	До 600	250…350	0,07…0,81 при 25 °С 0,087…0,099 при 125 °С	—	0,22…0,26
Стеклоперлит: теплоизоляция звукопоглощение	 600…700 —	 180…300 250…350	 0,064…0,093 при 25 °С 0,081…0,128 при 25 °С	 0,3…1,2 0,7…2	 0,2…0,7 0,4…0,9
Силикатоперлит	750…800	350…600	0,081…0,105 при 25 °С	0,98…2,4	—
Керамоперлит	875	250…400	0,076…0,105 при 25 °С 0,122…0,151 при 300 °С	0,3…1,2	—
Перлиталь	875	200…250	0,064…0,0,07 при 20 °С 0,076…0,081 при 100 °С	0,3…0,4	—
Керамоперитофосфат	1150	250…400	0,07…0,087 при 20 °С 0,081…0,12 при 600 °С	0,5…1,5	—

газобетоны и пенобетоны. Получать пористую структуру можно также путем испарения значительного количества вовлеченной воды [9, 20, 65]. По виду вяжущего могут быть получены следующие ячеистые бетоны:

1) на основе цемента — пенобетон и газобетон;
2) на основе известкового вяжущего — пеносиликат и газосиликат;
3) на основе магнезиального вяжущего — пеномагнезит и газомагнезит;
4) на основе гипсового вяжущего — пеногипс и газогипс.

Ячеистые бетоны — это обычные бетоны, в которых роль крупного и частично мелкого заполнителя выполняют воздушные пузырьки. Иногда в состав ячеистого добавляют крупный заполнитель в виде шлаковой пемзы, перлита, вермикулита, керамзита или других вспученных материалов. Такие бетоны называют ячеистолегкими [65, 154].

Ячеистые бетоны получают естественным и искусственным твердением; изделия из них в зависимости от требований, предъявляемых к их несущей способности, могут быть армированными и неармированными. В зависимости от свойств и области применения ячеистые бетоны делятся на теплоизоляционные и теплоизоляционно-конструктивные. Они отличаются малым объемным весом (менее 1000 кг/м^3), низким коэффициентом теплопроводности и достаточной прочностью.

В строительстве применяются следующие изделия из ячеистых бетонов: панели, блоки и камни для наружных и внутренних стен, перегородок тепловых агрегатов, плиты для утепленных кровель промышленных сооружений, скорлупы и сегменты для теплоизоляции трубопроводов, блоки и плиты для защиты печей и т. д. Изделия из ячеистых бетонов выпускают различных размеров, как сплошные, так и пустотелые.

Физико-механические свойства ячеистых бетонов зависят от способов их образования, пористости, равномерности распределения пор, их состава (открытые, сообщающиеся или замкнутые), вида вяжущего, условий твердения, влажности и других технологических факторов. Однако некоторые свойства ячеистых бетонов подчинены общим закономерностям. Прочность ячеистых бетонов зависит в большой степени от вида вяжущего и условий твердения. Наиболее прочными являются автоклавные ячеистые бетоны, их прочность превышает прочность ячеистых бетонов естественного твердения в 8…10 раз. Прочность изделий из ячеистого бетона зависит от количества воды затворения, а количество связанной воды составляет 15…20 % от веса цемента [18, 20].

Для ячеистых бетонов, в которых наряду с вяжущим имеется определенное количество тонкодисперсных добавок, принято определять так называемое водотвердое отношение. По мере увеличения водотвердого отношения прочность ячеистых бетонов снижается. Прочность ячеистого бетона повышается при применении вибрации как в период приготовления растворов, так и при вспучивании (для газобетонов). Повышается прочность изделий из ячеистых бетонов также при их армировании (равна более 75 кг/см^2).

Теплофизические свойства ячеистых бетонов зависят от их влажности и водопоглощения, а также от вида вяжущего вещества: бетоны на основе извести, каустического магнезита, каустического доломита и гипса имеют большее водопоглощение, чем бетоны на портландцементе. В связи с большим водопоглощением изделий из пено- и газосиликатов их можно применять в помещениях с относительной влажностью воздуха не выше 50 %. Изделия из пеногипса разрешено применять только в конструкциях, полностью защищенных

от воздействия влаги. Важным свойством ячеистых бетонов является усадка, которая у них больше, чем у автоклавного бетона. Пеногипс и пеномагнезит практически не имеют усадки.

Температуростойкость ячеистых бетонов невысока, в связи с чем при температуре выше 60 °С применять их не рекомендуется. Для автоклавных пенобетона и пеносиликата, а также для безавтоклавного пенобетона предельно допустимыми температурами являются 300…400 °С. На прочность пенобетона и пеносиликата оказывает влияние не только температура, но и скорость нагревания изделий. Быстрый нагрев скорее приводит к появлению трещин, чем медленный нагрев до той же температуры. Пеномагнезит при повышении температуры выше 200 °С имеет меньшую прочность, а при температуре выше 350 °С он разрушается. Разновидности ячеистого бетона классифицируют по следующим основным признакам [20, 65].

1. По функциональному назначению изготавливают три вида ячеистого бетона: теплоизоляционный объемной массой до 500 кг/м^3; теплоизоляционно-конструкционный (для ограждающих конструкций) — 500…900 кг/м^3; конструкционный (для конструкционных цементов жилых и сельскохозяйственных зданий) — 1000…1400 кг/м^3.

2. По способу поризации различают три способа создания пористой структуры ячеистых бетонов: газообразование (газобетоны, газосиликаты и т. д.); пенообразование (пенобетоны, пеносиликаты и т. д.); аэрирование (аэрированные ячеистый бетон и ячеистый силикат и т. д.).

Кроме того, применяются разновидности этих способов поризации, а также совокупные комбинации. Модифицированными способами поризации являются: вспучивание массы газообразованием в вакууме, аэрирование массы под давлением (барботирование ее сжатым воздухом) с последующим снижением давления до атмосферного (баротермальный способ) и др. [65]. К совокупным способам поризации относится газопенная технология — сочетание аэрирования и газообразования.

В качестве связующего при изготовлении ячеистых бетонов применяют цементы, известь и гипс. Применение автоклавирования расширило 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 таким материалам относятся отходы промышленности и некоторые горные породы (искусственные и природные стекла), содержащие оксиды натрия, кальция, магния, алюминия, железа и кремния. Наиболее широко из этой группы материалов применяются металлургические шлаки, отходы глиноземного производства, перлиты.

Ячеистые бетоны подразделяются в зависимости от вяжущего и способа поризации на следующие виды:

- газобетоны, пенобетоны и т. д. (на цементах);
- газосиликаты, пеносиликаты и т. д. (на извести);
- газошлакобетоны, пеношлакобетоны и т. д. (на шлаке);
- газобетоны или газосиликаты, пенобетоны или пеносиликаты (на смешанном цементно-известковом вяжущем в зависимости от их соотношения), газогипс, пеногипс и т. д. (на гипсе).

По способу твердения ячеистые бетоны разделяют на два класса: неавтоклавные, или безавтоклавные, изготовленные с пропариванием, электропрогревом или другими видами прогрева при нормальном давлении, и автоклавные, в которых процесс твердения протекает при давлении и повышенной температуре. Объем производства ячеистого бетона во всем мире непрерывно возрастает, особенно в скандинавских странах, Голландии, Германии и др. В России вырабатывается около 2,6 млн м^3 теплоизоляционных ячеистых бетонов, что составляет около 10 % общего производства теплоизоляции и около 20 % производства жесткой штучной теплоизоляции. По себестоимости это один из самых дешевых видов строительной теплоизоляции [65, 90].

1.3. Свойства и области применения теплоизоляционных изделий на основе вспученного жидкого стекла

Сырьем для получения жидковспученных материалов являются жидкое стекло, тонкомолотые добавки (мел, известковая мука, молотый песок, каолин, асбестовая пыль, золы). Свойства изготавливаемых изделий в значительной степени также зависят от состава связующего, что подтверждается приведенными в табл. 1.9 данными [65, 90, 121].

Таблица 1.9

Расход связующего и свойства изделий на основе стеклопора

Изделие	Связующее	Расход связующего на 1 м^3, кг	Объемная масса изделия, кг/м^3	Предел прочности при сжатии, МПа
Стеклогипс	Гипс	55…80	130...250	0,1…0,3
Стеклосиликат	Жидкое стекло	50…80	80…200	0,15…0,4
Стеклобитум	Битум БН-IV	50…75	120…200	0,15…0,3
Стеклоцемент	Цементное молоко	55…70	120…200	0,15…0,3
Стеклополимер	Термопласты	30…40	70…110	0,15…0,7

С использованием жидкого стекла, сырья с высокой температурой плавления (вспученного вермикулита, глинозема и т. д.) изготавливают также жаростойкие и химически стойкие теплоизоляционные материалы различного назначения [158, 179]. Жидкое стекло в производстве теплоизоляционных изделий применяется в зависимости от условий процесса — как основное сырье и как связующее. Теплоизоляционные изделия на основе вспученного жидкого стекла разделяют по следующим признакам: природе структурообразующих компонентов, принципу вспучивания, фракционному составу и эксплуатационным свойствам.

Вспученные жидкостекольные материалы — это композиционные материалы, содержащие гранулированное вспученное жидкое стекло и связующее. По природе вспучивания жидкостекольные материалы разделяются на термовспученные и вспученные в результате химического взаимодействия жидкого стекла с вводимыми в сырьевую смесь специальными веществами. К термовспученным материалам относятся зернистые, а также обжиговые монолитные материалы,

а к вспученным химическим методом — заливочные композиции, в которые в процессе образования вводят газообразующие компоненты. Производятся приведенные ниже теплоизоляционные материалы на основе волокна, полученного как на основе жидкого стекла, так и на основе расплавов стекла [128, 157].

Гипсостекольные изделия (маты) изготавливаются как со связующим, так и без него путем переплетения и удерживания длинных волокон в массе силами взаимного сцепления. В качестве связующего применяют чаще всего фенолоформальдегидные и карбамидные смолы. Шнуры имеют оплетку из металлической проволоки или стеклянной нити.

Полужесткие изделия изготавливают с применением синтетических связующих и жестких плит из супертонкого волокна, получаемого отливкой из суспензии. В некоторых случаях связующее вводят методом пролива с вакуумированием. Техническая характеристика стекловатных теплоизоляционных изделий приведена в табл. 1.10 [65].

Таблица 1.10

Характеристики теплоизоляционных изделий из стеклянного волокна

Изделие	Объемная масса, кг/м^3	Теплопроводность, Вт/м·°С	Температура применения, °С
Маты без связующего:			
а) прошитые на металлической сетке	60…70	0,07…0,087	500
б) без обкладки	8…40	0,03…0,033	500
Маты на синтетическом связующем	35…50	0,037…0,041	450
Плиты на синтетическом связующем:			
а) полужесткие	50…75	0,041…0,046	150
б) жесткие	100…150	0,041…0,046	150
Жгут	90	0,052	450

Изделия из стекловолокна применяют для строительной и монтажной изоляции, а также в качестве акустических материалов. Стеклянная вата и изделия из нее могут использоваться для изоляции трубопроводов, подверженных сотрясениям и вибрациям, а также для защиты оборудования железных дорог, авиации и судов. По сравнению с минераловатными матами изделия из стекловолокна обладают лучшим качеством, однако стоимость их выше, поэтому объем их изготовления значительно меньше, чем минераловатных. В общем балансе теплоизоляционных материалов на их долю приходится около 10 %.

Неводостойкие материалы на основе вспученного жидкого стекла применяются для эксплуатации в помещениях при относительной влажности воздуха до 75 % как материалы повышенной водостойкости, способные выдерживать длительное воздействие воды. Композиционные материалы, изготовляемые на основе зернистого сырья, в зависимости от степени заполнения межзерновой пустотности связующими веществами изготавливаются контактным и объемным омоноличиванием. Особой формой композиционных материалов являются сотопластовые материалы, представляющие собой каркас из бумаги или ткани, пропитанной специальными растворами, заполненный мелкодисперсным зерновым материалом из вспученного жидкого стекла, например силипором.

Простота технологии изготовления материалов на основе вспученного жидкого стекла, низкие капиталовложения и энергозатраты, а также сочетание низкой объемной массы и малой теплопроводности с высокой огнестойкостью и температуростойкостью обеспечивают высокую экономическую эффективность таких материалов и их широкое внедрение в различных областях народного хозяйства. Основным недостатком таких материалов является их ограниченная водостойкость.

1.4. Характеристика асбестосодержащих материалов и области их применения

Асбестосодержащие теплоизоляционные материалы различаются по составу сырья, технологии изготовления и применению. Почти все они содержат от 10 до 50 % асбеста или его отходов. В зависимости от состава сырья и асбеста, способа получения они подразделяются на следующие группы [25, 31, 115]:

1) асбестоизвестковокремнеземистые материалы (вулканиты) получают из асбеста, извести и песка, диатомита или трепела путем применения автоклавной технологии;

2) асбестомагнезиальные материалы (ньювель) состоят из смеси асбеста и основной магнезиальной соли (магнезия-альба) химического состава $4MgCO_3$ $Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Магнезию-альба получают из магнезита, доломита или рапы (морская вода с высокой концентрацией соли магния). В связи со сложностью получения магнезии-альба такой теплоизоляционный материал получать не экономично;

3) асбестодоломитовые материалы (совелит) получают из доломита и асбеста. Они отличаются от ньювеля повышенным содержанием карбоната кальция;

4) асбестотрепельные (диатомитовые) композиции представляют собой порошкообразные сыпучие смеси, состоящие в основном из асбеста и трепела (асбозурит) или диатомита: асбест с добавкой слюды (асбослюда), шиферных отходов (асботермит), вермикулита (асбозонолит);

5) асбестогипсовые материалы получают из асбеста и свежеосажденного гипса, образуемого путем взаимодействия растворов, содержащих ионы кальция и сульфаты. Представляют собой в сухом виде легкий порошок — ферри-гипс (феррон).

Из приведенных теплоизоляционных материалов на основе асбеста самыми эффективными являются асбестоизвестковокремнеземистые, которые и более широко применяются.

Применение асбеста, обладающего довольно высокой температуростойкостью (при 370 °С он 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 1500 °С. Изделия, содержащие асбест, обладают относительно высокой прочностью. Прочность изделий с применением пониженного сорта вводимого асбеста снижается. В связи с этим для недопущения снижения прочности изделий необходимо вводить в гидромассу асбест низшего сорта в большем количестве. Так, например, прочность асбестосодержащих изделий порядка 2,2 кг/см^2 достигается при 20 % асбеста в шихте, независимо от сорта.

Особенно ценной является добавка асбеста, который отличается высокой водоудерживающей способностью. Как известно, волокна асбеста способны поглощать до 300…400 % воды, которая удаляется в процессе сушки, а образовавшаяся пористая масса имеет низкий объемный вес. Добавка в гидромассу даже небольших количеств асбеста (5…10 %) оказывает положительное влияние на объемный вес и механическую прочность изделий.

Асбест, применяемый для изготовления изделий, распушают в бегунах при его влажности 30…35 % в течение 20 мин, а при соотношении асбеста и воды 1:15 — в течение 45…50 мин. Изготовление асбестосодержащих изделий производят по технологи из асбестоизвестковокремнеземистых или асботермосиликатных изделий в зависимости от потребности [59].

1.5. Свойства шамотных теплоизоляционных и жаростойких изделий и области их применения

Огнеупорность шамотных теплоизоляционных изделий в зависимости от наличия в них оксида алюминия делят на четыре класса, характеристика которых приведена в табл. 1.11 [65, 84, 162].

Таблица 1.11

Характеристика шамотных теплоизоляционных изделий

Класс	Огнеупорность, °С	Содержание Al_2O_3, %
О	1750	40…45
А	1730	38…42
Б	1670	32…38
В	1580	30…34

Физико-технические свойства выпускаемых в России шамотных теплоизоляционных изделий приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Свойства шамотных теплоизоляционных изделий

Тип изделия, марка	$R_{сж}$, МПа	λ, Вт/(м·°С), при 350 °С	Усадка при 1350 °С	Огнеупорность, °С	Термическая стойкость, °С
Ультралегковес ШЛБ-0,4*	0,8…1,2	0,149	—	1670…1710	—
ШЛБ-0,6	1,2…1,5	0,22	0,5	1710	4 / 850**
ШЛБ-0,7	1,5	0,395	0,1	1600	—
ШЛБ-0,8	2,0…2,5	0,545	0,5	1680	2 / 850
Пеношамот ШЛБ-1,0	2,0…3,0	0,418	0,1…0,5	1680	10…13 / 1300

* Марка шамотных легковесов — шамотный класс Б, легковес со средней плотностью 0,4 г/см^2.

** Над чертой — теплосмены, под четой — температура нагрева, °С.

Пористые огнеупорные материалы применяют главным образом для устройства тепловой защиты промышленных печей, теплопроводов и другого термического оборудования. Более 50 % всех производящих шамотных изделий используется в металлургии, 20 % — в машиностроении, остальные — в промышленности строительных материалов, энергетике, химии и в других отраслях. Наибольшее примене-

ние в тепловой изоляции промышленных печей и теплопроводов главным образом находят шамотные и динасовые легковесы, высокоглиноземистые изделия, в том числе волокнистые, а при температурах выше 1450 °С — корундовые [65, 133, 160].

1.6. Свойства и области применения высокотемпературной корундовой керамики

Высокопористые теплоизоляционные изделия из чистых высокоогнеупорных оксидов (Al_2O_3, BeO, ZrO_2, MgO и др.) обладают кроме высокой огнеупорности (более 1700 °С) рядом ценных свойств, например химической инертностью, низкой электропроводностью, высокой стойкостью к коррозии и др. Такие изделия наиболее экономично получать способом выгорающих добавок. Однако для достижения высокого качества изделий необходимо применение таких выгорающих компонентов, которые не будут снижать их химической чистоты.

В связи с тем, что корундовая керамика содержит не менее 95 % оксида алюминия в виде α-Al_2O_3 (минерал корунд), для ее получения возможно применять природный глинозем после обогащения. Оксид алюминия в зависимости от условий получения находится в трех модификациях: α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 и β-Al_2O_3. Вторая модификация неустойчива и при нагревании в интервале температур от 1100 до 1450 °С переходит в α-Al_2O_3. Третья модификация при нагревании до 1600…1700 °С также переходит в α-Al_2O_3, а другие оксиды выделяются в газообразном состоянии. В связи с этим в глиноземе, применяемом для изготовления корундовых изделий, должна быть только модификация α-Al_2O_3 [27, 28, 186].

Вторым сырьем для корундовой керамики может быть электрокорунд, особенно белый, получаемый плавлением в электродуговых печах технического глинозема и последующим раздувом расплава. Такой электрокорунд имеет размер зерен от нескольких до десятков микрон, содержание оксида алюминия в нем 98 % и более.

Для высокопористой корундовой керамики могут применяться также горные скальные породы. В нашей стране на горнодобывающих предприятиях суммарный годовой выход скальных вскрышных пород и отходов обогащения составляет около 15 % от общего объема продукции горнопромышленных предприятий [190], используются они неудовлетворительно. Качество получаемых изделий с огнеупорностью до 900 °С приведено в табл. 1.13 [65].

Для изготовления огнеупорных изделий с повышенной прочностью при 1500 °С и стабильностью при воздействии термоциклических нагрузок применяется также сырьевая смесь, содержащая электрокорунд, высокоглиноземистый шамот фракции 0,4…1,0 или плавленый муллит, высокоглиноземистый шамот или муллит фракции менее 0,05 мм и дополнительно этилсиликат при следующем соотношении компонентов, масс.%: электрокорунд — 15…20; высокоглиноземистый шамот фракции — 0,4…1,0, или плавленый муллит — 35…50; этилсиликат — 0,7…1,0; высокоглиноземистый шамот или муллит фракции 0,05 мм — остальное (а. с. № 1723070, 1992). Однако для изготовления такой сырьевой смеси требуется высокий расход дефицитных видов сырья: электрокорунда, высокоглиноземистого шамота и муллита, кото-

рые можно заменить отходами корунда. На качество теплоизоляционных изделий оказывают влияние и условия их получения, что подтверждается данными табл. 1.14 [14, 181, 182].

Таблица 1.13

Показатели свойств корундовых изделий с применением вспененного полистирола

Показатель	Молотый технический глинозем, 100 %			Смесь молотого и немолотого глинозема 40:60		Смесь молотого глинозема с электрокорундом 30:70, %		
Расход полистирола, %, сверх 100 %	11	9	7	10	7	6	4	3
Средняя плотность изделий, г/см^3	0,7	0,8	1,0	0,6	0,8	0,8	1,0	1,2
Прочность при сжатии, МПа	6	8	11,5	2,5	3,6	8	13	13
Дополнительная усадка при 1700 °С, %	0,5	0,4	0,2	0,8	0,65	0,3	0,2	0,2
Начало деформации под нагрузкой, °С	1410	1460	1520	1250	1300	1480	1540	1670
Термическая стойкость, теплосмены при 1000 °С	5	8	12	4	7	10	12	23
Теплопроводность при 700 °С, Вт/м·°С	0,59	0,66	0,76	0,48	0,57	0,67	0,63	0,75

Таблица 1.14

Качественные показатели пористой керамики, получаемой пеновым способом

Разновидность кирпича	Способ пенообразования	Го, кг/м^3	$R_{сж}$, МПа	λ, Вт/(м·°С), при 350 °С	Термическая стойкость, теплосмены	Температура применения, °С
Диатомовый Шамотный	Выгорание добавок (опилок)	500…1000 1100…1200	0,6 2…2,1	0,116 0,45…0,5	— 8…10	— 1170
Корундовый	Выгорание полистирола	800…1000	—	—	—	—
Диатомовый Шамотный	Пеновый С добавкой пены	350…450 400…800	0,6…0,9 0,8…2,0	0,087 0	1…2 3…5	1100…1210 —
Корундовый		800…1000	—	—	—	—

Из данных таблицы видно, что наибольшее практическое применение в промышленности находит технология получения керамических пористых изделий способом выгорающих добавок. Применяются также высокотемпературные керамические теплоизоляционные материалы, изготавливаемые на фосфатном связующем, например пенопласты, содержащие алюмохромфосфатное связующее, фенольную смолу, активную добавку и вспениватель — алюминиевую пудру. При введении в состав материала активной минеральной добавки в виде золы, глины, магнезита или доломита и др. повышаются его прочность и огнеупорность [14, 183].

Характерно, что при увеличении плотности фосфатофенольного пенопласта с 80 до 130 кг/м^3 его теплопроводность изменяется незначительно и остается равной 0,04 Вт/(м·°С), что объясняется особенностью структуры материала, состоящего из небольших ячеек, заполненных воздухом. С повышением средней плотности характер пористости не изменяется, а незначительное утолщение стенок ячеек не оказывает существенного влияния на перенос тепла матрицей, так как последняя насыщена мельчайшими порами — микротрещинами, образующимися в процессе сушки изделий и являющимися надежным барьером от теплового потока [5].

Жаростойкие пенопласты получают также на основе фосфатных связующих, порошкообразных и оксидов металлов, в качестве которых применяют технический глинозем составов Г-1…Г-17 или электроплавленный корунд (состав Э), путем нагревания смеси до 150…190 °С в течение 2 ч и последующего прогревания до 1100 °С. Свойство пенопластов приведены в табл. 1.15 [48, 91].

Таблица 1.15

Характеристика применяемых составов для пенопластов, %

Индекс массы	Наполнитель (Al_2O_3)	Алюмофосфатное связующее	Серный эфир	Вспениватель	Общее содержание органической массы
Г-1	38,5	14,4	28,8	18,3	47,1
Г-4	41,0	22,4	22,4	14,2	36,6
Г-8	43,1	28,7	17,2	11,0	28,2
Г-14	43,3	30,4	15,2	11,1	26,3
Г-17	47,0	28,3	15,1	9,6	24,7
Э-1	64,0	19,5	10,1	6,4	16,5

При замене в изделиях корунда на кремнегель, содержащий до 27,2 % плавленого SiO_2, температуру обжига снижают до 950 °С с выдержкой изделий при такой температуре до 4 ч. Свойства обожженных высокопористых образцов приведены в табл. 1.16 [163].

Применяя в составе смеси алюмофосфатные связующие, можно получать в закрытых металлических формах пористые изделия самой различной конфигурации без дополнительной механической обработки после обжига. Пористые материалы на основе алюмофосфатных связующих применяют в качестве тепловой защиты приборов на космических аппаратах. Такие материалы имеют среднюю плотность 1200 кг/м^3 и разрушающее напряжение при изгибе 5 МН/м^2. Наиболее широко в промышленности применяются алюмосиликатные волокна, получаемые методом раздува расплава. Свойства некоторых из них приведены в табл. 1.17 [65, 91].

Получаемое волокно имеет диаметр 2…3 мкм, длину 125…259 мм. Огнеупорные волокна применяются в виде комковой ваты для изоляции миксеров, конвекторов, воздухонагревателей металлургических производств, отжигательных печей, а также для футеровки желобов и труб при разливе и транспортировке жидких металлов, для набивки термокомпенсационных швов в печах и других тепловых агрегатов, для тепловой изоляции газовых турбин, энергетических установок

Таблица 1.16

Свойства образцов из технического глинозема, электрокорунда и глинозема (К2 и К7)

Показатель	Индексы массы				
	Г-14	Г-17	Э-1	К-2	К-7
Средняя плотность:					
сырца, кг/м^3	450	540	700	470	560
готовых изделий	270	400	520	330	400
обожженной массы	3000	3000	3000	2200	2300
Пористость, %:					
общая	90	87	84	86	82…83
открытая	90	86	83	86	80…82
закрытая	0	1,0	0,1	—	1,0...2,0
Разрушающее напряжение обожженных изделий при сжатии, МПа	0,5	0,8	1,2	1,4…2,1	2,9…3,6
Термическая стойкость, циклы:					
при 800 °С	4	5	5	—	—
при 1000 °С, охлаждение воздушное	—	—	—	>30	>30
Теплопроводность, Вт/м· °С, при:					
450 °С	0,08	0,2	—	—	—
500 °С	—	—	—	0,10	0,19
740 °С	0,20	—	—	—	—
800 °С	—	—	0,58	—	—
840 °С	0,35	—	—	0,20	0,30
1000 °С		0.41	—	—	—
Огнеупорность, °С	2000	2000	2000	1050	1050
Общая усадка, %	<4,0	<4,0	<4,0	4,0	4,5

Таблица 1.17

Основные свойства и химический состав высокотемпературных волокон

Показатель	Марка					
	Каовул (США)	Файбер-фракс (США)	Тритон Каовул (Англия)	Каолиновая вата (РФ)	Рефразил (Англия)	Сэффил (Англия)
Химический состав, %:						
Al_2O_3	45,5	51,2	45	45…55	95	—
SiO_2	50,5	47,4	52	55…45	5	—
ZnO_2	—	3,4	—	—	—	92
JO	—	—	—	—	—	8
TiO_2	2,1	—	1,7	—	—	—
Температура плавления, °С	1750	1750	1750	1750	2000	2500
Температура применения, °С	1100…1260	1260	1260	1100…1260	1400	1600

в строительстве. Керамические изделия по плотности можно условно разделить на две основные группы — пористые и плотные. Пористые керамические изделия поглощают более 5 % по весу воды. В среднем водопоглощение пористых изделий составляет 8…20 % веса или 15…35 % объема. Плотные изделия характеризуются водопоглощением менее 5 %. Чаще всего оно составляет 2…4 % веса или 4…8 % объема.

По назначению в строительстве различают следующие группы керамических материалов и изделий [56]:

1) стеновые материалы (кирпич глиняный обыкновенный, пустотелый и легкий, камни керамические пустотелые);

2) кровельные материалы и материалы для перекрытий (черепица, керамические пустотелые изделия);

3) облицовочные материалы для наружной и внутренней облицовки (кирпич и камни лицевые, плиты керамические фасадные, малогабаритные плитки);

4) материалы для полов (плитка);

5) материалы специального назначения (дорожные, санитарно-строительные, химически стойкие, материалы для подземных коммуникаций, в частности трубы, теплоизоляционные, огнеупорные и др.);

6) заполнители для легких бетонов (керамзит, аглопорит).

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

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 % массы, или 12…40 % объема. Водопоглощение плотных изделий меньше: 1…5 % массы, или 2…10 % объема [188, 189].

Теплопроводность плотного керамического изделия 1,16 Вт/(м·°С). Воздушные поры и пустоты в керамических изделиях снижают их плотность и значительно уменьшают теплопроводность. Так, например, снижение плотности стеновых керамических изделий с 1800 до 700 кг/м3 уменьшает 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 (кирпич 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 слоев, из которых состоит наружная стена, повышает накопление влаги.

К стеновым керамическим материалам относятся: кирпич обыкновенный, кирпич утолщенный, кирпич модульных размеров, камни, стеновые блоки и панели.

Кирпич должен быть нормально обожжен. Производство керамического кирпича осуществляется двумя способами — пластическим и полусухим. Недожженный кирпич (алого цвета) имеет недостаточную прочность и долговечность, а пережженный (железняк) — повышенную массу, прочность, сравнительно высокую теплопроводность и часто искаженную форму.

Кирпич керамический должен соответствовать требованиям ГОСТа 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 изготовляют, так же как и керамический кирпич, способом пластического формования. Пустотелые камни имеют следующие размеры, мм: длину — 250 и 288; ширину — 120, 138, 200 и 250; толщину — 138, 120, 80. Средняя плотность таких камней, высушенных до постоянной массы, 1300... 1400 кг/м^3.

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, то есть 250×120×65 мм, лицевые камни — 250×120×138 мм. Такие изделия выпускаются марок 75, 100, 125, 150, 200, 250, 300, имеют водопоглощение 6 %, морозостойкость не менее 25 циклов.

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. Наряду с крупногабаритными облицовочными керамическими плитами выпускают легкие облицовочные цветные и глазурованные плитки размером 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 мелкоразмерные плитки различного цвета, глазурованные и неглазурованные [40]. Такие плитки непосредственно на заводах набирают в ковры и наклеивают на бумажную основу. Для лучшего сцепления с раствором или бетоном тыльную сторону плиток делают рифленой. Применяют их 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 изготовляют из тугоплавких глин с добавлением кварцевого песка и плавней — веществ, понижающих температуру плавления (полевого шпата и известняка или мела).

Они имеют белый цвет или слабо крашены. Лицевую поверхность их покрывают белой или цветной глазурью. Тыльную сторону плиток для лучшего сцепления с раствором делают рифленой. Майоликовые облицовочные плитки для внутренней облицовки изготовляют из легкоплавких глин с добавкой 20 % 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 таких полов является их высокая теплопроводность.

Глава 2
СЫРЬЕ, ПРИМЕНЯЕМОЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОСОБЕННОСТИ ЕГО ПОДГОТОВКИ

2.1. Характеристика горных пород, применяемых для производства теплоизоляционных и жаростойких материалов

К числу лучших видов горных пород для получения жаростойких теплоизоляционных материалов относятся изверженные основные горные породы габбро-базальтовой группы и близкие к ним по химическому составу метаморфические породы и мергели [35, 36]. В России имеются громадные ресурсы таких пород следующего химического состава, %: SiO_2 — 45…65; Al_2O_3 — 10…20; (Fe_2O_3 + FeO) — 10…15; CaO — 5...15; MgO — 5…15; (Na_2O + K_2O) — 1…3. К габбро-базальтовым горным породам относятся диабазы, базальты, габбро, а также их метаморфические аналоги (амфиболиты, известковые сланцы), которые являются оптимальным сырьем для получения минерального волокна, отличающегося повышенной эксплуатационной стойкостью, путем переработки в вагранках [69].

Менее распространенным видом минерального горного сырья являются диатомиты и трепелы, представляющие собой кремнеземистые осадочные породы фитогенного происхождения, относящиеся к группе опала. Их химический состав в чистом виде выражается формулой $mSiO_2 \cdot nH_2O$, но они различаются по своему строению. Трепел — порода более раннего происхождения, значительно плотнее, чем диатомит.

Диатомиты и трепелы содержат до 80…90 % SiO_2, 5…10 % Al_2O_3 и 2…3 % (CaO + MgO). Они обладают пористостью до 80…85 % и высоким водопоглощением, достигающим 150 %. Их пластичность зависит от содержания примесей, в основном Al_2O_3. Чистые породы диатомита и трепела малопластичны, и для повышения их формовочных свойств в них вводят небольшое количество глины. Такие виды сырья используются для изготовления керамических теплоизоляционных материалов путем применения поризации: добавления пено- или газообразователя, пористых заполнителей или выгорающих добавок. В связи с этим они являются экономичным сырьем для изготовления теплоизоляционных материалов, что не менее важно, и поэтому на их основе более широко производятся изделия для теплоизоляции с низкой теплопроводностью в жилищном строительстве.

В нашей стране имеются крупные месторождения диатомитов, такие как, например, Инзенское в Ульяновской области. Месторождения трепелов есть в Московской, Орловской и Калужской областях, на Урале и Дальнем Востоке.

2.2. Особенности подготовки вермикулита и перлита к применению

Вермикулит относится к водным алюмосиликатам сложного химического состава, содержащим цеолитную воду, которая содержится частично между чешуйками материала (межпакетная), а частично в кристаллах (кристаллизационная). Химический состав вермикулита зависит от состава исходной слюды

флогопита $K_2O{\cdot}6MgOAl_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}2H_2O$ и биотита $K_2O{\cdot}6(MgFeO){\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}2H_2O$, а также от степени изменения слюды. Химический состав вермикулита из различных месторождений приведен в табл. 2.1 [66, 74].

Таблица 2.1

Химический состав вермикулита из отечественных месторождений, %

Месторождение	Химический состав							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$	H_2O	П. п. п.
Ковдорское (Мурманская область)	33,2...38,2	13,2...17,0	4,9...10,2	1,2...1,8	23,7...29,1	1,8..2,4	—	6,38...15,28
Потанинское (Челябинская область)	38,7...40,5	8,3...11,8	8,03...13,27	0,6..1,4	21,7...24,5	7,8...13,3	0,2...2,8	0,14...4,87
Кокшаровское (Приморский край)	38,0...40,3	13,1...18,2	13,21...17,88	3,4...5,8	15,2...18,4	0,7...4,6	5,88..8,55	4,63...5,85
Селигдарское (Якутия)	41,4...42,2	11,5...12,8	6,56...7,35	0,4...0,4	28,4...29,1	—	10,15...11,33	10,01...10,66
Белозиминское (Иркутская область)	39,3	16,5	11,95	3,5	17,7	—	3,7	11,13
Слюдянское (Иркутская область)	36,2...38,6	15,1...17,26	3,56...5,3	1,6...5,2	20,3...25,9	2,7...9,4	1,37...8,12	4,37...9,13

Вспученное при нагревании сырье должно удовлетворять следующим требованиям:

1) в материале, предназначенном для засыпной изоляции, предельная крупность частиц не должна превышать 15 мм;

2) в материале для получения тепло- и звукоизоляционных штучных изделий размер частиц должен быть не более 7…12 мм;

3) в вермикулите и перлите должно быть не более 8 % невспучившихся частиц;
4) влажность вермикулита и перлита не должна быть выше 7 %.

Показатели качества вермикулита, согласно нормативам, приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Основные технические свойства вермикулита

Показатель	Марка	
	125	150
Объемный насыпной вес в сухом состоянии, кг/м^3, не более	125	150
Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·°С):		
при температуре 30 °С, не более	0,07	0,075
при 100 °С, не более	0,085	0,09
Влажность, %, не более	3	3

Перлиты в значительной степени отличаются от вермикулита. Вулканические породы в зависимости от содержания в них воды разделяются на обсидианы (до 1 % воды), перлиты 1…6 %, пехштейны, витрофиры и др. (более 6 % воды). Химический состав перлита, %: SiO_2 — 70…75; $A1_2O_3$ — 11…15; Fe_2O_3 — 0,2…4; CaO + MgO — 0,3…6; R_2O — 2,5…9; H_2O — 0,3…10 [35, 36]. В зависимости от размера частиц вспученный перлит классифицируют как песок (размер частиц до 5 мм) и щебень (от 5 до 20 мм). Вспученный перлитовый песок в соответствии со стандартом по объемной массе имеет марки от 75 до 500 и теплопроводность в пределах 0,047…0,093 Вт/(м·°С). Размер пор колеблется в пределах 0,5…10 мкм. Объем замкнутых пор составляет 13…25 % объема зерна. Общая пористость перлитового песка, включая межзерновые пустоты, находится в пределах 90…98 %.

Перлит огнестоек, химически инертен и не имеет запаха. Но он обладает высокой теплопроводностью и поэтому только после специальной обработки применяется для изготовления теплоизоляционных материалов. Размер зерна руды оказывает влияние на физико-химические свойства вспученного перлита, в связи с этим необходимо для получения готового продукта с требуемыми свойствами измельчать руду до указанных выше заданных размеров.

Вспученный перлит имеет большую открытую гидрофильную поверхность и высокоразвитую пористую структуру, поэтому характеризуется высоким водопоглощением и гигроскопичностью. Теплопроводность перлитовых песков при влажности 10 % увеличивается в два раза, а при влажности 80 % — в три-четыре раза. Наименьшей теплопроводностью в обычных условиях обладают фракции с зернами размером 0,1…0,6 мм, содержание которых в рядовом перлитовом песке в среднем 50 %. Такой песок наиболее пригоден для порошковой теплоизоляции при обычном давлении.

В связи с тем, что вспученный перлит имеет открытую поверхность, он обладает повышенным звукопоглощением и поэтому широко применяется для изготовления акустических штукатурок, звукопоглощающих плит и блоков.

На территории России много месторождений вспучивающихся перлитовых пород. Наибольшее их количество находится на территории Закавказья, особенно богаты перлитом руды Арагацкого месторождения (Армения). В Азербайджане

также имеется крупное месторождение перлитовых руд — Кельбаджарское. Стекловатые породы перлита широко распространены в Забайкалье, Приморском крае, в Казахстане.

2.3. Характеристика магнезитовых и доломитовых горных пород

Магнезит — горная порода, состоящая в основном из кристаллического минерала $MgCO_3$.Чистый магнезит содержит 47,6 % MgO и 52,4 % CO_2, он белого цвета с сероватым или желтоватым оттенком, твердость его по шкале Мооса 4,0…4,5, плотность 2,9…3,1 г/см^3. Распространен в виде крупнозернистых агрегатов. Иногда встречается с примесью железа в виде сидерита $MgFe(CO_3)_2$ или доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Магнезит и доломит значительно различаются по химическому составу и свойствам. Доломит, как и магнезит, представляет собой кристаллическую горную породу. В чистом доломите содержится 30,4 % CaO, 27,9 MgO и 47,7 % CO_2. В природных доломитах содержатся примеси SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_3O_4 и др. Цвет доломита чаще всего белый, твердость по шкале Мооса 3,5…4,0, плотность 2,8…2,9. Доломиты мелкозернистее магнезитов [104, 162]. Характеристика основных месторождений магнезита и доломита приведена в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Химический состав магнезитов из основных месторождений страны, %

Месторождение	Состав магнезита				
	MgO	CaO	$FeO + Al_2O_3$	SiO_2	Примеси
Саткинское (магнезит)	45,0…47,5	0,2…2,0	1,3…3,5	0,5…2,5	49,5…52,0
Тальское (магнезит)	46,2	1,21	0,95	0,60	50,2
Савинское (магнезит)	45,2…46,4	0,42…0,88	1,42…1,58	0,96..3,88	52,0…48,0
Билимбаевское (доломит)	20,2	31,1	0,74	0,64	46,4

Известны природные связующие бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и горькая соль ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$). Крупные запасы первого находятся в Волгоградской области, второго — в морской воде Каспийского моря. В значительном количестве такие соединения после специальной обработки применяются как вяжущие при изготовлении различных теплоизоляционных и жаростойких материалов.

Наиболее экономичными являются способы получения бишофита и горькой соли из различных отходов магнезита и доломита. Так, например, на очистных сооружениях Златоустовского металлургического завода была проведена отработка технологии нейтрализации отработанных растворов травления металла серной кислотой (ОТР) с получением кристаллического сульфата магния. Процесс осуществлялся путем взаимодействия магнийсодержащего сырья (тонкодисперсной пыли магнезита) с сернокислым ОТР. На взаимодействие указанные реагенты подавались в массовом соотношении магнезит : сульфат-ионы в травильном растворе 1,05…1,2:1 с последующей гидротермальной обработкой полученной суспензии при 60…80 °С в течение 1,5…2,0 ч, фильтрацией полученной суспензии, сушкой отделенной и отмытой от водорастворимых соединений пасты, выпаркой полученного фильтрата раствора сернокислого магния. А для

уменьшения энергозатрат и упрощения технологии в травильном растворе перед гидротермальной обработкой суспензии повышали в ней концентрацию сульфат-ионов путем введения серной кислоты до 22…26 %-й концентрации. Качественные показатели опытных образцов железоокисных пигментов (желтого — ГОСТ 19172-72, красного — ТУ-6-10-602-87) и магния сернокислого (ТУ 6-18-153-72) приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Качественные показатели пигментов и кристаллогидрата сульфата магния

Показатель	Желтый		Красный		$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	
	Опыт	ГОСТ	Опыт	ТУ	Опыт	ТУ
Оксид железа %, не менее	87…90	84…86	94,6	94	—	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, %	0,1	—	0,2	—	96	90
Укрывистость, г/м^2	12…15	15…20	6,8	Менее 7	—	—
Дисперсность, мкм	10…15	15…20	25	Менее 25	—	—
Нерастворимый в воде остаток, %	99,7	99,5	99,6	99,5	1,0	Менее 3
Остаток на сите 00056К	0,1	0,2	0,1	0,1…0,3	—	—
Гипс, %	—	—	—	—	0,4	—
$MgO \cdot CaCO_3$, %	0,4	—	0,5	—	0,4	—

На очистных сооружениях в 1995 г. было наработано 20 т горькой соли указанного качества, по качеству превосходящей горькую соль, завозимую из Казахстана, и по 5 т пигментов. Особенность предложенной технологии заключается в замене при нейтрализации указанных растворов известкового молока каустическим магнезитом. Технология отличается новизной, разрабатывалась с участием сотрудников завода и запатентована (патент РФ № 2078041, C01F 5/40, 1997). На полученную промышленную партию получено от Череповецкого металлургического комбината положительное заключение и просьба поставлять им такую горькую соль хопрами. Пигменты использовались на заводе при ремонте зданий и сооружений.

2.4. Свойства огнеупорных глин, каолинов и глинозема

Огнеупорные глины и каолины — это землистые обломочные горные породы осадочного происхождения, состоящие в основном из высокодисперсных гидроалюмосиликатов и образующие с водой пластичное тело, сохраняющее после высыхания форму. Из них получают при обжиге прочные камни. Кроме пластичных огнеупорных глин в природе встречаются камневидные или сухарные глины, не образующие с водой пластичного тела. Глины и каолины образуются из гранитов и гнейсов, которые при выветривании распадаются на кварц, слюду и полевые шпаты.

Полевые шпаты ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) под действием водяных растворов разлагаются на каолинит, карбонат калия и оксид кремния, например, по следующей схеме [35, 89]:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O + CO_2 = Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O + K_2CO_3 + 4SiO_2 \qquad (2.1)$$

Каолин — тонкодисперсная пластичная порода, продукт выветривания полевых шпатов, слюд, гранитов и других горных пород, состоящий в основном из каолинита (гидросиликата алюминия $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) и различных примесей (кварца, полевого шпата, слюды и др.). Температура плавления каолина 1750 °С. При обогащении каолина из Кыштымского месторождения выход чистого продукта составляет 37,5 %, а извлечение каолина — 84 % [69].

Кроме каолинита при разложении полевого шпата образуются и другие гидроалюмосиликаты, из которых наибольшее значение имеет только монотермит ($0{,}2Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$). Подобно каолиниту он является минералом, образующим большие месторождения огнеупорных глин. Каолины, оставшиеся после разрушения первичных горных (вторичные каолины), образуют малые запасы.

Огнеупорные глины отличаются от вторичных каолинов большой загрязненностью и более высокой дисперсностью. Так, содержание соединений железа во многих каолинах не превышает десятых долей процента, а в огнеупорных глинах они доходят 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 %. Крупные месторождения огнеупорных глин и каолинов находятся на Урале, в Московской области, Кузбассе и других регионах страны. В производстве теплоизоляционных жаростойких материалов в основном используются каолиновые глины, содержащие 25…37 % Al_2O_3 и 45…60 % SiO_2, с добавкой шамота — обожженной до спекания огнеупорной измельченной глины с размером частиц от 0,5 до 10 мм [162].

В связи с тем, что корундовая керамика содержит не менее 95 % оксида алюминия в виде α-Al_2O_3 — минерала корунда, для ее получения возможно применять природный глинозем после обогащения. Оксид алюминия в зависимости от условий получения может находиться в трех модификациях: α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 и β-Al_2O_3. Вторая модификация неустойчива и при нагревании в интервале температур от 1100 до 1450 °С переходит в α-Al_2O_3. Третья модификация при нагревании до 1600…1700 °С также переходит в α-Al_2O_3, а другие оксиды выделяются в газообразном состоянии. В связи с этим в глиноземе, применяемом для изготовления корундовых изделий, должен быть только α-Al_2O_3.

Вторым сырьем для корундовой керамики может быть электрокорунд, особенно белый, получаемый плавлением в электродуговых печах технического глинозема и последующим раздувом расплава [35, 36]. Такой электрокорунд имеет размер зерен до нескольких десятков микрон, содержание оксида алюминия в нем 98 % и более. Формовочная масса состоит на 95 % из технического глинозема, на 5 % — из мела, на 25…30 % (сверх 100 %) — из древесных опилок с влажностью массы 45…50 и 0,5…0,8 % от сухого вещества сульфатно-спиртовой барды. Формовочную массу сушат в противоточных туннельных сушилках при максимальной температуре 100…110 °С в течение 42…48 ч.

2.5. Характеристика различных видов асбеста и технологии его обработки

Асбест имеет кристаллическую структуру волокнистого строения. Представляет группу минералов, способных расщепляться на тонкие и прочные волокна. По химическому составу и физическим свойствам асбестовые материалы явля-

ются водными силикатами магния, железа, кальция, натрия серпентиновой группы с различным содержанием воды. Различают две подгруппы асбеста: амфибол-асбест (А) и хризотил-асбест. Наибольшее значение имеют хризотил-асбест и крокидолит (одна из разновидностей амфибол-асбеста). Хризотил-асбест представляет собой водный силикат магния состава $3MgO{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$, состоящий из трубчатых кристаллов, стенки которых состоят обычно из девяти двухслойных пачек кремний-кислородного и магний-кислородного слоев с внутренним диаметром 30…60 Å и наружным в среднем 300…400 Å [31, 33]. Стенки трубок образованы примерно 20 двойными ленточными слоями. Цвет хризотила-А зеленовато-желтый до белого, твердость по Моосу 2…3. Он 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 $2Na_2O{\cdot}6(Fe_2Mg)O{\cdot}2Fe_2O_3{-}{-}17SiO_2{\cdot}3H_2O$, окрашен в темно-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 свойства хризотилового и крокидолитового асбестов показаны в табл. 2.5 [33, 65].

Хризотил-асбест обладает высокой прочностью на разрыв по оси волокнистости. Различают три разновидности хризотил-асбеста: нормальную, полуломкую и ломкую. Прочность при растяжении недеформированных волокон изменяется в пределах от 22 до 36,5 МПа. В табл. 2.6 приведены данные о разрыве волокон асбеста.

Средние значения модуля упругости хризотил-асбеста изменяются от $16{\cdot}10^4$ до $21{\cdot}10^4$. Хризотил-асбест несгораем, но при высокой температуре его структура изменяется. При нагревании хризотил-асбеста до 370 °С он теряет адсорбционную воду, снижается его прочность. При охлаждении он присоединяет воду, и прочность волокон восстанавливается. При нагревании выше этой температуры начинается удаление химически связанной воды, что приводит к снижению прочности. При 600…700 °С происходит интенсивная дегидратация асбеста. Хризотил плавится при температуре 1500 °С.

Асбестсодержащую руду подвергают механическому обогащению на асбестовых фабриках, выделяя хризотил-асбест. На фабрике агрегаты асбеста с недеформированными волокнами разделяют на два класса — размером в поперечнике более 2 мм (кусковой асбест) и менее 2 мм (иголки); подвергают распушению. При этом получают «распушенный» асбест, в котором волокна тонки, деформированы и перепутаны. Частицы сопутствующей породы и асбестовое волокно, прошедшие через сито с размерами ячейки 0,25 мм, называемые «пылью», отделяют от основного продукта, который в дальнейшем разделяют на восемь сортов. Размеры волокон указаны в табл. 2.7 [31, 65].

Таблица 2.7

Характеристика хризотиловых 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	—

Таблица 2.5

Сравнительные показатели двух типов асбеста

Химический состав и свойство	Асбест	
	хризотиловый	крокидолитовый
Химический состав, масс.%:		
SiO_2	42,0	51,0
Al_2O_3	0,5…1,3	—
FeO	1…4	20,0
MgO	40…43	2,0
Na_2O	следы	6,1
H_2O	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, °С	1500	1150
Температура начала потери воды, °С	550…570	320…380
Температура обезвоживания, °С	800	540…600

Таблица 2.6

Средние значения прочности при разрыве волокон различного назначения

Материал волокна	Хризотил-асбест	Стекло-волокно	Хлопок	Шерсть	Капрон	Проволока	
						стальная	медная
Rp, МПа	30,0	13,0	3,6	2,0	6,0	11,0	4,0

В производстве теплоизоляционных материалов применяются три последних сорта и в редких случаях пятый сорт асбеста. Основные крупные месторождения хризотил-асбеста: Баженовское (на Урале), Ак-Довуракское (Тува), Джетыгаринское (Кустанайская область), Киембаевское (Оренбурская область). По происхождению пористые неорганические заполнители делят на три группы: природные, искусственные и заполнители из отходов промышленности [31, 135].

2.6. Свойства и способы получения сырья, применяемого для изготовления корундовой керамики

Свойство и химический состав природного корундового сырья. Высокопористые теплоизоляционные изделия из чистых высокоогнеупорных оксидов (Al_2O_3, BeO, ZrO_2, MgO и др.) обладают кроме высокой огнеупорности (более 1700 °С) рядом ценных свойств, например, химической инертностью, низкой электропроводностью, высокой стойкостью к коррозии и др. Такие изделия наиболее экономично получать способом выгорающих добавок. Однако для получения высокого качества изделий, получаемых этим способом необходимо применение таких выгорающих компонентов, которые не будут снижать химической чистоты получаемых изделий.

В связи с тем, что корундовая керамика содержит не менее 95 % оксида алюминия в виде α-Al_2O_3 (минерал корунд), для ее получения возможно применять

природный кремнезем после обогащения. Оксид алюминия в зависимости от условий получения может находиться в трех модификациях: α-Al_2O_3, γ-Al_2O_3 и β-Al_2O_3. Вторая модификация неустойчива и при нагревании в интервале температур от 1100 до 1450 °С переходит в α-Al_2O_3. Третья модификация при нагревании до 1600…1700 °С также переходит в α-Al_2O_3, а другие оксиды выделяются в газообразном состоянии. В связи с этим в глиноземе, применяемом для производства корундовых изделий, должна быть только модификация α-Al_2O_3 [35, 65].

Вторым сырьем для корундовой керамики служит электрокорунд, особенно белый, получаемый плавлением в электродуговых печах технического глинозема и последующим раздувом расплава. Такой электрокорунд имеет размер зерен от нескольких до десятков микрон, содержание оксида алюминия в нем 98 % и более.

Для высокопористой корундовой керамики могут применяются также горные скальные породы. В нашей стране на горнодобывающих предприятиях скальных пород суммарный годовой выход вскрышных пород и отходов обогащения в составляет около 15 % [190]. Использование вскрыши и отходов обогащения скальных пород ведется неудовлетворительно несмотря на наличие эффективных технологий их использования. Так, например, прочные скальные породы вскрыши и отходы после дробления и классификации по крупности применяются в качестве балласта при сооружении автомобильных и железных дорог, а также для производства щебня и песка. Рыхлые вскрышные породы (глины, суглинки, мергели, песок и др.) находят применение в производстве цемента, керамических, в том числе теплоизоляционных изделий, аглопорита, керамзита, известковой муки и других материалов.

Хвосты сухой магнитной сепарации (фракции 10…15 мм) пригодны для использования в качестве щебня, более мелкозернистые фракции — в качестве песка для штукатурных и кладочных растворов, для получения ячеистых и силикатных бетонов, асфальтобетонов, тонкодисперсные фракции — для получения всех видов автоклавных силикатных материалов, в том числе и как заполнитель для получения керамических теплоизоляционных материалов.

Получение корунда из природного сырья, пригодного для изготовления керамики. Корунд, представляющий собой оксид алюминия состава α-Al_2O_3, применяется в промышленности в виде природного и искусственного продукта. В природе корунд встречается в виде цветных драгоценных камней, обыкновенного корунда и наждака. Промышленное производство корунда производится в электропечах с использованием обогащенного глинозема (боксита). В промышленности применяется производство трех видов искусственного корунда: монокристаллического, абразивного и спеченного. Монокристаллический корунд применяют для изготовления опор и подшипников в точном машиностроении, для изготовления фильер в производстве искусственного волокна, калибров и игл для звукозаписи, контактов индикаторов и микрометров, наконечников, твердомеров и др.

Абразивный корунд получают нагреванием смеси боксита с углем в дуговой электропечи с получением расплава. Расплав, остывая, образует блок, который дробят, сортируют, после чего измельчают в порошок, называемый электрокорундом. Получают четыре вида корунда: белый, содержащий 98…99 % Al_2O_3, розо-

вый (96…97 % Al_2O_3), нормальный (91…95 % Al_2O_3) и черный — искусственный наждак, содержащий 75…81 % Al_2O_3.

Электрокорунд применяют для изготовления шлифовальных кругов, лент, брусков, шлифовальной шкурки на бумаге и полотне, абразивных порошков и т. д. Спеченный корунд получают из тонкозернистых порошков технического глинозема или электрокорунда. Порошок формуют и в зависимости от примесей спекают при температуре 700–1900 °С. Спеченный корунд применяют в качестве огнеупорных изделий, электрических изоляторов, тиглей, конструкционных и инструментальных изделий и т. д. [13, 106].

2.7. Отходы производств — эффективное сырье для изготовления теплоизоляционных и жаростойких материалов

Образование и обращение с отходами в области. В области из-за неудотворитель ной переработки и использования отходов производства и применения идет постоянное их накопление на территориях предприятий, что видно из приведенных данных в табл. 2.8 и 2.9 [39, 89].

Таблица 2.8

Объемы образования, использования и размещения отходов в 2008–2010 годах, млн т

Год	Образовано	Использовано	Размещено
2008	98,2	32,4	52,5
2009	67,7	21,1	42,7
2010	84,1	30,7	50,4

Таблица 2.9

Образование и обращение с отходами в области в 2014 году, млн т

Показатель	Всего	Класс опасности				
		I	II	III	IV	V
Объем образованных отходов производства	73,8	0,000325	0,00638	1,508	13,836	58,426
Количество использованных и обезвреженных отходов	33,6	0,000056	0,006136	1,49257	14,710	17,43816
Количество захороненных отходов	1,2	0	0	0,001	0,162	0,954
Количество переданных на хранение отходов	0,1	0,0000005	0,000001	0,000719	0,0689	0,03413

На промышленных предприятиях области накоплены также громадные объемы отработанных растворов травления металлов и гальванических установок, которые хранятся после нейтрализации их известью во временных хранилищах, не соответствующих санитарным нормативам. Продукты нейтрализации таких растворов не находят промышленного применения, не организовано их нормальное длительное хранение, что приводит к значительному ухудшению экологической обстановки.

Особенность применения металлургических шлаков и пыли. Металлургические шлаки и пыли представляют собой продукты высокотемпературного вза-

Таблица 2.10

Химический состав шлаков черной металлургии, масс.%

Предприятие, тип шлака	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	TiO_2	FeO	Fe_2O_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	—	—
Мартеновские	36…38	18..34	4…10	3…4	6…10	—	16…18	6…7	15…20
Конверторные	50…55	15…18	1…3	1,5…2,5	6…8	—	8…15	5…10	6…10
Электросталеплавильные:									—
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	

* BaO — 0,5…1,4; ** BaO — 3…8; MnO — 0,3…0,8; $_{++}$ MnO — 10…18; $_{+++}$ MnO — 2…6.

имодействия руды, пустой породы, флюсов, топлива. В связи с этим их состав зависит от качества применяемого для плавки сырья, вида выплавляемого металла и особенностей металлургического процесса, что видно из х химического состава, приведенного в табл. 2.10 и 2.11 [69, 71].

В процессе получения ферросплавов появляются отходы: шлаки, пыли и шламы, состав которых приведен в табл. 2.11 и 2.12 [6, с.45; 37; 41].

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 % — в производстве строительных материалов; 17,4 % — в сельском хозяйстве и как самоотверждающие смеси [69, 71].

Наибольшее применение находит доменный шлак при получении минеральной ваты в вагранках холодным дутьем, а также в больших объемах используется как шлакопортландцемент. В значительном количестве используются шлаки низкопроцентного феррохрома, содержащие до 50 % оксида кальция, для изготовления строительных материалов. Шлаки ферромолибдена и ферровольфрама обладают сильными магнитными свойствами и подвергаются магнитной сепарации. Пыли ферросилиция и ферросиликохрома частично используют как упрочняющие добавки в бетонные растворы (силикатные, ячеистые), в смеси для получения портландцементного клинкера, а также в строительном растворе и в силикатном кирпиче для повышения прочностных свойств.

Большинство шлаков цветной металлургии не обладают вяжущими свойствами из-за низкого содержания в них оксида кальция, поэтому не находят широкого применения в изготовлении теплоизоляционных материалов. Однако шлаки с повышенным содержанием оксида кальция (32…39 %) пригодны для получения шлаковой ваты, а шлаки с содержанием оксида кальция 15…21 % — для получения литых изделий (шлакоситаллов). Никелевый гранулированный шлак в количестве 2…5 % является активой флюсирующей добавкой в шихте из глиняного кирпича.

Таблица 2.11

Химический состав шлаков ОАО «ЧЭМК», масс.%

Наименование	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Cr_2O_3	CaO	FeO	SiC
Шлак высокоуглеродистого феррохрома*	35…37	20…25	33…38	2,5…5,5	I,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 ферромолибдена$_{+++}$	65…70	7…12	0,5…1,5	—	6…9	6…8	MoO_3— 0,3
Шлак ферровольфрама$_{++}$	48…53	7…9	1,0…1,5	—	10…14	8…II	—
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	—
Сепарированный феррохромовый шлак	35,7…38,5	14,2…16,2	34,7…41,5	5,5…3.8	—	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	—

Шлаки никелевого производства, особенно отвальные, в значительной степени отличаются от отходов медеплавильного производства по содержанию примесей и оксидов кальция и магния, что видно из табл. 2.13 [69, 71].

Из никелевого шлака с добавкой нефелинового концентрата получается шлаковата, а с добавкой доломита — пористый шлаковый наполнитель и щебень. В большом объеме такой шлак возможно применять для изготовления теплоизоляционных и особенно жаростойких материалов.

Таблица 2.12

Химический состав пыли и шламов ферросплавов ОАО «ЧЭМК», масс.%

Наименование пыли и шлама	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Cr_2O_3	CaO	Fe_2O_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	0,2	0,8…1.4	—
Пыль силикомарганца	65..68	0.3…1,0	—	—	0,2…1,2	0,2…2	—	21…34	—
Пыль силикокальция	24…30	1,0…2,5	0,8…8	—	49…55	2,4…3	—	—	—
Пыль ферросилиция	83…96	0,7…1,5	1,0…41	—	0,3...4,	3…13	—	—	—
Пыль ферросиликомарганца из отходов*	6,4…8,3	—	3,8…5,4	—	—	—	—	12…16	—
Пыль известняка**	6…7	4	1…5	—	49…54	—.	—	—	—
Шлам	47…52	10…13	1,5…2,	—	4…6	—	4,8	—	1,5…2,5

* Содержит 761 % Na_2O_6, 3463…4062 % K_2O_6, 2766…4360 % п. п. п.

** Содержит 38…60 % $CaCO_3$.

2.8. Оборудование, применяемое для изготовления теплоизоляционных и жаростойких изделий

Оборудование, применяемое для измельчения сырья. Одной из энергоемких стадий изготовления технологических материалов является измельчение сырья, эффективность которого в значительной степени зависит от конструкции применяемого оборудования и условий процесса, особенно от температуры, давления и т. д. На действующих предприятиях с этой целью применяются: для мокрого размола — шаровые мельницы, для сухого размола сырья — кольцевые ролико-маятниковые, молотковые мельницы. Недостатками последних являются быстрый

Таблица 2.13

Химический состав никелевых и кобальтовых шлаков, масс.%

Вид плавки и тип сырья	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Cu	Ni	Co	S
Шахтная плавка	33...46	7...11	13...41	4...21	6..20	0,1...0,2	0,1...0,2	0,1...0,2	0,4
Руднотермическая плавка	39...44	7...12	22...31	2...6	4...20	0,1...0,2	0,1...0,15	0,02..0,06	0,6
Гранулированный шлак	43,7	6,2	18,9	17,8	9,8	—	—	—	—

износ шаров, маятников, молотков и намол металла в размалываемый продукт [70, 131]. В связи с этим для измельчения, например, пигментов перед их поверхностной обработкой было рекомендовано применять бисерные мельницы, схема такой мельницы приведена на рис. 2.1. При использовании таких мельниц не только устраняются указанные выше недостатки, но и значительно повышаются производительность процесса и степень измельчения продукта. Эффективность применения бисерных мельниц для мокрого измельчения пигментов подтверждается данными исследования мельниц различной конструкции [131]. Для определения наиболее эффективного способа измельчения сухого сырья были проведены испытания различных конструкций мельниц. По результатам испытаний наиболее эффективными оказались пресс-валки (рис. 2.2).

В связи с этим был организован выпуск пресс-валков на машиностроительном заводе в Петрозаводске. Внедрение технологического процесса измельчения прокаленного диоксида титана в пресс-валках позволило не только упростить техно-

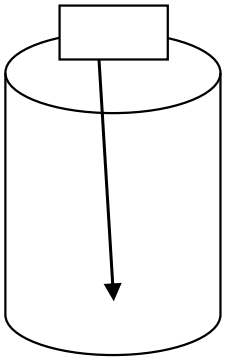

Рис. 2.1. Схема бисерной мельницы для мокрого измельчения

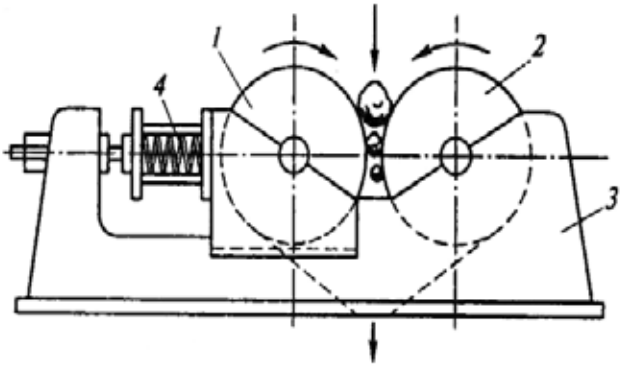

Рис. 2. 2. Схема пресс-валков: *1, 2* — валки; *3* — станина; *4* — пружина

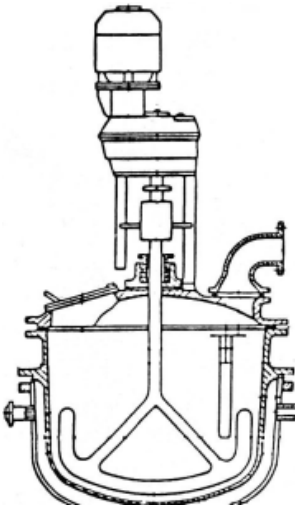

Рис. 2.3. Схема применяемого автоклава

логический процесс — отказаться от закупки у зарубежных фирм дорогостоящих мельниц типа «Раймонд», но и улучшить укрывистость целевого продукта.

Оборудование, применяемое для переработки шламов и отработанных растворов. Основными недостатками процесса обработки измельченного сырья являются медленная скорость выщелачивания металлов, низкое качество получаемых суспензий и значительные потери сырья при его обработке [70, 131]. В связи с этим рекомендуется применять автоклавы приведенной ниже конструкции (рис. 2.3). Основным сдерживающим фактором внедрения процессов с высоким давлением является сложность изготовления автоклавов большой мощности. На большинстве предприятий при обработке кислотами и щелочами промышленных отходов, содержащих металлы, образуются в больших объемах шламы и растворы различного состава, которые можно использовать после специальной обработки и выделения из них металлов для изготовления теплоизоляционных материалов. На качество очистки растворов от шламов существенное влияние оказывают конструкции применяемых фильтров и условия процесса фильтрования. Применяемые для очистки растворов от шламов барабанные вакуум-фильтры не только малопроизводительны, но и не обеспечивают необходимой чистоты растворов [70].

Замена барабанного фильтра на механизированный камерный фильтр-пресс, схема которого приведена на рис. 2.4, позволит не только значительно улучшить качество очистки растворов, но и снизить расход древесной муки и энергетические затраты.

Оборудование, применяемое для очистки растворов и отделения от них осадков. Однако получаемый при таких условиях продукт имеет низкую концентрацию основного вещества. В связи с этим для повышения его концентрации раствор охлаждают в специальных вакуум-кристаллизационных установках. Схемы, которых приведены на рис. 2.5*а* и 2.5*б*.

Такие механизированные камерные фильтры и вакуум-кристаллизационные установки обеспечивают высокую производительность разделения суспензий и кристаллогидратов при переработке отработанных растворов трав-

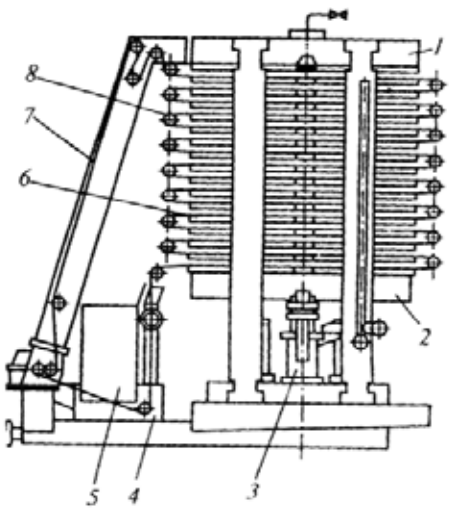

Рис. 2.4. Схема механизированного камерного фильтра-пресса: *1* — неподвижная плита; *2* — нажимная плита; *3* — механизм зажима; *4* — камера регенерации; *5* — бункер; *6* — плита; *7* — фильтровальная ткань; 8 — ролик

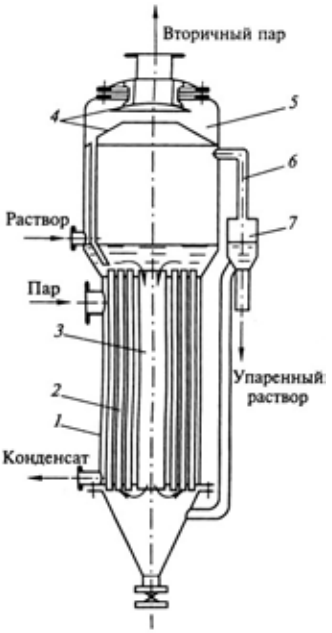

Рис. 2.5*а*. Схема выпарного аппарата с центральной циркуляционной трубой:
1 — корпус; *2* — кипятильные трубки; *3* — циркуляционная труба; *4* — каплеуловитель;
5 — сепаратор; *6* — труба; *7* — фонарь

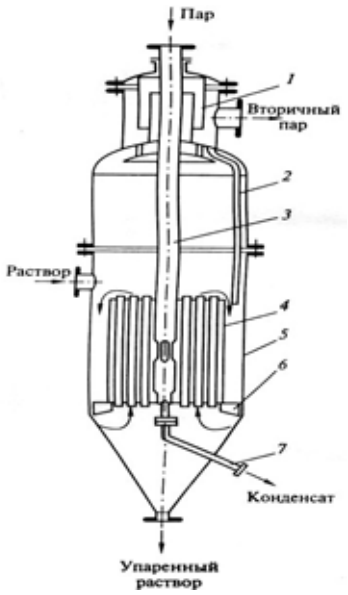

Рис. 2.5*б*. Схема выпарного аппарата с подвесной греющей камерой:
1 — каплеуловитель; *2* — труба для стекания уловленной жидкости; *3* — труба для подачи греющего пара; *4* — греющая камера; *5* — корпус; *6* — лапа; *7* — труба для удаления конденсата

ления кислотами металлов. Однако получать требуемого качества продукт будет невозможно [70, 131]. В связи с этим необходимо применять более эффективную двухстадийную классификацию суспензий, предусматривающую дополнительную установку перед центрифугой гидроциклонов, обеспечивающих уменьшение диспергируемости продуктов в сливе на 20…35 мкм в зависимости от дисперсности исходного продукта [70, 72]. После отделения тонкой фракции наиболее экономично применять для отделения кристаллогидратов из грубой фракции одну из приведенных на рис 2.6 и 2.7 центрифуг.

В процессе упаривания раствора или суспензий выделяющиеся пары конденсируются в конденсаторах различной конструкции и используются в дальнейшем процессе.

Особенность конструкций печей, применяемых для прокаливания промпродуктов. Для прокаливания промпродуктов на большинстве предприятий мира применяют вращающиеся барабанные печи, процесс в которых ведут в зависимости от их состава при температуре выше 900 °С [70, 72]. Недостатками применения печей такой конструкции являются высокий расход энергии, неравномерный прогрев продукта по толщине слоя, сильное разбавление образующихся газов, которые в дальнейшем сложно перерабатывать и получать из них полезные продуты.

Наиболее эффективно применение для повышения интенсивности прокаливания полупродуктов и качества получаемых продуктов печей «кипящего слоя»,

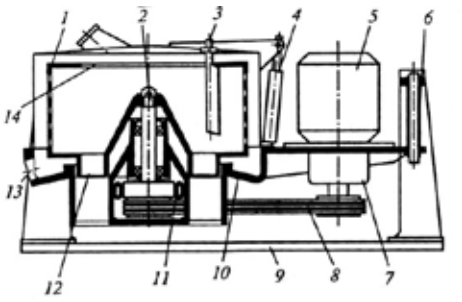

Рис. 2.6. Схема маятниковой фильтрующей центрифуги: *1* — ротор; *2* — вал; *3* — патрубок; *4* — механизм подъема; *5* — электродвигатель; *6* — колонка; *7* — гидромуфта; *8* — клиноременная передача; *9* — фундаментная плита; *10* — станина; *11* — тормоз; *12* — отверстие; *13* — сливной штуцер; 14 — отверстие в роторе

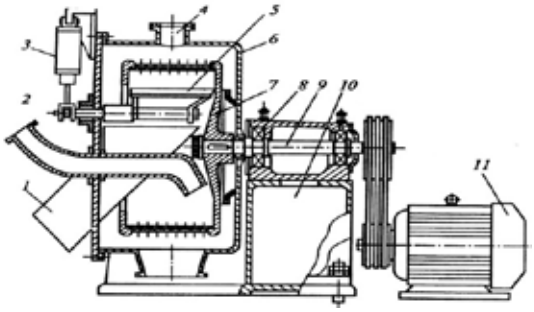

Рис. 2.7. Схема горизонтальной ножевой центрифуги с автоматизированной выгрузкой осадка: *1* — бункер; *2* — труба; *3* — привод механизма среза осадка; *4* — люк-воздушник; *5* — нож; *6* — кожух; *7* — ротор; *8* — подшипник качения; *9* — вал; *10* — станина; *11* — электродвигатель

конструкции двух такого типа печей приведены на рис. 2.8 и 2.9. Одним из важнейших вопросов при эксплуатации печей «кипящего слоя» является обеспечение стабильности кипящего слоя, эффективность которого в основном зависит от дисперсности поступающего в печь сырья и его физико-химических свойств.

Высокоэффективный процесс сушки пастообразных материалов. Особым требованием к процессам сушки пастообразных материалов является недопущение его спекания и разложения в процессе обогрева и высокого расхода энергии. На многих предприятиях для сушки получаемых суспензий (или паст) применяются вальцеленточные, турбинно-полочные или барабанные сушилки, не только

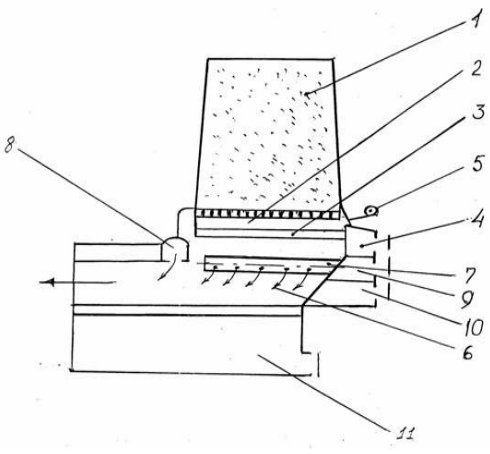

Рис. 2.8. Печь «кипящего слоя»: *1* — вертикальная шахта; *2* — камера сгорания; *3* — колошниковая решетка; *4* — устройство для подачи газа и воздуха; *5* — регулировочное устройство; *6* — камера дополнительного синтеза; *7, 8* — решетки; *9, 10* — устройство для дожигания; *11* — камера для готового готового продукта; *12* — загрузочное устройство

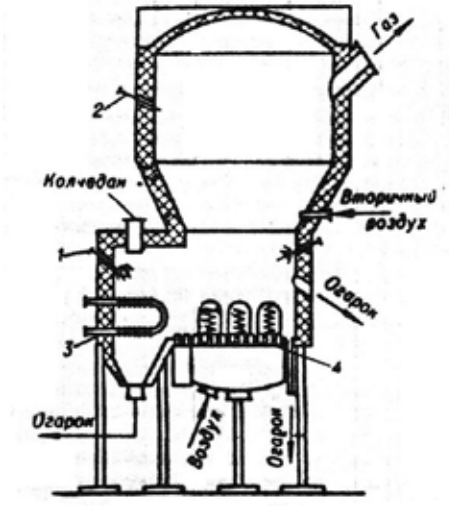

Рис. 2.9. Печь «кипящего слоя»: *1* — форсунка; *2* — термопара; *3* — провальная решетка; *4* — беспровальная решетка

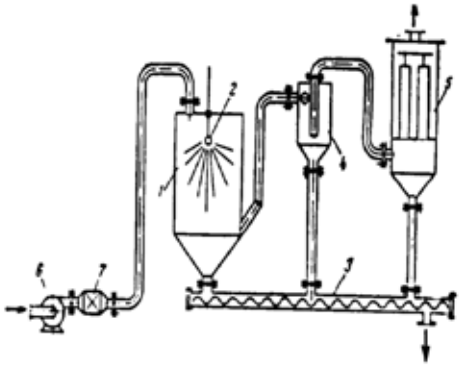

Рис. 2.10. Распылительная сушилка: *1* — камера сушилки; *2* — форсунка; *3* — шнек для выгрузки материала; *4* — циклон; *5* — рукавный фильтр; *6* — вентилятор; *7* — калорифер

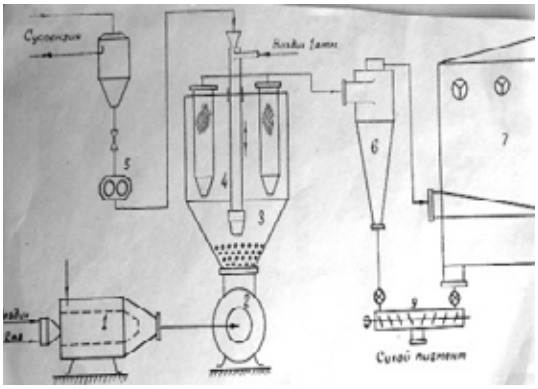

Рис. 2.11. Принципиальная схема сушки паст в комбинированной сушилке: *1* — топка для сжигания природного газа; *2, 8* — вентиляторы ВВД № 8; *3* — сушильная камера; *4* — форсунка; *5* — дозатор; *6* — циклон ВЦНИИОТ; *7* — рукавный фильтр ФВ-60; *9* — шнек

имеющие высокие энергетические затраты, низкую производительность и высокую термостойкость, но и требующие после сушки длительного измельчения продукта [112]. В связи с этим для каждого вида суспензий применяются различные условия их подготовки и подачи в сушилку. Такие условия сушки продуктов по всему объему возможно обеспечить только в распылительных сушилках (для сушки суспензий) и в сушилках «кипящего слоя» (для сушки пастообразных материалов). Технологическая схема сушки суспензий в распылительной сушилке приведена на рис. 2.10, а сушка пастообразных материалов в ступенчатой противоточной сушилке с «кипящим слоем» — на рис. 2.11 (а. с. № 569585, 1974).

Процесс сушки суспензий или паст ведут в таких сушилках при отношении количества подаваемого в единицу времени исходного продукта в пересчете на сухое вещество к указанной поверхности инертных зернистых тел 0,8…20 кг/(м^2·ч) и скорости потока теплоносителя в цилиндрической части аппарата 0,9…1,9 м/с. В конусной части сушилки происходит измельчение пигмента до заданных размеров различного состава носителями (фторопластовыми, из цементного клинкера, стеклянным бисером или из фарфора), которые применяются зависимости от прочности пигментных частиц [72, 112]. В процессе сушки суспензий или паст выделяющиеся пары конденсируются в зависимости от их состава в конденсаторах различных типов. В таких сушилках совмещаются процессы сушки и измельчения продукта, что значительно повышает процесс производства.

Одним из важнейших показателей цементов, пигментов и других видов сырья является их дисперсность, которая в основном зависит от свойств сырья и конструкции применяемых для измельчения мельниц. Применяемые в настоящее время для тонкого измельчения сырья шаровые и кольцевые ролико-маятниковые мельницы, несмотря на их простоту не обеспечивают требуемой степени измельчения. В связи с этим для обеспечения необходимой дисперсности указанных

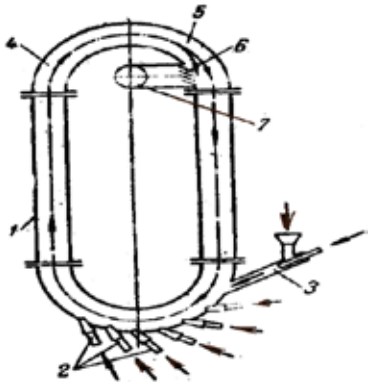

Рис. 2.12. Схема струйной мельницы с плоской помольной камерой: *1* — коллектор энергоносителя; *2* — сопла; *3* — помольная камера; *4* — инжектор; *5* — выхлопная труба; *6* — осадительная труба; *7* — приемник

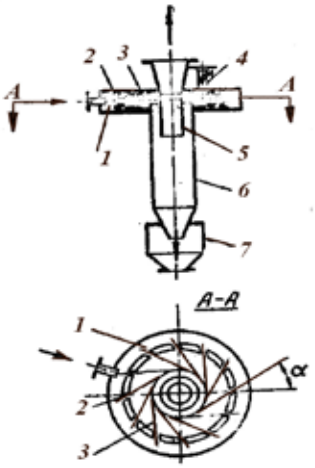

Рис. 2.13. Схема струйной мельницы с трубчатой помольной камерой: *1* — трубный контур; *2* — сопла; *3* — инжектор; *4, 5* — колена трубы; *6* — жалюзный пылеразделитель; *7* — выхлопная труба

продуктов наилучшие результаты достигаются применением для сверхтонкого измельчения струйных мельниц с плоской или трубчатой помольными камерами (рис. 2.12 и 2.13) [70, 131].

Преимуществами таких мельниц перед шаровыми, несмотря на повышенный расход энергии, являются высокая эффективность процесса, отсутствие быстро выходящих из строя вращающихся деталей и мелющих тел, возможность сочетания процессов измельчения и классификации с сушкой, окислением, восстановлением и т. д.

Глава 3
ВЯЖУЩИЕ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. Характеристика вяжущих, применяемых для изготовления теплоизоляционных материалов

Вяжущие вещества — материалы, способные в определенных условиях (при контакте с водой, нагревании) образовывать пластично-вязкое тесто, которое самопроизвольно или под действием вешних факторов со временем затвердевает. Вяжущие вещества, переходя из пластично-вязкого состояния в камневидное, скрепляют камни, например зерна песка, гравия и щебня. Такое свойство вяжущих используется для изготовления бетонов, строительных растворов различного назначения, силикатного кирпича, асбестоцемента, теплоизоляции и других безобжиговых искусственных каменных изделий [35, 56].

Современные вяжущие вещества в зависимости от состава делят на две группы:

1. Неорганические (известь, цемент, гипсовые и магнезиальные вяжущие и др.), которые для перевода в твердое состояние затворяют водой (реже водными растворами солей).

2. Органические (битумы, дегти, синтетические полимеры и олигомеры), которые переводят в твердое состояние нагреванием или с помощью органических растворителей, либо сами они представляют собой вязкопластичные жидкости.

Подавляющее количество неорганических вяжущих способно твердеть самопроизвольно, без создания каких-либо условий. Однако применяются также вяжущие, которые твердеют при определенных условиях, путем введения специальных добавок: например, вяжущие автоклавного твердения, способные твердеть только в среде насыщенного водяного пара при температуре 150...200 °С и при повышенном давлении (в автоклаве). К ним относятся известково-кремнеземистые, известково-зольные, известково-шлаковые и другие вяжущие.

Основным качественным показателем вяжущих является их отношение к воздействию воды. По этому признаку их делят на воздушные и гидравлические.Воздушные вяжущие способны затвердевать и длительно сохранять прочность только на воздухе. По химическому составу выделяют шесть групп воздушных вяжущих:

1. Известковые, состоящие в основном из гидрооксида кальция $Ca(OH)_2$.

2. Гипсовые, состоящие из сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ или $CaSO_4$.

3. Магнезиальные, основным компонентом которых является MgO.

4. Жидкое стекло (раствор силиката натрия или калия в воде), сохраняющее прочность изделий даже в кислых средах.

5. Фосфаты металлов — суспензии, сохраняющие высокую прочность изделий при высокой температуре и влаге.

6. Фосфатные и алюмисиликатные клеи, обладающие высокой клеющей способностю при различной температуре.

Гидравлические вяжущие способны твердеть и длительное время сохранять прочность не только на воздухе, но и в воде. Причем, находясь в воде, они могут повышать свою прочность. По химическому составу гидравлические вяжущие

представляют собой сложные системы, состоящие в основном из соединений четырех оксидов: CaO, SiO_2, $A1_2O_3$ и Fe_2O_3. Такие соединения образуют основные типы гидравлических вяжущих:

1. Гидравлическая известь и романцемент.

2. Силикатные цементы, состоящие преимущественно из силикатов кальция (портландцемент и его разновидности).

3. Алюминатные цементы, состоящие в основном из алюминатов кальция (глиноземистый цемент и его разновидности).

4. Вяжущие эттрингитового типа, основными компонентами которых являются алюминаты кальция и сульфат кальция (расширяющиеся и безусадочные цементы).

Основными показателями качества таких вяжущих, как воздушных, так и гидравлических, являются прочность и скорость твердения.

Прочность вяжущих изменяется во времени, поэтому ее оценивают по прочности на сжатие и изгиб стандартных образцов, твердеюших определенное время в условиях, установленных стандартом. По этим показателям устанавливают марку вяжущего. Например, марка гипсовых вяжущих определяется по прочности образцов из гипсового теста через 2 ч после их изготовления, а портландцемента — по прочности образцов из цементно-песчаного раствора — через 28 сут твердения во влажных условиях при температуре 20±2 °С.

Очень высокой скоростью твердения обладают гипсовые вяжущие: они полностью затвердевают за несколько часов. И очень медленно твердеет воздушная известь, процесс отвердевания которой длится сотни лет. В процессе твердения различают две стадии — схватывание и набор прочности (собственно твердение), имеющие условный характер, но это удобно для практических целей.

Схватывание — потеря тестом вяжущего пластично-вязких свойств и формирование структуры с молекулярными (ван-дер-ваальсовыми) связями. Начало схватывания — момент потери пластичности. Конец схватывания — момент, когда тесто превращается в твердое тело, окончательно теряя пластичность, но не приобретая еще практически необходимой прочности. Сроки схватывания гипса 4...30 мин, портландцемента — несколько часов. Схватывание — явление, характерное для вяжущих, твердеющих по физико-химическому механизму (гипс, цементы). У простейших вяжущих (глина, известь), твердеющих в результате испарения воды, период схватывания растягивается на очень длительное время, поэтому принято считать, что он просто отсутствует. Сроки схватывания нужно знать, так как все работы со смесями на основе вяжущих должны заканчиваться до начала их схватывания, пока у них не исчезла пластичность. Повторное перемешивание массы после схватывания, особенно с добавлением воды, приводит к значительному снижению прочности изделия на этом вяжущем.

Главное отличительное качество вяжущих — гидрофобность, то есть способность размягчаться и принимать рабочее состояние в процессе нагрева или при взаимодействии с какой-либо жидкостью. По внешнему виду неорганические вяжущие имеют тонкомолотую структуру, способную в процессе затворения водой превращаться в жидко-пластичную тестообразную массу, твердеющую до образования прочного камня. Главное их свойство — при взаимодействии с водой способность переходить из полужидкого в тестообразное состояние. Этим они

отличаются от вяжущих первой группы. По способу твердения неорганические вяжущие могут быть воздушного, гидравлического, кислотного и автоклавного твердения в зависимости от длительного их противодействия природным климатическим факторам.

Воздушные вяжущие твердеют, взаимодействуя с водой, образуя прочный камень, который остается в таком состоянии в воздушной среде на протяжении долгого времени. Но если изделия и строительные конструкции, выполненные с их применением, подвергать регулярному увлажнению, то прочность их быстро будет утеряна, и здания и сооружения такого типа легко разрушатся

По химическому составу такие вяжущие можно подразделить на четыре группы. Все воздушные вяжущие относятся либо к известковым (на основе оксида кальция), либо к магнезиальным (каустический магнезит, доломит), либо к гипсовым вяжущим, получаемым на основе сернокислого кальция, либо это жидкое стекло — силикат калия или натрия, применяемые в форме водного раствора.

Водным материалам, то есть гидравлическим вяжущим, свойственны твердение, а также способность надолго сохранять прочностные характеристики в среде не только воздушной, но и водной. Химический состав их сложный — они представляют собой соединения различных оксидов. Всю эту большую группу, в свою очередь, можно разделить на цементные вяжущие силикатного происхождения, которые входят в подгруппу силикатов кальция (портландцемент и его разновидности) и подгруппу алюминатных цементов на основе алюмината кальция (глиноземистый цемент). К третьей подгруппе относятся роман-цемент и гидравлическая известь.

К кислотостойким вяжущим относят кислотоупорный кварцевый цемент, существующий в виде тонкомолотой смеси кварцевого песка с кремнием.Эта смесь затворяется водным раствором силиката натрия либо калия. Характерной особенностью полгруппы кислотостойких вяжущих является их способность, пройдя начальный этап твердения на воздухе, достаточно долго противодействовать агрессивному влиянию различных кислот.

Органические вяжущие вещества (асфальт и битумные материалы) имеют совершенно иную природу. Например, асфальт может быть искусственного либо природного происхождения, в составе которого находится битум с добавкой минералов в виде известняка, песка или битого стекла. В строительной отрасли асфальт широко используют при прокладке дорог и изготовлении кровель как смесь песка, гравия или щебня с битумом. Такой же состав асфальта, изготавливаемый на основе битума, применяется для гидроизоляции. Битум — органическое вещество (природное либо искусственное), в составе которого высокомолекулярные углеводороды или их производные, содержащие кислород, азот и серу. Сфера применения битумов весьма широка — от дорожного и жилищного строительства до химической и лакокрасочной промышленности. Одной из составляющих асфальта является деготь — вяжущее вещество органического происхождения, в составе которого ароматические высокомолекулярные углеводороды и их производные — серные, солянокислые и азотнокислые.

Основные требования предъявляются к органической группе вяжущих, обладающих достаточной степенью вязкости в момент взаимодействия с твердой поверхностью, высокими смачивающими и обволакивающими свойствами с об-

разованием водостойкой пленки. В связи с этим такие вяжущие применяют при изготовлении дорог и тротуаров, автомобильных трасс, устройстве кровель и полов в подвалах и зданиях промышленного назначения.

3.2. Повышение качества силикатных и алюмосиликатных вяжущих

Для изготовления теплоизоляционных материалов в больших объемах применяется в качестве вяжущего жидкое стекло, от качества которого в значительной степени зависят теплопроводность и прочность изделий. Жидкое стекло, представляющее собой мицеллы сложного состава, получают двух марок (калиевое и натриевое) путем термообработки чистого кварцевого песка совместно с содой K_2CO_3 или Na_2CO_3 в печах при температуре 1600 °С и последующей разливки плава в формы с получением при охлаждении силикатной глыбы. Силикатная глыба растворяется в автоклаве в воде при температуре 110…120 °С с образованием жидкого стекла. Однако такое жидкое стекло обладает низким вяжущим свойством, медленным набором прочности при твердении, низкой атмосферостойкостью и прочностью получаемых покрытий, что сдерживает его применение для изготовления различных строительных материалов, в том числе и для получения теплоизоляционных плит. Применяются многочисленные методы повышения качества жидкого стекла, важнейшие из которых приведены ниже [153, 162]:

1. Введение в жидкое стекло кислотных реагентов (слабые неорганические и органические кислоты, кислые соли и слабые основания) понижает щелочность среды, что способствует образованию полисиликатов и повышает модуль жидкого стекла.

2. Добавки в жидкое стекло оксидов и гидроксидов металлов, органических соединений поливалентных металлов, силикатов с меньшей растворимостью повышают агрегативную устойчивость жидкого стекла, увеличивая его жизнеспособность.

3. Введение в жидкое стекло высаливающих реагентов (нормальные соли щелочных металлов, нейтральные электролиты) способствует полимеризации силикат-ионов.

4. Добавляемые в жидкое стекло тонкодисперсные кремнийсодержащие соединения (активный кремнезем, силикатные стекла, галогениды кремния, фторсиликаты, силициды) взаимодействуют с ним, повышают концентрацию силикат-ионов в растворе, ускоряя реакцию полимеризации.

5. Возможно также ускорить полимеризацию силикат-ионов жидкого стекла, содержащих на поверхности активные группы: а) недиссоциированных силанольных (≡Si–OH); б) силоксановых связей (≡Si–O–Si≡); в) диссоциированных групп, являющихся отрицательными центрами(≡Si–O–).

6. Реагенты, вводимые в жидкое стекло, оказывают значительное влияние на свойство получаемых на его основе изделий. Так, например, гидрокарбонаты аммония и натрия повышают водостойкость материалов, получаемых на основе растворов щелочных силикатов. Кислые соли фосфорной кислоты повышают температуроустойчивость, механическую прочность и кислотостойкость. Вводимые в жидкое стекло органические реагенты повышают адгезию жидких стекол к наполнителям, улучшают водостойкость и прочность изделий [101, 179].

7. В качестве модификаторов возможно применять ПАВ, а также органические жидкости. Так, например, молекулы триэтаноламина образуют с атомами кремния кварцевого наполнителя сложные эфиры, интенсифицируя поликонденсационные процессы в связи с повышением вязкости жидкого стекла. Введение тиомочевины ускоряет растворение силикат-глыбы. Органические модификаторы также повышают адгезию к кварцевому наполнителю и прочность получаемого изделия. Устойчивость получаемых связующих сохраняется при введении не более 0,25 % добавок .

Таким образом, приведенные данные показывают, что качество жидкого стекла (атмосферостойкость, прочность изделия и т. д.) зависит от степени полимеризации ионов SiO_2. Согласно результатам исследования, в зависимости от модуля растворимого стекла в растворе при модуле (М), равном единице, цепочный полимерный анион находится в виде $(SiO_3)^{2-}$ (состоит из двух звеньев), при М = 2 ленточный полимерный анион равен $(Si_2O_5)^{2-}$ и состоит из четырех звеньев, при М = 3 ленточный полимерный повторяющийся радикал равен $(Si_3O_7)^{2-}$ и представляет трехмерную структуру [153].

Однако качество использованного натриевого жидкого стекла с введением даже указанных выше добавок повышается незначительно, что не позволяет использовать его для получения изделий, которые могли бы длительное время эксплуатироваться во влажных условиях. В связи с этим ниже приводятся методы повышения качества жидкого стекла.

Известен способ получения жидкого стекла, включающий гидротермальную обработку тонкодисперсного кремнеземсодержащего сырья щелочным раствором с концентрацией по Na_2O, равной 100…120 г/л, при их соотношении 1:2,0…2,3 соответственно, и отделение полученного жидкого стекла от непрореагировавшего осадка, отличающийся тем, что в качестве кремнеземсодержащего сырья используется тонкодисперсная кремнеземистая пыль — отход производства ферросилиция. При этом обработку ведут в закрытом реакторе. Причем щелочной раствор получают введением в водную суспензию кремнеземистой пыли при 70…95 °С твердой щелочи, что повышает качество жидкого стекла и снижает расход энергии. По такой технологии в тресте «Южуралтехмантаж» была построена и введена в 1995 г. в эксплуатацию промышленная установка мощностью 10 т/сут, жидкое стекло которой более высокого качества использовалось при монтаже сантехнического оборудования и для флотации графитовой руды. На разработанную технологию был получен патент РФ № 2070540, С01В 33/32, 1996.

Однако, несмотря на некоторое повышение качества жидкого стекла, при его получении был повышен расход сырья из-за сложности связывания оксида алюминия, имеющегося в сырье. В связи с этим на стендовой установке отработана технология повышения качества жидкого стекла путем применения для его получения отхода производства ферросиликохрома — микрокремнезема, содержащего, масс.%: SiO_2 — 83…93; Al_2O_3 — 0,8…1,5 ; CaO — 1,0; MgO — 0,3; Cr_2O_3 — 0,2…0,5 и Fe_3O_3 — 0,5…4,9 с добавкой отхода алюминия. В качестве последнего применяют дисперсную пыль, получаемую при сжигании экибастузского угля, содержащую, масс.%: SiO_2 — 64,7; Al_2O_3 — 27,7; CaO — 4,7; MgO — 0,3, Cr_2O_3 — 1,7, или шлама производства глинозема, содержащего, масс.%: SiO_2 — 66,7; Al_2O_3 — 21,9; K_2O — 2,4. Повышение качества жидкого стекла подтверждается наработкой

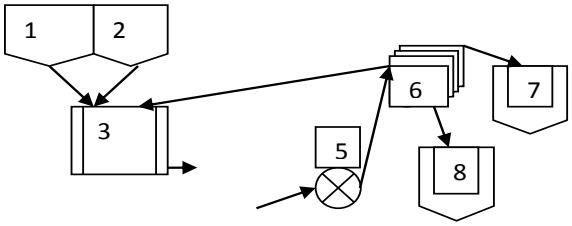

Рис. 3.1. Технологическая схема получения жидкого стекла: *1* — бункер для отходов; *2* — бункер для гранулированной щелочи; *3* — автоклав; *4* — промежуточная емкость; *5* — шламовый насос; *6* — вакуум-фильтр; *7* — бункер для шлама; *8* — емкость для жидкого стекла

образцов жидкого стекла на стендовой установке. Технологическая схема и характеристика применяемого для ее монтажа оборудования приведена на рис. 3.1.

Технологический процесс проводят в реакторе, который предварительно заполняется технической водой и микрокремнеземом в заданных объемах, затем в реактор подается гранулированная щелочь, также в заданном объеме Смесь в реакторе подогревается до температуры 70 °С за счет тепла, выделяемого при растворении гранулированной щелочи. По окончании процесса производят выгрузку жидкого стекла в емкость и отделение от него на фильтре непрореагированного осадка, который используют для получения бетона. На разработанную технологию получен патент РФ № 2682635, C01B 33/32, 2018.

3.3. Особенности получения алюмосиликатного клея-связки

Алюмосиликатный клей-связка применяется в строительной индустрии для склеивания бетонных изделий, кирпича, природного камня, мраморных и облицовочных плит, а также для изготовления замазок, мастик, шпатлевок, жаростойких и пористых теплоизоляционных материалов и т. д. Такой клей-связка занимает промежуточное положение между истинными и коллоидными растворами, в основном приближаясь к коллоидным растворам из-за содержания в нем значительного количества дисперсной фазы растворенных веществ в виде зол кремния и алюминия [153].

Известен способ получения силикатного клея-связки, включающего кремнийсодержащий аморфный материал, отличающийся тем, что кремнеземсодержащий аморфный материал (пылевидные отходы производства ферросилиция) подвергают механо-химической обработке в 10…17 %-м растворе едкого натрия в шаровой мельнице при соотношении Т:Ж = 1:2,0…3,5 (где Т — количество загружаемого аморфного кремнеземсодержащего материала, Ж — раствор едкого натрия указанных концентраций) при температуре 25…50 °С и атмосферном давлении в течение 4…10 ч (патент РФ № 2144552, 1998). Однако этот способ имеет следующие недостатки: большая длительность процесса, повышенный расход щелочи и воды, а также низкие вяжущие свойств клея, что не позволяет применять его для склеивания ответственных конструкций и изделий, так как не обеспечивается прочность склеенного шва.

Технической задачей предлагаемого способа является снижение расхода дефицитных реагентов и повышение производительности процесса и прочности изделий, которая решается применением отходов, эффективных видов оборудования и особенных условий их обработки.

Алюмосиликатные растворы — системы, в которых осуществляются равновесия между мономерными и полимерными соединениями, что зависит от щелочности среды. В таких растворах с ростом концентрации щелочи возрастает содержание полимерных ионов, в связи с тем что алюминат-ионы смещают равновесие в сторону повышения концентрации полимерных силикат-ионов, что и делает такие системы более устойчивыми, чем отдельные силикатные растворы [153].

Максимальное содержание Al_2O_3, которое может содержаться в алюмосиликатном клее-связке при сохранении его стабильности, равна 10 % (в пересчете на сухие оксиды). Исследованием было установлено, что наиболее прочными являются образцы, получаемые из смешанной связки при соотношении $Al(OH)_3$/ NaOH = 0,2. При увеличении содержания оксида алюминия происходит загустевание клея-связки, и он превращается в студнеобразную массу.

В связи с этим наиболее рационально получать алюмосиликатные связки смешением растворов силиката и алюмината натрия, взятых в отношении Na_2O/ Al_2O_3 < 5,95. При смешении таких растворов образуются гели алюмосиликата натрия нормального твердения. Не смешиваются, а образуют гель они при соотношении Na_2O/Al_2O_3 < 1,98. Значительное влияние на свойства алюмосиликата натрия оказывает также модифицирование, например, раствором цинката натрия, получаемого растворением гидроксида цинка в 40 %-м растворе щелочи, применение которого в количестве 2 % от массы смеси повышает вяжущие свойства клея-связки и прочность изделий, получаемых на его основе.

С учетом всего вышеизложенного существенными отличительными признаками предлагаемого технического решения являются следующие:

1. Для получения алюмосиликатного клея-связки высокого качества и снижения расхода щелочи и энергозатрат на подогрев реакционной смеси применяют в качестве отходов кремнийсодержащего сырья отход производства ферросплавов — микрокремнезем ферросиликохрома, содержащий, масс.%: SiO_2 — 83…93; Al_2O_3 — 0,8…1,5; CaO — 0,4; MgO — 0,3; Cr_2O_3 — 0,2…0,5, Fe_3O_3 — 2,5…4,9, а в качестве соединения алюминия — отработаные растворы травления сплава алюминия и дополнительно отработанные растворы травления сплава цинка, химический состав которых приведен в табл. 3.1 [191].

В связи с этим разработан способ получения изделий повышенной прочности с использованием алюмосиликатного клея-связки состава: SiO_2·— 0,8…0,9;

Таблица 3.1

Химический состав отработанных растворов травления щелочью сплавов алюминия и цинка, %

Компонент	Сплав алюминия		Сплав цинка	
	дюралюминий	силумин	ЦАМ-10-2	ЦА-15
NaOH	2,8…3,8	2,9…3,4	3,2…3,4	3,4…3,8
Na_2SiO_3	—	9,6…10,1	—	—
Na_2ZnO_3	—	—	47…50	34…37
CuO	0,2…0,4	—	0,1…0,2	—
$AlNaO_2$	48…52	46…49	6,7…7,4	9,4…9,8
Вода	42…46	39…42	43…46	49…52

Na_2O — (0,16…0,2), Al_2O_3, получаемого из указанных отходов с добавкой щелочи путем механохимической обработки смеси в высокопроизводительной бисерной мельнице в течение часа при температуре 150…160 °С по реакции

$$SiO_2 + AlNaO_2 + Na_2O = SiO_2 : Na_2O : Al_2O_3. \quad (3.1)$$

Такие условия обеспечивают полноту взаимодействия реагентов со щелочью и изменяются в зависимости от скорости подачи гранулированной щелочи за счет выделяемой теплоты нейтрализации реагентов. В связи с этим предложено:

1) для повышения качества алюмосиликатного клея-связки в бисерную мельницу добавлять цинкат натрия Na_2ZnO_3, взамен которого применяют отработанный раствор травления сплавов цинка марки ЦАМ-10-2 или ЦА-15, взятый в количестве 4,6 % от массы суспензии;

2) для повышения выхода по процессу от суспензии отделять непрореагировавшие с щелочью примеси и подвергать их сушке в распылительной сушилке при температуре 150…160 °С в течение часа. Отделенный гидроксид железа с примесью оксида хрома после его накопления подвергают промывке на поверхности фильтра от щелочи конденсатом, получаемым при сушке суспензии, после чего пасту подвергают одновременно сушке и измельчению в комбинированной сушилке «кипящего слоя» (а. с. № 569585, С0970, 1974) при температуре 110…320 °С в зависимости от цвета получаемого пигмента (желтого железооксидного — при 110 °С, красного железооксидного — при 320 °С) по реакциям:

$$Fe(OH)_3 = FeOOH + H_2O; \quad (3.2)$$

$$Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O. \quad (3.3)$$

Полученный при таких условиях алюмосиликатный клей-связка обладает высоким вяжущим свойством, и его можно использовать для изготовления и склеивания различных строительных изделий, а пигменты — для получения лакокрасочных материалов. Для получения алюмосиликата натрия разработана технология, которая поясняется технологической схемой (рис. 3.2).

Для получения высокого качества алюмосиликатного клея-связки производится измельчение в бисерной мельнице *5* смеси отходов микрокремнезема ферросиликохрома, отработанных растворов травления алюминия и цинка, подаваемых в заданном объеме соответственно из бункера *2* и емкостей *1* и *3*, и гранулирован-

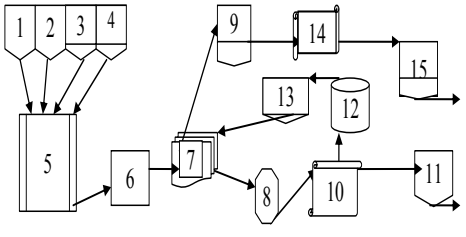

Рис. 3.2. Технологическая схема получения алюмосиликата натрия: *1* — емкость для отработанного раствора травления алюминия; *2* — бункер для отхода микрокремнезема ферросиликохрома; *3* — емкость для отхода цинката натрия; *4* — бункер для гранулированной щелочи; *5* — бисерная мельница; *6* — емкость для суспензии; *7* — фильтр; *8* — насос; *9* — бункер для отходов; *10* — распылительная сушилка; *11* — бункер для алюмосиликатнго клея-связки; *12* — конденсатор; *13* — емкость для конденсата; *14* — комбинированная сушилка «кипящего слоя»; *15* — бункер для пигмента

ной щелочи — из бункера. При внесении в бисерную мельницу указанных отходов и щелочи в ней повышается температура до 150…160 °С и протекает по реакции (3.1) с образованием алюмосиликата натрия. По мере окончания процесса химико-механической активации смеси она поступает в емкость *6* и далее на фильтр *7*, где на его поверхности образуется осадок (гидроксид железа с примесью оксида хрома), который промывают от щелочи конденсатом, поступающим из емкости *13*, а фильтрат из фильтра насосом *8* подается в сушилку *10*, в которой происходят при температуре 120 °С сушка и образование алюмосиликатного клея-связки, подаваемого далее по мере накопления шнеком в бункер *11*. А пары, выделяемые при сушке в сушилке, поступают в конденсатор *12*, где при их охлаждении образуется конденсат, который и используется для промывки осадка. Отмытый от щелочи осадок гидроксида железа с примесью оксида хрома подается в бункер *9* и по мере накопления передается шнеком в комбинированную сушилку «кипящего слоя» *14*, в которой одновременно сушится и измельчается при температуре 110…320 °С с получением желтого или красного пигмента, в зависимости от потребности, по реакциям (3.2) и (3.3).

Таким образом, разработан и рекомендован для внедрения приведенный способ получения алюмосиликатного клея-связки, включающий взаимодействие раствора натриевой щелочи с кремнийсодержащими отходами производства при повышенной температуре, их механо-химическую обработку и отделение осадка от клея-связки, отличающийся тем, что процесс ведут при температуре 150…160 °С в течение 1…1,5 ч. В качестве кремнийсодержащих отходов применяют отходы производства ферросплавов — микрокремнезем ферросиликохрома. Дополнительно добавляют алюминийсодержащие отходы — отработанные растворы травления дюралюминия или силумина в следующем мольном соотношении компонентов:

1. $SiO_2 \cdot (0{,}8…0{,}9)Na_2O \cdot (0{,}16…0{,}2) \cdot Al_2O_3$. 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что к отходам добавляют 4 % отработанного раствора травления щелочью сплава цинка марки ЦАМ-10-2 или ЦА-15.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что от осадка отделяют непрореагировавшие примеси, состоящие из гидроксида железа с примесью оксида хрома, промывают их от щелочи на поверхности фильтра, подвергают одновременно сушке и измельчению в комбинированной сушилке «кипящего слоя» до размера частиц 15 мкм при нагреве до температуры 120…320 °С, при этом при 120 °С получают желтый железооксидный пигмент, а при 320 °С — красный. На разработанную технологию получен патент РФ № 2674801 C09J 1/02, 2018.

3.4. Получение алюмохромфосфатного связующего из отходов производств

Известен способ получения фосфатного связующего, включающий перемешивание ортофосфорной кислоты с гидроксидом алюминия и введение восстановителя, отличающийся тем, что с целью повышения устойчивости фосфатного связующего к разбавлению водой, снижению смываемости покрытий на его основе и температуры отверждения предварительно перемешивают раствор хромовой кислоты с содержанием CrO_3 50…75 % и раствора ортофосфорной кислоты концентрации 67…75 %, при отношении оксидов P_2O_5: (Al_2O_3 + CrO_3), равным

2,2…2,4 : (0,4…0.5 + 0,5...0,6), после чего вводят восстановитель при температуре 90…100 °С, перемешивая его с гидратом окиси алюминия (а. с. № 1296543, 4С04В 28/34, 1986).

Указанный способ имеет следующие недостатки:

1. Для получения связующего не экономично использовать хромовую кислоту.

2. Высокий расход ортофосфорной кислоты.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам является способ получения хромоалюмофосфатного связующего, заключающийся в растворении в 6466 %-й ортофосфорной кислоте гидроокиси алюминия и хромового ангидрида и восстановление 6-валентного хрома до 3-валентного введением формалина, отличающийся тем, что с целью получения связующего с вязкостью 120…150 и улучшения диэлектрических характеристик материала на его основе вначале в ортофосфорной кислоте растворяют 6-валентный хромовый ангидрид, а восстановление формальдегидом его до 3-валентного состояния проводят в течение 3…5 ч с получением смеси зеленного цвета (а. с. № 1759804 5С04, 1992).

Этот способ имеет следующие недостатки:

1. Не экономично применение для синтеза дорогостоящего сырья.

2. Высока длительность процесса.

Целью изобретения является получение алюмохромфосфатного связующего из отходов алюмохромового катализатора и отходных хромсодержащих растворов гальванического производства, пригодного для изготовления огнеупорных замазок.

Поставленная цель достигается путем предварительной обработки отработанного алюмохромового катализатора концентрированной ортофосфорной кислотой при температуре 90…110 °С, отделения осадка, после чего в образующую суспензию добавляют отработанный хромсодержащий раствор гальванического производства, ортофосфорную кислоту до 65 %-й концентрации и восстановитель — формальдегид и проводят нагревание смеси до 50…60 °С. Характеристика продуктов для процесса получения фосфатных связующих приведена в табл. 3.2.

1. Процесс получения алюмохромфосфатного связующего состоит из двух стадий. На первой стадии подвергают взаимодействию 60…80 %-й ортофосфорной кислоты с отработанным катализатором, взятых в массовом соотношении 3:1 при температуре 90…110 °С в течение 3…4 ч, после чего от суспензии отфильтровывают на фильтр-прессе осадок, который подвергают сушке и измельчению в комбинироавнной распылительной сушилке «кипящего слоя» при температуре 90…100 °С. При таких условиях происходит только взаимодействие ортофосфорной кислоты с оксидом алюминия и магния по реакциии

$$MgO + 3H\,PO_4 = Mg(H_2PO_4)_2 + H_2O. \qquad (3.4)$$

Таблица 3.2

Химический состав отходов, применяемых для синтеза фосфатных связующих, масс.%

Отход	CrO_3	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	H_2SO_4	SiO_2	H_2O
Катализатор ИМ2201	12,3…16,7	0,5…0,8	70…77	—	—	7…9	1,2...1,4
Раствор гальваники	12,4…18,2	—	—	1,3..1,8	3,6..4,9	—	76…82

Отделенный и промытый на фильтр-прессе химочищенный водой от водорастворимых солей (фосфата алюминия) осадок, высушенный и измельченный в распылительной сушилке, представляет собой хромовый пигмент с примесью оксидов алюминия и кремния, по основным показателям соответствует хромовому пигменту, и его можно использовать для изготовления лакокрасочных материалов [19, 24].

Полученный при таких условиях фосфат алюминия стабилен в течение месяца.

На второй стадии процесса проводят взаимодействие 50…60 %-й ортофосфорной кислоты с отработанным хромсордежащим гальваническим раствором, предварительно обработанным каустическим магнезитом до нейтральной реакции, с добавкой восстановителя (формальдегида) в смеси с полученным на первой стадии фосфатом алюминия при температуре 50…60 °С в течение 0,5…1,5 ч. При этом протекают реакции:

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O; \quad (3.5)$$

$$MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O; \quad (3.6)$$

$$CrO_3 + 6H_3PO_4 = Cr(H_2PO_4)_6 + 3H_2O; \quad (3.7)$$

$$Cr(H_2PO_3)_6 + 3CHO \rightarrow Cr(H_2PO_4)_3 + 3H_3PO_{44} + H_2O + CO. \quad (3.8)$$

Для обеспечения полноты реакции в смеси поддерживается небольшой избыток ортофосфорной кислоты по отношению к оксидам алюминия и хрома, а предотвращает усадку и трещинообразование в изделиях,изготовленных с применением алюмохромфосфатного связующего, образуемый семиводный кристаллогидрат сульфата магния По составу такие суспензии представляют собой смесь фосфатного связующего с дисперсным наполнителем (удельная поверхность в пределах 4500…6000 см^2/г), фракционный состав которого оказывает влияние, особенно содержание частиц менее 5 мкм. Предел прочности при сжатии для алюмохромфосфатных клеев достигает 35…40 МПа, температура применения 1500…1650 °С, адгезия к огнеупорам высокая (например, для шамота разрушение идет по огнеупору), клеевые швы не смачиваются расплавами металлов.

Таким образом, предлагается способ получения алюмхромфосфатного связующего, заключающийся во взаимодействии ортофосфорной кислоты с соединениями алюминия и хромового ангидрида и восстановлении 6-валентного хрома до 3-валентного введением формалина, отличающийся тем, что с целью удешевления процесса синтеза фосфатного связующего и получения дополнительно ценного продукта — хромового пигмента, для синтеза используют отходы отработанного алюмохромового катализатора ИМ2201 и отработанного хромсодержащего раствора гальванического производства путем их взаимодействия с ортофосфорной кислотой и восстановления 6-валентного оксида хрома в 3-валентный формальдегид.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс осуществляется в две стадии. На первой стадии подвергают взаимодействию 60…80 %-ю ортофосфорную кислоту с отработанным катализатором, взятыми в массовом соотношении 3:1 при температуре 90…110 °С в течение 2…3 ч, после чего от суспензии отфильтровывют на фильтр-прессе осадок, который подвергают сушке и измельчению в ком-

бинироавнной распылительной сушилке при температуре 90…100 °С. На второй стадии процесса проводят взаимодействие 50…60 %-й ортофосфорной кислоты с отработанным хромсодержащим гальваническим раствором с добавкой восстановителя (формальдегида) в смеси с фосфатом алюминия при температуре 50…60 °С в течение 0,5…1,0 ч.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что, с целью предотвращения усадки и трещинообразования в изделиях, изготовленных с применением алюмохромфосфатного связующего, отработанный хромсодержащий гальванический раствор перед взаимодействием с ортофосфорной кислотой обра_батывают каустическим магнезитом до pH = 7,0…8,0 [168].

3.5. Особенносить получения алюмохромового вяжущего из феррохромового шлака

Получать Al-Mg вяжущее из оксида магния и алюминиевой пудры в двухстадийном процессе экономически не выгодно. В связи с этим для получения такого связующиего был рекомендован отход тонкоизмельченного высокоуглеродистого феррохромового шлака, содержащего следующие компаненты, %: 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 [24, 159].

Сущность такого способа заключается в обработке тонкоизмельченного феррохромового шлака 65 %-й ортофосфорной кислотой при температуре 80…100 °С в течение 10…15 мин. В первый период времени начнется взаимодействие ортофосфорной кислоты с примесью оксида кальция, а затем с оксидом магния и примесью оксида железа, и произойдет саморазогрев массы до 50 °С. Для начала взаимодействия оксида алюминия потребуется дополнительный подогрев массы до 80 °С.Остальные оксиды, находящиеся в шлаке (оксид кремния и оксид хрома), в таких условиях не будут взаимодействовать с ортофосфорной кислотой, и их по окончании реакции необходимо отделить от находящегося в жидком виде связующего.

Для повышения содержания в шлаке оксидов магния и алюминия наиболее рационально тонкоизмельченный шлак перед обработкой ортофосфорной кислотой подвергать магнитной сепарации. Полученное алюмомагнийфосфатное связующее соответствует заданным требованиям и пригодно для получения жаростойких бетонов. Отделенный от связующего тонкодисперсный оксид кремния пригоден для производства жидкого стекла или может быть использован как наполнитель для изготовления строительных материалов.

3.6. Фосфатные клеи и растворы на основе дисперсных высокоглиноземистых отходов

Для получения жаростойких и огнеупорных клеев и растворов в промышленных условиях используются алюмосиликатные и глиноземистые наполнители (шамот, глинозем, корунд и их смеси). Клеи и растворы на основе фосфатов 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 ЮУрГУ совместно с ООО «Уралбоксит» проведены исследования по приведенным ниже направлениям [13]:

1. Снижение себестоимости за счет применения для их изготовления отходов глиноземистого, высокоглиноземистого и хромглиноземистого производств.

2. Разработка технологий получения клеев и растворов, способных длительно (до двух месяцев) сохранять свои свойства в жидком состоянии.

При исследовании в качестве наполнителей были использованы дисперсные высокоглиноземистые отходы нефтехимической промышленности, отработанные катализаторы и их отходы с удельной поверхностью 3400…650 (°С·м^2)/г, содержащие 70…95 % смеси Al_2O_3 с Cr_2O_3 по ТУ 2123-093-16810126-2004 производства ЗАО «Каучук» (Стерлитамак) и отсевы носителя катализатора производства ОАО «Катализатор» (Новосибирск).

Применение таких отходов снижает себестоимость сырья и расширяет сырьевую базу производства. Фосфатные клеи представляют собой суспензии дисперсного огнеупорного порошка в жидком фосфатном растворе, содержащем кислые фосфаты алюминия и хрома. Фосфатное вяжущее формируется в процессе взаимодействия ортофосфорной кислоты с компонентами клея, растекаемость которого, по вискозиметру Суттарда, составляет не менее 250 мм. Клей сохраняет текучесть в течение недели 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 корундом и фосфатами алюминия в кристобалитной и тридимитовой форме. Такой клей может использоваться в футеровках из различных штучных огнеупоров, эксплуатируемых при температуре до 1700 °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 его 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 шамотого мертеля на клей ОК-175 при ремонте нагревательных печей продлило межремонтные сроки более чем в два раза. Проводятся испытания указанных клеев в желобных массах, а также совершенствуется состав клея и осуществлется поиск способов расширения областей его применения.

3.7. Вяжующие гидравлического твердения, получаемые из отходов производств

При изготовлении теплоизоляционных материалов в больших объемах применяются различного состава вяжущие, в том числе на основе минерального и органического сырья. Особенно в большом объеме используются вяжущие ги-

дравлического твердения: карбонаты и оксиды кальция и магния, цемент, гипс, кристаллогидраты сульфата и хлорида магния. Почти все вяжущие изготавливают с использованием дорогостоящего природного и синтетического сырья, что в значительной степени повышает затраты применяемых в производстве теплоизоляционных материалов, получаемых на их основе. В то же время в области имеются многотоннажные промышленные отходы, содержащие такие соединения, обработкой которых возможно получать вяжущие высокого качества, пригодные для изготовления теплоизоляционных материалов различного назначения.

Пригодные для производства теплоизоляционных материалов горькую соль, бишофит и гипс возможно получать путем обработки доломитовой пыли, содержащей смесь оксидов магния и кальция, получаемую прокаливанием доломита. Так, например, известен способ получения концентрированных растворов сульфата магния путем взаимодействия магнийсодержащего сырья с сульфатом аммония, взятого с избытком (1,1…1,3) по отношению к магнезиальной массе (а. с. № 1724576, 1992).

Известен также способ получения карбоната кальция и раствора хлористого магния из полуобожженного доломита $MgO{\cdot}CaCO_3$, включающий обработку последнего раствором хлористого аммония и несквегонита при их массовом соотношении 20:(1,07…1,23) и последующее отделение осадка карбоната кальция от раствора хлорида магния (а. с. № 1288157, 1987).

Более экономично возможно получать бишофит и горькую соль путем очистки растворов, содержащих такие соли и соединения кальция, упариванием раствора, охлаждением и отделением выпавшего кальцийсодержащего осадка фильтрованием. При этом охлаждают упаренный раствор до 40…45 °С, затем температуру раствора повышают до70…80°С и осадок отделяют при такой температуре (а. с. № 1787940, 1993). Однако такие способы применять экономично только при наличии на предприятии указанных составов отходов.

В то же время на предприятиях металлургии образуются огромные количества доломитовой пыли различного состава (в зависимости от температуры прокаливания доломита) и различного состава отработанных сернокислых и солянокислых растворов, с использованием которых возможно получать высокого качества вяжущие.

Так, например, прокаливанием доломита при температуре 700…800 °С образуется отход оксида магния состава $MgO{\cdot}CaCO_3$, который не находит пока широкого промышленного применения. Пыль-унос, получаемая прокаливанием доломита при температуре 1100…1300 °С следующего химического состава, %: CaO — 56,0; MgO — 36,0; SiO_2 — 1,94 R_2O_3 — 2,68, также не находит широкого промышленного применения [162]. Однако получаемые на основе оксидов кальция и магния при определенных условиях сульфаты (гипс и горькая соль) и хлориды (бишофит) обладают высокими вяжущими свойствами и широко применяются для изготовления строительных, огнеупорных и теплоизоляционных изделий.

3.8. Способ получения гипсового вяжущего из гипсосодержащего шлама

Известно вяжущее, содержащее глиноземистый цемент, жидкое стекло, шлам электрокорунда и тонкомолотый кварцит при следующем соотношении компо-

нентов, масс.%: глиноземистый цемент — 48…54; жидкое стекло — 25…27; шлам электрокорунда — 14…18; тонкомолотый кварцит — 5…9 (а. с. № 1539182, С04В 28/06, 7/00, 1990). Недостатком указанного вяжущего является низкая прочность изделия после нагревания до 800…1000 °С.

Более высокого качества вяжущее, включающее глиноземистый цемент и жидкое стекло, отличается тем, что оно дополнительно содержит метакаолин при следующем соотношении компонентов, масс.%: глиноземистый цемент — 48…54; жидкое стекло — 25…27; метакаолин — 19…27 (патент РФ № 2150439, С04В 28/06, 2000). Однако при изготовлении такого вяжущего применятся дефицитное сырье.

В связи с этим предлагается для изготовления вяжущего, пригодного для изготовления жаростойкого бетона прочностью не менее 70…75 МПа, применять отходы производства, в качестве которых выступают шлаки безуглеродитстого феррохрома и шлаки низкоуглеродистого феррохрома, отработанный раствор травления силумина и дополнительно пыль (микрокремнезем) ферросплавного производства при следующем соотношении компонентов, масс.%: шлак безуглеродистого феррохрома — 30…34; шлак низкоуглеродистого феррохрома — 16…18; отработанный раствор травления силумина — 30…36; пыль ферросплавного производства — 10…12.

Шлак низкоуглеродистого феррохрома, содержащий (масс.%) SiO_2 —26…29; Al_2O_3 — 5…8; CaO — 48…51; MgO — 12…6; Cr_2O_3 — 3,5…5,5; FeO — 1,0…1,5, вырабатывается Челябинским ферросплавным заводом в большом объеме, используется на 40…50 % для изготовления силикатного кирпича, остальное вывозится в отвалы.

Шлак безуглиродистого феррохрома, содержащий (масс.%) Al_2O_2 — 46….59; CaO — 10…24; MgO — 10…20; Cr_2O_3 — 93…12; FeO — 0,1…2,0; SiO_2 — 0,5…5,0, выпускается Ключевским ферросплавным заводом (Свердловская область), после измельчения приобретает быстросхватывающие, быстротвердеющие гидравлические свойства с прочностью в трехсуточном сроке 20…35 МПа. При содержании в шлаке оксида кремния более 4,0 % и при охлаждении он рассыпается [123].

Отработанный раствор травления силумина, содержащий (масс.%) NaOH — 2,9…3,4; Na_2SiO_3 — 9,6…101; $NaAlO_2$ — 46…49; H_2O — 39…42, получается в значительных объемах при обработке щелочами изделия из сплава алюминия перед сборкой агрегатов (например, моторов на Челябинском автомеханическом заводе) в значительном объеме и также не находит широкого применения.

Микрокремнезем ферросиликохрома, содержащий (масс.%) SiO_2 — 98,3…93; Al_2O_3 — 0,8…1,5; CaO — 1,0; MgO — 0,3; Cr_2O_3 — 0,2…0,5, Fe_3O_3 — 0,5…4,9, образуется в значительных объемах на Челябинском ферросплавном заводе при получении феррохрома и используется частично как добавка к бетонам для повышения их прочности.

Особенность способа заключается в нейтрализации микрокремнеземом отработанного раствора травления сплава алюминия (силумина) щелочью и дальнейшем использовании получаемого активного гидроксида алюминия для получения глиноземистого цемента путем взаимодействия его с оксидом кальция, в качестве которого применяется шлак низкоуглеродистого феррохрома, с добавкой к смеси шлака безуглеродистого феррохрома в процессе их измельчения в бисерной мельнице.

Проведеные ранее исследования плавления силикатной системы показали, что

вспучивание жидкого стекла начинается при температуре выше 48 °С, а полное вспучивание — при 350 °С [90]. Вспучивание жидкого стекла объясняется тем, что при нагревании его кристаллическая структура разрушается и кристаллогидрат плавится в собственной воде, которая, испаряясь, повышает пористость твердеющей массы. Совершенно по-другому ведет себя при нагревании тройная система оксидов кремния, натрия и алюминия [153]. Алюминатный раствор в соотношении Na_2O / Al_2O_3 = 5,95 смешивается с 3-модульным жидким стеклом во всех объемных соотношениях. При соотношении Na_2O / Al_2O_3 = 2,90 смешивание связки происходит до отношения 50/50, и в составе 10/90 максимальная доля Al_2O_3 равна 1,5 %, в составе 20/80 — 4,5 %, а в составе 50/50 — 6,5 %. Установлено также, что при превышении их пределов суспензия теряет текучесть и загустевает. При соотношении Na_2O / Al_2O_3 < 1,98 образуется гель и получаются очень высокой прочности изделия в зависимости от соотношения указанных оксидов, как, например, образцы, приведенные в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Соотношение компонентов				Прочность на сжатие, МПа/сут.			
$Al(OH)_3$/NaOH	SiO_2 /Na_2O	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/Al_2O_3	1	3	7	28
0,8	1,65	21.8	13,2	215	390	490	600
0,7	1,25	13,4	10,4	130	330	375	900
0,7	1,25	13,4	10,4	215	380	520	600
0.3	1,25	8,5	6,8	150	265	650	840

Процесс получения вяжущего для жаростойкого бетона с использованием указанных выше отходов осуществляют в две стадии. На первой стадии в бисерной мельнице при температуре 70…80 °С получают жидкое стекло и на его основе алюмосиликат натрия пористой структуры путем обработки микрокремземом отработанного раствора травления силумина щелочью, а взаимодействием оксида кальция измельченного низкоуглеродистого феррохромового шлака с выделяющимся при разложении алюмината натрия гидроксидом алюминия получают алюминат кальция; На второй стадии в комбинированной сушилке «кипящего слоя» проводят одновременно измельчение суспензии до размера частиц 10…15 мкм и ее сушку при температуре 140…150 °С, при этом образуется смесь затвердевшего пористого алюмосиликата натрия и глиноземистого цемента.

При проведении микркремнеземом нейтрализации отработанного раствора травления силумина щелочью в бисерной мельнице до pH = 6,5…7,5, взяв их в указанном количестве, в суспензии повышается температура до 70…80 °С и протекают реакциии

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O; \quad (3.9)$$

$$SiO_2 + 2NaAlO_2 + 3H_2O = Na_2SiO_3 + 2Al(OH)_3. \quad (3.10)$$

По окончании реакций (прекращение выделения пара) в мельницу подают указанное количество шлаков и проводят измельчение смеси до размера частиц 5…10 % сита с размером ячеек 80 мкм, при этом в суспензии повышается температура до 100…105 °С и протекает реакция

$$3CaO + 6Al(OH)_3 = 3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 9H_2O. \quad (3.11)$$

Полученную суспензию подают насосом в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой протекают реакции (3.12) и (3.13), повышается температура до 145…150 °С, продукт измельчается до размера частиц 10…15 мкм, и образуется сложный агломерат алюмосиликата натрия приведенного ниже состава:

$$SiO_2 : Na_2O : Al_2O_3, \text{ равном } 1: (0{,}8\ldots1{,}5) : (0{,}1\ldots0{,}18) : Na_2SiO_4 + \\ +Al_2O_3 = SiO_2{\cdot}2Na_2O : (0{,}18\ldots0{,}2)Al_2O_3; \quad (3.12)$$

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O. \quad (3.13)$$

При гидролизе клинкерных минералов выделяется гидроалюминат кальция $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$ [96]. При нагревании крупные кристаллы его сначала образуют бемит (AlOOH), который, разрушаясь в интервале температур 300…700 °С, переходит в аморфный глинозем. Дегидратация и перекристаллизация сопровождаются объемными деформациями.

Приведенные факторы в совокупности приводят к деструкции цементного камня и понижению его прочности при 800…1000 °С, повысить которую в условиях воздействия высоких температур можно за счет добавок, интенсифицирующих спекание.

Происходящее взаимодействие аморфного глинозема при 300…700 °С из составляющих цементного камня и аморфного кремнезема приводит к образованию продукта распада — каолинита.

Взаимодействие аморфного глинозема, образующегося при 300–700 °С из составляющих цементного камня и аморфного кремнезема, приводит к образованию продукта распада — составляющей цементного камня из жидкого стекла.

Сопоставительный с прототипом анализ показывает, что заявляемый состав отличается от него применением вместо дефицитного сырья отходов производств, что в значительной степени способствует достижению высокого положительного эффекта, выраженного в существенном повышении остаточной прочности изделий за счет интенсификации процесса образования пористого алюмосиликата натрия. Кроме того, предлагаемый состав по сравнению с прототипом имеет следующие преимущества:

1) он позволяет эффективно использовать отходы производства, которые не находят широкого промышленного применения;

2) снижаются энергозатраты на помол компонентов за счет замены твердого метакаолинита на самораспадающиеся шлаки.

Таким образом, анализ позволил выявить отличительные признаки в приведенном техническом решении по получению высокого качества вяжущего из отходов производств, что подтверждается данными табл. 3.4.

Таким образом, при наличии в получаемой смеси $MgCl_2$, или бишофита, изготовление изделий при температуре до 150…320 °С и измельчение частиц до 5…10 мкм повышают прочность гипса и строительных изделий на его основе до 60…70 МПа, что объясняется образованием структуры гипса более высокой прочности по реакции

$$CaSO_4 + 2H_2O + nMgCl_2 + mH_2O \rightarrow CaSO_4{\cdot}MgCl_2{\cdot}11H_2O. \quad (3.14)$$

Технология промышленной переработки гипсосодкржащих шламов осуществляется следующим образом (рис. 3.3). На первой стадии подают в реактор 3_1 ги-

Таблица 3.4

Качество гипса по ГОСТ 125-79, прототипа и опытных образцов (№ 1, 2 и 3)

Показатель	Г-2	Г-4	Прототип	Опытный образец		
				№ 1	№ 2	№ 3
Массовая доля $MgCl_2$, %	—	—	—	3,5	7,1	10,6
Массовая доля гипса %	97	98	91,3	96,5	92,9	89,4
Прочность при сжатии, МПа	8	12	12	37,4	63,2	68,8
Водостойкость, %	—	—	—	58;9	75.4	83,2
Цвет образца	Белый	Белый	Белый	Коричневый	Черный	Красный
Массовая доля влаги, %, не более	2.0	1.5	1,0	1,0	1,2	1,4

Примечание: образцы получены: № 1 — при 150 °С; № 2 — при 200 °С; № 3 — при 320 °С.

дролизную кислоту из емкости 1_1 и гипсосодержащий шлам из бункера 2_1 до pH = 7,0…8,0 при температуре 70…80 °С, при этом протекает реакция (3.1). По окончании реакции (прекращение выделения пара) полученную суспензию передают в промежуточную емкость 4_1, затем ее насосом 5_1 подают на вторую стадию в быстроходный двухвалкоый смеситель *6*. На второй стадии одновременно с первой стадией проводят во втором реакторе нейтрализацию отработанного солянокислого раствора травления металла, подаваемого из емкости 1_2 в реактор 3_2, доломитовой пылью-уносом, подаваемой из бункера 2_2. При этом в реакторе температура поднимается до 80…90 °С, протекает взаимодействие введенных реагентов до pH = 7,0…8,0 по реакциям (3.2) — (3.4) с образованием хлорида магния и оксидов железа. По окончании реакций суспензию передают в промежуточную емкость 4_2 и далее в быстроходный двухвалковый смеситель *6*, где она тщательно перемешивается с ранее переданной суспензией, после чего шнеком передается на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя» *8*, в которой одновременно производится при температуре 150…320 °С сушка и измельчение осадка до размера частиц 10…15 мкм в течение 25…30 мин. В процессе по реакциям (3.5) — (3.9) получается гипс с образующимся бишофитом и железооксидными пигментами, которые используются для изготовления строительных изделий высокого качества. Характеристика применяемого оборудования для проведения процессов приведена в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Характеристика применяемого оборудования

Наименование	Кол-во, шт.	Техническая характеристика
Емкость	4	Сталь 1Х18Н9Т, объем 10 м^3, для растворов и фильтратов растворов и серной кислоты
Насос	2	Тип насоса Ш80 АИР 80 А2Р — ном. 1,5 кВт; 3000 об./мин
Бункер	3	Сталь 3, объем 5 м^3, для гипса, извести и оксида цинка
Реактор	2	Сталь 1Х18Н9Т, с мешалкой, объем 5 м^3; привод АИР 132 S6У3; $P_{ном}$ 5,5 кВт; V = 1000 об./мин
Смеситель	1	Сталь 1Х18Н9Т, объем 20 м^3 (д — 2 м, н — 5 м), со змеевиком
Комбинированная сушилка	1	Сталь Х18Н9Т, для сушки пигмента, объем 20 м^3 (д — 2 м, н — 5 м)

Таким образом, приводится способ переработки гипсосодержащего шлама обработкой его серной кислотой в интервале pH = 2…7, обезвоживанием дигидрата сульфата кальция, отличающийся тем, что гипсосодержащий шлам подвергают обработке в три стадии. На первой стадии гипсосодержащий шлам подвергают обработке в реакторе гидролизной серной кислотой 75 %-й концентрации при температуре 70…80 °С до pH = 7,0…8,0 с получением суспензии гипса. После этого ее направляют на вторую стадию в быстроходный двухвалковый смеситель. На второй стадии в реакторе отработанный солянокислый шлам подвергают нейтрализации доломитовой пылью-уносом, взятой с избытком, при температуре 80…90 °С до pH = 7,0…8,0 с получением хлорида магния и гидроксидов железа, которые смешивают с суспензией гипса в быстроходном двухвалковом смесителе. После этого смесь передают на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой проходит одновременно при температуре 150…320 °С сушка и измельчение смеси до размера частиц 10…15 мкм в течение 25…30 мин с получением высокой прочности гипсового вяжущего с примесью бишофита и железооксидных пигментов различного цвета. На разработанную технологию получен патент РФ № 2703644, C01F 11/46, 2019.

Технологическая схема предложенного процесса получения высокого качества цветного гипса и изделий на его основе приведена на рис. 3.3.

Способ получения кристаллического сульфата магния включает взаимодействие магнийсодержащего сырья (тонкодисперсной пыли магнезита) с сернокислым отработанным травильным раствором (СОТР). На взаимодействие указанные реагенты подаются в массовом соотношении магнезит : сульфат-ионы в травильном растворе (1,05…1,2) : 1 с последующей гидротермальной обработкой полученной суспензии при 60…80 °С в течение 1,5…2,0 ч, фильтрацией полученной суспензии, сушкой отделенной и отмытой от водорорстворимых соединений пасты, выпаркой полученного фильтрата раствора сернокислого магния. А для уменьшения энергозатрат и упрощения технологии в травильном растворе перед гидротермальной обработкой суспензии повышают в ней концентрацию сульфат-ионов путем введения серной кислоты до 22...26 %-й концентрации (патент РФ № 2078041, C01F 5/40, 1997).

Качественные показатели опытных образцов железоокисных пигментов (желтого — ГОСТ 19172-72, красного — ТУ-6-10-602-87) и магния сернокислого (ТУ 6-18-153-72) приведены в табл. 3.6.

Способ получения сульфата магния и железоокисных пигментов включает взаимодействие тонкодисперсного магнийсодержащего сырья с сернокислым отра-

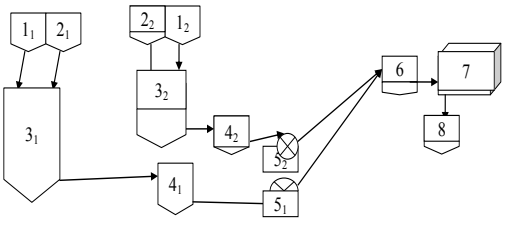

Рис. 3.3. Технологическая схема получения гипса и изделий из него: 1_1 — емкость для гидролизной кислоты; 1_2 — емкость для солянокислого отработанного травильного раствора; 2_1 — бункер для гипсосодержащего шлама; 2_2 — бункер для доломитовой пыли-уноса; 3_1 и 3_2 — реакторы; 4_1 и 4_2 — промежуточные емкости с мешалками; 5_1 и 5_2 — шламовые насосы; *6* — быстроходный двухвальковый смеситель; *7* — комбинированная сушилка; *8* — бункер для гипсового вяжущего

Таблица 3.6

Качественные показатели пигментов и кристаллогидрата сульфата магния

Показатель	Желтый		Красный		$MgSO_4.7H_2O$	
	Опыт	ГОСТ	Опыт	ТУ	Опыт	ТУ
Оксид железа %, не менее	87…90	84…86	94,6	94	—	—
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, %	0,1	—	0,2	—	96	90
Укрывистость, г/м^2	12…15	15…20	6,8	Менее 7	—	—
Дисперсность, мкм	10…15	15…20	25	Менее 25	—	—
Нерастворимый в воде остаток, %	99,7	99,5	99,6	99,5	1,0	Менее 3
Остаток на сите 00056К	0,1	0,2	0,1	0,1…0,3	—	—
Гипс, %	—	—	—	—	0,4	—
$MgO \cdot CaCO_3$, %	0,4	—	0,5	—	0,4	—

ботанным травильным раствором с последующей гидротермальной обработкой полученной суспензии, отделением на фильтр-прессе осадка, который отмывают от водорастворимых соединений, проводя его сушку с получением железоокисного пигмента, а в смеси фильтрата и промывной воды повышают концентрацию сульфат-ионов до 22...26 % добавкой концентрированной серной кислоты, нейтрализуют раствор магнезитом и проводят выпаривание. Способ отличается тем, что для повышения выхода и качества получаемых продуктов и снижения энергозатрат нейтрализацию сернокислого отработанного травильного раствора проводят доломитовой пылью, получаемой прокаливанием доломита при температуре 600…750 °С, беря ее с избытком 1,1…1,2 к сульфат-ионам в травильном растворе при температуре 80…100 °С в течение 1,0…1,5 ч до pH = 7,0…7,5, продувая суспензию воздухом, кислород которого окисляет ионы Fe^{+2} в Fe^{+3}, а смесь фильтрата и промывной воды для получения гранулированного кристаллогидрата магния распыляют в холодильнике при температуре 20…48 °С, предварительно повысив в ней содержание сульфат-ионов добавкой концентрированной серной кислоты до соотношения

$$СК = (B_1 – B_2 + B_3) / 1,1,$$

где B_1 — количество воды в СОТР, г; B_2 — количество добавляемой воды на промывку пасты, г; B_2 — количество воды, использованной на первой стадии нейтрализации СОТР, г; 1,1 — безразмерный коэффициент.

Следующий способ отличается тем, что для повышения качества пигментов и снижения затрат проводят одновременно измельчение пасты и сушку пигментов в комбинированной сушилке**,** получая желтый железоокисный пигмент при температуре 110…120 °С, а красный железоокисный пигмент — при температуре 240…320 °С.

Глава 4.
ПРИМЕНЯЕМЫЕ МЕТОДЫ ПОРИЗАЦИИ СЫРЬЯ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

4.1. Применяемые процессы и методы поризации сырья

В процессе производства теплоизоляционных материалов для улучшения их функциональных показателей (снижения теплопроводности, повышения экономики) необходимо стремиться достигать максимальной пористости изделий, которая зависит от пространственного расположения пор (упаковки), распределения пор по размерам (соотношения различных размеров), максимального и среднего размера пор, их формы, а также от толщины межпоровых перегородок [14, 65].

Наибольшая величина пористости достигается в изделиях, имеющих геометрически правильную плотную упаковку пор, к которым относится кубическая и гексагональная упаковки. Минимальная объемная масса полимерных материалов равна 330 кг/м^3, минеральных — 735 кг/м^3. Можно увеличить объем пористости путем образования разного размера пор несферической формы и равномерного размещения пор меньших размеров между порами больших диаметров. При этом изменяются характер упаковки пор и общая пористость всей системы.

На практике наибольший объем пористости достигается в изделиях, имеющих четырехмерную решетку. В теплоизоляционных ячеистых бетонах объем капиллярной пористости составляет 5…12 %, гелиевой — 1,5…2,5 %. Однако в промышленных условиях толщина перегородок значительно выше. В связи с этим при изготовлении ячеистых бетонов необходимо стремиться к максимально возможному снижению капиллярной пористости, так как с ее ростом понижается прочность и сокращается срок службы изделий. Замена капиллярной пористости на ячеистую также снижает прочность изделий на 30…50 %. Межпоровые перегородки в изделиях из ячеистой структуры должны быть не только тонкими, но и близкие по размерам толщины.

Значительно влияет на объем ячеистой пористости изменение формы пор — из сферической в полиэдрическую. Объем пористости тем больше, чем более правильная форма многогранников-пор, чем более регулярно их расположение в пространстве и чем тоньше межпоровые перегородки. Процесс деформации ячеистой структуры протекает самопроизвольно и легко в сотопластовых материалах, частично — в ячеистых бетонах, стекле и пенопласте, содержащих ПАВ и в условиях, когда объем газовой фазы в них превышает объем жидкой фазы не менее чем в 8…10 раз. Состояние пористой массы с многогранными ячейками близок к равновесному, поэтому такие изделия обладают повышенной устойчивостью. Деформация пор во всех случаях приводит к снижению прочности материалов. В связи с этим деформационные процессы в каждом конкретном изделии требуют образования оптимальной ячеистой структуры в зависимости от условий изготовления и состава теплоизоляционного материала.

При изготовлении теплоизоляционных ограждений применяются следующие три метода образования пористости: 1) создание искусственных пористых зернистых и порошкообразных материалов с последующим формованием из них

высокопористых изделий; 2) формование изделий из природного пористого сырья путем дополнительной его поризации в процессе изготовления; 3) производство высокопористых изделий из плотных искусственных и природных волокнистых и порошкообразных материалов путем поризации одним из методов, приведенных в табл. 4.1 [65].

Таблица 4.1

Способы поризации керамических теплоизоляционных материалов

Сырье	Газообразование	Добавка пористых заполнителей	Применение выгорающих добавок	Пеновый способ	Вспучивание при обжиге
Диатомит (трепел)	+	+	+	+	–
Перлитокерамика	–	+	–	+	–
Огнеупорная глина	+	+	+	+	+
Чистые оксиды	+	+	+	+	–

Однако не все эти методы получения легковесных теплоизоляционных материалов эффективны. Введение в формовочную массу пористых компонентов применяется в промышленности редко в связи с удорожанием материала и недостаточным увеличением с их помощью пористости. Вспучивание сырья при обжиге применяется также редко из-за сложности придания изделиям требуемых размеров и формы пор и дополнительной обработки изделий после обжига, требующей больших затрат.

Наиболее часто используется способ выгорающих добавок, недостатком которого является сложность получения пористости более 65 % в связи с резким снижением прочности изделий. Но этот способ наиболее технологичен и позволяет более точно регулировать объемную массу пор. При этом повышается расход тепла по сравнению с сушкой, так как при формовке изделий в гидромассу вводится меньше воды, чем при поризации.

На скорость выгорания органических добавок оказывают влияние толщина обжигаемого изделия, его плотность, газопроницаемость, тип поризатора, содержание и размер зерен добавки, условия обжига и избыток воздуха в получаемых газах. На продолжительность выжигания добавок оказывают влияние также размер зерен, плотность и глубина запрессовки. Например, для выжигания термоантрацита из каолинового кирпича с размером зерен 1,2 и 3 мм время увеличится соответственно с 9 до 36 и 80 ч. Важно также, чтобы газовыделение опережало процесс спекания, что снижает образование трещин в изделиях, ведущих к потере формы.

Наиболее рационально выгорающие добавки применять при производстве шамотных, корундовых, дистен-силлиманитовых и других легких изделий с пористостью более 80 %. Так, например, при использовании крошки (отхода) полистирола размером 0,5 мм не только образуются изделия с высокой пористостью по всему объему, но в них нет золы и низок расход тепла на выжигание полистирола.

Большое практическое значение имеет пеновый способ образования пористой керамики, сущность которого заключается в введении в керамический шликер пенообразователя или смешении заранее приготовленной технической пены со шликером. Получаемые таким способом изделия обладают не только более высо-

кой общей пористостью, но и повышенной прочностью. Технологии вспучивания материалов, особенно газообразование, применяются для изготовления различных теплоизоляционных материалов, в том числе ячеистых бетонов, огнеупорных, керамических и других материалов.

Газообразование — способ, основой которого является выделение газообразных веществ во всем объеме материала, находящегося в пластично-вязком состоянии. Такие способы различаются по следующим признакам: химизму процесса газообразования, типу газообразователя, температуре газообразования и вспучивания массы.

По химизму процесс газообразования подразделяется на два вида: 1) выделение газа при взаимодействии газообразователя с массой (газообразователь — алюминиевая пудра, карбонаты, кислоты и др.); 2) выделение газа из газообразователя (перекись водорода, органические вещества) без взаимодействия с массой [61, 62].

По температуре газообразования и вспучивания могут быть способы низкотемпературные (до 100 °С), среднетемпературные (до 400 °С) и высокотемпературные (выше 800 °С). Одним из распространенных газообразователей является алюминиевая пудра, представляющая собой тонкодиспергированный порошок алюминия со средним диаметром лепестков около 20…50 и толщиной 1…3 мкм, покрытых стеарином. Но несмотря на закрытие поверхности, сильные щелочи и кислоты при средней концентрации растворяют защитную окисную пленку. При взаимодействии иона $A1^{3+}$ с реагентами выделяется три моля водорода (1 г Al выделяет 1250 $см^3$ водорода) при температуре оптимального газовыделения (~60 °С) почти 1500 $см^3$ [5].

В качестве высокотемпературных газообразователей используют органические (молотый кокс, антрацит, некоторые порофоры) и неорганические вещества (карбонаты в виде молотого мела, известняка, доломита). Выбор газообразователя зависит от температуры спекания и интервала вязкости стекла, а также от необходимого характера пористости и окраски пеностекла. В качестве высокотемпературных газообразователей используют органические и неорганические вещества, основные виды которых приведены в табл. 4.2 [65].

Высокотемпературное вспучивание парами воды применяется для перлита, вермикулита, растворимого стекла и частично гипса. Формирование такой структуры протекает в три этапа: зарождение газовых пузырьков, рост объема пузырьков, стабилизация размеров и местоположения газовых пузырьков. Таким образом, полидисперсность газовых пузырьков (пор) является не только необходимым условием изготовления теплоизоляционного материала высокой пористости, но и технологическим способом образования пор.

На практике коэффициент газоудержания всегда на 10…15 % ниже теоретического, что объясняется частичным протеканием процесса газовыделения после окончания вспучивания и другими причинами. В системах на минеральных связующих гидратационного твердения и в полимерных системах вибрационное вспучивание интенсифицирует процессы газовыделения на поверхности газообразователя, ускоряя процесс на крупных частицах.

Значительное влияние на образование пористой структуры оказывают ПАВ, обладающие пластифицирующим эффектом. Кроме того, ПАВ улучшают смачи-

Таблица 4.2

Виды газообразователей, применяемых в производстве пеностекла

Газообразователь	Температура спекания, °С	Количество газообразователя, %	Строение пор пеностекла	Цвет пеностекла
Пиролюзит	680…720	3…5	Частично замкнутые	Фиолетовый
Азотнокислый натрий	720	3…5	Сообщающиеся	Белый, серый
Известняк, мрамор	760…775	0,5…1	Сообщающиеся	Белый
Карбид кальция	750…760	1…1,5	Замкнутые	—
Антрацит	770…780	2…	Частично сообщающиеся	Табачно-желтый
Кокс	780…800	2…3	Замкнутые	Коричневый
Графит	≥ 850	1…2	Замкнутые	Серо-черный
Карбид кремния	≥ 850	1…3	Замкнутые	Серый

ваемость частиц газообразователя, повышая однородность его распределения в массе. В системах, проходящих при вспучивании стадию пиропластического состояния, вибрация в период активного газовыделения также увеличивает пористость [65]. К способу газообразования относится и вспучивание вермикулита и перлита, хотя процесс их поризации несколько отличается от изложенного. Общим является принцип газовыделения при высоких температурах, когда межпакетная и гидратная вода превращается в пар. Отличие состоит в том, что вермикулит не переходит в пиропластическое состояние, и вспучивание происходит непосредственно из твердой массы путем ее расслоения по плоскостям спайности и раздвижки слюдяных слоев.

На процессы газообразования, размер и состав пор оказывают существенное влияние также применяемое оборудование для термообработки сырья и условия процесса (конструкция печей, температура, вводимые добавки и т. д.). Расплавы получают путем плавления сырья в печах различной конструкции, в том числе в шахтных (вагранках), ванных, электродуговых, циклонных и конверторного типа. Для получения расплава могут быть использованы огненно-жидкие шлаки, получаемые в металлургических печах, домнах, вагранках. Применение печей того или иного типа зависит в основном от вида сырья и наличия топливных или энергетических ресурсов. Наиболее эффективными плавильными агрегатами являются электропечи, однако в случае их применения наблюдается высокий расход электроэнергии. В связи с этим наиболее широкое распространение получили вагранки, представляющие собой шахтные плавильные печи непрерывного действия, работающие по принципу противотока. Однако наиболее рациональными являются печи «кипящего слоя», с применением которых не только экономится энергия и получаются качественные продукты, но и повышается производительность.

На качество волокон оказывают влияние условия переработки расплава и конструкции применяемых устройств. В настоящее время применяются три способа

переработки силикатного расплава в волокно: дутьевой, центробежный и комбинированный [35, 65]. Технико-экономические показатели способов переработки расплавов волокон приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Технико-экономические показатели различных способов получения волокон

Показатель	Способ		
	фильерно-дутьевой (вертикальный)	центробежно-дутьевой	центробежно-валковый
Объемная масса ваты, кг/м^3	75	100	35…85
Диаметр волокна, мкм	5,8	6,8	7,0
Содержание корольков, %	1,5	1,7	14
Затраты на получение 1 т волокна:			
энергоноситель пар, кг			
электричество, кВт·ч	4000	1200…1600	—
рабочая сила узла раздува, чел.-ч	—	2…4	13…23
производительность, кг/ч	2	0,5…1,0	0,4…1,0
	600	2000…2500	1500…2500

Способ пенообразования и аэрирования. Особенности этого способа заключаются в подаче воздуха в растворы или массы, содержащие ПАВ, равномерном их распределении и стабилизации образовавшейся пеномассы. По принципу пеномассы применяются два способа пенообразования: путем раздельного приготовления пены и массы и их смешивания; сухая минерализация пены, основа которой заключается в приготовлении пены и смешивании ее с сухими тонкодисперсными исходными компонентами [62, 65]. Особенностью этих способов является способность ПАВ сорбироваться на поверхности раздела жидкость — воздух и резко снижать поверхностное натяжение на границе раздела. В воде ПАВ вследствие полярности молекул, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, повышает вязкость и прочность поверхностных слоев и пленок. Максимальная стабильность пены происходит при насыщении адсорбционных слоев.

В качестве пенообразователей и воздухововлекающих добавок применяют синтетические ПАВ-продукты нефтепереработки и нефтехимического синтеза анион-активного типа, применяемые в производстве моющих средств, как, например, К-сульфонолы, вещества «Прогресс» и «Эффект».

Способ аэрирования. Этот способ основан на вовлечении в изделие заданного объема воздуха в процессе приготовления массы, содержащей ПАВ, путем применения высокоэффективных воздухововлекающих веществ и быстрого перемешивания.

Процесс получения устойчиво чистой сухой минеральной пены заключается в смешивании пены и минерального порошка, то есть бронировании пены (для недопущения ее разрушения). Стабилизаторами являются твердые частицы с малым краевым углом смачивания, медленно отсасывающие воду из пены [62].

Гидрофобизирующие ПАВ создают адсорбционные оболочки на поверхности зерен, в которых молекулы мыла или соответствующих жирных кислот ориентируются своими полярными карбоксильными группами к поверхности зерна, а углеводородными цепями — в окружающую водную среду. Устойчивость ми-

нерализованной пены тем выше, чем больше ее поверхность покрыта твердыми частицами и чем выше дисперсная твердая фаза.

Способ высокого водозатворения. Этот способ основан на введении больших объемов воды в состав массы компонентов, обладающих высокой водоудерживающей способностью, и испарении ее при температуре 70…90 °С после создания несущего каркаса. Большой объем воды удерживается массой за счет слабых сорбционных и капиллярных сил. Как правило, 1 л воды затворения обеспечивает образование 0,80…0,92 л воздушной пористости. Для этих целей наиболее широко используют распушенный асбест, тонкодисперсный бентонит, известь, а также полимерные вещества, такие как карбокситил-целлюлоза (Na-КМЦ), оксиэтилцеллюлоза и др. Например, в минераловатной массе такие связующие удерживают даже после подпрессовки до 350…400 % воды от массы волокна. Для создания каркаса используют волокнистые или зернистые каркасообразующие компоненты или и тонкодисперсные быстросхватывающиеся вяжущие, обеспечивающие формирование каркаса до начала испарения влаги.

Способ выгорающих добавок. Такой способ используют в производстве обжиговых изделий для керамической и высокотемпературной теплоизоляции. Сущность технологии состоит в том, что порообразующая добавка заданной дисперсности равномерно распределяется в массе, из которой формуются изделия и обжигаются при температуре не ниже температуры выгорания добавки. Объем образующейся макропористости равен объему выгорающей добавки, предельный размер которой 60…65 % — для традиционных выгорающих добавок и 75…80 % — для новых добавок и технологий [65].

При образовании пористости необходимо соблюдать два условия:

1) добавка при выгорании не должна выделять большое количество газообразных веществ, приводящих к вспучиванию каркаса;

2) реологические свойства массы должны обеспечивать сохранность формы изделия в период выгорания добавок и не допускать уплотнения массы после удаления порообразователя.

В настоящее время в качестве выгорающей добавки стали использовать мелкие фракции вспененного полистирола, который обеспечивает формирование сферической замкнутой пористости и полифракционную пористость повышенного объема. Малая масса пенополистирола не допускает образования больших объемов продуктов сгорания, поэтому даже в процессе замкнутой пористости вспучивания изделий не происходит.

Для получения теплоизоляционных материалов методом выгорающих добавок часто применяются опилки [175], использование которых в качестве газообразователя имеет следующие недостатки:

- необходимо проводить сушку опилок до влажности 8 %;
- нужно производить рассев опилок на сите с отверстиями до 10 мм;
- при выгорании опилок образуется значительное количество золы.

В настоящее время при изготовлении мебели образуется в большом количестве тонкодисперсная шлифовальная пыль с размером частиц до 1 мм, содержащая частицы лаков и клеев разного состава. Применение такой пыли в качестве газообразователя не только не потребует ее сушки и рассева на классы, но и приведет к ускорению процесса порообразования и повышению качества изделий [175].

Возможно применение в качестве газообразователя гидролизного лигнина, получаемого в процессе гидролиза древесины, характеризуемого в среднем следующим содержанием фракций: размером более 250 мкм — 54…80 %, меньше 250 мкм — 17…46 %; коллоидной фракции меньше 1 мкм — 0,2…4,3 %. По структуре частицы гидролизного лигнина не являются плотным телом, а представляют собой развитую систему микро- и макропор, внутренняя поверхность которых составляет 700…750 м^2/г [175]. В процессе сушки и переработки в различного рода прессующих и формующих аппаратах частицы уменьшаются вследствие разрушения грубодисперсных фракций, масса уплотняется, что приводит к увеличению количества контактов между частицами, а также к образованию нового структурного каркаса. Имеющиеся в лигнине органические вещества (кислоты, смолы), повышая влажность, при введении лигнина в формуемую массу не приводят к повышению ее влажности.

Гидролизный лигнин биологически стоек, в смеси с полимерными веществами (поливинилхлоридом, полистиролом) способствует упрочнению многих вяжущих и по физико-механическим показателям превосходит бетоны ГОСТа 25877-83. В связи с этим гидролизный лигнин применяется в производстве пористого кирпича и может применятся при изготовлении других керамических теплоизоляционных материалов не только как газообразователь, но и как пластифицирующая добавка, снижая расход глины и других видов сырья.

Способ испаряющихся компонентов. Такой способ применяют при обжиге изделий при изготовлении керамической и высокотемпературной теплоизоляции. Сущность способа заключается в том, что в массу вводят зернистые летучие вещества, которые постепенно испаряются из твердеющего или затвердевшего каркаса, облегчая материал и создавая в нем пористость. К порообразователю и процессу поризации предъявляются следующие требования: 1) испарение порообразователя должно быть растянуто, чтобы не допускалось единовременного образования больших объемов газов; 2) ни порообразователь, ни продукты испарения не должны «отравлять» основной материал и препятствовать его упрочнению; 3) газы, образующиеся при испарении, не должны быть токсичными и иметь острый запах; 4) масса должна иметь повышенную газопроницаемость, не допускать напряжений в материале; 5) порообразователь должен быть экономичным.

4.2. Свойства, технологии получения и области применения искусственных минеральных волокон

Свойства искусственных волокон и изделий на их основе. Искусственные минеральные волокна в зависимости от состава сырья и применяемой технологии разделяют на следующие разновидности: минеральные волокна с температурой применения 600 °С; стеклянные огнеупорные волокна с температурой применения соответственно до 1000 °С и выше1000 °С. Минеральное и стеклянное волокно (минеральная или стеклянная вата) получают переработкой силикатных расплавов. Стеклянная вата содержит более высокое количество оксида кремния и небольшие примеси щелочей. Температуростойкое и огнеупорное волокна могут быть получены переработкой как силикатного плава, так и других близких по составу к плаву видов сырья [14, 65].

Свойства минеральной ваты. Минеральная вата представляет собой рыхлый материал, состоящий из тонких стекловидных волокон с температурой применения 400 °С. Цвет изменяется от белого до темно-бурого в зависимости от состава сырья. Минеральная вата имеет высокие теплоизоляционные свойства в связи с тем, что содержит 95…98 % воздушных пор, объем и размер которых зависят от степени уплотнения и диаметра волокон. Диаметр волокон варьируется от 1 до 10 мкм, длина — от 2…3 до 20…30 см. Они содержат частицы расплава (корольки), которые повышают теплопроводность материала.

Объемная масса минеральной массы возрастает с ростом диаметра и процентным содержанием корольков. Стандартом предусмотрен выпуск минеральной ваты марок 75, 100 и 125, содержание корольков в которых должно быть соответственно 12, 20 и 25 %. Водопоглощение при погружении в воду у них составляет 600 %, а гигроскопичность изменяется от 0,2 до 2 %. Температура спекания ваты 700…800 °С, соответственно температура применения 600…700 °С, расстеклование начинается при 500 °С.

Теплопроводность ваты зависит от диаметра волокон, объемной массы и содержания неволокнистых включений и при температуре 25 °С равна 0,045 Вт/(м·°С). Повышение диаметра волокон способствует увеличению теплопроводности. Так, увеличение диаметра волокна с 3 до 12 мкм повышает теплопроводность на 10 %. Теплопроводность минеральной ваты возрастает также с повышением температуры ее применения, что видно из данных табл. 4.4.

Таблица 4.4

Зависимость теплопроводности минеральной ваты от температуры применения

Температура, °С	Теплопроводность, Вт/(м·°С)
25±5	0,045
125±5	0,064
300±5	0,105

С увлажнением минеральной ваты теплопроводность ее также возрастает, в связи с этим вату необходимо предохранять от увлажнения и по возможности применять для изготовления теплоизоляционных изделий, эксплуатируемых до температуры 130 °С. Изделия из минеральной ваты подразделяются на штучные (плиты, цилиндры, полуцилиндры, сегменты), рулонные (маты прошивные и на синтетическом связующем), штучные (шнуры, жгуты), сыпучие (гранулированная вата). При грануляции минеральной ваты ее свойства улучшаются: удаляется часть корольков, снижается объемная масса, повышается упругость. Однако применение гранулированной ваты не устраняет полностью недостатков, присущих рыхлой минеральной вате.

Шнуровые материалы и прошивные маты изготавливают без применения связующего. Остальные виды изделий изготавливают с использованием связующего. Связующее скрепляет волокна между собой и создает сплошной каркас различной жесткости в зависимости от количества и вида вводимой связки. Характеристика жестких минераловатных изделий на битумном связующем приведена в табл. 4.5 [65].

Таблица 4.5

Физико-механические свойства минераловатных штучных материалов

Вид изделий	Марка	Предел прочности, МПа, не менее		Сжимаемость под нагрузкой 0,002 МПа, %	Теплопроводность при 25 °С, не более, Вт/м·°С
		при растяжении	при изгибе		
Плиты мягкие на синтетическом связующем	50 75	0,008 0,008	— —	— —	0,047 0,047
Плиты полужесткие на синтетическом связующем	100 125	— —	— —	20 15	0,049 0,049
Плиты жесткие на синтетическом связующем	150	—	—	6	0,051
Цилиндры на синтетическом связующем	150 200 250	0,01 0,015 0,02	— — —	— — —	0,051 0,054 0,56
Плиты полужесткие на битумном связующем	150 200 250 300	— — — —	— — — —	27 24 17 12	0,052 0,056 0,64 0,07
Плиты, полуцилиндры и сегменты на битумном связующем	200 250 300 350	— — — —	0,1 0,11 0,12 0,13	6 6 6 6	0,058 0,064 0,070 0,076

Изделия из минеральной ваты широко применяют для изоляции как строительных конструкций, так и промышленного оборудования. В промышленном строительстве минераловатные изделия применяют для утепления покрытий производственных зданий из металлического профилированного настила. В большом объеме минераловатные изделия применяют для изоляции трубопроводов горячей воды, пара, воздуха и газов, а также промышленного и энергетического оборудования.

Свойство силикатного расплава и факторы, на него влияющие. 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 твердом состоянии при относительно низких температурах (400…600 °С). Интенсификация процессов начинается при появлении жидкой фазы при плавлении легкоплавких компонентов и возникновении эвтектических соединений.

Одним из факторов, обеспечивающих протекание реакций, является поверхность контакта зерен: чем она больше, тем быстрее протекают реакции этого типа. В связи с этим измельчение компонентов шихты ускоряет силикатообразование и реакцию гомогенизации расплава, которая необходима для получения стабильных свойств волокна.

На свойство расплавов оказывают влияние следующие оксиды [65]:

– 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, увеличивая длину волокна, повышая устойчивость его к воде, но понижает стойкость к кислотам и щелочам;

– $A1_2O_3$ увеличивает вязкость и поверхностное натяжение расплавов, прочность и модуль упругости волокон, а также стойкость в воде, кислото- и температуростойкость;

– Fe_2O_3 снижает вязкость расплава, что повышает поверхностное натяжение и химическую устойчивость волокна;

– CaO, MgO при высоких температурах снижают вязкость расплава, повышают склонность к кристаллизации. При содержании CaO, равном 45 %, вязкость возрастает в связи с образованием C_2S. Содержание 9 % и более MgO приводит к значительному повышению химической стойкости волокон;

– TiO_2 улучшает химическую устойчивость ко всем средам, является хорошим плавнем и значительно снижает вязкость расплава, повышая 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 волокон к кристаллизации;

– ZnO в небольших количествах оказывает положительное влияние на химическую устойчивость, снижая вязкость и склонность к кристаллизации;

– FeO снижает вязкость и начальную температуру разрушения волокон, одновременно повышая температуру спекания;

– MnO в небольших количествах повышает химическую устойчивость, снижает вязкость и склонность к кристаллизации;

– Na_2O, K_2O, LiO являются плавнями, что снижают склонность к кристаллизации, но они уменьшают устойчивость волокон в воде, причем 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, MgO — 5…15. В расплаве в небольшом количестве могут присутствовать Fe_2O^3, FeO, Na_2O, K_2O и MnO.

Влияние на качество изделий из минеральной ваты добавки вермикулита. Изделия из минеральной ваты — плиты, блоки, сегменты — имеют объемный вес 300…400 кг/м^3 и температуростойкость до 600 °С. У изделий из минеральной ваты, изготовленных с применением синтетических смол, объемный вес меньше, но их можно применять только при низких температурах. Добавка к минеральной вате 20…25 % вермикулита снижает объемный вес изделий до 40 %. Такие изделия имеют объемный вес 250…280 кг/м^3, предел прочности при изгибе 2,5…3,5 кг/см^2, коэффициент теплопроводности при 20 °С — 0,07 ккал/(м·ч·°С). Так, например, добавки вермикулита в шихту с применением мокрого способа производства получен новый вид термоизоляционного материала, занимающий промежуточное положение между вермикулитными изделиями и жесткими изделиями из минеральной ваты.

Минеральная вата имеет предельную температуру применения 600 °С, что снижает использование теплоизоляционных изделий при более высоких тем-

пературах, так как возможна кристаллизация и разрушение волокон ваты. Однако часто теплоизоляция должна служить при длительном воздействии температур до 900 °С и выше. В связи с этим был предложен способ получения многослойных теплоизоляционных изделий из минеральной ваты и вермикулита с добавками асбеста и вяжущих веществ. Первый слой, соприкасающийся с нагретой поверхностью, изготавливают из вермикулита, второй — из минеральной ваты. Для таких изделий пригодны следующие сырьевые смеси: для первого слоя — состав с применением крахмально-бентонитового вяжущего или растворимого стекла; для второго слоя — все вяжущие, предназначенные для минераловатного производства. Последовательно спрессованные слои далее подвергаются сушке.

4.3. Свойства пеностекла и теплоизоляционных изделий на его основе

Виды и свойства пеностекла и теплоизоляционных изделий на его основе. Пеностекло представляет собой легкий пористый материал из стекла, в котором равномерно распределенные ячейки разделены тонкими стенками. В промышленных условиях пеностекло получают порошковым способом, что позволяет регулировать свойства стекла в широких пределах. Свойства пеностекла зависят от состава стекла, вида газообразователя и режима тепловой обработки. Применяют следующие виды пеностекла: изоляционно-строительное, монтажное, звукопоглощающее, фильтрующее и специальное высокотемпературное. В зависимости от химического состава пеностекло обладает высокой прочностью и диэлектрическими свойствами, тепло- и биостойкостью, низкой гигроскопичностью, а также химической стойкостью [34, 65].

Все виды пеностекла, кроме звукопоглощающего и фильтрующего имеют закрытые поры, объем которых колеблется от 80 до 95 %. Размеры макропор в пеностекле варьируются от 0,1 до 2…3 мм, микропор — от 1 мкм до нескольких микрон. Объемная масса пеностекла изменяется от 150 до 800 кг/м^3, от ее размера зависят свойства материала.

Пеностекло имеет высокую прочность. Так, например, коэффициент конструктивного качества ячеистого бетона марки 300 равен 10. Пеностекло с закрытой пористостью характеризуется невысоким водопоглощением — от 1 до 10 % (по объему), оно является морозостойким материалом. Стеклообразное строение каркаса и малый размер пор создают относительно невысокую теплопроводность пеностекла — 0,055…0,085 Вт/(м·°С). Пеностекло — негорючий материал, устойчиво к действию высоких температур вплоть до температуры размягчения стекла, из которого изготовлено. Температура применения пеностекла из стекол промышленного состава находится в пределах 400…500 °С. Бесщелочное стекло можно использовать до температуры 600 °С, высококремнеземистое — до 1000 °С. Все виды пеностекол биостойки, легко поддаются механической обработке: их можно пилить, шлифовать, сверлить, вбивать в них гвозди, при этом не изменяются их структура и вид.

Технология изготовления пеностекла состоит из следующих стадий: варка стекла и подготовка стекольного гранулята; приготовление шихты; вспенивание и отжиг; обработка и упаковка изделий.

Стекловолокно получают из отходного расплавленного стекла. Особенность технологии и свойств стекловолокна обусловлены химическим составом стекол. Для получения стекловолокна применяют как щелочные, так и бесщелочные борсодержащие составы стекла, химический состав которых приведен в табл. 4.6 [65, 87].

Таблица 4.6

Химический состав стекол, получаемых из сырья разного состава, масс.%

Состав	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
Щелочной	50…72	1…6	0…3	0,2…1,0	5…20	2…7	8…20
Бесщелочной	53…60	12…16	5…10	0,2…1,0	7…23	4…8	0,5…2,0

Прочность, химическая и температурная стойкость выше у борсодержащих стекол, но они имеют высокую стоимость и дефицитны, поэтому теплоизоляционное волокно изготовляют в основном из щелочных составов. Температуростойкость бесщелочного стекла 600 °С, а щелочного — 450 °С. 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 мкм до 30 мкм. Волокно диаметром 1…3 мкм называют супертонким, менее 1 мкм — ультратонким.

Существенное влияние на качество пеностекла оказывают газообразователи. Основное требование, предъявляемое к газообразователям, — температура выделения газа, которая должна быть на 50…70 °С выше температуры размягчения стекольного порошка. Кроме того, газообразователь должен быть равномерно распределен по объему материала, чтобы получить равномерное выделение газа в количестве, обеспечивающем нужное давление. Газообразователь должен быть недефицитен, нетоксичность 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 (МпО) и селитра ($NaNO_3$).

Пеностекло из отходов черной металлургии. Наиболее перспективное направление в улучшении качества пеностекла, увеличении объемов его производства и снижении затрат является дальнейшее совершенствование конструкций печей, а также применение в качества сырья отходов производств с высоким содержанием кремния и алюминия. Наилучшими для получения пеностекла являются тонкодисперсные отходы (пыль и шлам) металлургических предприятий, химический состав которых приведен в табл. 4.7 [37, 71].

Таблица 4.7

Химический состав отходов металлургии, применяемых для получения пеностекла, %

Отходы	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	Cr_2O_3
Динасовая пыль и шлам	85…89	0,2…3,0	0,1…2,5	0,1…0,2	0,3…2,5	—
Пыль углеродистого феррохрома	8…22	1,0	2…5	20…32	5…10	13…22
Пыль ферросиликохрома	83…93	0,5	0,3…1,5	0,8	0,5…1,5	0,2…0,5
Пыль силикокальция	24…30	49…55	1,0…2,5	0,8…1,4	0,5...1,0	—
Пыль ферросилиция	83…96	0,3…4,0	0,7…1,5	1,0…4,1	3…1,0	—
Шлак ферромолибдена	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, а также шлак ферромолибдена после его измельчения и магнитной сепарации. Недостатком таких отходов является отсутствие в них соединений щелочных металлов. В связи с этим такие пыли и шлак ферромолибдена возможно применять для получения пеностекла в смеси и после добавки к ним в твердом виде щелочи в заданном объеме. В случае повышенного содержания в отходе оксида железа отход предварительно подвергают магнитной и воздушной сепарации.

Вместо известняка, мела, мрамора возможно применять тонкодисперсную пыль, образующуюся в процессе добычи и переработки этих руд, предварительно отклассифицировав от них грубые частицы.

Гранулированные медно-никелевые шлаки, обладающие высокими значениями прочности при сжатии (400 МПа) и модулем упругости ($11 \cdot 10^4$ МПа), измельченные до дисперсности цемента (3000…350 $см^2/г$), по данным исследований УралНИИстромпроект, обладают вяжущими свойствами. В случае, если шлак обладает недостаточно вяжущим свойством, для его повышения в тонкоизмельченный шлак вводят в небольшом количестве щелочной активатор в процессе обработки шлака в автоклаве при температуре 175 °С в среде насыщенного пара. Так, при активации шлаков содой получаются изделия с прочностью 50 МПа; при активации известью — с 60 Мпа, при активации щелочью — до 100 МПа [35, 71].

Рациональной областью применения таких вяжущих является производство на их основе силикатного кирпича с высокой экономической эффективностью. Силикатный кирпич марки 250 на основе шлаковых вяжущих и заполнителя имеет почти в два раза более низкий по сравнению с известково-кремнеземистым кирпичом коэффициент теплопроводности — соответственно 0,43 и 0,79 Вт/(м·°С). Кроме того, в этом процессе снижается в 1,5…6 раз расход извести в вяжущем.

4.4. Изготовление стекловолокна и теплоизоляционных изделий на его основе

Сырье, применяемое для изготовления стекловолокна и изделий на его основе. Для производства стеклянных волокон применяют следующие основные сырьевые материалы: вместо кислотных оксидов — песок, глинозем, борную кислоту $B(OH)_3$; в качестве щелочных оксидов — соду (Na_2CO_3), сульфат натрия (Na_2SO_4), поташ (K_2CO_3); вместо щелочноземельных оксидов — известняк, мел, доломит. При получении некоторых видов волокна вносят в шихту два оксида или сырье, содержащее два оксида, как, например, полевой шпат ($SiO_2 \cdot A1_2O_3$), бура ($Na_2O \cdot B_2O_3$).

Подготовка сырьевых материалов заключается в следующем: кварцевый песок сушат при 700…800 °С и просеивают. Полевой шпат, известняк, мел и доломит подвергают дроблению, тонкому помолу и просеиванию. При значительной влажности материалов производится их 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 и

формование изделий. Варят стекломассу в ванных печах, получая волокно следующими способами: штабиковым, фильерным, центробежным одноступенчатым, фильерно-дутьевым, центробежно-фильерно-дутьевым.

Способ получения ультра- и супертонкого волокна основан на двухстадийном раздуве и позволяет получить теплоизоляционные изделия с малой объемной массой (5…7 кг/м^3). Сущность способа получения таких стекол подробно изложена в других трудах [65, 69].

Гибкие изделия (маты) выпускаются как со связующим, так и без него. Из-за большой длины волокон они переплетаются и удерживаются силами взаимного сцепления. В качестве связующего применяют в основном фенолоформальдегидные и карбамидные смолы. Шнуры имеют оплетку из металлической проволоки или стеклянной нити.

Полужесткие изделия изготавливают с применением синтетических связующих. При получении жестких плит из супертонкого волокна применяют отливку из суспензии. В других случаях связующее вводят методом пролива с вакуумированием. Техническая характеристика стекловатных изделий приведена в табл. 4.8 [65, 91].

Изделия из стеклянной ваты используют для строительной и монтажной изоляции, а также в качестве акустических материалов. Стеклянная вата и изделия из нее могут применятся для изоляции трубопроводов, подверженных сотрясениям и вибрациям, а также для защиты оборудования железных дорог, авиации и судов. По сравнению с минераловатными матами изделия из стекловолокна обладают лучшими свойствами, однако стоимость их выше, поэтому объем их производства значительно меньше, чем минераловатных. В общем балансе на их долю приходится около 10 %.

Применение отходов кальций и кремния для производства стекловолокна. В процессе добычи и переработки кальцийсодержащего природного сырья (мрамора, мела, доломита) образуются громадные количества отходов — тонкодисперсной пыли, которая по составу близка к составу сырья, применяемому для изготовления изделий на основе стекловолокна. Такие отходы после классификации могут использоваться для производства изделий из стекловолокна вместо указанного измельченного природного сырья. Несколько отличаются по химическому составу от природного обогащенного кварцевого песка отходы (хво-

Таблица 4.8

Характеристики теплоизоляционных изделий из стеклянного волокна

Изделия	Объемная масса, кг/м^3	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Температура применения, °С
Маты без связующего:			
прошитые на металлической сетке	60…70	0,07…0,087	500
без обкладки	8…40	0,03…0,033	500
Маты на синтетическом связующем	35…50	0,037…0,041	450
Плиты на синтетическом связующем:			
полужесткие	50…75	0,041…0,046	150
жесткие	100…150	0,041…0,046	150
Жгут	90	0,052	450

Таблица 4.9

Состав хвостов, получаемых при обогащении каолина и вермикулита, %

Руда	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Каолинит	Слюда	K_2O
Каолинит	80,0	11,9	—	5,0	1,5	2,4
Вермикулит	70…82	10…13	10…34	—	10,0	1,2

сты), получаемые при обогащении каолина и вермикулита, что видно из данных табл. 4.9 [35, 69].

Отходы каолинита после классификации, а хвосты из вермикулита — и после магнитной сепарации (отделения оксида железа), могут в смеси с основным сырьем применяться для изготовления изделий из стекловолокна. Возможно использовать вместо кварцевого песка также пески, получаемые при классификации шламов городского пруда Златоуста, содержащие после магнитной сепарации до 90 % кварцевого песка и 6…10 % слюды.

4.5. Характеристика каолиновой ваты и теплоизоляционных изделий на ее основе

Характеристика каолинового волокна, получаемого из обогащенного каолина. Каолиновое волокно имеет следующий химический состав, %: Al_2O_3 — 43…45; SiO_2 — 43…58; Fe_2O_3 — 0,6…1,8; CaO — 0,1…1,0; (K_2O + Na_2O) — 0,2…2,0; B_2O_3 — 0,08…1,2 [162]. Каолиновое волокно имеет объемную массу 80 кг/м^3, содержит корольков размером свыше 0,25 мм не более 1 %. При уплотнении волокна, то есть уменьшении пор, теплопроводность его при высоких температурах снижается за счет уменьшения теплопередачи лучеиспусканием и конвекцией, что подтверждается данными табл. 4.10.

Таблица 4.10

Влияние температуры и объемной массы на теплопроводность каолиновой ваты, Вт/(м·°С)

Объемная масса, кг/м^3	100 °С	400 °С	700 °С	1000 °С
100	0,058	0,11	0,20	0,30
250	0,063	0,09	0,14	0,20
350	0,070	0,09	0,11	0,17

Каолиновая вата устойчива к вибрации, инертна к воде, пару, маслам и кислотам, обладает высокими электроизоляционными свойствами, не смачивается жидкими металлами. На основе каолиновой ваты изготавливают рулонный материал и штучные изделия в виде плит, характеристика некоторых из них приведена ниже.

Для получения каолинового волокна применяют смесь технического глинозема (99 % Al_2O_3) и кварцевого песка (более 97,5 % SiO_2) в соотношении 1:1. При использовании природного сырья — обогащенного каолина, гидраргиллитов и т. п. — их предварительно обжигают на шамот и дробят до зерен размером менее 3 мм. В сырье вводят добавки — Na_2O, B_2O_3, Fe_2O_3, MgO, NiO, MnO_2, — которые также измельчают до тонкодисперсного состояния. Каолиновое волокно получают плавлением указанного выше сырья с последующим раздувом расплава паром под давлением 0,6…0,8 МПа при помощи эжекционного сопла.

Свойства теплоизоляционных изделий, получаемых на основе каолиновой ваты. На основе каолиновой ваты получают огнеупорные изделия следующих видов:

1) рулонный материал (изготавливается из волокна путем уплотнения в непрерывном потоке толщиной от 6 до 50 мм с объемной массой 50…250 кг/м^3, прочность при разрыве материала с объемной массой 130 кг/м составляет около 0,04 МПа [23, 65]);

2) штучные изделия (формуются из гидромассы методом насыщения, в качестве связующего используются поливинилацетатная эмульсия (ПВАЭ), кремнезоль или карбамидная смола).

Изделия получают в гидроразбавителе из гидромассы, полученной из смеси ПВАЭ и воды с концентрацией 1,25 %. Затем в смесь добавляется каолиновая вата в количестве 8…10 масс.%, масса перемешивается в течение 2…3 мин и подается в раздаточный лопастной смеситель, из которого поступает в форму вакуум-пресса. В форме масса с влажностью 36…45 % вакуумируется при разряжении 0,03…0,04 МПа с дополнительной подпрессовкой давлением 0,3…0,4 МПа и формуется в течение 2…3 мин.

Сформованные плиты выталкиваются из формы пневмоцилиндром, снимаются вакуумным перекладчиком и направляются на сушильные поддоны, предварительно смазанные минеральным маслом. Затем поддоны с плитами устанавливаются на полочные вагонетки, подвергаются сушке в туннельной сушилке при температуре 100…130 °С на входе и 160…180 °С на выходе. Продолжительность сушки плит до влажности 0,5 % составляет 12…14 ч.

При получении изделий по способу насыщения (без смешения) волокно укладывается в сетчатую форму и пропитывается связующим в течение 45…60 мин путем погружения формы в раствор, после чего форму вставляют в вакуум-пресс. Дальнейшие операции аналогичны описанным выше.

Теплоизоляционные изделия из каолиновой ваты на синтетическом связующем обладают следующими свойствами: кажущаяся плотность — 0,28…0,32 г/см^3; сжимаемость под нагрузкой 0,5 Мпа — 45…51,5 %; восстановление размеров по высоте после снятия нагрузки — 84…91,5 %; теплопроводность при температуре 600 и 1100 °С — соответственно 0,16 и 0,34 Вт/(м·°С). Такие плиты имеют следующие недостатки: их можно применять при скоростях теплоносителя не более 9 м/с и их сложно крепить к оборудованию.

Жесткие теплоизоляционные плиты изготавливают из огнеупорного волокна и огнеупорной глины, взятых в соотношении в масс.% 50:50 или 60:40. Процесс изготовления плит состоит из следующих стадий: приготовление глиняного шликера, разрыхление волокна, пропитка волокна раствором связующего, прессование изделий, их сушка и обжиг. Свойства изделий приведены в табл. 4.10. Применяются изделия для изоляции промышленных печей.

Двухслойный огнеупорно-теплоизоляционный разноплотный материал изготавливают из каолиновой ваты и огнеупорной многошамотной глины. В качестве вяжущего применяется огнеупорная глина. Изготавливают изделия методом вибропрессования при расположении огнеупорного многошамотного слоя сверху. Обжигают изделия при температуре спекания связки (1250 °С).

Применяются такие изделия для ограждающих конструкций промышленных печей с рабочей температурой до 1250 °С. Из каолинового волокна со связующим из огнеупорной глины изготавливают также теплоизоляционно-компенсационные плиты при следующем расходе на 1 м^3 изделий с объемной массой 300 кг/м^3 компонентов: ваты — 230…235 кг, глины — 60…65 кг. Изделия формуют из гидромассы на вакуумных прессах. Отформованные плиты сушат в туннельных сушилках при температуре 170…200 °С в течение 10…12 ч. Для повышения прочности плит в формовочную массу вводят 2…2,5 % технического крахмала. Сжимаемость таких плит достигает 8…12 %. Основные свойства плит приведены в табл. 4.11. Такого состава плиты применяются для восприятия без разрушения многократных пульсирующих нагрузок, возникающих в результате температурных деформаций огнеупорной футеровки и тепловой изоляции металлического кожуха теплового агрегата.

Керамвол состоит из каолиновой ваты и бентонитового связующего, взятых в соотношении по массе 7:3. Изделия формуют методом вибропрессования с вакуумированием в формах, установленных на виброплощадках, что снижает влажность изделий и повышает их прочность. Отформованные изделия сушат на поддонах в туннельных сушилках и обжигают в туннельных печах. Керамвол не вступает в химическое взаимодействие с расплавами алюминия, не смачивается ими при температурах литья 750…800 °С, обладает высокими физико-механическими свойствами и характеризуется очень низкой теплопроводностью. Поэтому изделия из керамвола применяют в алюминиевой промышленности для футеровки и тепловой изоляции в литейном производстве.

Основные физико-технические свойства приведенных выше материалов из каолиновой ваты приведены в табл. 4.11 [35, 65].

Таблица 4.11

Физико-технические свойства материалов из каолиновой ваты

Наименование изделий и связующего	Объемная масса, кг/м^3	Прочность, МПа		Теплопроводность, Вт/(м·°С), при температуре		Термическая стойкость, теплосмен	Температура применения, °С
		при сжатии	при изгибе	600 °С	1000 °С		
Теплоизоляционные на глиняной связке	250…500	0,5…2,0	0,3…1,2	0,13…0,14	0,15…0,175	Более 10 при 1000 °С	1200
Теплоизоляционно-компенсационные	250…350	0,6…0,8	0,3…0,5	0,11…0,13	0,14…0.151	То же	1250
Керамвол	600…80	6…10	4…6	0,13…0,17	—	Более 50 при 800 °С	950

Результаты промышленной эксплуатации печей с внутренней облицовкой из волокнистых изделий свидетельствуют о их значительном превосходстве по сравнению с огнеупорным и огнеупороизоляционным кирпичом. Применение волокнистой изоляции значительно снижает массу конструкций и сокращает производственный цикл, а также снижает расход тепла. Кроме того, волокнистая изоляция

стойка при термических ударах, легко и быстро монтируется. Наиболее широко в промышленности применяются алюмосиликатные волокна, получаемые методом раздува расплава. Свойства некоторых из них приведены в табл. 1.17 [65].

Получаемое волокно имеет диаметр 2…3 мкм, длину — 125…25 мм. Огнеупорные волокна применяются в виде комковой ваты для изоляции миксеров, конверторов, воздухонагревателей металлургических производств, отжигательных печей, а также для футеровки желобов и труб при разливе и транспортировке жидких металлов, для набивки термокомпенсационных швов в печах и других тепловых агрегатов, для тепловой изоляции газовых турбин, энергетических установок с высокими тепловыми параметрами, трубопроводов перегретого пара, паровых котлов, камер сжигания и теплообменников.

Отходы производств, применяемые для изготовления огнеупорных волокон и изделий на их основе. В качестве сырья для производства огнеупорных волокон и изделий на их основе возможно использовать следующие отходы и бой огнеупоров [162]:

1) корундовые отходы на муллитовой связке (Al_2O_3 — 88…94 %, пот — 15…13,5 %) и на основе глиноземистой связки (Al_2O_3 — 88 %; SiO_2 — 13…16 %), используемые для заплечиков доменной печи, температура применения их находится на уровне 1710…1750 °С;

2) корундовые отходы огнеупоров, применяемых для кладки верхней части кауперов; температура применения составляет 1550…1700 °С;

3) отходы электроплавильных корундовых изделий на муллитовой связке (90 % Al_2O_3), используемые для футеровки установок внепечного вакуумирования стали; температура применения 1700 °С;

4) отходы огнеупоров на основе диоксида циркония с температурой применения 1700 °С;

5) отходы и бой высокоглиноземистых огнеупорных материалов — пробок (Al_2O_3 — 95…99 %), применяемых при продувке стали инертным газом.

Подготовка указанных отходов при использовании их в качестве сырья для производства огнеупорных волокон состоит из следующих стадий: отделение от 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.

4.6. Перспективный способ получения теплоизоляционного материала

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности к получению пористых искусственных изделий, и может быть использовано при производстве гранулированного теплоизоляционного материала, особо легкого бетона, а также теплоизоляционных засыпок.

Известен способ получения теплоизоляционного материала, который включает приготовление сырьевой смеси, состоящей из жидкого стекла (82…89,3 %), наполнителя микрокремнезема — отхода производства кристаллического кремния (8,93…16,4 %) и натриевой соли неорганической кислоты — бикарбоната натрия (1,6…1,77 %), гранулирование полученной смеси и последующую ее термообра-

ботку при 100 °С в течение часа и затем при 250 $^{+}$С в течение часа (патент РФ № 2128633, 1999).

Этот способ имеет следующие недостатки:

1) технологический процесс сложен;

2) теплоизоляционный материал получается низкого качества.

Известна теплоизоляционная смесь из асбеста, гранул жидкого стекла и воды (до 50 %). При нанесении на тепловой агрегат и его работе смесь разогревается, в результате чего увеличивается в объеме в 3…5 раз (а. с. № 833767, 1981). Эта смесь имеет следующие недостатки: 1) узкая область применения; 2) теплопроводность теплоизоляции зависит от температуры в агрегате.

Известен способ получения конструкционно-теплоизоляционного строительного материала на основе алюмосиликатных микросфер, включающий перемешивание алюмосиликатных микросфер и вяжущего — жидкого стекла, формование, термообработку, выдержку, остывание. В качестве наполнителя используется натриевое и/или калиевое жидкое стекло с модулем 1…4 и плотностью 1,1… 1,47 г/см^3. Осуществляются формование с удельной нагрузкой 1,5…5 МПа, термообработка (первый этап термоудара — повышение температуры до 100…130 °С в течение 7…15 мин, выдержка при температуре 100…130 °С 15 мин; второй этап термоудара — подъем температуры до 300…550 °С в течение 10…30 мин, выдержка 40…80 мин и остывание в печи в течение 5…8 ч) при следующем соотношении компонентов, об.%: алюмосиликатные микросферы — 65…97, указанное жидкое стекло — 3…35. Технический результат — получение негорючего материала с высокой прочностью, средней плотностью и теплопроводностью (патент РФ № 2455253).

Этот способ имеет следующие недостатки: 1) очень сложная технология получения теплотехнического материла; 2) большая длительность процесса и высокий расход энергии.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения теплоизоляционного пористого материала на основе жидкого стекла, включающий тщательное перемешивание компонентов композиции, содержащей жидкое стекло и хлорид натрия, подготовку изделий и термообработку их при 350 °С. Часть жидкого стекла перед тщательным перемешиванием компонентов предварительно термообрабатывают в интервале температур 250…300 °С, затем полученную поризованную массу, измельченную до размера частиц 2…5 мм, с насыпной плотностью 50…80 кг/м^3 тщательно перемешивают с жидким стеклом и хлоридом натрия при следующем соотношении компонентов, масс.%: жидкое стекло с плотностью 1,45 г/см^3 — 70…80, хлорид натрия — 10, указанная измельченная масса — 10…20 (патент РФ № 2504525).

Этот способ также имеет следующие недостатки: 1) сложная технологическая схема процесса; 2) низкая прочность теплоизоляционного материала (в зависимости от состава изменяется от 0,075 до 1,3 МПа).

Технической задачей предлагаемого способа является упрощение технологии, повышение прочности теплоизоляционных материалов и применение для их получения отходов производств.

Поставленная техническая задача решается получением теплоизоляционных материалов путем измельчения и термообработки смеси, состоящей из жидко-

го натриевого стекла, отработанного раствора травления сплава цинка (марка ЦАМ-10-2) и отвального цинксодержащего шлака, взятых в следующих соотношениях, масс.%: жидкое натриевое стекло — 42…58, отработанный раствор травления сплава цинка — 22…38, отвальный цинксодержащий шлак — 20.

Жидкое натриевое стекло плотностью 1,3…1,5 г/см^3 широко применяется в различных отраслях промышленности. Однако оно не обладает достаточной вяжущей способностью, и в связи с этим наиболее рационально для получения теплоизоляционных материалов с большей прочностью проводить модифицирование жидкого натриевого стекла цинкатом натрия, который в промышленных условиях получают обработкой оксида цинка 40 %-м раствором щелочи. Повышение прочности смеси жидкого натриевого стекла и цинката натрия подтверждается данными, приведенными в табл. 4.12 [153].

Таблица 4.12

Вяжущая активность силикатных связок (прочность при сжатии, МПа)

Состав связки	Na_2O / ZnO	3 сут	7 сут	38 сут	3 мес
Жидкое стекло / раствор, пл. 1,42 г/см^3 Na_2SiO_4 / Na_2ZnO_4 = 1,3	50 / 50	13,0	27,0	30,0	40,0
То же, Na_2SiO_4 / Na_2ZnO_4 = 0,26	25 / 75	15,0	30,0	36,0	53,0
То же, Na_2SiO_4 / Na_2ZnO_4 = 2,35	75 / 25	12,0	22,5	22,5	36,0

Однако применять для изготовления цинката натрия оксида цинка и щелочи экономически не выгодно в связи с их высокой стоимостью. Наиболее рационально для изготовления теплоизоляционных материалов применять отработанные растворы травления сплавов цинка марки ЦАМ-10-2, содержащего, масс.%: NaOH — 3,2…3,4; Na_2ZnO_4 — 47…50; CuO — 0,1…0,2; $NaAlO_2$ — 6,7…7,4; вода — 43…46. Такой отработанный раствор образуется в больших объемах на Челябинском автотракторном и Миасском автомобильном заводах при обработке двигателей щелочью перед монтажом и не находит широкого промышленного применения.

Отвальный цинксодержащий шлак, содержащий, масс.%: SiO_2 — 22…24; CaO — 24…27; Zn — 1,6…2,4; Pb — 0,2…0,3; Cu — 0,3…0,4; Fe — 27…31, S — 1,8…2,1, образуется в значительных объемах на Челябинском электролитно-цинковом заводе и частично перерабатывается при рафинировании и восстановлении соединений железа, но требует больших затрат и поэтому перерабатывается не весь, накапливаясь в отвалах.

Однако такой шлак выгодно использовать для изготовления теплоизоляционных материалов после отмагничивания от него металлического железа, в связи с тем что цинк шлака по реакциям (4.1) и (4.2) взаимодействует со щелочью и алюминатом натрия отработанного раствора, повышая прочность смеси, а выделяемый по реакции (4.2) оксид алюминия образует с оксидом кальция шлака цементное вяжущее по реакции (4.3), что дополнительно повышает прочность теплоизоляционного материала.

$$2NaOH + Zn + 2H_2O = Na_2ZnO_3 + 6H_2 + Q; \quad (4.1)$$

$$2NaAlO_2 + Zn = Na_2ZnO_3 + Al_2O_3 + Q; \quad (4.2)$$

$$Al_2O_3 + 3CaO + 6H_2O = Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O. \quad (4.3)$$

Основными технологическими операциями при изготовлении теплоизоляционных материалов на основе жидкого натриевого стекла являются: получение модифицированной жидко-стекольной композиции и пористой структуры путем измельчения смеси на основе жидкого натриевого стекла и его термообработки при температуре 350 °С. Проведенные исследования плавления тройной силикатной системы показали, что вспучивание начинается при температуре выше 48 °С, а наиболее полное — при 350 °С. Вспучивание жидкого стекла авторы объясняют тем, что катионы и анионы силикатной системы связывают только электростатическое взаимодействие и слабые водородные связи между молекулами воды, поэтому при такой температуре кристаллическая структура разрушается и кристаллогидрат плавится в собственной воде.

С учетом вышеизложенного сущность предлагаемого способа получения теплоизоляционного материала заключается в том, что в бисерную мельницу загружают указанные количества натриевого жидкого стекла плотностью 1,3…1,5 г/см^3, отработанного раствора травления щелочью цинка (марка ЦАМ-10-2) и отвального шлака, предварительно отделив от него металлическое железо, и измельчают смесь до размера частиц 1…2 мм в течение 10…20 мин (при измельчении в течение 10 мин размер частиц равен 2 мм, через 20 мин — 1 мм). По окончании измельчения смесь подают распылением в печь «кипящего слоя», в которой поддерживается температура 320…350 °С в течение 10…20 мин. При термообработке при температуре 320 °С в течение 10 мин прочность материала равна 1,2 МПа, после 20 мин — 2,2 МПа. При обработке при температуре 350 °С в течение 10 мин прочность равна 5,3 МПа, в течение 20 мин — 7,2 Мпа, происходит вспенивание модифицированного жидкого стекла и образование теплоизоляционного материала, прочность которого зависит от состава применяемой смеси.

Так, для получения теплоизоляционного материала с прочностью 1,6…2,2 МПа, используемого для защиты теплопроводов и в качестве засыпного материала, применяют смесь следующего состава, масс.%: жидкое натриевое стекло плотностью 1,3 г/см^3— 58; отработанный раствор травления сплава цинка — 22; шлак — 20, Для получения теплоизоляционного материала с прочностью 5,3…7,2 МПа, используемого для теплоизоляции ограждающих строительных конструкций с замкнутой несъемной и съемной опалубкой, применяют смесь следующего состава, масс.%: жидкое натриевое стекло плотностью 1,5 г/см^3 — 42; отработанный раствор травления сплава цинка — 38; шлак — 20.

Особенность предлагаемого способа заключается в получении теплоизоляционных материалов высокой прочности с широкой областью использования путем применения для их получения смеси, состоящей из жидкого натриевого стекла плотностью 1,3…1,5 г/см^3, отработанного раствора травления сплава цинка, подаваемых из емкостей 1_1 и 1_2, и шлака, из которого магнитным сепаратором *2* отделили металлическое железо, подаваемого в бункер *4*. Указанные виды сырья измельчают в бисерной мельнице *2* до размера частиц 1…2 мм, после чего через промежуточную емкость 5 шламовым насосом *6* подают распылением в печи «кипящего слоя» *7*, в которой термообрабатывают при температуре 320….350 °С, затем готовый теплоизоляционный материал с прочностью 1…2 и 5…7 МПа подают в бункер *8* (рис. 4.1).

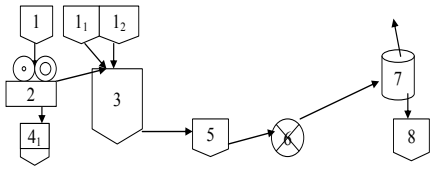

Рис. 4.1. Технологическая схема получения теплоизоляционных материалов: *1* — бункер для шлака; 1_1 — емкость для отработанного раствора травления сплава цинка; 1_2 — емкость для жидкого стекла; *2* — магнитный сепаратор; *3* — бисерная мельница; *4* — бункер для металлического железа; *5* — промежуточная емкость; *6* — шламовый насос для перекачки суспензии; *7* — печь «кипящего слоя»; *8* — бункер для теплоизоляционного материала

Таким образом, представленный способ по сравнению с прототипом по упрощенной технологии с применением отходов производства позволяет получать теплоизоляционные материалы не только более высокой прочности, но и широкого ассортимента.

Способ получения теплоизоляционного пористого материала на основе жидкого стекла включает тщательное перемешивание компонентов композиции, содержащей жидкое стекло и хлорид натрия с добавкой части термообработанного при температуре 250…300 °С измельченного до размера частиц 2…5 мм твердого жидкого стекла, при следующем соотношении компонентов, масс.%: жидкое стекло плотностью 1,45 г/см^3 — 70…80; хлорид натрия — 10; указанная измельченная масса — 10…20. Способ отличается тем, что для получения теплоизоляционного материала применяют жидкое стекло плотностью 1,30…1,50 г/см^3, отработанный раствор травления щелочью сплава цинка и отвальный цинксодержащий шлак, от которого предварительно отделяют металлическое железо магнитной сепарацией, измельчение смеси в бисерной мельнице до размера частиц 1…2 мм и термообработкой ее при температуре 320…350 °С в печи «кипящего слоя». Компоненты берутся в следующем соотношении, масс.%: жидкое стекло — 42…58; отработанный раствор травления щелочью сплава цинка — 22…38; отвальный цинксодержащий шлак — 20. По результатам исследований получен патент РФ № 2721557, C04B 25/26, 2020.

Глава 5
МАГНЕЗИТОВЫЕ ОТХОДЫ — ПЕРСПЕКТИВНОЕ ВЯЖУЩЕЕ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

5.1. Основные причины низкого использования магнезитового сырья

Проблема рационального использования и экономии материальных ресурсов имеет огромное значение в хозяйственной деятельности общества, высокий расход их в промышленности строительных материалов объясняется использованием вяжущих. Потребность в вяжущих строительных материалах в настоящее время огромна, и удовлетворить ее за счет широко применяемого портландцемента не представляется возможным. Поэтому необходимо в жилищном, сельскохозяйственном и промышленном строительстве портландцемент заменять более дешевыми строительными материалами, которыми могут быть магнезиальные и смешанные магнезиальные вяжущие [35, 103].

Магнезиальные вяжущие вещества являются ценным активным компонентом строительных композиционных материалов: магнезиальных растворов, штукатурки, ксилолитовых масс, искусственного мрамора, пеномагнезита, декоративных облицовочных плит. Магнезиальные вяжущие, изготавливаемые на основе магнезиально-карбонатного сырья, ограничены в применении ввиду малого количества месторождений магнезита, высокого его расхода в металлургии. Природное некондиционное магнийсодержащее сырье складируется при добыче, и предприятия огнеупорного, металлургического производства, производства солей магния по ряду причин не заинтересованы в его переработке в строительное сырье.

Высокомагнезиальные техногенные отходы с преобладающим содержанием оксида магния огромны и продолжают увеличиваться, что ведет к дальнейшему загрязнению окружающей среды и усугублению экологической обстановки в целом. Техногенные и природные магнезиально-силикатные горные породы, в том числе отходы доломита, в Челябинской области исчисляются миллионами тонн. Решить эту экологическую проблему возможно более полным использованием техногенных и некондиционных природных ресурсов в производстве строительных материалов.

Совместное использование высокомагнезиальных и магнезиально-силикатных отходов в производстве смешанных магнезиальных вяжущих материалов позволит расширить номенклатуру строительных материалов на их основе и будет способствовать более полному экономичному вовлечению техногенного сырья в производство и улучшению экологии Челябинской области. Ввиду неэкономичности использования магнезита ниже излагаются основные направления расширения областей экономического применения магнезитсодержащих некондиционных видов природного сырья и отходов его переработки, важнейшим из которых является доломит.

5.2. Методы повышения вяжущих свойств доломитов Челябинской области

Доломитовые отходы, как разновидность магнезиального сырья, могут при определенной обработке использоваться для изготовления высокопрочных по-

крытий, теплоизоляционных ксилолитовых полов и плиток, фибролитовых плит, самовыравнивающихся строительных полов, пено- и газобетонов, стекломагнезиальных листов (СМЛ) и т. д. ввиду высокой прочности при сжатии и изгибе изделий из доломита, быстрого набора прочности без тепловой обработки, высокой стойкости к истирающим нагрузкам. В связи с этим доломит и его отходы находят широкое применение при изготовлении строительных материалов. Наиболее перспективным является применение их для изготовления составов сухих строительных смесей (ССС) для устройства промышленных полов в зданиях и сооружениях. Кроме того, возможно использовать доломиты из отвалов горнодобывающих предприятий для производства вяжущего и в качестве заполнителей, что делает перспективной с экономической и экологической точек зрения разработку составов твердеющих закладочных смесей для ликвидации выработанных пространств и шахт вместо используемых смесей на портландцементе [35, 104].

В связи с этим для получения магнезиального вяжущего из доломитов многими научными организациями был проведен комплекс исследований, в ходе которых определены наиболее эффективные добавки-интенсификаторы при обжиге и химической обработке доломита и определены оптимальные параметры получения вяжущего высокого качества и различные строительные изделия на его основе.

Для выявления возможности получения вяжущего из доломитов без добавок и в присутствии добавок — интенсификаторов обжига была применена как наиболее перспективная крупнокристаллическая доломитовая порода из Саткинского месторождения, являющаяся невостребованным сопутствующим отходом при добыче магнезита. Эта порода содержит некоторое количество примесей, в том числе магнезит, кальцит и углисто-графитистое вещество.

Существующие способы промышленного производства магнезиального вяжущего из доломитов являются не эффективными, так как во время обжига декарбонизация магниевой составляющей породы одновременно сопровождается разложением кальциевой составляющей до оксида кальция, резко снижающего качество и технические характеристики получаемого вяжущего. Решить эту проблему возможно введением добавок — интенсификаторов при обжиге доломита или перерабатывать их химическим способом с получением ценных видов сырья — оксида магния, сульфатов или хлоридов магния и кальция [134].

Известно, что для получения из доломитов качественного магнезиального вяжущего, обладающего эксплуатационными характеристикам, как и вяжущие из высокомагнезиальных пород, обжиг доломитов необходимо вести так, чтобы при декарбонизации $MgCO_3$ исключить разложение $CaCO_3$. Это приводит к точному выдерживанию температуры и времени обжига, а также постоянному регулированию режима в связи с изменениями химико-минералогического состава породы даже в пределах одного месторождения. Это трудно выполнимо в промышленных условиях и приводит к получению вяжущего, не пригодного для строительных целей из-за образования значительного количества CaO.

Пригодные для производства теплоизоляционных материалов горькую соль, бишофит и гипс возможно получать путем специальной обработки доломитовой пыли, содержащей смесь оксидов магния и кальция, получаемой прокаливанием доломита. Так, например, известен способ получения концентрированных растворов сульфата магния путем взаимодействия магнийсодержащего сырья с сульфа-

том аммония, взятого с избытком (1,1…1,3) по отношению к магнезиальной массе (а. с. № 1724576, 6С01В 33/32, 2001).

Более экономично получать бишофит и горькую соль путем очистки растворов, содержащих такие соли и соединения кальция, упариванием раствора, охлаждением и отделением выпавшего кальцийсодержащего осадка фильтрацией, при этом охлаждение упаренного раствора ведут до 40…45 °С, затем температуру раствора повышают до 70…80 °С и осадок отделяют при этой температуре (а. с. № 1787940, 6С01В 33/32, 2001).

Однако такие способы применять экономично только при наличии на предприятии указанных составов отходов. В то же время на предприятиях металлургии образуются громадные количества доломитовой пыли различного состава (в зависимости от температуры термообработки доломита) и отработанных сернокислых и солянокислых растворов, с использованием которых возможно получать высокого качества вяжущие. Из сернокислых отработанных травильных растворов (ОТР) возможно получать в зависимости от потребности три вида продуктов: горькую соль с примесью оксида железа, железосодержащий пигмент и горькую соль [69, 71].

В промышленных условиях при термообработке доломита при температуре 700…800 °С образуются отходы состава MgO и $MgO{\cdot}CaCO_3$, последний из которых в связи со сложным его составом не находит пока широкого промышленного применения. Пыль-унос, получаемая прокаливанием доломита при температуре 1100…1300 °С приведенного ниже химического состава, %.: CaO — 56,0; MgO — 36,0; SiO_2 — 1,94; R_2O_3 — 2,68, также не находит широкого промышленного применения [162]. Однако оксиды кальция и магния, особенно получаемые на их основе сульфаты (гипс и горькая соль) и хлориды (бишофит), обладают высокими вяжущими свойствами и широко применяются для изготовления строительных, огнеупорных и теплоизоляционных материалов и изделий, более эффективные из которых описаны ниже.

Одним из направлений решения этой проблемы является применение специальных добавок — интенсификаторов при обжиге доломита, что позволит, помимо общего снижения температуры обжига, разделить процессы декарбонизации $MgCO_3$ и CaCOз и создать широкий температурный интервал получения качественного вяжущего, пригодного для получения высокопрочных указанных выше строительных материалов, в связи с накоплением в отвалах многотоннажных отходов некондиционного доломита, химический состав которых приведен в табл. 5.1 [134].

Для получения магнезиального вяжущего из отходов доломитов указанного состава был проведен комплекс исследований, в ходе которых определены эффективные добавки-интенсификаторы в доломит и подобраны оптимальные параметры получения вяжущего путем прокаливания доломита при температуре 650...850 °С [134]. Точной границы между концом разложения карбоната магния и началом диссоциации карбоната кальция нет, и в определенный момент (730...850 °С) процессы диссоциации обеих составляющих доломита идут одновременно. Декарбонизация карбоната кальция заканчивается при 950 °С. Введение в качестве добавки-интенсификатора отхода карналлита значительно снижает максимум декарбонизации $CaCO_3$ (более чем на 200 °С), не оказывая влияния на декарбонизацию $MgCO_3$.

Таблица 5.1

Химический состав кальций и магнийсодержащих отходов, %

Отходы	$CaMg(CO_3)_2$	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Прочие
Доломитовая руда	87,1…93,2	(23,9)	(21,4)	0,6–0,8	2,0–3,1	0,3…0,5	—
Известковая пыль	—	45…50	1,2…4,8	6,1…7,0	3.8…4,5	0,8…1,0	30…40
Магнезитовая пыль	—	22…28	45…47	0,5…2	0,8…1,9	0,7…1,6	20…22
Доломитовая пыль*	—	40…50	20…30	0,1…1	0,2…0.5	0,2…0,5	25…29
Доломитовая пыль**	—		82…86		0,8	—	7…10***

* Пыль, полученная при прокалкой доломита при температуре выше 900 °С.

** Пыль, полученная прокаливанием доломита при температуре 650…800 °С.

*** $MgO{\cdot}CaCO_3$.

Таким образом, введение добавок-интенсификаторов позволяет разделить процессы магниевой и кальциевой декарбонизации карбонатов, создать широкий температурный интервал карбонизации доломита и разработать следующие закономерности [134]. Добавка в доломит интенсификатора обжига — шлака карнолитовых хлораторов (ШКХ) — повышает равномерность изменения объема при твердении и предела прочности при сжатии в 28-суточном возрасте не менее 70 МПа. На основе полученного вяжущего получены составы ССС для устройства полов и твердеющих закладочных смесей — закладных составов для ликвидации выработанных шахт и карьеров.

Показано, что при изготовлении вяжущего из доломитов предпочтительно использовать добавки с низкими температурой плавления и временем протекания разложения расплава до окончания декарбонизации $MgCO_3$. Такие добавки наиболее эффективно понижают температуру разложения карбоната магния доломита, при этом карбонат кальция остается в виде кристаллического $CaCO_3$, что позволяет получать высокопрочное качественное доломитовое вяжущее.

Более эффективной добавкой — интенсификатором обжига из применяемых является карналлит, низкая температура образования расплава которого позволяет снизить температуру декарбонизации $MgCO_3$ более чем на 200 °С. Установлены оптимальные параметры получения доломитового вяжущего: температура обжига — 550...650 °С, количество ШКХ — 1,5...2,5 %, при этом вяжущее отвечает требованиям ТУ 5744001-60779432-2009 [134].

Установлено также, что высокая прочность сцепления продуктов гидратации доломитового вяжущего с зернами заполнителя обусловливается высокой адгезией $5MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}13H_2O$. Повышенное содержание в заполнителе аморфного кремнезема снижает pH среды на границе контакта, за счет чего происходит формирование более высокоосновного $9MgO{\cdot}MgCl_2{\cdot}14H_2O$ и снижается прочность сцепления магнезиального камня с заполнителем. При разработке композиций на доломитовом вяжущем можно использовать как карбонатные, так и кварцевые пески, содержание аморфного кремнезема в которых удовлетворяет требованиям ГОСТ 8736-93.

С учетом всего это на основе доломитового вяжущего разработана номенклатура составов ССС для устройства полов с марками по подвижности от Пк2 до П.4 и классами по прочности на сжатие от В35 до В70, характеризующихся высокими физико-механическими показателями и удовлетворяющих требованиям современных стандартов.

Разработана также номенклатура составов твердеющих закладочных смесей с пределами прочности при сжатии на 90 сут твердения от 2 до 4,5 МПа. Технологии доломитового вяжущего и закладочных смесей внедрены на ООО «Группа "Магнезит"» (г. Сатка, Челябинская область). Разработаны технологический регламент и ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее. Технические условия».

5.3. Особенности получения оксида магния из отходов доломита

Известен способ получения оксида магния (а. с. № 1695622, C01F 5/08, 1996), который заключается в обжиге природного магнезита, выщелачивании спека раствором нитрата аммония, отделении полученного раствора и обработке его аммиаком с получением гидроксида магния и последующей прокалкой. Недостатками способа являются большие энергозатраты, так как проводится двукратный обжиг при температуре выше 1000 °С, а также высокая стоимость и труднодоступность природного магнезита.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения оксида магния и/или продуктов его гидратации (а. с. № 1599304, C01F 5/06, 1990), включающий обработку обожженного при температуре 100 °С доломита водным раствором органического вещества, отделение осадка от маточного раствора, промывку осадка и его сушку, при этом обработку исходного сырья ведут водным раствором, содержащим моноэтаноламин, и/или диэтаноламин, и/или пиперидины, и/или этилендиамин и соль указанных веществ с соляной, азотной, муравьиной и уксусной кислотами. Маточный раствор подвергают регенерации диоксидом углерода при pH = 7…12, отделяют образовавшийся осадок карбоната кальция, а оставшийся после отделения осадка раствор подают на стадию обработки исходного сырья.

Недостатками этого способа являются сложность предложенной технологии получения MgO и использование дорогих реагентов, их регенерация. Задачей является создание экологически чистого способа получения оксида магния, пригодного для изготовления теплоизоляционных изделий высокого качества.

Технический результат изобретения заключается в упрощении технологии за счет исключения обжига доломита и использования отходов кислот, а также в повышении качества оксида магния в связи с отделением оксида магния от соединений кальция.

Указанный результат достигается тем, что в способе получения оксида магния, включающем обработку доломита и отделение раствора от осадка, обработку природного доломита осуществляют серной кислотой или смесью серной и соляной кислот в молярном соотношении 1:2, полученный раствор солей магния отделяют от осадка, осаждают гидроксид магния из раствора щелочными реагентами при pH = 10,6…12, отделяют выпавший осадок и осуществляют его термическую обра-

ботку при температуре 500…750 °С для получения каустического магнезита и при 760…1200 °С — для получения огнеупорного оксида магния.

Способ осуществляют следующим образом. При реакции доломита с серной кислотой в водный раствор переходит только $MgSO_4$ (так как сульфат кальция — плохо растворимое вещество и остается в осадке в виде гипса) по реакции

$$CaCo_3 \cdot MgCO_3 + 2H_2SO_4 + H_2O = MgSO_4 + \uparrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2CO_2\downarrow \qquad (5.1)$$

При обработке природного доломита смесью серной и соляной кислот в соотношении 1:2 происходит реакция

$$CaCo_3 \cdot MgCo_3 \cdot H_2SO_4 + 2HCl = MgCl_2 + \downarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + + 2CO_2\uparrow\ CaCo_3 \cdot MgCo_3 \cdot H_2SO_4 + 2HCl = = MgCl_2 + \downarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2CO_2\uparrow \qquad (5.2)$$

В металлургической, химической и других отраслях промышленности образуется огромное количество растворов серной и соляной кислот с ненормированной концентрацией, то есть отходов, не находящих сбыта и загрязняющих окружающую среду. Например, ингибированная соляная кислота содержит 19…25 % HCl, извлеченная из выбросных газов органических производств — 20…27 % HCl. Серная кислота, регенерированная из сернистого газа металлургических и других производств, содержит до 75 % H_2SO_4.

Малорастворимый осадок сульфата кальция (гипса) отделяют от раствора солей магния, например, отстаиванием, фильтрованием (на центрифуге), отделением на фильтр-прессе. В раствор солей магния добавляют щелочной реагент при pH = 10,6…12, например, гидроксиды Ca, Na, K, аммиак или карбонат натрия Na_2CO_3, или гидрокарбонат натрия $NaHCO_3$, или поташ K_2CO_3. При pH = 10,6…12 образуется $Mg(OH)_2$. Выпавший осадок гидроксида магния промывают водой, центрифугируют или отделяют на фильтр-прессе и упаривают до сухого порошка, затем прокаливают его при 500…750 °С, получая каустический магнезита MgO, а прокаливанием при 760…1500 °С получают металлургический огнеупорный порошок MgO.

Ддя получения MgO применяют природный доломит, который обрабатывают смесью серной и соляной кислот в молярном соотношении 1:2, при этом соединения кальция осадились и не перешли в конечный продукт. Анализ доломита, гидроксида магния и оксида магния проводили химическим методом согласно ГОСТ 23260.4-78, ГОСТ 22688-77 и спектральным методом по ГОСТ 23260.2-78.

Таким образом, предложенный способ получения оксида магния заключается в обработке природного доломита серной кислотой или смесью серной и соляной кислот, взятых в молярном соотношении 1:2. После отделения раствора солей магния от осадка осаждают гидроксид магния из раствора щелочным реагентом при pH = 10,6…12, затем отделяют выпавший осадок и осуществляют его термическую обработку при температуре 760…1200 °С, получая огнеупорный оксид магния. Способ позволяет упростить технологию путем снижения температуры обжига доломита и использования отходов кислот, а также повысит качество оксида магния, отделяя его от соединений кальция (патент РФ № 2198846, C01F 5/06, 2003).

Известен способ получения магнезиального вяжущего путем обжига предварительно раздробленного доломита до разложения карбоната магния на MgO и CO_2.

В продукте обжига устанавливают коэффициент качества обжига $К_{к.о.}$, равный отношению CO_2 : MgO в пределах 1,07…1,72, а в процессе обжига стабилизируют указанный коэффициент путем изменения параметров обжига: температуры или времени обжига, причем при $К_{к.о.} < 1,07$ снижают один из указанных параметров, а при $К_{к.о.} > 1,72$ — повышают.

Параметры обжига доломита определяют по коэффициенту $К_{к.о.}$ по калибровочному графику, который строят расчетным путем, исходя из состава взятых продуктов. Предложены размеры параметров термообработки: температура обжига 700…800 °С, время обработки 0,75…1,5 ч (патент РФ № 2064905, МПК С04В 9/20, 1996).

Недостатками этого способа являются: технологическая сложность его реализации в связи с тем, что для каждого вида доломитового сырья требуется построение соответствующего калибровочного графика, а также высокая энергоемкость процесса обжига всего доломита.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения оксида магния путем переработки доломитового сырья, при котором доломит подвергают воздействию серной кислоты с добавлением воды для предотвращения загустевания суспензии с получением осадка в виде гипса и раствора сульфата магния, из которого щелочным реагентом осаждают гидроксид магния. Полученный осадок — гидроксид магния подвергают термической обработке при температуре 500…750 °С с получением каустического магнезита, а при дальнейшем его прокаливании при 760…1500 °С получают огнеупорный порошок MgO, являющийся конечным продуктом процесса. В качестве побочного продукта получают $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (патент РФ № 2198842, МПК С01F 5/02, 2003).

Однако и этот способ имеет недостатки: не экономично таким способом перерабатывать природное сырье; высокий расход энергии; нет решения по переработке и применению выделяемого из раствора осадка. Технической задачей изобретения является разработка способа переработки доломита, обладающего высокой экономической эффективностью, обеспечивающего повышение производительности технологического процесса и качества получаемых продуктов, а также снижение экологической нагрузки на окружающую среду.

Сущность изобретения состоит в том, что в способе переработки доломита, включающем воздействие на доломитовое сырье раствором серной кислоты с получением осадка в виде гипса и раствора сульфата магния, из которого щелочным реагентом осаждают гидроксид магния для последующего выделения из него оксида магния, в котором применяют смесь доломитового сырья в виде доломитовой муки и серной кислоты, взятых в молярном соотношении: 1 часть доломита, 2 части серной кислоты и не менее 1 части воды перемешивают и подвергают воздействию СВЧ-поля с частотой 2,4…2,5 ГГц и удельной мощностью 0,01…0,5 Вт/г до прекращения выделения углекислого газа, образовавшийся осадок в виде гипса отфильтровывают, взвешивают и облучают СВЧ-полем частотой 2,4…2,5 ГГц, удельной мощностью 0,1…0,5 Вт/г до снижения массы не менее чем на 15 % от взвешенной массы гипса с получением алебастра, а раствор сульфата магния с введенным в него щелочным реагентом перемешивают и подвергают воздействию СВЧ-поля частотой 2,4…2,5 ГГц, удельной мощностью 0,01…0,5 Вт/г до

образования осадка в виде гидроксида магния, который отфильтровывают и облучают СВЧ-полем частотой 2,4…2,5 ГГц, удельной мощностью 1…4 Вт/г в течение 5…20 мин до получения каустического оксида магния (патент РФ № 2619889, B01J 19/12, 2017).

В данном способе в качестве щелочного реагента, обеспечивающего получение гидроксида магния, может быть использован гидроксид калия или гидроксид натрия, а в качестве кислотного реагента может быть применен 9…18 %-й раствор серной кислоты.

Получение вяжущих веществ: алебастра и каустического оксида магния, являющихся конечными продуктами технологического процесса, реализующего предлагаемый способ, а также побочных продуктов в виде растворов K_2SO_4 или Na_2SO_4, которые являются ценным сырьем для химической промышленности, обеспечивает комплексную, практически безотходную, переработку доломитового сырья.

Применение СВЧ-поля на всех стадиях процесса, а именно: растворение доломита в растворе серной кислоты с получением осадка в виде гипса и сульфата магния в растворе (первая стадия), удаление воды из гипса с последующим обезвоживанием его для получения алебастра (вторая стадия), обработка раствора сульфата магния щелочным реагентом с получением осадка в виде гидроксида магния (третья стадия) и разложение гидроксида магния на оксид магния и воду с последующим обезвоживанием его для получения каустического магнезита (четвертая стадия) позволяет отказаться от традиционного применения различных топлив и дорогостоящего строительства обжиговых печей и затрат на их эксплуатацию.

Все выше приведенные мероприятия не обеспечивают повышение экономической эффективности предлагаемого способа. Применение СВЧ-поля на первой стадии технологического процесса усиливает конвекционные потоки и рост температур по всему объему смеси доломитового сырья и раствора серной кислоты, интенсивной деструкцией молекул доломита и появлению в смеси свободных радикалов, приводящих ускорение образования молекул сульфата кальция и выпадения его в осадок.

Использование СВЧ-поля на второй и четвертой стадиях технологического процесса за счет равномерного объемного теплового воздействия на обрабатываемые осадки позволяет также интенсифицировать их обезвоживание с получением конечных продуктов: алебастра и каустического оксида магния. Способ получения алебастра из гипса путем использования СВЧ-поля известен (патент РФ № 2040498, C04B 11/02, 1995), однако это техническое решение принципиально направлено на получение алебастра из природного гипсового камня неравномерного помола. Это вынуждает создавать нестандартные СВЧ-печь и технологический процесс, тогда как в предлагаемом изобретении гипс получается в виде осадка и имеет максимально равномерную структуру. Таким образом обеспечивается повышение производительности технологического процесса по предлагаемому способу. В настоящем изобретении получается синергетический эффект от двух факторов: выделение исходных материалов в виде осадков и применение СВЧ-излучения. Первое означает, что минерал предельно однороден, а его частицы имеют минимально возможный размер, а второе создает максимально равномерное

физическое воздействие, что и приводит к существенному повышению вяжущих свойств как алебастра, так и каустического оксида магния.

Применение СВЧ-поля позволяет также повысить эффективность технологического процесса за счет получения химически чистых конечных продуктов, поскольку при обезвоживании осадков предотвращается опасность смешивания их с топливом и материалом контактирующих поверхностей обжиговых печей, как это имеет место в термических способах получения вяжущих веществ. Также при облучении СВЧ-полем не происходит перегрев и спекание пор обрабатываемых материалов, достигается образование ионных структур с крайне активной поверхностью частиц электрокинетического и электростатического характера с возникновением двойного электрического слоя, что в результате улучшает качество алебастра и каустического оксида магния [44].

Проведение технологического процесса на первой и третьей его стадиях требует не более 15 мин, получение каустического магнезита (четвертая стадия процесса) требует не более 20 мин. Соответственно по предлагаемому способу затраты времени на обезвоживание гипса при получении алебастра также не превышают 15 мин (вторая стадия), при этом вторая и четвертая стадии технологического процесса могут проводиться параллельно. Однако, несмотря на приведенные преимущества, этот способ также имеет недостаток: высокий расход энергии и щелочи.

5.4. Способ получения каустического доломита из отходов природного доломита

Известно применения менее затратного способа получения оксида магния из доломита, как, например, получения каустического доломита, осуществляемого одностадийно при температуре 650…750 °С (а. с. № 156881, С04В 2/10, 1963). Однако активность получаемого этим способом вяжущего невысока: содержание свободного оксида магния, основного компонента доломитового вяжущего, не превышает 13…15 %.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения каустического доломита, включающий двухстадийную термообработку дробленого доломитового сырья нагреванием его сначала до температуры 450…550 °С в течение 20…100 мин, а затем до температуры 600…720 °С в течение 5…25 мин (а. с. № 2063937, С04В 9/00, 1993). Этот способ существенно расширяет возможность использования сырья, содержащего различные примеси и загрязнения. При этом значительно возрастает активность получаемого вяжущего, содержание оксида магния в котором достигает 20 %. Однако присутствие в вяжущем свободного оксида кальция в количестве 3 % и более существенно снижает его качество, связывая в процессе твердения значительную массу солевого затворителя доломитового вяжущего — бишофита, что приводит к снижению реакции гидратации оксида магния и потере прочности цементного камня, а в процессе твердения вызывает появление высолов на поверхности изделий.

Цель изобретения — повышение качества доломитового вяжущего за счет интенсификации процесса обжига, увеличения доли химически активного оксида магния и уменьшения содержания в вяжущем материале свободного оксида кальция.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения каустического доломита, включающем двухстадийную термообработку дробленого доломитового сырья нагреванием его сначала до 450…550 °С в течение 20…100 мин, а затем 600…720 °С в течение 5…25 мин, доломитовое сырье перед подачей на термообработку орошают раствором хлорида магния. Причем раствор хлорида магния берут плотностью 1,2…1,3 г/см^3 в количестве 0,5…3,0 % от массы обжигаемого сырья.

Способ осуществляют путем дробления исходного доломитового сырья до фракций 5…20 мм с последующей термообработкой. Перед подачей на термообработку дробленое сырье орошают раствором хлорида магния. В этом качестве могут быть использованы как технические растворы, так и содержащие хлорид магния отходы производств, а также растворы на основе природного бишофита. При этом раствор берут плотностью 1,2…1,3 г/см^3 в количестве 0,5…3,0 % от массы обжигаемого сырья. Термообработку доломитового сырья осуществляют в две стадии: первая стадия — нагрев сырья до 450…550 °С в течение 20…100 мин, вторая стадия — последующий нагрев до 600…720 °С в течение 5…25 мин. После термообработки доломитовое вяжущее подвергают охлаждению и помолу.

Сущность предлагаемого способа заключается в термической обработке доломита по известным техническим решениям, в котором наряду с декарбонизацией карбоната магния, наблюдается уже примерно при 600 °С начало разложения карбоната кальция с выделением свободного оксида кальция, ухудшающего качество доломитового вяжущего. Согласно предлагаемому способу термической обработке подвергается доломит, покрытый пленкой хлорида магния, введенного путем орошения его непосредственно перед его термообработкой.

Доломитовый щебень, орошенный раствором хлорида магния, на первой стадии процесса высушивается, при этом на поверхности частиц кристаллизуется бишофит — $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Далее в интервале 300…550 °С бишофит в процессе нагревания подвергается гидролизу с образованием основного хлорида магния Mg(OH)Cl, а затем, при температурах выше 550 °С, основной хлорид магния разлагается по уравнению Mg(OH)Cl = MgO + HCl с выделением хлористого водорода, который активно взаимодействует с доломитом по реакции

$$MgCO_3 \cdot CaCO_3 + 2HCl = MgCO_3 \cdot MgCl_2 \cdot CaCO_3 \cdot CaCl_2 + H_2O. \quad (5.3)$$

Проявляя высокую химическую активность, двойные соли в дальнейшем с повышением температуры диффундируют внутрь доломитового щебня и ускоряют реакцию разложения карбонатной части материала, связанной с оксидом магния. Таким образом, добавка водного раствора хлорида магния не только интенсифицирует процесс декарбонизации доломита, сдвигая его начало в область более низких температур, но и позволяет при освобождении от CO_2 максимального количества оксида магния сохранять от разложения молекулы карбоната кальция, что предотвращает появление свободного оксида кальция. Качество получаемого вяжущего при этом значительно возрастает. В процессе промышленных испытаний нового способа отмечалось также существенное снижение пыления доломитового щебня за счет связывания пыли на поверхности частиц щебня раствором хлорида магния [134].

5.5. Получение бишофита из солянокислых ОТР и отходной соляной кислоты

Для производства бишофита наиболее экономично применять солянокислые отработанные растворы травление металлов и имеющиеся в области в больших объемах магнезитовую пыль или каустический магнезит, состав которых приведен в табл. 5.2 и 5.3 [35, 36].

Таблица 5.2

Химический состав отработанных солянокислых растворов травления металлов, %

Компонент	Раствор травления стали Ст-3	Раствор травления спецстали	Отработанная соляная кислота
Соляная кислота	3…4	3…4	6…8
$FeCl_2$	18…21	14…16	8…9
$CrCl_3$	0,1…0,3	2…4	—
Вода	75…77	73…76	83…85

Таблица 5.3

Химический состав магнезитовой пыли и каустического магнезита, %

Отход	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Прочие
Магнезитовая пыль	3,8…4,6	80…90	0,8…1,9	0,5…1,2	0,7…1,6	1,9…2,9
Каустический магнезит, ГОСТ 844-79	Не более 1,9	Не менее 89,0	Не более 0,5	—	—	3,0…6,0

Из солянокислых ОТР наиболее экономично получать железооксидные пигменты и бишофит путем нейтрализации растворов каустическим магнезитом до pH = 7,0…8,0 с последующим отделением на фильтре осадка (пасты) и отмывки от него на поверхности фильтра водорастворимых солей. Переработку отработанных хлорсодержащих растворов возможно проводить на оборудовании по приведенной на рис. 5.1 технологической схеме.

Отработанную соляную кислоту закачивают насосом из емкости *1* в реактор *3*, затем туда же из бункера *2* постепенно, не допуская сильного вспенивания суспензии в реакторе, при постоянном перемешивании суспензии и продувке воздухом подают каустический магнезит, доведя pH суспензии до значений 7,0…8,5. Нейтрализацию полученной суспензии проводят по реакции (5.3) [35, 36]. Горячую суспензию из реактора *3* насосом *4* перекачивают в распылительную сушилку *5*. В сушилке при сушке суспензии происходит кристаллизация бишофита по выше-

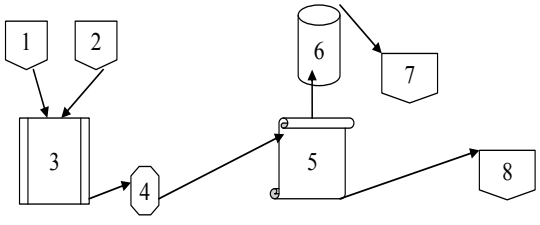

Рис. 5.1. Технологическая схема переработки хлорсодержащих отходов: *1* — емкость для хлорсодержащих отходов; *2* — бункер для каустического магнезита; *3* — реактор; *4* — насос; *5* — распылительная сушилка; *6* — конденсатор паров; *7* — сборник конденсата; *8* — бункер для бишофита

указанной реакции (4). Пары, выходящие из распылительной сушилки, конденсируются в конденсаторе *6*, и собираются в емкости *7*, а накапливающийся в сушилке бишофит шнеком выводится из приемника сушилки в бункер *8* и затаривается в контейнеры.

Аналогично перерабатываются и солянокислый ОТР. Для получения 1 т бишофита потребуется 180 кг каустического магнезита и 1000 кг отработанной соляной кислоты. Осадок в зависимости от потребности подвергают сушке и измельчению в комбинированной сушилке при различной температуре в зависимости от цвета получаемого пигмента: желтого при температуре 80 °С, коричневого при 120 °С и красного при 320 °С

Фильтрат и промывные воды подвергают сушке в распылительной сушилке при температуре 100…120 °С. При обработке ОТР и сушке суспензии протекают реакции [35, 36]

$$FeCl_2 + 2HCl + MgO + O_2 = MgCl_2 + FeOOH + H_2O. \quad (5.4)$$

Получаемый бишофит по качеству значительно выше природного и находит широкое применение в производстве различных строительных материалов (плиты, бордюры, каменное фасонное литье и т. д.). В особенно больших объемах он используется для изготовления древесных брусьев, применяемых в строительстве жилых помещений, путем прессования смеси каустического магнезита, бишофита и древесных опилок на специальной прессовой установке при нагревании.

5.6. Перспективная технология переработки некондиционных доломитов

Проблема переработки некондиционных доломитов особенно актуальна в связи с накоплением на территории Челябинской области их в значительных объемах. Известен способ переработки доломита (низкосортного), заключающийся в том, что его смешивают с серпентинитом или сунгулитом до обеспечения соотношения по массе (%): CaO — 1,87; SiO_2 — 0,35; Fe_2O_3 — 0,5. Шихту брикетируют и обжигают при температуре 800…900 °С в течение 0,75…1,25 ч, затем продукт термообработки выщелачивают раствором хлорида или сульфата магния, или сернистой кислоты при Т : Ж = 1:20…100.

Полученный осадок отфильтровывают, а из фильтрата выделяют соединения магния. В качестве раствора сернистой кислоты используют насыщенный сернистым газом раствор, оставшийся после выделения соединения магния (патент РФ № 2104935, C01F 5/00, C01F 5/06, 1998). Этот способ имеет следующие недостатки: высокая энергоемкость обжига смеси доломита с серпентинитом или сунгулитом и неполная переработка доломитового сырья. Технической задачей изобретения является создание эффективного способа переработки некондиционных доломитов, обеспечивающего снижение затрат на их переработку, повышение выхода по процессу и расширение ассортимента получаемых материалов. Для решения этой задачи были использованы вместо природного сырья некондиционные доломиты и отходы, химический состав которых приведен табл. 5.1.

Для разделения карбонатов магния и кальция доломита были применены концентрированная серная кислота и отработанная соляная кислота. В настоящее время в металлургической, химической и других отраслях промышленности обра-

зуется большое количество растворов отработанных кислот с ненормированной концентрацией. В связи с этим на первой стадии процесса применяют отработанный раствор травления металлов соляной кислоты, например, содержащей 3…4 % HCl и 18…20 % $FeCl_2$.

Сущность изобретения состоит в том, что обработку некондиционного доломита проводят указанными кислотами, беря соляную кислоту в количестве, обеспечивающем перевод карбоната магнии в хлорид, серную кислоту — для полного перевода карбоната кальция в сульфат, а хлорида железа — в оксид железа. В связи с этим для отработки технологии на стендовой установке (рис. 5.2) было взято 100 г некондиционного доломита и обработали его в реакторе отработанным солянокислым раствором (ОСР), содержащим 3 % HCl, 20 % $FeCl_2$ и 77 % воды. При продувке суспензии воздухом в реакторе повысилась температура (до 130…140 °С) и протекала суммарная реакция

$$MgCO_3 \cdot CaCO_3 + 2HCl + FeCl_2 + H_2SO_4 + {}^1/_2O_2 = \\ = MgCl_2 + CaSO_4 + FeO\downarrow + 2CO_2\uparrow + 3H_2O. \quad (5.5)$$

По окончании реакции суспензия содержала 36,1 г хлорида магния, 68,2 г сульфата кальция, 38,9 г оксида железа и 27,6 г воды. При охлаждении в суспензии образуются в зависимости от температуры приведенные в табл. 5.4 кристаллогидраты [191].

При охлаждении суспензии до температуры ниже 116,7 °С и содержании хлорида магния в суспензии выше указанных величин выделяется осадок — бишофит, а при температуре ниже 60 °С кристаллизуется гипс по реакциям

$$MgCl_2 + 6H_2O = MgCl_2 \cdot 6H_2O, \quad (5.6)$$

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O. \quad (5.7)$$

Но так как в суспензии содержание хлорида магния при указанных условиях ниже его уровня растворимости в воде, то при охлаждении суспензии до 20 °С в осадок выделяется сульфат кальция, а также оксиды алюминия, кремния и железа, которые отделяются при фильтрации и в растворе остается только хлорид магния. В связи с этим такую суспензию, наиболее рационально перерабатывать

Таблица 5.4

Химический состав выделяемых при охлаждении раствора кристаллогидратов

Соль	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С
Хлорид магния	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$*	46,79	116,7	3,4…116,7
	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	50,88	181,5	116,7…181,5
	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	72,51	240,0	181,5…240
	$MgCl_2 \cdot H_2O$	84,07	285,0	240…285
Сульфат кальция	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	76	60	60…70
	$CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$	85,7	13	13…100

* Начало кристаллизации хлорида магния зависит не только от температуры суспензии, но и от его растворимости в воде, которая равна: в 100 г воды при 20 °С — 35,2 %, при 100 °С — 42,2 %.

с получением высокого качества строительных материалов (каустического магнезита, бишофита и смеси гипса и бишофита) при следующих условиях процессов.

На первой стадии от суспензии по окончании кристаллизации при 20 °С отделяют на фильтре осадок, который подвергают одновременно сушке и измельчению до заданных размеров и цвета в комбинированной распылительной сушилке «кипящего слоя». При температуре 110…120 °С гипс теряет $1^1/_2$ молекулы воды, превращаясь в полуводный гипс желтого цвета в связи с переходом оксида железа в железо-оксидный пигмент по реакции

$$2FeO + H_2O = 2FeOOH. \quad (5.8)$$

При сушке суспензии при температуре 300…340 °С образуется железо-оксидный пигмент красного цвета по реакции

$$2FeOOH = Fe_2O_3 + H_2O. \quad (5.9)$$

На второй стадии из отделенного на фильтре раствора хлорида магния получают в зависимости от потребности два вида сырья: оксид магния и хлорида кальция. Оксид магния получают путем нейтрализации суспензии известковой пылью приведенного в табл. 5.1 химического состава. При нейтрализации протекает реакция

$$MgCl_2 + CaO + CaCO_3 = MgO\downarrow + CaCl_2 + CO_2\uparrow. \quad (5.10)$$

Затем от суспензии на фильтре отделяют пасту оксида магния, которую подвергают сушке в комбинированной распылительной сушилке «кипящего слоя» при температуре 110…120 °С, получая оксид магния. Получаемый оксид магния после указанной в прототипе обработки пригоден для использования в металлургии или для изготовления высокого качества строительных материалов (патент РФ № 2620538, 2017).

Образующийся при нейтрализации хлорид кальция после добавки к нему серной кислоты и каустического магнезита или магнезитовой пыли используют для получения оксида магния или кристаллогидрата хлорида магния (бишофита) [140].

Бишофит образуется из указанного раствора путем распыления его в распылительной сушилке при температуре 110…120 °С, предварительно добавив к нему каустического магнезита иди магнезитовой пыли в количестве (в пересчете на MgO), равном по весу трем объемам бишофита. В таких условиях в водном растворе образуются две основные соли следующих составов: $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_e \cdot 8H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$ [191]. Такие соли обладают после твердения высокой прочностью, что позволяет их использовать для изготовления на их основе различные строительные изделия (облицовочные плиты, потолочные перекрытия и т. д.), применяемые для защиты, а также брусья и блоки высокой прочности и низкой теплопроводности для кладки стен и перегородок зданий.

Аналогично изложенным выше условиям перерабатывается и смесь бишофита и гипса, которая также обладает высокими вяжущими свойствами после охлаждения ее до 20 °С и добавления к ней каустического магнезита иди магнезитовой пыли в количестве (в пересчете на MgO), равном по весу трем объемам бишофита. Для отработки условий процесса была собрана приведенная на рис. 5.2 технологическая схема.

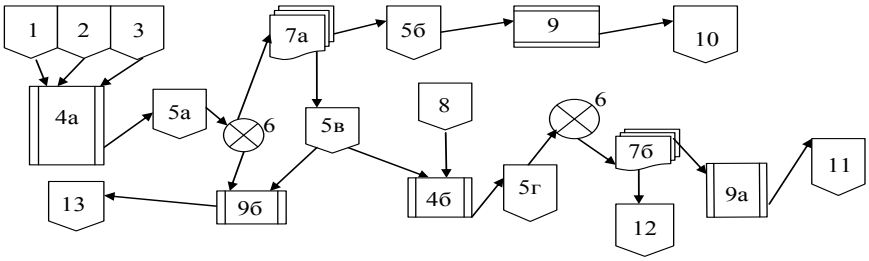

Рис. 5.2. Технологическая схема переработки некондиционных доломитов: *1* — бункер для некондиционного доломита; *2* — емкость для соляной кислоты; *3* — емкость для серной кислоты; *4а*, *4б* — реакторы; *5а*, *5б*, *5в*, *5г* — промежуточные емкости; *6* — насос; *7а*, *7б* — фильтры; *8* — бункер для известковой пыли; *9* — комбинированная распылительная сушилка; *9а*, *9б*, *9в* — распылительные сушилки; *10* — бункер для гипса; *11* — бункер для оксида магния; *12* — емкость для суспензии хлорида кальция; *13* — бункер для бишофита

5.7. Получение хлоридов магния и кальция из газов при очистке их от хлора

Известен способ очистки газов от хлора и/или хлористого водорода, включающий промывку газов суспензией, получаемой обработкой поглотительной жидкости химическим реагентом, циркуляцию поглотительной жидкости в системе скруббер — циркуляционный бак и вывод отработанной суспензии из технологического процесса (патент РФ № 2141371, B01D 53/68, 1996). В качестве химического реагента используют брусит или обожженный магнезит, а поглотительную жидкость рециркулируют в системе «скруббер — циркуляционный бак» до достижения в ней концентрации суммы солей 330…350 кг/м^3.

Недостатками указанного способа являются высокая влажность получаемой соли-суспензии хлорида магния, на выпарку которой требуются высокие энергозатраты, а также использование для изготовления промывной жидкости дефицитного сырья — брусита или обожженного магнезита.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту предлагаемому является способ очистки абгазов магниевого производства от хлора с получением побочных товарных продуктов, в котором очистку газов производят смесью известкового молока и карбамида (патент РФ № 2243024, B01D 53/14, 2004). Отработанные растворы (суспензии), содержащие хлорид, оксид и карбонат кальция, используют для получения товарных продуктов.

Недостатком указанного способа является значительное количество в отработанных растворах активного хлора и хлорида натрия. Это не позволяет в дальнейшем получать из них качественные товары, при этом образовывая отходы. К тому же многостадийность и длительность операций снижают производительность способа.

Технической проблемой при производстве товарных продуктов при очистке отходящих газов от хлора является сложность наиболее полного использования отходов при создании высокого качества этих продуктов.

Техническим результатом предлагаемого решения является очистки отходящих газов от хлора и хлористого водорода с получением товарных продуктов переработкой отработанной суспензии в товарный продукт, согласно предлагаемому решению, при очистке пиролизных и дымовых газов от хлора и хлористого водорода их предварительно охлаждают до130…140 °С в газосборнике распыле-

нием нагретой до 90…95 °С доломитовой суспензией, а затем ведут ее циркуляцию в скруббере с распылением доломитовой суспензии при температуре 120…130 °С до содержания в ней хлорида магния 42…44 %, и при последующим выведении суспензии из оборота ее подвергают вакуум-кристаллизации при температуре 110…120 °С, отделяют центрифугой кристаллогидраты хлорида магния и затем одновременно сушат при температуре 100…110 °С и измельчают до 10…15 мкм в комбинированной сушилке «кипящего слоя», получая товарный продукт бишофит. При этом отделенный центрифугой фильтрат одновременно сушат в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 110…120 °С до содержания в нем хлорида кальция 48…49 % и измельчают до размера частиц 10…15 мкм, получая товарный продукт кристаллогидрат хлорида кальция.

Практически безотходное производство достигается тем, что в способе для очистки пиролизного и дымового газов от хлора и хлористого водорода их обрабатывают водной суспензией доломитовой пыли 23…26 %-й концентрации, получаемой растворением в воде доломитовой пыли, выделяемой при прокаливании доломита при температуре выше 1100 °С и содержащей (масс.%): MgO — 36; CaO — 50; SiO_2 — 3,8; FeO — 0,9….2,1. Такая пыль не находит широкого применения и вывозится в отвалы [162].

Содержащий хлор и хлористый водород газ, поступающий на очистку в скруббер, связывается при температуре 120…130 °С оксидами магния и кальция подаваемой распылением суспензии, получаемой растворением в воде указанной выше доломитовой пыли-уноса до 23…26 %-й концентрации. Суспензия циркулирует в газосборнике и скруббере до связывания хлором и хлористым водородом газа до 42…44 %-й концентрации хлорида магния, после чего ее выводят из оборота, не допуская кристаллообразования солей, а для дальнейшей очистки газа вводят новую резервную емкость с суспензией.

Скорость взаимодействия оксидов кальция и магния с хлором и хлористым водородом в значительной степени зависит от дисперсности указанных оксидов и, В связи с этим для недопущения агрегации образованных в процессе очистки хлоридов магния и кальция перед подачей суспензии в газосборник и скруббер образующиеся агрегаты разрушают в бисерной мельнице. При циркуляции суспензии происходит взаимодействие хлористого водорода с указанными оксидами магния и кальция с образованием хлоридов магния и кальция по реакциям (5.5) и (5.10).

При охлаждении суспензии и повышении содержания хлоридов в ней могут образовываться приведенные в табл. 5.5 кристаллогидраты солей магния и кальция [191].

Таблица 5.5

Химический состав выделяемых при охлаждении раствора кристаллогидратов

Соль	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С
Хлорид магния	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	46,79	116,7	3,4…116,7
Хлорид кальция	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	50,7	30,2	25…30,2

Начало кристаллизации хлоридов магния и кальция зависит не только от температуры суспензии, но и от их растворимости в воде. В связи с этим для недопущения кристаллизации указанных хлоридов в скруббере суспензию выводят из оборота при достижении 42…44 %-й концентрации хлорида магния. Соблюдение приведенных выше условий обеспечивает скорость связывания хлора с оксидами магния и кальция до указанной концентрации в течение 50…60 мин. Газ, не содержащий хлора и хлористого водорода, газодувкой отсасывается в газгольдер, а дымовые продукты — в трубу и далее в атмосферу.

При охлаждении суспензии до заявляемых температур и до указанного содержания в ней хлорида магния выделяется осадок — бишофит ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), а при температуре ниже 30,2 °С и содержании хлорида кальция ниже 50,7 % кристаллизуется $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. В связи с тем, что в выведенной из оборота суспензии содержится хлорида магния 42…44 %, при таком содержании солей кристаллы могут образоваться только после удаления избыточной влаги, которую наиболее рационально производить в вакуум-кристаллизаторе. Учитывая это, суспензию в вакуум-кристаллизаторе нагревают до указанной температуры и при доведении содержания в ней заявляемого содержания хлорида магния поддают суспензию на центрифугу, в которой отделяют осадок и подают его в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой его одновременно сушат при температуре 100…110 °С и измельчают до размера частиц 10…15 мкм, получая высокого качества бишофит по реакции (5.6), пригодный для изготовления строительных материалов высокого качества [140].

Фильтрат, отделенный на центрифуге, подают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой проводят одновременно сушку суспензии при температуре 100…110 °С и измельчение частиц до 10…15 мкм, при достижении концентрации хлорида кальция 48…49 вес.% получают по реакции (5.7) кристаллогидрат хлорида кальция высокого качества, который применяется для повышения прочности изделий из бетона дорожного полотна, но самое главное, для получения указанных выше химических реагентов [Там же].

Особенность предлагаемого способа очистки газов от хлора и хлористого водорода заключается в безотходности и использовании отходов производств, а также применении высокопроизводительного оборудования- комбинированных сушилок «кипящего слоя», совмещающих процессы измельчения и сушки (повышая производительность), последовательность которых изложена ниже.

Предлагаемый способ очистки газов с получением товарных продуктов проиллюстрирован технологической схемой (рис. 5.3). Отработку технологии очистки отходящего газа, содержащего хлориды железа, проводили на очистных сооружениях цеха производства железной лазури ОАО «Челак».

Предлагаемый способ очистки газов от хлора хлористого водорода проводят путем обработки их нагретой до температуры 90…95 °С водной суспензией в получаемой растворением в воде доломитовой пыли, подаваемой из бункера *1*, до 23...26 %-й концентрации из емкости *3*. При циркуляции суспензии в газосборнике *2* и скруббере *6*, подаваемой распылением насосом *5*, при температуре 130…140 °С и в скруббер *6* при температуре 120…130 °С до содержания в ней хлорида магния 42…44 вес.%, а для недопущения агрегации частиц в суспензии их измельчают в бисерной мельнице *4* перед подачей в скруббер *6*. При достиже-

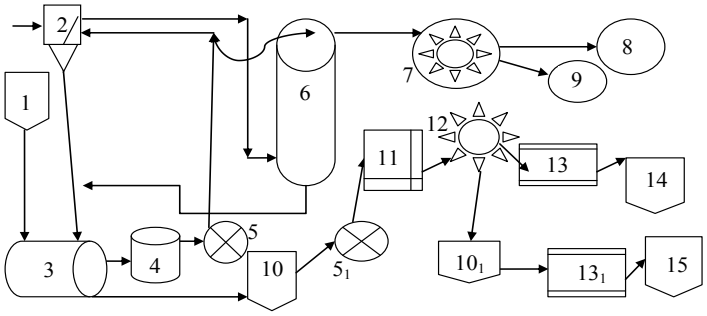

Рис. 5.3. Технологическая схема очистки газов и получение на их основе товарных продуктов: *1* — бункер для доломитовой пыли; *2* — газосборник; *3* — емкость для суспензии; *4* — бисерная мельница; *5* — насос для циркуляции; 5_1 — насос для подачи суспензии; *6* — скруббер для улавливания примесей с гидрозатвором; *7* — газодувка для отсасывания очищенного (дымового) газа; *8* — газгольдер; *9* — труба для дымового газа; *10*, 10_1 — промежуточные емкости; *11* — вакуум-кристаллизатор; *12* — центрифуга; *13*, 13_1 — комбинированные сушилки «кипящего слоя»; *14* — бункер для бишофита; *15* — бункер для кристаллогидрата хлорида кальция

нии в суспензии концентрации хлорида магния 42…44 вес.% емкость выводят из оборота и вводят новую, не допуская кристаллизации хлоридов, а очищенный от хлора газ газодувкой *7* направляют в газгольдер *8*, а дымовые газы в трубу *9*. Выведенную из оборота суспензию насосом 5_1 подают через промежуточную емкость *10* в вакуум-кристаллизатор *11*, в котором при температуре 110…120 °С повышают концентрацию хлорида магния до 46,79 %, после чего суспензию подают в центрифугу *12*, в которой отделяют кристаллогидраты хлорида магния и передают их в комбинированную сушилку «кипящего слоя» *13*, в которой суспензию одновременно подвергают сушке при температуре 100…110 °С и измельчению до размера частиц 10…15 мкм, получая бишофит, который направляют в бункер *14*. Фильтрат, отделенный центрифугой через промежуточную емкость 10_1, передают в комбинированной сушилке «кипящего слоя» 13_1, в которой при температуре 100…110 °С повышают содержание хлорида кальция до содержания 48…49 %, после чего протекают одновременно сушка и измельчение частиц до размеров 10…15 мкм, получают кристаллогидрат хлорида кальция, который направляют в бункер *15*. Качество продуктов, получаемых при использовании предлагаемого способа и оборудования, приведены в табл. 5.6.

Таблица 5.6

Качество получаемых вяжущих (для сравнения — по ГОСТу и ТУ)

Компонент	По ТУ 6-58-154-82	Бишофит опытный	По ГОСТ 450-79	Опытный хлорид кальция
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менее	90,0	94,0	0,5	0,6
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, %, не более	1,0	1,0	0,06	0,05
NaCl, %, не более	4,0	—	—	—
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менее	—	—	92,0	94,0
Растворимые соли, %, не более	3,0	2,5	0,5	0,5
Влага, %, не более	2,5	2,5	1,0	1,0

На разработанную технологию получен патент РФ № 2694351, 2018.

Таким образом, предлагаемый способ по сравнению с прототипом более эффективен, так как по этому способу не только перерабатываются отходы доломита, но и получают высокого качества продукты, которые пригодны для изготовления очень востребованных продуктов. Он улучшает экологическую обстановку окружающей среды, повышает производительность.

5.8. Способ переработки шламов гальванических производств

Известен способ переработки шламов гальванического производства, включающий обработку шлама с извлечением ионов металлов в раствор, отличающийся тем, что извлечение ионов металлов в раствор осуществляют обработкой шлама, взятого в виде суспензии с влажностью более 90 %, пирокатехином в количестве 0,7…0,9 л суспензии при перемешивании в течение 48 ч с последующим отделением осадка фильтрацией и выделением из раствора фильтрата пирокатехиновых комплексов металлов, применяемых в растениеводстве в качестве микроэлементов (патент РФ № 2022938 C22B **7**/00, 1996).

Этот способ имеет следующие недостатки: нет решения по переработке или использованию выделенного осадка; в гальваническом шламе различно содержание элементов, в связи с чем не все шламы пригодны для получения микроэлементов.

Наиболее близким по технической сущности является способ переработки шламов гальванических производств (патент РФ № 2170276, 2001), включающий выщелачивание тяжелых металлов 5…15 %-й серной кислотой при температуре 40…60 °С, отделение твердой фазы от раствора, выделение из раствора гидроксидов железа (III), хрома (III), меди и других тяжелых металлов, проведение электролиза, регенерацию серной кислоты пропусканием выщелачивающего раствора через анодные пространства электролизеров в обратном порядке с дальнейшим концентрированием его в низкотемпературном испарителе.

Недостатками этого способа являются: высокие энергетические затраты при электролизе суспензии и регенерации кислоты; отсутствие решения по переработке или использованию отделенной твердой фазы. Целью изобретения является разработка способа переработки шламов гальванических производств с применением отходов производств с низкими энергетическими затратами.

Поставленная задача решается путем применения для переработки шлама гальванического производства, содержащего (масс.%): Cr_2O_3 — 8,3; CuO_2 — 4,6; FeO — 5,3; гипс — остальное, вместо серной кислоты отработанного солянокислого раствора травления черных металлов, содержащего (масс.%): HCl — 5…6; $FeCl_2$ — 17…190; воды — 73…74; и нейтрализацию полученной суспензии до pH = 5,0…9,7 доломитовой пылю, получаемой прокаливанием доломита при температуре 900 °С, содержащей (масс.%) MgO — 20…30; CaO — 40…50; SiO_2 — 0,1…0,7; Al_2O_3 — 0,2…0,50; Fe_2O_3 — 0,2…0,5; прочие — 26…29 [146].

Приведенный состав доломитовой пыли образуется в значительных объемах при прокаливании доломита, не полностью используются, и его избыток вывозится в шламохранилища. Отработанные растворы травления металлов соляной кислотой образуется на предприятиях металлургической и химической промышленности также в большом объеме и не находит широкого промышленного применения. В то же время такие отходы являются ценным сырьем и пригодны для

получения строительных материалов, в том числе и кристаллогидратов хлоридов магния (бишофита) и кальция.

Сущность изобретения состоит в том, что в процессе переработки шлама его измельчение проводят в бисерной мельнице совместно с указанным отработанным солянокислым раствором до размера частиц 15 мкм, беря его в количестве, обеспечивающем только перевод оксидов металлов в хлориды, при этом в мельнице повышается температура (до 80…90 °С) и протекают реакции

$$Cr2O_3 + 6HCl = 2CrCl_3 + H_2O, \quad (5.11)$$

$$CuO + 2HCl = CuCl_2 + H_2O, \quad (5.12)$$

$$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O. \quad (5.13)$$

По окончании реакций суспензию охлаждают до 40…50 °С и фильтруют, отделяя от нее гипс, затем фильтрат нейтрализуют до pH = 4,5…9,7 приведенной выше доломитовой пылью, подавая ее в количестве, обеспечивающем образование гидроксидов хрома, меди и железа. Согласно ряду напряжения и растворимости хлоридов металла, в осадок магнием и кальцием (как более активными металлами) вытесняются последовательно гидроксиды хрома, меди и железа при pH, указанной выше доломитовой пылью, по приведенным ниже реакциям:

$$MgO + 2CaO + 2CrCl_3 + 3H_2O = MgCl_2 + 2CaCl_2 + 2Cr(OH)_3, \quad (5.14)$$

$$MgO + CaO + 2CuCl_2 + 2H_2O = MgCl_2 + CaCl_2 + 2Cu(OH)_2, \quad (5.15)$$

$$MgO + CaCl_2 + 2FeCl_2 + H_2O = MgCl_2 + CaCl_2 + 2Fe(OH)_2. \quad (5.16)$$

В связи с этим для более качественного разделения указанных гидроксидов нейтрализацию суспензии ведут последовательно в три стадии указанным реагентом:

– на первой стадии — до pH = 4,5…5,5, при этом в осадок выделяется гидроксид хрома;

– на второй стадии — до pH = 5,5…6,2, при этом в осадок выделяется гидроксид меди;

– на третей стадии — до pH = 6,2…8,0, при этом выделяется в осадок гидроксид железа.

Выделенные осадки наиболее экономично использовать как пигменты различных цветов, перерабатывая осадки приведенными ниже методами [41]:

1. Осадок гидроксида хрома подвергается одновременно сушке и измельчению в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре в зависимости от цвета пигмента: при температуре 640 °С получается $Cr(OH)_3 \cdot 3H_3O$ голубого цвета, при 610 °С — $Cr(OH)_3 \cdot 2{,}75H_3O$ зеленого, а при 550 °С — $Cr(OH)_3 \cdot 1{,}8H_3O$ темно-зеленого цвета.

2. На втором этапе выделенный осадок гидроксида меди подвергают одновременно сушке и измельчению в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 90…100 °С, не допуская его перехода в оксид. Такой гидроксид используется как пигмент (бременская синяя или зеленая) или применяется для изготовления высокого качества пигмента зелено-синего цвета — медянки.

3. На третьем этапе осадок гидроксида железа также подвергают одновременно сушке и измельчению в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 100…340 °С. В процессе сушки осадка в нем протекают реакции (5.17) — (5.19) и получаются следующих цветов пигменты: при температуре 100 °С образуется желтого цвета пигмент, при температуре 200 °С — черного, а при температуре 340 °С — красного цвета.

$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = 2Fe(OOH) + H_2O, \quad (5.17)$$

$$3Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = Fe_3O_4 + 3H_2O, \quad (5.18)$$

$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = Fe_2O_3 + 2H_2O. \quad (5.19)$$

Отделенный от осадков фильтрат, содержащий смесь хлоридов магния и кальция, при охлаждении в зависимости от температуры и содержания может образовывать с водой кристаллогидраты, приведенных в табл. 5.7 составов [191].

При охлаждении фильтрата до температуры ниже 116,7 °С и содержании в нем хлорида магния выше 46,79 % выделяется осадок — кристаллогидрат хлорида магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), а при температуре ниже 30,2 °С и содержании хлорида кальция выше 56,7 % кристаллизуется $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Кристаллогидрат хлорида магния (бишофит) является высокоактивным вяжущим и широко применяется для изготовления многих строительных материалов, а хлорид кальция ускоряет процессы твердение, повышая прочность и морозостойкость бетонов и строительного кирпича [140].

В связи с этим наиболее рационально переработку получаемых выше фильтратов, содержащих хлориды магния и кальция, перерабатывать совместно путем выпарки из них избыточной влаги в вакуум-кристаллизационной установке при температуре 120…130 °С, при этом происходит наряду с повышением концентрации раствора образование кристаллов хлоридов магния и кальция. Затем образующуюся суспензию передают шнеком в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой при температуре 120 °С происходит образование кристаллогидратов хлоридов магния и кальция по реакциям

$$MgCl_2 + 6H_2O = Mg \cdot Cl_2 \cdot 6H_2O, \quad (5.20)$$

$$CaCl_2 + 6H_2O = CaCl_2 \cdot 6H_2O. \quad (5.21)$$

Таблица 5.7

Химический состав выделяемых при охлаждении раствора кристаллогидратов

Соль	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С
Хлорид магния	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	46,79	116,7	–3,4…116,7
	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	56,88	181,5	116,7…181,5
	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	72,51	240,0	181,5…240,0
	$MgCl_2 \cdot H_2O$	84,07	285,0	240,0…285,0
Хлорид кальция	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	56,7	30,2	–25…30,2
	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	47,6	20,0	–20…56,6
	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	57,8	56,0	56,0…170,0
	$CaCl_2 \cdot H_2O$	75,0	175,5	175,5…260,0

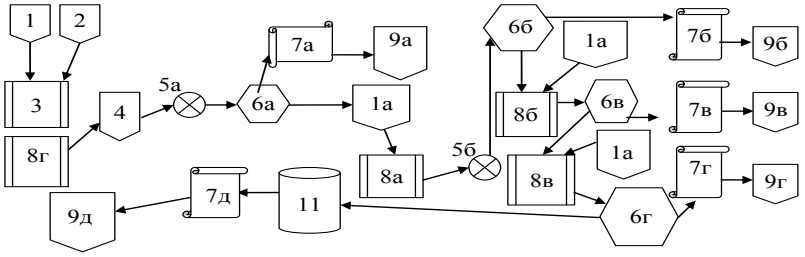

Рис. 5.4. Технологическая схема переработки шлама: *1* — бункера (1 — для шлама, *1а* — для доломитовой пыли); *2* — емкости (для отработанной соляной кислоты, фильтрата после отделения гипса, доломитовой пыли); *3* — бисерная мельница; *4* — промежуточная емкость; *5а* — насос для перекачки выщелоченной суспензии; *5б* — насос для перекачки фильтрата; *6* — фильтр-прессы (*6а* — для выщелоченной суспензии; *6б* — для нейтрализованной суспензии; *6в* — для суспензии после отделения гидроксида хрома; *6г* — для суспензии после отделения гидроксида меди; *6д* — для суспензии после отделения гидроксида железа); *7* — сушилки (*7а* — для гипса; *7б* — для гидроксида меди; *7в* — для гидроксида цинка; *7г* — для гидроксида железа; *7д* — для хлоридов магния и кальция); 8 — реакторы, оборудованные паровой рубашкой и мешалкой (*8а* — для нейтрализации фильтрата после отделения гипса; *8б* — для нейтрализации фильтрата после отделения гидроксида меди; *8в* — для нейтрализации фильтрата после отделения гидроксида меди; *8г* — для нейтрализации фильтрата после отделения всех металлов); *9* — бункера для готовой продукции (*9а* — для гипса; *9б* — для гидроксида меди; *9в* — для оксида цинка; *9г* — для оксида железа, *9д* — для кристаллогидратов хлоридов магния и кальция)

Получаемые при таких условиях кристаллогидраты хлоридов магния и кальция соответствуют действующим ТУ и ГОСТ. На разработанную технологию получен патент РФ № 2690328, 2018.

В связи с этим разработана и рекомендуется для внедрения приведенная на рис. 5.4 технологическая схема переработки таких шламов.

Получаемые пигменты и гипс по всем показателям соответствуют действующим техническим условиям на указанные продукты. Эффективность предлагаемого способа подтверждается приведенными данными, полученными при отработки условий переработки образца шлама в лаборатории.

Глава 6
ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИПСА

6.1. Модифицированный гипсэкономичное сырье для изготовления теплоизоляции

Одним из распространенных видов кальций содержащего сырья является гипс, встречающийся в природе в виде двуводного сульфат кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) и природного ангидрида ($CaSO_4$). Сырьем для получения гипса является сульфатные горные породы (двуводный гипс). Гипс получают также из содержащих сульфат отходов, например, путем нейтрализации оксидом кальция кислых сточных вод, содержащих серную кислоту и сульфаты различных металлов [35, 69].

Гипс строительный является продуктом обжига измельченного двуводного гипса. На некоторых заводах после обжига гипс подвергают измельчению. В отвердевшем состоянии гипс обладает невысокой прочностью 2…16 МПа. Формовочный гипс состоит также из полугидрата сульфата кальция, отличаясь от гипса строительного большей тонкостью помола. Высокопрочный гип (эстрихгипс) является продуктом тонкого помола α-полугидрата, получаемого в результате тепловой обработки в условиях, в которых вода из гипса выделяется в капельно-жидком состоянии. Такие условия создаются в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,15…0,3 МПа. При температурах обжига 800…950 °С помимо обезвоживания гипсового сырья происходит их частичная термическая диссоциация с образованием CaO, активизирующим химическое взаимодействие вяжущего с водой и ускоряющим процессы твердения.

Из двух водного гипса получают в основном при температуре 100…110 °С низкообжиговое вяжущее — строительный гипс и при 115…170 °С — высокопрочный гипс. При более высоких температурах обжига гипса (170…220 °С) образуется β- и α-обезвоженный полугидрат. При температуре 239…320 °С получают растворимый ангидрит, при 500…800 °С — нерастворимый ангидрит, а при температуре 800…1000 °С получается высокообжиговый эстрихгипс. Виды гипсовых вяжущих различных марок приведен в табл. 6.1 (ГОСТ 125-79).

Полугидрат, являющийся главной составной частью строительного гипса, получают при его нагревании при 110 °С и нормальном давлении. Он состоит из мелких кристаллов плотностью 2,67…2,68 г/см^2 и обладает повышенной водопотребностью. Альфа-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/см^2, обладающий пониженной водопотребностью, и повышенной прочностью.

Как и любые вяжущие вещества, гипсовые вяжущие при смешивании с водой образуют пластичное тесто, превращающееся со временем в камень в три этапа:

1. Подготовительный — образование раствора, насыщенного продуктами гидратации;

2. Период коллоидации (схватывание) — переход продукта в раствор в гелеобразном виде, минуя растворение;

Таблица 6.1

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

Марка	Предел прочности	
	при сжатии, ч (мин)	при изгибе, ч (мин)
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)

3. Период кристаллизации (твердение) — процесс перекристаллизации коллоидных частиц в большие кристаллы с образованием сростков.

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

$$CaSO_4\,0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O = CaSO_4{\cdot}2H_2O. \quad (6.1)$$

Схватывание (загустевание) гипсового теста начинается с образования рыхлой пространственной коагуляционной структуры, в которой кристаллики дигидрата связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми силами молекулярного сцепления. После загустевания происходит твердение, обусловленное ростом кристаллов новой фазы, их срастанием и образованием кристаллизационной структуры. Полученные гипсовые изделия сушат при 60…70 °С, что усиливает прочность контактов срастания кристаллов и самих изделий в связи с удалением пленочной воды.

Схватывание наступает через 2 ч, предел прочности при сжатии равен 10…20 МПа, а водостойкость несколько выше, чем у гипсовых вяжущих и ангидритового цемента. Отличительной особенностью гипсовых вяжущих веществ является их короткий срок схватывания, что создает определенное неудобство при производстве строительных работ.

Основными характеристиками гипсовых вяжущих служат сроки схватывания, тонкость помола, прочность при сжатии и растяжении, водопотребность и др. По срокам схватывания они разделяются на быстро-, нормально- и медленно твердеющие. 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. ГОСТ 125-79 предусматривает выпуск следующих вяжущих: быстротвердеющего (индекс А), с началом схватывания не ранее 2 мин, конец — не

позднее 15 мин; нормально твердеющего (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, оставшегося при просеивании на сите с ячейками размером в свету 0,2 мм. Установлены три степени помола: 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, чем по химической реакции гидратации. Избыток воды остается в порах, после испаряется, поэтому получаемый при твердении полуводного гипса гипсовый камень обладает высокой пористостью (40…60 % и более). Прочность гипсовых образцов, высушенных при температурах до 330 °С, в 2…2,5 раза выше прочности влажных образцов после 1,5 ч твердения.

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

Ангидридовый цемент, состоящий из безводного сульфата кальция, получают измельчением ангидрида, а также тонким измельчением природного ангидрита с добавкой катализатора. Высокообжиговый гипс (эстрихгипс) обладает низкой тепло- и звукопроводностью и применяется для изготовления теплоизоляционных полов, перекрытий и различных перегородок.

Обжиговые гипсовые вяжущие неводостойкие используются для изготовления изделий, эксплуатируемых внутри зданий (плиты, сухие смеси, отделочные растворы и т. д.). Для изготовления водостойких вяжущих применяется гипс различных марок, как, например, для изготовления бетонных блоков с добавкой цемента или асбоцемента, а также для изготовления гипсоцементно-пуццолановых, гипсоцементно-шлако-пуццолановых, композиционно ангидридовых вяжущих, гипсоизвестково-шлаковых вяжущих [35, 36].

6.2. Модифицированный гипс — перспективное сырье для теплоизоляции

В Челябинской области большие запасы природного сырья и отходов производств для получения гипсовых и ангидритовых вяжущих. Гипсовые материалы и изделия характеризуются высокими показателями свойств — легкость, малые

тепло- и звукопроводность, огнестойкость, декоративность и эстетичность на их составе изделий [185].

Гипсовые материалы соответствуют современным требованиям по огнестойкости, звукопоглощению, экологическим требованиям Международных стандартов ИСО 14000, начиная от добычи сырья и кончая утилизацией отходов, не требуют при их переработке больших трудо- и энергозатрат, времени, сложного технологического оборудования. Они могут изготовлять изделия различного функционального назначения, что позволяет отнести гипс к востребованным современным эффективным материалам. Однако применяемые гипсовые материалы не полностью удовлетворяют современным требованиям, что объясняется присущими им отрицательных свойств — высокой водопотребностью, неводостойкостью, значительной ползучестью при увлажнении, низкой прочностью, малой морозостойкостью и др. Сдерживает применение гипса также низкие механическая долговечность, проявляющаяся в ползучести конструкций в влажных условиях их применения. В связи с этим производство гипсовых вяжущих веществ и строительных материалов на их основе развивается в следующих двух направлениях:

1. Рост производства композиционных вяжущих с минеральными добавками и пониженным содержанием клинкера в портландцементе путем применения природного минерального сырья, энергетических затрат и объемов выбросов токсичных побочных продуктов в окружающую среду;

2. Увеличение разработок и повышение производства минеральных вяжущих с пониженным и низким потреблением энергоресурсов и объемами загрязнения окружающей среды должно быть направлено на применение модифицированных минеральных добавок — магнезиальных, гипсовых, известковых и др. [35].

6.3. Композиционные гипсовые материалы с добавками керамзитовой пыли

Принципиально важным в области применения гипса для изготовления строительных материалов является повышение его вяжущих свойств. Одним из направлений повышения качества гипса является применения модифицирования его различными активаторами, в качестве которых возможно применять отходы различных отраслей промышленности, сельского хозяйства и быта, как например, наименее энергоемкими и экологически чистыми являются гипсовые вяжущие вещества и их композиционные разновидности, разработанные научными школами МГСУ, ВНИИ строительных материалов и конструкций им. П. П. Будникова [64, 108].

Известно применение бездобавочных и композиционных гипсовых вяжущих с прочностью камня при сжатии в сухом состоянии от 10 до 70…80 МПа и коэффициентом размягчения от 0,3 до 0,9 с минеральными добавками следующего состава: молотого доменного и сталелитейного шлаков, золы, кварцевого песка, стеклобоя, известняка, доломита, отходов цеолитсодержащих пород, туфа, пемзы, керамического кирпича, керамзита, в том числе керамзитовой пыли, являющихся много тоннажным отходом промышленности строительных материалов, обладающей высокой гидравлической активностью.

Известны также отдельные исследования и разработки по применению гипсовых смесей с керамзитовой пылью. Однако комплексных исследований влияния

вида, состава и дисперсности керамзитовой пыли на свойства гипсовых композиционных материалов не проводилось. Повышение водостойкости гипсового изделия происходит при введении в их состав активных минеральных добавок и извести. Установлена эффективность применения в качестве активных минеральных добавок молотого доменного шлака.

В последнее время расширились исследования, в которых для существенного повышения водостойкости гипсовых композиций использовались комплексные активные минеральные добавки различной гидравлической активности, получаемые совместным их измельчением с различными суперпластификаторами [35]. Одновременно в нашей стране быстро росло производство гипсовых сухих строительных смесей (ССС), основная часть которых составляют штукатурные смеси, изготавливаемые из гипса и различных добавок, из которых особое воздействие оказывают водоудерживающие примеси.

В связи с этим было проведено теоретическое обоснование получения и разработка составов композиционных гипсовых изделий с добавкой керамзитовой пыли.

Эффективность керамзитовой пыли в составе композиционных гипсоизвестковокерамзитовых и гипсоизвестково-керамзито-шлаковых вяжущих растет с повышением суммарного содержания в ней кислых оксидов от 74,7 до 79,15 %, рентгеноаморфной фазы от 14 до 30 % и снижается содержание недегидратированной глины от 14,1 % до 9,5 %, при этом возрастает ее гидравлическая активность при удельной поверхности 500 м^2/кг, соответственно, с 377 до 462 мг/г, а также возрастает количество низкоосновных гидросиликатов кальция при их взаимодействии с известью на 25 %.

Исследованием также установлено, что при введении в оптимальных количествах добавок молотых до удельной поверхности 500 м^2/кг керамзитовой пыли и гранулированного доменного шлака совместно с добавками извести и суперпластификатора в состав композиционного гипсоизвестково-керамзито-шлакового вяжущего, повышается количество новообразованных низкоосновных гидросиликатов кальция, заполняющих поры с образованием более плотной и мелкозернистой структуры искусственного камня при уменьшении общей пористости на 34,4 %, объема открытых пор — на 14,2 %, росте прочности в 2,5 раза (Кр до 0,96), а также долговечности. При снижении содержания свободной $Ca(OH)_2$ создаются условий для прекращения образования и увеличении количества эттрингита в затвердевшем искусственном камне.

Увеличение молекулярной массы полиэтиленоксидов от 400 до 4 000 000 м^3/кг повышает водоудерживающую способность с 92 до 98 % растворных смесей на основе композиционных гипсоизвестково-керамзитовых и гипсоизвестково-керамзито-шлаковых вяжущих при повышении прочности сцепления растворов с основанием от 0,3 до 0,6 МПа и без снижения прочности при сжатии и изгибе. Экономическая и экологическая эффективность состоит в изготовлении композиционных гипсовых вяжущих с экономией строительного гипса до 30…60 % за счет введения в состав гипса указанных добавок отходов промышленности. Техническая эффективность обеспечивается применением разработанных новых составов вяжущих, ССС и бетонов на их основе со свойствами, соответствующими нормативным требованиям.

Разработаны проекты технических условий на композиционные гипсоизвестково-керамзитовые и гипсоизвестково-керамзито-шлаковые вяжущие и штукатурные сухие строительные смеси на их основе и технологические регламенты на их производство.

Произведен выпуск опытно-промышленной партии штукатурных сухих строительных смесей на основе композиционных гипсоизвестково-керамзитовых и гипсоизвестково-керамзито-шлаковых вяжущих на ООО «Казанский завод силикатных стеновых материалов», которые были апробированы при выполнении внутренних и наружных штукатурных работ на объектах ООО «Казремстрой» (Казань) [50,122].

6.4. Расширение применения гипса для получения теплоизоляционных изделий

Повышение физико-технических свойств гипсовых материалов и изделий может быть выполнено путем создания кристаллогидратных новообразований повышенной плотности и прочности за счет использования различных наномодификаторов путем применения их для изготовления гипсовых материалов и изделий на основе природного и техногенного сырья. Для реализации такой технической проблемы необходимо было разработать теоретические положения получения эффективных гипсовых материалов и изделий путем наномодифицирования их структуры и технологий их производства с использованием ультра- и нанодисперсных модификаторов. На основе проведенных исследований разработаны и научно обоснованы приведенные ниже закономерности процессов получения высокого качества гипсовых материалов и изделий [150].

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования по улучшению эксплуатационных свойств гипсовых материалов в МГСУ, ВНИИСТРОМе им. П. П. Будникова, КГАСУ, ИжГТУ были разработаны теоретические основы повышения эффективности гипсовых вяжущих и бетонов на их основе созданием гидравлических композиционных гипсовых вяжущих смешиванием в оптимальных соотношениях исходных гипсовых вяжущих с органо-минеральным модификатором, получаемым совместной механо-химической активацией портландцемента, кремнеземистых и химических добавок, при твердении которых образуются стабильные, водонерастворимые, цементирующие гидратные новообразования, формирующие новый тип структуры, обеспечивающей высокие показатели свойств в начальный и последующий периоды.

В связи с тем, что полностью не изучены особенности структурообразования материалов на основе сульфата кальция и возможности управления структурой при их модифицировании ультра- и нанодисперсными порошками была разработана научная концепция, согласно которой гипсовый камень, формирующийся при гидратации гипсового или ангидритового вяжущего, должен за счет введения ультра- и нанодисперсных добавок обеспечивать образование структурную модификацию кристаллогидратных новообразований в твердеющем гипсовом камне.

Ультра- и нанодисперсные порошки при их введении в гипсовые и ангидритовые композиции изменяют размер и морфологию кристаллических новообразований и обеспечивают формирование упорядоченной, более плотной и однород-

ной мелкокристаллической структуры композиционного материала, что снижает дефектность структуры, пористость и увеличивает площади контактов кристаллогидратов, повышая физико-механические показатели гипсовых материала, что достигается выполнением следующих требований [151,173]:

1. Определить влияние природы, метода диспергирования, способа введения и содержания ультра- и нанодисперсных модификаторов на структурную модификацию и свойства гипсовых и ангидритовых композиционных материалов и изделий на их основе.

2. Обеспечить повышение дисперсности кристаллогидратных новообразований, образующихся при кристаллизации гипсового камня с целью уплотнения структуры и увеличения площади межкристаллитных контактов, упрочняющих вяжущую гипсовую матрицу в композиционном материале;

3. Определить условия формирования мелкокристаллической структуры повышенной плотности и высокоразвитой поверхности ультра и нанодисперсных добавок, формирующей высокоплотные мелкокристаллические новообразования предопределяющие создание поверхности ультра- и нанодисперсных частиц кристаллогидратных образований повышенной плотности, что позволит сформировать структуру гипсовой матрицы, обеспечивающей не только повышение механических характеристик гипсовым композиционным материалам, но и придать им лучшую водостойкость за счет ограничения межкристаллитной пористости и увеличения плотности затвердевшей гипсовой матрицы.

На основании результатов теоретических исследований и выдвинутой научной концепции модификации структуры гипсового камня ультра- и нанодисперсными добавками, разработаны теоретические положения создания эффективных композиционных материалов на основе гипса и ангидрита. Значительного повышения эффективности композиционных материалов можно достичь при структуризации твердеющего гипсового или ангидритового камня путем изменения морфологии новообразований воздействием ультра- и нанодисперсных добавок, которые формируют новый тип структуры, обеспечивающей высокие показатели свойств твердения композиционного материала.

Ультра- и нанодисперсные добавки, введенные в гипсовые и ангидритовые композиции, изменяют размер и морфологию кристаллов, обеспечивая формирование упорядоченной, более плотной и однородной мелкокристаллической структуры композиционного материала, снижающей дефектность структуры, пористости и увеличивающей площади межкристаллитных контактов, что обуславливает повышение прочности и долговечности сформировавшейся структуры затвердевших гипсовых и ангидритовых вяжущих и бетонов на их основе.

В соответствии с изложенными теоретическими положениями образующуюся структуру композиционного гипсосодержащего материала, модифицированного ультра- и нанодисперсными добавками можно представить в виде следующей модели. Структурированные кристаллы дигидрата сульфата кальция формируют плотную структуру гипсового камня, включающего мелкокристаллические новообразования повышенной плотности, с большой площадью межкристаллитных контактов [173].

Такая структуризация гипсовой матрицы позволит сформировать структуру гипсовой матрицы, обеспечивающей не только повышение механических ха-

рактеристик гипсовым композиционным материалам, но и придать им лучшую водостойкость за счет ограничения межкристаллитной пористости и увеличения плотности затвердевшей гипсовой матрицы. Существенное повышение физико-механических характеристик может быть достигнуто с проявлением синергетического эффекта, возникающего при совместном воздействии ультра- и нанодисперсных добавок в сочетании с ПАВ, предназначенных для диспергирования и устойчивости добавок на этапе приготовления дисперсий, а далее диспергирования формирующихся кристаллогидратных новообразований на основе дигидрата сульфата кальция. Это изменяет микроструктуру затвердевшего гипсового камня, способствуя повышению прочности, водостойкости и долговечности затвердевшего гипсового материала.

Таким образом, в результате проведенных исследований были разработаны, предложены для внедрения и частично внедрены приведенные ниже мероприятия [64, 173]:

1. Разработаны теоретические основы модифицирования структуры и свойств материалов на основе гипса и ангидрита, экспериментально подтверждена возможность структуризации гипсовой вяжущей матрицы использованием ультра- и нанодисперсных добавок, обеспечивающих получение гипсового камня повышенной прочности.

2. Установлено, что ультра- и нанодисперсные порошки при их введении в гипсовые и ангидритовые композиции изменяют размер и морфологию кристаллических новообразований, способствуя формированию более плотной и однородной мелкокристаллической структуры композиционного материала, что приводит к снижению дефектности структуры, пористости и увеличению площади контактов кристаллогидратов, повышая физико-механические свойства гипсовых материалов.

3. Предложены модифицирующие добавки на основе ультра- и нанодисперсных систем, улучшающих физико-технические свойства гипсовых и ангидритовых материалов, введение которых соответственно в количестве 1…3 % и 0,0024…0,01 % от массы вяжущего обеспечивают структурирование ангидритовой матрицы с формированием кристаллогидратных новообразований повышенной плотности и прочности.

4. Проведение модифицирование указанными добавками повышают прочность композиционного материала на основе ангидрита при оптимальном содержании ультрадисперсных добавок в количестве 3…4 % от массы ангидрита на 70…100 %, при использовании нанодисперсного модификатора прирост прочности достигнут до 2,8 раз при содержании добавки 0,0024 % (а. с. № 933472,1982; а. с № 967996,1982; патент на полезную модель 90 3, 2010).

5. Предложены составы модифицированных гипсовых композиций различного назначения с использованием техногенного ангидрита (фторангидрита) позволяют получать эффективные теплоизоляционные и теплоизоляционно-конструкционные материалы и изделия на их основе, включая фторангидритовые композиции для устройства наливных полов (а. с. № 1158531, 1985; а. с. № 1180362, 1985).

6. Разработаны технологии и оборудование для производства эффективных гипсовых пазогребневых перегородочных плит, пеногипсобетонов, используемых

в малоэтажном строительстве, а также для изготовления модифицированных ССС и прессованных декоративных плит (а. с. № 1114644,1984; а. с. № 1100264, 1984).

7. Разработанные модифицированные гипсовые и ангидритовые композиционные материалы применяются в качестве конструкционных, теплоизоляционных и отделочных материалов при строительстве жилых и гражданских зданий (а. с. № 1252322, 1986; 81; патент РФ № 2213717, 2003).

8. Предложенные мероприятия применяются заводом строительных материалов и изделий ООО «Фоника- Гипс» в районе с. Сюкеево Камско-Устьинского района Республики Татарстан, а ООО «ВОЛМА-Волгоград» выпущены опытные партии и освоено промышленное производство модифицированных гипсовых сухих строительных смесей различного назначения (а. с. № 1698229, 1991; патент РФ № 2231508, 2004).

9. Разработанные технология и технологическая линия по выпуску эффективных гипсовых перегородочных пазогребневых плит высшей категории качества по ГОСТ 642883 внедрены в ЗАО «Самарский гипсовый комбинат», ООО «Уфимская гипсовая компания», ООО «Евростиль» (г. Избербаш, Дагестан), ООО «Альфа» (Красноярск) и др.; в ООО «Уфимская гипсовая компания» на основе модифицированного гипсового вяжущего освоено производство пеногипсобетонных стеновых блоков и осуществлено массовое строительство малоэтажных домов; разработанные составы гипсо- и ангидритпенобетона нашли применение при возведении зданий в ООО «МонолитПроектМонтаж»;

6.5. Влияние хлоридов и бишофита на вяжущие свойства гипса

Известен способ получения бишофита из рассолов обработкой последних известняком с последующим осаждением гидроксида магния и карбонизацией образовавшейся пульпы, после чего осажденный гидроксид магния отделяют от маточного раствора, содержащего хлориды натрия, калия, и кальция и вновь распульповывают в маточном растворе с последующей карбонизацией полученной пульпы до остаточного содержания в ней хлорида кальция в растворе до 3,5 г/л, а образовавшийся карбонат кальция отделяют и перерабатывают в известь и углекислый газ (патент РФ № 2051865, C01F 5/30, 1996].

Указанный способ имеет следующие недостатки: сложная технологическая схема получения бишофита; не экономично применять карбонаты для получения извести и углекислого газа.

Известно взаимодействие соляной кислоты с карбонатом магния, отличающийся тем, что для получения указанного хлорида в качестве соляной кислоты используют абгазную соляную кислоту, проводя реакцию при температуре 40…90 °С и постоянном перемешивании реакционной смеси, а соотношение абгазной соляной кислоты и карбоната магния равно (0,4…0,6) : (0,4…0,6) (патент РФ № 2436733, C01F 5|30, 2011).

Однако и этот способ также имеет следующие недостатки:

1. Для получения хлорида магния не экономично использовать дефицитное сырье- карбонат магния и соляную кислоту;

2. Высокие энергозатраты на выпарку избыточной влаги.

Задачей предлагаемого способа является разработка эффективного способа получения технического бишофита и его смеси с гипсом с использованием отходов производства.

Для решения этой задачи использовали вместо природного карбоната магния доломитовую пыль, получаемую при добыче и измельчении доломита, и пыль-унос, получаемую при прокаливании доломита при температуре 600…750 °С, химический состав которых приведен в табл. 6.2 [69, 71].

Таблица 6.2

Химический состав применяемого в процессе основного сырья, масс.%

Сырье	$MgCO_3$	$CaCO_3$	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
Доломитовая пыль шахты «Магнезиальная»	43,4	51,2	(28)	(21)	1,9...3,9	0,6…0,8	0,7…1,2
Доломитовая пыль	7…10*	—	4…5	80…85	0,2…0,7	0,1..0,7	0,2...0,5

* $MgO{\cdot}CaCO_3$.

Для обработки отходов доломита был применен отработанный солянокислый раствор травления металлов, который в больших объемах образуется на предприятиях металлургической и химической промышленности и не находит широкого применения. В связи с этим на первой стадии процесса для обработки доломитовой пыли был применен отработанный раствор, содержащей 3…4 % HCl, 19…20 % $FeCl_2$, 76…78 % воды.

Сущность изобретения состоит в том, что обработку пыли доломита проводят указанным отработанным солянокислым раствором, беря его в количестве, обеспечивающем перевод карбонатов магнии и кальция в хлориды, а хлорида железа- в гидроксид железа. Отработку условий процесса проводили на стендовой установке (рис. 6.1) в реакторе указанным раствором путем подачи его и пыли

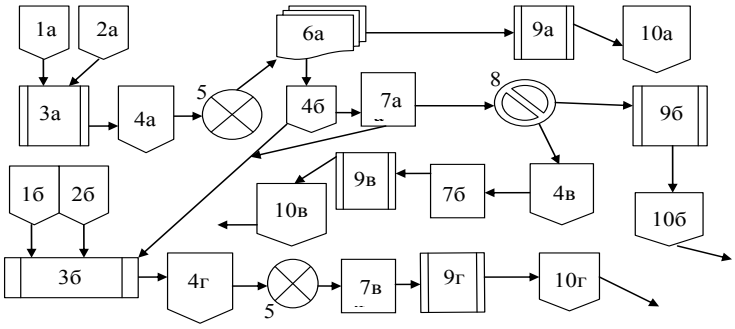

Рис. 6.1. Технологическая схема получения бишофита и его смеси с гипсом: *1а, 1б* — бункеры для доломитовой пыли; *2а* — емкость для солянокислых растворов; *2б* — емкость для сернокислых растворов; *3а, 3б* — реакторы; *4а, 4б, 4в и 4г* — промежуточные емкости; *5* — насос; *6а* — фильтр; *7* — вакуум-кристаллизатор (*7а* — для выпарки раствора смеси хлоридов магния и кальция, *7б* — для выпарки раствора хлорида кальция, *7в* — для выпарки смеси хлоридов и гидроксида железа); *8* — центрифуга; *9а–9г* — комбинированные сушилки «кипящего слоя» с конденсатором паров (*9а* — для сушки гидроксида железа, *9б* — для сушки кристаллогидрата хлорида кальция, *9в* — для кристаллизации и сушки бишофита, *9г* — для сушки смеси бишофита и гипса); *10* — бункеры для готовой продукции (*10а* — для пигмента, *10б* — для бишофита, *10в* — для кристаллогидрата хлорида кальция, *10г* — для смеси бишофита и гипса)

доломита и продувке суспензии воздухом, при этом в реакторе повышается температура до 130…140 °С и протекает реакция

$$MgCO_3 \cdot CaCO_3 + 2HCl + FeCl_2 + {}^1/_2O_2 = \\ = MgCl_2 + CaCl_2 + Fe(OH)_2\downarrow + 2CO_2\uparrow. \quad (6.2)$$

Для получения бишофита наиболее рационально из полученной суспензии отделить выпавший в осадок гидроксид железа и непрореагированные примеси оксидов алюминия и кремния путем фильтрования ее в горячем виде на фильтре. Отделенный осадок подвергается одновременной сушки и измельчению в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 110…320 °С, которая применяется в зависимости от цвета получаемого в осадке пигмента: при110 °С пигмент имеет желтый цвет, а при 320 °С — красный цвет и протекают следующие реакции:

$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = 2Fe(OOH) + H_2O, \quad (6.3)$$

$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = Fe_2O_3 + 2H_2O. \quad (6.4)$$

При охлаждении фильтрата в нем образуются в зависимости от температуры приведенные в табл. 6.3 кристаллогидраты [191].

Начало кристаллизации хлорида магния зависит не только от температуры суспензии, но и от его растворимости в воде. При охлаждении суспензии до температуры ниже 116,7 °С и содержания хлорида магния в суспензии выше 46,79 % выделяется осадок бишофита ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), а при температуре ниже 30,2 °С и содержании хлорида кальция выше 56.7: кристаллизуется $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Согласно приведенной выше реакции (2) после отделения осадка в нем содержится хлорида магния 27,8 %, а хлорида кальция — 29,4 %. При таком содержании хлоридов при охлаждении до указанных температур не образуются кристаллогидраты как хлорида магния, так и хлорида кальция, что требует проведения выпарки избыточной воды.

Выпарку избыточной воды наиболее рационально проводить в вакуум-кристаллизаторе при температуре с 40…50 °С. При охлаждении в суспензии в процес-

Таблица 6.3

Химический состав выделяемых при охлаждении раствора кристаллогидратов

Соль	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С
Хлорид магния	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$*	46,79	116,7	–3,4…116,7
	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	56,88	181,5	116,7…181,5
	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	72,51	240,0	181,5…240,0
	$MgCl_2 \cdot H_2O$	84,07	285,0	240,0…285,0
Хлорид кальция	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	56,7	30,2	–25…30,2
	$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	47,6	20,0	–20…56,6
	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	57,8	56,0	56,0…170,0
	$CaCl_2 \cdot H_2O$	75,0	175,5	175,5…260,0
Сульфат кальция	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	76,0	60	60…70
	$CaSO_4 \cdot {}^1/_2HO$	85,7	13	13…100

се выпарки избыточной воды до указанной температуры повышается концентрация хлорида магния до 45…46 %, а хлорида кальция — до 46,5…47,2 % и протекает процесс образования кристаллогидрата хлорида магния по реакции 5 (кристаллогидрат хлорида кальция при таких условиях не образуется в связи недостатком содержания хлорида кальция и температуры).

После окончания реакции образующуюся суспензию подают в центрифугу, в которой отделяется кристаллогидрат хлорида магния, и далее из нее шнеком передается в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой паста одновременно сушится и измельчается при температуре 100…110 °С и получаемый бишофит с небольшой примесью хлорида кальция транспортером подается в бункер.

Отделенный в центрифуге фильтрат, содержащий хлорид кальция и избыточную влагу, передается в вакуум-кристаллизатор, где при температуре 40…50 °С протекает реакция (6.5) и образуется кристаллогидрат хлорида кальция, который далее шнеком передается в комбинированную сушилку кипящего слоя, одновременно сушится и измельчается при температуре 100…110 °С и получаемый кристаллогидрат хлорида кальция транспортером подается в бункер готовой продукции.

$$MgCl_2 + 6H_2O = MgCl_2 \cdot 6H_2O. \quad (6.5)$$

Полученный таким способом кристаллогидрат хлорида кальция требует применения высокого расхода энергии для выпарки избыточной воды и не находит широкого промышленного применения. В связи с этим наиболее рационально использовать получаемые хлориды магния и кальция для получая вяжущего, которое в больших объемах применяется для изготовления теплоизоляционных материалов (облицовочных плит, заливных полов и т. д.). Таким вяжущим является смесь бишофита и гипса, которую наиболее рационально получать из выделяемого фильтрата, содержащего хлорид кальция, или совместно с фильтратом после отделения гидроксида железа, содержащем смесь хлоридов, путем обработки их доломитовой пылью-уносом и отработанным раствором травления металлов серной кислотой, например, содержащей 4…5 % H_2SO_4 и 18…20 % $FeSO_4$, по реакциям [35]:

$$CaCl_2 + MgO + H_2SO_4 + FeSO_4 = CaSO_4 + Fe(OH)_2 + MgCl_2, \quad (6.6)$$

$$CaCl_2 + MgCl_2 + MgO + H_2SO_4 + FeSO_4 = CaSO_4 + Fe(OH)_2 + 2MgCl_2. \quad (6.7)$$

После обработки суспензии указанным раствором получаемую смесь подвергают одновременно сушке и измельчению в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 110…320 °С протекает реакция (6.2) или (6.3) в зависимости от цвета получаемого в осадке пигмента: при110 °С смесь имеет желтый, а при 320 °С — красный цвет. Одновременно с образованием пигмента в сушилке образуется бишофит по описанной выше реакции (6.5) и гипс по реакции (6.8).

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O. \quad (6.8)$$

Получаемая смесь бишофита и гипса обладает высокими вяжущими свойствами, что подтверждается приведенными данными в табл. 6.4.

Смесь, содержащий гипс, бишофит и пигмент, пригодна для изготовления высокого качества теплоизоляционных изделий, что подтверждается получением

Таблица 6.4

Сравнительные показатели качества получаемого бишофита и по ТУ 6-154-82

Показатель, массовая доля	ТУ 6-58-154-82	Из отходов доломита		$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	Бишофит из Волгограда
		смесь бишофита и гипса	бишофит		
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менее	90,0	58,5	94,0	1,3	89,0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, %, не менее	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не более	4,0*	—	—	—	8,6
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, %, не более	—	37,0	1,5	92,7	1,0
Растворимых солей, %	3,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Влаги, %, не более	2,5	2,5	2,5	2,5	1,0

* 4NaCl.

опытных образцов и указанных теплоизоляционных изделий из аналогичного состава сырья. Направлена заявка на изобретение.

Таким образом, предлагаемый способ по сравнению с прототипом более эффективен, так как по этому способу не только перерабатываются отходы доломита, но и получают высокого качества вяжущие, на основе которых возможно получать высокой прочности изделия при добавке к нему оксида магния (в соотношении 1:3) составов [35]

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O + nMgO + mH_2O = MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O \qquad (6.9)$$

или

$$MgCl_2 \cdot 9Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O. \qquad (6.10)$$

Технологическая схема переработки отходов доломита и отработанных солянокислых растворов травления металлов приведена на рис. 6.1.

6.6. Влияние на качества гипса горькой соли

При очистке отходящих газов (пиролизного газа или дымовых газов от сжигания его или других углеводородов) от оксидов серы в теплоэнергетике, в металлургии и в других отраслях народного хозяйства с аналогичным составом отходящих газов с получением высокого качества вяжущих- гипса и горькой соли, используемых для изготовлении высокопрочных покрытий и промышленных полов, теплоизоляционных ксилолитовых полов и плиток, фибролитовых плит, самовыравнивающихся строительных смесей (ССС), пено- и газобетонов, стекломагнезиальных листов (СМЛ) и т. д.

Известен способ очистки печных газов производства сульфида натрия от сероводорода и диоксида серы путем их промывки, отличающийся тем, что промывку осуществляют при pH = 7,5…10,0 суспензией, полученной при репульпации в воде шламоотхода производства сульфида натрия со стадии его отмывки и предварительно обработанной сульфатом железа, причем суспензию готовят при массовом соотношении вода: шлам в пределах (4…9):1, предпочтительно 5,6:1 (а. с. № 2054307, 1996)

Указанный способ имеет следующие недостатки: получаемый токсичный отход не находит промышленного применения; отсутствие шлама сульфида натрия на многих предприятиях, а изготавливать его из промышленного сырья не экономично.

Наиболее близким по содержанию и достигаемому эффекту является способ очистки отходящих газов от оксидов серы, включающий непрерывное контактирование их в абсорбционной колонне с водным абсорбентом, содержащим гидроксид магния, отличающийся тем, что, с целью предотвращения отложений на оборудовании, водный абсорбент продуктов нейтрализации с первой стадии подают на вторую стадию нейтрализации, предварительно подвергая его порошкованию с помощью размольного устройства, водный абсорбент с продуктами нейтрализации с второй стадии нейтрализации подают на разделение его на твердую и жидкую фазы, твердую фазу в виде водного шлама подают на первую стадию нейтрализации в качестве нейтрализующего агента, а жидкую фазу, не содержащую твердых частиц, подают в абсорбционную колонну в качестве водного абсорбента, проводя процесс очистки газа при pH в пределах от 5,9 до 6,0 и температуре 55 °С, а pH суспензии второго реакционного бака равен 9,0 (патент РФ № 2014877, C01B 17/60, B01D 53/34, 1996).

Указанный способ также имеет следующие недостатки: применяется сложная технологическая схема процесса очистки отходящих газов; не экономично использовать для нейтрализации серосодержащих газов дорогостоящий гидроксид магния; получаемые в процессе очистки серосодержащих газов продукты (смесь $MgSO_4$ $MgSO_4$,·$Mg(HSO_4)_2$) не находят промышленного применения.

В связи с этим для повышения эффективности процесса очистки отходящих газов (пиролизного газа или получаемых при сжигании его или углеводородов дымовых газов) от оксидов серы предлагается связывать их оксидами магния и кальция суспензии доломитовой пыли, получая гипс и горькую соль и товарные продуты на их основе.

Поставленная цель достигается применением для очистки отходящих газов от оксидов серы доломитовой суспензией 20…25 %-й концентрации, получаемой растворением в воде доломитовой пыли-уноса, выделяемой при прокаливании доломита при температуре выше 900 °С и содержащей, масс.%: 38 MgO, 52 CaO; 3,9 SiO_2; (0,8…2,2) FeO и 2,68 R_2O_3. Такая пыль не находит широкого применения и вывозится для временного хранения в хранилища [162].

Процесс очистки указанных газов от оксидов серы ведется путем связывания серосодержащих газов оксидами кальция и магния с получением гипса и горькой соли или их смеси и товарных продуктов на их основе по технологическому процессу, схема которого приведена далее (рис. 6.2). Особенность предлагаемого способа очистки газов от оксидов серы заключается в том, что поступающий в газосборник *2* пиролизный газ или дымовые газы, получаемые от сжигания его в печи или содержащего углеводороды сырья, охлаждаются с температуры 700…800 °С до 110…120 °С путем подачи распылением суспензии указанного состава из емкости *3* насосом *4*, нагретой до температуры 90…95 °С, которая, испаряясь, снижает мгновенно температуру газов до указанного выше предела. При контакте отходящего газа с суспензией образуются сульфаты магний и кальция и частично протекают реакции

$$MgO + SO_2 + {}^1/_2O_2 = MgSO_4, \quad (6.11)$$

$$CaO + SO_2 + {}^1/_2O_2 = CaSO_4. \quad (6.12)$$

Охлажденный и частично очищенный газ от оксидов серы поступает в нижнюю часть скруббера *6*, навстречу ему в верхнюю часть скруббера одновременно распылением подается тем же насосом суспензия. При контакте суспензии с газом он охлаждается до температуры 80…90 °С и протекают реакции (6.11) и (6.12). Связывание оксидов серы оксидами магния и кальция происходит путем многократной циркуляции суспензии, применяемой в качестве орошаемой жидкости, при этом в газе возрастает концентрация оксида серы, что повышает эффективность его связывания оксидами кальция и магния. Очищенный от оксидов серы газ из скруббера *6* отсасывается газодувкой *7* и подается в газгольдер *8*.

При достижении в суспензии содержания сульфата магния 42…45 % емкость *3* выводят из оборота и вводят подготовленную к работе резервную емкость, а из выведенной из оборота емкости суспензию подают в емкость *5* и далее насосом 4_1 — на фильтр-пресс *9*, в котором суспензию в горячем виде подвергают фильтрованию, отделяя от нее непрореагированные примеси, которые собирают в бункере 1_1. При охлаждении суспензии в зависимости от ее температуры и концентрации сульфатов кальция и магния происходит выделение приведенных в табл. 6. 5 кристаллогидратов [191].

При охлаждении суспензии до температуры 50…60 °С в вакуум-кристаллизаторе 10 в ней образуются кристаллы гипса по реакции

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O. \quad (6.13)$$

Образующиеся кристаллы гипса отделяют на центрифуге *11* и подвергают их сушке и измельчению при температуре 80…90 °С, получая гипс, соответствующий действующему ГОСТу. Однако применение такого состава гипса не обеспечивает без специальной обработки получение высокого качества строительных изделий (облицовочных плит, стеновых перегородок, панелей и т. д.). Гипс в отвердевшем состоянии обладает невысокой прочностью на сжатие — 2...16 Мпа, и прочность ее уменьшается с увлажнением образцов. Гипс высокопрочный является продук-

Таблица 6.5

Свойства выделяемых кристаллогидратов и условий их образования и растворимости

Соль	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллогидрате, %	Начала кристаллизации, °С	Устойчивость, °С
Сульфат кальция	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	79,1	60,0	0,0…60
	$CaSO_4$	—	Выше 60,0	Выше 60
Сульфат магния	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	48,78	20,0	20…48
	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	52,63	48,0	48…87
	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$	57,14	92,0	87…92
	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	62,50	92,0	87….92
	$MgSO_4 \cdot 3H_2O$	68,96	106,0	106…122
	$MgSO_4 \cdot 2H2_2O$	76,92	124,0	122…124
	$MgSO_4 \cdot H_2O$	86,95	169,0	161…169

* $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ получается термообработкой гипса выше 120 °С.

том тонкого помола α-полугидрата, получаемого в результате тепловой обработки в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,15...0,3 МПа. Вместо автоклава возможно использовать в качестве тепловой среды водных растворов некоторые соли (хлористый кальций, известь). Добавка извести (CaO) активизирует химическое взаимодействие гипса с водой, ускоряет процессы твердения, повышая предел прочности изделий, получаемых на его основе при сжатии до10...20 МПа [56].

В связи с этим в промышленных условиях для получения строительного гипса высокого качества природный гипс подвергают термической обработке в запарочных аппаратах (паровых котлах) при температуре 140…190 °С и давлении 1,3 ат в течение 1,0…1,5 ч, получая при этом 15 % строительного гипса первого сорта и 25 % — второго сорта. Время обработки и качество получаемого строительного гипса зависит также от его дисперсности, скорости перемешивания реакционной массы и наличия в ней примеси.

Получаемые с использованием гипса 1 сорта изделия имеют прочность при сжатии через 1,5 ч не менее 55 МПа, а 2 сорта — не менее 40 МПа. Примесь извести в гипсе, действующая как катализатор, повышает прочность изделий до 60 МПа [191].

При увеличении добавки к сульфату кальция извести (CaO), повышении температуры до 140 °С и дисперсности качество получаемого гипса и прочность строительных изделий повышается, что объясняется образованием более прочной структуры гипсосодержащей структуры по реакции

$$CaSO_4 + 2H_2O + nCaO + mH_2O = CaSO_4 \cdot 3CaO \cdot 11H_2O. \qquad (6.14)$$

Повышение качество изделий на основе такого гипса объясняется процессом сополимеризации сульфатов кальция с оксидом кальция по схеме

$$2CaSO_4 + CaO_x \rightarrow CaSO_4 - (\text{-}Ca\text{-}O - Ca\text{-})_x - CaSO_4. \qquad (6.15)$$

Учитывая все это, для сокращения времени обработки и получения строительного гипса высокого качества разработан и рекомендован для внедрения способ повышения его качества путем одновременной сушки и измельчения суспензии в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 135…140 °С, дисперсности частиц 6…8 мкм и времени обработки 30…40 мин. При таких условиях в кипящем слое комбинированной сушилки создается парогазовая смесь (типа смеси парового котла) и происходит образование более прочной структуры гипса, изделия из которого имеют прочность при сжатии до 80 МПа.

После отделения суспензии гипса на центрифуге *11* фильтрат направляют в вакуум-кристаллизатор *7а*, где при его охлаждают до температуры 20…48 °С образуются кристаллы горькой соли по приведенной ниже реакции (6.16):

$$MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O. \qquad (6.16)$$

После сушки такой суспензии в муфельной печи при температуре 120 °С (при проведении исследований) получается горькая соль, прочность строительных изделий из которой 50…70 МПа [187].

В процессе обработки протекает реакция

$$MgSO_4 + 7H_2O + nMgO + mH_2O = MgSO_4 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O. \quad (6.17)$$

Повышение качество изделий на основе такой горькой соли объясняется процессом сополимеризации сульфата магния и оксида магния по реакции

$$MgSO_4 + MgO_x \rightarrow MgSO_4 - (-Mg-O - Mg-)_x - MgSO_4. \quad (6.18)$$

Полученные строительные изделия на основе такой горькой соли имеют прочность при сжатии 80…90 МПа. Однако при переработке выведенной из оборота суспензии по существующим технологиям из гипса и горькой соли получались строительные изделия различной прочности (соответственно 55 и 70 МПа), что и не позволяло их совместное получение и использование. Учитывая приведенные результаты, разработана и рекомендована к внедрению технология выведенной из оборота указанного выше состава суспензии с получением высокого качества смеси гипса и горькой соли, особенность которой заключается в том, что суспензию после отделения от нее не прореагированной примеси на фильтр-прессе *9* направляют в промежуточную емкость $5_а$, в которую из бункера *1* добавляют указанной выше доломитовой пыли в количестве, равном трех кратному содержанию сульфата магния. После чего смесь направляют в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой проводят одновременную сушку и измельчение смеси при температуре 130…140 °С, дисперсности частиц 6…8 мкм и времени обработки 30…40 мин.

Таким образом, приведенные процессы очистки отходящих газов от оксидов серы путем применения указанного состава доломитовой суспензии и условий получения гипса и горькой соли, технологическая схема которой приведена далее. Получаемые такими способами гипс и горькая соль их смесь превосходит по качеству гипс и применяемую соль по ТУ, завозимую из Казахстана, что подтверждается приведенными данными табл. 6.6.

Приведенные преимущества предлагаемого способа очистки указанных выше пиролизного и отходящих газов и качества получаемых продуктов по сравнению с прототипом подтверждается приведенными ниже в табл. 6.7 данными опытов прототипа суспензией 28 %-й концентрации MgO и двух опытов, проведенных обработкой на стендовой установке при разных условиях.

Таблица 6.6

Качество гипса (прочность) и горькой соли, получаемых из различного сырья и отходов

Показатель	Гипс			Горькая соль		Смесь
	Г-2	Г-5	Опытный	ТУ 6-58 154-82	Опытный	Опытный
Массовая доля бишофита, %, не менее	—	—	—	1,0	—	—
Массовая доля эпсомита, %, не менее	—	—		90,0	94,0	43
Массовая доля гипса, %, не менее	97	99	99	—	1,0	57
Прочность через 2 ч при сжатии, МПа	2	5	4,5	—	—	4,5
Прочность через 2 ч при изгибе, МПа	1,2	2,5	2,2	—		2,2
Массовая доля NaCl, %, не более	—	—	—	4,0	0,2	0,2
Массовая доля $FeSO_4$, %, не более	0,4	0,2	0,3	—	1,0	1,0
Массовая доля влаги, %, не более	2.0	1,5	1,5	2,5	2,5	2,5

Таблица 6.7

Условия очистки газов, обработки получаемых продуктов и выхода по процессу

Состав суспензий, условия процесса, состав промпродукта				Получено продукции		
Состав 100 мл суспензии, г	Суспензия после обработки	Условия процесса	Кол-во, г	Состав, %	Кол-во, г	Выход, %
1. MgO — 46,8	$MgSO_4$ $MgSO_3$ $Mg(HSO_3)_2$	T = 55 °C	1. 70,2 2. 42,6 3. 27,6	$MgSO_4$ $MgSO_3$ $Mg(HSO_3)_2$	76,4 38,4 29,6	308,6
1. MgO — 14,1 2. CaO — 21,3	1. $MgSO_4$ 2. $CaSO_4$	T = 130 °C	1. 42,0 2. 58,4	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	85,7 90,6	499,8
1. MgO — 17,1 2. CaO — 21,4	1. $MgSO_4$ 2. $CaSO_4$ 3. MgO — 51,3 4. CaO — 64,2	T = 140 °C	1. 50,4 2. 58,4 3. 51,3 4. 64,2	$MgSO_4 \cdot 3MgO \cdot 11H_2O$ $CaSO_4 \cdot 3CaO \cdot 11H_2O$	199,7 307,7	329,4

Из приведенных данных видно, что предлагаемый способ по сравнению с прототипом имеет следующие преимущества: упрощается технологическая схема процесса, применяется для очистки отходящего газа и дымовых продуктов от оксидов серы отходы доломита — доломитовая пыль, в процессе очистки повышается выход высокого качества продуктов — горькой соли, гипса и их смеси, широко применяемых для изготовления строительных материалов. Таким образом, предлагается способ очистки отходящих газов от оксидов серы, включающий непрерывное контактирование их в колонне с водным абсорбентом, содержащим гидроксид магния, вывод его из колонны и подачу в систему регенерации посредством последовательной двух стадийной нейтрализации с использованием измельченного обожженного оксида магния при температуре 55 °C и pH = 5,9…6,0 на первой стадии и 9,0 — на второй, отличающийся тем, что, для очистки пиролизного и отходящих газов от оксидов серы применяют доломитовую суспензию 20….25 %-й концентрации, получаемую растворением в воле доломитовой пыли, уловленной при прокаливании доломита при температуре выше 900 °C, путем охлаждения газов при выходе их из газогенератора в газосборнике с температуры 700…800 °C до 110…120 °C распылением нагретой до температуры 90…95 °C указанной суспензии, связывание оксидов серы оксидами магния и кальция при температуре 80….90 °C распылением указанной суспензией в скруббере до достижения в ней 42…45 %-й концентрации сульфата магния, выведение суспензии из оборота и проведение в горячем виде фильтрации, отделяя от нее нерастворимые примеси, а из фильтрата, предварительно добавив к нему доломитовой пыли в трехкратном размере относительно количеству сульфата магния, последовательно получают путем одновременной сушки их в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 130…140 °C и измельчением до размера частиц 6…8 мкм в течение 30…40 мин высокого качества гипс, горькую соль или их смесь.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что суспензию охлаждают до температуры 50…60 °C, отделяют образующихся суспензию кристаллогидрата сульфата кальция и используют ее для получения гипса.

3. Способ по п.1. отличающийся тем, что суспензию охлаждают до температуры 20…48 °С, отделяют образующихся суспензию кристаллогидрата сульфата магния и используют ее для получения горькой соли.

4. Способ по п. 1. отличающийся тем, что суспензию после добавки к ней доломитовой пыли используют для получения смеси гипса и горькой соли (патент РФ № 2692382, B01D 59/34, 2019).

Приведенные процессы очистки отходящих газов от оксидов серы путем применения указанного состава доломитовой суспензии и условий получения горькой соли и гипса отработаны на установке, технологическая схема которой приведена на рис. 6.2.

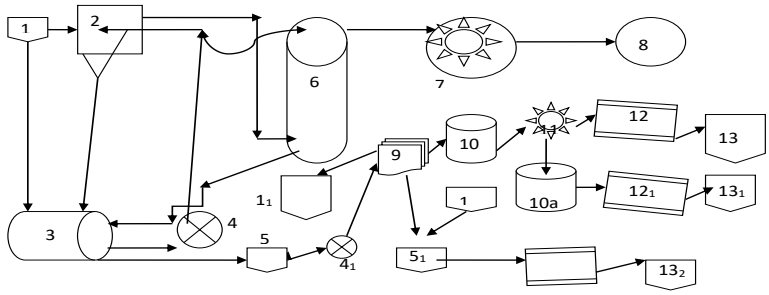

Рис. 6.2. Технологическая схема очистки отходящих газов (пиролизного или дымовых газов): *1* — бункеры (*1* — для пыли, 1_1 — для шлама); *2* — газосборник с гидрозатвором; *3* — емкость для доломитовой суспензии; *4* и 4_1 — насосы для циркуляции суспензии; *5* и 5_1 — промежуточные емкости; *6* — скруббер для улавливания серосодержащих газов с гидрозатвором; *7* — газодувка для отсасывания очищенного газа; *8* — газгольдер; *9* — фильтр-пресс; *10* и $10_а$ — вакуум-кристаллизаторы; 11 — центрифуга; *12*, 12_1 и 12_2 — комбинированные сушилки; *13*, 13_1 и 13_2 — бункеры для готовой продукции (гипса, горькой соли, смеси гипса и горькой соли)

6.7. Способы повышения прочности и водостойкости синтетического гипса

Синтетический гипс получают действием серной кислоты на оксид кальция, но такой способ очень неэкономичен. В связи с этим и наличием в стране, да и в Челябинской области огромного количества кислых сточных вод, отработанных растворов травления металлов и гальванических установок, используя которые возможно получать гипс высокого качества, что и подтверждается приведенными ниже данными по нейтрализации сложного состава сточных вод производства никеля и кобальта.

Известен способ очистки кислых промышленных сточных вод от токсичных примесей путем применения в качестве щелочного реагента известкового молока, отличающийся тем, что, с целью повышения скорости отстаивания суспензии, в качестве реагента используют феррохромовый шлак с высоким содержанием $2CaO{\cdot}SiO_2$, который обладает высокой сорбционной активностью по отношению к ионам тяжелых металлов (а. с. № 473679, МПК CO2C 5/02, 1975).

Указанный способ имеет следующие недостатки: очищенные стоки содержат 5460…6880 мг/дм^3 солей, что позволяет только частично использовать их в оборотном цикле на отдельных переделах производства; нет решения по использованию получаемых попутных продуктов.

Наиболее близким по технической сущности является способ очистки кислых сточных вод от ионов тяжелых металлов, включающий двух стадийное выделение тяжелых металлов: на первой стадии нейтрализацию проводят с использованием известкового молока до pH = 4,8…5,4 и карбоната натрия для нейтрализации до pH = 6,0…6,5 с последующим осаждением полученных гидроокисей металлов; на второй стадии нейтрализацию до pH = 7,5…8,0 проводят карбонатом натрия с последующим кондиционированием гидроокисей металлов флотореагентом — натриевой солью синтетических жирных кислот (патент РФ № 2108301, МПК C02F 1/62, 1998).

Однако и этот способ имеет следующие недостатки: неэкономично применять для очистки сточных вод дефицитных карбоната натрия и натриевой соли синтетических жирных кислот; нет решения по переработке или использованию получаемых продуктов.

Технической задачей изобретения является качественная очистка сточных вод, содержащих тяжелые металлы и кислые соли (хлориды и сульфаты), при помощи отходов производств, и с получением при этом высокого качества продуктов и очищенных стоков, пригодных для применения в производстве и в оборотном цикле предприятий.

В настоящее время для очистки содержащих тяжелые металлы сточных вод, например, Верхнеуральского Никелево-кобальтового завода, состав которых приведен в табл. 6.8, применяется известковое молоко, при этом получается гипс и стоки низкого качества, которые не находят широкого применения.

Таблица 6.8

Химический состав стоков никелевого и кобальтового производств, мг/л

Тип производства	Количество							
	грубой примеси	сухого остатка	хлора	сульфата	Cu	Ni	Co	Fe
Никелевое	22	1960	220	916	0,07	1,23	0,013	—
Кобальтовое	116	1200	3110	8600	5,2	2,44	0,014	0,03
Общий сток	69	1530	1665	4758	2,63	1,82	0,007	0,015

Поставленная задача решается путем применения для очистки указанного выше состава сточных вод пыли-уноса известняка до pH = 4,0…4,5 при температуре 70…80 °C и пыли-уноса доломита до pH = 7,0…8,0 с последующей добавкой микропыли производства ферросилиция (химический состав которых приведен в табл. 6.9), отделением осадка, сушки и измельчения его в сушилке «кипящего слоя» с получением высокого качества строительного материала и очищенных стоков, не содержащих токсичных веществ, соответствующих действующим нор-

Таблица 6.9

Химический состав применяемых отходов производств, масс.%

Отход	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	$CaCO_3$
Пыль-унос доломита	56	36	1,9	2,1	—	—
Пыль-унос известняка	74,2	2,8	—	1,8	0,8..1	21,2
Микропыль ферросилиция	0,3…1	0,1…4,1	0,7…1,5	83…96	3…13	C = 0,5

мативным требованиям и пригодных для использования в оборотном цикле предприятий.

Пыль-унос известняка и микропыль ферросилиция образуются на металлургических предприятиях Челябинска (ОАО «ЧЭМК») в больших объемах, не полностью используются и частично находится в отвалах. Пыль-унос доломита получается прокаливанием доломита при температуре 1100 °С, также не находит широкого промышленного применения в больших объемах вывозится в отвалы [162].

Сущность предлагаемого способа заключается в последовательной обработке указанного состава (табл. 6.8) сточных вод в реакторе, оборудованном быстроходной мешалкой, пылью-уносом известняка до pH = 4,0…4,5, при этом в реакторе протекает реакция (6.19) и поднимается температура до 70…80 °С.

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O. \quad (6.19)$$

В этих условиях CaO с хлоридами не взаимодействует, так как хлориды кальция более растворимы в воде, чем сульфаты кальция. После достижения указанного pH суспензии в реактор подают пыль-унос доломита до pH, = 7,0…8,0 при этом протекают приведенные выше реакции (6.18) и затем реакции (6.19). Затруднения в очистке такого состава сточных вод объясняются сложным составом примесей, содержащихся в стоках, что подтверждается данными табл. 6.3 и 6.7 [191].

При этом протекают последовательно реакции:

$$NiSO_4 + CaO + H_2O = Ni(OH)_2 + CaSO_4; \quad (6.20)$$

$$CuSO_4 + CaO + H_2O = Cu(OH)_2 + CaSO_4; \quad (6.21)$$

$$2HCl + CaO = CaCl_2H_2O; \quad (6.22)$$

$$NiCl_2 + MgO + H_2O = Ni(OH)_2 + MgCl_2; \quad (6.23)$$

$$CuCl_2 + MgO + H_2O = Cu(OH)_2 + MgCl_2. \quad (6.24)$$

После окончания реакций (прекращения выделения пара) суспензию из реактора передают на вторую стадию в промежуточную емкость, в которую при работающей мешалке подают микропыль ферросилиция, обладающую высокой адсорбционной способностью, смесь тщательно перемешивают, при этом микропыль адсорбируется на поверхности хлорида магния и затем смесь передается в радиальный отстойник для дальнейшей обработки. При охлаждении смеси до 25…30 °С в отстойнике протекает реакция (6.25) с образованием гипса, на поверхность которого осаждается микропыль совместно с хлоридом магния:

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O. \quad (6.25)$$

После разделения суспензии жидкую фазу (очищенные стоки) подают в емкость, а твердую фазу — смесь, содержащую гипс, хлорид магния с адсорбированной микропылью и гидроксиды меди и никеля, подают шламовым насосом на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя». В комбинированной сушилке одновременно при температуре 130…140 °С происходит сушка и измельчение указанной смеси до размера частиц 10…15 мкм с образованием из

гидроксидов никеля и меди пигментов зеленого цвета (бременская синяя и никелевая зеленая, с голубым или темно-зеленным оттенком в зависимости от их содержания) [43].

Гипс в таких условиях превращается в полуводный строительный гипс — β-полугидрат повышенной прочности, что объясняется следующими данными. Гипс в отвердевшем состоянии обладает невысокой прочностью на сжатие — 2...16 МПа и прочность ее уменьшается с увлажнением образцов. Гипс высокопрочный является β-полугидратом тонкого помола, получаемого путем тепловой обработки гипса в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,15... 0,3 МПа. Вместо автоклава возможно использовать в качестве тепловой среды водных растворов некоторые соли (хлористый кальций, известь). Добавка извести (CaO) активизирует химическое взаимодействие гипса с водой, ускоряет процессы твердения, повышая предел прочности изделий, получаемых на его основе, при сжатии до 10…20 МПа [56].

В связи с этим в промышленных условиях для получения строительного гипса высокого качества природный гипс подвергают термической обработке в запарочных аппаратах (паровых котлах) при температуре 140…190 °С и давлении 1,3 ат в течение 1,0…1,5 ч, получая при этом 15 % строительного гипса первого сорта и 25 % — второго сорта. Получаемые с использованием гипса 1 сорта изделия имеют прочность при сжатии через 1,5 ч не менее 55 МПа, а 2 сорта — не менее 40 МПа. Примесь извести в гипсе, действующая как катализатор, повышает прочность изделий на его основе до 60 МПа [56].

Таким образом, при наличии в смеси CaO, роста температуры до 130…140 °С и дисперсности частиц до 10…15 мкм повышается прочность получаемого гипса и строительных изделий до 60…70 МПа, что объясняется указанными выше причинами и образованием более прочной структуры гипсосодержащей структуры по реакции

$$CaSO_4 + 2H_2O + nCaO + mH_2O = CaSO_4 \cdot 3CaO \cdot 11H_2O. \qquad (6.26)$$

В результате применения таких условий обработки указанного состава сточных вод получается смесь цветного (сине-зеленого) гипса с добавкой хлорида магния, микропыли ферросилиция и пигментов прочностью 60…70 МПа, пригодного для изготовления облицовочных плит. Сточные воды после обработки содержат небольшие примеси хлорида магния и соответствуют требованиям действующих технических условий, что подтверждается данными табл. 6.10.

Таблица 6.10

Качество гипса по ГОСТ 125-79 и полученного из опытного образца

Показатель	Г-2	Г-4	Образец
Массовая доля $MgCl_2$, %	—	—	7
Массовая доля гипса, %, не менее	97	98	91
Прочность через 2 ч при сжатии, МПа	2	4	18,7
Прочность через 28 ч при сжатии, МПа	—	—	62
Массовая доля $FeSO_4$, %, не более	0,4	0,3	0,01
Массовая доля влаги, %, не более	2,0	1,5	1,0

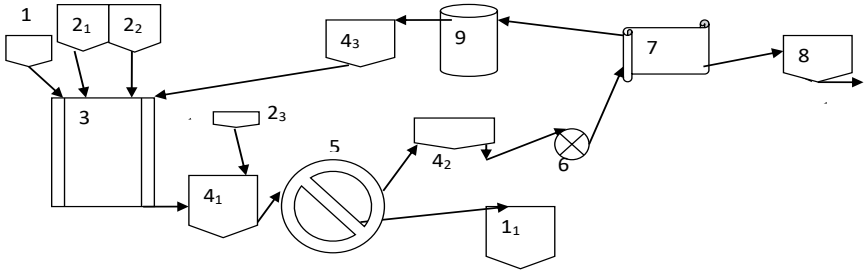

Рис. 6.3. Технологическая схема очистки сточных вод от тяжелых металлов

Особенность предлагаемого способа заключается в возможности безотходной очистки сточных вод сложного состава при использовании отходов производств, а также применении высокопроизводительного оборудования — комбинированных сушилок «кипящего слоя», совмещающих измельчение и сушку (повышается скорость испарения влаги и не допускается агрегация частиц). Отработку условий очистки сточных вод проводили на очистных сооружениях завода. По результатам испытаний направлена в 2019 г. заявка на изобретение и получен патент РФ № 2726121, C02F 1/62, 2020.

На схеме (рис. 6.3) приведено следующее оборудование: *1* — емкость для сточной воды; 1_1 — емкость для очищенных стоков; *2* — бункеры (2_1 —для пыли-уноса известняка, 2_2 — для пыли-уноса доломита, 2_3 — для микропыли); *3* — реактор, оборудованный быстроходной мешалкой; 4_1, 4_2 и 4_3 — промежуточные емкости, оборудованные быстроходными мешалками; *5* — радиальный отстойник; *6* — шнековый насос; *7* — комбинированная сушилка; *8* — бункер для гипса; *9* — кондиционер.

Характеристика применяемого оборудования приведена в табл. 6.11.

Таблица 6.11

Характеристика применяемого оборудования

Оборудование	Кол-во, шт	Техническая характеристика
Емкость	5	Сталь 1Х18Н9Т, объем 10 м³, для растворов и фильтратов Для растворов и серной кислоты
Насос	1	Тип насоса Ш80 АИР 80 А2, $P_{ном}$ — 1,5 кВт; п — 3000 об./мин
Радиальный отстойник	1	Горизонтальная емкость объемом 10 м³ с горизонтальным, медленно вращающимся перемешивающим устройством
Бункер	3	Сталь 3, объем 5 м³, для гипса, извести и оксида цинка
Реактор	1	Сталь 1Х18Н9Т, с мешалкой, объем 5 м³, привод АИР 132 S6У3, Рном — 5,5 кВт; V — 1000 об./мин
Конденсатор	1	Сталь 1Х18Н9Т, объем 20 м³ (д — 2 м, н — 5 м), с змеевиком
Комбинированная сушилка	1	Сталь 1Х18Н9Т, для сушки пигмента, объем 20 м³ (д — 2 м, н — 5 м)

Глава 7
МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЦЕМЕНТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

7.1. Характеристика строительных материалов, получаемх на основе природного сырья и цемента

Краткая характеристика применяемых строительных материалов. Применяемые в строительстве строительные материалы и изделия подразделяются на приведенные ниже виды [88, 116].

1. Конструкционные материалы, применяемые в строительных конструкциях;

2. Теплоизоляционные материалы, основное назначение которых является снижение до минимума перенос теплоты через строительную конструкцию и тем самым обеспечивая необходимый тепловой режим в помещении при минимальных затратах энергии;

3. Акустические материалы (звукопоглощающие и звукоизоляционные) — для снижения «шумового загрязнения» помещения;

4. Гидроизоляционные и кровельные материалы — для создания водонепроницаемых слоев на кровлях, подземных сооружениях и других конструкциях, которые необходимо защищать от воздействия воды или водяных паров;

5. Герметизирующие материалы — для заделки стыков в сборных конструкциях;

6. Отделочные материалы — для улучшения декоративных качеств строительных конструкций, а также для защиты конструкционных, теплоизоляционных и других материалов от внешних воздействий;

По технологическому признаку материалы подразделяют на следующие группы:

1. Природные каменные материалы и изделия — получают из горных пород путем их обработки: стеновые блоки и камни, облицовочные плиты, детали архитектурного назначения, бутовый камень для фундаментов, щебень, гравий, песок и др.

2. Керамические материалы и изделия — получают из глины с добавками путем формования, сушки и обжига: кирпич, керамические блоки и камни, черепица, трубы, изделия из фаянса и фарфора, плитки облицовочные и для настилки полов, керамзит (искусственный гравий для легких бетонов) и др.

3. Стекло и другие материалы и изделия из минеральных расплавов — оконное и облицовочное стекло, стеклоблоки, стекло профилит (для ограждений), плитки, трубы, изделия из ситаллов и шлакоситаллов, каменное литье.

4. Неорганические вяжущие вещества — минеральные материалы, преимущественно порошкообразные, образующие при смешивании с водой пластичное тело, с последующим приобретением камневидное состояние: цементы, известь, гипсовые вяжущие и др.

5. Бетоны — искусственные каменные материалы, получаемые из смеси вяжущего, воды, мелкого и крупного заполнителей. Бетон со стальной арматурой — железобетон, он хорошо сопротивляется не только сжатию, но и изгибу и растяжению.

6. Строительные растворы-искусственные каменные материалы, состоящие из вяжущего, воды и заполнителя, переходящие из тестообразного в камневидное состояние.

Искусственные необжиговые каменные материалы — получают на основе неорганических вяжущих и различных заполнителей: силикатный кирпич, гипсовые и гипсобетонные изделия, асбестоцементные изделия и конструкции, силикатные бетоны.

7. Органические вяжущие вещества и материалы на их основе — битумные и дегтевые вяжущие, кровельные и гидроизоляционные материалы: рубероид, пергамин, изол, бризол, гидроизол, толь, приклеивающие мастики, асфальтовые бетоны и растворы.

Полимерные материалы и изделия — группа материалов, получаемых на основе синтетических полимеров (термопластических нетермореактнвных смол): линолеумы, релин, синтетические ковровые материалы, плитки, древесно-слоистые пластики, стеклопластики, пенопласты, поропласты, сотопласты и др.

7.2. Сырье, применяемое для получения цемента и особенности его получения

Наибольшее применение в строительстве имеет портландцемент-это гидравлическое вяжущее вещество, в составе которого преобладают силикаты кальция 70…80 %. Портландцемент — продукт тонкого измельчения клинкера с добавкой 3…5 % гипса. Клинкер представляет собой зернистый материал в виде порошка или гранул, полученный обжигом до спекания (при 1450 °С) сырьевой смеси, состоящей в основном из карбоната кальция (различных видов известняков) и алюмосиликатов (глин, мергеля, металлургических шлаков, зол и др.).

Основные свойства портландцемента обусловливаются составом клинкера. Качество клинкера определяет все свойства портландцемента; добавки же, вводимые в цемент, лишь регулирует его свойства. Качество клинкера зависит от его химического и минерального состава, тщательности подготовки сырьевой массы, условий проведения ее обжига и режима охлаждения.

В качестве сырья иногда используют природные горные породы — мергели. В них содержатся необходимые для получения портландцементов количества карбонатных 75... 78 % и глинистых пород 22... 25 %. Иногда в качестве карбонатных пород используются известняки, мел, известковые ракушки; в качестве глинистых — глины, глинистые сланцы, лессы, доменные шлаки; кроме того, в состав сырьевой смеси вводятся разные корректирующие добавки, например, гипс. Гипс необходим для регулирования сроков схватывания.

Основные минералы клинкера: алит, белит, трехкальциевый алюминат и алюмоферрит кальция и другие виды сырья, применяемого для строительных материалов и изделий, которые должны обладать вяжущими свойствами [36, 191]. Так, например, портландцемент содержит соединения $3CaO{\cdot}SiO_2$ (алит) и $2CaO{\cdot}SiO_2$ (белит), которые при обработке с водой образуют цементный камень по реакциям

$$3CaO{\cdot}SiO_2 + mH_2O = 3CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}nH_2O + Ca(OH)_2, \quad (7.1)$$

$$2CaO{\cdot}SiO_2 + nH_2O = 2CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}nH_2O. \quad (7.2)$$

В глиноземистом цементе вяжущим является алюминат кальция $3CaO{\cdot}Al_2O_3$, который обладает вяжущим свойством и при взаимодействии с водой образует высокой прочности цементный камень, образующийся по реакции

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O. \quad (7.3)$$

Соединения железа (феррат кальция) особенно в смеси с алюминатом кальция также обладает вяжущим свойством, получаемый по реакции

$$4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3 + mH_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + CaO{\cdot}Fe_2O_3{\cdot}nH_2O. \quad (7.4)$$

Более высокими вяжущими свойствами обладает смесь алюмокальцита и гипса, приведенного ниже состава, получаемого по реакции (7. 5) [56,156]):

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + 19H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O. \quad (7.5)$$

Алит $3CaO{\cdot}SiO_2$ (или C_3S) — самый важный минерал клинкера, определяющий быстроту твердения, прочность и другие свойства портландцемента, содержится в клинкере в количестве 45…60 %. Алит представляет собой твердый раствор трехкальциевого силиката и содержит небольшое количество (2…4 %) MgO, $A1_2O_3$, P_2O_5, Cr_2O_3 и других примесей, которые могут существенно влиять на его структуру и свойства.

Белит $2CaO{\cdot}SiO_2$ (или C_2S) — второй по важности и содержанию (20…30 %) силикатный минерал клинкера. Он медленно твердеет, но достигает высокой прочности при длительном твердении портландцемента. В интервале между нормальной температурой и 1500 °С существует пять кристаллических форм двух кальциевого силиката. Белит в клинкере представляет собой твердый раствор двух кальциевого силиката ($B{\cdot}C_2S$) и примеси оксидов (1…3 %) $A1_2O_3$, Fe_2O_3, MgO, Cr_2O_3.

К основным техническим свойствам портландцемента относятся: истинная плотность, равная 3000…3200 кг/м^3, средняя плотность, тонкость помола, сроки схватывания, нормальная густота (водопотребность цемента), равномерность изменения объема цементного теста, прочность затвердевшего цементного раствора. Согласно ГОСТ через сито № 08 должно проходить не менее 85 % массы пробы цемента, при этом поверхность зерен цемента общей массой 1 г должна быть в пределах 2500... 3000 см^2/г. Согласно требованиям ГОСТ начало схватывания должно быть не ранее 45 мин; конец — не позднее 10 ч (нормально — 2...3 ч),

Одним из основных свойств цемента является прочность, которая определяется в установленные сроки испытанием образцов (балочек) размером 40×40×160 мм первоначально на изгиб, а затем — на сжатие. Цемент твердеет тем быстрее, чем больше в нем алита и трехкальциевого алюмината. С течением времени процесс твердения резко замедляется. Цементы, содержащие много белита (белитовые цементы), в раннем возрасте твердеют медленно; нарастание прочности продолжается длительно и равномерно. Процессы твердения и особенно схватывания сопровождаются выделением теплоты, которая тем интенсивнее, чем быстрее протекает процесс схватывания. Поэтому в массивных конструкциях, как правило, применяют белитовые цементы. Использование в таких конструкциях алитовых цементов может привести к интенсивности тепловыделения, разогреву до высокой температуры (70... 80 °С), появлению трещин и даже потере воды, что в итоге приведет к утрате цементным камнем своих качеств [56].

Быстротвердеющий портландцемент применяется там, где необходимо схватывание материала в сжатые сроки. В его составе высокий процент трехкальциевого алюминия и трехкальциевого силиката. Прочность такого вида цемента возрастает уже на первом этапе отвердевания — в первые сутки — трое после его приме-

нения. Применяется также шлаковый цемент, получаемых совместным помолом гранулированных доменных шлаков с добавками — активизаторов (известь, строительный гипс, ангидрит и др.) или смешением этих раздельно измельченных компонентов. Различают известково-шлаковый с содержанием извести 10…30 % и гипса до 5 % от массы цемента и сульфатно-шлаковый с содержанием гипса или ангидрита 15…20 %, портландцемента до 5 % или извести до 2 %. Шлаковый цемент применяют для получения строительных растворов и бетонов, используемых преимущественно в подземных и подводных сооружениях. Известково-шлаковый цемент наиболее эффективен в производстве автоклавных материалов и изделий.

Применяется также пуццолановый цемент, содержащий не менее 20 % активных минеральных добавок. Он получается совместным измельчением портландцементного клинкера в количестве 60…80 % 20…40 %, активной минеральной добавки и небольшого количества гипса. Пуццолановый цемент применяют в основном для получения бетонов, используемых в подводных и подземных сооружениях.

Водонепроницаемый расширяющийся цемент (ВРЦ) представляет собой быстросхватывающее и быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество, получаемое путем совместного помола и тщательного смешивания измельченных глиноземистого цемента, гипса и высокоосновного гидроалюмината кальция. Он характеризуется быстрым схватыванием: начало процесса — ранее 4 мин, конец — не позднее 10 мин с момента затворения [99].

Глиноземистый цемент — быстротвердеющее гидравлическое вяжущее вещество; продукт тонкого измельчения клинкера, получаемого обжигом (до плавления или спекания) сырьевой смеси, состоящей из бокситов и известняков.

Сульфатостойкий цемент — разновидность портландцемента, приведенных ниже составов. По сравнению с обычным портландцементом сульфатостойкий цемент обладает повышенной стойкостью к действию минерализованных вод, содержащих сульфаты с меньшим тепловыделением, замедленной скоростью твердения и высокой морозостойкостью.

Романцемент, получаемый обжигом до 20 % силикатных или магнезиальных мергелей, следующего состава: алюминаты, ферриты и силикаты;

Расширяющий и тампонажный цементы, получаемые взаимодействием гипса с трехкальциевым гидроалюминатом по реакции

$$3CaO{\cdot}A1_2O_3{\cdot}6H_2O + 3CaSO_4{\cdot}2H_2O + 19H_2O = 3CaO{\cdot}A1_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O. \quad (7.6)$$

При этом образуется труднорастворимый гидросульфоалюминат кальция, который, кристаллизуясь, поглощает большое количество воды и значительно увеличивается в объеме (в 2,5 раза), что оказывает сильное разрушающее действие на цементный камень.

7.3. Особенности получения расширяющей цементной смеси

Изобретение относится к промышленности, производящей расширяющиеся цементы, применяемые, например, для крепления анкеров в горных выработках, в строительстве и в других целях. В способе предусмотрено получения расширяющейся цементной смеси путем совместного помола портландцемента, глино-

земистого шлака, гипса и активи-затора твердения при определенных условиях. Первоначально измельчают глиноземистый шлак до тонкости помола, соответствующей 5…10 %-му остатку на сите с размером ячейки 80 мкм, а затем производят совместно помол всех компонентов смеси до удельной поверхности цемента, равной 4000…6000 см^2/г, при этом в качестве активизатора твердения используют кальцинированную соду в количестве 0,5…2 % от массы сухой цементной смеси. Технический результат: получение расширяющейся цементной смеси, обладающей способностью быстро набирать необходимую прочность и степень расширения (патент РФ № 2204536, C04B 7/52, 2003).

Известен способ производства расширяющегося цемента, предусматривающий совместный помол всех компонентов смеси: портландцемента, высокоглиноземистого шлака, гипса и активной гидравлической добавки, взятых в установленных опытом соотношениях и условиям [96, 98].

Известны способы получения расширяющихся цементов путем совместного помола портландцемента, глиноземистого шлака и гипса. Технологическая схема производства предусматривает: дозирование компонентов, находящихся в отдельных бункерах, одновременную подачу смеси в шаровую мельницу, измельчение смеси до заданных размеров, складирование готового продукта [97].

Недостатком вышеперечисленных, известных способов получения расширяющихся цементов является то, что при совместном помоле исходных компонентов глиноземистого шлака и цемента снижается скорость их измельчения. В результате этого получаемый цемент имеет низкую прочность и недостаточное расширение, что является препятствием его применения для крепления анкеров в горных выработках, где требуется быстрый набор прочности цемента и значительное его расширение для надежного крепления анкеров в первоначальный период (до 30 мин после установки анкеров).

Технической задачей настоящего изобретения является создание такой технологии получения расширяющейся цементной смеси, при которой цементная смесь будет обладать способностью быстро (до 30 мин после затворения водой) набирать необходимую прочность и достаточную степень расширения.

Это достигается за счет того, что в способе получения расширяющейся добавки путем совместного помола портландцемента, глиноземистого шлака, гипса, активатора глиноземистый шлак предварительно измельчают до тонкости помола, соответствующей 5…10 %-му остатку на сите с размером ячейки 80 мкм, и затем производят совместный помол всех компонентов смеси до удельной поверхности конечного продукта, равной 4000…6000 см^2/г. При этом в качестве активизатора твердения при совместном помоле всех компонентов вводят кальцинированную соду в количестве 0,5…2 % от веса применяемой сухой цементной смеси.

Способы применения изобретения. Технологический порядок производства смеси заключается в следующем: осуществляют дозирование компонентов, поступающих из отдельных бункеров с помощью весовых дозаторов. Для повышения однородности перемешивания компонентов смеси перед загрузкой в шаровую мельницу взвешенные партии компонентов тщательно перемешивают в смесителе, установленном перед мельницей на эстакаде, и затем смесь равномерно ссыпают в приемную воронку шаровой мельницы. Выходящую из мельницы смесь складируют в специальные емкости [69].

7.4. Способы повышения вяжущих свойств отходных гипсосодержащих шламов

На многих химических предприятиях при использовании серной кислоты образуются в значительных объемах гипсосодержащие шламы различного состава. Так, например, в производстве диоксида титана при нейтрализации сернокислых растворов образуется на $1т TiO_2$ 4,0…8,0 $м^3$, содержащих гипс суспензий (311 кг гипса при нейтрализации известняком и 324 кг гипса при нейтрализации известью и около 58 кг оксидов переходных металлов). Химический состав гипсосодержащих шламов, получаемых в процессе переработки серной кислоты, в том числе и в производстве диоксида титана, приведен в табл. 7.1 [69, 71].

Приведенные гипсосодержащие шламы без специальной обработки не пригодны для изготовления строительных материалов. Снижение содержания железа в гипсосодержащем шламе (образец № 2), позволяет его частично использовать для изготовления штукатурочной смеси совместно с добавкой шлакопортландцемента (№ 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 (№ 3) после дополнительной обработки суспензий (№ 1) серной кислотой и нейтрализацией их известковым молоком до pH = 8.4…9,3, что позволяет использовать такой шлам для производства строительных материалов.

Проведенные промышленные испытания на Коркинском цементном заводе по использованию титаногипса, поученного нейтрализацией кислых сточных вод ТОО «Челак» при переработке ильменитовых концентратов, в качестве добавки к клинкерной массе перед ее обжигом показали положительные результаты. Однако при подаче и дозировании его в производство необходимо провести его гранулирование [71].

Значительное количество титаногипса можно использовать для изготовления специальных марок цемента, в том числе и для производства указанных расширяющих добавок после термообработки при повышенной температуре и добавки гидроксида алюминия (глинозема), извести или хлорида. Проведенными исследо-

Таблица 7.1

Зависимость состава гипсосодержашего шлама от качества перерабатываемого сырья

Сырье	Содержание в шламе компонентов, %							
	$CaSO_4$	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	$CaCO_3$
1. Ильменитовый концентрат	64…74	18…23	0,8…1,2	0,9…2,0	5,7…9,0	—	—	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. Обработка H_2SO_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…17,9	—	1,2…1,4	1,2…1,4
5. После отделения от 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

ваниями было установлено, что основной составляющей таких цементов является гидросульфоалюминат кальция состава: $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O$ [99].

Для экспериментальной проверки заявляемого способа провели серию операций по приготовлению расширяющейся цементной смеси по известной и предлагаемой технологиям. Данный способ позволяет получить улучшенные свойства смеси по физико-механическим показателям в сопоставлении с прототипом. Эффективность предлагаемого способа очевидна. Повышенная способность быстро набирать необходимую прочность и необходимую степень расширения обеспечивает высокое крепление анкеров в горных выработок.

Таким образом, предлагается способ получения расширяющейся цементной смеси путем совместного помола портландцемента, глиноземистого шлака, гипса и активизатора твердения, отличающийся тем, что глиноземистый шлак предварительно измельчают до тонкости помола, соответствующей 5…10 %-му остатку на сите с размером ячеек, равным 80 мкм и затем производят совместный помол всех компонентов смеси до удельной поверхности конечного продукта, равной 4000…6000 $см^2/г$, при этом в качестве активизатора твердения используют кальцинированную соду в количестве 0,5...2,0 % от веса сухой цементной смеси.

7.5. Расширяющая добавка к цементу на основе синтезированного гипса

Известны составы напрягающих цементов, в которых в качестве расширяющего компонента содержатся глиноземистые шлаки и гипс. Так, например, известна расширяющая добавка к цементу, включающая глиноземистый шлак, гипс, известь и нитрилотриметилфосфоновую кислоту. Однако такая добавка имеет сложную технологию изготовления, требующую совместного помола компонентов или их обжига, трудности транспортирования и хранения вяжущих, а также недостаточная стойкость бетона на их основе при эксплуатации их в условиях повышенных температур.

Наиболее близкой по составу является расширяющая добавка к цементу, включающая глиноземистый шлак, гипс и дополнительно доменный гранулированный шлак и отход производства мокрого обогащения железной руды на основе SiO_2, приведенных ниже качественных составов. Доменный гранулированный шлак (ГОСТ 3476-74) отход металлургической промышленности, побочный продукт, образующийся при производстве чугуна, приведенного ниже химического состава, масс.%: SiO_2 — 37,80; Al_2O_3 — 12,71; Fe_2O_3 — 0,40; CaO — 41,92; MgO — 4,56; TiO_2 — 0,38; S — 0,45; MnO — 0,37. Минералогический состав доменных гранулированных шлаков представлен двухкальциевым силикатом, геленитом, диопсидом и др.

Глиноземистый шлак (ТУ 14-11-137-81) представляет собой высокоглиноземистый доменный шлак, состоящий из однокальциевого и двух кальциевого алюмината, майенита и геленита и имеет следующий химический состав основных оксидов, масс.%: SiO_2 — 9,80; Al_2O_3 — 39,50; CaO — 39,52; SO_3 — 2,40 [69, 71].

Гипсовый камень — порода осадочного происхождения, состоящая в основном из минерала $CaSO_4{\cdot}2H_2O$. В качестве примесей входят минералы: доломит, ангидрид гидроксиды железа, сера, кварцит и др.

Песок фабрики мокрого обогащения железной руды представляет собой отход производства, состоящий из кварца, кальцита, полевого шпата, слюды магнезита, роговой обманки и других минералов и имеющий химический состав, масс.%: п. п. п. — 4,14; SiO_2 — 56,3; Al_2O_3 — 14,9; FeO — 5,82; Fe_2O_3 — 12,5; MnO — 0,49; CaO — 20,64; MgO — 3,7; SO_3 — 0,58.

Таким образом, почти все составляющие расширяющейся добавки представляют собой отходы производства, которые подвергают следующей обработке. Все вышеперечисленные материалы высушивают до остаточной влажности 1…2 %, дозируют и измельчают в шаровой мельнице до удельной поверхности 3500±200 $см^2/г$ (патент РФ № 2049081, 1995).

Предлагаемую расширяющуюся добавку в количестве 20 % смешивают с портландцементом М400 (портландцемент алитовый, среднеалюминатный). Опытные образцы для определения гидротермальной стойкости изготавливают одновременно с образцами для определения прочностных характеристик и испытывают через 30 сут водного твердения. К моменту испытаний часть образцов помещают в камеру с автоматическим регулированием температуры. Нагрев образцов осуществляют до 70 и 90 °С со скоростью 20 °С/ч. После нагревания образцы выдерживают при постоянной температуре в течение 7 сут, после чего нагревают по циклу: нагрев, изотермическая выдержка 8 ч, охлаждение 7 ч. После таких термических испытаний в течение 30 сут образцы охлаждают до комнатной температуры и испытывают. В результате получают расширяющую добавку, включающая глиноземистый шлак и двух водный гипс дополнительно доменный гранулированный шлак и отход производства мокрого обогащения железной руды на основе SiO_2 при следующем соотношении компонентов, масс.%: глиноземистый шлак — 4…6; двухводный гипс — 22…24; доменный гранулированный шлак — 60…69; отход производства мокрого обогащения железной руды на основе SiO_2 — 5…10. Такая добавка к сырью, применяемому для изготовления сухой строительной смеси в количестве 15…20 %, значительно повышает прочность и водостойкость штукатурки.

Однако из-за низкого качества двух водного гипса она непригодна для изготовления ответственных строительных изделий. Для этих целей наиболее пригодна добавка с использованием шлама, получаемого нейтрализацией известью кислых сточных вод шахты «Центральная» (г. Карабаш) содержащая, масс.%: FeO — 15…16; CuO — 1,2…1,6; ZnO — 2…2,6; гипса — 70…80; наработанного и находящего на хранении — около 0,5 млн т.

В связи с высоким содержанием в нем водорастворимых веществ (5 % и более) он, несмотря на высокое содержание в нем гипса и ценных металлов, не пригоден без специальной обработки как гипсовое вяжущее для изготовления высокой прочности строительных материалов.

В связи с этим предложена технология его обработка, предусматривающая повышение вяжущих свойств гипса и позволяющая его применять для получения строительных материалов высокой прочности различных цветовых характеристик.

Строительные изделия, получаемые из природного гипса в отвердевшем состоянии обладает невысокой прочностью на сжатие 2...16 МПа и их прочность уменьшается с повышением влажности. Повысить прочность изделий из гипса возможно путем тонкого помола α-полугидрата, получаемого в результате его тепловой обработки в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,15...0,3 МПа,

а также применением в качестве водного раствора некоторых солей (хлористый кальций, известь). Добавка извести (CaO) активирует химическое взаимодействие гипса с водой, ускоряет процессы твердения, повышая прочность изделий, получаемых на его основе при сжатии до10...20 МПа [56].

В связи с этим в промышленных условиях для получения строительного гипса высокого качества природный гипс подвергают термической обработке в запарочных аппаратах (паровых котлах) при температуре 140…190 °С и давлении 1,3 ат в течение 1,0…1,5 ч. Время обработки и качество получаемого строительного гипса зависит также от его дисперсности, скорости перемешивания реакционной массы и наличия в ней примеси. Получаемые с использованием гипса 1 сорта изделия имеют прочность при сжатии через 1,5 ч не менее 55 МПа, а 2 сорта — не менее 40 МПа. Примесь извести в гипсе, действующая как катализатор, повышает прочность изделий на его основе до 60 МПа [191, т. 1, с. 715].

При увеличении добавки к сульфату кальция извести (CaO), повышении температуры и дисперсности качество получаемого гипса и прочность строительных изделий повышается, что объясняется образованием более прочной гипсосодержащей структуры по реакции

$$CaSO_4 + 2H_2O + nCaO + mH_2O = CaSO_4 \cdot 3CaO \cdot 11H_2O. \quad (7.7)$$

Повышение качества изделий на основе такого гипса объясняется процессом сополимеризации сульфатов кальция с оксидом кальция по схеме

$$2CaSO_4 + CaO \rightarrow CaSO_4 - (-Ca\text{-}O-) - CaSO_4. \quad (7.8)$$

Учитывая это, для сокращения времени обработки и получения строительного гипса высокого качества разработан и рекомендован для внедрения способ повышения его вяжущих свойств путем одновременной сушки и измельчения суспензии в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 140…190 °С, дисперсности частиц 6…8 мкм и времени обработки 30…40 мин. При таких условиях в «кипящем слое» комбинированной сушилки создается парогазовая смесь (типа смеси парового котла) и происходит образование более прочной структуры гипса, изделия из которого имеют прочность при сжатии до 70…80 МПа. В процессе обработки шлама в зависимости от температуры протекают реакции:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O = CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O + {}^{11}/_2H_2O, \quad (7.9)$$

$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = 2Fe(OOH) + H_2O, \quad (7.10)$$

$$3Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = Fe_3O_4 + 3H_2O, \quad (7.11)$$

$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = Fe_2O_3 + 2H_2O. \quad (7.12)$$

При температуре 140 °С образуется гипс и гидроксид состава Fe(OOH) желтого цвета, при температуре 200 °С образуется Fe_3O_4 черного цвета, а при температуре 320 °С — красного цвета. По результатам проводимых исследований разработана технология н получен патент РФ на изобретение № 2690330, C22B 3/08, 2019.

7.6. Повышение активации цементных и асбестоцементных отходов

Для повышения прочности и улучшения свойств теплоизоляционных материалов на основе осадков цементных и асбоцементных производств разработано несколько способов их активации, которую, предложено выполнять введением добавок, содержащих активный кремнезем. За счет реакции пуццоланизации образуются низкоосновные гидросиликаты кальция. При высушивании и обжиге влажных отходов в системе увеличивается количество соединений, способных к гидратации. Высушенные или обожженные отходы легче размалываются, получаемый продукт повышает активность материала в связи нарушением гидратных пленок, обнажения клинкерной его части [59].

Для повышения вяжущих свойств неактивированных или слабоактивированных отходов в смессь для изготовления композиционных материалов добавляли: шлакопортландцемент М400 или портландцемент, строительный гипс и трепел. Для создания гранулированных материалов на основе влажных отходов использовали тарельчатый гранулятор и 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 методом вторичной грануляции, без добавления жидкой фазы.

При вращении тарелки ядро уплотняется, причем 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 растет 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 сроков схватывания в два раза. Твердение для набора прочности безобжигового пористого заполнителя легкого бетона происходит при температуре 85 °С в течение 3…6 ч [125].

Технологическая схема получения слоистого пористого теплоизоляционного материала отличается тем, что ядро гранул теплоизоляционной засыпки — влажные отходы, оболочка — асбоцементные отходы, высушенные при температуре 110 °С, и глинистое сырье (глина, трепел). Сырьевые компоненты оболочки совместно измельчались в грануляторе.

Температурное расширение происходит в течение нескольких суток перед использованием. Твердение гранул продолжается все время в процессе эксплуатации, пока есть соответствующие условия. Еще в период грануляции, результатом взаимодействия воды с гидрофильными материалами (глиной, отходом) является образование на поверхности частиц коллоидного раствора, что ведет 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 парообразные и газообразные продукты. Адсорбированная вода из асбеста удаляется в интервале 100…320 °С, и в интервале 110…180 °С свободная и адсорбированная вода удаляется из глинистой составляющей. При однократном нагревании волокна асбеста, содержащиеся в отходе, без существенной потери прочности могут выдерживать температуру до 400 °С. При температуре выше 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.

Асбестоцементные отходы из ядра гранул состоять из гидратных и карбонатых минералов цемента, а также асбеста. В пробе присутствуют две фазы: аморфная и кристаллическая, соотношение между ними примерно 60 и 40 %. Равномерное распределение пор в грануле приводит к повышению однородности структуры. Вяжущая часть оболочки является своеобразным микроструктурным, микродисперсным композитом, который формирует макродисперсный композит. Дисперсные АЦО вместе с вяжущим создают монолитную оболочку, имеющую высокую адгезию к волокнисто-пористому ядру, что повышает прочность гранул.

Получаемый пористый композиционный заполнитель экологически чист, характеризуется насыпной плотностью 330…360 кг/м^3, теплопроводностью 0,084 Вт/(м·°С), прочностью при сжатии 1,94…2,06 МПа. Легкий бетон на основе нового пористого заполнителя на керамзитовом песке имеет среднюю плотность 850 кг/м^3, теплопроводность 0,35 Вт/(м·°С), предел прочности при сжатии 3,5…3,7 МПа (на кварцевом песке эти показатели выше на 15…20 %); морозостойкость 50 циклов [143].

Такой бетон можно использовать согласно СНиП II-3-79 «Строительная теплотехника» в двух- и трехслойных конструкциях малоэтажного строительства с утеплением.

7.7. Использование отходов асбеста для производства теплоизоляционных изделий

Асбестоцементные производства, как любые технические предприятия, оказывают значительное воздействие на окружающую среду. Рост выпуска асбестоцементной промышленности ведет к увеличению потребления воды и возрастанию объема асбестосодержащих отходов, в связи с этим применяемые способы утилизации шламов являются дорогостоящими.

Отходы асбестоцементного производства в виде асбестита (выброс из отстойников) представляют собой водную суспензию распушенных волокон асбеста, покрытых продуктами гидратации клинкерных минералов и неразложившихся цементных зерен. В зависимости от их состава, применяемого вяжущего и способов изготовления возможно изготавливать теплоизоляционные скорлупы для изоляции трубопроводов диаметром 1…4 дюйма [135], другие термоизоляционные изделия [35].

В настоящее время в асбестоцементном производстве ПРУП «Кричевцементношифер» в год образуется 104,2 т асбестита и 56,8 т твердых отходов, которые используются для посыпки дорог. Данное решение рационально в связи с тем, что

указанные отходы — ценное сырье 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 это процесс энергоемкий, и для его осуществления необходимо 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 наименее затратна.

Другой важной задачей утилизации асбестосодержащих отходов — повышение их экологической безопасности за счет снижения содержания водорастворимого шестивалентного хрома, количество которого в процессе производства асбестосодержащих материалов постоянно возрастает, содержание которых в водах достигает 5…20 мг/л при предельно допустимой концентрации 0,1 мг/л, что значительно превышает установленные нормы. В странах ЕС требования к их содержанию для цементов и материалов на их основе — не более 0,0002 %.

Согласно требованиям 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 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 два раза выше, чем у составов на основе влажных асбестоцементных отходов.

7.8. Получения расширяющей цементной смеси из отходов производств

Известен способ получения расширяющегося компонента для цементов путем совместного помола гидроалюминатов кальция и гипса. Синтез гидроалюмината кальция осуществляется нейтрализацией известковым молоком кислых вод, содержащих хлористый алюминий, при нормальной температуре и pH = 11,5…12,5 в течение 1…1,5 ч (а. с. № 835983, С04В 7/14, 1981).

Недостаткми этого способа является: мравнительно неравномерный эффект расширения; несовершенства технологического процесса получении компонента.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения расширяющейся цементной смеси путем совместного помола портландцемента, глиноземистого шлака, гипса и активизатора твердения, отличающийся тем, что глиноземистый шлак предварительно измельчают до тонкости помола, соответствующей 5…10 %-му остатку на сите с размером ячеек, равным 80 мкм, и затем

производят совместный помол всех компонентов смеси до удельной поверхности конечного продукта, равной 4000…6000 $см^2$/г, при этом в качестве активизатора твердения используют кальцинированную соду в количестве 0,5…2,0 % от веса сухой цементной смеси.

Однако и этот способ имеет следующие недостатки: экономически не выгодно применять для получения расширяющей цементной смеси дорогого сырья — кальцинированной соды и гипса; длительность процесса в связи с применением для измельчения сырья низкой производительности оборудования — смесителя и шаровой мельницы. Технической задачей настоящего изобретения является создание такой технологии получения расширяющейся цементной смеси, при которой она будет обеспечивать высокую прочность и степень расширения изделий, получаемых на ее основе.

Поставленная задача достигается за счет того, что для повышения производительности процесса получения расширяющей цементной смеси и прочности получаемых на его основе изделий, а также использование для изготовления расширяющей добавки менее дефицитных отходов производств.

Поставленная цель достигается применением для изготовления расширяющей цементной смеси вместо дефицитных портландцемента, кальцинированной соды и гипса применяют менее дефицитные отходы — шлака безуглеродистого феррохрома, гипсосодержащего шлама производства пигментов, отработанного сернокислого элекролита и воды, взятых в следующем соотношении, масс.%: шлак безуглеродистого феррохрома — 22…. 24; гипсосодержащий шлам — 18…20; отработанный электролит 3,4…6,2; вода — остальное.

Шлак безуглеродистого феррохрома Ключевского завода ферросплавов содержит (масс.%): Al_2O_3 — 50…60; CaO — 13…25 (оксиды в виде гилроалюмината кальция); MgO — 15…25; Cr_2O_3 — 2…7, (Fe_2O_3 + FeO) — 1,0…1,5. Шлак после дробления и измельчения приобретает свойство быстротвердеющего гидравлического вяжущего и в основном применяется как наполнитель в жаропрочных бетонах. Основной причиной схватывания тонкомолотого шлака при взаимодействии его с водой является наличие в нем большого количества $C_{12}O_7$, то есть Al_2O_3·CaO (типа шпинели), являющийся основой активного глиноземистого цемента. Изделия, полученные на основе такого шлака в возрасте 3 сут, имеют прочность от 25 до 48 МПа [11].

Гипсосодержаший шлам производства пигментов обладает вяжущим свойством, в нем повышенное содержание сульфата и оксида кальция (соответственно 68,1 и 26,2 %) и примесью карбоната кальция, оксидов железа, титана. Такой шлам пока не находит промышленного применения и накапливается на территории предприятий. Так, например, на берегу р. Миасс (Челябинск) в районе бывшего лакокрасочного завода находится 340 тыс. т такого шлама.

В организациях автотранспорта и гаражных кооперативах образуется в значительных объемах отработанный сернокислый электролит (плотностью 1,24…1,27 г/$см^3$) вышедших из строя аккумуляторов, который нейтрализуется известью и частично используется для изготовления строительных изделий.

Учитывая это, изготовление расширяющей цементной смеси ведут, применяя обработку указанных отходов производств на двух стадиях процесса при следующих условиях: на первой стадии для повышения вяжущих свойств безуглероди-

стого феррохромового шлака и получения в дальнейшем на его основе высокого качества вяжущего шлак измельчают в пресс-валках при давлении 20 ат до размера частиц 3…4 мм. Затем безуглеродистый феррохромовый шлак и гипсосодержащий шлам одновременно обрабатывают в бисерной мельнице отработанным электролитом и измельчают до размера частиц 30…40 мкм при температуре при этом протекают реакции

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O, \quad (7.13)$$

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O. \quad (7.14)$$

По окончании реакций (прекращение выделения пара) суспензию насосом подают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой при температуре 130…140 °С и pH = 9…10 последовательно протекают приведенные ниже реакции (7.15 — 7.17), и по реакции (7.6) суспензию одновременно подвергают сушке и измельчению до 3…5 мкм (до удельной поверхности 3 в течение 30…40 мин:

$$MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O, \quad (7.15)$$

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O, \quad (7.16)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 19H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O. \quad (7.17)$$

В результате такой обработке получаю высокого качества расширяющую цементную смесь**,** что объясняется следующими данными протекающих процессов, разработанными условиями процесса и применением высокопроизводительного оборудования, когда в одном агрегате (бисерная мельница, комбинированная сушилка.) совмещается два и три процесса (химическая обработка, сушка и измельчение). Не менее сильное влияние на вяжущие свойства оказывает процесс обработки отхода, что подтверждается приведенными ниже данными.

В промышленных условиях для получения строительного материалов применяют природный гипс высокого качества, который получают термической обработкой его в запарочных аппаратах (паровых котлах) при температуре 140…190 °С и давлении 1,3 ат в течение 1,0…1,5 ч. Получаемые с использованием гипса 1 сорта изделия имеют прочность при сжатии через 1,5 ч — 55 МПа, а 2 сорта — 40 МПа. Примесь извести в гипсе, действуя как катализатор, повышает прочность на его основе изделий до 60 МПа [191, с. 715]. В связи с этим указанный гипсосодержащий шлам при одновременной сушке и измельчении в комбинированной сушиле повышает качество и прочность получаемых на его основе изделий до 60 МПа, а создание в сушилке условий котла (температура и влажность паровая обработка) повышает прочность изделий до 70…80 МПа, а расширение — 1,2 %

Качество расширяющей цементной смеси повышается также в связи с образованием по реакции (7.3) кристаллогидрата сульфата магния и гидросульфоалюминатом кальция по реакции (7.5), обладающими высокими вяжущими свойствами, что повышает прочность изделий до 80…90 МПа [191, с. 1027].

В табл. 7.2 приведены результаты обработки и качества расширяющей цементной смеси прототипа и предложенного способа.

Процесс изготовления расширяющей добавки к цементу отрабатывался на стендовой установке (технологическая схема приведена ниже) в следующей по-

Таблица 7.2

Показатель	Способ 1 (прототип), совместный помол	Способ 2 (прототип) предварительный помол шлака	Предложенный способ
Тонкость помола по остатку на сите с размером ячейки 80 мкм, %	4,0	4,0	3…5
Удельная поверхность, $см^2/г$	3600	4400	3800
Предел прочности на сжатие чрез 30 мин твердения, МПа	3	11	22
Линейное расширение через 30 мин твердения, %	0,3	1,1	1,2

следовательности. Безуглеродный феррохромовый шлак из бункера *1* подают на пресс-валки *3*, на которых измельчают шлак до 3…4 мм, после чего его передают в бисерную мельницу *4*, в которой его одновременно обрабатывают отработанным электролитом, подаваемым из емкости *2*, и измельчают при pH = 3…4, до 30…40 мкм, при этом в мельнице повышается температура до 80…90 °С и протекает реакция (7.1). По окончании реакции (прекращение выделения пара) в бисерную мельницу подают из бункера *2* гипсосодержащий шлам и воду из емкости 2_1 и одновременно проводят обработку шлака при pH = 8…9, и измельчение смеси до дисперсности 30…40 мкм, при этом в смеси поднимается температура до 80…90 °С и протекают последовательно реакции (7.2) — (7.4) с образованием гипса и расширяющей добавки. Далее полученную суспензию через промежуточную емкость 5 наосом 6 суспензию перекачивают в комбинированную сушилку «кипящего слоя» *7*, в которой ее подвергают одновременно сушке при температуре t = 130…140 °С и измельчению до 5…8 мкм в течение 30…40 мин, в результате получают расширяющую добавку к цементу, которую передают шнеком в бункер 9. При сушке суспензии в сушилке испаряемая влага передается в конденсатор *8*, в котором пары конденсируются и образующийся конденсат передается в бисерную мельницу. Характеристика технологического оборудования, необходимого для обработки, измельчения и сушки приведена в табл. 7.3.

Способ получения расширяющейся цементной смеси путем совместного помола портландцемента, глиноземистого шлака, гипса и активизатора тверде-

Таблица 7.3

Характеристика применяемого оборудования стендовой установки

Наименование	Кол-во, шт.	Краткая характеристика
Бункер	3	Объем 200 $см^3$, сталь 12Х18Н10Т
Пресс-валки	1	Два барабана из прочного материала, вращающиеся в разные стороны. Маслонасосная
Емкость	3	Объем 3 л, сталь 12Х18Н10Т, дозатор
Бисерная мельница	1	Объем 5 л, сталь 12Х18Н10Т, электродвигатель N = 3 кВт·ч
Шнек	1	Производительность 50 уг./ч, спецсталь, электродвигатель N = 2 кВт·ч
Комбинированная сушилка	2	Площадь сушки 0,3 $м^2$, печь с вентилятором и электродвигателем N = 1 кВт, бисер d = 5 мм

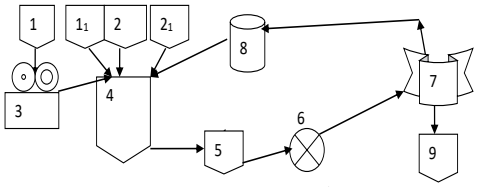

Рис.7.1 Технологическая схема получения расширяющей добавки: *1* — бункер для шлака безуглеродистого феррохрома; *1₁* — бункер для гипсосодержащего шлама; *2* — емкость для электролита; *2₁* — емкость для воды; *3* — пресс-валки ;*4* — бисерная мельница; *5* — промежуточная емкость; *6* — насос для перекачки суспензии; *7* — комбинированная сушилка; *8* — конденсатор с емкостью конденсата; *9* — бункер для расширяющей цементной смеси

ния, предварительно измельчения глиноземистого шлака до тонкости помола и затем применения совместного помола всех компонентов смеси до удельной поверхности конечного продукта, равной 4000…6000 см^2/г, использования в качестве активизатора твердения кальцинированную соду в количестве 0,5…2,0 % от веса сухой цементной смеси, отличающийся тем, что для получения расширяющей цементной смеси применяют шлак без-углеродистого феррохрома, гипсосодержащей шлама, отработанный сернокислый электролит и воду, взятых в следующим отношении, масс.%: шлак безуглеродистого феррохрома — 22…24; гипсосодержащий шлам — 18…20; отработанный электролит — 3,4…6,2; вода — остальное. Процесс получения смеси осуществляют в две стали при следующих условиях: на первой стадии проводят предварительное измельчение шлака феррохрома на пресс-валках до размера частиц 3…4 мм, затем проводят его обработку совместно с гипсосодержащим шламом отработанным сернокислым электролитом добавкой воды в бисерной мельнице при pH = 7…8 и температуре 80…90 °С, и одновременно измельчение до размера частиц 30…40 мкм; на второй стадии суспензию обрабатывают в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при pH = 8…10 и температуре 130…140 °С, и одновременно проводят ее сушку и измельчение до размера частиц 3…5 мкм в течение 30…40 мин. На разработанную технологию получен патент РФ № 2694653, C04BA 7/52, 2018. Технологическая схема получения расширяющей добавки к цементу (рис. 7.1).

7.9. Перспективный способ получения водостойкой закладочной смеси

Известен состав закладочной смеси, включающий цемент, молотый доменный гранулированный шлак, инертный заполнитель и воду, отличающийся тем, что в качестве инертного заполнителя используют аморфные осадки нейтрализации серной кислоты известняком, предварительно обработанные водным раствором гидроксосульфата железа (III) $Fe(OH)SO_4$, при следующем соотношении компонентов, масс.%: цемент — 4,0…6,8; молотый доменный гранулированный шлак — 9,7…16,5; аморфные осадки нейтрализации серной кислоты известняком — 31,7…40,8; гидроксосульфат железа (III) — 1,2…2,0; вода — остальное (патент РФ № 2186989, E21F 15/00, 2011).

Этот способ имеет следующие недостатки: низкая прочность закладочной смеси; высокий расход серной кислоты для закладки и для подготовки заполнителя.

Известна закладочная смесь, включающая цемент, молотый гранулированный доменный шлак, заполнитель — молотый диабаз, измельченную солому

и воду в следующем соотношении компонентов, масс.%: цемент — 2,9…5,07; молотый гранулированный доменный шлак — 15,21…16,91; молотый диабаз — 52,24…53,22; вода — остальное (патент РФ № 2270921, E21F 15/00, 2006).

Недостатками данной смеси являются: низкая прочность смеси (5,12 МПа в возрасте 180 сут); использование дорогостоящего цемента и молотого диабаза.

Известен также состав закладочной смеси, включающий портландцемент, молотый доменный гранулированный шлак, инертный заполнитель, воду и молотый известняк. Инертный заполнитель содержит 8,8 % пылевидных глинистых и илистых частиц, плотность его 1,9 г/см^3 (а. с. № 1673560, E21F 15/00, 1991).

Недостатками данного состава являются: использование в качестве вяжущего дефицитных и дорогостоящих материалов — портландцемента и шлака с высоким коэффициентом качества 2,1; невысокая прочность состава (5 МПа в возрасте 60 сут).

Известен состав закладочной смеси для заполнения горных выработок при подземной разработке месторождений полезных ископаемых, включающий сталелитейный шлак текущего выхода и активизатор — шлам, отличающийся тем, что дополнительно содержит горелые породы шахтного отвала, а в качестве активизатора используют шлам, полученный в результате нейтрализации известью отработанных электролитов тяговых кислотных аккумуляторов, при следующем соотношении, масс.% (патент РФ № 2348814, E21F, 2009): шлак сталелитейный — 69…70; горелые породы шахтных отвалов — 33…23; шлам, полученный в результате нейтрализации известью отработанных электролитов тяговых кислотных аккумуляторов — 9…7.

Этот состав также имеет следующие недостатки: низкая прочность закладочной смеси; дефицит отработанных электролитов тяговых кислотных аккумуляторов.

Известна твердеющая бесклинкерная закладочная смесь (патент РФ № 2275505, E21F 15/00, 2004), включающая измельченное известьсодержащее вяжущее в виде активного алюмосиликатного материала и обожженных карбонатных пород, воду затворения, флегматизатор, заполнитель, который содержит обожженные при 900…1200 °С карбонатные породы с содержанием активных окисей кальция и магния CaO + MgO в них не менее 40 % и не более 9,1 % от массы смеси, измельченные до остатка на сите 0,08 мм не более 15 %, в качестве активного алюмосиликатного материала — обожженный мергель или обожженную глину, либо обожженные хвосты обогащения кимберлитовых руд, или гранулированный доменный шлак, а вода затворения содержит флегматизатор в количестве, определяемом по формуле: Д = (0,005…0,021)·СИ/СВ, где Д — количество флегматизатора в 1 л воды затворения, кг; 0,005…0,021 — коэффициент, учитывающий пропорциональное соотношение флегматизатора и обожженных карбонатных пород в составе смеси; СИ — расход обожженных карбонатных пород в составе смеси, кг; СВ — экспериментально определенный расход воды затворения в составе смеси, л, при соотношении компонентов в закладочной смеси, масс.%: активный алюмосиликатный материал — 5,6…33,2; обожженные карбонатные породы — 1,0…16,7; вода затворения с флегматизатором — 10,6…27,5; заполнитель — остальное. При превышении указанного содержания активных CaO + MgO в смеси переводят CaO и MgO в гидроокиси опрыскиванием водой в количестве не более 20 % от

массы обожженных карбонатных пород в пересчете на активные CaO + MgO. В качестве карбонатных пород используют вмещающие породы кимберлитовых месторождений, в качестве заполнителя — песок, и/или хвосты обогащения, и/или измельченную алюмосиликатную породу — туф, и/или диабазовую породу, и/или карбонатную породу, в качестве флегматизатора — лигносульфонат технический — ЛСТ или суперпластификатор С-3 и ЛСТ, взятые в соотношении 2:1.

Недостаткми такой закладочной смеси является: высокий расход энергии на подогрев сырья; сложная технологическая схема процесса.

Наиболее близким по технической сущности является состав закладочной смеси, включающий молотый гранулированный доменный шлак — вяжущее, инертный заполнитель и воду, в качестве вяжущего содержит указанный кислый шлак, содержащий частиц: менее 1 мкм — 4,3 %, менее 3 мкм — 12,6 %,менее 5 мкм — 17,2 % и молотый доломит, содержащий частиц менее 1 мкм не менее 10 %, в качестве инертного заполнителя — от-ходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, содержащие частицы менее 1 мкм не менее 3,4 %, дополнительно состав содержит поверхностно-активную добавку — суперпластификатор СП-1 при следующем соотношении компонентов, масс.%: указанный шлак — 12, указанный доломит — 10, указанные отходы — 60, вода — остальное, суперпластификатор СП-1 — 0,5 % от шлака (патент РФ № 2425980, E21F, 2011, 1999).

Однако и этот состав закладочной смеси имеет следующие недостатки: не экономично применять для закладной смеси дефицитное сырье; высокие энергозатраты на измельчение компонентов смеси.

Технической задачей изобретения является сокращение затрат на подготовку сырья, используемого для изготовления закладной смеси, и применение для ее изготовления менее дефицитных и более активных отходов производств.

Поставленная задача решается путем применения для изготовления закладочной смеси вместо доменного гранулированного шлака менее дефицитных отвального шлака феррохрома и шлака ферросиликокальция, шлама производства коагулянта –сульфата алюминия и шлама мокрой магнитной сепарации каолиновой руды, взятых в следующем соотношении, масс.%: шлак феррохрома — 20…24, шлак ферросиликокальция — 12…14, шлам производства коагулянта — сульфат алюминия — 10…12 и шлам мокрой магнитной сепарации каолиновой руды — остальное.

Отвальный рассыпающийся шлак безуглеродного феррохрома, содержащий масс.%: Al_2O_3 — 30; CaO — 27 (в виде алюмината кальция); MgO — 17; Cr_2O_3 — 10; FeO — 0,7; SiO_2 — 15 и обладающий в тонкодисперсном состоянии вяжущим свойством, выпускается Ключевским заводом ферросплавов в огромном количестве и не находит широкого применения. Шлак ферросиликокальция, содержащий, масс.%: SiO_2 — 28…36; CaO— 62…67; MgO — 0,1…0,3; Al_2O_3 — 1…2, FeO — 0,2…0,5.Такой шлак выпускается ОАО «ЧЭМК» и также не находит широкого промышленного применения.

При производстве коагулянта — сульфата алюминия — путем обработки гидроксида алюминия серной кислотой образуется шлам, содержащий, масс.%: Al_2O_3 — 1…3; Al_2SO_3 — 28…30; H_2SO_4 — 40…45 %, вода — остальное, который также не находит применения, несмотря на высокую активность.

При обогащении руд каолина мокрым способом образуется 63 % тонкодисперсного песка, содержащего 32,9 % глины и 66,7 % оксида кремния, который

не находит промышленного применения и частично используются в дорожном строительстве.

В связи с этим все эти виды отходов при их совместном измельчении обладают вяжущим свойством, получается из них закладная смесь высокой прочности, водонепроницаема и пригодна для закладки глубоких шахтных выработок.

Известно, что одним из широко применяемых минеральных вяжущих являются глиноземистый цемент $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$, который при взаимодействии с водой образует цементный камень высокой прочности [191]. Предложенный для изготовления закладной смеси указанный безуглеродный феррохромовый шлак содержит $C_{12}Al_7$, является активной вяжущей, что подтверждено испытанием, проводимым в соответствии с ГОСТом 310.4, прочность балочек из немолотого шлакового теста в возрасте 7 сут равна 13,7 МПа, а молотого — 17,6 МПа.

При изготовлении закладочной смеси образуется также два активных вяжущих компонента: гипс и эпсомит (горькая соль). Для изготовления строительных изделия применяют природный гипс после его термической обработке в запарочных аппаратах (паровых котлах) при температуре 140…190 °С в течение 1.0…1,5 ч. Получаемые с использованием такого гипса изделия имеют прочность при сжатии через 1,5 часа от 40 до 55 МПа [191]. Учитывая это и наличие в предлагаемых видах отходов оксидов алюминия, кальция, магния, которые активно взаимодействуют с серной кислотой, их предложено применять для изготовления закладной смеси путем совместной обработки до pH = 8…10, и измельчения до 30…40 мкм в бисерной мельнице с добавкой шламов коагулянта и каолина. При обработке смеси в ней поднимается температура до 80…90 °С и протекают приведенные ниже реакции (7.18) — (7.20):

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O, \quad (7.18)$$

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O, \quad (719)$$

$$Al_2O_3 + CaO + 6H_2O = CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O. \quad (7.20)$$

По окончании реакций суспензию подают в печь «кипящего слоя», в которой при температуре 190…210 °С происходит взаимодействие указанных выше соединений с кислотой и водой по реакциям (7.21) — (7.23), и одновременно происходит измельчение получаемых вяжущих до размера частиц 21…24 мкм:

$$MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4{\cdot}7H_2O, \quad (7.21)$$

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4{\cdot}2H_2O, \quad (7.22)$$

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + 19H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O. \quad (7.23)$$

Получается твердеющая закладная смесь, прочность изделий из которой в зависимости от ее дисперсности и содержания в ней шлака безуглеродистого феррохрома изменяется и соответственно равна: при измельчении смеси до 10 мкм — 18,3 МПа, при измельчении смеси до 30 мкм — 14,8 МПа, при содержании шлака 20 % — 15,1 МПа и при содержании 24 % — 19,3 МПа.

При отработке условий изготовления закладной смеси была разработана технология ее получения, технологическая схема которой приведена на рис. 7.2 и состоит из следующих стадий: подготовки отходов к переработке путем одновре-

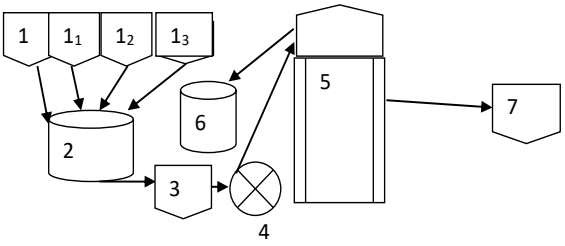

Рис. 7.2. Технологическая схема получения закладочной смеси: *1* — мерники (*1* — мерник шлака феррохрома, 1_1 — мерник шлака ферросиликокальция, 1_2 — мерник шлама каолина, 1_3 — мерник шлама коагулянта); *2* — бисерная мельница; *3* — промежуточные емкости; *4* — насос; *5* — печь «кипящего слоя»; *6* — конденсатор с емкостью конденсата; *7* — бункер для готовой закладочной смеси

менного их измельчения и взаимодействия в бисерной мельнице, последующего одновременно сушки образованной закладной смеси и ее измельчения.

Процесс образования закладной смеси протекает в следующей последовательности: в бисерную мельницу *2* закачивают из мерника 1_1 шлак безуглеродного феррохрома и туда же одновременно подают из мерников *1*, 1_2 и 1_3 шлак ферросиликокальция, шлам коагулянта и шлам каолина в заданном объеме. При этом температуру суспензии поддерживают на уровне 80…90 °С до изменения pH суспензии с 7,0 до 8,0, при этом в мельнице протекают реакции (7.21) — (7.23). По окончании реакций (прекращения выделения пара) смесь через промежуточную емкость *3* насосом *4* подают суспензию в печь «кипящего слоя» *5*, в которой она одновременно сушится и измельчается до размера частиц 10…30 мкм при температуре 190…240 °С и готовая смесь подается в бункер *7*, а испаряющая влага в виде пара поступает в конденсатор *6* и из него конденсат подают в бисерную мельницу. В табл. 7.4 приведена характеристика технологического оборудования, необходимого для осуществления данного способа, а в табл. 7.5 — сравнительные показатели закладной смеси прототипа и предложения.

Состав закладочной смеси, включающий молотые гранулированный доменный шлак и доломит, отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов и дополнительно состав содержит поверхностно-активную добавку — суперпластификатор СП-1, отличающий тем, что состав закладной смеси, включающий шлаки безуглеродного феррохрома и ферросиликокальция, шлам производства коагулянта — сульфата алюминия и в качестве заполнителя шлам мокрой маг-

Таблица 7.4

Характеристика применяемого оборудования стендовой установки

Оборудование	Кол-во, шт.	Краткая характеристика
Бункер	3	Объем 200 см^3, сталь 12Х18Н10Т
Емкость	2	Объем 3 л, сталь 12Х18Н10Т, дозатор
Бисерная мельница	1	Объем 5 л, сталь 12Х18Н10Т, электродвигатель N = 3 кВт·ч
Насос центробежный	1	Производительность 50 л/ч, спецсталь, электродвигатель N = 2 кВт·ч
Конденсатор	1	Объем 20 см^2, сталь 12Х18Н10Т, паровой змеевик и вакуумный насос
Печь «кипящего слоя»	1	Площадь 0,3 м^2, высота 10 м, вентилятор и электродвигатель N = 1 кВт·ч

Таблица 7.5

Сравнительные показатели качества закладной смеси прототипа и предложения

Измельчение	Образец прототипа, МПа		Образец по предложению, МПа	
	Механическая активность	Прочность	Механическая активность	Прочность
10 мкм	5,8	11,7	7,9	14,8
20 мкм	6,6	7,8	12,3	18,3
Шлака 20 %	—	—	—	15,1
Шлака 24 %	—	—	—	19,3

нитной сепарации каолиновой руды, в взятых в следующем соотношении, масс.%: шлак феррохрома — 20…24, шлак ферросиликокальция — 12…14, шлам производства коагулянта — сульфат алюминия — 10…12 и шлам мокрой магнитной сепарации каолиновой руды — остальное (патент РФ № 2731566, С21 15/00, 2020).

Получаемая закладочная смесь удовлетворяет требования действующей технической документации закладочной смеси, превосходя по механической активности и прочности изделия из прототипа. На разработанную технологию получен патент РФ № 2721566, E21F 5/00, 2020.

Глава 8
ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ ТЭС И ГОРЕЛОЙ ПОРОДЫ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

8.1. Применение золы ТЭС для изготовления теплоизоляционных и жаростойких материалов

Общая характеристика золы-уноса ТЭС. Зола-унос, представляющая собой тонкодисперсный материал, может использоваться для приготовления сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций зданий и сооружений, кроме конструкций, эксплуатируемых в средах со средней и сильной агрессивностью. Насыпная плотность таких зол в сухом состоянии не должна превышать 1000 кг/м^3 с отклонением 10 %. Зерновой состав зол должен удовлетворять следующим требованиям: для конструкционно-теплоизоляционного бетона содержание зерен более 5 мм не должно превышать 5 %, а зерен размером 0,14 мм — не более 90 % по объему; для конструкционного бетона — соответственно 10 и 70 %. Содержание в золах остатков несгоревшего топлива, допускается в количестве не более 25 %, а в буроугольных золах — не более 5 %. Наличие водорастворимых сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO_3 в золах, применяемых для армированных керамзитобетонов, не должно превышать 1 масс.% [105, 106].

При содержании золы в цементе 10…15 % и тонком их измельчении получается цемент марки 500. Она является отличным пластификатором и может быть использована при производстве, не только цемента, но и при изготовлении бетонов, строительных растворов, заполнителей для бетонов, в производстве керамического кирпича и т. д. Особенно высоко эффективным являются микросиликатные сферы, из которых можно изготавливать облицовочные плиты для железнодорожных вагонов, кораблей и подводных лодок. В производстве керамического кирпича золу используют в качестве основного сырья и в качестве отощающей и выгорающей добавки вносят золы с низким содержанием CaO и MgO и температурой размягчения до 1200 °С в количестве 15…45 %.

Применяется керамическая масса для изготовления стеновых материалов (патент РФ № 2499779), содержащая 6…8 % шлака ТЭС с добавкой следующих компонентов, масс.%: гидрослюдистая монтмориллонитовая глина — 77,8…79,8; каолин — 3,0…4,0; волластонит — 3,0…4,0; оксид цинка — 0,2…0,3, кварцевый песок — 6,0…8,0.

Вяжущие на основе золы ТЭС. Золы ТЭС при смешивании в тонкоизмельченном виде с гидратной известью при затворении водой образуют тесто, способное после предварительного твердения на воздухе продолжать твердеть и под водой. Искусственные минеральные добавки широко применяют в качестве частичной замены глинистого компонента в составе сырьевой смеси, а также для производства шлакопортландцемента и портландцемента с минеральными добавками. Использование золы в качестве замены глинистого компонента в сырьевой смеси повышает производительность цементных печей и сокращает расход топлива на 15…18 %, так как снижается влажность сырьевой смеси и затраты на карбонизацию известняка [138, 193].

Известково-зольный цемент — гидравлическое вяжущее вещество, получаемое либо совместным помолом сухой топливной золы или шлака с известью (негашеной, гашеной или гидравлической), либо смешиванием в сухом виде тех же раздельно измельченных видов сырья. Известково-зольный цемент экономичен тем, что не требует специального обжига и нуждается лишь в помоле. Удельный вес известково-зольного цемента изменяется в пределах 2400…2800 см^2/г. Цвет цемента из-за наличия остатков несгоревшего угля темно-серый. Известково-зольный цемент применяют в тех же случаях, что и другие цементы, получаемые на основе извести и гидравлических добавок.

Известно вяжущее, включающее низко-кальциевую золу-унос и жидкое стекло, отличающееся тем, что, с целью повышения морозостойкости, водостойкости и водонепроницаемости, оно дополнительно содержит гидроксид кальция при следующем соотношении компонентов, масс.%: жидкое стекло — 13,0…25,8; гидроксид кальция — 8,3…33,2; низко-кальциевая зола-унос — остальное (а. с. № 1313827, 4С04В 28/26, 1986).

Указанное вяжущее имеет следующие недостатки: изделия, изготовленные на основе вяжущего, имеет недостаточную прочность; узкая область применения из-за отсутствия в достаточном объеме такой золы.

Более эффективное вяжущее, полученное на основе зол и шлаков, содержащих не менее 15 % CaO, например, содержащая измельченный феррохромовый шлак в заданном количестве. Такая измельченная зола обладает способностью самостоятельно затвердевать и теплоизоляционные изделия, получаемые на ее основе обладают высокой прочностью и водостойкостью [104].

Вяжущие свойства могут приобрести и золы, получаемые при сжигании других видов топлив, если их смешивают с известняком, причем оба материала должны быть тонко измельчены. Сжигая уголь с добавкой известняка, можно таким образом получать на ТЭС вяжущее, называемое ТЭС-цементом. В состав такого вяжущего входят зола, свободная CaO, силикаты, алюминаты и ферриты кальция, образовавшиеся при сжигании пылевидной смеси угля и известняка в результате взаимодействия между известью и оксидами золы. Такой цемент отличается неравномерностью изменения объема при обычных условиях твердения из-за значительного содержания в нем свободного оксида кальция.

Вяжущий материал, аналогичный известково-зольному цементу, получают также, используя очажные остатки кирпичеобжигательных кольцевых печей, представляющие собой золу, полученную от сжигания топлива, с некоторым количеством боя кирпича. После измельчения очажных остатков совместно с известью получается известково-очажный цемент, обладающий более высокой прочностью, чем обычный известково-зольный цемент, особенно при тонком его измельчении. Так, например, при содержании золы в цементе 10…15 % и тонком его измельчении получается цемент марки 500. Зола является высоким пластификатором и может быть использована при производстве, не только цемента, но и при изготовлении бетонов, строительных растворов, заполнителей для бетонов, в производстве керамических и силикатных кирпичей и т. д. [188, 189].

Использование золы для изготовления керамических материалов. В производстве керамического кирпича золу с удельной поверхностью 2000…3000 см^2/г используют в качестве основного сырья и в качестве отощающей и выгорающей

добавки. В связи с повышенной влажностью и наличием шлака золу перед подачей в производство необходимо подсушивать и измельчать шлаковые включения. Удельная теплота сгорания золы в зависимости от содержания несгоревших части топлива 4200…12 500 КДж (1000…3000 ккал/кг). В глиняную массу керамики вносят 15…45 % золы ТЭС. Особенно выгодно применять золу с низким содержанием CaO + MgO и температурой размягчения до 1200 °С. Золы бурых углей вследствие низкого содержания несгоревших частиц, а также высоко-кальциевые золы не оказывают положительного влияния на свойства керамических изделий [164, 165].

Сырьевую смесь для изготовления облицовочной золо-керамической плитки получают прокаливанием при низкой температуре сырье, содержащее каменноугольную золу, глину, кварцевый песок, фосфат кальция, карбоксиметилцеллюлозу и древесную муку при следующем соотношении компонентов, масс.%: каменноугольная зола — 20,0…25,0; глина — 65,4…66,3; кварцевый песок — 5,0…10,0; фосфат кальция — 1,4…1,85; карбоксиметилцеллюлоза — 0,1…0,15; древесная мука — 2,2…2,6.

Применяется такая керамическая масса для изготовления стеновых материалов (патент РФ № 2499779, 1996), содержащая гидрослюдистую монтмориллонитовую глину, каолин, шлак ТЭС, волластонит, оксид цинка и кварцевый песок в указанном выше составе.

Применяется также сырьевая смесь для изготовления золо-керамических плит (патент РФ № 2495846) с низкой температурой обжига, содержащая каменноугольную золу, глину, кварцевый песок, фосфат кальция, карбоксиметилцеллюлозу и древесную муку при следующем соотношении компонентов, масс.%: каменноугольная зола — 20,0…25,0; глина — 65,4…66,3; кварцевый песок — 5,0…10,0; фосфат кальция — 1,4…1,85; карбоксиметилцеллюлоза — 0,1…0,15; древесная мука — 2,2…2,6.

Золошлаковая смесь тепловых электростанций. Золошлаковую смесь ТЭС получают в зависимости от области применения по ГОСТ 25592-83 следующих классов: А — для тяжелого бетона; Б — для легкого бетона, и видов: I — для железобетонных конструкций, II — для бетонных конструкций. Золошлаковую смесь характеризуют такие показатели качества, как: зерновой состав, насыпная плотность, химический состав и влажность. Кроме того, содержащийся в золошлаковой смеси шлак повышает устойчивость структуры [37, 69].

Золошлаковую смесь с содержанием шлака от 20 до 50 % можно применять для изготовления тяжелого бетона в сочетании с природными заполнителями. По соглашению сторон допускается поставка смесей класса Б с большей удельной поверхностью. Влажность смеси класса А должна быть не более 15 %, класса Б — не более 35 % по массе, а насыпная плотность класса А не менее 1300 кг/м^3, класса Б — не более 1300 кг/м^3.

Перспективные методы применения зол и шлаков ТЭС. Условно золи и шлаки различаются по размеру, фракции выше 0,25 мм относится к шлакам: более мелкие отходы относят к золам. Вместе с тем золошлаковые отходы по химическому и минералогическому составу во многом идентичны природному минеральному сырью. Поэтому использование их в промышленности, строительной индустрии и сельском хозяйстве основной путь решения экологической проблемы в зоне работы ТЭС. Наиболее эффективные способы применения

золошлаковых отходов в различных отраслях народного хозяйства, внедрение которых окажет существенное влияние обеспечить устойчивое развитие территории страны [171].

Строительная индустрия является наиболее перспективным потребителем золошлаковых отходов. Особенно такие отходы используются как частичная или полная замена песка при изготовлении тяжелого бетона, выгодно так же вводить золошлаковую смесь вместо мелкозернистого песка, требующего повышенного расхода цемента. Бетон, в котором золошлаковая смесь применяется со щебнем, по прочности не уступает бетону на высококачественных заполнителях. Золошлаковая смесь или шлак, применяемые в совместно с обычными заполнителями, улучшают зерновой состав и удобоукладываемость бетонной смеси при экономии дорогостоящих заполнителей, снижая на 25 % расход цемента. Эти технологии широко применяются в производстве развитых стран**.** Авторами статьи (О. А. Зубов, А. Т. Маматаев) совместно с научным руководителем М. С. Садуакасовым на лабораторной базе КазГАСА и НИИстромпроекта (Алматы) были проведены исследования по применению зол ТЭС в качестве активного компонента состава сухой клеевой и штукатурной смеси на цементной основе. Ими были разработаны составы сухих штукатурных смесей марок М35 и М50, содержащих тонкомолотый гранулированный шлак, гидратированную известь, гипс, золу-унос ТЭС, песок, гиперпластификатор Melflux, водоудерживающую добавку, сульфонат и микроармирующую добавку арбоцель.

Проверка составов и технологии была проведена в производственных условиях ТОО «Polimin KZ», путем наработки опытной партии сухой штукатурной смеси, применение которой успешно проведено при отделке стен центральной районной больницы в г. Ейск. Обработку раствора, нанесенного на стену, проводили таким же способом, как и при работе с обычным цементным раствором. Смесь была технологичной при использовании, а после набора прочности имела однородный вид без трещин и каких-либо видимых дефектов. По заключению специалистов, разработанный в НИИстромпроекте состав сухой штукатурной смеси отвечает требованиям стандарта и может быть применен для штукатурки стен жилых и общественных зданий и промышленных сооружений.

Согласно результатам проведенных исследований применение механоактивированной золы снижает расход цемента до 50 % в составе сухой смеси. Экономический эффект от внедрения результатов исследований составляет 1805 тенге на 1 т смеси, а при выпуске 100 тыс. т смеси в год составит 180,5 млн тенге. Учитывая то, что в Казахстане накоплено 430 млн т золошлаковых отходов, применение их позволит в значительной степени ускорить решение проблемы утилизации золошлаков ТЭС и в значительной степени снизит расход цемента.

В связи с тем, что основной составляющей золы является стекловидное вещество, а не кристаллический кварц, как в песке, она является также одним из самых перспективных направлений утилизации золы ТЭС, применение которой при производстве ячеистых бетонов повышает активность золы и эффективность ее применения в качестве кремнеземистого компонента. Вследствие того, что частицы золы отличаются развитой внутренней пористостью, ячеистые золобетоны при прочих равных условиях обладают меньшей плотностью по сравнению с подобными бетонами на песке.

Золы и шлаки ТЭС возможно использовать также в качестве выгорающих добавок при производстве кирпича, применение которых усиливает массообменные свойства сырья и ускоряет процесс сушки с одновременным снижением расхода топлива до 20…40 %, а также повышает прочность кирпича и снижает процент брака после его сушки и обжига. В силикатном производстве кирпича достигается значительная экономия извести до 20 % при одновременном повышении прочности ссамого кирпича после термообработки.

8.2. Перспективные методы глубокой переработки отходов углесжигания

Координатором экспертного совета журнала «Редкие земли», старшим научным сотрудником Объединенного института высоких температур (ОИВТ) РАН Г. Б. Мелентьева «О перспективных технологиях ОИВТ РАН: глубокая переработка отходов углесжигания и многоцелевое использование алюмосиликатного реагента-флококоагулянта сделан вывод, что проблема переработки промышленных отходов стала одной из первоочередных социально-медико-экологических задач, требующих срочного решения особенно в крупных промышленных регионах. В связи с этим в лаборатории экологических проблем энергетики ОИВТ (Москва) разработана технология 100 %-й переработки отходов — сжигания угля на ТЭС с последовательным получением широкого ассортимента высокого качества продукции:

1) магнитного железосодержащего концентрата до 60 % Fe_2O_3, представленного микросферами многоцелевого, назначения, в том числе прецизионного использования;

2) флотационного углеродного концентрата («недожога»), подлежащего возврату в котлы ТЭС, что сокращает расход угля и транспортные издержки до 20 %;

3) глиноземного концентрата, из которого получают товарный глинозем, который пригоден для выплавки алюминия;

4) белитовых шламов двух сортов — «цементного» и «керамического».

Кроме того, из таких отходов доказана принципиальная возможность получения аморфного кремнезема и концентрирования рассеянных редких металлов и галлия количества, превышающего его содержания в бокситах и нефелинах, являющегося традиционным источником его промышленного производства. Разработаны также высокоэффективные технологии получения новых строительных и технических материалов с использованием гидрозолоотвалов угольных ТЭС: аглопорита, зольного кирпича, сверхпрочного гравия и уникального по эффективности и перспективности использования вспененного стеклокристаллического материала — пенозола. Эффективное применение в больших объемах золы в цементных производствах возможно за счет ее облагораживания путем удаления недожога и магнитной фракции, то есть исключительного применения ее алюмосиликатов, что актуально для использования зольных продуктов золоудаления [149].

Новые технологии глубокой и комплексной переработки отходов сжигания угля могут быть продуктами экспорта, а также отменены при восстановлении селитебно-промышленных инфраструктур Донбасса и Сирии.

Максимальные концентрации редких, благородных и цветных металлов обнаружены в углях и особенно в золах после сжигания угля Подмосковного бассей-

на, что является одним из важнейших факторов эффективного восстановления угледобычи в этом бассейне ЦФО с использованием инновационных технологий полного цикла переработки угля. В связи с этим рекомендована организовать автоматизированную систему поликомпонентного геохимического мониторинга процессов угледобычи, углесжигания и углепотребления в целях одновременного решения задач комплексной ресурсно-экологической оценки качества угля, всех продуктов и отходов его переработки с использованием наилучших высокоэффективных технологий его переработки.

Таким образом, становятся очевидными возможности и перспективы поэтапной ликвидации переполненных хранилищ гидрозолоотвалов угольных ГРЭС, ТЭС и ТЭЦ в ЦФО, в регионах Урала, Северо-Запада и Поволжья. Правительство Москвы обладает необходимым для этого потенциалом и может стать пионером в реализации предлагаемой программы. Тем более что в пределах московского региона расположены ТЭС с объемами складируемых шлакозольных отходов в десятки миллионов тонн.

8.3. Применение отходов ТЭК для изготовления теплоизоляционных изделий

Производство строительных материалов — одна из самых материалоемких отраслей, в связи с этим применение отходов производства при изготовлении керамических материалов имеет особую актуальность. Расширить выпуск качественных теплоизоляционных материалов, в том числе и из отходов производства, имеет огромное значение. Одним из многотоннажных отходов являются отходы добычи и переработки угля, как например, отходы углепереработки, в процессе которой образовывались и накапливались в больших объемах отходы при добыче бурого угля [188, 189].

В связи с этим одним из перспективных направлений переработки отходов угля является получение на его основе и жидкого стекла высокого качества теплоизоляционных материалов. Изучая диаграммы состояния силикатов, П. Н. Григорьев и М. А. Матвеев установили, что содержание гидратной воды в силикатах оказывают большое влияние на их температуру плавления [68]. Так, при содержании в силикате 20 % гидратной воды он плавится при температуре 100 °С и при быстром его нагревании до 200 °С, он разжижается, и гидратная вода быстро превращается в пар. Вследствие высокой вязкости расплавленного силиката водные пары образуют пузыри с тонкими силикатными стенками что вспучивание их начинается уже при температуре 50 °С.

Аналогичные исследования, проведенные В. И. Коневым и В. В. Даниловым, показали, что плавление тройной силикатной системы начинается при температуре 48 °С [90] и объясняется тем, что катионы и анионы силикатной системы связывают только слабые водородные связи между молекулами воды, поэтому уже при такой температуре кристаллическая структура разрушается, и кристаллогидрат плавится в собственной воде.

При вспучивании больших объемов жидкого стекла, например, при изготовлении плит, образуемая их структура очень неравномерна в связи с этим вспучивание плит не происходит одновременно по всему объему. Кроме того, образующиеся пористые участки плит еще больше усиливают такую неравномерность, а удаляемая при термообработке их вода приводит к «разжижению» массы

и к слиянию пор и росту объема пустот [90]. Введение в составы жидко-стекольных композиций наполнителей приводит к структурированию системы, что способствует получению более однородные структуры плит [2]. Учитывая это были проведены исследования по получению теплоизоляционного материала с использованием жидкого стекла, модифицированного хлоридом натрия, и отходов углепереработки, образующиеся при обогащении коксующихся углей.

В качестве наполнителя при получении пористого заполнителя применяли отход углепереработки, образующийся при обогащении коксующихся углей на ЦОФ «Абашевская». Состав отхода углепереработки содержит следующие веществ, масс.%: набухающие глинистые частицы размером менее 0,005 мм — 31; песчаные размером 1…0,05 мм — 47; пылеватые частицы размером 0,05…0,005 мм — 22.

Гранулометрический состав указанного отхода углепереработки, содержит фракции (%), размер частиц (мм): 1…0,063 — 38,9; 0,063…0,01 — 27,2; 0,01…0,005 — 7,4; 0,005…0,001 — 12,1; менее 0,001 — 14,4. Химический состав такого отхода равен, масс.%: SiO_2 — 53,0; $A1_2O_3$ — 17,4; FeO — 3,5; CaO — 1,9 ; MgO — 3,8; п. п. п. — 16,5

Известно, что основным условием вспучивания изделия является совмещение во времени пиропластического состояния с интенсивным газовыделением. В данном случае пиропластическое состояние создает жидкое стекло, а интенсивное газовыделение — органические отходы углепереработки [2, 3, 4].

Для приготовления сырьевой смеси применяли следующие компоненты: натриевое жидкое стекло плотностью 1,41 $см^3$ (ГОСТ 13075-81); хлористый натрий (ГОСТ 13830-97) производства ОАО «Бассоль», размолотый до размера менее 0,3 мм; в качестве тонкомолотого компонента — указанный отход углепереработки. Композиции для исследования готовили путем интенсивного перемешивания всех компонентов, содержащих (масс.%): натриевое жидкое стекло — 75, 60 и 50; хлорид натрия — 3, 2, тонкомолотый компонент — указанный отход углепереработки — 22, 38 и 49. Смесь изготавливали в мешалке принудительного действия в следующем порядке. Сначала в мешалку загружали тонкомолотый компонент и хлорид натрия, которые интенсивно перемешивали, затем в готовую сухую смесь при работающей мешалке заливали натриевое стекло тонкой струйкой. Перемешивание проводили до получения однородной массы, но не менее 5 мин (патент РФ № 2470885 2012; № 2426710, 2011].

Затем полученную смесь системой ножей разрезали на гранулы, которые термообрабатывали при температуре 250…300 °С в печном грануляторе, в котором происходило вспучивание и образование шарообразных высокопористых гранул. Далее образованные гранулы помещали в муфельную печь, разогретую до температуры 790 °С, выдерживая их 10 мин и после выдержки гранулы охлаждали со скоростью 40 °С/мин. Физико-механические показатели пористого заполнителя приведены ниже (образцы 1, 2 и 3): прочность на сжатие — 2,18, 2,23 и 2,28 МПа; насыпная плотность — 175, 197 и 215 $кг/м^3$; потери при пятиминутном кипячении — 0,06, 0,04 и 0,02 %; коэффициент размягчения — 95,4, 96,1 и 96,3 %.

Из приведенных результатов видно, что пористые заполнители имеют высокие показатели. Повышенное содержание углерода в указанных отходах также повышают вспучивания образцов из отходов.

Таким образом, на основе жидкого стекла, модифицированного хлоридом натрия, и отходом углепереработки получен теплоизоляционный материал без применения природного традиционного сырья. Применение отходов ТЭК для изготовления теплоизоляционных материалов путем утилизации промышленных отходов, что улучшает состояние окружающей среды и расширяет сырьевую базу для получения теплоизоляционных материалов.

8.4. Способы изготовления жаростойкой бетонной смеси и жаростойких бетонных изделий

Изобретение относится к способам производства бетонной смеси и жаростойких бетонных изделий, пригодных для изготовления футеровки промышленных тепловых и огнеупорных агрегатов, работающих при температуре до 1300 °С, в частности для футеровки вагонеток обжига кирпича и других теплоизоляционных агрегатов.

Известен способ изготовления огнеупорных материалов по бетонной технологии для футеровки вагонеток обжига кирпича и других тепловых агрегатов, включающий смешение шамотного заполнителя двух фракций (менее 8 мм и менее 3 мм), самораспадающегося феррохромового шлака, жидкого стекла (плотностью 1,39…1,41 г/см^3) и пены на основе синтетического пенообразователя или гидролизаторов в протеине (патент РФ № 2145311 С04В, 1998).

Недостатками этого способа являются невысокая механическая прочность элементов футеровки тепловых агрегатов в интервале температур 20…1300 °С (до 20 МПа), повышенная пористость и невысокая термостойкость бетона (30…40 водных теплосмен).

Известен также способ изготовления жаростойкой бетонной смеси, включающий перемешивание шамотного заполнителя, тонкомолотой добавки (шамот и обожженный гидратированный глиноземистый цемент), феррохромового шлака и жидкого стекла, и способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, включающий ее твердение (а. с. № 590291 С04В, 1976).

Указанный способ имеет недостаток: не экономично использовать для изготовления жаростойкой бетонной смеси дефицитного глиноземистого цемента.

Известно применение сырьевой смеси для изготовления огнеупорных изделий, включающей высокоглиноземистый шамот фракции менее 0,05 мм, отличающееся тем, что с целью повышения прочности при 1500 °С и стабильности при воздействии термоциклических нагрузок, она содержит высокоглиноземистый шамот фракции менее 0,05 мм с содержанием Al_2O_3 60 %, а также указанный шамот фракции 0,4…1,0 мм или плавленый муллит тех же двух фракций и дополнительно этилсиликат при следующем соотношении компонентов, масс.%: электрокорунд — 15…20; высокоглиноземистый шамот фракции 0,4…1,0 или плавленый муллит — 35…50; этилсиликат — 0,7…1,0; высокоглиноземистый шамот или муллит фракции 0,05мм — остальное (а. с. № 1723070, 1992).

Однако для изготовления такой сырьевой смеси требуется высокий расход дефицитных видов сырья: электрокорунда, высокоглиноземистого шамота и муллита.

Наиболее близким по технической сущности является способ изготовления жаростойкой бетонной смеси и способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси (патент РФ № 2284305 С04В, 1998), включающий смешение шамотного заполнителя и самораспадающегося феррохромового шлака, причем в качестве шамотного заполнителя используют шамот фракции 5…10 мм и менее 5 мм, а после указанного смешения в полученную сухую смесь вводят едкий натр в виде водного раствора при следующем соотношении компонентов, масс.%: шамот фракции 5…10 мм — 30…32; шамот фракции менее 5 мм — 30…32; самораспадающийся феррохромовый шлак — 22…26; едкий натр, твердый — 2...4; вода — 10…13.

Затем из полученной смеси изготавливают изделия, смесь уплотняют вибрацией, а твердение осуществляют при тепловой обработке по следующему режиму:

- подъем температуры до 60…70 °С в течение 2,0…2,5 ч;
- выдержка при 60…70 °С в течение 14 ч;
- подъем температуры до 90…95 °С в течение 1,5…2,0 ч;
- подъем температуры до 110…120 °С в течение 2,0…2,5 ч;
- выдержка при 110…120 °С в течение 10 ч;
- снижение температуры до 50…70 °С в течение 3…4 ч (патент РФ № 2284305, С04В 28/08, 2006).

Недостатком таких способов являются высокие расходы измельченного шамота и энергии на тепловую обработку бетонной смеси и измельчение шамота.

Технической задачей предлагаемого изобретения является применение для изготовления жаростойкой бетонной смеси отходов производства, перерабатываемых с невысокими энергозатратами, и получение жаростойких бетонных изделий на ее основе с более высокой прочностью и термостойкостью.

Технический результат предлагаемого способа достигается тем, что способ изготовления жаростойкой бетонной смеси проводят в три стадии: на первой стадии в реактор при работающей мешалке загружают отработанный раствор травления сплава алюминия щелочью(силумина) в количестве 40,1…43,2, золу ГРЭС в количестве 12,5…15,4 и электросталеплавильный шлак в количестве 14,6…15,7 %, после чего смесь термообрабатывают при температуре 145…150 °С до pH = 7,7…8,5 в течение 3 ч, затем смесь передают в промежуточную емкость, где ее тщательно перемешивают и шламовым насосом перелают на вторую стадию в быстроходный смеситель; на второй стадии проводят измельчение в дисмембраторе отвального шлака в количестве 25,2…30, 6 % до 5…8 мм в течение 20…25 мин (при измельчении ниже 5 мм качество смеси повышается незначительно. но возрастает время измельчения более 25 мин и расход энергии, а при измельчении более 8 мм снижается технология его смешения со смесью (расслоение), что приводит к неравномерности качества бетонов), после чего его передают в тот же смеситель, в котором смесь тщательно перемешивают и шнеком передают на третью стадию процесса в комбинированную сушилку кипящего «слоя». В сушилке при температуре 145…150 °С проводят сушку смеси и одновременно ее измельчение до размера частиц 3…5 мм в течение 15…20 мин (при измельчении ниже 3 мм качество смеси повышается незначительно, но возрастает время измельчения более 20 мин и повышается расход энергии, а при измельчении более 5 мм снижается качество смеси).

Кроме того, технический результат достигают за счет того, что, способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, содержащей золу ГРЭС, отработанный раствор травления сплава алюминия (силумин), электросталеплавильный и отвальный шлак, включающий ее твердение, согласно изобретению, изготовление указанной бетонной смеси осуществляют ее формованием из указанного выше состава отходов на вибростоле методом виброудара (создается наиболее плотная и устойчивая структура), и затем твердение при тепловой обработке в сушилке горячим воздухом при температуре 145…150 °С в течение 3 ч, получая изделия более высокой прочностью и теплостойкостью.

Ниже приведена характеристика применяемых отходов.

Зола Троицкой ГРЭС, образующаяся при сжигании экибастузского угля, содержащая (масс.%) SiO_2 — 62,8; Al_2O_3 — 24,7; Fe_3O_3 — 14,4; CaO — 4,9; MgO — 2,9; R_2O — 2,0, не находит широкого промышленного применения из-за сложного состава.

Электросталеплавильный шлак, содержащий (масс.%) CaO — 42…55; SiO_2 — 17…22; Al_2O_3 — 4…9; MgO — 14…16; Mn — 1,4…4; FeO — 0,2…0,4; Fe_2O_3 — 1…3, выпускаемый ОАО «Мечел», после окончания отделения железа шлак пока не находит широкого промышленного применения.

Отвальный шлак медеплавильного производства, содержащий, масс.%: SiO_2 — 35; Al_2O_3 — 0,6; CaO — 4,0; MgO — 0,9; Fe_2O_3 — 32, выпускаемый Карабашским медеплавильным комбинатом в больших объемах, не находит широкого промышленного применения.

Отработанный раствор травления сплава алюминия (силумин), содержащий, масс.%: NaOH — 2,9…3,4; Na_2SiO_3 — 9,6…10,1; $NaAlO_2$ — 46…49; H_2O — 39…42, выпускаемый машиностроительными предприятиями, не находит промышленного применения.

Сущность способа получения из указанного состава отходов бетонной смеси для изготовления на ее основе жаростойких бетонных изделий заключается во взаимодействии отработанного раствора травления сплава алюминия (силумина) щелочью с оксидами кремния и алюминия из золы ГРЭС, и одновременно оксида кальция электросталеплавильного шлака с активным выделяющимся при указанном взаимодействии гидроксидом алюминия с получением алюмосиликатной связки и алюмината кальция [35, 37].

Известно, что в промышленных условиях алюмосиликатную связку на основе жидкого натриевого стекла и оксида алюминия путем их термообработки при температуре 150 °С в течение 6 ч. Алюмосиликатные связки смешиваются с жидким стеклом в зависимости от их химического состава и условий обработки. Так, например, связка состава Na_2O/Al_2O_3 = 5,95 смешивается с 3-модульным жидким стеклом во всех объемных соотношениях. При отношении Na_2O/Al_2O_3 = 2,90 смешивание связки происходит до отношения 50/50. В составе при отношении Na_2O/Al_2O_3 10/90 максимальная доля Al_2O_3 может быть не более 1,5 %, в составе 20/80 — 4,5 %, а в составе 50/50 — 6,5 %.

При такой обработке протекает реакция

$$Na_2SiO_4 + Al_2O_3 \rightarrow (30…53)Na_2O : (35…67) : SiO_2 \cdot (3…11{,}6)Al_2O_3. \qquad (8.1)$$

Такая связка обладает высокой прочностью и жаростойкостью и применяется для изготовления огнеупорных материалов (клея, замазок, плит и т. д.). Установ-

лено также, что при превышении указанных выше пределов содержания оксида алюминия снижается текучесть связки, и она загустевает, а при снижении содержания в ней оксида алюминия ниже указанных пределов снижается прочность получаемых на ее основе бетонных изделий, что подтверждается приведенными в табл. 8.1 данными [153].

Таблица 8.1

Соотношение компонентов и прочность изделий через несколько суток, МПа

Отношение Na_2O / SiO_2 / Al_2O_3	1	7	14	28
30,0 / 67,0 / 3,0	110	520	660	520
42,6 / 53,3 / 4,1	130	375	525	900
41,7 / 52,2 / 6,1	150	450	650	840
53 / 35,4 / 11,6	140	370	600	600

Учитывая вышеизложенное и в связи с тем, что применять жидкое стекло и оксид алюминия для изготовления указанной алюмосиликатной связки экономически не выгодно, было предложено для ее получения применять золу ГРЭС и отработанный раствор травления сплава алюминия (силумина) в указанном выше соотношении. Для недопущения превышения в смеси содержания вышеуказанных пределов оксида алюминия в реактор одновременно с указанными реагентами загружают расчетное количество электросталеплавильного шлака, оксид кальция которого связывает избыточный гидроксид алюминия в алюминат кальция, при этом в реакторе поднимается температура до 145…150 °С, до pH = 7,7…8,5, и протекают реакции (8.2) — (8.6) с образованием алюмината кальция и алюмосиликатной связки:

$$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O, \quad (8.2)$$

$$2NaOH + Al_2O_3 = 2NaAlO_2 + H_2O, \quad (8.3)$$

$$SiO_2 + 2NaAlO_2 + 3H_2O = Na_2SiO_3 + 2Al(OH)_3, \quad (8.4)$$

$$3CaO + 6Al(OH)_3 = 3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 9H_2O, \quad (8.5)$$

$$Na_2SiO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow (40…42)Na_2O{:}(52…54){:}SiO_2{\cdot}(4…6)Al_2O_3. \quad (8.6)$$

По окончании реакций (через три часа прекращение выделения пара) полученную алюмосиликатную связку передают в промежуточную емкость, в которой ее тщательно перемешивают и далее подают на вторую стадию шламовым насосом в быстроходный смеситель. На второй стадии в дисмембраторе измельчают отвальный шлак медеплавильного производства до размера частиц 5…8 мм в течение 20…25 мин, после чего его передают в тот же быстроходный смеситель, в котором полученную смесь тщательно перемешивают и затем шнеком передают на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя». В сушилке производится сушка смеси при температуре 145…150 °С и одновременно измельчение до размера частиц 3…5 мм, при этом протекает реакция (8.7) с образованием глиноземистого цемента:

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O. \quad (8.7)$$

Повышение измельчения частиц на третьей стадии ниже 3 мм приводит к снижению производительности процесса и повышению расхода энергии, а измельчение смеси более 5 мм снижает прочность жаростойкого бетона.

Для изготовления изделий далее смесь помещают в формы, в которых ее уплотняют на вибрационном стенде виброударом, после чего формы со смесью подвергают сушке в сушилке горячим воздухом при температуре 145…150 °С в течение 3 ч, при этом получают жаростойкие бетонные изделия более высокого качества чем прототипом.

Технологическая схема получения жаростойкой бетонной смеси, приведенная далее, и способ изготовления изделий из жаростойкой смеси (рис. 8.1) включает следующее оборудование: *1* — емкость отработанного раствора, *2* — бункер золы; *3* — бункер электросталеплавильного шлака; *4* — бункер отвального шлака; *5* — реактор; *6* — промежуточная емкость с мешалкой; *7* — шламовый насос; *8* — дисмембратор; *9* — быстроходный смеситель; *10* — комбинированная сушилка «кипящего слоя»; *11* — бункер бетонной смеси; *12* — узел формования изделий с вибростендом; *13* — сушилка с вентилятором горячего воздуха; *14* — стеллаж.

Процесс получения жаростойкой бетонной смеси и жаростойких бетонных изделий, согласно технологической схеме (рис. 8.1), заключается в обработке перечисленных отходов в три стадии: на первой стадии проводят термообработку смеси отработанного раствора травления сплавов алюминия (силумина), золы ГРЭС и электросталеплавильного шлака, подаваемых соответственно из емкости *1*, бункеров *2* и *3* в реактор *5*,в котором протекают реакции (8.2) и (8.5), при температуре 145…150 °С и pH = 7,7…8,5. Затем алюмосиликатную связку передают в промежуточную емкость *6*, в которой ее тщательно перемешивают и шламовым насосом *7* передают на вторую стадию в быстроходный смеситель *9*. На второй стадии в дисмембраторе *8* проводят измельчение отвального шлака, подаваемого из бункера *4*, до размера частиц 5…8 мм, после чего шлак передают в тот же быстроходный смеситель *9*, в котором алюмосиликатную связку тщательно перемешивают с измельченным отвальным сталеплавильным шлаком и далее полученную смесь шнеком передают на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя» *10*. В ней проводят сушку смеси при температуре 145…150 °С, с одновременным измельчением частиц до размера 3…5 мм, при этом протекает реакция (8.6) с образованием глиноземистого цемента и готовую смесь передают в бункер бетонной смеси 11, из которого ее передают в узел формования 12, где смесь помещают в специальные формы формуют и подвергают виброудару. Затем формы подвергают сушке горячим воздухом в сушилке 13 при температуре 145…150 °С в течение трех часов и готовые бетонные изделия направляют на стеллаж *14*.

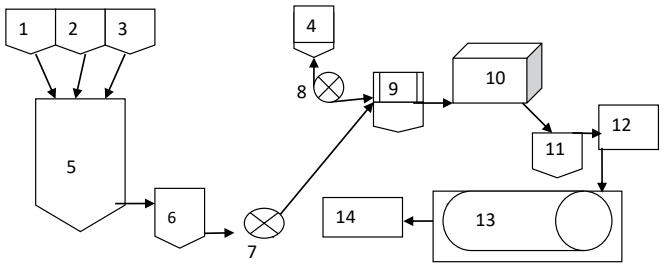

Рис. 8.1. Технологическая схема получения жаростойкой бетонной смеси и жаростойкого бетона на ее основе

Высокое качество получаемых жаростойких бетонных изделий под-

тверждается приведенными ниже четырьмя примерами получаемых образцов в лаборатории.

Пример, в лабораторный реактор помешают при работающей мешалке 200 г золы ГРЭС и согласно расчета по реакциям (8.2) 688 г отработанного раствора силумина и 235 г электросталеплавильного шлака, при этом в реакторе поднялась температура с подогревом до 145 °С и протекают реакции (8.6) до pH = 7,7 в течение 3 ч. По окончании реакций в ректор добавили, предварительно измельченного до размера частиц 8 мм, 456 г отвального шлака, полученную смесь хорошо перемешали и поместили в стендовую комбинированную сушилку, в которой ее высушили при температуре 145 °С в течение 15 мин и одновременно измельчили до размера частиц 5 мм, при этом образуется по реакциям (8.5) и (8.7) глиноземистый цемент и алюмосиликатная связка состава, указанного в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Прочность образцов различного состава через трое суток

Раствор $NaAlO_2$, масс.%	Зола ГРЭС, масс.%	Электро-плавиль-ный, масс.%	Состав смеси, масс.%, Na_2O / $SiO_2Al_2O_3$	Отваль-ный шлак, масс.%	Прочность, МПа	Термостойкость 800 °С, цикл
40,1	12,5	14,6	40 / 57 / 3,0	30,6	68,4	67
41,9	13,8	14,8	41 / 54 / 5,0	29,5	71.2	81
42,6	14,8	15,2	42 / 52 / 6,1	27,4	73,1	82
43.2	15,4	15,7	43 / 49 / 7,6	25,4	74,7	88

Далее полученной смесью заполняют металлические формы и производят уплотнение смеси вибратором, после чего их подают в полочную сушилку и сушат при температуре 145 °С в течение 3 ч.

Были проведены четыре опыта по получению бетонной смеси и изделий из нее при различном соотношении компонентов и условиях процесса. После охлаждения смеси из нее формуют образцы-балочки размером 40×40×160 мм и образцы-кубы 50х×50×50 мм, и смесь уплотняют. После твердения в течение суток в естественных условиях образцы были подвергнуты испытаниям на прочность при сжатии. Результаты испытаний приведены в табл. 8.2.

Приведенные данные показывают, что заявляемый состав и способ изготовления бетонной смеси и изделий из нее отличается повышением прочности жаростойких бетонных изделий с 68,4 до 74,7 МПа, а термостойкость с 67 до 88 циклов за счет образования алюмосиликатной связки и глиноземистого цемента, а также за счет физико-механической обработки бетонной смеси в комбинированной сушилке.

Кроме того, предлагаемый состав позволяет эффективно использовать отходы производства, которые не находят широкого промышленного применения, улучшая окружающую среду региона**.** Способ не требует высоких энергозатрат на измельчение и термообработку отходов, в связи с применением для процесса более эффективного оборудования — реактора с быстроходной мешалкой, быстроходный смесителя и комбинированной сушилки «кипящего слоя». Особенность предлагаемого способа заключается в следующем.

1. Способ изготовления жаростойкой бетонной смеси на основе базовых компонентов, содержащих алюмосиликатную связку, при чем в качестве базовых компонентов используют отходы производства, масс.%:, золу Троицкой ГРЭС —

13,8…14,8, электросталеплавильный шлак — 14,8…15.2, раствор травления сплава алюминия — 41,0…42,6 и отвальный шлак медеплавильного производства — 27,4…28,5, процесс изготовления ведут в три стадии: на первой стадии подвергают термообработке в реакторе при температуре 145…150 °С и pH = 7,7…8,5, в течение 3 ч, смесь золы ГРЭС, электросталеплавильного шлака и отработанного раствора травления силумина, при этом образуется алюмосиликатная связка, которую передают на вторую стадию в быстроходный смеситель, измельчают в дисмембраторе отвальный шлак медеплавильного производства до размера частиц 5…8 мм, и передают к алюмосиликатной связке**,** полученную смесь перемешивают и передают на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой ее сушат при температуре 145…150 °С в течение 15…20 мин и одновременно измельчают до размера частиц 3…5 мм.

2. Способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, содержащей, включающий ее уплотнение, твердение, отличающийся тем, что изготовление жаростойкой бетонной смеси осуществляют по п. 1, уплотняют ее на вибростенде виброударом, а твердение осуществляют при тепловой обработке в сушилке горячим воздухом при температуре 145…150 °С в течение 3 ч. На разработанную технологию получен патент № 2740969, Сщ4В 28/00, 2021.

8.5. Перспективные направления использования горелой породы

Характеристика горелых пород. Горелые породы (ГП) шахтных терриконов — это продукт самообжига пустых пород, содержащих углеводороды, извлеченных на поверхность вместе с углем. Это собирательное понятие, включающее большое количество разновидностей отходов угледобычи, отличающихся своими свойствами. Разный минералогический состав пустых шахтных пород и условия естественного процесса выгорания углеводородных составляющих приводят к образованию продуктов, имеющих разную степень обжига, объединенных в класс «горелые породы». Важной особенностью ГП является отсутствие или незначительное количество в них стекловидной фазы, имеющейся в шлаках и золах при сжигании угля, что и определяет область применения ГП [188, 189].

В связи с этим наибольшее применение в производстве строительных материалов нашли ГП, содержащие менее 5 % количества углистых примесей и минеральную глинисто-песчаную часть, обожженную в той или иной степени. Органические примеси в процессе хранения горелых пород выгорают.

Особенностью ГП является их высокая микроскопичность и высокая адсорбционная активность, что позволяет их использовать в строительстве, для устройства тротуаров, автодорог, при устройстве нижнего слоя двухслойных оснований под асфальтобетоны покрытия [137]. Горелые породы могут использоваться для изготовления ячеистых бетонов и теплоизоляционных материалов. Отсевы дробления пород также могут использоваться для изготовления многокомпонентных активированных вяжущих и вяжущих низкой водопотребности [170, 172] Отсевы после второй стадии дробления пород пригодны к использованию в качестве мелкого заполнителя для изготовления плотных асфальтобетонов, стеновых блоков, плит мощения площадок, тротуаров, садовых дорожек.

Физико-химические свойства горелых пород. Обожженные глинистые материалы содержат активный глинозем в виде радикалов дегидратированных глинистых минералов, а также активные кремнезем и железистые соединения. В отличие от шлаков и зол, они не содержат стекловидных компонентов и обладают повышенной активностью к извести и поэтому их можно эффективно применять как гидравлические добавки в вяжущих известково-пуццоланового типа, портландцементе, пуццолановом портландцементе и автоклавных материалах.

Дегидратация каолинита и других гидроалюмосиликатов, присутствующих в ГП, приводит к образованию продуктов, интенсивно взаимодействующих с гидроксидом кальция. Активность дегидратированных глинистых минералов зависит от строения кристаллической решетки и снижается от каолинита к гидрослюдам. Горелые породы, как и другие силикатно-алюминатные материалы, не полностью связывают оксиды кальция. Наряду с гидравлической активностью, характеризуемой поглощением извести, ГП имеют более высокую адсорбционную активность.

Максимальная активность у пород, обожженных при 500…600 °С, с ростом температуры до 800…1000 °С резко снижается. Повышению активности ГП способствуют микропоры и микротрещины. В связи с высокой адсорбционной активностью и адгезией к высокомолекулярным соединениям ГП является лучшим наполнителям в асфальтах, бетонах и полимерминеральных составах. Композиции с активными наполнителями имеют высокие физико-механические свойства при низких расходах полимеров [188, 189].

Особенно активна распространенная разновидность ГП — глиежи, как гидравлическая добавка к портландцементу и пуццолановому портландцементу. Активность по связыванию извести глиежами, вводимыми в цементы, составляет 30 мг CaO на 1 г добавки. Реакционная способность добавок возрастает по мере роста их дисперсности. Как и золы, глиежи вводят в пуццолановый портландцемент в количестве 35…55 %. Однако они в меньшей степени, чем другие добавки осадочного происхождения, повышают водопотребность цемента и соответственно водопотребность бетонных смесей, деформации усадки и набухания бетона.

Сульфатостойкость глиеж-цементов зависит не только от минералогического состава клинкера, но и от содержания растворимого глинозема в добавке, взаимодействующего с гидроксидом кальция при твердении цемента и образующего дополнительное количество гидроалюмината. Содержание растворимого $A1_2O_3$ в сульфатостойком пуццолановом портландцементе не должно превышать 2 %. Растворимость глинозема в глиежах и других обожженных глинах снижается с ростом температуры обжига до 1000 °С.

Большинство минералов в ГП являются алюмосиликатами, и находящийся на их поверхности обменный ион алюминия с водой образует комплексы, способные проявлять на каталитическую активность и интенсифицировать коагуляционное и кристаллизационное структурообразование поверхности раздела «заполнитель — вяжущее».

При обжиге пород в массивах терриконов в алюмосиликатных минералах происходят глубокие изменения (прежде всего в каолините), что во многом определяет их последующие физико-механические свойства и химическую (гидравлическую) активность. Поэтому ГП применяют в качестве активных минеральных добавок для при изготовлении известково-глинистых и сульфатно-глинистых вяжущих.

Известково-глинистые вяжущие содержат 10…30 % извести в зависимости от активности ГП и до 5 % гипса. Для обеспечения необходимой воздухостойкости применяют породы с содержанием $A1_2O_3$ не менее14 %, а содержание извести увеличивают до 50 %. По прочности на сжатие известково-глинистые вяжущие обычно соответствуют маркам М50 и М100. При нормальной температуре их прочность растет медленно, увеличиваясь к двухмесячному возрасту в 1,3…2 раза, к трехмесячному — в 2…3 раза по сравнению с 28-суточному. При пропаривании прочность увеличивается по отношению к 28-суточному возрасту в 1,5…3 раза, при обработке паром под давлением 0,8 МПа — в 4…5 раз.

Сульфатно-глинистые вяжущие представляют собой композиции из двух водного гипса 50…65 %, ГП 15…40 % и активатора —портландцементного клинкера 10…20 %. Безобжиговые сульфатно-глинистые вяжущие — гидравлические вяжущие вещества, твердение которых обусловлено химическим взаимодействием гипсового вяжущего, портландцементного клинкера и ГП, а также процессами перекристаллизации гипса. При воздушном твердении прочность этих вяжущих невелика и достигает при испытании образцов из теста нормальной густоты 5…7 МПа, причем к 60 суткам ее рост прекращается. Во влажных условиях происходит длительный и сравнительно интенсивный рост прочности, достигающей к 28-суткам 20 МПа, а к годичному — около 40 МПа. Прочность таких вяжущих также повышает тепло-влажностная обработка, а прогрев их до температуры более 100 °С, но приводит к дегидратации двух водного гипса, что нежелательно.

При использовании ГП вместо песка при изготовлении штукатурок и бетонов гидротермального твердения четко проявляется их физико-химическая активность, что повышает прочность изделий. Необходимо также учитывать то, что при обжиге все разновидности ГП морозостойкие изделия. Особенно повышается качество у изделий, изготавливаемых из хорошо обожженных ГП, у которых при эксплуатации происходит незначительное «раскрытие» трещин, но потерь в весе не происходит. При низком обжиге выдерживают их от 5 до 10 циклов «замораживание — оттаивание». Но при этом не повышается прочность изделий, которая зависит от трещиноватости ГП. Мелкие фракции, получаемые при дроблении трещиноватых ГП, имею прочность не ниже прочности изделий, получаемых из таких же фракций плотных пород, так как трещины разных размеров ГП не являются следствием выветривания, а образовались при обжиге. Подтверждением такого вывода может быть твердость породы, которая по любым плоскостям одинакова.

Кроме того, трещиноватость хорошо обожженных ГП не отражается на их морозостойкости. У плохо обожженных ГП предел прочности при сжатии значительно ниже, чем у пород с хорошим обжигом. К тому же плохо обожженные породы под действием атмосферных факторов со временем разлагаются и теряют вообще свойства камня.

Особенность свойств силикатных горелых пород. Близкое сходство фазового, химического состава и механических свойств прокаленных глинистых пород с различными видами технической керамики определяет их применение прежде всего в в производстве строительных и жаростойких материалов [59].

Наиболее ценным компонентом горелой массы при производстве указанныъ материалов является клинкер — продукт, прошедший стадию высокотемпературного обжига, остеклования и новообразования кристаллических фаз, прежде всего тон-

коигольчатого муллита, армирующего породу и повышающего ее прочностные характеристики. Такие породы нашли следующее применение: крупный щебень (>50 мм) используется в производстве бетона, мелкий щебень (>22 мм) и песок — при производстве блоков. Хорошо прогоревшая порода (класс 22…50 мм) совместно с известью применяется для изготовления горелопородного цемента.

Клинкер, содержащий в основном тонко- и скрытокристаллические агрегаты высокопрочных минералов (муллит, кордиерит, тридимит, гематит, иногда анортит) и стекла, представляет собой твердый, прочный, химически и термически устойчивый материал. При его дроблении могут быть получены остроугольные обломки с высокой абразивной способностью и высокой степенью сцепления с мягкими наполнителям. Эти свойства дедает его более ценным, чем рядовой щебень.

Из всех конструкционных материалов только в производстве кирпича до сих пор удавалось использовать рядовые горелые силикатные породы и получать при этом качественные изделия. В этом случае горелая масса играла роль добавки к сырым отвальным породам, либо вводится как отощитель в пластичные глины.

Применение горелых пород. Самым ценным компонентом горелой массы является, как указывалось выше, клинкер, содержащий тонкоигольчатый муллит, армирующий породу. Эти породы применяются в производстве бетона, блоков, горелопородного цемента и шлакоблоков. Данная область утилизации ГП является наиболее материалоемкой и не требует сложных приемов переработки.

Клинкер представляет собой твердый, прочный, химически и термически устойчивый материал [56]. При его дроблении получаются остроугольные обломки с высокой абразивной способностью и высокой степенью сцепления с другими материалами. Эти свойства выдвигают его в ряд материалов значительно более ценных, нежели рядовой щебень. Однако содержание клинкера даже в интенсивно горевших отвалах не превышает 25 %. Поэтому нецелесообразно организовывать «перетряхивание» огромного неоднородного террикона и извлекать из него прочные фрагменты прокаленных аргиллитов лишь только, чтобы превратить их в щебень.

Молотую ГП можно использовать взамен части портландцемента, при производстве пуццоланового цемента или в качестве пуццолановой добавки к бетонным смесям. Однако, для использования отходов угледобычи при производстве вяжущих рекомендуется использовать только хорошо перегоревшую породу. В то же время, известно, что даже в пределах одного террикона степень обжига породы крайне неоднородна, что значительно ограничивает объемы ее утилизации. В специальной литературе практически отсутствуют сведения о влиянии содержания различных вредных примесей в шахтных породах (сернистые соединения, глина, несгоревшие мольные частицы) на свойства вяжущих на их основе. О степени обжига лучше всего судить по результатам дифференциально-термического анализа [59].

Применения ГП в промышленности разнообразные и выбор конкретного направления применения каждого их вида после определения физико-химических свойств. В настоящее время ГП находят широкое применение в дорожном строительстве преимущественно при устройстве оснований, а также в качестве альтернативного материала в покрытиях и подоснове автомобильных дорог как гранулированный материал для их грубой подосновы. Применяемые технологии позволяют комплексно утилизировать как горелые, так и сырые отходы угледобычи, что обеспечит полную очистку территории.

Однако пока эти ценные отходы вываливают на грунтовые дороги, строительные площадки, железнодорожные насыпи, а также в провалы, овраги, на земли подсобных и сель хозяйств. Щебень и песок из желтого и розового горельника могут быть не только активными минеральными добавками в составе вяжущих, но и выполнять функции заполнителей бетонов. На их основе также получаются качественные кладочные растворы, особенно для возведения фундаментов в агрессивных средах, и мелкозернистые легкие автоклавные бетоны с пределом прочности на сжатие до 2…5 МПа и средней плотностью до 1800 кг/м^3 [171].

От обычных инертных заполнителей ГП отличают гидравлические свойства, способность самовакуумироваться, капиллярно всасывая влагу и цементный клей в процессе твердения. Бетоны можно изготавливать как на портландцементе, так и на известково-шлакоглинистом цементе из горелых пород с заполнителями из этих же пород. Перегоревшая шахтная порода, в большинстве случаев, содержит небольшой процент угля 0,9...2,6 %, серы и других органических примесей. Эти примеси находятся в основном в мелочи, которая может отсеиваться через сито с отверстиями 5 мм.

Таким образом, хорошо перегоревшую породу после дробления и классификации можно использовать в качестве крупного заполнителя бетонов. При этом в качестве щебня предпочтительнее применять горелые породы, имеющие в основе алевролиты, мелкозернистые песчаники и твердые сланцы. Заполнители из горелых пород имеют среднюю плотность от 800 до 1450 кг/м^3 и предел прочности при сжатии в цилиндре до 40 МПа, что позволяет применять их в производстве бетонов марок Ml00...200. Фракции ГП с размером 0,16...5 мм можно использовать в качестве мелкого заполнителя бетонов.

Естественно обжигаемые в недрах земли или в терриконах угольных шахт ГП — аргиллиты, алевролиты и песчаники — имеют керамическую природу и могут применяться в производстве жаростойких бетонов и пористых заполнителей. Однако широкое использование ГП затрудняется их неоднородностью, а также из-за содержания в них небольшого количества до 2…3 % несгоревшего топлива. Получаемый из таких отвалов продукт по пористости — как котельный шлак, и применяется для монолитного шлакобетонного строительства, являясь переходом к искусственным пористым заполнителям [171].

Наиболее эффективно используется ГП после обработки органическим вяжущим. Высокая адсорбционная активность и сцепление с органическими вяжущими позволяют применять их в асфальтовых и полимерных композициях. Наличие очень высокого сцепления битумов с ГП позволяет применять их для приготовления асфальтобетонов.

Среди перспективных направлений переработки ГП можно выделить производство керамических стеновых материалов на их основе. Обладая высокой теплотворной способностью (2500...9200 кДж/кг), их применяют также в качестве исходного сырья (для теплоизоляции) или выгорающей добавки при производстве искусственных пористых заполнителей бетона, например, аглопорита [173].

Основную массу любого горелого отвала составляют породы желтого и розового горельника, обладающие низкой механической прочностью. Их использовать без дополнительной обработки для производства строительных материалов не эффек-

тивно. Горелые породы, тонко размолотые с добавкой извести, образуют цемент, подобный глинистому. Гидравлическая активность ГП обусловлена наличием в них алюминатного, кремнеземистого и железистого активных компонентов. Они набухают при взаимодействии с известью с образованием гелеобразных соединений, склонных к последующему отвердеванию с образованием прочных изделий.

Самым простым и оптимальным способом утилизации участков «черных блоков» терриконов является их сжигание в топках ТЭЦ, оснащенных фильтрами для улавливания вредных выбросов. Это использование основано на особенности химического состава отвальной массы в пределах «черных блоков», содержащая высокое содержание углерода (до 15…20 %), основная часть которого приходится на тонкодисперсное вещество типа газовой сажи, образующегося в ходе термической диссоциации CO_2, освобождающегося при высокотемпературном разложении карбонатов. Помимо этого, куски угля, прокаленные без доступа воздуха, превращаются в шунгитоподобное вещество, органический материал унифицируется.

Непосредственно тонкие фракции ГП способны заменять до 50 % цемента в тампонажных растворах. Эти материалы прошли практическую апробацию при строительстве шахт, в связи с тем, что. водонепроницаемость, коррозийная стойкость, седиментационная устойчивость у них выше, чем у получены на основе чисто цементных растворов. Применение ГП значительно снижает и стоимость продукта.

Производство из горельников строительных материалов может быть успешно реализовано только в том случае, если составные части этой смеси будут тонко измельчены. Поэтому все технологии непременно включают стадию мелкого дробления силикатных горелых пород, отделения пылеватой фракции, обогащенной цементными минералами, и ее вторичное складирование. Такой подход был обычен в 1960-е гг., но не может считаться экологически безопасным и экономичным в настоящее время.

При этом стоимость получаемых изделий на основе горелопородного сырья не превышает 30...50 % стоимости таких же изделий из обычного бетона, кирпича или дерева. По данным ВНИИОМПромжилстроя, стоимость горелопородного цемента даже при вибропомоле составляет только 60 % стоимости шлакопортландцемента. Ориентировочные расчеты показывают, что применение ГП в дорожных основаниях и покрытиях может привести к снижению стоимости строительства в 10 раз по сравнению с применением привозных каменных материалов.

Особенно ценное свойство вяжущих из ГП — их химическая устойчивость в агрессивных средах, что делает их пригодными для подземного шахтного строительства. Дерево в этих условиях гниет, металл корродирует, а бетон на портландцементе постепенно разрушается. Известково-глинистые вяжущие устойчивы по отношению к ряду сильных химических агрессоров, в частности, к свободному CO_2 и карбонатам.

Переработка отходов углеобогащения г. Копейска. На территории г. Копейска хранится более 29 млн м^3 шахтных ГП, исходным материалом которых являются метаморфизированные углеродные породы, представляющие собой смесь из угольных и слабоуглистых аргиллитов, алевролитов и песчаников. Горелые породы шахтных терриконов — продукт самообжига пустых пород, извлеченных на поверхность вместе с углем [142].

По данным многих исследователей ГП могут использоваться как заполнители для бетонов, в виде активной минеральной добавки в бетон, а также в качестве компонента композиционных вяжущих в смеси с гипсом и известью, если содержание углистых примесей в них не превышает 5 %. Учитывая это на кафедре «Строительные материалы» ЮУрГУ были проведены исследования с целью определения возможности применения ГП шахтных терриконов г. Копейска в качестве активной минеральной добавки для замены части цемента в мелкозернистых вибропрессованных бетонах, предназначенных для стеновых изделий (облицовочных и теплоизоляционных плит).

Для исследования использовали породы из отвалов шахты «Красная горнячка», которые представлены термоизмененными алевролитами, песчаниками, аргиллитами, конгломератоподобными образованиями в виде спеков. Применяемые ГП имеют следующий химический состав, масс.%: п. п. п. — 1,61…5,66; SiO_2 — 40,17…56,47; Al_2O_3 — 8,74…19,744; Fe_2O_3 — 4,62…8,394; FeO — 0,07…3,85; CaO — 1,55…13,88; MgO — 1,45…5,4; SO_3 — 0,94…2,37; K_2O — 0,64…1,78; Na_2O — 90,32…0,89 [142].

Использование ГП в качестве активной минеральной добавки (АМД) возможно в связи с их пуццолановой активностью получать следующие активные компоненты: алюминатно-дегидратированные глинистые минералы (метакаолинит $Al_2O_3 \cdot SiO_2$) и активный глинозем — Al_2O_3; кремнеземистый аморфный кремнезем SiO_2; железистое растворимое Fe_2O_3.

С применением ГП в качестве АМД возможно получать легкие эффективные матереа-лы и ограждающие конструктивные элементы заданной долговечности, изготавливаемых по гибким технологиям методом вибропрессования. В результате предварительных исследований было установлено, что ГП обладает пуццолановой активностью и может быть использована в технологии цементных материалов. При этом и добавке к ним извести будут протекать реакции

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2, \tag{8.8}$$

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2, \tag{8.9}$$

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Ca(OH)_2 + nH_2O = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O, \tag{8.10}$$

$$Al_2O_3 \cdot + Ca(OH)_2 + nH_2O = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O, \tag{8.11}$$

$$SiO_2 + Ca(OH)_2 + mH_2O = CaO \cdot SiO_2 \cdot pH_2O, \tag{8.12}$$

$$mCaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O + Fe_2O_3 = mCaO \cdot (AlFe)_2O_3 \cdot pSiO_2 \cdot nH_2O. \tag{8.13}$$

Для определения оптимальных условий твердения, тонкости помола ГП и применяемые их количества и скорости набора прочности при сжатии камнем вяжущего были проведены испытания образцов-кубов с ребром 5 см. Образцы изготавливали из теста вяжуще-строительные материалы и конструкции до нормальной густоты по ГОСТ 310.3. В состав вяжущего входил цемент ПЦ 400-Д20 производства ЗАО «Уралцемент» ГП, размолотые до удельной поверхности 5000 и 7800 см^2/г. ГП легко поддаются измельчению, так как содержат значительное количество микротрещин, образовавшихся за счет термических напряжений при

самопроизвольном нерегулируемом обжиге в терриконiках, поэтому их удельную поверхность возможно доводть до 10…12 тыс. см^2/г.

Для сравнения делали образцы из сырьевых материалов: песка карьера «Хлебороб», цемента ПЦ 400-Д20 (ЗАО «Уралцемент») и ГП — 7800 см^2/г.

Из мелкозернистого бетона изготавливали образцы-цилиндры диаметром и высотой 5 см при давлении пригруза 250 см^2/г за время прессования 90 с. Формовочная влажность составляла 8 % от массы сухой смеси. После изготовления образцы подвергали ТВО по вышеуказанному режиму. Образцы испытывали в возрасте 3 и 28 сут водного твердения или 1 и 28 сут после тепло-влажностной обработки (ТВО). Ранее было установлено, что наиболее благоприятным является следующий режим ТВО: выдержка при температуре 20 °С — 2 ч; подъем температуры со скоростью 15 °С/ч до температуры 75 °С; изотермическая выдержка при температуре 75 °С продолжительностью 8 ч. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что оптимальное содержание ГП в вяжущем составляет 30 % а прочность цементных растворов с добавкой ГП и песка составила на изгиб и растяжение соответственно, МПа: с добавкой ГП 4,4 и 11,1; с добавкой песка — 1,5 и 4,3 %. При этом потеря прочности камня вяжущего в возрасте 28 сут после ТВО прочность цементного камня без добавки ГП составляет около 6 %.

После тепло-влажностной обработки образцов цементного камня, включающего ГП в количестве до 30 %, достигается прочность значительно выше, чем при водном твердении. Таким образом, ТВО позволяет активизировать ГП, а также получить 80 % прочности уже после первых суток твердения.

Прочность камня, вяжущего после ТВО с ГП, имеющей удельную поверхность 7800 см^2/г, на 10…15 % выше прочности камня, в котором содержится ГП с удельной поверхностью 500 см^2/г. Морозостойкость разработанных материалов составила более 100 циклов, водопоглощение по массе — менее 5 %.

Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы: Горелые породы шахтных терриконов г. Копейска могут применятся как активная минеральная добавка в бетоны при условии предварительного усреднения и измельчения до удельной поверхности 7500…8000 см^2 /г.

8.6. Способ получения заполнителя на основе горелых пород для бетонной смеси и изделий

Применяется способ изготовления строительных блоков из бетонной смеси, содержащей портландцемент и заполнитель из гравия, гальки и песка, полученных в результате переработки бытовых отходов, отходов стекольного, химического, плавильного производства и отходов от разработок подземных рудников и карьеров, в том числе сланца и горелой глинистой породы (патент GB № 190207647, 1993).

Высушенные исходные компоненты заполнителя смешивают между собой, измельчают в дробильной машине для получения гранул нужного размера и просеивают их через сито. Прошедшую через сито часть отходов используют в качестве заполнителя для бетонной смеси, в которую добавляют портландцемент в количестве 5…10 % от ее массы. Полученную смесь перемешивают в бетономешалке с добавлением воды и известкового теста и доводят до требуемой консистенции, добавляя в нее щелочной силикат.

Недостатками такой бетонной смеси являются: неоднородный состав заполнителя, состоящего из компонентов, различных по природе происхождения отходов и обладающих различными химико-минералогическими характеристиками, что отрицательно сказывается на физико-механических показателях бетонной смеси и потребительских свойствах полученных из нее строительных изделий, трудоемкость технологического процесса приготовления смеси и ограниченная область ее применения из-за недостаточно широкого ассортимента выпускаемых на ее основе строительных изделий, обладающих низкой сырцовой прочностью, отсутствие оптимизированного соотношения фракций в заполнителе, что ведет к увеличению пустот между частицами заполнителя и перерасходу цементного теста при изготовлении бетонной смеси, сложности при регулировании ее эксплуатационных характеристик в процессе изготовления строительных изделий.

Применяется способ переработки ГП, накопившейся в шахтных отвалах, и использования ее в качестве легкого заполнителя для бетонных смесей, пригодных для изготовления стеновых изделий (патент РФ № 275856, 1990). Согласно способу, отвальную ГП крупностью 0...50 мм перемещают бульдозером и передают в приемный бункер, откуда по конвейерной ленте подают на механическое вибросито, где производят разделение ее на фракции. Через сито просеивают около 15 масс.%. Горелые породы с фракцией меньше 16 мм, которую используют в качестве заполнителя для бетонной смеси, а оставшуюся на сите ГП крупностью от 16 до 50 мм используют в качестве полуфабриката для производства гидравлической добавки к портландцементу, используемому для приготовления бетонной смеси.

Недостатками этого способа являются: относительно низкий выход заполнителя и его низкое качество; невозможность оптимизации требуемого соотношения фракций в заполнителе, что ведет к увеличению пустот между частицами фракций и перерасходу цементного теста при изготовлении бетонной смеси; необходимость дополнительного корректирования химико-минералогической структуры заполнителя для обеспечения требуемых физико-химических свойств бетонной смеси при ее изготовлении.

Высокоэффективная технология переработки ГП с террикона в районе с. Юрьевка Донецкой области (Украина), которую используют в качестве заполнителя, соответствующего марке 1000…1100, для бетонной смеси и для блоков [144]. Исходную ГП бульдозером подают в приемный бункер с решеткой с размером 120×120 мм. Породу фракций 0…120 мм просеивают через ячейки решетки и заполняют бункер, при этом куски крупностью больше 120 мм с решетки удаляют вручную. Из бункера породу пластинчатым конвейером подают на инерционный грохот, оборудованный двумя ситами с ячейками размером 20×20 мм и 4×4 мм. Породу размером 4х4 мм ленточным конвейером удаляют в отвал, так как она содержит большое количество сернистых соединений и органических примесей, снижающих качество бетонной смеси. Куски породы размером больше 20 мм ленточным конвейером подают в молотковую дробилку, в которой их измельчают до размера не более 5 мм, после чего ленточным конвейером подают ее в расходный бункер. Туда же, мимо дробилки, ленточным конвейером подают породу фракций 4…20 мм с нижнего сита грохота. Из расходного бункера, оснащенного питателем и весовым дозатором, подают заполнитель фракций 0…20 мм в бетоносмеситель. При изготовлении бетонной смеси, в бетоносмеситель из силоса шнеком по хро-

нометражу в необходимом количестве подают портландцемент. После перемешивания сухих компонентов, в бетоносмеситель подают отдозированную по объему воду. Возобновляют перемешивание и производят его до получения бетонной смеси равномерной влажности без комковатых включений сырьевых компонентов. Из бетоносмесителя готовую смесь подают в расходный бункер виброформовочной установки, которая оснащена подъемной формой на четыре блока с вибратором, откатной тележкой со сменным поддоном и пневмопригрузом (патент РФ № 2462425, С04В 18/12, 2012].

Недостатками способа получения заполнителя из ГП для бетонной смеси являются: низкая степень очистки заполнителя и отсутствие оптимизации соотношений щебеночных фракций в заполнителе. В связи с этим предлагается способ, обеспечивающий заполнителем для легких бетонных смесей из переработанной ГП, имеющей относительно низкое содержание вредных соединений и органических примесей и позволяющей оптимизировать состав бетонных смесей для формования строительных изделий с заданными физико-механическими и теплотехническими свойствами, а также снижение расхода цементного теста при приготовлении бетонной смеси.

Также предлагается бетонная смесь, содержащая портландцемент, заполнитель в виде щебеночных и/или песчаных фракций дробленой ГП, полученных предлагаемым способом, и воду. Для изготовления большинства бетонных изделий может использоваться бетонная смесь с расходом на 1 м ^{3}: портландцемент — 167…256 кг; песчаные фракции дробленой ГП — 683…508 кг; щебеночные фракции дробленой ГП — 683…798 кг; вода — 315…300 кг. Данные о составах позволяют сделать вывод о том, что получаемая бетонная смесь относится к группе конструкционно-теплоизоляционных бетонов, где из бетонной смеси класса В3,5 изготавливают блоки для кладки теплоизолирующих и звукоизолирующих слоев стен здания, из бетонной смеси класса В 5,0 можно изготавливать блоки для кладки внутренних перегородок здания, а из бетонной смеси класса В 7,5 можно изготавливать блоки для кладки наружных стен здания. При плотности смеси, равной 1650 кг/м^3 в сухом состоянии, и прочности при сжатии через 28 дней прочность $R_{сж}$ = 10,2 МПа бетонной смеси класса В 7,5, предназначенной для изготовления блоков для кладки наружных стен здания, ее теплопроводность составляет 0,680 Вт/(м·°С), что соответствует теплопроводности бетонной смеси на заполнителе из гранулированных доменных шлаков.

Таким образом, предлагается эффективный способ переработки ГП, включающий дробление породы, отсев посторонних примесей и разделение ее на песчаные и щебеночные фракции, используемые в качестве заполнителя для бетонной смеси [35, 36].

Глава 9
ВЛИЯНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА НА КАЧЕСТВО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ЖАРОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

9.1. Качество получаемого жидкого стекла и методы его повышения

Современное развитие промышленности, транспорта, торговли, строительства жилья, ремонтных и реставрационных работ требует расширения номенклатуры, в том числе и силикатных вяжущих веществ для получения строительных материалов с высокой прочностью, низкой истираемостью, не искрящих, не пылящих, стойких к действию токсичных веществ, грибов, бактерий и отличающихся высокой экономичностью и технологичностью при их производстве и применении. Создавшийся в Уральском регионе дефицит силикатных вяжущих веществ также инициирует расширение их номенклатуры при одновременном активном использовании накапливающихся миллионами тонн побочных продуктов разных видов промышленности, в том числе, металлургической, огнеупорной и горнодобывающей Для технического прогресса в промышленности строительных материалов необходимо наиболее полное использование добываемого сырья и отходов промышленности, создание комплексных энергосберегающих технологий и производств [35, 69].

В связи с этим научный и практический интерес представляют разработки и внедрение высокопроизводительных технологий силикатных вяжущих и на их основе широкой номенклатуры современных строительных материалов и изделий Исследования в области создания высокого качества силикатных вяжущих веществ и получения на их основе строительных материалов с требуемыми высокими свойствами являются актуальными. Этот вопрос важен в связи с тем, что Челябинская область имеет огромные запасы разнообразного высокого качества сырья и накопленных промышленных отходов, на основе которых возможно создать новые производства в связи с отсутствием их в области. Вырабатываемое в настоящее время в нашей стране жидкое натриевое стекло на основе чистого кварцевого песка обладает низким вяжущим свойствам и поэтому и поэтому получаемые на его основе теплоизоляционные материалы имеют низкую прочность.

Для повышения качества жидкого стекла применяются многочисленные методы, важнейшие из них приведены ниже [153]:

1. Вводимые в жидкое стекло кислотные реагенты (слабые неорганические и органические кислоты, кислые соли и слабые основания), понижает щелочность среды и повышает модуль жидкого стекла, что способствует образованию полисиликатов.

2. Добавки в жидкое стекло оксидов и гидроксидов металлов, органических соединений поливалентных металлов, силикатов с меньшей растворимостью повышают агрегативную устойчивость жидкого стекла, увеличивая его жизнеспособность.

3. Введение в жидкое стекло высаливающих реагентов (нормальные соли щелочных металлов, нейтральные электролиты) способствует полимеризации силикатионов, а добавляемые в жидкое стекло тонкодисперсные кремнийсодержащие вещества (активный кремнезем, силикатные стекла, галогениды кремния, фторсиликаты, силициды) взаимодействуют с ним, повышают концентрацию силикатионов, ускоряя реакцию полимеризацию.

4. Возможно также ускорить полимеризацию силикат-ионов жидкого стекла, содержащих на поверхности активные приведенные ниже группы: а) недиссоциированных силанольных (≡Si-OH); б) силоксановых связей (≡Si-O-Si≡); в) диссоциированных групп, являющихся отрицательными центрами(≡Si-O-).

5. Вводимые в жидкое стекло реагенты, как, например, гидрокарбонаты аммония и натрия, повышают водостойкость материалов, получаемых на основе растворов щелочных силикатов. Кислые соли фосфорной кислоты повышают температуроустойчивость, механическую прочность и кислотостойкость, а органические реагенты, вводимые в жидкое стекло, повышают адгезию жидких стекол к наполнителям, улучшают водостойкость и прочность изделий [4, 6].

6. В качестве модификаторов возможно применять ПАВ, а также органические жидкости как, например, молекулы триэтаноламина образуют с атомами кремния кварцевого наполнителя сложные эфиры, интенсифицируя поликонденсационные процессы в связи с повышением вязкости жидкого стекла. Введение тиомочевины ускоряет растворение силикат –глыбы. Органические модификаторы также повышают адгезию к кварцевому наполнителю и прочность получаемого изделия. Устойчивость получаемых связующих сохраняется при введении добавок не более 0,25 %.

Таким образом, приведенные данные показывают, что качество жидкого стекла зависит от степени полимеризации ионов SiO_2. Исследованием установлено, что в зависимости от модуля стекла в растворе образуется различная структура молекул жидкого стекла. Так при модуле (М) равному единице получается цепочная полимеризация анион в виде $(SiO_2)_2$ — состоит из двух звеньев, при М = 2 ленточный полимерный анион равен $(Si_2O_5)_2$ и состоит из четырех звеньев, при М = 3 ленточный полимерный повторяющийся радикал равен $((Si_3O_7)_5$ и имеет трехмерную структуру [153].

9.2. Формование изделий для теплоизоляции на основе жидкого стекла

Промышленность России выпускает в необходимом количестве высокотехнологичных формованных теплоизоляционных изделий несмотря на то, что изоляция заводской готовности не только резко сокращает сроки ввода трубопроводов в эксплуатацию, но и улучшает ее теплофизические свойства. Из теплоизоляционных материалов высокой эффективностью обладают пористые материалы и изделия, изготавливаемые на основе жидкого натриевого стекла (ЖНС). Особенностями свойств ЖНС являются: высокая пористость; повышенная температура применения — до 800 °С; негорючесть и наличие в большом объеме сырья для изготовления жидкого стекла. Предварительными исследованиями было установлено, что на основе ЖНС возможно получать эффективное сырье для изготовления теплоизоляционных изделий мелкопористой структуры, что позволило сделать следующие выводы [119]:

1. Применения такой теплоизоляции трубопроводов не только эффективно делать транспортировку нефтепродуктов «горячим» способом, но и обеспечить, предъявляемые к ним особые требования по термо- и огнестойкости перекачки нефти и нефтепродуктов.

2. Среди широкой номенклатуры сырья, пригодного для изготовления указанной изоляции особое место занимают теплоизоляционные материалы на основе ЖНС, имеющих высокую пористость и температуру применения до 600 °С.

3. Наиболее экономичной с точки зрения монтажа, является формование теплоизоляционные изделия заводского изготовления.

4. Высоко экономичной также является структура, состоящая из каркаса, образованного высокопористым гранулированным материалом, и межзерновой высокопористой матрицы, «склеивающей» гранулы в единый легкий конгломерат.

5. Сырьем для изготовления макрокаркаса является высокопористый заполнитель, получаемый из модифицированного ЖНС, имеющий зерновую плотность около 250 кг/м^3, насыпную плотность около 125 кг/м^3 и прочность на сжатие до 0,7 МПа. В связи с этим были проведены исследования по применению сырьевых материалов для изготовления такой изоляции [119, 120]: товарного жидкого (растворимого) ЖНС; хлорида натрия в виде поваренной соли; монтмориллонитовой глины Чапаевского месторождения и речного волжского кварцевого песка; материалов для придания водостойкости готовым изделиям.

Исследования проводились на смонтированной действующей модели теплового вращающего аппарата барабанного типа, имитирующая работу сушильного барабана и позволяющая термообрабатывать гранулы при температуре до 300 °С. Исследованием было установлено, что введение молотой глины в количестве 50 % и более оказывало положительное влияние на вязкость смеси, что объясняется не только с относительным увеличением содержания глины в шихте, но и химической активностью веществ глины.

Кроме этого было также установлено следующее:

1. Независимо от вида вводимой добавки характер изменений плотности и прочности образцов теплоизоляции практически одинаков.

2. По мере роста количества инертной добавки от 0 до 100 % от массы жидкого стекла плотность вспученных гранул возрастала соответственно от 0,125 до 0,850 г/см^3 при введении в него тонкомолотой глины, до 0,410 при введении молотого кварцевого песка.

3. Для обеспечения плотность гранул не более 0,25 г/см^3 содержание глины в шихте не должно быть более 5 %, а содержание кварцевого песка — должно быть не более 30 %.

4. Прочность гранул по мере роста добавки и соответственно увеличения плотности возрастала с 0,08 МПа при нулевом содержании добавки, до 0,71 МПа при введении 100 % глины и до 0,35 МПа при введении 100 % кварцевого песка.

5. По мере роста содержания инертных добавок размер пор снижался, структура гранул становилась более однородной, что повышало стабильность и прочности материала.

Введение в ЖНС такого порошка снижает плотность исходной массы и обеспечивает получение изоляции с более равномерно распределенной пористостью; приводит одновременно к слиянию пор, снижая размер с равномерно распределенной по объему пористостью и плотностью при достаточной прочности.

Исследованиями показано, что роль легковесного порошка может выполнять порошок, полученный измельчением вспученного при 250...300 °С жидкого стек-

ла, или отходов изоляции, получаемых при обработке готовых формованных изделий.

Влияние введения поризованного порошка (ПП) на вспучиваемость жидкого стекла показывают следующие показатели:

содержание ПП, %: № 1 — 0; № 2 — 10; № 3 — 25; № 4 — 50; № 5 — 75; № 6 — 100.

плотность, г/см^3: № 1 — 0,04; № 2 — 0,15; № 3 — 0,18; № 4 — 0,18; № 5 — 0,18; № 6 — 0,20.

прочность при сжатии, МПа: № 1 — 0,01; № 2 — 0,14; № 3 — 0,25; № 4 — 0,30; № 5 — 0,25; № 6 — 0,10.

ККК: № 1 — 0,227; № 2 — 0,933; № 3 — 0,893; № 4 — 1,184; № 5 — 0,521; № 6 — 0,213.

однородность: № 1 — плохая; № 2 — хорошая; № 3 — хорошая; № 4 — хорошая; № 5 — удовлетворительная; № 6 — плохая.

однородность, баллы: № 1 — 3,0; № 2 — 6,0; № 3 — 10,0; № 4 — 10,0; № 5 — 5,0; № 6 — 2,0.

Из приведенных результатов видно следующее.

Высоким качеством обладает составы с содержанием ЖНС ПП при соотношениях1:0,25:0,5 по массе (составы № 3 и 4). При таком соотношении компонентов смеси в результате вспучивания при 300 °С образуются гранулы с равномерно распределенной пористостью, плотностью 180 кг/м^3, прочностью при сжатии 0,25...0,30 МПа. Однородной структурой обладают так же составы № 3 и 4, а у составов № 1 и 2 образовалась неравномерность распределения пор по объему и по размеру, за счет чрезмерного вспучивания и соединения пор, имеющихся «избыток» жидкого стекла. У составов № 5 и 6 образовались крупные каверны, то есть места, не заполненные при вспучивании, а также плохого контакта между частицами.

В связи с этим для дальнейших исследований в качестве смеси для изготовления «матрицы» применяли состав с содержанием жидкого стекла: ПП соотношения 1:0,25 и 1:0,5 по массе. В процессе исследований было установлено, что поверхности вспученных гранул и матрицы имеют низкую адгезию и ее можно увеличить, без снижения теплоизоляционных свойств, путем обработки поверхности вспученных гранул раствором жидкого стекла. Испытания показали, что оптимальное соотношение обработанных жидким стеклом вспученных гранул «матрица» составляла 1:0,07...0,12 массовых частей.

Полученные результаты показали оптимальные технологические параметры изготовления формованных теплоизоляционных изделий заданной структуры, что позволило изготовить и испытать полученный высокопористый материал в соответствии с разработанными методиками, результаты которых приведены ниже [120]:

1) состав «матрицы» жидкое стекло: ПП по массе равен 1:0,25 и 1:0,5;

2) соотношение «вспученная гранула : матрица», вес. ч. 1:0,07;

3) средняя плотность, кг/м^3 — равны соответственно 365 и 350;

4) средняя прочность при сжатии, МПа — 0,55 и 0,42;

5) средняя прочность при изгибе, МПа — 0,09 и 0,07;

6) коэффициент теплопроводности, Вт/м·К — 0,094 0,088;

7) температура применения, максимальная, °С — 730;

8) водопоглощение, % — 45,1 и 45,4;

9) водостойкость (Кр) — 0,375.

Повысить водостойкость разработанных теплоизоляционных материалов возможно путем применения поверхностной гидрофобизации специальными товарными добавками (табл. 9.1).

Таблица 9.1

Добавка	Водопоглощение, %	Прочность при сжатии, МПа	Водостойкость (Кр)	
			контрольная	в насыщенном состоянии
Кипящая олифа	3,3	0,45	0,42	0,80
Кремнийорганическая жидкость ГКЖ	94	2,5	0,41	0,98
Грунт «Защита»	7,5	0,41	0,32	0,78
Полифлюид	4,2	0,42	0,35	0,83

Из приведенных данных видно, что наибольшей эффективностью для данного типа материалов и изделий обладают добавки кремнийорганической жидкости марки ГКЖ-94, после обработки которой разработанные формованные поризованные изделия (ФПИ) имеют коэффициент размягчения 0,98, то есть значительно более 0,75, что означает водостойкие материалы, водопоглощение которых составляет около 2,5 %.

Испытания на морозостойкость образцов, после их гидрофобизации при добавки указанной марки ГКЖ-94, показали, что остаточная прочность при сжатии после 15 циклов замораживания-оттаивания составляет 83 %, что соответствует морозостойкости гидрофобизированных (ФПИ). Было установлено, что полученные формованные поризо-ванные изделия значительно повышают огнестойкость конструкций. Так, ФПИ толщиной 40 мм повышают огнестойкость стальных конструкций до 39 мин при плотности ФПИ 350 кг/м^3 и до 60 мин при плотности ФПИ 200 кг/м^3. Применение ФПИ толщиной 60 мм повышает огнестойкость стальных конструкций до 52 мин при плотности ФПИ 350 кг/м^3 и до81 мин при плотности ФПИ 200 кг/м^3 (патент РФ № 2406708, С04В, 2010).

9.3. Теплоизоляционный материал на основе жидкостекольной композиции

В настоящее время основной объем утеплителей на российском строительном рынке составляют импортные материалы, не удовлетворяющие предъявляемым к ним требованиям по санитарно-гигиеническим параметрам и долговечности. Анализ показателей качества современных утеплителей показал перспективность использования зернистых теплоизоляционных материалов, получаемых на основе минерального сырья. Разработка низко энергоемких технологий производства зернистых теплоизоляционных материалов с низкими средней плотностью и теплопроводностью на основе местного техногенного сырья является очень важной и для Челябинской области. В связи с этим выполнялись приведенные ниже исследования по следующим направлениям [77]:

1. Разработка модели зернистого теплоизоляционного материала на основе модифицированной жидкостекольной композиции с низкой теплопроводностью, повышенными пористостью и прочностью зерен.

2. Термическое обоснование применяемого сырья для изготовления модифицированной жидкостекольной композиции и зернистого теплоизоляционного материала на ее основе.

3. Разработка составов и метолов получения модифицированной жидкостекольной композиции с высоко поризованной структурой зернистого теплоизоляционного материала.

4. Проведение исследований структурообразования модифицированной жидкостекольной композиции при изготовлении зернистых теплоизоляционных материалов.

5. Обоснование закономерностей формирования пор и строительно-эксплуатационных свойств зернистых теплоизоляционных материалов на основе модифицированной жидкостекольной композиции.

6. Разработка технологии производства и проведение опытно-промышленных испытаний зернистых теплоизоляционных материалов, а также разработка технических условий и рекомендаций по производству зернистых теплоизоляционных материалов на основе модифицированной жидкостекольной композиции.

В результате проводимых исследований установлено, что низкая температура термообработки, возможность использования для получения жидкостекольных композиций кремнеземсодержащих техногенных отходов, высокие показатели качества определяют экономическую целесообразность их изготовления и создают предпосылки для широкого применения зернистых теплоизоляционных материалов на их основе в ограждающих конструкциях зданий и сооружений.

Установлено, что вспучивание жидкостекольных материалов происходит за счет удаления из них свободной и связанной воды при достижении жидким стеклом пиропластического состояния в температурном интервале 120…350 °С. Установленные законно-мерности структурообразования и механизма взаимодействия с модифицирующими добавками пригодны для материалов на основе жидкого стекла, полученного автоклавным растворением силикат-глыбы. Наличие в Челябинской области большого количества многотоннажных силикатных и алюмосиликатных отходов с высокими физико-механическими свойствами и химическим составом позволят использовать их для получения зернистой теплоизоляционной изоляции.

Оптимальную поровую структуру зернистых теплоизоляционных материалов можно получить при двухуровневом размещении пор разных диаметров при соблюдении принципов плотной гексагональной упаковки и микропоризации и при одновременном повышении прочности межпоровых перегородок (несущего каркаса). Эффективным способом регулирования поровой структуры материалов является введение в жидкостекольную композицию алюмосиликатных добавок, а также промежуточных и попутных продуктов сульфатно-целлюлозной переработки древесины.

В соответствии с этим для получения зернистых теплоизоляционных материалов применяли приведенные ниже сырьевые компоненты [78]:

1. Микрокремнезем конденсированный IV поля — отход производства кристаллического кремния, характеризующий следующими показателями: насыпная плотность 225 кг/м^3, истинная плотность 2300 кг/м^3, удельная поверхность 2950 м^2/кг. Химический состав микрокремнезема, масс.%: SiO_2 — 87,07; Al_2O_3 — 0,79; Fe_2O_3 — 0,44; CaO — 0,68; MgO — 0,78; Na_2O — 0,37; K_2O — 0,54; потери при про-

каливании — 3,28. Всего в работе применялось шесть партий микрокремнезема конденсированного. Микрокремнезем соответствует требованиям ТУ 5743-048-02495332-96.

2. Глиеж — порода осадочного происхождения, образованная в процессе пирометаморфизма углесодержащих глинистых пород при подземных пожарах. Применяемый глиеж в порошкообразном состоянии характеризуется следующими показателями: насыпная плотность — 1100 кг/м^3, истинная плотность — 2620 кг/м^3, удельная поверхность — 270 м^2/кг. Химический состав глиежа, масс.%: SiO_2 — 64,42; Al_2O_3, в том числе активный Al_2O_3 — 18,42 (3,65); Fe_2O_3 — 6,93; CaO — 2,21; MgO — 1,85; Na_2O — 1,38; K_2O — 3,39; SO3 — 0,14; потери при прокаливании — 0,56. Глиеж соответствует требованиям ОСТ 21-9-81.

3. Зола-унос II поля, образованная при сжигании бурых углей, имеет следующие характеристики: насыпная плотность — 900 кг/м^3, истинная плотность — 2750 кг/м^3, удельная поверхность — 410 м^2/кг. Химический состав золы-уноса, масс.%: SiO_2 — 50,13; Al_2O_3 — 12,51; Fe_2O_3 — 7,87; CaO — 22,69; MgO — 3,43; Na_2O — 0,31; K_2O — 0,44; SO_3 — 1,01; потери при прокаливании — 1,04. Всего в работе применялось семь партий золы-уноса II поля, соответствующей требованиям ГОСТ 25818-91.

4. Сульфатное мыло — промежуточный продукт сульфатно-целлюлозной переработки древесины, соответствует требованиям ТУ 13-0281078-28-118-88, характеризующийся плотностью 935 кг/м^3, температурой вспышки 264 °С, температурой воспламенения 316 °С.

5. Пек талловый попутный продукт сульфатно-целлюлозной переработки древесины — пек талловый — попутный продукт сульфатно-целлюлозной переработки древесины. Пек талловый соответствует требованиям ОСТ 13-145-82, характеризующийся плотностью 1200 кг/м^3, температурой вспышки 240 °С, температурой воспламенения 370 °С.

6. Пек талловый омыленный, соответствующий требованиям ТУ 2453-003022195725-2001, характеризующийся плотностью в куске 1300 кг/м^3, температурой размягчения 55 °С, температурой вспышки 270 °С, температурой воспламенения 383 °С.

7. Гидроксид натрия соответствует требованиям ГОСТ 2263-79 в виде водного раствора плотностью 1480 кг/м^3 и концентрацией 45,22 %.

Получение регрессионных моделей и проверку их адекватности проводили с применением методов математической обработки данных на ЭВМ РС (использовался интегрированный статистический пакет STADIA 6.2). Приведены результаты исследований по изучению влияния силикатного модуля 3…5 и модифицирующих добавок на свойства и структурные изменения жидкостекольной композиции из микрокремнезема. По качественным характеристикам получаемая жидкостекольная композиция для получения зернистого теплоизоляционного материала отличается от традиционно используемого натриевого жидкого стекла по ГОСТ 13078-81.

Установлено, что при введении модифицирующих добавок ускоряется процесс получения жидкостекольной композиции с 10 до 6…7 мин. Тонкодисперсные активные минеральные добавки (глиеж Богучанского месторождения и зола-унос ИТЭЦ-7) являются дополнительным источником сырья — оксида кремния,

а приведенные промежуточные и попутные продукты сульфатно-целлюлозной переработки древесины снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкостекольной композиции.

При введении добавок глиежа и золы-уноса (до 20 масс.%) возрастает кинематическая вязкость и снижается поверхностное натяжение жидкостекольной композиции. Поверхностно-активные добавки сульфатного мыла, пека таллового и пека таллового омыленного (до 2 масс.%) снижают кинематическую вязкость с 3,7…17,7 до (2,9…11,5)·10^{-6} м/с и поверхностного натяжения жидкостекольной композиции с 43,4…37,5 до (22,5…19,0)·10^{-3}Н/м в зависимости от размера силикатного модуля. Для исследований была выбрана жидкостекольная композиция с силикатным модулем 5. Данные рентгенофазового анализа показывают, что модифицированная жидкостекольная композиция состоит из рентгеноаморфной фазы. Кристаллическая фаза — кристобалит — имеется в не большом количестве в виде SiO_2.

Установлено, что введение добавок сульфатного мыла, пека таллового и пека талового омыленного повышают рентгеноаморфную, а добавки глиежа и золы-уноса повышают кристаллическую фазу жидкостекольной композиции из микрокремнезема. Результаты ИК-спектроскопического анализа свидетельствуют о содержании в жидкостекольной композиции сгруппированных кремнекислородных тетраэдров (SiO_4) с высокой степенью полимеризации. Введение добавок глиежа и золы-уноса повышают количество твердой фазы в жидкостекольной композиции и степень полимеризации кремнекислородных анионов. ИК-спектры жидкостекольной композиции, модифицированной добавками сульфатного мыла, пека таллового и пека таллового омыленного, подтверждает содержание в нем эфирных составляющих целлюлозы.

Таким образом, результаты исследований показывают, что введение до 20 масс.% тонкодисперсных активных указанных выше добавок повышают закрытую и, соответственно, снижают открытую пористости на 18,38…47 % и теплопроводность материалов на10…12 %. В связи с этим снижается объемное водопоглощение материала, а входящие в составе глиежа и золы-уноса алюмосиликатные соединения на 38,8…43,3 % прочности и морозостойкости зерен. Коэффициент изменения показателя качества материалов составляет 8…9 % [78].

Зернистые теплоизоляционные материалы с добавками указанных промежуточных и попутных продуктов (до 2 масс.% сульфатного мыла, пека таллового и пека таллового омыленного) в связи с их термической деструкцией имеют низкие насыпную плотность 113,69…135,37 кг/м^3, теплопроводность 0,04…0,05 Вт/(м·°С) и высокую пористость зерен 91,02…92,5 % [78].

Исследования показывают, что кристаллическая фаза зернистых теплоизоляционных материалов на основе модифицированной жидкостекольной композиции состоит из микрокремнезема — кристобалита. Введенный кремнезит, состоящий главным образом из β-кварцита и добавок глиежа и золы-уноса до 20 масс.%, повышает кристаллическую фазу материалов.

Установлено, что в зернистых теплоизоляционных материалах при термообработке постепенно удаляется вода без разрушения силикатного каркаса. Свободная и физически связанная воды удаляются в интервале 130…150 °С. ИК-спектры зернистых теплоизоляционных материалов подтверждают наличие кремнекислород-

ных тетраэдров (SiO_4) с различной степенью полимеризации, а также содержание кристаллизационной (химически связанной) воды.

Из данных микроскопического анализа зернистых теплоизоляционных материалов видно, что добавки сульфатного мыла и глиежа снижают средний диаметр внутризерновых пор на 33,33…39,22 % и средний диаметр пор в межпоровых перегородках на 16,4…36,1 % и более равномерное их распределение по объему зерен, а межпоровые перегородки сближаются между собой по толщине.

Максимальная пористость зернистого теплоизоляционного материала на основе модифицированной жидкостекольной композиции образуется при формировании структуры из пор различных размеров менее 5 мм с соотношением диаметров пор 1:4 и более на основе принципа плотной упаковки. Дифференциальная пористость композиций образуется при температуре 400 °С с удалением свободной воды (1 уровень), воздухововлечении при введении ПАВ (2 уровень), использование дисперсного компонента с микропористой структурой — микрокремнезема (3 уровень).

На основе результатов, полученных при исследовании, сформирован дифференцированный подход к выбору модифицирующих добавок. Так, например, материалы с добавками сульфатного мыла, пека таллового и пека таллового омыленного можно рационально применять для теплоизоляции чердачных перекрытий, а материалы с добавками глиежа и золы — для теплоизоляции ограждающих строительных конструкций с замкнутой несъемной опалубкой.

Основными технологическими стадиями предлагаемого процесса являются получение модифицированной жидкостекольной композиции в течение 10…40 мин при температуре 85…95 °С и атмосферном давлении, формирование сырцовых гранул и их вспучивание при температуре 400 °С в течение 10…20 мин.

Промышленная проверка разработанной технологии, проводимая на базе ООО «Экомат», подтвердила результаты, полученные при исследовании. Расчетная стоимость 1 м^3 зернистого теплоизоляционного материала составляет 420…485 руб., что значительно ниже цены керамзитового гравия, стоимость которого 1200 руб. за 1 м^3. При этом полученный зернистый теплоизоляционный материал имеет значительно меньшую насыпную плотность 50…220 кг/м^3 и теплопроводность фракции 10…20 мм не более 0,05…0,07 Вт/(м·°С).

9.4. Теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла и отходов производств

Изобретение относится к производству строительных материалов, в частности, относящихся к получению пористых теплоизоляционных изделий, и может быть использовано при производстве теплоизоляционного материала, особо легкого бетона, а также теплоизоляционных засыпок и жаростойкой изоляции тепловых аппаратов [159].

Известен способ получения конструкционно-теплоизоляционного строительного материала на основе алюмосиликатных микросфер, включающий перемешивание алюмосиликатных микросфер и вяжущего — жидкого стекла, формование, термообработку, выдержку, остывание, используют в качестве наполнителя жидкое стекло натриевое и/или калиевое с модулем 1…4 и плотностью

1,1…1,47 г/см^3, осуществляют формование с удельной нагрузкой 1,5…5 МПа, термообработку, включающую: I этап термоудара — путем повышения температуры до 100…130 °С за 7…15 мин, выдержку — при 100…130 °С 7…15 мин, II этап термоудара — путем подъема температуры до 300…550 °С в течение 10…30 мин, выдержку — 40…80 мин и остывание в печи в течение 5…8 ч, при следующем соотношении компонентов, % об.: алюмосиликатные микросферы — 65…97, указанное жидкое стекло — 3…35 (патент РФ № 2455253, 2011).

Указанный способ имеет следующие недостатки: очень сложная технология получения теплотехнического материла; длительность процесса и высокий расход энергии.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения теплоизоляционного пористого материала на основе жидкого стекла, включающий тщательное перемешивание компонентов композиции, содержащей жидкое стекло, хлорид натрия, подготовку изделий и термообработку их при 350 °С, часть жидкого стекла перед тщательным перемешиванием компонентов предварительно термообрабатывают в интервале температур 250…300 °С, затем полученную поризованную массу, измельченную до размера 2…5 мм с насыпной плотностью 50…80 кг/м^3, тщательно перемешивают с жидким стеклом и хлоридом натрия, при следующем соотношении компонентов, масс.%: жидкое стекло плотностью 1,45 г/см^3 — 70…80, хлорид натрия — 10, указанная измельченная масса — 10…20 (патент РФ № 2504525, C04B 28/08, 2014].

Указанный способ также имеет следующие недостатки:

1. Высокие энергозатраты при двух кратной термообработке сырья;

2. Низкая прочность теплоизоляционного материала (в зависимости от состава изменяется от 0,075 до 1,3 МПа).

Технической задачей предлагаемого способа является снижение себестоимости получения теплоизоляционного материала за счет утилизации отходов производств, повышение прочности и возможность получения материалов желтого или красного цветов.

Поставленная техническая задача решается за счет того, что способ получения теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла, включает тщательное перемешивание, измельчение и термообработку компонентов композиции, при этом, согласно изобретению, дополнительно применяют в качестве компонентов золу-унос, пыль-унос известняка и отработанный раствор травления металла серной кислотой, при следующем соотношении компонентов, масс.%: жидкое натриевое стекло — 25…30, зола-унос — 42…44, пыль-унос известняка — 9…12, отработанный раствор травления металлов серной кислотой — 18…20, причем измельчение, перемешивание и термообработку компонентов проводят в три стадии: на первой стадии в бисерной мельнице смешивают и измельчают жидкое натриевое стекло и золу-унос до размера частиц 1...3 мм, осуществляют нагрев до температуры 150…160 °С в течение 6 ч, полученную суспензию алюмосиликата натрия передают в двухвалковый скоростной смеситель; на второй стадии в реакторе при работе быстроходной мешалки проводят нейтрализацию отработанного раствора травления металла серной кислотой пылью- уноса известняка сначала до pH = 8,5…9,0 при температуре 80…90 °С, получают суспензию сульфата кальция и гидроксида железа, затем золой-уноса проводят нейтрализацию полученной су-

спензии до pH = 6,5…7,0 и получают смесь суспензий гипса, алюмината кальция и гидроксида железа, которую подают в скоростной двухвалковый смеситель, в котором ее перемешивают с суспензией алюмосиликата натрия; на третьей стадии смесь суспензий из скоростного двухвалкового смесителя распылением подают в печь «кипящего слоя», в которой подвергают термообработке дымовыми продуктами с избытком кислорода при температуре 140…350 °С и получают термоизоляционный материал с размером частиц 0,6…1,0 мм, включающий вспученный алюмосиликат натрия, расширяющий цемент и железо-оксидные пигменты желтого цвета — при термообработке 140 °С и красного цвета — при температуре 350 °С.

Применяемые отходы характеризуются приведенным ниже химическим составом:

Жидкое стекло, соответствующее ГОСТ 130078-81, плотностью 1,45 г/см^3, pH > 8, содержащее, масс.%: SiO_2 — 28,9; Na_2O — 10,2; вода — остальное.

Зола-унос, получаемая на Троицкой ГРЭС при сжигании экибастузского угля, содержит, масс.%: SiO_2 — 54,8; Al_2O_2 — 25,5; Fe_2O_3 —5,9; CaO — 0,8; R_2O — 0,9; SO_2 — 0,6.

Пыль-унос извести, получаемая в ОАО «Мечел» (Челябинск) в больших объемах при прокаливании известняка, содержит, масс.%: CaO — 74.7; SiO_2 — 1,8; MgO — 2,8 и $CaCO_3$ — 21,2. Отход частично используется для нейтрализации кислых сточных вод.

Отработанный раствор травления железа серной кислотой, получаемый при травлении труб серной кислотой на Челябинском трубном заводе, содержащий, масс.%: H_2SO_4 — 4…5; $FeSO_4$ — 18…20; H_2O — остальное, нейтрализуется известью и получаемый гипс с высоким содержанием оксида железа не находит промышленного применения.

Известно, что при содержании в применяемых для получения теплоизоляционных материалов отходах оксидов кальция, алюминия и кремния, а также сульфатов и жидкого стекла, в процессе их обработки при определенных условиях из таких отходов можно получать высокой активности вяжущие: алюмосиликатное связующее (алюмосиликат натрия), строительный гипс и алюминат кальция, наличие которых в теплоизоляционных материалах повышают их прочность, что позволяет их использовать для изготовления изделий различного применения (для изготовления облицовочных плит не только для их внутреннего, но и для наружного применения [117]).

Учитывая выше изложенное, предложено проводить обработку указанных отходов в следующей последовательности: на первой стадии в бисерную мельницу загружают расчетные количества жидкого натриевого стекла и золы-уноса и проводят одновременно смешивание и измельчение до размера частиц 1…3 мм. Измельчение менее 1 мм требует большой расход энергии и времени, а измельчение частиц более 3 мм резко снижает в дальнейшем вспучивание жидкого стекла. Совместно с измельчением происходит взаимодействие жидкого стекла с оксидом алюминия золы-уноса, при этом в бисерной мельнице поднимают температуру до 150…160 °С подачей пара в паровую рубашку в течение 6 час, при этом в данной суспензии протекает реакция (9.1) и образуется суспензия алюмосиликата натрия (алюмосиликатная клей-связка):

$$Al_2O_3 + Na_2SiO_4 \rightarrow NaO : 0{,}8SiO_2 : 0{,}2Al_2O_3. \qquad (9.1)$$

Известно, что в алюмосиликатных растворах-системах, в которых осуществляются равновесия между мономерными и полимерными соединениями, с ростом щелочности среды возрастает содержание полимерных ионов в связи с тем, что алюминат-ионы смещают равновесие в сторону повышения концентрации полимерных силикат-ионов, что и делает такие системы более устойчивыми, чем отдельные силикатные растворы [153].

Максимальное содержание Al_2O_3, которое может содержаться в алюмосиликатном клее-связке при сохранении его стабильности, равно 10 % (в пересчете на сухие оксиды). При увеличении содержания оксида алюминия происходит загустевание клея-связки, и он превращается в студнеобразную массу. При смешении таких растворов образуются гели алюмосиликата натрия нормального твердения и высокой прочности на сжатие до 600…900 МПа в зависимости от соотношения указанных компонентов.

По окончании реакции (прекращение выделения пара) из бисерной мельницы образованную суспензию алюмосиликата натрия передают в промежуточную емкость и далее из нее в двухвалковый скоростной смеситель.

На второй стадии в реакторе, оборудованном быстроходной мешалкой при ее работе, проводят нейтрализацию отработанного раствора травления металла пылью-уноса известняка до pH 8,5…9,0. В результате нейтрализации в реакторе поднимается температура до 80…90 °С и протекают приведенные ниже реакции (9.2) и (9.3) с образованием суспензии сульфата кальция и гидроксида железа:

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_к + H_2O, \quad (9.2)$$

$$FeSO_4 + CaO + H_2O = Fe(OH)_2 + CaSO_4. \quad (9.3)$$

По окончании реакций (прекращение выделения пара) в этот же реактор при работающей мешалке добавляют золу-уноса до достижения pH = 6,5…7,0, при этом в реакторе протекают реакции (9.4) и (9.5) с образованием суспензий гипса и алюмината кальция:

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O, \quad (9.4)$$

$$Al_2O_3 + CaO = 3\ CaO \cdot Al_2O_3. \quad (9.5)$$

По окончании реакций смесь суспензий гипса, алюмината кальция и гидроксида железа подается в двухвалковый быстроходный смеситель, в котором она тщательно перемешивается с имеющейся там, после перемещения из бисерной мельницы и промежуточной емкости, суспензией алюмосиликата натрия. Далее смесь подают насосом на третью стадию.

На третей стадии смесь суспензий насосом подают распылением в верхнюю часть печи «кипящего слоя», в отапливаемых дымовых продуктах поддерживается избыток кислорода и температура 140…350 °С и одновременно в печи протекает три процесса: вспучивание алюмосиликата натрия с образованием частиц размером 0,6…1,0 мм, взаимодействие алюмината кальция с гипсом с образованием расширяющего цемента и окисление гидроксида железа в оксиды с получением железо-оксидных пигментов — желтого цвета — при температуре 140 °С и красного цвета — при температуре 350 °С по приведенным ниже реакциям (9.6) — (9.8):

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O + 3(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + 19H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}31H_2O, \quad (9.6)$$

$$2Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_3 = 2Fe(OOH) + H_2O, \quad (9.7)$$

$$Fe(OH)_2 + {}^1/_2O_2 = Fe_2O_3 + 2H_2O. \quad (9.8)$$

Исследованием установлено, что при плавлении силикатной смеси вспучивание ее начинается при температуре выше 48 °С, а полное — при 350 °С [90].

При таких условиях происходит также образование высокой прочности строительного гипса по реакции 4, что объясняется следующим образом. Известно, что природный гипс в твердом состоянии обладает не высокой прочностью на сжатие 2...16 МПа и его прочность уменьшается с увлажнением. Повысить прочность изделий из гипса возможно путем тонкого помола α-полугидрата, получаемого в результате его тепловой обработки в автоклаве в среде насыщенного пара при давлении 0,15... 0,3 МПа. В связи с этим в промышленных условиях для получения строительного гипса высокого качества природный гипс подвергают термической обработке в запарочных аппаратах (паровых котлах) при температуре 140…190 °С и давлении 1,3 ат в течение 1.0…1,5 ч. Получаемые с использованием такого гипса изделия имеют прочность при сжатии через 1,5 ч 50…55 МПа [191, т. 1, с. 715].

В связи с тем, что в печи «кипящего слоя» при указанных условиях создаются условия парового котла получаемый гипс обладает высоким качеством и теплоизоляционные материалы, изготавливаемые на его основе, пригодны для применения не только для изоляции промышленных тепловых сетей, но и для теплозащиты некоторых промышленных сооружений и тепловых агрегатов.

В технологическую схему (рис. 9.1) входит следующее оборудование: *1* — емкость для жидкого стекла; *2* — бункер для золы-уноса; *3* — бункер для пыли-уноса известняка; *4* — емкость для отработанного раствора травления металлов; *5* — бисерная мельница; *6* — промежуточная емкость; *7* — реактор; *8* — двухвалковый смеситель; *9* — насос для перекачки суспензии; *10* — печь «кипящего слоя»; *11* — конденсатор; *12* — емкость для конденсата; *13* — охладительный барабан; *14* — бункер для готовой продукции.

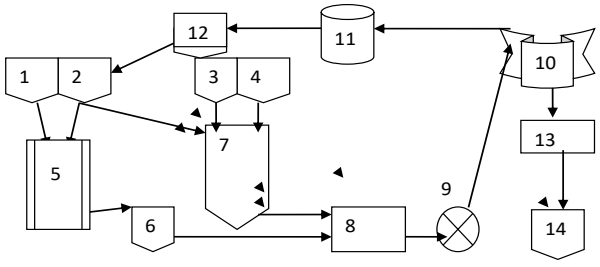

Рис. 9.1. Технологическая схема получения теплоизоляционного материала: *1* — емкость для жидкого стекла; *2* — бункер для золы-уноса; *3* — бункер для пыли-уноса известняка; *4* — емкость для отработанного раствора травления металлов железа; *5* — бисерная мельница; *6* — промежуточная емкость; *7* — реактор; *8* — двухвалковый смеситель; *9* — насос для перекачки суспензии; *10* — печь «кипящего слоя»; *11* — конденсатор; *12* — емкость для конденсата; *13* — охладительный барабан; *14* — бункер для готовой продукции

Процесс образования теплоизоляционных материалов протекает в следующей последовательности. На первой стадии проводят взаимодействие жидкого стекла с оксидом алюминия золы-уноса в бисерной мельнице 5, в которую подают заданные количества указанных реагентов, подаваемых соответственно из емкости 1 и бункера 2, при этом в бисерной мельнице подымают температуру до 150…160 °С подачей пара в паровую рубашку мельницы, при этом в суспензии протекает реакция (9.1). По окончании реакции (прекращения выделения пара) суспензию через промежуточную емкость 6 подают в двухвалковый смеситель 8.

На второй стадии в реакторе *7* проводят нейтрализацию отработанного раствора травления металла пылью-уносом известняка, подаваемых соответственно из емкости *3* и бункера *4*, до pH = 8.5…9,0, при этом в суспензии повышается температура до 80…90 °С и протекают реакции (9.2) и (9.3), По окончании реакций в реактор добавляют при работающей мешалке золы-уноса до pH = 6,5…7,0 и протекают реакции (9.4) и (9.5). По окончании реакций суспензию передают в двухвалковый смеситель *8*, где ее тщательно перемешивают с суспензией, поданной ранее из бисерной мельницы.

На третей стадии перемешанные суспензии насосом *9* подают распылением в верхнюю часть печи «кипящего слоя» *10*, в которой одновременно при температуре 140…350 °С протекают три процесса: сушка суспензии, вспенивание алюмосиликата натрия и измельчение его до размера частиц 0,6…1,0 мкм. При термообработке суспензии в печи образующиеся пары конденсируются в конденсаторе *11* и образующийся конденсат собирается в емкости *12* и по мере накопления используется в процессе. По окончании процессов горячую вспененную массу из печи шнеком передают в охладительный барабан *13*, в котором она охлаждается до 40…50 °С, после чего передается в бункер для готовой продукции *14*.

В табл. 9.1 приведена характеристика технологического оборудования, необходимого для осуществления данного способа.

Таблица 9.1

Характеристика применяемого оборудования стендовой установки

Оборудование	Кол-во, шт.	Краткая характеристика
Бункер	3	Объем 200 см^3, сталь 12Х18Н10Т
Емкость	2	Объем 3 л, сталь 12Х18Н10Т, дозатор
Бисерная мельница	1	Объем 5 л, сталь 12Х18Н10Т, электродвигатель N = 5 кВт·ч
Реактор	1	Объем 5 л, сталь 12Х18Н10Т, электродвигатель N = 3 кВт·ч
Насос центробежный	1	Производительность 50 л/ч, спецсталь, электродвигатель N = 2 кВт·ч
Двухвалковый смеситель	1	Объем 10 л, сталь 12Х18Н10Т, электродвигатель N = 6 кВт·ч
Конденсатор	1	Объем 20 см^3, сталь 12Х18Н10Т, паровой змеевик и вакуумный насос
Охладительный барабан	1	Объем 0,3 м^3, сталь 12Х18Н10Т, футерованный шамотом, электродвигатель N = 5 кВт·ч
Печь «кипящего слоя»	1	Площадь 0,3 м^3, высота 20 м, вентилятор и электродвигатель N = 1 кВт

Полученный теплоизоляционный материал удовлетворяет требованиям действующей технической документации, превосходя по механической прочности прототип. Предлагаемый способ позволяет снизить себестоимость получения теплоизоляционного материала за счет использования специализированного оборудования, утилизации отходов производств, а также повысить его прочность за счет применения отходов производств и метода их переработки.

Способ получения теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла, включающий тщательное перемешивание, измельчение и термообработку компонентов композиции, отличающийся тем, что дополнительно применяют в качестве компонентов золу-унос, пыль-унос известняка и отработанный раствор травления металла серной кислотой, при следующем соотношении компонентов, масс.%: жидкое натриевое стекло — 25…30, зола-унос — 42…44, пыль-унос известняка 9…12, отработанный раствор травления металлов серной кислотой 18…20, причем измельчение, перемешивание и термообработку компонентов проводят в три стадии: на первой стадии в бисерной мельнице смешивают и измельчают жидкое натриевое стекло и золу-уноса до размера частиц 1...3 мм, осуществляют нагрев до температуры 150…160 °С в течении 6 час., полученную суспензию алюмосиликата натрия передают в двухвалковый скоростной смеситель; на второй стадии в реакторе с быстроходной мешалкой проводят нейтрализацию отработанного раствора травления металла серной кислотой пылью-уноса известняка сначала до pH = 8,5…9,0 при температуре 80…90 °С и получают суспензию сульфата кальция и гидроксида железа, затем золой-уноса проводят нейтрализацию до pH = 6,5…7,0 и получают смесь суспензий гипса и алюмината кальция, их подают в скоростной двухвалковый смеситель, в котором перемешивают с суспензией алюмосиликата натрия, на третьей стадии смесь суспензий из скоростного двухвалкового смесителя распылением подают в печь «кипящего слоя», в которой подвергают термообработке дымовыми продуктами с избытком кислорода при температуре 140…350 °С и получают термоизоляционный материал с размером частиц 0,6…1,0 мм, включающий вспученный алюмосиликат натрия, расширяющий цемент и железо-оксидные пигменты желтого цвета — при термообработке 140 °С и красного цвета — при температуре 350 °С. По результатам исследований получен патент № 2721561 C04B 20/04, 2020.

9.5. Перспективные способы изготовления теплоизоляционных материалов

Согласно литературным данным, на качество жидкого стекла, особенно на водостойкость и прочность изделий, получаемых на его основе, оказывают добавки суспензии алюмината натрия, вводимые в реакционную массу при его получении. Известно, что алюминатный раствор с соотношением Na_2O/Al_2O_3 = 5,95 смешивается с 3-модульным жидким стеклом во всех объемных соотношениях, а при соотношении Na_2O/Al_2O_3 < 1,98 образуется гель, который выпадает в осадок при введении в связку более 60 % оксида алюминия [153].

В связи с этим на стендовой установке отработана технология повышения качества жидкого стекла путем применения для его получения отхода производства ферросилиция, представляющего собой тонкодисперсную пыль ферросплавов с высоким содержанием оксида кремния больших образуется в процессе нагрева

кварцита до температуры 2000 °С в электродуговых печах с выделением монооксида кремния в газообразной аморфной форме, который, взаимодействуя с кислородом, охлаждается и образует сферические частицы со средним размером частиц до 0,15 мкм (микрокремнезем (МК), содержащего, масс.%: SiO_2 — 83…96; Al_2O_3 — 0,7…1,5; MgO — 1,0…4,3; CaO — 0,3…4,0; Fe_2O_3 — 3…13 [71, 88]. Особенностью МК является его высокая удельная поверхность (1100…2500 м^2/кг), что позволяет использовать его в качестве активного компонента при получении жидкого стекла при относительно низкой температуре 70…80 °С. Повышение качества жидкого стекла и прочности получаемого на его основе плит подтверждается приведенными ниже данными.

Известен способ получения теплоизоляционного материала, включающего жидкое стекло, гидроксид кальция, кремнеземный материал и кремнийорганическую жидкость, путем смешивание компонентов смеси с использованием водной суспензии гидроксида кальция с соотношением по массе Ж:Т, равным 1,5:1, вводимой в предварительно подготовленную смесь жидкого стекла с Мс = 2,5…3,0 и плотностью 1,4…1,5 г/см^3, кремнеземистого наполнителя — белой сажи и кремнийорганической жидкости при следующем соотношении компонентов, масс.%: указанное жидкое стекло — 86…95, гидроксид кальция виде указанной суспензии — 3…12, белая сажа — 0,1…2, гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость — 0,01…1. Из полученной смеси изготавливают с выдержкой при 15…25 °С до полного твердения монолитные брикеты заданной формы гранулы путем измельчения указанных брикетов механической протиркой через перфорированную стальную пластину толщиной 0,2…0,3 мм с заданными величиной отверстий и профилем их режущих кромок с получением влажных гранул, осуществляют частичную их сушку при температуре 60…80 °С до влажности 26…32 %, а затем вспенивание при 350…500 °С (патент РФ № 2492153 С04В 28/26,1999).

Указанный способ имеет следующие недостатки: сложная технология получения теплоизоляционного материала; высокие энергетические затраты на вспенивание материала. Известен способ получения теплоизоляционного материала, содержащего жидкое стекло, микрокремнезем, бикарбонат натрия, включающий гранулирование исходной смеси, термообработку ее в течение часа при 100 °С и 1 час при 250 °С (патент РФ № 2128633, С 04 В 28/26). Техническим результатом является повышение прочности, снижение температуры термообработки.

К недостаткам способа относятся: периодичность действия теплового агрегата, сложность технологии, высокие энергетические затраты, узость ассортимента выпускаемой продукции — гранулята.

Известен способ изготовления легких строительных материалов, в частности, композитов на основе жидкого стекла, включающий операции формования гранул, термообработки их при температуре 120…150°С в течение часа при предварительном нагреве вяжущего и порообразователя до 50…60 °С (патент РФ № 2148043 МПК С 04 В 18/10).

К недостаткам способа относятся: периодичность действия теплового агрегата, высокие энергетические затраты, узость ассортимента выпускаемой продукции — гранулят.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения гранулированных вспененных теплоизоляционных материалов на основе жидкого стек-

ла с добавками гидроксида кальция, молотого песка, кремнийорганической жидкости, включающий стадии перемешивания компонентов в течение 5…60 мин, формирование гранул путем продавливания через отверстия 1…3 мм, после чего гранулы сушат при температуре 60…100 °С в течение 1..15 минут, затем вспенивают при температуре 360…800 °С, в течение 0,1…15 мин (патент РФ 2087447, МПК С 04 В 28/26, 1997).

К недостаткам способа относятся: сложная технологическая схема процесса, высокие энергетические затраты, не экономично применение для получения теплоизоляционных материалов дефицитного сырья- гидроксида кальция и кремнийорганической жидкости.

Технической задачей заявляемого изобретения является упрощение технологического процесса получения теплоизоляционных материалов и снижение их себестоимости.

Техническая задача решается путем применения для получения теплоизоляционных материалов высокопроизводительного оборудования и добавки к жидкому натриевому стеклу отходов, включающих кремнеземистый компонент, алюминий содержащий шлам производства коагулянта (сульфата алюминия), пыль-унос известняка, применяя в качестве кремнеземистого компонента золу-унос с размерами частиц до 0,2…0,3 мм и в качестве пористого компонента — отход асбестококса с размерами частиц 1…2 мм. Применяемые отходы характеризуются приведенными ниже химическим составом:

Жидкое стекло, соответствующее ГОСТ 130078-81, плотностью 1,45 г/см^3, pH > 8, содержит, масс.%: SiO_2 — 28,9; Na_2O — 10,2, вода — остальное.

Шлам производства коагулянта (сульфата алюминия), образуемый Челябинским лакокрасочным заводом (ОАО «Челак»), содержит, масс.%: $Al(OH)_3$ — 64,3; H_2SO_4 — 5,3. Шлам не находит применения и складируется.

Отход асбококса, образуемый на коксохимических предприятиях при уплотнении дверей коксовых печей специальной замазкой, изготавливаемой на основе асбеста с добавкой торкрет-порошка, содержит, масс.%: асбест — 52…56; SiO_2 — 14…17; Al_2O_3 — 17…19; С — 16…19. Отход не находит применения и вывозится на свалку.

Пыль-унос извести, получаемая ОАО «Мечел» в больших объемах при прокаливании известняка, содержит масс.%: CaO — 74.7; SiO_2 — 1,8; MgO — 2,8, $CaCO_3$ — 21,2. Отход частично используется для нейтрализации кислых сточных вод.

В связи с тем, что в применяемых для получения теплоизоляционных материалов отходах содержатся оксиды кальция, алюминия, кремния, а также сульфаты, серная кислота и жидкое стекло, при определенных условиях на их основе можно получать высокой активности вяжущие: гипс, алюмосиликатное связующее (алюмосиликат натрия), глиноземистый и расширяющий цементы, которые повышают теплостойкость и прочность теплоизоляционных материалов [117].

Учитывая это, проводится обработка указанных отходов в следующей последовательности: на первом этапе проводят нейтрализацию шлама производства коагулянта (сульфата алюминия) пылью-уноса известняка до pH = 6,5…7,0 в реакторе, оборудованном быстроходной мешалкой при постоянной ее работе. При обработке в смеси поднимается температура до 80…90 °С и протекают реакции

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O, \qquad (9.9)$$

$$6Al(OH)_3 \cdot + 3CaO + 3H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O. \quad (9.10)$$

По окончании реакции (прекращение выделения пара) в реактор добавляют расчетное количество жидкого стекла, при этом в реакторе поднимается температура до 150…160 °С и протекает реакция

$$6Al(OH)_3 \cdot + Na_2SiO_4 \rightarrow Na_2O : 0{,}8SiO_2 : 0{,}2Al_2O_3. \quad (9.11)$$

Алюмосиликатные растворы-системы, в которых осуществляются равновесия между мономерными и полимерными соединениями с ростом щелочности среды возрастает содержание полимерных ионов в связи с тем, что алюминат- ионы смещают равновесие в сторону повышения концентрации полимерных силикат — ионов, что и делает такие системы более устойчивыми, чем отдельные силикатные раствор [153].

Максимальное содержание Al_2O_3, которое может содержаться в алюмосиликатном клее-связке при сохранении его стабильности, равно 10 % (в пересчете на сухие оксиды). При увеличении содержания оксида алюминия происходит загустевание клея-связки и он превращается в студнеобразную массу. В связи с этим наиболее рационально получать алюмосиликатные клей-связки смешением растворов силиката и алюмината натрия, взятых в отношении $Na_2O|Al_2O_3<5{,}95$. При смешении таких растворов образуются гели алюмосиликата натрия нормального твердения и высокой прочности на сжатие до 600…900 МПа в зависимости от соотношения указанных компонентов. По окончании реакций суспензия перекачивается в двух валковый быстроходный смеситель.

На втором этапе на пресс- валках проводят измельчение асбококса до размера частиц 1...2 мм (измельчение части асбеста менее 1мм требует больше расхода энергии и при этом разрушаются поры асбеста, а измельчение частиц более 2 мм снижает активность асбеста). Измельченный асбококс совместно с золой-уносом и пылью-уносом известняка в заданных объемах подают в двух валковый смеситель, оборудованный на выходе решеткой с размером отверстий 2 мм, и смешивают их с поданной из реактора суспензий. При этом в смеси протекает реакция (9.12) и поддерживается температура на уровне 140…150 °С:

$$3CaO + 3Al_2O_3 + 3H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O. \quad (9.12)$$

На третий стадии по окончании реакции суспензию из двухвалкового смесителя шнеком продавливают через решетку в виде вермишели подают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой при температуре 190...210 °С происходит взаимодействие указанных выше соединений с водой по реакциям (9.13) и (9.14) и одновременно частичное измельчение получаемых гранул до размера частиц 1…2 мм:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2, \quad (9.13)$$

$$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 19H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O. \quad (9.14)$$

В зависимости от содержание в гранулах алюмосиликатной связки, гипса, глиноземного и расширяющего цемента получается различной прочности гранулы, из которых в зависимости от их дисперсности изменяется и соответственно образуются равной: при измельчении до 1 мм — 18,3 МПа, до 2 мм — 14,8 МПа.

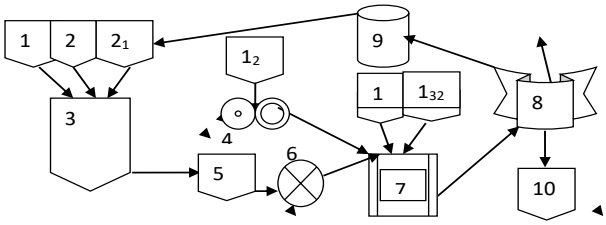

Рис. 9.2. Технологическая схема получения сырьевой смеси для изготовления теплоизоляции: *1* — бункер пыли-уноса извести; *1₁* — бункер для шлама; *1₂* — бункер для асбококса; *2* — емкость для шлама; *2₁* — емкость для жидкого стекла; *3* — реактор; *4* — пресс-валки; *5* — промежуточная емкость; *6* — насос для перекачки суспензии; *7* — двухвалковый смеситель; *8* — комбинированная сушилка; *9* — конденсатор с емкостью конденсата; *10* — бункер для готовой сырьевой смеси

При отработке условий изготовления сырьевой смеси была разработана технология ее получения, технологическая схема которой приведена на рис. 9.2, и состоит из приведенных выше трех стадий. Процесс образования теплоизоляционных гранул протекает в следующей последовательности. На первой стадии процесс проводят в реакторе *3*, в который подают заданное количество шлама производства коагулянта (сульфата алюминия) из емкости *2* и пыли-уноса известняка из бункера *1*, при этом в реакторе повышается pH до 6.5…7,0 и протекают реакции (9.9) и (9.10), после окончания которых в реактор подают из емкости *21* жидкое стекло в заданном объеме. При этом в суспензии повышается pH до 9…10, температура — до 140…150 °С, и протекает реакция (9.12). По окончании реакции (прекращение выделения пара) суспензию через промежуточную емкость *5* насосом закачивают в двухвалковый быстроходный смеситель *7*.

На второй стадии в пресс-валках *4* измельчают асбококс до размера частиц 1…2 мм, после чего его подают в двухвалковый смеситель совместно с золой-уносом из *1* в заданном объеме, после чего в нем протекает реакция (9.13) с образованием глиноземистого цемента и после ее окончания суспензию подают на третью стадию процесса в виде вермишель размером 2 мм.

На третьей стадии в комбинированной сушилке «кипящего слоя» *8* суспензия одновременно сушится и измельчается до размера частиц 1…2 мм при температуре 190…210 °С и протекают реакции (9.13) и (9.14), после чего гранулы по подаются в бункер *10*, а испаряющая влага в виде пара поступает в конденсатор *9*, и оттуда конденсат возвращается на первую стадию процесса. В табл. 9.2 приведена характеристика технологического оборудования, необходимого для осуществления данного способа, а сравнительные показатели качества смеси — прототипа и предложения — приведены в табл. 9.3.

Способ получения теплоизоляционного материала, включающий жидкое стекло, гидроксид кальция, кремнеземный материал и кремнийорганическую жидкость, путем смешивание компонентов смеси с использованием водной суспензии гидроксида кальция с соотношением по массе Ж:Т, равным 1,5:1, вводимой в предварительно подготовленную смесь жидкого стекла, кремнеземистого наполнителя — белой сажи и кремнийорганической жидкости при следующем соотношении компонентов, масс.%: указанное жидкое стекло 86-95, гидроксид кальция в виде указанной суспензии 3…12, белая сажа 0,1…2, гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость 0,01…1, получая влажные гранулы, частичную их сушку

Таблица 9.2

Характеристика применяемого оборудования стендовой установки

Оборудование	Кол-во, шт.	Краткая характеристика
Бункер	3	Объем 200 см^3, сталь 12Х18Н10Т
Емкость	2	Объем 3 л, сталь 12Х18Н10Т, дозатор
Реактор	1	Объем 5 л, сталь 12Х18Н10Т, электродвигатель N = 3 кВт·ч
Насос центробежный	1	Производительность 50 л/ч, спецсталь, электродвигатель N = 2 кВт·ч
Двухвалковый смеситель	1	Объем 10 л, сталь 12Х18Н10Т, электродвигатель N = 6 кВт·ч
Конденсатор	1	Объем 20 см^3, сталь 12Х18Н10Т, паровой змеевик и вакуумный насос
Комбинированная сушилка «кипящего слоя»	1	Площадь 0,3 м^2, высота 10 м, вентилятор и электродвигатель N = 1 кВт·ч

Таблица 9.3

Сравнительные показатели качества гранул прототипа и по предложенному способу

Степень измельчения	Образец прототипа, МПа		Образец по предложению, Мпа	
	Механическая активность	Прочность	Механическая активность	Прочность
1 мм	6,8	11,7	12,9	19,8
2 мм	5.6	9,8.	11,3	16,3

при температуре 60…80 °С до влажности 26…32 %, а затем вспенивание при 350…500 °С,которые используют для изготавливают с выдержкой при 15…25 °С до полного твердения монолитные брикеты заданной формы, отличающуюся тем, что для изготовления теплоизоляционного материала, включающая золу-унос, жидкое натриевое стекло, раствор гидрата окиси натрия, алюминиевый порошок марки ПАВ, известь-пушонку, стабилизатор смеси в виде древесного опила, отличающий тем, что сырьевая смесь, включающая золу-унос, жидкое натриевое стекло, алюминий содержащий шлам производства коагулянта (сульфата алюминия) дополнительно содержит пыль-унос известняка, а в качестве пористого компонента — отход асбестококса с размерами частиц 1…2 мм, при следующем соотношении компонентов, масс.%: зола-унос — 30…40; жидкое натриевое стекло — 10…15; шлам производства коагулянта (сульфата алюминия) — 20…30; отход асбестококса — 8…10; пыль-унос известняка — 20…25.

Получаемая сырьевая смесь удовлетворяет требования действующей технической документации смеси, превосходя по прочности изделия из прототипа, что подтверждается данными анализа образцов. В связи с тем, что сырьевая смесь содержит расширяющий цемент теплоизоляционные материалы, получаемые на ее основе возможно применять во влажных условиях и для наружной облицовки зданий и сооружений. По разработанной технологии направлена заявка на изобретение, получено положительное заключение.

Технологическая схема получения сырьевой смеси для изготовления теплоизоляционных материалов показана на рис. 9.2.

Глава 10
ПРИМЕНЯЕМЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ СМЕСИ И ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ

10.1. Факторы, влияющие на качество теплоизоляционных и облицовочных плит

В последние годы в городах значительно повысилось внимание отделки зданий и сооружений плитами различного состава. Так, например, только на отделку фасадов 300 зданий гостевого маршрута Челябинску выделено из госбюджета 1,5 млрд руб. Нужно сделать весь город не только высокой культуры, но и экологически чистым не только в центре, но и на окраинах, а также, что не менее важно, благоустроить исторические здания и памятники культуры, выполнение которых потребует резкого увеличения производства плит различного назначения для облицовки зданий и сооружений [35, 69].

На качество отделочных и облицовочных плит оказывает существенное влияние химический состав сырья (дисперсность, вяжущие свойства) и условия его обработки (температура, давление). С использованием природного сырья (мрамора, магнезита, доломита и др.) путем его обработки поучают отделочные и облицовочные плиты высокого качества, однако они имеют высокую стоимость. Большое количество отделочных материалов получают в Челябинской области с использованием природного гипса, однако такие материалы имеют недостаточную прочность и атмосферостойкость (как, например, гипсоволокнистые плиты), и поэтому они применяются только для внутренней отделки зданий и сооружений.

В связи с этим наиболее рационально для получения высокой прочности, блеска и атмосферостойкости изделий применять добавки и вяжущие, придающие изделиям не только прочность, но и высокую атмосферостойкость, что позволит их применять для наружной защиты зданий и сооружений. Основными показателями, определяющими качество применяемых видов сырья для изготовления указанных изделий являются: повышение прочностных характеристик, стойкость к истирающим и химическим воздействиям, пониженные теплопроводности, отсутствие выделения вредных веществ и пыли в период эксплуатации зданий и сооружений.

Для изготовления таких изделий используются бетоны на клинкерных цементах, ангидритовых вяжущих, полимербетоны, но они также имеют недостатки. Так, бетоны на клинкерных цементах имеют низкую скорость набора прочности и стойкость в агрессивных средах, а также высокую истираемость. Бетоны на ангидритовом вяжущем имеют высокий уровень усадочных деформаций, низкие трещиностойкость и сцепление с основанием, что часто приводит к вспучиванию и разрушению покрытия, а полимербетоны отличаются в процессе полимеризации вредными выделениями [177, 186].

Лучше других указанным выше требованиям соответствуют бетоны на основе магнезиального цемента (бишофита), применяемые в мировой и отечественной строительной практике для устройства многих изделий в зданиях различного назначения. Однако объемы применения магнезиальных бетонов в области низкое, что связано с отсутствием месторождений бишофита и горькой соли, а качествен-

ные запасы магнезита используются для получения огнестойких высокопрочных изделия металлургической промышленности, как, например, магнезиальные бетоны.

Магнезит можно заменить дешевым и имеющими большие запасы в Челябинской области доломитом, из которого при обжиге получают каустический доломит. Вместе с тем, до настоящего времени свойства этого сырья изучены недостаточно, отсутствует научно-техническая документация и малые мощности по его получению. Многочисленные попытки получить высококачественные бетоны на основе каустического доломита были безуспешными. Введение в доломит некоторых модификаторов значительно повышают качество каустического доломита.

Так, например, водостойкость и прочность бетона на магнезиальном вяжущем из доломита можно повысить путем применения регулирования технологических свойств бетонной смеси и введением в состав доломита при его обработке специальных химических добавок. В частности, введением фосфатной добавки, как, например, термолизованного суперфосфата и фосфорнокислых производных алюминия или железа, повышают водостойкость и прочность магнезиального цемента. Введение фосфатных добавок в цемент повышает его водостойкость и гидравлические свойства.

Новые марки магнезиального цемента, технологии получения которых разработаны в таких исследованиях водостойкие, обладают высокими физико-механическими свойствами, высокой адгезией, морозостойкостью, щелочестойкостью, и образцы, получаемые на их основе не имеют усадочных деформаций в процессе воздушного и водного твердения. Термообработка суперфосфата в течение 3…5 ч при температуре 200…240 °С с применением доломита в качестве вяжущего, содержащего свободный CaO не более 1,5…2,0 % и в качестве затворителя раствор $MgCl_2$ плотностью 1,2 г/см^2 при отверждении образцов на воздухе и после предварительной семисуточной выдержки в нормальных условиях существенно повышают прочностные свойства магнезиального цемента. Одновременно в таких образцах повышается морозостойкость, которая при введении 3, 5, 7 и 10 % добавки после 50 циклов испытаний составляет соответственно, 0,48, 0,82, 1,02, 1,04. После 60 сут выдерживания образцов в 10 % КОН их прочность практически не снизилась, а при хранении в 30 % КОН уменьшилась на 150 %, что показывают достаточную щелочестойкость цемента [134, 148].

Составы суперфосфато-магнезиального цемента можно использовать также в качестве расширяющихся вяжущих, так как при твердении образцов на воздухе в течение года их линейное расширение составляет 1,33 мм/м. Однако такая обработка суперфосфата перед введением его в магнезиальный цемент усложняет технологию производства вяжущего и в последующем не нашла пока применения. Исследованием показано, что эффективной добавкой для повышения водостойкости цемента Сореля является также обычный суперфосфат. Считают, что суперфосфат повышает водостойкость магнезиального вяжущего, придавая ему одновременно гидравлические свойства при хранении в водных средах в связи с образованием в процессе твердения цементного камня гелеобразных комплексных соединений сложного состава из гидроксида магния и суперфосфата. Образцы магнезиального цемента с добавкой суперфосфата в растворе NaCl не изменяются и через 270 сут и прочность их не снижается [134].

В зависимости от происхождения доломита соотношение в нем основных компонентов $MgCO_3$ и $CaCO_3$ различно влияет на температурные пределы и диссоциации. Она всегда протекает постепенно от внешней поверхности внутрь куска. Чем выше диаметр куска, тем более высокие температуры требуются для их диссоциации в центре этого куска в связи с повышенным внутренним давлением CO_2, выделяющегося в процессе разложения доломита. Такое различие может быть в пределах 150…370 °С в зависимости от диаметра камня и степень декарбонизации в которых тем выше, чем мельче куски доломита. Таким образом, высокоэффективный каустический доломит может быть получен при достаточной степени измельчения исходного минерала.

Крупнокристаллический доломит из Саткинского месторождения (преобладающий размер зерен у которого 80…120 мкм при наличии зерен до 250 мкм) имеет узкий интервал разложения $MgCO_3$ — 40 °С, что позволяет на его основе получить каустический доломит путем его обжига при максимальной температуре разложения без пассивации активного оксида магния и образования периклаза при температуре 780…820 °С.

Приведенные данные исследования показывают, что введение фосфатов в количестве 1,5 % массы каустического доломита обеспечивает прочность получаемого на его основе бетона на уровне контрольного состава (без добавки), значительно повышает также при этом его водостойкость (Кр возрастает с 0,3 до 1,05 в возрасте 7 сут и с 0,12 до 0,87 в возрасте 28 сут). В сочетании с добавкой боратных соединений водостойкость возрастает в еще большей степени (Кр = 0,95…1,09). Повышение дозировки фосфата до 3 % и его применение в сочетании с добавкой боратных соединений повышает водостойкость на таком же высоком уровне, однако применение фосфатов без одновременной добавки указанных соединений сопровождается снижением 28 суточной прочности. Таким образом на основе данных физико-химических исследований и физико-механических испытаний лабораторных образцов и опытных партий показано, что добавки фосфатов к доломиту значительно повышают прочность бетонов на его основе.

10.2. Особенность сырья, применяемого для получения облицовочных материалов

Для изготовления облицовочных материалов (плит, полов, штукатурочных смесей и т. д.) применяются приведенные ниже керамические массы, включающая следующие соотношение компонентов, масс.%: каолин — 5,0…7,0; глина — 71,3…71,5; керамический череп — 5,0…7,0; доломит — 0,5…0,7; дунит — 7,0…9,0; молотый бой листового стекла — 7,0…9,0 (патент РФ № 2493129 BG 62252 B1, 1999). В составе керамической массы могут быть качественные красные (кирпичные) глины и каолины из любых месторождений. Может быть использован керамический череп, полученный обжигом используемых в производстве керамической массы глин до спекания.

Компоненты дозируют, применяя приведенные ниже условия, в требуемых количествах. Керамический череп, доломит, дунит, бой листового стекла размалывают до порошкообразного состояния, просеивают через сетку 008, смешивают с каолином, глиной и готовят керамическую массу с влажностью 9…13 %. Из такой массы прессуют облицовочные плиты и на их поверхность напыляют слой

цветной глазури или эмали и обжигают при температуре 1030…1080 °С. Однако на изготовление таких изделий требуются высокие затраты.

Применяется также сырьевая смесь для изготовления облицовочной золо-керамической плитки (патент РФ № 2495846,1999), содержащая каменноугольную золу, глину, кварцевый песок, фосфат кальция, карбоксиметилцеллюлозу и древесную муку при следующем соотношении компонентов, масс.%: каменноугольная зола — 20,0…25,0; глина — 65,4…66,3; кварцевый песок — 5,0…10,0; фосфат кальция — 1,4…1,85; карбоксиметилцеллюлоза — 0,1…0,15; древесная мука — 2,2…2,6. Однако такие плитки не пригодны для наружного применения и в помещениях с высокой влажностью, из-за их низкой водостойкости.

Известна также керамическая масса для изготовления облицовочной плитки, включающая тонкомолотый перлит, воду и щелочной компонент, отличающаяся тем, что для снижения температуры обжига, плотности и коробления плиток, она содержит в качестве щелочного компонента силикат глыбу и жидкое стекло с модулем 1,5…3 и дополнительно глину при следующем соотношении компонентов, масс.%: тонкомолотый перлит — 58…70; вода — 5…7; силикат-глыба — 8…12; жидкое стекло — 5…8; глина — 12…15 (а. с. 1458354, 4С04В 35/16, 1989).

Такая керамическая масса имеет следующие недостатки: высокий расход дефицитного тонкомолотого перлита и высокий расход тепла при обжиге плиток.

Керамическая масса для изготовления облицовочных плиток со скоростным режимом обжига, включающая глину легкоплавкую, стеклобой, шамот и гранитные отсевы, отличающаяся тем, что, с целью повышения механической прочности сырца и термостойкости плиток, снижения их водопоглощения, она содержит указанные компоненты в следующим соотношении компонентов. % масс.: глина легкоплавкая — 70…80; стеклобой — 12…17; шамот — 1…10; гранитные отсевы — 3…7 (а. с. № 1286570, 404В 33/10, 1987).

Указанная керамическая масса имеет следующие недостатки: высокие энергетические затраты при ее обжиге; неэффективная декоративная поверхность плиток.

Учитывая это и наличие в области огромных запасов доломитов и накопленных их отходов, а также многотоннажных отработанных растворов кислот наиболее рационально в области строить предприятия по производству на их основе высокого качества сырья, пригодного для изготовления разнообразных теплоизоляционных изделий (облицовочных и защитных плит, стеновых панелей, брусьев для строительства домов и т. д.).

Цель изобретения — снижение энергетических затрат, повышение качества получаемых продуктов и расширение областей их применения. Поставленная цель достигается применением для получения высокого качества горькой соли и гипса путем обработки отработанной серной кислотой отходной доломитовой пыли и последующее их охлаждение и разделение фильтрацией, сушкой и измельчением в комбинированной распылительной сушилке «кипящего слоя».

1. Пыль-унос, получаемая прокаливанием доломита при температуре 1100 °С приведенного ниже химического состава: CaO — 56 %, MgO — 36 %, SiO_2 — 1,9 %, R_2O_3 — 2,68 %, не находит широкого промышленного применения [162]. Однако оксиды кальция и магния, особенно получаемые на их основе сульфаты (гипс

и горькая соль), обладают высокими вяжущими свойствами и широко применяются для изготовления строительных и огнеупорных материалов и изделий.

2. При взаимодействии серной кислоты 50 %-й концентрации с доломитовой пылью до pH =7…9, в реакторе поднимается температура до 100…120 °С, протекают реакции (10.1) и (10.2) и образуется суспензия, содержащая сульфаты магния и кальция:

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O; \quad (10.1)$$

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O. \quad (10.2)$$

Содержание сульфатов в растворе соответствует количеству оксидов магния и кальция в пыли-уносе.

3. При охлаждении полученных суспензий в зависимости от концентрации и температуры образуются приведенные в табл. 10.1 кристаллогидраты [191].

Таблица 10.1

Характеристика магнезиальных кристаллогидратов и условий их образования

Соль	Формула кристаллогидрата	Содержание соли в кристаллогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С
Сульфат магния	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	48,78	48,0	20,0…48,0
	$MgSO_4 \cdot 6\ H_2O$*	52,63	87,0	48,0…87,0
	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$	57,14	92,0	87,0…92,0
	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$**	62,50	92,0	87,0…92,0
	$MgSO_4 \cdot 3H_2O$	68,96	122,0	106,0…122,0
	$MgSO_4 \cdot 2H_2O$	76,92	124,0	122,0…124,0
	$MgSO_2 \cdot H_2O$	86,95	169,0	161,0…169,0

* В интервале температур 87…92 °С $MgSO_2 \cdot 6H_2O$ плавится с образованием метастабильных $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 4H_2O$.

** Твердый MgSO4·4H2O при температуре 106 °С переходит в MgSO4·3H2O, который при температуре 161…169 °С превращается в $MgSO_4 \cdot 2H_2O$.

Несколько иначе характеризуются кристаллогидраты сульфата кальция, который образует два кристаллогидрата с $^1/_2$ и двумя молекулами воды. Ниже 60 °С стабильной фазой в водном растворе является $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, выше 60 °С-безводный $CaSO_4$ [191].

3. В связи с тем, что из приведенных кристаллогидратов наибольшее применение в промышленности находят кристаллогидраты сульфата магния, содержащие семь молекул воды-$MgSO_4\ 7H_2O$ (горькая соль), и гипс, содержащий две молекулы воды — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, полученные суспензии наиболее экономично использовать для получения указанных вяжущих веществ по приведенным ниже технологиям.

4. При охлаждении суспензии до 60°С в суспензии в виде осадка находится только гипс, который отделяется на фильтр-прессе, после чего подвергается сушке и измельчению в комбинированной распылительной сушилке кипящего слоя при этой же температуре.

5. Фильтрат, содержащий в таких условиях растворимый сульфат магния, охлаждают в реакторе при температуре 20…48 °С, после чего суспензию подвергают сушке (кристаллизации) и измельчении в комбинированной распылительной сушилке кипящего слоя [35, 36]. По разработанной технологии направлена заявка, получено положительное заключение.

10.3. Применение гипса для изготовления водостойких панелей и плит

В строительстве применяется композиции 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, масс.%: 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 (а. с. № 1158529, 1985). Эта композиция имеет следующие недостатки: низкая прочность изделий, получаемый с использованием такой композиции; узкая область применения получаемых с использованием такой композиции.

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 (а. с. № 1158539, 1985). Эта композиция имеет высокий расход вспученного перлита, что неэкономично.

Применяется также способ изготовления гипсоволокнистых плит путем дегидратации двуводного гипса, смешения полуводного гипса с макулатурой и формование двуводного гипса перед дегидратацией, смешивая его с гипсоволокнистым отходом в соотношении двуводного гипса и гипсоволокнистого отхода (4:1 _ 8:1) и измельчая (а. с. № 1085952, 1984). Однако такие плиты имеют недостаточную водостойкость.

Наиболее перспективным является твердеющая масса, способная к отверждению 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 объему; H_2O в количестве, соответствующем получению вместе с градиентом $MgCl_2$ суспензии с плотностью 1,16…1,20 г/см^3, упруго сжимаемые волокна и наполнитель-баланс до 100 %.

Для удешевления полов смесь вместо упруго сжимаемого волокна содержит лигниновые волокна, такие как древесные стружки или опилки в количестве 40…60 % по объему, а также вместо наполнителя зернистый безводный поглощающий материал, такой, как пористый глиняный агрегат, пеностекло, пористые полимеры или пемзу или как очень мелкий графит или каменная пыль в количестве 20…30 % по объему.

Способ получения с повышенной прочностью керамических материалов, включающий перемешивание сухой фосфатной связки с наполнителем, горячее

прессование при температуре50…300°С и под давлением 0,01…79 МПа и термообработку массы после распрессовки (а. с. № 1283237, 1987).

Способ изготовления звукоизолирующей конструкции пола, расположенной на поверхности основного пола и в пределах, ограждающих его стен, отличающийся наличием следующих этапов: наложением мягких упругих матов поверх основного пола, по верхней стороне слоя матов наливание смеси, содержащей оксид магния, хлорид магния и воду, упругосжимаемое волокно и наполнитель поверх матов, при этом указанный наполнитель содержит пористый агрегат, пеностекло, пористые полимеры или пемзу, выравнивание поверхности смеси и выдержка ее до отверждения с формированием твердой плиты (а. с. № 2174499 7С04В 28/30, 2001). Указанный способ имеют очень сложный состав смеси и сложно изготовление и укладка такого состава полов.

10.4. Получение вяжущих и сухих строительных смесей на основе доломитов

В связи с высокими техническими характеристиками доломитового вяжущего перспективной является разработка сухих строительных смесей(ССС) для промышленных полов. В качестве заполнителей были взяты наиболее распространенные карбонатные и кварцевые породы. Карбонатная порода представлена доломитом фракции 0,63…1,25 мм, получена из отсевов дробления ОАО «Комбинат “Магнезит”». Кварцевые заполнители представлены 4 видами кварцевого песка, просеянного до фракции 0,63…1,25 мм, пески Белоносовского месторождения и месторождения «Хлебороб-2» Челябинской области с допустимым содержанием вредных примесей по ГОСТ 8736-93 «Песок для строительных работ. Технические условия» и пески Привольского и Баландинского месторождений с повышенным содержанием растворимого SiO_2 (125 и 70 ммоль/л соответственно вместо допустимых 50 ммоль/л) [103, 134].

Для получения камня доломитового вяжущего, состоящего из стабильных фаз вида 50ГХ, и изучения особенностей взаимодействия продуктов гидратации вяжущего с различными заполнителями изготовили пять составов смеси с одинаковыми соотношениями вяжущее/заполнитель и вяжущее/затворитель (раствор бишофита р = 1,2 г/см^3). Из полученных смесей формовали образцы 4×4×16 см, которые твердели 28 сут в нормальных условиях, после чего определяли предел прочности при изгибе и сжатии. Готовили также при таких условиях образцы-сколы для изучения контактной зоны между продуктами гидратации и заполнителями.

Композиции на доломитовом заполнителе, белоносовском песке и песке из месторождения «Хлебороб-2» имеют близкие значения по прочности как при сжатии, так и при изгибе. Продукты гидратации вяжущего одинаково хорошо взаимодействуют как с карбонатным, так и с кварцевым заполнителем. Значительно меньшую прочность имеют составы на песках Привольского и Баландинского месторождений.

Проведенный микроанализ показал, что состав новообразований в зоне контакта с привольским и баландинским песками отличается от типичного состава камня вяжущего низким содержанием $MgC1_2$ относительно MgO, и соответствует $9MgOMgC1_2{\cdot}14H_2O$, который метастабилен в обычных условиях. Это обусловлено большим количеством содержащегося в заполнителе растворимого кремнезема,

который изменяет контакта, за счет чего формируется более высокоосновных компонентов. В связи с этим прочность сцепления камня вяжущего с заполнителем значительно ниже.

Таким образом, установлен характер влияния повышенного содержания в заполнителе аморфного кремнезема, заключающийся в изменении pH среды на границе контакта, за счет чего происходит формирование более высокоосновных оксигидрохлоридов магния вида $9MgOMgC1_2\ 14H_2O$ вместо $5MgO\ MgC1_2{\cdot}13H_2O$. Это приводит к снижению прочности сцепления магнезиального камня с заполнителем и, как следствие, к общему снижению качества образцов.

При разработке составов сухих строительных смесей можно использовать как карбонатные породы, так и кварцевые пески с допустимым содержанием вредных примесей по ГОСТ 8736-93. В результате проведенных исследований разработана номенклатура составов ССС для полов на доломитовом вяжущем с различными видами заполнителей. Результаты приведены в табл. 10.2.

Таблица 10.2

Соответствие свойств напольной ССС на основе доломитового вяжущего

Заполнитель	Расход заполнителя, кг/м³	Расход вяжущего, кг/м³	Затворитель, кг/м³	Прочность при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа			
					1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
Доломит	1704	568	328	20,1	28,3	38,9	44,1	17,1
	1518	754	418	30,7	42.4	57,3	66,1	10,6
	1136	1120	605	38,4	53,0	71,6	82,6	12,1
Белоносовский песок	1738	556	321	22,3	32,1	42,8	48,4	7,6
	1548	739	409	33,7	46,6	63,0	74,9	11,4
	1158	1098	593	42,3	58,3	78,7	90,8	12,2

Полученные смеси характеризуются высокими физико-механическими показателями, соответствующим маркам по подвижности от Пк2 до Пк4 и классами по прочности при сжатии от В35 до В70. Разработанные составы ССС удовлетворяют требованиям ГОСТ 31358-2007 и превосходят аналог по качеству. В связи с пригодностью использованием доломитов из отвалов как для производства вяжущего, так и в качестве заполнителей, перспективными с экономической и экологической точки зрения являются составы твердеющих закладочных смесей для ликвидации выработанных шахт [47].

Для подбора составов закладочных смесей было применено отношение количеств вяжущего к заполнителю (1:10; 2:10; 3:10) и кристаллического бишофита к вяжущему (0; 0,15; 0,3). В качестве заполнителя для закладочных смесей применяли доломитовую породу из отвалов. Результаты исследования приведены в табл. 10.3.

По результатам опытов и экономической целесообразности, был выбран состав из оптимальной области с минимальным содержанием вяжущего и бишофита № 1, соответствующий требованиям методическим рекомендациям ЗЛО «Маггеоэксперт»:

– зерновой состав, по проходу через сито № 008 не менее 50 % — 57;
– угол растекания не более — 1,6;
– подвижность 200±20 мм — 180…200 мм;
– расслаиваемость, по высоте горки в центре не более 3 мм- однородная смесь;

Таблица 10.3

Физико-механические свойства закладочных смесей на доломитовом вяжущем

Расход заполнителя, кг/м^3	Расход вяжущего, кг/м^3	Никелевый шлак, кг/м^3	Бишофит, кг/м^3	Вода, л/м^3	Прочность при сжатии, МПа		
					7 сут	28 сут	90 сут
1215	243	48,6	36,5	332	0,34	1,25	2,19
1092	327	65,5	49,1	346	0,34	1,53	3,57
1223	244	48,8	73,2	322	0,39	1,53	2,32
1077	322	64,4	96,6	338	0,48	2,43	4,42

– сохраняемость подвижности — не менее 2 ч;

– коэффициент размягчения — более 0,75;

– деформации усадки 5…10 % — 5,8 мм/м^3;

– прочность при сжатии, МПа: 7 сут — 0,3; 28 сут — не менее 1…1,25; 90 сут — не менее 2…2,19.

Для внедрения результатов исследования предложена технология получения вяжущего из доломитов, включающая совместный помол породы с добавкой 1,5...2,5 % бишофита, грануляцию, обжиг при температуре 550...650 °С, помол и упаковку готового вяжущего. Разработан технологический регламент и ТУ 7266-001-72664728-2014 «Доломитовое вяжущее. Технические условия» [104, 166].

10.5. Сухие строительные смеси из доломита для изготовлений плит и полов

В настоящее время, учитывая возрастание неблагоприятных геофизических и техногенных факторов, очень важным является вопрос создания экологически безопасных покрытий в целях защиты человека, обеспечения пожаровзрывную безопасность производственных процессов и используемых в них веществ и материалов.

Такая задача решается, в частности, применением в строительных материалах веществ с удельным объемным электрическим сопротивлением 10^7 Ом, с удельным поверхностным электрическим сопротивлением до величины 10^9 Ом (по ГОСТ 6433.2-71) и способностью придать заданные свойства по электропроводности композиционному материалу. Такому требованию максимально отвечают шунгитовые породы III разновидности благодаря своему химическому и минеральному составу и структуре. Шунгитовые породы представляют собой природное сырье, в котором в аморфной углеродной матрице равномерно распределены высокодисперсные кристаллические силикатные частицы. Благодаря такой структуре при относительно невысоком содержании проводящей углеродной фазы шунгитовые породы обладают высокой электропроводностью 2000…5000 Ом/м [36, 75].

Известно также, что шунгитовые породы III разновидности характеризуются высокой, близкой к гранитам, механической прочностью на сжатие — 800…2000 кг/см^2, высокой плотностью — 2,35…2,45 г/см^3 и низкой пористостью — не более 0,5 %. Благодаря наличию минеральных фаз различной природы полярности (полярной силикатной и неполярной углеродной фазы) шунгит хорошо совмещается

с многими неорганическими вяжущими (цемент, известь, жидкое стекло, гипс, ангидрит и др.), а также в качестве наполнителя может входить в состав органики (смола, каучук, фторопласты и др.).

Известна полимербетонная смесь, применяемая для монолитных покрытий полов, в качестве основы которой используют эпоксидно-диановую смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и отвердитель, в которой минеральным наполнителем являются молотые природные материалы: кварцевый песок, шунгит и др. материалы с размером частиц 0,4…1 мм (патент РФ № 2059585, 1996).

Известна композиция, используемая в качестве защитно-декоративного покрытия по металлу, бетону, древесине, древесно-плиточным материалам, асбоцементу, а также в качестве склеивающего материала, который содержит фосфатное связующее, смесь оксидов и наполнитель — по крайней мере один компонент из группы: оксид кремния, каолин, шунгит и др. (патент РФ № 2097356, 1997).

Известна также строительная смесь, содержащая портландцемент в качестве вяжущего, заполнитель, наполнитель, стабилизирующую и модифицирующие добавки (лигносульфонаты) и воду (а. с. № 1470713, 1989).

К недостаткам таких смесей относится неудовлетворительная износостойкость, недостаточные прочность и водоудерживающая способность получаемых на их основе строительных конструкций.

Известна также строительная смесь, содержащая магнезиальный цемент в роли вяжущего, заполнитель и стекловолокно (международная заявка WO № 98/5419, 1998). Недостатком такой строительной смеси является ее низкая технологичность (недостаточная подвижность) в процессе изготовления покрытия, а также быстрая истираемость и хрупкость получаемых полов.

Известна сухая смесь строительного назначения, содержащая порошок магнезитовый каустический, водный раствор хлорида магния, минеральную и/или химическую добавку и минеральный наполнитель (патент РФ № 2121987, 1998). К недостаткам такой смеси относится необходимость использования дополнительных технологических приемов для интенсификации процесса твердения и повышения прочностного эффекта. Известна также сухая строительная смесь, включающая компонент, содержащий активный оксид магния — каустический магнезит, модифицирующие добавки, заполнитель, наполнитель (патент РФ № 2163578, 2001). Недостатком такого способа является применение для его производства дефицитных материалов.

Задачей настоящего изобретения является создание недорогих и несложных в изготовлении и применении на строительных объектах специальных ССС, обладающих уникальными комбинациями свойств и оптимальными эксплуатационными характеристиками, заменяющими несколько разных строительных материалов с моносвойствами. К вышеназванным свойствам относятся: высокая прочность, беспыльность, маслобензостойкость, безусадочность, морозоустойчивость, токопроводность (антиэлектростатичность), стойкость к истиранию, высокая адгезия к различным строительным материалам, защита от ионизирующих излучений и от проникновения радиоактивного газа радона, негорючесть, регулируемые теплозвукоизолирующие характеристики, экранирование помещений от электромагнитных излучений и геопатогенного воздействия поля Земли.

Сущность изобретения заключается в том, что ССС включает компонент, содержащий активный оксид магния — порошок магнезитовый каустический, модифицирующую добавку, и дополнительно содержит природный минерал шунгит III разновидности при следующем соотношении компонентов, масс.%: порошок магнезитовый каустический — 10…40; модифицирующая добавка — 0,5…10,0; природный минерал шунгит III разновидности — остальное.

Каустический магнезит является компонентом, содержащим активный оксид магния с массовой долей активного оксида магния от 0,75 до 0,95 — для этого используются порошки магнезитовые каустические по ГОСТ 1216-87. Дополнительно смесь может включать в качестве компонента, содержащего активный оксид магния, каустический доломит с массовой долей активного оксида магния от 0,15 до 0,21 в количестве до 40 % от массы смеси. В качестве модифицирующей добавки смесь может содержать компонент, содержащий активный кремнезем — микрокремнезем или кварцевую муку. Она может дополнительно включать пигмент в количестве 0,5…4 % от массы смеси, в качестве которого может быть применен тонкодисперсный порошок шунгита. Дополнительно смесь может содержать кварцевый и/или вспученный перлитовый, или доломитовый, или мраморный, или гранитный песок или щебень кварцевый, или доломитовый, или мраморный, или гранитный в количестве до 70 % от массы смеси [45].

Дополнительно смесь может содержать легкий заполнитель — вспученный вермикулит, древесные опилки, гидролизный лигнин в количестве 1…10 % от массы смеси. В качестве модифицирующей добавки смесь может содержать полимерный диспергируемый порошок — гомо- и сополимеры винилацетата, или этилена, или виниллаурата, или винил-версалата. В качестве модифицирующей добавки смесь может содержать компонент, содержащий активный кремнезем — микрокремнезем или кварцевую муку [46].

Смесь дополнительно может содержать стабилизирующую и водоудерживающую добавку, в качестве которой может быть использован водорастворимый модифицированный эфир целлюлозы метилгидроксиэтил, или карбоксиметил, или этилгидроксиэтил, и лигипан в количестве 0,02…0,2 % от массы смеси. Она может дополнительно содержать водопонижающую добавку, в качестве которой может быть использован супер-пластификатор — соль сульфонированных нафталинформальдегидных или меламинформальдегидных полимеров в количестве 0,01…0,3 % от массы смеси. Смесь может дополнительно содержать антивспенивающую добавку, в качестве которой может быть использован пеногаситель — смесь жирных углеводородов и полигликолей на инертном носителе — аморфном кремнеземе в количестве 0,1…0,3 % от массы смеси.

В качестве модифицирующей добавки смесь может содержать компонент, содержащий активный кремнезем — микрокремнезем или кварцевую муку. Смесь может дополнительно включать пигмент в количестве 0,5…4 % от массы смеси. В качестве пигмента может быть также использован тонкодисперсный порошок шунгита.

Присутствие в составе сухой строительной смеси природного минерала шунгит (в виде щебня, фракционированного шунгитового песка и тонкодисперсного порошка), обладающего токопроводящими свойствами, в заявленном количестве уменьшает электросопротивление и создать новый класс токопроводящих магнезиальных

строительных материалов, сочетающих высокие эксплуатационные характеристики (механическая прочность, морозостойкость, износостойкость), негорючесть, антистатическую искробезопасность, и обеспечить высокий уровень эффективности экранирования в высокочастотном диапазоне (более 30 МГц) свыше 100 дБ [45].

Шунгитовые РЭМ (радиоэкранирующие материалы) имеют преимущества перед металлическими экранами в надежности, долговечности (отсутствие металлической арматуры в составе материала), экологичности и стоимости. Кроме того, они не искажают геомагнитное поле Земли.

Техническим результатом изобретения является достижение удельного объемного электрического сопротивления готового покрытия не выше величины 10^7 Ом·м и удельного поверхностного сопротивления не выше величины 10^9 Ом, что позволяет в соответствии с ГОСТ 12.4.124-83 «Средства защиты от статического электричества. Общие технические требования» отнести предлагаемый материал к антиэлектростатическим веществам. Прочностные характеристики токопроводящего покрытия, получаемого из заявленной смеси, составляют: 10…60 и выше МПа по прочности на сжатие [75], 5…20 и выше МПа по прочности на изгиб, не менее 200 циклов по морозостойкости. Эти данные позволяют применять состав в конструкции пола, в том числе самовыравнивающегося (подвижность получаемого раствора, оцениваемая по пятну расплыва с помощью вискозиметра Суттorда, не ниже 25 см) [45].

Технология изготовления ССС следующие стадии: подготовка, дозирование и перемешивание в смесителе порошка магнезиального каустического, минерального наполнителя и модифицирующих добавок с последующей расфасовкой в защищенные бумажные мешки по 20…25 кг. Готовые сухие смеси доставляются на объекты строительства в сухом виде и смешиваются непосредственно перед применением с бишофитом — солевым раствором плотностью 1,1…1,35 кг/л одной из следующих солей сильных кислот двух- и трехвалентных металлов: хлористого магния $MgCl_2$, хлорного железа $FeCl_3$, сульфата магния $MgSO_4$.

Использование предложенной сухой смеси при строительстве (реконструкции) жилых домов и производственных помещений позволяет создать внутри помещения неискаженную структуру естественного магнитного поля Земли и защитить человека от неблагоприятных воздействий электромагнитных излучений.

1. Сухая строительная смесь, включающая компонент, содержащий активный оксид магния — порошок магнезитовый каустический, модифицирующую добавку, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит природный минерал шунгит III разновидности при следующем соотношении компонентов, масс.%: порошок магнезитовый каустический- 15…40; модифицирующая добавка — 0,5…10; природный минерал шунгит III разновидности — остальное.

2. Смесь по п. 1, отличающаяся тем, что компонент, содержащий активный оксид магния, дополнительно содержит каустический доломит с массовой долей активного оксида магния от 0,15 до 0,21 в количестве до 40 % от массы смеси.

3. Смесь по п. 1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит кварцевый и/или вспученный перлитовый, или доломитовый, или мраморный, или гранитный песок или щебень кварцевый, или доломитовый, или мраморный, или гранитный, в количестве до 70 % от массы смеси.

4. Смесь по п. 1, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит легкий заполнитель — вспученный вермикулит, древесные опилки, гидролизный лигнин в количестве 1…10 % от массы смеси.

5. Смесь по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве модифицирующей добавки она содержит полимерный редиспергируемый порошок — гомо- и сополимеры винилацетата, или этилена, или виниллаурата, или винилверсалата.

6. Смесь по п. 1, отличающаяся тем, что в качестве модифицирующей добавки она содержит компонент, содержащий активный кремнезем — микрокремнезем или кварцевую муку.

7. Смесь по любому из пп. 1–6, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит стабилизирующую и водоудерживающую добавку.

8. Смесь по п. 7, отличающаяся тем, что в качестве стабилизирующей и водоудерживающей добавки она содержит водорастворимый модифицированный эфир целлюлозы — метилгидроксиэтил, или карбоксиметил, или этилгидроксиэтил, или гипан, в количестве 0,02…0,2 % от массы смеси.

9. Смесь по любому из пп. 1–8, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит водопонижающую добавку.

10. Смесь по п. 9, отличающаяся тем, что в качестве водопонижающей добавки она содержит суперпластификатор — соль сульфонированных нафталинформальдегидных или меламинформальдегидных полимеров в количестве 0,01…0,3 % от массы смеси.

11. Смесь по любому из пп. 1–10, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит антивспенивающую добавку.

12. Смесь по п. 11, отличающаяся тем, что в качестве антивспенивающей добавки она содержит пеногаситель — смесь жирных углеводородов и полигликолей на инертном носителе — аморфном кремнеземе в количестве 0,1…0,3 % от массы смеси.

13. Смесь по любому из пп.1-12, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит пигмент в количестве 0,5…4 % от массы смеси.

14. Смесь по п.13, отличающаяся тем, что в качестве пигмента она содержит тонкодисперсный порошок шунгита (патент РФ № № 2233255, 2006).

10.6. Перспективные способы изготовления теплоизоляционных материалов

Известен способ получения керамических материалов, включающий перемешивание сухой фосфатной связки с наполнителем и горячее прессование массы, отличающийся тем, что, с целью снижения трудоемкости и повышение прочности изделий в качестве связки используют аммонийфосфатные соединения, массу предварительно нагревают до 170…210 °С, а прессование осуществляют под давлением 10…100 МПа. (а. с. 1819871, 5С04В 281/34//В, 1993).

Указанный способ имеет следующие недостатки: высокие энергетические затраты; изделия обладают не высокой водостойкостью.

Известен способ изготовления строительных изделий на магнезиальном вяжущем, включающий смешение порошка магнезитового каустического, минерального наполни-теля и водного раствора хлорида магния, формование изделий и их отверждение, отличающийся тем, что минеральный наполнитель активируют со-

вместным помолом с химии-ческой и/или с минеральной добавкой до удельной поверхности частиц 1000…3500 см^2/г, причем минеральная добавка представляет собой электротермофосфорный шлак или пиритные огарки или их смесь, а химическая добавка представляет собой суперпластификатор или кремнийорганическую жидкость или их смесь, при следующем соотношении компонентов, вес. %: порошок магнезитовый каустический — 15…40; водный раствор хлорида магния плотностью 1,07…1,25 г/см^3 — 10…45; минеральная и/или химическая добавка (в пересчете на сухое вещество) — 2…10,7; минеральный наполнитель — остальное.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что минеральный наполнитель активируют совместным помолом с 2…10 вес. % минеральной добавки, в которой соотношение электротермофосфорного шлака и пиритных огарков составляет 1,5…4.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что минеральный наполнитель активируют совместным помолом с 0,007…0,7 вес. % химической добавки, представляющей собой суперпластификатор С-3 или кремнийорганическую жидкость ГКЖ-10 или ГКЖ-11, или их смесь.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что к смешиваемой массе добавляют неорганический и/или органический заполнитель в количестве 1…90 % от веса смешиваемой массы.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в смешиваемую массу для декоративности дополнительно вводят щелочестойкий пигмент в количестве 0,1…10 % от веса всей массы.

6. Способ по п. 1 или 4, отличающийся тем, что отверждение строительных изделий ведут при 15…40 °С в течение 6…12 ч.

7. Способ по п. 1 или 4, отличающийся тем, что отверждение строительных изделий ведут при 60…90 °С в течение 1…3 ч.

Однако и этот способ имеет следующие недостатки: сложная технологическая схема процесса; высокий расход дефицитного каустического магнезита.

Целью изобретения является упрощение процесса и применение отходов производства для изготовления облицовочных и плит для полов при одновременном сохранении их высокого качества (водостойкости и декоративности).

Техническая цель достигается применением для получения плит в качестве основного сырья отходов трепела и тонкоизмельченного боя кирпича, а также синтетическое жидкое стекло, взятых в следующих соотношениях 6:70:24. Приготовленную таким образом смесь подвергают формованию и сушке при температуре 150 °С в течение 1…3 ч.

Получаемое по традиционной технологии жидкое стекло обладает низкой вяжущей способностью и не обеспечивает необходимую прочность изготавливаемых изделий. В связи с этим предлагается для применения жидкое стекло, получаемое из кремнийсодержащих отходов с добавкой в процессе его получения до 10 % (в пересчете на оксид алюминия) отхода алюмината натрия, получаемого при травлении изделий алюминия раствором щелочи.

Согласно исследований, на качество жидкого стекла, особенно на водостойкость и прочность изделий, получаемых на его основе, оказывают добавки суспензии алюмината натрия, вводимые в реакционную массу при его получении. Известно, что алюминатный раствор с соотношением Na_2O/Al_2O_3 = 5,95 смешивают с трехмодульным жидким стеклом во всех объемных соотношениях, а при

соотношении Na_2O/Al_2O_3 <1,98 образуется гель, который выпадает в осадок при подаче в связку более 60 % оксида алюминия [153].

В связи с этим на стендовой установке отработана технология повышения качества жидкого стекла путем применения для его получения отхода производства ферросилиция, представляющего собой тонкодисперсную пыль ферросплавов с высоким содержанием оксида кремния, получаемую в процессе нагрева кварцита до температуры 2000 °С в электродуговых печах с выделением монооксида кремния в аморфной газообразной аморфной форме, который, взаимодействуя с кислородом, охлаждается и образует сферические частицы со средним размером до 0,15 мкм (микрокремнезем — МК), содержащие, масс.%: SiO_2 — 83…96; Al_2O_3 — 0,7…1,5; MgO — 1,0…4,3; CaO — 0,3…4,0; Fe_2O_3 — 3…13 [88, с.109]. Особенностью МК является его высокая удельная поверхность 1100…2500 м^2/кг, что позволяет использовать его в качестве активного компонента при получении жидкого стекла при относительно низкой температуре70…80 °С (патент РФ № 2682635 33/22, 2018). Повышение качества жидкого стекла и прочности получаемого на его основе плит подтверждается наработкой образцов жидкого стекла и плит на стендовой установке, технологическая схема и характеристика применяемого для ее монтажа оборудования приведена на рис. 10.1.

Отработанную соляную кислоту подают из емкости *1* в реактор *4а*, затем туда же из бункера *2* постепенно, не допуская сильного вспенивания суспензии в реакторе, при постоянном перемешивании суспензии и продувки воздухом, подают отходы доломита, а затем отработанную серную кислоту из емкости *3*, доведя pH суспензии до 7,0…8,0, при этом в реакторе протекают реакции образования жидкого стекла. Горячая суспензия из реактора *4а* самотеком поступает в емкость *5* и оттуда насосом *6* перекачивают в распылительную сушилку *7*. В сушилке происходит при сушке суспензии кристаллизация гипса и бишофита по выше приведенным реакциям (10.1) и (10.2). Пары, выходящие из распылительной сушилки, конденсируются в конденсаторе *8*, конденсат собирается в емкости *9* и используется при изготовлении изделий, а накапливающийся в сушилке гипс и бишофит шнеком выводится из приемника сушилки в бункер *10* и используется для изготовления облицовочных плит в бетономешалку *13*, в который добавляются опилки и конденсат. Готовую смесь разливают в формы и после выдержки передают в сушилку, где выдерживают ее при температуре 110…120 °С в течение 8…10 ч. Получен патент № 2690839, C01F 5/80, 2018.

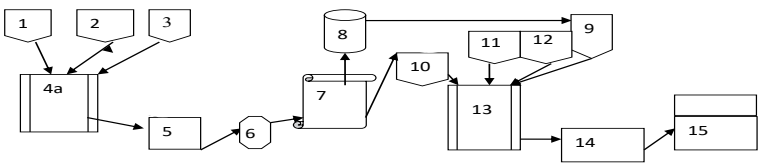

Рис. 10. 1. Технологическая схема переработки доломитовых отходов: *1* — емкость для отработанной соляной кислоты; *2* — бункер для отходов доломита; *3* — емкость для отработанной серной кислоты; *4а* — реактор; *5* — емкость для суспензии; *6* — насос; *7* — распылительная комбинированная сушилка; *8* — конденсатор паров; *9* — сборник конденсата; *10* — бункер смеси гипса и бишофита; *11* — бункер магнезита; *12* — бункер для опилок; *13* — бетон; *14* — формы для формовки изделий; *15* — сушилка плит

Глава 11
ОСОБЕННОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПЛАСТМАСС И ДРЕВЕСИНЫ В ТЕПЛОИЗОЛЯЦИЮ

11.1. Свойства теплоизоляционных полимерных материалов

Современные полимерные материалы, особенно с различными добавками являются многокомпонентными системами, имеют низкую теплопроводность и поэтому широко применяются для изготовления теплоизоляционных материалов и изделий. Вводимые в полимер добавки повышают физико-механические, теплофизические, оптические, электрические, фрикционные и другие свойства исходных полимеров. Учитывая это, в зависимости от их свойств и полимера возможно применять следующие добавки [3, 65]:

1) наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, фрикционные и антифрикционные присадки, антипирены, фунгициды, антистатики, добавки, регулирующие теплопроводность, физико-механические и оптические свойства [Там же];

2) добавки, создающие ячеистую структуру, и др.

Добавки могут быть в полимере в виде новой фазы или совмещаться с полимерной основой, не изменяя ее фазовую структуру. Чаще всего добавки образуют свою собственную фазу, превращая полимерную композицию в гетерофазную систему. Твердые наполнители могут быть минеральными, органическими, керамическими и металлическими мелкодисперсными порошками и волокнистыми материалами, армированными пластиками.

В большом объеме применяются тонкодисперсные наполнители минерального происхождения: тальк, мел, каолин, слюда, асбест, белая сажа, аэросил, оксиды металлов и углерод (сажа). Иногда в полимерах в качестве наполнителей применяют органические материалы: лигнин, древесную муку и др. [38].

Общим требованием к наполнителям является высокая смачиваемость полимерным материалом, низкая стоимость, химическая и термическая стойкость, высокая диспергируемость в материале, нетоксичность. Свойства некоторых дисперсных наполнителей приведены в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Свойства дисперсных минеральных наполнителей

Свойство	Каолин	Тальк	Слюда	Мел	Аэросил	Асбест	Гипс	Сажа
Плотность, г/см^3	2,6	2,8	2,8	2,5…2,9	2,4	2,7	2,3	1,8
Твердость по шкале Мооса	1	1	2,5…3,5	3	2,4	—	2	3
Температура, С:								
плавления	—	1500	—	—	4,6	—	—	—
размягчения	1000	—	1290	920	1400	1550	550	—

Дисперсные наполнители повышают вязкость и температуру переработки полимеров, снижают технологическую усадку, повышают стабильность готовых изделий, увеличивая модуль упругости изделия. Наполнители не только влияют на физико-механические, теплофизические и другие свойства материалов, но и уменьшают их стоимость, в связи с тем что значительно дешевле полимеров. Содержание наполнителей в полимерном композите должно быть оптимальным, но не более 50 %.

Значительное влияние на структуру и свойства полимеров оказывают пластификаторы, введением которых можно направленно изменять морозостойкость и хрупкость, ударную вязкость и технологичность, тепло- и огнестойкость, а также другие свойства полимеров, особенно температуру их стеклования и текучесть.

Как правило, прочность полимеров с повышением содержания пластификатора ухудшается, что объясняется снижением взаимодействия между макромолекулами и увеличением их подвижности. В качестве пластификаторов чаще всего применяют низкомолекулярные соединения с высокой температурой кипения. Чаще всего применяют эфиры алифатических и ароматических карбоновых кислот, сложные полиэфиры, эфиры фосфорной кислоты, эпоксидированные соединения, синтетические и растительные масла и другие вещества. Пластификаторы при любом соотношении с полимером образуют термодинамически совместимые смеси. В табл. 11.2 приведены пределы совместимости некоторых полимеров и пластификаторов при температуре 20 °С [38].

Таблица 11.2

Пределы совместимости пластификаторов с полимерами (мас. ч. на 100 мас. ч. полимера)

Пластификатор	ПВХ	ПВА	ПС	ПА	НПС	ЭС	ПУ	ФФС
Дибутилфталат	100	100	100	25	20	25	25	—
Бутилбензилфталат	100	100	100	25	20	25	25	—
Дизодецеладипентан	50	1	25	25	1	1	15	—
Трифенилфосфат	20	80	20	10	10	10	10	50
Трикрезилфосфат	100	40	15	25	20	25	25	—
Эпоксидная смола	100	1	—	—	—	—	—	

Одним из основных способов получения полимерных композитов является смешение полимеров. Так, например, на практике смешивают полимеры, несовместимые с термодинамической точки зрения, а следовательно, образующие двухфазную или многофазную структуры. Одной из таких структур полимеров являются, например, поливинилхлорид и нитрильный каучук марки СКН-40. Совместимы также и поливинилхлорид и полиметилметакрилат, полибутадиеновый и бутадиен-стирольный каучуки. Совместимые полимеры растворяются друг в друге, образуя композицию с одной температурой стеклования.

Структурой такого материала на основе несовместимых полимеров можно управлять, вводя в композицию специальные добавки и изменяя методы смешения. Так, например, при смешивании поликарбоната, полибутадиентерефталата и каучуков получается композиция с повышенной прочностью, морозостойкостью, устойчивостью к агрессивным средам. Вторым примером является производство ударопрочного полистирола путем добавки к хрупкому полистиролу до

15 % каучука, который, совмещаясь с ним, образует дисперсную фазу и тем самым придает композиционному материалу новые свойства.

Как видно из данных табл. 11.3, композиция из полистирола и 15 масс.% каучука обладает меньшей прочностью, чем исходный полимер. Но в отличие от него она имеет более высокую ударную вязкость и низкую твердость, что позволяет использовать ее для изготовления многих изделий и деталей, в том числе деталей для внутренней облицовки бытовых холодильников.

Таблица 11.3

Влияние каучука на свойства полистирола

Показатель	Разрушение, Rp	Модуль упругости X10-2	Удельная вязкость	Твердость по Роквеллу по шкале М
Единица измерения	МПа	МПа	Дж/м^2	—
Полистирол	41	33	210	72
Полистирол с 15 % каучука	32	31	680	50

Смешение несовместимых полимеров позволяет существенно увеличить динамическую выносливость материалов. Так, например, динамическая выносливость резин на основе смеси каучуков СКД и СКН-18 при соотношении 50:50 почти втрое выше, чем резин на основе каждого отдельно каучука.

Уникальные композиционные материалы получают путем диспергирования в полимерной матрице газообразной фазы, как, например, газонаполненные пластмассы и резины различной пористости. Полимерная основа в момент смешения должна быть низковязкой, а после смешения отверждается без допущения расслоения дисперсной системы. Формование изделий из синтактной пены производится одновременно.

Универсальной характеристикой для оценки степени вспенивания полимера является кратность вспенивания. Чаще всего она находится в пределах от 1,5 до 400, при этом кажущаяся плотность соответственно изменяется от 900 до 3 кг/м^3. Наряду с газонаполненными пластмассами изготавливаются и пористые резины, которые также могут быть как с закрытой, так и открытопористой структурой. Пористые резины благодаря эластичной матрице и газообразному наполнителю могут под воздействием нагрузки уменьшаться в объеме, а после ее снятия — восстанавливать форму. Аналогичными свойствами обладают и некоторые вспененные пластмассы: пенополиэтилен, пенополиуретан, пенополивинилхлорид и др.

Наличие у вспененных полимерных композитов газообразной фазы значительно повышает их тепло- и звукоизоляционные свойства, способность к демпфированию, низкую плотность и другие характеристики, делающие такие материалы универсальными. Образование газообразной дисперсной фазы в полимерных композитах производится с помощью вспенивающих веществ различными методами (механическим перемешиванием, растворением углекислого газа и в жидкой полимерной композиции, диспергированием легкоподвижной жидкости и т. д.).

Разработаны и применяются технологии получения теплоизоляционных материалов различного назначения путем различных добавок к полимерам и использования разных методов их обработки. Так, например, теплопроводность полимеров может быть резко снижена путем образования ячеистой

структуры полимера. Повышение теплопроводности полимеров достигается путем введения в композицию металлических наполнителей (порошков или волокон), графита, углеродных тканей и других материалов с высокой тепло- и электропроводностью, содержание которых допускается до 40…60 %. В табл. 11.4 приведена характеристика теплофизических свойств некоторых пластмасс [38, 107].

Таблица 11.4

Теплофизические свойства некоторых полимеров

Показатель	Полимер								
	ПС	ПММ	ПП	ПК	ПА	ПТФЭ	ПЭн	ПЭв	ПА
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,14	0,19	0,21	0,21	0,3	0,25	0,36	0,44	0,3
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,1…1,5	1.3…2,1	1,93	1,17	1,2	1,0	1,8…2,5	1.8…2,1	1…1,7
Температуропроводность 10^{-7}, м^2/с	0,9	1,1	1,3	1,9	—	1,1	1,3…1,5	1,9	1…1,7
Температурный коэффициент линейного расширения $10^5 \cdot K^{-1}$	6…8	7	9…11	2,6…5	—	8…25	10…13	17…20	2…14

В композицию, применяемую для пропитки, кроме связующего добавляют отвердитель, ускоритель отверждения, пигменты и другие вещества, регулирующие свойства смолы и готового продукта — стеклопластика. Особым свойством обладают органопласты, в которых армирующей составляющей являются полимерные волокна, определяющие свойства композитов. Для их изготовления могут применяться карбо- и гетероцепные полимеры (полиамид, полиакрилонитрил, поливинилхлорид, полипропилен, политетрафторэтилен и др.). Чаще для изготовления армирующих волокон применяются высокопрочные полимеры, из которых изготавливают комплексные нити, жгуты, ленты, ткани, нетканые материалы и другие армирующие наполнители.

Высокомодульные органические волокна в связи с их химическим строением обладают очень высокими прочностью (до 5,0…5,5 МПа) и модулем упругости (до 160…180 МПа), они термо- и теплостойки, устойчивы к воздействию органических растворителей, нефтепродуктов и минеральных масел. Высоким качеством обладают керамические волокна, состоящие из оксидов металлов (металлооксидная керамика на основе оксидов Al, Zr, Be, Mg, Ti и др.) и имеющие поликристаллическое строение. Основные достоинства таких волокон — очень высокая термостойкость, высокие прочностные свойства, атмосферостойкость, износостойкость и т. д. В связи с этим основная область применения армированных такими волокнами материалов — теплозащитные покрытия, материалы специального назначения, применяемые для оборонной и космической техники.

11.2. Методы повышения прочности строительных изделий с применением отходов эпоксидных смол

Эпоксидные связующие на основе волокнистых углеродных наполнителей, применяемые для полимерных композиционных материалов конструкционного назначения, могут быть использованы в авиационной, космической, автомобиле-, судостроительной промышленности и других областях техники. Эпоксидное связующее включает, масс.%: эпоксидную полифункциональную смолу— 10,0…50,0, диглицидиловый эфир резорцина с гидроксильными группами — 10,0…50,0, полиизоцианат — 0,1…3,5, отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон — 17,0…30,0, полиарисульфон — 5,0…30,0. Однако такое связующее неэкономично из-за применения дефицитных видов сырья. В связи с этим предложен вместо него препрег, включающий указанное эпоксидное связующее при следующем соотношении, масс.%: эпоксидное связующее — 30,0…50,0, углеродный волокнистый наполнитель — 50,0…70,0. Изделия на таком связующем получают путем формования препрега, обладающего повышенными механическими характеристиками, устойчивыми к воздействию неблагоприятных эксплуатационных факторов, тепловлажностному старению и способные сохранять свойства после подобных воздействий (патент РФ № 2513129, C08 15/24, 2014).

Этот способ имеет следующие недостатки: высокие затраты на эпоксидсодержащее связующее из-за его большой стоимости; высокий расход дефицитных видов сырья.

Однако, несмотря на это, изделия, получаемые с использованием в качестве связующего эпоксидную смолу, обладают высокой адгезией к большинству конструкционных материалов (металлам, бетону, стеклу, камню и др.) в сочетании с хорошими физико-механическими свойствами, отсутствием в их составе легко омыляемых групп. В связи с этим основной областью применения такого связующего являются агрессивные среды.

В России производился широкий ассортимент смол, применяемых для изготовления различных материалов и изделий. Базовой низкомолекулярной маркой была эпоксидная смола Э40, на основе которой получали твердые смолы марок Э41, Э44 и Э49. В мировой практике была разработана одностадийная технология получения среднемолекулярных эпоксидных смол воднодисперсионным способом. В результате в 1985 г. отечественная промышленность выпускала около 55 тыс. т эпоксидных смол, что составляло примерно 10…12 % их мирового производства.

Важнейшим компонентом эпоксидных композиций являются также отвердители смолы, в качестве которых чаще всего применялись соединения аминного типа (аминофенольный АФ2 и аминоакриловый ДТБ2), а также диамин. Наиболее часто эпоксидные смолы применялись в качестве эпоксидного клея, пропиточного материала вместе со стеклотканью для изготовления и ремонта различных корпусов (лодки, элементы кузова автомобиля и др.) или для выполнения гидроизоляции помещений (пол и стены подвальных помещений, бассейны), а также как самый доступный в домашних условиях способ изготовления изделий из стеклопластика.

Более сложным является изготовление крупного массивного изделия из эпоксидной смолы (то есть фактически изготовление стеклопластика), которое должно

быть, например, достаточно прозрачным, чистым, не содержать пузырей воздуха, равномерно отверждаться в толще и по поверхности. Достаточно часто эпоксидные смолы применяют для ремонта бетона, железобетонных конструкций, фундаментов, а также для их усиления. Например, с помощью эпоксидного полимерного раствора произведен ремонт бетонных бордюров на существующих мостах, а также увеличение их высоты. Технологически сложный, многодельный и трудоемкий метод производства работ, был заменен клеевым способом прикрепления готовых бордюрных блоков. Полимербетоны и полимеррастворы использованы также для ремонта бетонных опор мостов. Широкое применение сборных железобетонных конструкций в промышленном и жилищно-гражданском строительстве приводило к выполнению большого количества стыков сборных элементов. Клеевые стыки, как показали многочисленные исследования, характеризуются высоким технико-экономическим преимуществом.

Использование эпоксидно-фенольных клеящих составов взамен сварки при наращивании свай в процессе погружения позволило снизить стоимость, трудоемкость и материалоемкость работ. Внедрение клеевого способа наращивания железобетонных свай было осуществлено на объектах треста «Татгражданстрой». Шестнадцатиметровые сваи были длиной: нижняя часть — 12 м, верхняя — 4 м. На торец нижней части сваи, погруженной в грунт на глубину 11 м, наливалась полимерная растворимая смесь, заполняющая анкерные отверстия, и покрывала торец.

Как видно из приведенных примеров, часто ремонтные работы во избежание больших затрат материалов и времени, а также остановки производства или движения транспорта проводились с использованием эпоксидных смол. В настоящее время Россия полностью утратила ранее завоеванные позиции на рынке производства таких материалов. Так, например, за все последние годы в стране не появилось ни одной выпускаемой в крупном промышленном объеме новой марки эпоксидной смолы. Не выдержав конкуренции с зарубежными изготовителями, прекратили свою работу крупные производства. В связи с этим начали также широко применяться отходы производства эпоксидных смол — препрегов.

Известен способ получения эпоксидного связующего, включающего эпоксидное связующее указанного выше состава, волокнистый наполнитель при следующем соотношении, масс.%: эпоксидное связующее — 30,0…50,0; углеродный волокнистый наполнитель — 50,0…70,0. Изделие получают путем формования препрега. Такой способ позволяют создавать высокопрочные изделия с повышенными механическими характеристиками, устойчивые к воздействию неблагоприятных эксплуатационных факторов, тепловлажностному старению и способные хорошо сохранять свои свойства после подобных воздействий (патент РФ № 2513916, C08J 5/24, 2014).

11.3. Применение отходов пластмасс для изготовления изоляционных плит

Известно применение отходов пластмасс для изготовления строительных материалов, в том числе теплоизоляционных материалов, обладающих высокими свойствами (а. с. № 1799880, C08L, 1993). По этому методу для изготовления строительных плит применяют предварительно измельченные полимерные отходы, подвергающиеся горячему прессованию с последующим охлаждением.

Также применяется способ получения строительного материала, включающий измельчение, гомогенизацию смеси полимерных отходов (полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола и фенопласта), загрузку смеси в форму и нагревание с применением давления и охлаждение (а. с. № 1004414, C08L, 1983).

Недостатком таких технических решений является то, что строительные материалы, получаемые приведенными способами, не обладают достаточными теплоизоляционными и прочностными свойствами. В связи с этим для улучшения теплоизоляционных свойств и повышения прочности плит при растяжении используемых отходов пластмасс применяются измельчение и гомогенизация смеси полимерных отходов из полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола и фенопластов, загрузка смеси в формы и нагрев с применением давления и охлаждение, а также добавление в смесь в качестве пластифицирующего материала отходов полиэтилентерефталата и натурального каучука, а в качестве органического наполнителя — отходов полиамида и фенопластов при следующем соотношении компонентов, масс.%: отход полиэтилентерефталата — 10…20; отход поливинилхлорида — 10…20; отход полиэтилена — 30…40; отход натурального каучука — 10…20; отход полистирола — 5…10; отход фенопластов — 1…15; отход полиамида — 5…10. При этом смесь отходов гомогенизируют при температуре 100…120 °С в течение 30 мин, затем полученный расплав сушат, измельчают и нагревают при температуре 200…230 °С под давлением до 7 МПа (патент РФ № 2302433, C08J 11/04, 2011).

В результате нагрева полимеров образуется однородная вязкотекучая масса с образованием закрытых ячеек, что способствует улучшению теплоизоляционных свойств и повышению прочности изделий при растяжении. Такой способ переработки отходов пластмасс в теплоизоляционный материал осуществляется следующим образом. Для переработки отходов пластмасс в строительный материал в смесь полимерных отходов из полиэтилена, поливинилхлорида, полистирола и фенопластов добавляют в качестве пластифицирующего материала отходы полиэтилентерефталата и натурального каучука, в качестве органического наполнителя используют отходы полиамида и фенопластов. Смесь полимерных отходов содержит полиэтилентерефталат (15 %) поливинилхлорид (15 %), полиэтилен (35 %), натуральный каучук (15 %), полистирол (5 %), фенопласты (10).

Затем смесь измельчают, гомогенизируют, загружают в форму и нагревают под давлением, после чего охлаждают, при этом смесь полимерных отходов гомогенизируют при температуре 100…120 °С в течение 30 мин, затем полученный расплав сушат, измельчают и нагревают при температуре 200…230 °С под давлением до 7 МПа.

Примером конкретного осуществления способа переработки отходов пластмасс в строительный материал являются полимерные отходы в виде использованных шприцов, медицинских перчаток из натурального каучука, пищевых пакетов, тары из-под минеральной воды, пива, отделочный пластик и пластик холодильных установок, а также отходы полиамидов, фенопластов, образующихся на машиностроительных заводах (термореактивные отходы, которые используют как наполнитель и измельчают). Измельченные отходы гомогенизируют в смесителе до получения однородной массы в расплавах при температуре 100…120 °С в течение 30 мин. Затем полученный расплав сушат, измельчают, загружают в форму и нагревают до 260 °С при давлении до 7 МПа. В результате такой обработки сни-

жаются разрушающее напряжения при растяжении (с 2,0 до 1,54 МПа) и коэффициент теплопроводности (с 0,043 до 0,04 ккал/(м·ч·°С). Из этих данных видно, что строительный материал, полученный указанным способом, обладает лучшими свойствами, чем полученный ранее известным способом.

Таким образом, предложенный способ изготовления строительных изделий включает гомогенизацию смеси полимерных отходов полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида, в качестве пластифицирующего материала — отходов полиэтилентерефталата и натурального каучука, в качестве органического наполнителя — отходов полиамида и фенопластов при 100…120 °С в течение 30 мин, сушку полученного расплава, измельчение и нагревание при 200…230 °С под давлением до 7 МПа. Полученное изделие обладает повышенными теплоизоляционными свойствами и прочностью при растяжении.

11.4. Древесные отходы — качественное сырье для теплоизоляционных материалов

Рост объемов строительства новых зданий, реконструкции и ремонта существующего жилого фонда требует повышения производства теплоизоляционных материалов высокого качества. В России потребность в теплоизоляционных материалах в строительстве составляет 25…30 млн $м^3$ в год, а проектные мощности выпуска теплоизоляционных материалов, по данным статистики, в настоящее время составляют 17…18 млн $м^3$ в год. В связи с этим частично заменить эти материалы может древесина, являющаяся одним из распространенных строительных материалов. В строительстве на производство пиломатериалов расходуется около 25 % древесины, получаемой с лесозаготовительных предприятий. Большая часть отходов деревообработки остается неиспользованной [169].

В современных строительных технологиях эти отходы являются сырьем для производства теплоизоляционных материалов, таких как древесностружечные и древесноволокнистые плиты, древесные брусья, фибролит, ксилолит, опилкобетон. Использование отходов деревообрабатывающего производства в качестве сырья для производства строительных материалов позволяет решить важную проблему — утилизацию отходов деревоперерабатывающих предприятий, которые являются постоянным существенным ресурсом сырья строительной отрасли.

Комплексное использование древесного сырья решает экологическую проблему защиты окружающей среды от загрязнения отходами деревопереработки. При получении материала на основе отходов деревообработки необходимо учитывать физико-механические свойства древесного заполнителя, состав древесины и применяемых химических веществ.

Отходы древесины, используемые как заполнитель для строительных материалов, обладают специфическими свойствами: малая средняя плотность, высокая смачиваемость, легкость обработки. Древесный заполнитель обладает и свойствами, отрицательно сказывающимися на структурообразовании строительного материала: существенные объемные и влажностные деформации, резко выраженная анизотропия, высокая водопроницаемость, низкая адгезия к цементному камню, значительная упругость при уплотнении смеси.

Наличие в древесном заполнителе гемицеллюлозы (полисахаридов), способной в щелочной среде гидролизоваться и переходить в водорастворимые сахара,

являющиеся «цементными ядами», отрицательно влияет на адгезию к цементному камню. В связи с этим необходимо применять такое связующее вещество, которое смогло бы компенсировать отрицательные свойства древесного заполнителя. Необходимо учитывать особенности химического взаимодействия древесных отходов с применяемыми связующими веществами и их химический состав.

Основными макромолекулярными компонентами клеточной структуры древесины являются: целлюлоза, полиозы (гемицеллюлозы), лигнин и низкомолекулярные компоненты (экстрактивные и минеральные вещества). Целлюлоза — главный компонент древесины — имеет линейный полимер (полисахарид) с высокомолекулярной массой, построенный из P-D-глюкозы. Она, благодаря своим химическим и физическим свойствам, а также надмолекулярной структуре, выполняет функцию основного структурного компонента клеточных стенок древесины [175].

Целлюлоза — химически стойкое вещество, не растворимое в воде и в большинстве органических растворителей. При действии на целлюлозу щелочей одновременно с химической реакцией протекают физико-химические процессы: набухание, растворение низкомолекулярных частей и структурные превращения. При воздействии кислот происходит гидролиз целлюлозы с разрушением цепей макромолекул, целлюлоза легко подвергается модифицированию.

Гемицеллюлозы накрепко связаны с целлюлозой в клеточных стенках и представляют собой группу полисахаридов, основными звеньями которых являются пять нейтральных сахаров: глюкоза, манноза, галактоза, ксилоза и арабиноза. Молекулярные цепи гемицеллюлозы значительно короче цепей целлюлозы, они часто разветвлены, в них находятся заместители. Древесина лиственных пород содержит больше гемицеллюлозы, чем древесина хвойных, а составы полиозов у них различны.

Ксилоза и арабиноза имеют низкую степень полимеризации (от 200 до 150 и меньше), что объясняет их повышенную растворимость в разбавленных щелочах и быструю гидролизуемость, часть их устойчивы к действию кислот и щелочей. Эти полисахариды с большими молекулярными весами присутствуют в целлюлозе, выделенной из древесины.

Лигнин — ароматический полимер, молекулы которого построены из фенилпропановых единиц. В древесине хвойных пород содержится больше лигнина, чем в древесине лиственных, между ними есть некоторые структурные различия. Строение лигнина, содержащегося в составе древесины и коры, до сих пор до конца не изучено, в основном потому, что в процессе выделения из древесины лигнина он претерпевает необратимые превращения [69, 175].

Лигнин, выделенный разными способами, различается по строению и свойствам. В отличие от целлюлозы он имеет ароматическую природу, содержит двойные связи: метоксильные OCH_3-группы, карбонильные CO-группы и др. Лигнин менее химически стоек, чем целлюлоза. Природный лигнин окисляется, взаимодействуя с хлором, растворяется при нагревании в щелочах, растворах сернистой кислоты и ее кислых солях.

Низкомолекулярные вещества древесины могут быть органическими и неорганическими. Органические вещества (экстрактивные) можно извлекать водой и органическими растворителями. Неорганическую часть древесины можно вы-

делить в виде золы. Экстрактивными веществами являются ароматические (фенольные) соединения, терпены, алифатические кислоты, спирты, неорганические вещества и прочие компоненты.

Наиболее ценное значение из ароматических соединений имеют танниды (дубильные вещества), которые подразделяются на гидролизуемые (танины, представляющие собой аморфные полимерные вещества) и конденсированные (флобатанниды). Другие фенольные вещества — это стильбены, лигнины, флавоноиды и их производные, а также простые соединения, образующиеся при метаболизме лигнина.

Терпены — широко распространенная группа природных жидких веществ высокой химической активности, представляют собой основу технического продукта — скипидара. Они быстро изменяются под действием температуры, кислорода воздуха, кислот и других химических реагентов. Кроме жидкой, легкоподвижной и летучей части жидкости они содержат смоляную часть, представляющую собой трудноразделимую смесь абиетиновой и других смоляных кислот. При сплавлении смоляные кислоты дают другой технический продукт — канифоль.

В связи с уникальным составом древесины ее составляющие, в том числе и отходы, в больших масштабах применяются для изготовления теплоизоляционных материалов. Проблема переработки вторичного сырья, особенно в Год экологии, приобрела особый характер. Несмотря на снижение производства деревоперерабатывающих предприятий, в настоящее время количество отходов от деревообработки остается высоким. Поэтому увеличение объема производства и расширение номенклатуры теплоизоляционных материалов и изделий на основе отходов деревоперерабатывающих предприятий является одной из важнейших задач, что подтверждается приведенными ниже данными [69, 175].

1. Изделия на основе древесных заполнителей (опилки, мелкие стружки) имеют максимальную прочность сцепления (0,3…0,7 МПа) при использовании в качестве связующего клея ПВА или бутадиен-стирольного латекса СКС-65ГП. В случае использования в качестве связующего цемента или акрилового клея адгезия к древесному заполнителю очень низка (прочность при отрыве 0,01 МПа). Несколько выше прочность при использовании жидкого натриевого стекла — 0,03 МПа.

2. В случае применения связующего, содержащего 67 % бутадиен-стирольного латекса и жидкое натриевое стекло, плотность материала на основе древесных отходов повышается. Прочность образцов при сжатии при 10 %-й их линейной деформации, содержании латекса 50…67 % составляет 0,4…0,45 МПа.

3. Применение жидкого натриевого стекла и бутадиен-стирольного латекса СКС-65ГП позволяет получать образцы теплоизоляционных изделий высокой прочности на основе древесных опилок и мелкой стружки. Оптимальный состав материала, % масс: сухие опилки и мелкая стружка фракции <5 мм — 24…26; фракции <2,5 мм — 12…13; натриевое жидкое стекло — 31…33; синтетический латекс СКС-65ГП — 15…16; вода — 14…15. Оптимальное давление прессования 0,02 МПа, температура твердения — 7 °С.

4. В случае применения жидкого стекла, латекса и отходов деревообработки можно получать гранулированный теплоизоляционный материал (одноступенчатая технология). Для повышения водостойкости таких гранул целесообразно покрывать их поверхность портландцементом, в состав которого

добавлять зольные микросферы (двухступенчатая технология). Гранулированные материалы, получаемые по такой технологии, имеют насыпную плотность 280…290 кг/м^3, плотность в зерне 510…530 кг/м^3, водопоглощение по объему за 1 ч — 45…50 %, прочность при сжатии гранулы 28…30 Н. Гранулированные материалы, получаемые по двухступенчатой схеме, имеют насыпную плотность 440…455 кг/м^3, плотность в зерне 530…550 кг/м^3, водопоглощение по объему за 1 ч — 45…50 %, прочность при сжатии гранулы 19…20 Н. На основе таких гранул возможно получать эффективные теплоизоляционные материалы и изделия на их основе.

Таким образом, предложенное комплексное связующее, состоящее из жидкого натриевого стекла и бутадиен-стирольного латекса, позволяет получать теплоизоляционные изделия и гранулированные материалы на основе отходов деревообработки (опилок, древесных стружек) путем применения описанной технологии производства гранулированных материалов и теплоизоляционных изделий на их основе. Такие материалы из отходов деревообработки и указанного связующего имеют плотность 310…330 кг/м^3, предел прочности при изгибе 0,50…0,52 МПа, теплопроводность 0,076 В/(м^2·°С).

Сущность предлагаемой технологии изготовления штучных теплоизоляционных прессованных изделий по основным операциям совпадает с технологией производства композиционных древесных материалов. Основные технологические операции при производстве прессованных изделий: 1) подготовка древесного заполнителя; 2) промежуточное накопление объема компонентов материала; 3) дозирование компонентов; 4) смешивание компонентов; 5) получение композиционной смеси; 6) формование и уплотнение композиционной смеси; 7) сушка изделий; 8) хранение готовых изделий.

11.5. Состояние лесных ресурсов Челябинской области и методы их использования

Особенности использования лесных ресурсов Челябинской области в 2011 г. В 2011 г. допустимый объем изъятия древесины в области составил 2316,8 тыс. м^3, в том числе по хвойному хозяйству — 848,4 тыс. м^3, твердолиственному хозяйству — 38,2 тыс. м^3, мягколиственному хозяйству — 1430,2 тыс. м^3. Освоение расчетной лесосеки составило 1389,7 тыс. м^3, или 60 %, по хвойному хозяйству — 635,4 тыс. м^3 (74,9 %) [89].

Рубки в спелых и перестойных насаждениях проведены на площади 4,6 тыс. га, в том числе несплошные рубки — на 2,9 тыс. га (62 % от общего объема рубок). Санитарно-оздоровительные мероприятия проведены на площади 26,91 тыс. га.

В 2011 г. рубки ухода за лесом были проведены на площади 15,2 тыс. га, в том числе рубки ухода за молодняками — на 3,4 тыс. га. Общий объем заготовленной ликвидной древесины составил 477,7 тыс. м^3. Лесохозяйственные показатели за период 2007–2011 гг. приведены в табл. 11.5.

По состоянию на 1 января 2012 г. в аренду было передано 672 лесных участка общей площадью 1682,85 тыс. га, в том числе для заготовки древесины — 61 лесной участок (1657,59 тыс. га), для осуществления рекреационной деятельности — 428 участков (1,016 тыс. га).

Таблица 11.5

Лесохозяйственные показатели по Челябинской области за период 2007–2011 годов

Характер работ	Ед. изм.	Год				
		2007	2008	2009	2010	2011
Рубки в спелых и перестойных насаждениях, всего	га	3343,0	3569,0	4419,0	4940,0	4597,0
в том числе несплошными рубками	га	1670,0	1904,0	2747,0	3042,0	2861,0
Заготовка ликвидной древесины	тыс. м^3	352,3	372,0	434,6	490,1	461,3
Освоение	%	46,9	50	47,4	56,4	53,1
в том числе по хвойному хозяйству	тыс. м^3	102,580	102,080	157,058	190,371,9	184,069,5
Рубки ухода за лесом, всего	га	23 237	22 585	1432	15815	152 025
в том числе ликвидация из них рубки ухода за молодняком	тыс. м^3	644,15413	632,15264	415,24714	483,94066	477,73412
Санитарно-оздоровительные мероприятия, всего	га	19 061	18 680	31 706	29 013	26 917

Всего в 2011 г. в области было заготовлено 2316,8 тыс. м^3 ликвидной древесины. Рубки ухода за лесом произведены на площади 15202,0 га, при этом заготовлено 477,7 тыс. м^3 ликвидной древесины. Основная масса переданных в аренду лесных участков предназначалась под заготовку древесины. В области работал 61 арендатор на площади 1682,85 тыс. га. В соответствии с Законом Челябинской области от 2 сентября 2007 г № 204-ЗО Главным управлением лесами области было отпущено 273 тыс. м^3 древесины.

Основные направления использования отходов лесо- и деревопереработки. 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 от 8 до 14 %. Основными отходами предприятий деревообработки являются кусковые отходы (горбыль, срезки, рейки и т. д.), а на мебельных фабриках и деревоперерабатывающих участках — опилки, стружка, дробленка, 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 ее химической обработки [69].

Отходы, образующиеся при заготовке и обработке древесины, а также при прочистке и прореживании лесов, долгое время не собирают в кучи, в результате чего они подвергаются гниению и не пригодны для дальнейшего использования. Не используются для мелкосортных изделий отходы разделки древесины (хлысты, крупные вершины деревьев). Не полностью используются для изготовления различных материалов и изделий и опилки, стружка, которые в значительном количестве сжигаются, вывозятся на свалки или используются неэффективно. В то же

время на передовых предприятиях страны и в зарубежных фирмах практически все отходы древесины используются для получения различных материалов и изделий.

Так, кора и щепа широко применяются при изготовлении древесноволокнистых плит (ДВП и ДСП), а также в производстве различных теплоизоляционных материалов [Там же]. Известно применение коры для изготовления удобрений. Пни и корни в зарубежных странах широко применяются в производстве бумаги. Известен способ использования древесной зелени хвойных пород для получения различных высокомолекулярных спиртов, стеарина, полипрена, ароматических углеводородов, жирных кислот, смолистых веществ и т. д. (а. с. 2015150, 1994) [89].

Значительное количество отходов образуется также в процессе механической переработки древесины (опилки, стружка, мелкие кусковые отходы, рейка, обрубки торцов), которые после сушки **и** измельчения находят применение в приготовлении различных строительных материалов и изделий путем их обработки с добавлением различных вяжущих: фенолформальдегидных смол, их модификаторов (при получении ДВП и ДСП), смеси фенолформальдегидной и карбамидной смол (при изготовлении тырсолита), синтетического клея на основе карбамидной смолы (при получении паркелита), цемента (при изготовлении фибролита и опилочного бетона), раствора хлорида магния (при получении королита), портландцемента, сульфата аммония, жидкого стекла (при изготовлении цементно-стружечных плит) [175].

Значительное количество коры и кустовых отходов лесопиления и деревообработки можно использовать для изготовления различных декоративных плит с плотностью 300 кг/м^3 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 (а. с. 804614, 1983), а на основе отходов древесины с добавкой гранулированного доменного шлака и щелочного активатора — арболитовой смеси (а. с. 138607, 1986). Сырьевую смесь для стеновых блоков рекомендовано изготавливать на основе отходов древесины с добавкой расширяющего цемента **и** заполнителя (а. с. 761440, 1982), на основе опилок **и** белитоалюминатного цемента (а. с. 2016871, 1994).

Разработана технология получения удобрений на основе коры и опилок, взятых в соотношении 1:1…2, с последующей выдержкой смеси в буртах в течение 3…5 мес, а на основе древесной коры, навоза, черного щелока и извести, взятых в соотношении 50:50:2:2, с выдержкой 6…7 мес изготавливают компост. Значительное количество отходов древесины и лесопереработки используется для получения бумаги, целлюлозы, синтетических волокон, канифоли и т. д.

Переработка и использование лигнина. В процессе химической обработки древесины и ее 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 и изделий [175]. Образуются также древесная смола, активированный уголь и т. д.

Сульфатный лигнин получают в процессе образования целлюлозы путем обработки древесины едким натрием или сернистым натрием. Полученный в этом

процессе черный щелок 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 дегтя, а в производстве пористого кирпича — для повышения пористости и прочности изделий.

В смеси с полимерами гидролизный лигнин повышает прочность изделий, может служить основным компонентом при производстве 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 дробленкой применяется для изготовления древесного бетона, а также в дорожном строительстве для улучшения свойств битума (а. с. № 1386606, 1986).

Для получения теплоизоляционных материалов методом выгорающих добавок и широкого применения опилок в качестве газообразователя необходимо [69]:

1) проводить сушку опилок до влажности 8 %;

2) производить рассев опилок на сите с отверстиями до 10 мм;

3) производить сушку опилок распылением при температуре 110…120 °С.

Вместо опилок возможно использовать получаемую при изготовлении мебели в значительном количестве тонкодисперсную шлифовальную пыль с размером частиц до 1 мм, содержащую в небольшом количестве различного состава лаки и клеи. Применение такой пыли в качестве газообразователя не только не потребует ее сушки и рассева, но и приведет к ускорению процесса порообразования и повышению качества изделий.

Возможно применение в качестве газообразователя гидролизного лигнина, получаемого в процессе гидролиза древесины, характеризуемого в среднем следующим содержанием фракций, масс.%: размером более 250 мкм — 54…80, меньше 250 мкм — 17…46; коллоидной фракции меньше 1 мкм — 0,2…4,3. По структуре частицы гидролизного лигнина не являются плотным телом, а представляют собой развитую систему микро- и макропор, внутренняя поверхность которых составляет 700…750 $м^2/г$ [175].

В процессе сушки и переработки в различного рода прессующих и формующих аппаратах частицы уменьшаются вследствие разрушения грубодисперсных

фракций, масса уплотняется, что приводит к увеличению количества контактов между частицами, а также к образованию нового структурного каркаса. Имеющиеся в лигнине органические вещества (кислоты, смолы) при введении лигнина в формуемую массу не приводят к повышению ее влажности. Гидролизный лигнин биологически стоек, в смеси с полимерными веществами (поливинилхлоридом, полистиролом) способствует упрочнению многих вяжущих и по физико-механическим показателям превосходит свойства бетонов по ГОСТ 25877-83. В связи с этим гидролизный лигнин применяется в производстве пористого кирпича и может применяться при изготовлении других керамических теплоизоляционных материалов не только как газообразователь, но и как пластифицирующая добавка, снижая расход глины и других видов сырья.

Новые технологии переработки отходов древесины. В последнее время в связи с накоплением на предприятиях Челябинской области значительного количества различных отходов, в том числе 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 [71].

Значительное количество древесных отходов можно также использовать для получения легких 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.).

Основа технологии — получение так называемого «магнезиального цемента» и «закатывание» в него разных материалов. Магнезиальные вяжущие материалы получают обжигом природного магнезита или доломита при температуре 750…800 °С. Каустический магнезит содержит в основном MgO, каустический доломит — MgO и $CaCO_3$. В отличие от других минеральных вяжущих материалов их затворяют растворами MgCl2 и $MgSO_4$; при этом образуется $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)$ H_2O, который затем медленно переходит в $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)$ и $Mg(OH)_2$. Применяют магнезиальные вяжущие обычно в смеси с древесными заполнителями для изготовления строительных материалов — ксилолита и фибролита, термоизоляционных материалов, штукатурных растворов, искусственного мрамора и др. [35].

$MgCl_2$ можно получать действием на MgO (каустический магнезит) соляной кислотой, а $MgSO_4$ — действием на него серной кислотой, или применять природное сырье — бишофит и горькую соль (эпсомит). Но поскольку в области имеется громадное количество отходов магниевого сырья, то экономически более выгодно получать такие связующие на месте нахождения основного сырья. Кроме дешевого бишофита можно использовать и отходы магниевого производства, производства хлорида калия и т. д. Но самое главное, технология построена так, что затвердевание (схватывание) изделий идет с такой скоростью, что получаемая на выходе масса легко прессуется (выдавливается) в нужные строительные профили.

Растворы с высоким содержанием $MgCl_2$ (28…31 %) образуются в качестве побочного продукта также и при получении KCl.

Применяя указанное сырье и отходы лесозаготовки и переработки, внедряя описанные технологии, можно предотвратить дальнейшее накопление отходов этого вида. Широкое применение в домостроении находят дерево и цемент, а также изделия, изготовленные на основе отходов деревообработки (стружки, опилки) и бишофита. На повышение качества и срок службы изделий из древесины оказывают влияние методы обработки дерева и изготовления изделий. Так, например, применение в качестве сырья для изготовления паркета модифицированной газообразным аммиаком древесины твердых лиственных пород с последующей высококачественной вакуумной сушкой пропитанных заготовок повышает качество изделий. В таких условиях древесина обрабатывается аммиаком во всем объеме (а не только с поверхности, как при традиционном тонировании), приобретает темную окраску мореных пород с дополнительным повышением показателей изделий по стабильности и износостойкости.

Повышает качество паркета, по сравнению с обычной распиловкой шашечкой, перпендикулярная распиловка и применение наклонной диагональной распиловки древесины, заключающейся в простругивании уложенных планок без выравнивания их краев. Сравнение такого паркета с традиционным паркетом и торцовой 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 березового тонкомера (диаметром 120…140 мм) составляет: для диагонального паркета — 70…80 %, для других видов — 50 % [35, 65].

Еще большее применение в домостроении находят отходы древесины (например опилки) в регионах, в которых сырьевые ресурсы для строительных материалов имеются в незначительных объемах, например в Архангельской области. В этом регионе нашел широкое применение метод получения древесных брусьев с использованием опилок и бишофита. Сущность указанного метода заключается в обработке опилок раствором бишофита с последующим прессованием изделий [192].

При этом в зависимости от состава сырья образуются магнезиальные бетоны по реакциям

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O + 3MgO + 5P_2O = MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O \qquad (11.1)$$

или

$$MgCl_2 \cdot 6H_2O + 5MgO + H_2O = MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O. \qquad (11.2)$$

Время схватывания таких магнезиальных вяжущих веществ зависит от состава смеси и условий и изменяется от 45 мин до 12 ч.

11.6. Новые способы использования отходов древесины

В последние годы в связи со снижением запасов высокого качества нефти в России повышенное внимание уделяется увеличению производства энергоре-

сурсов из вторичного углеводородсодержащего сырья, особенно по использованию отходов деревообработки, количество образования которых постоянно возрастает [35, 69]. Значительное количество отходов деревообработки образуется в процессе механической переработки древесины (опилки, стружка, мелкие кусковые отходы, рейка, обрубки торцов), которые не полностью используются. Частично эти отходы применяются совместно с вяжущими для изготовления строительных материалов. Так, например, эти отходы с фенолформальдегидной смолой и ее модификаторами используют для получения ДВП и ДСП. Смеси деревоотходов и фенолформальдегидной и карбамидной смол используются для изготовления тырсолита, синтетический клей на основе карбамидной смолы — для получении паркелита, цемент — для изготовления фибролита и опилочного бетона, а раствор хлорида магния — для получения королита; портландцемент, сульфат аммония, жидкое стекло — для изготовления цементно-стружечных плит. Однако, несмотря на это, остается не использованным значительное количество таких отходов, которые вывозятся на свалки или просто сжигаются, что не только наносит громадные убытки предприятиям, но и загрязняет окружающую среду. И в то же время это ценное углеводородсодержащее сырье, которое во всем мире эффективно используется для получения энергии — пиролизного газа.

В нашей стране действует несколько предприятий, изготавливающих все необходимое оборудование и приборы для управления процессами особенно по сжиганию отходов. Так, например, ООО «Станкоторговая компания “Станкей”» (Санкт-Петербург) выпускает комплекс, позволяющий сжигать отходы деревообработки и получать дешевую тепловую энергию без дополнительных затрат на топливо и содержащий следующее оборудование: бункер для топлива (опилок), газогенератор, котел, дутьевой вентилятор, шнековый транспортер, пульт управления. Выпускается три типа комплексов, характеристика которых приведена в табл. 11.6, а один из видов комплекса представлен на рис. 11.1.

Однако эти комплексы не пригодны для переработки отходов пиролизом в связи со сложностью и высокими затратами на очистку дымовых продуктов.

В Брянском государственном инженерно-технологическом университете разработана установка сжигания отходов многоцелевого использования: отопление сушильных агрегатов (камер для сушки пилопродукции, фруктов, зерна и др.), производственных помещений, индивидуальных домов и бань, теплиц и т. д. В качестве топлива используются все виды отходов деревообрабатывающих производств. Отличительной способностью установки является небольшой расход топлива (от 5 кг/ч). Схема установки изображена на рис. 11.2. Она содержит вертикальную шахту *1* для подвода то-

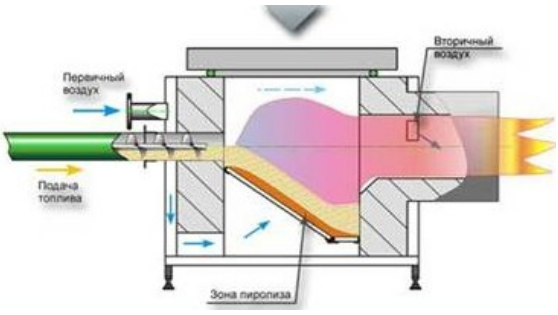

Рис 11.1. Комплекс, сжигающий отходы древесины с получением тепловой энергии

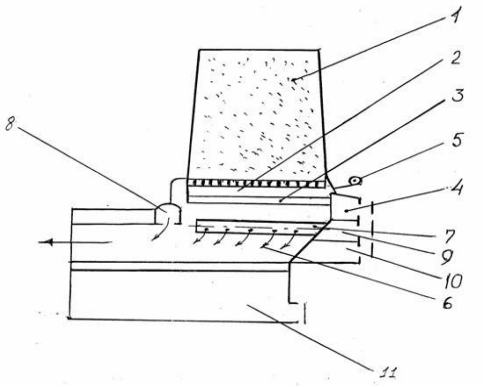

Рис. 11.2. Схема установки пиролиза отходов древесины

плива, камеру сгорания *2* с колосниковой решеткой *3* и устройствами подачи воздуха *4* для сгорания топлива, снабженными регулировочным органом *5*, камеру дожигания *6*, в которой размещены дожигательные решетки *7* и *8*, устройства подачи воздуха *9* и *10* для дожигания, а также золовую камеру *11*. Шахта выполнена расширяющейся к колосниковой решетке *3*, а устройства подачи воздуха *4* расположены по всему внутреннему контуру камеры сгорания *2* с таким расчетом, чтобы подводимый воздух для сгорания был направлен над поверхностью колосниковой решетки.

Такая конструкция установки более подходит для переработки углеводородных отходов, но только после решения вопросов повышения скорости пиролиза и очистки отходящих газов. В связи с этим предлагается для применения более производительный плазменный процесс переработки ТБО.

Таблица 11.6

Техническая характеристика и стоимость комплексов по сжиганию древесных отходов

Параметр	Модель		
	АГГУ-125	АГГУ-250	АГГУ-500
Тепловая мощность, кВт	125	250	500
КПД с котлом, %	82		
Расход топлива, кг/ч	40…54	81…107	182…214
Габаритные размеры, мм: длина ширина высота	 4500 1600 2000	 4640 2380 2000	 5100 2800 2000
Высота дымовой трубы, м	12	15	18
Цена, тыс. руб. (с НДС)	125…345	250…495	500…710

11.7. Способ получения теплоизоляционного материала из отходов пенополиэтилена

Изобретение касается переработки отходов пенополиэтилена в пористые или ячеистые изделия или материалы и может быть использовано для изготовления теплоизоляционных стен, полов, потолков в строительной индустрии.

Известен способ изготовления теплоизолирующих материалов с использованием отходов пенопропилена (RU № 2327575, B32B 5/22, 2006), в котором теплоизолирующий материал получают укладкой фракций дробленого вспененного полиэтилена (пенофола) на фольгированную ленту пенополиэтилена, разравнивают специальным устройством и термически склеивают с помощью обдува горячим воздухом. Формование производят с помощью подогреваемых валов.

Этот способ трудоемкий и требует сложного оборудования, отходы пенопропилена в нем спекаются, и плотность исходного материала значительно увеличивается, что ухудшает теплоизолирующие свойства всего материала в целом.

Известен способ изготовления теплоизолирующих материалов (SU № 1620453, C08J 9/228, B29C 67/20, 1991), при котором повышают теплоизоляционные свойства материала, выполненного в виде блоков, путем послойного заполнения гранулами термопласта со вспенивающим агентом. При этом нижний и верхний слои заполняются гранулами термопласта в виде измельченных отходов невспененного полиэтилена. Термообработка осуществляется пропусканием теплоносителя (масло), разогретого до 210…230 °С, сквозь элементы термоформы. Время термообработки — 10…30 мин предварительного вспенивания гранул полистирола (отходов, измельченных до фракций размером от 6,0…30,0 мм).

Основными недостатками этого способа являются его низкая производительность, большие затраты энергии (тепло тратится на разогрев формы), ограничение размеров блока размерами формы.

Наиболее близким по технической сущности является способ производства теплоизолирующего материала из отходов пенополиэтилена (патент РФ № 2022781, C08J 9/02), включающий послойное заполнение формы гранулами термопласта со вспенивающим агентом, в качестве которого используются измельченные отходы невспененного пенополиэтилена, последующую термообработку блока при температуре 210…230 °С в течение 10…30 мин; при этом нижний и верхний слои в форме заполнены гранулами термопласта, а средний слой — отходами пенопласта при соотношении объемов послойного заполнения формы измельченными отходами невспененного пенополиэтилена и соответствующего пенопласта в интервале (20:60:40) — (30:40:30).

Основными недостатками этого способа являются его низкая производительность, большие затраты энергии (тепло тратится на разогрев формы), ограничение размеров блока размерами формы.

Задачами заявляемого способа являются повышение производительности, упрощение технологии переработки отходов, снижение затрат путем обеспечения безотходного производства теплоизолирующего материала в виде непрерывной ленты из отходов пенополиэтилена и близкого по плотности к первичному материалу.

Поставленная задача решается путем получения теплоизоляционного материала из отходов пенополиэтилена, включающего измельчение отходов пенополиэтилена, нагрев измельченных отходов и охлаждение. Измельчают отходы пенополиэтилена на прямоугольные фракции с размером сторон 5…10 мм, размещают измельченные отходы на нижнем из двух параллельных сетчатых ленточных транспортеров, нагревают фракции до температуры 120…130 °С, пропускают их между камерами охлаждения и формуют из нагретой массы непрерывную ленту, одновременно вспенивают ее путем создания между лентами транспортера зоны пониженного давления воздуха (до 0,7…0,8 атм).

Сущность способа поясняется приведенным ниже описанием устройства. Отходы пенополиэтилена в виде полос или листов измельчают на прямоугольные фракции со сторонами 5…10 мм. Измельченные отходы помещают в бункер с регулируемой заслонкой, из которого они ровным слоем засыпаются на сетчатую

ленту транспортера, разравниваются предназначенным для этого устройством. Далее слой отходов накрывается верхней сетчатой лентой транспортера. Синхронное движение обоих транспортеров осуществляется ведущими валами, которые через общий редуктор соединены с мотором. Вместе с транспортерами слой отходов поступает в зону прогрева, представляющую собой две камеры с фенами. Сплавление прямоугольных фракций отходов в непрерывный лист осуществляется продувкой через них нагретого до температуры 120…140 °С воздуха снизу и сверху сквозь сетку транспортеров. Далее полученный лист формуется и охлаждается. Формование листа осуществляется холодными валами с пассивным вращением, расположенными над сеткой верхнего и под сеткой нижнего транспортеров за зоной нагрева. С помощью вакуумных насосов создается зона пониженного давления там же, где происходит формование. Лист, входя в зону пониженного давления воздуха, расширяясь за счет воздуха, находящегося в измельченных частицах отходов пенополиэтилена, прижимается через транспортер к внутренним поверхностям лент обоих транспортеров. В результате такого прижима происходит формование поверхностей листа, при этом получают непрерывную ленту пенополиэтилена со свойствами, близкими к свойствам исходного материала.

Характеристики материалов: полиэтилен; теплоизоляционный материал, полученный по заявленному способу из отходов пенополиэтилена (патент № 2421481). Плотность материалов (кг/м^3) и их теплопроводность (Вт/(м·°С): у пенополиэтилена (исходного) — соответственно 40 и 0,032; у теплоизоляционного материала, полученного по изобретению, — 48 и 0,036.

Полученный этим способом материал можно дублировать как лентой пенополиэтилена, так другими материалами. Из него можно также изготавливать теплоизоляционные блоки заданной длины и толщины. Это значительно расширяет возможности его применения. Способ получения теплоизоляционного материала из отходов пенополиэтилена, включающий их измельчение, нагрев и охлаждение, отличается тем, что измельчают отходы пенополиэтилена на прямоугольные фракции с размером сторон 5…10 мм, размещают измельченные отходы на нижнем из двух параллельных сетчатых ленточных транспортеров, нагревают фракции до температуры 120…130 °С, пропускают их между камерами охлаждея, формуют из нагретой массы непрерывную ленту и одновременно вспенивают ее путем создания между лентами транспортера зоны пониженного давления воздуха до 0,7…0,8 атм (патент РФ № 2421481, B32B 5/22, 2011).

11.8. Перспективный способ переработки отходов деревообработки

Известен способ переработки углеродсодержащих веществ, описанный в патенте РФ № 2451880, F23G 5/02, F23G 5/027, F23G 5/04, B09B 3/00, 2012. Такой способ переработки углеродсодержащих веществ (твердых бытовых и промышленных отходов), включая отходы сельскохозяйственного производства, заключается в том, что отходы высушивают при температуре не более 170 °С до влажности не более 2,0 %, при этом образовавшуюся паровоздушную смесь очищают и отводят, а высушенный материал подвергают последующему быстрому пиролизу без доступа кислорода при температуре 570…950 °С в течение не более 5 с, а образовавшийся пиролизный газ через теплообменник направляют в

систему конденсации для разделения на жидкое топливо и синтез-газ, при этом теплообменник служит для передачи части тепловой энергии пиролизного газа для процесса высушивания. Исходный перерабатываемый материал подают в вибрационную сушильную камеру с кипящим слоем и высушивают до требуемой влажности, При необходимости перед сушкой исходный материал дробят до требуемого размера частиц (от 0,1 до 5 мм в зависимости от вида материала). Далее высушенный материал направляют в реактор быстрого пиролиза, где его подвергают термической деструкции путем инициации энтропийных взрывов, время нахождения материала в реакторе устанавливают исходя из вида перерабатываемого материала.

Недостатком такого способа переработки углеродсодержащих веществ является его низкая эффективность из-за предварительного измельчения сырья и разделения процессов сушки и пиролиза, проводимых в устройствах разного типа.

Наиболее близкими по технической сущности к заявляемым являются способ и установка для переработки углеродсодержащих веществ, описанные в патенте РФ № 2349624, C10B 53/00, C10G 1/00, C10B 53/02, 2009. Данный способ переработки органического и/или минерального сырья в жидкое и газообразное топливо включает его пиролизную переработку в установке путем нагрева без доступа кислорода в камере переработки в присутствии холодноплазменного высокочастотного разряда с получением в качестве продуктов пиролиза газообразного топлива с последующей конденсацией его в жидкое топливо и твердого остатка, причем сырье помещают на конвейер в герметичном реакторе и обрабатывают на конвейере в дуге плазменного разряда с температурой 500…1500 °С; затраты энергии 0,2…0,6 кВт·ч на 1 кг сырья при скорости его обработки 0,1…10 т/ч.

Реализующая данный способ установка пиролизной переработки органического и/или минерального сырья в жидкое и газообразное топливо содержит бункер приема перерабатываемого сырья, дозатор, камеру переработки, емкость для твердого остатка и устройство конденсации топлива. Причем камера переработки представляет собой герметичный реактор, в котором установлен конвейер для перемещения сырья из бункера в емкость для твердого остатка производительностью 0,1…10 т/ч, над конвейером установлен плазмотрон, совмещающий функции устройства получения плазмы высокочастотного разряда и устройства высокоскоростного нагрева сырья до температуры 500…1500 °С электрической мощностью 180…600 кВт на 1 т перерабатываемого сырья в час. Установка размещается на мобильном транспорте с автономным источником энергии.

Недостатком указанного способа и установки для переработки органического и/или минерального сырья в жидкое и газообразное топливо является низкая эффективность, обусловленная нагревом сырья в толстом слое на холодном конвейере, вследствие чего прилегающая к нему часть сырья не прогревается до нужной температуры и остается непереработанной, а также тем, что диапазон температур нагрева сырья, а также значительное время пребывания парогазовой смеси при высокой температуре существенно превышают параметры, необходимые для максимального выхода жидкой фракции, что значительно снижает ее долю в продуктах пиролиза. Кроме того, стенки реактора в процессе переработки сырья остаются холодными, что приводит к конденсации на них парогазовой смеси и неконтролируемым потерям и загрязнению установки.

Задачей заявляемого изобретения является повышение эффективности способа и установки по переработке углеводородсодержащих отходов.

Техническим результатом, позволяющим решить указанную задачу, является повышение выхода по процессу и снижение потерь при переработке отходов.

Указанный результат достигается следующим:

1. Способ переработки углеводородсодержащих отходов включает их переработку в установке путем пиролиза с получением в качестве газообразного топлива предварительно подготовленных в равных количествах опилок, лигнина и торфа с размером частиц до 3 мм, подвергая их пиролизу при температуре 600…800 °С в печи «кипящего слоя» в два этапа. При этом на первом этапе подают раздробленные отходы, распыляя их сжатым воздухом во встречном потоке нагретого до температуры 600…700 °С пиролизного газа**,** образуемого над решеткой в кипящем слое, где дисперсная часть отходов подвергается пиролизу, а непровзаимодействовавшая часть отходов поступает на второй этап на решетку печи, на которой в кипящем слое при температуре 700…800 °С частицы измельчаются и взаимодействуют с подаваемым через решетку вентилятором высокого давления воздухом, образуя пиролизный газ, который из печи поступает в газосборник, где охлаждается до температуры 100…105 °С распыляемой нагретой до температуры 90…95 °С водой, после чего газ газодувкой подается в газгольдер и используется потребителями, а уловленные в газосборнике уносимые газом частицы отходов с водой отделяются в гидрозатворе и подаются вместе с провалившимися через решетку печи частицами отходов в емкость и из нее — в отстойник, из которого отстоявшийся шлам подают шламовым насосом в распылительную сушилку, и после сушки их вторично используют с отходами в процессе пиролиза.

2. Переработка отходов ведется в установке, состоящей из печи «кипящего слоя», разделенной решеткой на две части (камеру пиролиза и приемник воздуха и провалившихся через решетку печи отходов), шредера для измельчения и загрузки отходов, содержащего двухвалковый шнек и патрубок для подачи сжатого воздуха. Кроме того, установка оборудована газосборником, емкостью для горячей воды, газодувкой, газгольдером, емкостью для шлама, отстойником с механизмом удаления шлама, шламовыми насосами, распылительной сушилкой, вентиляторами низкого и высокого давления и бункером для провалившихся через решетку частиц отходов и пыли-уноса.

3. В установке по п. 2 высоту камеры пиролиза печи «кипящего слоя» выполняют исходя из размера частиц отходов, подаваемых на переработку. Частицы отходов размером до 3 мм, выходя из шредера, контактируют с горячим пиролизным газом и подаваемым воздухом и частично подвергаются пиролизу. Исследованием и расчетом установлено, что высота камеры пиролиза при размере частиц отходов до 3 мм составляет 25 м, при размере частиц 2 мм — 20 м, а при размере частиц отхода 1 мм — 15 м. Заявляемые способ и установка для переработки углеводородсодержащих отходов могут найти широкое применение при переработке углеводородсодержащих отходов, в частности в способах и установках их переработки пиролизом, и могут быть использованы для переработки отходов деревообработки, торфа, отходов бурого угля и шламов пищевого производства с получением топливных продуктов. Поэтому заявляемое изобретение соответствует критерию «промышленная применимость».

Процесс пиролиза на установке осуществляется в следующей последовательности (рис. 11.3). На складе сырья *1* готовится смесь опилок, лигнина и торфа, взятых в равном отношении, с размером частиц до 3 мм путем просева указанных отходов на грохоте. Каждый вид отхода подают в соответствующие бункеры *2*, *3* и *4*, и далее они дозаторами подаются на транспортер *7*. После транспортера смесь ковшовым транспортером подается в бункер *8*, откуда шнеком подается в загрузочную камеру *9*, расположенную над печью *10*. Перемешанная смесь двухвалковым смесителем подается через отверстия решетки в печь и распыляется сжатым воздухом, подаваемым вентилятором низкого давления *6* навстречу горячему пиролизному газу при температуре 600…700 °С. В печи создается на решетке кипящий слой из осевшей и обжигаемой смеси при температуре 700…800 °С. Горячий пиролизный газ с уносимой им пылью охлаждается до температуры 100…105 °С в газосборнике *11*, нагретом до 90…95 °С технической водой, подаваемой насосом из емкости *12*, а охлажденный газ подается газодувкой *13* в газгольдер *14* и далее используется различными потребителями. Уносимая из печи *10* пыль и уловленная в газосборнике *11* удаляется через гидрозатвор вместе с водой и провалившимися через решетку частицами. Из емкости *15* подается шнеком в отстойник *16*, из которого в виде шлама насосом *17* подается в распылительную сушилку *18*, после сушки поступает в бункер *19* и используется повторно в процессе пиролиза вместе с отходами.

В табл. 11.7 приведен химический состав перерабатываемых отходов и их технические характеристики. Расчет теплотворной способности проведен по формуле Q = 81C + 300H – 26(O–S) ккал/кг.

Таблица 11.7

Химический состав отходов и их технические характеристики

Показатель	Опилки	Лигнин	Торф
Содержание, %:			
углерода	49,4…50,2	46…49	51…63
водорода	6,1…6,9	3,8…4,3	—
смолы	1,2…4,3	2,1…2,2	27…28,
золы (наполнителя)	0,9…3,1	12…17	—
воды	1,8–2,7	2,0…3,2	—
кислорода	43,2…44,6	16..19	—
Расход кислорода, кг	24,7...30,3	72,2..77,5	105,3…120.0
Теплотворная способность, ккал/кг	4510...5831	4567…5639	4985…6551
Выход газа из 1 т отхода, м^3	1191...1199	1212…1293	1407…1708

Для получения пиролизного газа указанные отходы, взятые в равном соотношении, с размером частиц до 3 мм подвергаются пиролизу при температуре 600…800 °С (каждая составляющая часть отходов) с образованием продуктов в зависимости от их состава по реакциям:

1) при пиролизе опилок и лигнина

$$C_6H_{10}O_5 + 2O_2 \rightarrow 6CO + 2H_2 + 3H_2O + Q_1; \quad (11.3)$$

$$2CxHyOz + xO_2 \rightarrow 2xCO + (y - z)H_{2+}zH_2O_{+}Q_{2.}. \quad (11.4)$$

2) при пиролизе торфа в зависимости от его состава:

$$C_nH_mOp + (n + m)O_2 + \rightarrow (n + p)CO + mH_2 + Q_3; \quad (11.5)$$

$$C_{14}H_{10} + 7O_2 \rightarrow 14CO + 5H_2 + Q_4. \quad (11.6)$$

Средний состав горючих компонентов смеси применяемых отходов в соответствии с принятым соотношением составляет: оксида углерода — 49,2 %, водорода — 25,2 %, воды — 4,6 %. Теплотворная способность такого газа равна 4679…6307 кг, в среднем 5343 ккал/кг газа, а выход газа из 1 т отходов составит 1270…1734 м^3, в среднем 1502 м^3. Исходя из этого определяют оптимальный состав сырья и режимы его переработки.

Заявляемый способ переработки углеводородсодержащих отходов реализуют с помощью заявляемой установки следующим образом. Запуск процесса переработки и разогрев печи кипящего слоя *10* производят путем сжигания отработанного масла, подаваемого из специальной емкости (на чертеже не показана) в форсунку печи вместе с воздухом. Кипящий слой в печи создают путем поддержания скорости образуемого ожижающего агента пиролизного газа и кислорода 0,5…0,6 м/с и 95…100 %-м окислении отходов. Заявляемые способ и установка для переработки углеводородсодержащих отходов по сравнению с ближайшим аналогом имеют бóльшую эффективность за счет повышения количества перерабатываемых отходов и снижения потерь в процессе их переработки.

1. Способ переработки углеродсодержащих отходов, включающий их пиролизную переработку в установке путем нагрева в камере переработки с получением в качестве продукта пиролиза газообразного топлива, отличающийся тем, что углеводородсодержащие отходы предварительно подготовлены, включающий их переработку в установке путем пиролиза с получением в качестве газообразного топлива, согласно изобретению, предварительно подготовленных равного количества опилок, лигнина и торфа с размером частиц до 3 мм подвергают пиролизу при температуре 600…800 °С в печи «кипящего слоя» в два этапа. При этом на первом этапе подают раздробленные отходы, распыляя их сжатым воздухом во встречном потоке нагретого до температуры 600…700 °С пиролизного газа**,** образуемого над решеткой в кипящем слое, где дисперсная часть отходов подвергается пиролизу, а непровзаимодействовашая часть сырья поступает на второй этап — на решетку, на которой в кипящем слое при температуре 700…800 °С частицы измельчаются и взаимодействуют с воздухом, подаваемым через решетку вентилятором высокого давления, образуя пиролизный газ, который из печи поступает в газосборник, где охлаждается до температуры 100…105 °С распыляемой нагретой до температуры 90…95 °С водой, после чего газ газодувкой подается в газгольдер и используется потребителями, а уловленные в газосборнике уносимые газом частицы отходов с водой отделяются в гидрозатворе и подаются вместе с провалившимися через решетку печи частицами отходов в емкость и из нее в отстойник, из которого отстоявшийся шлам подают шламовым насосом в распылительную сушилку и после сушки вторично используют с отходами.

2. Установка для переработки углеводородсодержащих отходов, содержащая бункер перерабатываемого сырья с перемешивающим механизмом, камеру переработки сырья и емкость для твердого остатка, отличающаяся тем, что переработка отходов ведется в установке, состоящей из печи «кипящего слоя», разделенной на две части решеткой: камеры пиролиза и приемника воздуха и провалившихся

через решетку печи отходов; шредера для измельчения и загрузки отходов, содержащего двухвалковый шнек и патрубок для подачи сжатого воздуха. Кроме того, установка оборудована газосборником, емкостью горячей воды, газодувкой, газгольдером, емкостью для шлама, отстойником с механизмом удаления шлама, шламовыми насосами, распылительной сушилкой, вентиляторами низкого и высокого давления и бункером провалившихся через решетку частиц отходов и пыли-уноса.

3. Установка по п. 2, отличающаяся тем, что высоту камеры пиролиза печи выбирают исходя из размера частиц, подаваемых на переработку отходов: при размере частиц отходов до 3 мм высота камеры пиролиза составляет 25 м, при размере частиц 2 мм — 20 м, при размере частиц 1 мм — 15 м.Отработка условий процесса проводилась на венгерской опытно-промышленной печи «кипящего слоя» в ОАО «Челак» и на распылительной сушилке опытного цеха института «Нипроинс». По разработанной технологии направлена заявка на изобретение, получено положительное заключение.

Процесс пиролиза осуществляют с использованием оборудования, технологическая схема которого приведена на рис. 11.3.

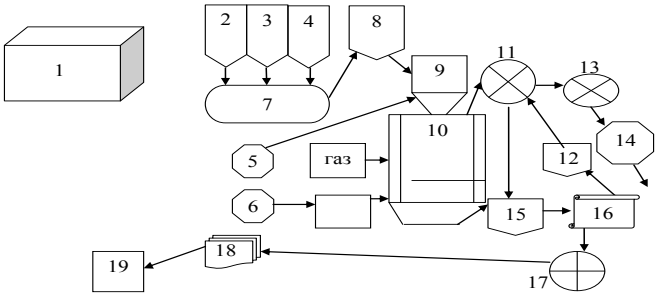

Рис. 11.3. Технологическая схема процесса пиролиза

Для переработки указанных выше отходов применяется следующее оборудование: *1* — склад для отходов; *2* — бункер для опилок; *3* — бункер для лигнина; *4* — бункер для торфа; *5* — вентилятор низкого давления; *6* — вентилятор высокого давления; *7* — транспортер; *8* — бункер для смеси отходов; *9* — шредер; *10* — печь «кипящего слоя»; *11* — газосборник; *12* — емкость для горячей воды; *13* — газодувка; *14* — газгольдер; *15* — емкость для отходов, провалившихся через решетку; *16* — отстойник с механизмом удаления шлама; *17* — шламовый насос; *18* — распылительная сушилка; *19* — емкость для провалившихся через решетку отходов и пыли-уноса

Глава 12
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

12.1. Общая характеристика строительного кирпича и области его применения

В Челябинской области производятся две разновидности кирпича: красный (керамический) и белый строительный. Красный кирпич изготавливается из глины или смеси разных типов глин и обжигается при температуре до 1000 °С. Керамический кирпич имеет несколько разновидностей: строительный (полнотелый), пустотелый (дырочный, щелевой), облицовочный (лицевой) следующих видов: фасадный, фасонный, фигурный, глазурованный, ангобированный [35, 113].

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 распространен: 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. Выпускаются также кирпич утолщенный (250×120×88 мм), одинарный модульных размеров 288×138×63 мм, утолщенный модульных размеров 288×l38×88 мм. Характеристики отдельных видов кирпича приведены в табл. 12.1 [147, 176].

Таблица 12.1

Основные характеристики производимого в стране керамического кирпича

Разновидность кирпича	Средняя плотность, кг/м^3	Пористость, %	Марка морозостойкости	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°С)	Марка прочности	Цвет
Полнотелый	1600…1900	8	15…50	0,6…0,7	75…300	Красный
Пустотелый	1000…1450	6…8	15…50	0,3…0,5	75…300	От светло-коричневого до темно-красного
Пустотелый сверхэффективный	1100…1150	6...10	15…50	0,25	50…75	Оттенки красного
Облицовочный	1300…1450	6...14	25…75	0,3…0,5	75…250	От белого до коричневого
Лицевой сверхэффективный	1100…1150	43…45	25…75	0,26	125..150	От белого до коричневого
Облицовочный глазуровочный	1300…1450	6…14	25…75	0,3…0.5	75…250	По желанию заказчика 6
Клинкерный	1900…2100	5	50…100	1,16	400..1000	От желтого до темно-красно
Печной шамотный	1700…1900	8	15…50	0,6	75…250	От светло-желтого до темно-красного

По назначению различают кирпичи строительные, лицевые (облицовочные) и 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 огнеупорными, кислотоупорными и пр. [17, 139].

Широкое применение находит также огнеупорный кирпич (печной, шамотный), выдерживающий температуру до 1400…1800 °С, что делает его незаменимым в металлургической, фарфоровой, стеклодувной и других отраслях. В зависимости от состава различают четыре вида печного кирпича: «основной», кварцевый, углеродистый и шамотный. Сырьем для изготовления «основного» печного кирпича являются известково-магнезиальные смеси, для кварцевого печного — кварц или песчаник, скрепленный глиной.

Углеродистый печной кирпич получают прессованием графита или кокса. Этот вид кирпича имеет специфическую область применения (например, кладка доменных печей). Шамотный кирпич состоит на 70 % из огнеупорной глины. Он легко переносит скачки температуры (до 1300 °С) и устойчив к воздействию химических веществ (щелочей, извести). Значительное распространение во многих отраслях промышленности находят и теплоизоляционные пустотелые кирпичи четырех видов (теплоэффективный, поризованный, пенодиатомитовый и цементно-песчаный). У теплоэффективного кирпича пустоты должны составлять не более 55 % общего объема, он обладает пониженной теплопроводностью, а следовательно, зимой хорошо сохраняет тепло, а летом спасает от жары.

Хорошим огнестойким материалом является клинкерный кирпич, его изготавливают из особых тугоплавких глин путем обжига при температуре более 1100 °С. Клинкерный кирпич не имеет пустот и инородных частиц, 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, размеров и форм, но и глянцевым и матовым в зависимости от способа глазурования. Используют клинкерный кирпич и для мощения тротуарных зон вокруг крупных офисных зданий и пр., так как клинкер выдерживает гораздо большие нагрузки, чем другие аналогичные материалы.

12.2. Повышение прочности кирпича из глин Аланьского месторождения

Для получения керамических изделий применяется сырье, содержащее глину, кремнеземистый шлам (продукт мокрой очистки газов производства низкомарочного ферросилиция) и бентонит. Компоненты смешивают, сушат, просеивают через сито, затем увлажняют до нормальной формовочной влажности. Из готовой массы набивают образцы-кубики и сушат в естественных условиях до влажности 1…2 %, затем обжигают в печи при температуре 950 °С (а. с. № 1791420, С04В 33/00, 1993).

Недостатком этого способа является большая длительность обжига и высокие энергозатраты при получении изделий в промышленных условиях. Применя-

ется способ получения шихты для изготовления кирпича и камня (патент РФ № 2052417, С04В 33/00, 33/02, 1996) в последовательно соединенных агрегатах с транспортирующими устройствами. Для получения кирпича (керамического камня) перемешивают суглинок и/или глину, древесные опилки, отходы металлургического производства и отходы производства минераловатных плит. Полученную шихту подвергают грубому и тонкому измельчению, увлажняют до влажности 18…20 %, затем подают на пластичное формование, режут брус на заготовки, сушат и обжигают при температуре 950…1000 °С. Недостатком указанного способа является невысокая прочность готовых изделий, обусловленная использованием шлама.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ получения кирпича, включающий выдерживание глины, приготовление шихты перемешиванием глины, песка или шамота и древесных опилок, измельчение шихты, выдерживание шихты, приготовление формовочной массы, формование, резку бруса на заготовки, сушку и обжиг кирпича, при следующем соотношении компонентов, масс.%: песок — не более 30 или шамот — 15…25; древесные опилки — 10…15; глина — остальное [25].

Недостатком описанного способа получения кирпича является также невысокая прочность готовых изделий.

Задачей изобретения является разработка способа получения кирпича с улучшенными прочностными характеристиками. Поставленная задача решается способом получения кирпича, включающим выдерживание глины, приготовление шихты перемешиванием глины, песка или шамота и древесных опилок, измельчение шихты, выдерживание шихты, приготовление формовочной массы, формование, резку бруса, сушку и обжиг кирпича. При этом осуществляют выдерживание глины до 30 сут, а шихты — до 2 сут при следующем соотношении компонентов, масс.%: глина — 60…70; песок или шамот — 25…35; древесные опилки — 3…10.

Для изготовления шихты применяют глину Аланьского и/или Байданкинского месторождения, содержащую, масс.%: SiO_2 _ 52,0…56,0; CaO_2 _ 3,4…3,8; MgO — 5,1…5,4; Al_2O_3 — 15,5…16,5; Fe_2O_3 — 4,5…5,5; TiO_2 — 0,5…0,6; Na_2O — 0,010…0,015; K_2O — 16,0…17,0; остальное — песок и влага. Исследования процессов получения керамического кирпича показали, что для повышения прочности кирпича нужно выдерживать глину и шихту в течение определенного времени и только после этого использовать формовочную массу в дальнейшей переработке. Кроме того, использование в качестве добавки шамота — измельченного бракованного кирпича с размером частиц 1…3 мм — делает производство безотходным.

Способ получения кирпича заключается в следующем. По основным транспортерам подают в приемно-подготовительное отделение глину и песок (или шамот). Глину предварительно выдерживают до 30 сут в глинозапаснике, затем перемешивают и разбивают на куски размером до 700 мм и подают глину и песок (или шамот) по транспортерам. Далее разрыхленная глина влажностью до 25 масс.% перемешивается с песком и по ленточному конвейеру подается в узел приготовления шихты. Кроме глины на ленточный конвейер по линии подают опилки для улучшения теплообмена при сушке. При прохождении глины и песка (или шамота) по ленточному конвейеру магнитом отделяют металлические включения и извлекают металл. В узле приготовления шихты глину измельчают

и с помощью камнеотделителя удаляют недробные включения из рыхленной глины — образуется кондиционная шихта. При поломке некоторых агрегатов узла приготовления шихты переключаются на резервный узел, состоящий из бегунков мокрого помола и вальцов тонкого помола с камнеотделителем. Это повышает ритмичность работы технологической линии получения кирпича и исключает простой последующих агрегатов. Далее очищенную от металлических и нераздробленных включений шихту по ленточному конвейеру подают в запасник шихты, где она выдерживается (вылеживается) до 2 сут. Затем выдержанную шихту по ленточному конвейеру направляют в узел приготовления формовочной массы. Если шихта не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к качеству, с ленточного конвейера ее направляют по линии на вальцы тонкой помолки выдержанной шихты, где глина подвергается более тонкому измельчению, и далее по ленточному конвейеру шихту подают в узел приготовления формовочной массы, откуда после прохождения автоматов резки и укладки кирпич поступает в сушильную камеру, куда подается воздух температурой 60…65 °С по линии. С температурой 30…35 °С по линии воздух отбирается вентилятором. Затем высушенный кирпич подают в печь обжига, а после прокалки — на склад готовой продукции.

Таким образом, выдержка глины до приготовления шихты и выдержка измельченной шихты до стадии формования кирпича в течение заданного времени (глины — до 30 сут, шихты — до 2 сут) позволяет повысить качество получаемого кирпича при соблюдении следующих условий:

1. Способ получения кирпича, включающий выдерживание глины, приготовление шихты перемешиванием глины, песка (или шамота) и древесных опилок, измельчение шихты, выдерживание шихты, приготовление формовочной массы, формование, резку бруса на заготовки, сушку и обжиг кирпича, отличающийся тем, что осуществляют выдерживание глины до 30 сут, шихты — до 2 сут, при следующем соотношении компонентов, масс.%: глина — 60…70; песок (или шамот) — 25…35; древесные опилки — 3…10.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют глину из Байданкинского или Аланьского месторождений следующего состава, масс.%: SiO_2 _ 52,0…56,0; CaO_2 _ 3,4…3,8; MgO — 5,1…5,4; Al_2O_3 — 15,5…16,5; Fe_2O_3 _ 4,5…5,5; TiO_2 — 0,5…0,6; Na_2O — 0,010…0,015; K_2O — 16,0…17,0 (патент РФ № 2222509, C04B 33/00, 2007).

12.3. Особенности получения двухцветного керамического кирпича

Применяется керамическая масса для изготовления строительного кирпича, включающая, масс.%: глину — 45…60; тальковый сланец — 15…25; доломит — 20…30 (патент РФ № 2004517, C04B 33/00, 1993). Известна также керамическая масса для стеновых изделий, преимущественно кирпича керамического, включающая, масс.%: глину — 60…80; отходы дробления опоки — 10…19; отходы щелочной обработки опоки — остальное (патент РФ № 2110498, C04B 33/00, 1998). Недостатком таких керамических масс является то, что изделия из них имеют недостаточно высокую прочность при сжатии — 18,0…24,0 МПа.

Известен способ получения электропроводящей графитокерамики, содержащей, масс.%: легкоплавкую глину — 70…90, графит кристаллический — 10…30 (патент

РФ № 2106325, С04В 33/00, 35/52, 1998). Недостатком такого способа является то, что в составе этой смеси применяется графит обогащенный кристаллический, и этот способ предназначен для получения более тонкой керамики, а не кирпича.

Наиболее близким техническим решением является способ получения керамического кирпича из глин с различными добавками (уголь, опилки и др.) [136], включающий подготовку сырья, введение добавок, формование, сушку и обжиг. Недостатками способа являются повышенная усадка готовых изделий и невозможность получения двухцветного кирпича.

Технической задачей способа является получение керамических изделий (полнотелого двухцветного кирпича) с хорошими прочностными свойствами с использованием отходов обогащения графитовых руд. Технический результат — уменьшение усадки получаемого кирпича, повышение декоративных свойств изделий при сохранении прочностных характеристик и расширение минерально-сырьевой базы для производства керамического кирпича. Указанный технический результат достигается выполнением известного способа получения кирпича, включающего подготовку глинистой сырьевой массы, введение добавок, формование образцов, сушку и обжиг изделий. Особенность заключается в том, что процесс подготовки глинистой сырьевой массы ведут с добавлением графитсодержащей породы, являющейся отходом обогащения графитовых руд, с содержанием графита меньше 2 %, с нанометрическим размером частиц при следующем соотношении компонентов, масс.%: глинистое сырье — 45…90, графитсодержащая порода — 10…55. Графитсодержащая порода является отходом обогащения графитовых руд, содержащим графита меньше 2 %. Графит представлен весьма мелкими частицами — нанометрической размерности, которые находятся в тесном срастании с породообразующими минералами. Графит такого размера не вскрывается (не отделяется от пустой породы), не извлекается в концентрат при обогащении, и поэтому не является промышленно значимым, а вывозится в отвалы пустых пород [139].

Использование указанного отхода в качестве добавки к глинистой массе позволяет получить двухцветный кирпич марок 175…250 по периметру красно-коричневого цвета, а внутри серого, что позволяет использовать его как для кладки стен, так и для облицовки зданий в распиленном состоянии по любой плоскости. Двойная окраска кирпича получается вследствие образования двух сред в процессе обжига сырца. Красно-коричневый цвет образуется на поверхности по периметру кирпича за счет окислительной среды, в которой происходит образование оксидов Fe_2O_3. Серый цвет образуется внутри кирпича за счет восстановительной среды, которая создается при сгорании неизвлекаемых при обогащении нанометрических размеров частиц графита.

Сопоставительный анализ с прототипом показал, что заявляемая масса отличается от известной новым компонентом — графитсодержащей породой, введение которой в керамическую массу позволяет получить двухцветный кирпич с достаточно высокой прочностью на сжатие до 28 МПа. Сырье, используемое в предлагаемом способе, — глина, имеющая следующий химический состав, масс.%: SiO — 57,47; TiO_2 — 0,80; Al_2O_3 — 16,16; Fe_2O_3 — 6,15; FeO — 2,03; MnO — 0,07; MgO — 1,81; CaO — 2,20; Na_2O — 0,27; K_2O — 2,40; P_2O_5 — 0,17; SO_3 — 0,35; п. п. п. — 9,89; вода — остальное. Графитсодержащая порода представлена в при-

родном состоянии минералами, масс.%: графит — 2, кварц — 21, биотит — 31, хлорит — 9, плагиоклаз — 5, гранат — 11, амфибол — 10, пирротин — 1, пироксен — 10; класс крупности меньше 1,0 мм; химический состав следующий, масс.%: SiO_2 — 53,80; TiO_2 — 1,15; Al_2O_3 — 14,49; Fe_2O_3 — 6,83; FeO — 4,94; MnO — 0,26; CaO — 4,16; MgO — 7,92; Na_2O — 0,84; K_2O — 1,62; P_2O_5 — 0,14; сульфат SO_3 — 0,14; сульфид — 0,88; п. п. п. — 3,05; графит — 0,62; CO_2 — 0,12; зольность — 96,95; летучие — 0,55; H_2O — 0,19.

Изделия изготавливаются по известной общепринятой технологии керамического производства способом пластического формования. Берут подготовленные глину и графитсодержащую породу, смешивают, затем в сухую смесь добавляют воду до нормальной формовочной влажности и оставляют для вылеживания на сутки. Затем проводят формование образцов и их сушку. Сушат образцы в сушильном шкафу при температуре 35…80 °С, затем обжигают в печи при температуре 1000 °С. После обжига и охлаждения образцов определяют их среднюю плотность, прочность, водопоглощение и морозостойкость. Предел прочности на сжатие определяют по ГОСТ 8462, плотность, водопоглощение и морозостойкость — по ГОСТ 7025. Составы керамической массы для изготовления строительных изделий и результаты испытаний образцов в зависимости от содержания исходных компонентов показали, что оптимальные соотношения компонентов в массе представлены составами 1, 2, 3, 4, 5. Изделия, получаемые из таких составов, имеют усадку на 10…38 отн.% меньше, чем по составу прототипа (9). Увеличение содержания графитсодержащей породы до 60 % снижает прочность на сжатие до 18,9 МПа, уменьшение до 5 % также снижает прочность на сжатие до 18,1 МПа (составы 7, 8).

Из приведенных данных видно, что строительные кирпичи, полученные по предлагаемому способу, обладают меньшей усадкой и большей прочностью на сжатие по сравнению с прототипом. Предлагаемый способ позволяет получать двухцветный кирпич, используемый как для кладки стен, так и для облицовки. Предлагаемое изобретение является промышленно применимым, так как удовлетворяет следующим условиям:

– заявляемый способ получения двухцветного керамического кирпича предназначен для использования в промышленности, а именно в производстве керамических и облицовочных кирпичей;

– способ обеспечивает достижение усматриваемого заявителем технического результата, а именно уменьшение усадки получаемого кирпича, повышение декоративных свойств изделий и расширение минерально-сырьевой базы для производства керамического кирпича;

– выявление нового вида минеральной добавки в виде отходов обогащения графитовых руд для производства керамического кирпича.

Таким образом, предлагаемый способ получения двухцветного керамического кирпича, включающий подготовку глинистой сырьевой массы, введение добавок, формование образцов, сушку и обжиг изделий, отличающийся тем, что процесс подготовки глинистой сырьевой массы ведут с добавлением графитсодержащей породы, являющейся отходом обогащения графитовых руд, с содержанием графита меньше 2 %, с нанометрическим размером частиц, при следующем соотношении компонентов, масс.%: глинистое сырье — 45…90; графитсодержащая порода — 10…55 (патент РФ № 2391313, C04B 33/132, 2006).

12.4. Строительный кирпич из осадков активного ила

Способ производства керамического строительного кирпича включает получение сырьевой смеси смешиванием глинистого сырья, осадка активного ила, формование полученной сырьевой смеси, сушку сформованного кирпича-сырца и его обжиг. При получении сырьевой смеси используют глинистое сырье влажностью 18,0…21,0 %, осадок активного ила общей влажностью 65,0 % и дополнительно золу от сжигания осадка активного ила влажностью 0,0 %, при смешивании которых получают однородную технологическую сырьевую смесь влажностью 15,0…21,0 %. Приведен составы вариантов способа производства керамического кирпича. Технический результат: улучшение технологии производства, снижение расхода энергоресурсов, и загрязнения окружающей среды, улучшение теплоизоляционных свойств получаемого керамического кирпича [25]

Применяемые способы производства технологической полиминеральной массы и производства керамического строительного кирпича осуществляют по следующей схеме.

Подготавливают компоненты полиминеральной сырьевой массы для приготовления полиминеральной технологической смеси, пригодной для получения кирпича-сырца. Формуют кирпич-сырец пластическим мягким и жестким формованием полиминеральной смеси влажностью 18,0...23,0 % и 14,0...16,0 % соответственно с применением экструдеров и других механизмов различного типа; полусухим и сухим формованием полиминеральной массы влажностью 7,0...10,0 % и 2,0…6,0 % соответственно на прессах с удельным давлением прессования от 200 кгс/см^2 до 400 кгс/см^2. Укладывают кирпич-сырец на транспортные средства и отправляют их в сушильные камеры. Кирпич-сырец сушат в зависимости от принятого способа производства при температуре 30…250 °С до остаточной влажности 1,0…2,0 %. Сырец после сушки обжигают в печах различных конструкций при температурах 850…1100 °С. Обожженный кирпич охлаждают до температуры окружающей печь среды, выгружают из печи и складируют на товарном дворе для отгрузки потребителю.

Способы производства керамического кирпича по приведенной выше технологии обладают существенными недостатками, которые в основном заключаются в использовании дорогостоящего и дефицитного сырья; длительности технологического цикла подготовки сырьевой массы, включающей очистку от примесей, многоступенчатый процесс перемешивания и при жестком, полусухом, сухом способе производства керамического строительного кирпича осуществляют подсушку сырьевых масс. Потери составляют до 10 % готовой продукции из-за брака, образующегося в процессе производства кирпича-сырца и товарного керамического кирпича, связанного с разрушением изделий и несоответствием ГОСТ по внешнему виду и другим, в том числе метрологическим признакам, установленным на полуфабрикаты и готовую продукцию керамического кирпича; высокими энергетическими затратами на сушку, обжиг и транспортировку изделий по технологической нитке производства керамического кирпича.

Технической задачей настоящего изобретения является: исключение некоторых технологических стадий производства керамического кирпича известными способами; снижение энергетических затрат на транспортировку изделий, сушку

и обжиг; в устранении целого ряда оборудования за счет сокращения технологического цикла производства; в замене (частичной или полной) глинистого сырья и выгорающих добавок на отходы промышленного производства, образующиеся при очистке сточных вод на станциях аэрации в виде осадков активного ила и золы от его сжигания, золы-уноса, образующейся при сжигании топлива в агрегатах ТЭЦ, ТЭС, ряде других энергетических установок; в решении экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды отходами промышленного производства станций аэрации, ТЭЦ ТЭС, БВК и т. д.

Наиболее близким описываемому способу производства керамического строительного кирпича является способ получения кирпича (патент РФ № 2082692, С04В 33/00, 1997), отличающийся тем, что для приготовления технологической смеси используют осадки активного ила очистных сооружений в количестве от 10 до 50 % от объема сырьевой смеси. Однако по этому способу возможно получить белково-полиминеральную технологическую смесь.

Вторым близким к описываемому способу производства керамического кирпича является способ (патент РФ № 1038319, С04В 33/00, 1983), в соответствии с которым для производства керамического кирпича применяют активный ил и золу-унос в количестве 1,0…9,0 % и 10,0…29,5 % соответственно.

Технический результат способа производства керамического кирпича достигается тем, что в способе, включающем смешение глинистого сырья с выгорающими добавками, золой-уносом и осадками активного ила, из процесса производства стенового материала частично или полностью не применяется глинистое сырье, выгорающие добавки; исключается в ряде схем предварительная подсушка технологических исходных материалов и их смесей; исключается в ряде случаев и сам процесс сушки сформованного кирпича-сырца.

Для приготовления технологической смеси применяли:

1. Глинистое сырье, осадки активного ила общей влажностью около 65,0 %, полученные с фильтров Курьяновской станции аэрации (свободная физическая влажность осадка активного ила составляла примерно 20,0 %, а внутримолекулярная влага белковых веществ осадков около 45,0 % соответственно).

2. Золу-унос Московской ТЭЦ-22 влажностью 0,0 % и 19,5 %.

3. Золу от сжигания осадков активного ила, полученного с фильтров Курьяновской станции аэрации в Москве, влажностью 0,0 %. Золу осадков активного получали сжиганием осадков активного ила при температуре 1000 °С. Химический и гранулометрический состав глинистого сырья соответствовал данным на глинистое сырье Подольского, Бутовского, Кудиновского, Гжельского месторождений. Данные по этим глинистым материалам приведены в упомянутой выше литературе, а по осадкам активного ила (патент № 2082692, С04В 33/00, 1997).

Отработку технологии проводили с применением лабораторного оборудования и промышленных аппаратов — формовочных аппаратов, сушилок и печей обжига. Исследования свойств полученных партий сырца и керамических изделий проводили с применением оборудования ОТК кирпичных заводов. Промышленные опыты проводили на заводских линиях производства с применением кольцевых и туннельных печей отечественного и иностранного производства. Предлагаемый способ получения белково-полиминеральной технологической смеси

и производства керамического строительного кирпича позволяет достигнуть поставленных целей.

Технологическая схема № 1 позволяет на стандартном оборудовании производить керамический кирпич высоких технологических характеристик и без применения глинистого сырья. Используя такой технологический прием, получают изделия только из осадка активного ила и его золы. Абрик°Совый цвет и отвечающие ГОСТ параметры полученных изделий удовлетворяют высоким требованиям потребительского спроса и санитарно-гигиеническим нормам как экологически чистый товарный продукт. Условием для проведения технологического процесса предложенным способом является требование, предъявляемое к печам обжига, которые должны работать под разряжением.

Такое требование обусловлено тем, что в противном случае в цехе может ощущаться неприятный специфический запах, который выделяется при нагревании осадка активного ила. Запах осадков активного ила, возникающий в цехе кирпичного завода, аналогичен запаху в цехах станций аэрации и потому не наносит вреда работникам завода, также как и персоналу станций аэрации. Атмосфера станций аэрации с характерным, специфическим запахом исследована и по своему химическому составу и концентрации вредных веществ в атмосфере не превышает регламентных величин, установленных инструкциями СЭС.

Из полученных данных следует, что кирпич, полученный по схеме № 1, обладает не только высокими потребительскими характеристиками, но и низким уровнем отходов на стадиях технологического передела.

Технологическая схема производства керамического кирпича № 2 отличается от описанных выше тем, что позволяет получить керамический кирпич высоких технологических параметров без сушки отформованного прессованием полуфабриката и, следовательно, при значительном сокращении времени производства керамического кирпича, технологических и энергетических затрат.

Применение технологической схемы производства керамического кирпича № 3 позволяет получить качественный товарный продукт, отвечающий всей гамме требований ГОСТ, кратчайшим технологическим путем с сокращением производственных и энергетических затрат. Применение влажного активного ила в производстве керамического строительного кирпича играет важную технологическую роль поскольку влажный активный ил, играющий роль пластификатора, позволяет получить поверхность кирпича гладкой, снизить уровень брака при формовании и сушке кирпича-сырца. Прочность кирпича-сырца после сушки обычно составляет 5,0…7,0 кгс/см^2. Наличие в сухом кирпиче-сырце сухого осадка активного ила позволяет снизить температуру обжига, расход энергии и газа на 10,0…15,0 %.

Пустотность керамического кирпича после обжига превышает 40,0 %, но, вероятно, за счет уплотнения внешних и внутренних стенок пустот кирпича позволяет держать высокую марочность и на глинах различных месторождений.

Таким образом, сущность изобретения состоит в следующем:

1. Способ производства керамического строительного кирпича, включающий получение сырьевой смеси смешиванием глинистого сырья, осадка активного ила, формование полученной сырьевой смеси, сушку сформованного кирпича-сырца и его обжиг, отличающийся тем, что при получении сырьевой смеси используют

глинистое сырье влажностью 18,0…21,0 %, осадок активного ила общей влажностью 65,0 % и дополнительно золу от сжигания осадка активного ила влажностью 0,0 %, при смешивании которых получают однородную технологическую сырьевую смесь влажностью 15,0…21,0 %.

2. Способ производства керамического строительного кирпича путем получения сырьевой смеси, включающей осадок активного ила, формования сырьевой смеси, сушки сформованного кирпича-сырца и его обжига, отличающийся тем, что при получении сырьевой смеси используют осадок активного ила общей влажностью 65,0 % и дополнительно золу от сжигания осадка активного ила влажностью 0,0 %, при смешивании которых получают однородную технологическую сырьевую смесь влажностью 15,0…21,0 %.

3. Способ производства керамического строительного кирпича путем получения сырьевой смеси, включающей осадок активного ила, формования полученной сырьевой смеси, сушки сформованного кирпича-сырца и его обжига, отличающийся тем, что при получении сырьевой смеси используют осадок активного ила общей влажностью 65,0 % и дополнительно золу от сжигания осадка активного ила влажностью 0,0 %, при смешивании которых получают однородную технологическую сырьевую смесь влажностью 6,5 %, а формование осуществляют прессованием.

4. Способ производства керамического строительного кирпича путем получения сырьевой смеси, включающей осадок активного ила, формования полученной сырьевой смеси, сушки сформованного кирпича-сырца и его обжига, отличающийся тем, что при получении сырьевой смеси используют осадок активного ила общей влажностью 65,0 % и дополнительно золу от сжигания осадка активного ила влажностью 0,0 %, при смешивании которых получают однородную технологическую сырьевую смесь влажностью 2 %, а формование осуществляют прессованием.

5. Способ производства керамического строительного кирпича путем получения сырьевой смеси, включающей осадок активного ила, формования полученной сырьевой смеси, сушки сформованного кирпича-сырца и его обжига, отличающийся тем, что при получении сырьевой смеси используют осадок активного ила общей влажностью 65,0 % и дополнительно золу-унос ТЭЦ влажностью 0,0 %, при смешивании которых получают однородную технологическую сырьевую смесь влажностью 15,0…21,0 %.

6. Способ производства керамического строительного кирпича путем получения сырьевой смеси, включающей осадок активного ила, формования сырьевой смеси, сушке сформованного кирпича-сырца и его обжига, отличающийся тем, что при получении сырьевой смеси используют осадок активного ила общей влажностью 65 % и дополнительно золу-унос ТЭЦ влажностью 0,0 %, при смешивании которых получают однородную технологическую сырьевую смесь влажностью 2 % (патент РФ № 2291132, С04В 33/0, 2007).

12.5. Керамический кирпич с использованием легкоплавкой глины и отходов шлаковаты

В большинстве областей России отсутствуют или ограничены месторождения кондиционных глин (гидрослюдистая и каолинитовая) и отощителей, пригодных

для производства высокомарочного кирпича (бейделлитовые глины ограниченно применяются для производства керамических материалов). Вопрос снижения цены сырьевых материалов при производстве керамического кирпича в России в связи с экономическим кризисом имеет особую актуальность. В связи с этим решение замены многотоннажного техногенного сырья промышленными отходами в производстве кирпича, разработка и применение эффективных технологий имеет огромное значение. Учитывая это, были проведены с использованием проверенного оборудования исследования следующих сырьевых компонентов Самарской области: в качестве глинистого сырья — бейделлитовая глина Образцовского месторождения, гидрослюдистая глина Даниловского месторождения была взята для сравнения, а каолинитовая глина Чапаевского месторождения для получения глазурованного кирпича; в качестве отощителей и интенсификаторов спекания — отходы производства минеральной ваты [52].

Химический состав исследуемых компонентов приведен в табл. 12.2. Технологические свойства глинистых материалов представлены в табл. 12.3.

Исследования показали, что отходы производства минеральной ваты, содержащие стекло-фазу, содержат и небольшое количество муллита, который является центром кристаллизации муллита при обжиге керамических материалов. Кроме того, продукт очистки отходящих дымовых газов от вагранки при получении расплава в процессе получения минеральной ваты имеет повышеные потери при прокаливании (п. п. п.), что ускоряет обжиг внутри кирпича. Стекловидная фаза «королька» и продукта очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты неоднородна, имеет желто-бурый из-за содержания к нем железа [52, 53].

Таблица 12.2

Усредненные химические составы компонентов материалов, масс.%

Глинистые материалы месторождений	Компоненты, содержание оксидов, масс.%							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O	SO_3	П.п.п.
Образцовского	55,13	19,25	2,00	1,32	7,72	1,50	1,01	8,80
Даниловского	64,20	10,30	5,68	2,20	4,02	2,50	0,50	8,40
Чапаевского	69,80	16,38	3,02	1,42	3,10	0,20	0,20	5,08
Отходы производства минеральной ваты								
«Королек»	43,2	7,3	23,6	14,6	6,7	2,8	0,9	0,8
Продукт очистки отходящих газов								
ВПР минваты	15,3	7,98	31,2	7,6	10,6	6,8	0,98	19,3

Таблица 12.3

Технологические свойства глинистых материалов

Глинистые материалы месторождения	Число пластичности	Содержание глинистых частиц размером менее 0,005 мм	Огнеупорность, °С	Спекаемость без искривлений
Даниловского	7…9	15…25	1100…1200	–
Образцовского	15…24	40…55	1320…1350	–
Чапаевского	10…15	30…35	1520…1550	+

Таблица12.4

Физико-химические свойства керамического кирпича

Показатель	Содержание компонентов, масс.%							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Морозостойкость, циклы (Y_1)	67	85	91	103	105	108	98	82
Механическая прочность на сжатие, МПа (Y_2)	17,3	19,3	20,9	22,7	23,8	24,8	21,4	18,9

Исследованием также установлено, что в глине Образцовского месторождения, в отличие от гидрослюдистой глины Даниловского месторождения, наличие разбухающего минерала бейделлита, способствующего более резким изменениям вязкости и повышенному содержанию влаги. В связи с этим для получения керамического кирпича на основе бейделлитовой глины в составы керамических масс необходимо добавлять отощатель. Морозостойкость и механическая прочность керамического кирпича составов 1–8 представлены в табл. 12.4.

При исследовании зависимости между содержанием «королька» и основными физико-механическими характеристиками, такими как морозостойкость и механическая прочность кирпича, использовался известный метод линейной регрессии. В результате анализа показатели керамического кирпича Y_1, Y_2 нелинейно зависят от содержания «королька», обе зависимости имеют качественно подобный характер. Результаты экспериментальных исследований описываются полиномом второй степени [54].

Затем были проведены исследования фазовых превращений при обжиге оптимальных составов. Изучению подвергали образцы оптимальных составов, содержащих масс.%: 1) бейделлитовая глина — 65, «королек» — 35; 2) бейделлитовая глина — 65, продукт очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты — 35. Исследованием установлено, что при обжиге керамического кирпича на основе бейделлитовой глины и отходов минеральной ваты при температуре 950 °С образуется жидкая фаза, которая инициирует начало кристаллизации муллита при 1050 °С. При температуре 950 °С на рентгенограммах получаемых образцов видно также появление гематита (d/n = 0,226; 0,269; 0,370 нм). При повышении температуры обжига до 1000 °С на рентгенограммах образцов составов 1 и 2 появляются линии кристобалита (d/n = 0,192; 0,194; 0,403 нм).

При повышении температуры обжига до 1050 °С появляется муллит (d/n = 0,182; 0,200; 0,245; 0,252; 0,270 и 0,376 нм), что подтверждает начало его кристаллизации. Муллит имеет короткопризматические кристаллы, что объясняется высоким содержанием в сырьевых материалах Fe_2O_3, при этом Fe^{3+} замещает Al^{3+}, что приводит к ограниченному изоморфизму. Замещение ионов $A1^{3+}$ ионами Fe^{3+} закрепляет кристаллическую решетку муллита и повышает эксплуатационные свойства изделий.

Своеобразная форма кристаллов муллита образуется из-за высокого содержания Fe_2O_3, причем в составе 2 более высокое содержание оксида железа, чем в составе 1. С образованием твердых растворов замещения образуется муллит различного химического состава. При этом Fe^{3+} замещает $A1^{3+}$. Внедрение ионов железа приводит к кристаллизации муллита в виде короткопризматических

кристаллов вместо тончайших игл и удлиненно призматических кристаллов [53]. Содержание стеклофазы муллита в составах 1 и 2 соответственно равны 35…45 и 30…35 %. Расчетный химический состав оптимальных составов 1 и 2 представлен в табл. 12.5.

Таблица 12.5

Расчетный химический состав содержание керамических масс, %

Состав	SiO_2	$A1_2O_3$	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	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

По результатам локального химического анализа произведен расчет содержания муллита в муллитизированной стеклофазе образцов составов 1 и 2. При этом предполагалось, что весь глинозем связан в муллит $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$, в котором $A1_2O_3$ составляет 71,8 %, а SiO_2 — 28,2 %. По рентгеноспектрограмме, в образцах состава 1 среднее содержание SiO_2 составило 49,5 %, а $A1_2O_3$ — 12,5 %. Следовательно, содержание муллита может быть равным 17,46 %, а муллита в образцах состава 2 равно 18,10 %.

Применение керамического глазурованного кирпича для облицовки фасадов делает здание более эстетичным, долговечным приводит к значительному снижению расходов при его эксплуатации. С учетом периодических ремонтов стоимость поверхности, облицованной указанной керамикой, в 2…3 раза ниже по сравнению с применяемыми видами отделки фасадов зданий.

Для получения глазурованного керамического кирпича применяли приведенные ниже два состава, содержащие масс.%: 1) бейделлитовая глина — 57, чапаевский каолин — 8 (приблизительное среднее содержание каолина в глазурях), «королек» — 35; 2) бейделлитовая глина — 57, чапаевский каолин — 8, продукт очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты — 35 [51].

Проведенные исследования показали, что для получения термостойкого глазурованного керамического кирпича состава 1, имеющего ТКЛР = $6{,}53{\cdot}10^{-6}$ °С$^{-1}$, нужно применять легкоплавкую глазурь марки ЩЛСО, которая имеет ТКЛР = $6{,}45{\cdot}10^{-6}$ °С$^{-1}$. Термостойкость глазурованного керамического кирпича, покрытого глазурью ЩЛСО, равнялась 155 °С, глазурями ЛГ-77, 24/75 и Н-23 — соответственно 110, 130 и 100 °С.

Для керамического кирпича состава 2, имеющего ТКЛР = $6{,}41{\cdot}10^{-6}$ °С$^{-1}$, надо применять для покрытия легкоплавкую глазурь марки 24/75, которая имеет ТКЛР = $6{,}40{\cdot}10^{-6}$ °С$^{-1}$ и более высокое содержание мела. Термостойкость глазурованного керамического кирпича, покрытого глазурью 24/75, равнялась 140 °С, глазурями ЛГ-77, ЩЛСО и Н-23 — соответственно 90, 120 и 100 °С.

Испытание опытных образцов керамического кирпича в ООО «Челно-Вершинский комбинат строительных материалов» показало, что введение в керамическую массу «королька» и продукта очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты существенно повышает физико-механические показатели кирпича. Для получения опытных образцов керамического кирпича применяли оптимальные составы, приведенных выше составов (патент РФ № 2354626 С2РФМПКС04В 33/135, 2009). Физико-механические показатели керамического кирпича приведены в табл. 12.6.

Таблица12.6

Физико-механические показатели кирпича

Показатель	Состав	
	1	2
Прочность при сжатии, МПа	18,8	16,8
Среднеквадратическое отклонение	1,2	0,6
Коэффициент вариации, %	3	2
Прочность при изгибе, МПа	3,2	2,8
Морозостойкость, циклы	>50	35
Плотность кирпича, кг/м^3	1800	1400
Водопоглощение, %	8	10
Огневая усадка, %	3,3	2,4
Общая усадка, %	6,7	5,8

Согласно требованию ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические. Общие технические условия» испытываемые кирпичи, содержащие «королек» и продукт очистки отходящих дымовых газов ВПР минваты, соответствовали маркам М175 и М150 соответственно. Ожидаемый экономический эффект, по расчетам 2009 г., составит 12 млн руб. при годовой производительности ООО «Челно-Вершинский комбинат строительных материалов» 20 млн шт. кирпича. Одновременно с этим утилизация отходов производства минеральной ваты способствует улучшению экологической обстановки региона.

12.6. Керамическая масса для строительного кирпича из разного состава глин

Известна керамическая масса для получения кирпича следующего состава, масс.%: глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд — 20…70, зола ТЭС — 30…80 [1]. Недостатком указанного состава является относительно низкая морозостойкость (14…30 циклов) и прочность при сжатии 10,2…16,8 МПа.

Наиболее близкой к изобретению является керамическая масса для изготовления кирпича, включающая следующие компоненты, масс.%: бейделлитовая легкоплавкая глина с верхним пределом температуры огнеупорности, близкой к температуре тугоплавких глин — 50…70, золошлаковый шлам с содержанием органики 15…25 — 30…50 % [2]. Недостатком керамической массы является относительно низкая механическая прочность при сжатии — 14,8…16,4 МПа.

Сущность изобретения — повышение качества строительных материалов.

Техническим результатом изобретения является повышение прочности при изгибе и морозостойкости изделий. Керамическая масса для изготовления керамического кирпича включает бейделлитовую легкоплавкую глину с верхним пределом температуры огнеупорности, близкой к температуре тугоплавких глин, золошлаковый материал с содержанием органики 15…25 % и гидрослюдистую глину с содержанием гидрослюды 32 % при следующем соотношении компонентов, масс.%: бейделлитовая легкоплавкая глина — 50…70; золошлаковый материал — 15…25; гидрослюдистая глина с содержанием гидрослюды 32 % — 15…25.

Технический результат достигается тем, что в известную керамическую массу, включающую бейделлитовую легкоплавкую глину с верхним пределом температуры огнеупорности, близкой к температуре тугоплавких глин, и золошлаковый материал с содержанием органики 15…25 %, дополнительно вводят гидрослюдистую глину с содержанием гидрослюды 32 % при следующем соотношении компонентов, масс.%: бейделлитовая легкоплавкая глина с верхним пределом температуры огнеупорности, близкой к температуре тугоплавких глин — 50…70; золошлаковый материал с содержанием органики — 15…25; гидрослюдистая глина с содержанием гидрослюды 32 % — 15…25.

В качестве основного глинистого сырья для производства керамического кирпича использовалась глина Образцовского месторождения (Самарская область). Глина Образцовского месторождения характеризуется как среднедисперсная, преимущественно с низким содержанием мелких и средних включений, представленных кварцем, железистыми минералами, гипсом и карбонатными включениями. основным породообразующим минералом глины является бейделлит, среднее содержание которого составляет до 80 %, химический состав которого представлен в табл. 12.7.

По гранулометрическому составу глина Образцовского месторождения относится к группе среднедисперсного сырья, высокочувствительного к сушке, и обладающая высокой усадкой образцов, а по пластичности относится к среднепластичной, число пластичности которой колеблется в пределах 15…28 качестве отощителя и выгорающей добавки для производства керамического кирпича применялся золошлаковый материал, химический состав которого представлен в табл. 12.7, а для повышения морозостойкости и механической прочности использовалась гидрослюдистая глина Даниловского месторождения Самарской области. Гидрослюдистая глина имеет огнеупорность не выше 1100 °С, поэтому применение ее в составах керамических масс позволит получить морозостойкий и высокопрочный кирпич при температуре 1000 °С. Химический состав гидрослюдистой глины представлен в табл. 12.8. Минералогический состав легкоплавкой глины Даниловского месторождения представлен следующими минералами, масс.%: гидрослюда — 27, кварц — 30, гипс — 5, полевой шпат — 23, каолинит — 10, оксиды железа — 5, а качество получаемого кирпича приведено в табл. 12.9.

Таблица 12.9

Физико-механические показатели кирпича

Показатель	1	2	3	Прототип
Механическая прочность при сжатии, МПа	17,8	18,9	19,8	14,8…16,4
Морозостойкость, циклы	72	78	84	25…30

Как видно из данных табл. 12.9, кирпичи из предложенных составов имеют более высокие показатели по механической прочности и морозостойкости, чем прототип (патент РФ № 2354626, С04В 33/135, 2009).

Керамическая масса для изготовления керамического кирпича, включающая бейделлитовую легкоплавкую глину с верхним пределом температуры огне-

Таблица 12.7

Химический состав материалов

Компонент	Содержание оксидов, масс.%							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	R_2O	SO_3	П. п. п.
Бейделлитовая глина	57,13	19,25	2,0	1,32	5,72	1,5	1,01	8,8
Золошлаковый материал	49,16	17,7	3,99	2,36	6,42	0,1	0.9	19,94
Гидрослюдистая глина	64,2	10,3	5,68	2,2	4,02	2,5	0,5	8,4

Таблица 12.8

Составы приведенных выше трех керамических масс

Компоненты	Содержание компонентов, масс.%		
Бейделлитовая глина Образцовского месторождения	70	60	50
Золошлаковый материал	15	20	25
Гидрослюдистая глина	15	20	25

упорности, близкой к температуре тугоплавких глин, и золошлаковый материал с содержанием органики 15…25 %, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит гидрослюдистую глину с содержанием гидрослюды 32 % при следующем соотношении компонентов, масс.%: бейделлитовая легкоплавкая глина — 50…70; золошлаковый материал с содержанием органики — 15…25; глина с содержанием гидрослюды 32 % — 15...25.

12.7. Перспективный способ получения керамического кирпича

Известен способ получения керамического кирпича, описанный в патенте РФ № 2222509, C04B 33/00, 2004. Известный способ включает выдерживание глины, приготовление шихты перемешиванием глины, песка или шамота и древесных опилок, измельчение шихты, выдерживание шихты, приготовление формовочной массы, формование, резку бруса на заготовки, сушку и обжиг кирпича, при этом осуществляют выдерживание глины до 30 сут, а шихты — до 2 сут при следующем соотношении компонентов, масс.%: глина — 60…70, песок или шамот — 25…35, древесные опилки — 3…10, причем глину используют Аланьского и/или Байданкинского месторождения. Глина Аланьского месторождения имеет следующий состав, масс.%: SiO_2 — 52,0…56,0; CaO_2 — 3,4…3,8; MgO — 5,1…5,4; Al_2O_3 — 15,5…16,5; Fe_2O_3 — 4,5…5,5; TiO_2 — 0,5…0,6; Na_2O — 0,010…0,015; K_2O — 16,0…17,0; остальное песок и влага.

Недостатками этого способа получения кирпича являются длительность процессов подготовки сырья и шихты в производстве и низкая прочность получаемого кирпича. Наиболее близким по технической сущности к заявляемому является способ получения керамического кирпича, описанный в патенте РФ № 2052417, C04B 33/00, C04B 33/02, 1994. В данном способе для получения кирпича или керамического камня перемешивают суглинок и/или глину, древесные опилки, отходы металлургического производства и от-ходы производства минераловатных плит, полученных шихту подвергают грубому и тонкому измельчению, увлажняют до формовочной влажности 18…20 %, затем подают на пластичное формование, режут полученный брус на заготовки, сушат и обжигают при температуре

950…1000 °С. Способ реализуют в последовательно расположенных агрегатах, соединенных транспортирующими устройствами.

Недостатками указанного способа являются невысокая прочность и низкая морозостойкость получаемых этим способом изделий.

Задачей заявляемого изобретения является повышение прочности и морозостойкости изделий, получаемых заявляемым способом. Техническим результатом, позволяющим решить указанную задачу, является повышение химической активности компонентов, используемых при получении шихты для изготовления керамического кирпича. Указанный результат достигается применением приведенных ниже методов.

1. В способе получения керамического кирпича, включающем перемешивание глины, древесных опилок, отходов металлургического производства и отходов производства минераловатных плит с последующим измельчением, увлажнением шихты до формовочной влажности, пластичным ее формованием, резкой полученного бруса на заготовки, сушкой и обжигом заготовок при температуре 950…1000 °С, согласно изобретению, для получения шихты используют огнеупорную глину, шлам доменного производства, низкоуглеродистый феррохромовый шлак, отсев горелой породы, жидкое стекло и воду, взятые в следующем соотношении, масс.%: огнеупорная глина — 25…30; шлам доменного производства — 13…14; низкоуглеродистый феррохромовый шлак — 12…13; отсев горелой породы — 24…25; жидкое стекло — 7…8; вода — остальное.

2. В способе по п. 1, согласно изобретению, используемое для получения шихты сырье характеризуется следующим составом:

– огнеупорная глина, содержащая масс.%: SiO_2 — 52; Al_2O_3 — 16; Fe_2O_3 — 12; CaO — 4,8; MgO — 3,4; Na_2O — 2,5; K_2O — 0,4; MnO — 0,3; TiO_2 — 0,76;

– шлам доменного производства Саткинского металлургического завода, содержащий масс.%: SiO_2 — 8,34; Al_2O_3 — 1,75; CaO — 3,08; $Fe_{общ.}$ — 44,9; FeO — 9,7; Fe_2O_3 — 22,9; Mn — 1,92; MnO — 2,32; Mn_2O_3 — 2,76; Fe — 17,254;

– низкоуглеродистый феррохромовый шлак конверторного производства металлургического комбината «Мечел», содержащий, масс.%: SiO_2 — 15…18; Al_2O_3 — 4…10; CaO — 56…58; MgO — 3…4; FeO — 8…15; Fe_2O_3 — 5..10; Fe — 6…10;

– отсев горелой породы на сите 3 мм из отвалов шахты «Красная горнячка», содержащий, масс.%: SiO_2 — 40,17…56,47; Al_2O_3 — 18,54…19,74; Fe_2O_3 — 4,6…8,4; FeO — 0,07…3,8; CaO — 4,5…13,9; MgO — 1,4…5,4; SO_3 — 0,9…2,4; K_2O — 0,64…1,78; Na_2O — 0,32…0,89;

– жидкое стекло плотностью 1,3…1,5 г/см^3, содержащее, масс.%: SiO_2 — 28,9; Na_2O — 10,2; вода — остальное.

Изобретение реализуют по разработанной технологии и на следующем оборудовании: 1 — бункер для отсева горелой породы, бункер 2 низкоуглеродистого феррохромового шлака, бункер 3 для жидкого стекла, бункер 4 для шлама доменного производства до магнитной сепарации, бункер 5 для шлама доменного производства после магнитной сепарации, бункер 6 для огнеупорной глины, бункер 7 для отделенного железа, бисерная мельница 8, магнитный сепаратор 9, валковая дробилка 10, узел 11 подготовки заготовок, сушилка12, конденсатор 13, прокалочная печь 14, хранилище кирпича 15.

Заявляемый способ получения керамического кирпича осуществляют следующим образом. Вначале для повышения активности отсев горелой породы подают

из бункера 1 в бисерную мельницу 8, где его измельчают с добавлением низкоуглеродистого феррохромового шлака из бункера 2 и воды до размера частиц 50…60 мкм. При измельчении до меньшего размера частиц резко повышается расход энергии при незначительном росте качества продукции, а при измельчении до большего размера частиц значительно снижается скорость реакций. В составе отсева горелой породы γ–Al_2O_3 (глинозем) и Al_2O_3. SiO_2 (метакаолинит) являются активными соединениями. При измельчении смеси в течение 30 мин повышается ее температура до 130…140 °С и протекают реакции с образованием алюмината кальция:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2; \quad (12.1)$$

$$Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2 = 3CaO \cdot Al_2O_3 + H_2O. \quad (12.2)$$

По окончании реакций в бисерную мельницу 8 добавляют из бункера 3 жидкое стекло, которое взаимодействует с активным оксидом алюминия отсева горелой породы с образованием алюмосиликата натрия — высококачественного клея. В промышленных условиях жидкое стекло взаимодействует с оксидом алюминия при температуре 150 °С в течение шести часов с получением алюмосиликата натрия, который смешивается с жидким стеклом в различных процентных соотношениях в зависимости от химического состава и условий обработки. Так, например, алюмосиликат натрия состава Na_2O/Al_2O_3 = 5,95 смешивается с 3-модульным жидким стеклом во всех объемных соотношениях. При отношении Na_2O/Al_2O_3 = 2,90 смешивание его происходит в соотношении 50/50. При отношении Na_2O/Al_2O_3 = 10/90 максимальная доля Al_2O_3 может быть не более 1,5 %, при отношении 20/80 — 4,5 %, а при отношении 50/50 — 6,5 %. Такой алюмосиликат натрия обладает высокой прочностью и жаростойкостью и применяется для изготовления огнеупорных материалов (жаростойких блоков, плит) высокой прочности [153].

Учитывая это и высокую активность Al_2O_3 отсева горелой породы жидкое стекло активно взаимодействует с ним в течение четырех часов с образованием по реакции (12.3) алюмосиликата натрия химического состава

$$Na_2SiO_4 + Al_2O_3 = (33…53)Na_2O : (44...57)SiO_2 \cdot (3…10{,}0)Al_2O_3. \quad (12.3)$$

По окончании реакции полученную суспензию подают в валковую дробилку 10, в которую одновременно подают из бункера 6 огнеупорную глину и шлам доменного производства из бункера 4, предварительно отделив от него в магнитном сепараторе 9 железо и оксиды железа (FeO и частично Fe_2O_3), что повышает в шламе содержание алюмосиликатов и соединений марганца, после чего шлам доменного производства через бункер 5 поступает в валковую дробилку 10, а отделенное в магнитном сепараторе 9 железо и оксиды железа поступают в бункер 7. Поступившее в валковую дробилку 10 сырье измельчают в ней до размера частиц 1 мм и шихту с формовочной влажностью 17…18 % подают в узел 11 подготовки заготовок, где ее формуют в брус, режут струной на заготовки и отправляют в сушилку 12, где производят сушку заготовок при температуре 150…160 °С горячими дымовыми продуктами с небольшим избытком кислорода, при этом в заготовках происходит вспенивание алюмосиликата натрия, выделение из него влаги в парообразном состоянии, что равномерно повышает пористость заготовок [117].

Выделяющуюся влагу через конденсатор 13, где она конденсируется, направляют обратно в валковую дробилку 10. Одновременно с порообразованием в заготовках происходит окисление соединений марганца с образованием по реакциям (12.4 и 12.5) на поверхности заготовок покрытия шоколадного цвета:

$$Mn + O_{2} = MnO_{2}, \quad (12.4)$$

$$MnO_{2} + O_{2} = MnO_{4}. \quad (12.5)$$

Далее высушенные заготовки направляют в прокалочную печь 14, где их в течение двух суток прогревают при температуре 950…1000 °С, при этом в заготовках происходит дополнительное вспенивание алюмосиликата натрия и выделение из него влаги в парообразном состоянии, происходит образование глиноземистого цемента и метакаолинита кальция, что повышает морозостойкость и прочность до 60 МПа получаемых изделий. После охлаждения полученные изделия отправляют в хранилище кирпича 15.

При реализации заявляемого способа выполняют описанным выше образом предварительную обработку отходов, используемых при производстве шихты для изготовления кирпича, которая повышает их активность, что позволяет получить более прочный и морозостойкий керамический кирпич. Повышение качества, получаемого по заявляемому способу керамического кирпича подтверждается результатами анализа двух образцов, один из которых был получен по заявляемому способу. Испытание было проведено по ГОСТу в лаборатории керамического производства ОАО «Коркинский керамический завод». Результаты испытания приведены в табл. 12.10 где также приведены показатели образцов керамического кирпича по ГОСТу.

Таблица 12.10

Результаты испытания

Показатель	Образец по ГОСТ	Образец 1	Образец 2
Прочность, МПа:			
на сжатие	32	60	50
на изгиб	50	85	75
Морозостойкость, цикл	50	75	70

Заявляемый способ получения керамического кирпича по сравнению с прототипом позволяет повысить прочность и морозостойкость изготавливаемых с помощью этого способа изделий за счет увеличения химической активности компонентов, используемых при получении шихты для изготовления керамического кирпича, особенность которого заключаются в следующем.

Способ получения керамического кирпича, включающий перемешивание глины, древесных опилок, отходов металлургического производства и отходов производства минераловатных плит с последующим измельчением, увлажнением шихты до формовочной влажности, пластичным ее формованием, резкой полученного бруса на заготовки, сушкой и обжигом заготовок при температуре 950…1000 °С, отличающийся тем, что для получения шихты используют огнеупорную глину,

шлам доменного производства, низкоуглеродистый феррохромовый шлак, отсев горелой породы, жидкое стекло и воду, взятые в следующем соотношении, масс.%: огнеупорная глина — 25…30; шлам доменного производства — 13…14; низкоуглеродистый феррохромовый шлак — 12…13; отсев горелой породы — 24…25; жидкое стекло — 7…8; вода — остальное.

По результатам проводимых опытных испытаний разработанной технологии на Коркинском керамическом заводе получен патент № 2742166, C04B 33/132, 2020.

12.8. Экономичный способ получения шихты для изготовления кирпича

Известен способ получения шихты для изготовления кирпича и камня (патент РФ № 2052417, C04B 33/00, 33/02, 1996). Способ проводится в последовательно соединенных агрегатах с транспортирующими устройствами. Для получения кирпича (керамического камня) перемешивают суглинок и/или глину, древесные опилки, отходы металлургического производства и отходы производства минераловатных плит.

Полученную шихту подвергают грубому и тонкому измельчению, увлажняют до формовочной влажности 18…20 %, затем подают на пластичное формование, режут брус на заготовки, сушат и обжигают при температуре 950…1000 °C.

Недостатком способа является невысокая прочность готовых изделий, обусловленная составом шихты с использованием шлама.

Известен также способ получения кирпича, включающий выдерживание глины, приготовление шихты перемешиванием глины, песка или шамота и древесных опилок, измельчение шихты, выдерживание шихты, приготовление формовочной массы, формование, резку бруса на заготовки, сушку и обжиг кирпича, отличающийся тем, что осуществляют выдерживание глины до 30 сут, а шихты — до 2 сут при следующем соотношении компонентов, масс.%: глина — 60…70; песок или шамот — 25…35; древесные опилки — 3…10. Для получения кирпича используют глину Аланьского месторождения следующего состава, масс.%: SiO_2 — 52…56; CaO — 3…3.4; MgO — 5,1…5,4; Al_2O_3 — 15,5…16,5; Fe_2O_3 — 4,5…5,5; TiO_2 — 0,5…0,6; K_2O — 16,0…17,0; остальное песок и влага (патент РФ № 2222509, C-4B 33/00, 2007).

Указанный способ имеет следующие недостатки: длительность процессов подготовки сырья и шихты; низкая прочность получаемого кирпича из указанного состава шихты.

Наиболее близким решением к предлагаемому является шихта для изготовления строительного кирпича, содержащая добавку, выгорающий компонент, гранулированный доменный шлак и глину и/или суглинок, отличающаяся тем, что она содержит в качестве добавки золу ТЭЦ, измельченный бой кирпича или измельченный отвальный шлак, а в качестве выгорающего компонента — опилки и/или уголь с крупностью частиц не более 5 мм при следующем содержании компонентов, масс.%: зола ТЭЦ, измельченный бой кирпича или измельченный отвальный шлак — 0,5…10,0; опилки и/или уголь с крупностью частиц не более 5 мм — 0,5…15,0; гранулированный доменный шлак — 0,1…6,9; глина и/или суглинок — остальное (патент № 2183208, C042 33/35, 1998).

Недостатками предлагаемой шихты для получения строительного кирпича являются низкий предел прочности кирпича: при сжатии — до 32 МПа, при изгибе — до 50 МПа, а также низкая морозостойкость — не менее 25 циклов.

Технической задачей предлагаемого изобретения является создание состава шихты для изготовления строительного кирпича, обеспечивающей получение на ее основе более высокой прочности и морозостойкости строительного кирпича.

Технический результат достигается за счет того, что шихта для изготовления строительного кирпича высокой прочности с длительным циклом морозостойкости, содержащая глину, золу ТЭЦ и шлак, согласно изобретения, для шихты применяют огнеупорную глину, шлак низкоуглеродистого феррохрома и дополнительно вводят горелую породу и воду, при следующем соотношении компонентов, масс.%: огнеупорная глина — 30…35; зола ТЭЦ — 12…15; шлак низкоуглеродистого феррохрома — 17…20; горелая порода — 18…20; вода — остальное.

Применяемое сырье характеризуются приведенным ниже составом:

– огнеупорная глина, содержащая, масс.%: SiO_2 — 52,04; Al_2O_3 — 16,70; Fe_2O_3 — 11,86; CaO — 4,80; MgO — 3,41; Na_2O — 2,50; K_2O — 0,40; MnO — 0,26; TiO_2 — 0,76; потери при прокаливании (п. п. п.) — 8,2;

– зола Челябинской ТЭЦ-2, образуемая при сжигании Челябинского угля, содержит, масс.%: SiO_2 — 48,6; Al_2O_3 — 23,7; Fe_2O_3 — 14,4; CaO — 4,9; MgO — 2,9; R_2O — 2,0, в которой часть оксида алюминия и оксид кальция находятся в виде алюмината кальция — $3CaO{\cdot}Al_2O_3$. Зола не находит широкого промышленного применения из-за сложного состава и складируется;

– шлак низкоуглеродистого феррохрома ОАО ЧЭМК, содержащий, масс.%: SiO_2 — 26…29; Al_2O_3 — 5…8; CaO — 48…51; MgO — 12…18; Cr_2O_3 — 2.5…5,5 и Fe_2O_3 — 1,0…1,5. Шлак не находит широкого промышленного применения и вывозится в большом объеме в отвалы;

– горелые породы из отвалов шахты «Красная горнячка», имеющие следующий состав, масс.%: п. п. п. — 1,6…5,7; SiO_2 — 40,2…56,5; Al_2O_3 — 8,7…19,7; Fe_2O_3 — 4,6…8,4; FeO — 0,1…3,8; CaO — 1,5…13,9; MgO — 1,4…5,4; SO_3 — 0,9…2,4; K_2O — 0,6…1,8; Na_2O — 0,3…0,9; обладает пуццолановой активностью, так как содержат активный глинозем Al_2O_3, применяется частично для подсыпки автодорог.

Технология изготовления шихты заключается в смешивании и измельчении, предварительно измельченной в вибрационной мельнице ЭК-2 до размера частиц 3,0 мм горелой породы, с приведенными выше отходами в валковой мельнице до размера частиц 2,0…3,0 мм. При сушке и термообработке смеси, в ней повышается химическая активность и происходят следующие взаимодействия компонентов смеси.

Учитывая наличие в золе ТЭЦ-2 избыточного активного оксида алюминия Al_2O_3 формы, а в шлаке низкоуглеродистого феррохрома — в большом в объеме активного оксида кальция, они взаимодействуют по реакциям (1) с образованием высокой прочности глиноземистого цемента.

Горелая порода обладает пуццолановой активностью в связи с содержанием в ней следующих активных компонентов: алюминатно-дегидратированных глинистых минералов (метакаолинита $Al_2O_3{\cdot}SiO_2$) и активного глинозема γ-Al_2O_3; кремнеземистого аморфного кремнезема SiO_2; железистого растворимого Fe_2O_3 [591].

С применением такой горелой породы и оксида кальция шлака низкоуглеродистого феррохрома будут протекать реакции (12.2) — (12.5).

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что при изготовлении предлагаемого состава шихты будет существенно повышаться как прочность изготовленного из нее строительного кирпича, так и морозостойкость. Это подтверждается приведенными ниже анализами двух образцов строительного кирпича, полученными из предложенного состава шихты, которые проведены по техническим условиям действующего Коркинского керамического завода.

Опыт № 1. Для обработки взяли 180 г горелой породы и измельчили ее до размера частиц 3,9 мм в шаровой мельнице, после чего к ней добавили 350 г глины, 120 г золы, 170 г шлака указанного состава и 180 мл воды, затем смесь измельчили до размера частиц 3,0 мм, сформовали из нее кирпич, высушили его при температуре 200 °С, после чего поместили в муфельную печь, в которой в течение суток нагревали при температуре 950 °С и после охлаждения провели анализ на прочность и морозостойкость по существующей методике. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Опыт № 2. Для обработки взяли 200 г горелой породы и измельчили ее до размера частиц 3,9 мм в шаровой мельнице, после чего к ней добавили 300 г глины, 150 г золы, 200 г шлака указанного состава и 150 мл воды. Затем смесь измельчили до размера частиц 3,0 мм, сформовали из нее кирпич, высушили его при температуре 210 °С, после чего поместили в муфельную печь, в которой в течение суток нагревали при температуре 1000 °С. После охлаждения провели анализ на прочность и морозостойкость по существующей методике, в результате получили керамический кирпич не только более высокой прочности, но и с большим циклом морозостойкости. Таким образом, приведен способ получения шихты для изготовления строительного кирпича высокой прочности и морозостойкости, содержащая глину, золу ТЭЦ и шлак, отличающаяся тем, что для шихты применяют огнеупорную глину, шлак низкоуглеродистого феррохрома и дополнительно вводят горелую породу и воду, при следующем соотношении компонентов, масс.%: онеупорная глина — 30…35; зола ТЭЦ — 12…15; шлак низкоуглеродистого феррохрома — 17…20; горелая порода — 18…20; вода — остальное. По результатам испытаний на Коркинском керамическом заводе получен патент № 2736598, C04B 33/132, 2020.

Глава 13
ИЗГОТОВЛЕНИЕ БЕТОНОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

13.1. Бетоны и характеристика сырья, применяемого для их изготовления

В настоящее время одной из основных составляющих ресурсосберегающих технологий производства строительных материалов является широкое применение техногенных отходов. Промышленность строительных материалов может переработать и использовать в производстве неограниченное количество техногенного сырья, образованного и накопленного в промышленных регионах, в том числе и в Челябинской области. Перспективным видом потенциальных сырьевых материалов являются отходы металлургических, машиностроительных и химических предприятий (шлаки, пыли и суспензии), объемы которых из-за их неудовлетворительной переработки и использования повторно в процессах с каждым годом растет.

Образование огромного количества отходов добычи и переработки на шахтах, разрезах и рудниках Челябинской области и появление выработанных пространств с оседанием земной поверхности — проблема, комплексное решение которой заключается в разработке твердеющей закладочной смеси с использованием отходов промпредприятий: шлаков сталеплавильного производства и горелых пород шахтных отвалов. Бетоны — искусственные каменные материалы, получаемые в результате затвердевания тщательно перемешанной и уплотненной смеси из вяжущего вещества, воды, мелкого и крупного заполнителей, взятых в определенных процентных соотношениях [58, 66].

Вяжущее вещество и вода являются активными составляющими бетона, при их взаимодействии образуется цементный камень, скрепляющий зерна заполнителей. Заполнители (песок, гравий, щебень) в большинстве случаев не вступают в химическое соединение с цементом и водой. Эти материалы образуют жесткий скелет бетона, снижая его усадку, вызываемую усадкой цементного камня при твердении.

В бетон могут вводиться специальные добавки, улучшающие свойства бетонной смеси и бетоны, повышающие подвижность бетонной смеси, регулирующие сроки схватывания, ускоряющие твердение бетона в раннем возрасте, повышая его морозостойкость и прочность. Основную классификацию бетонов производят по плотности, зависящей, главным образом, от плотности цементного камня, вида заполнителей и структуры бетона [145].

Бетоны разделяются на пять видов:

1) особо тяжелый бетон, содержащий такие тяжелые заполнители, как стальные опилки или зерна (стальбетон), железные руды или барит (баритовый бетон), магнезит (магнезитовый бетон), плотность которых выше 2600 кг/м^3;

2) тяжелый (обычный) бетон, содержащий плотные заполнители (кварцевый песок, щебень или гравий из плотных каменных пород); плотность такого бетона 2100…2600 кг/м^3;

3) облегченный бетон, например, с кирпичным щебнем или крупнопористый (беспесчаный), плотность которого 1800…2000 кг/м^3;

4) легкий бетон, содержащий пористые заполнители (шлак, пемзу, туф), обычной плотной структуры или крупнопористый, плотностью1200…1800, чаще 1300…1500 г/м^3;

5) особо легкий бетон, очень пористый, ячеистый (пенобетон, газобетон) или крупнопористый с легкими заполнителями, плотность меньше 1200, чаще 500…800 кг/м^3

В зависимости от применения различают бетоны:

– обычный (для железобетонных конструкций: фундаментов, колонн, балок, перекрытий, сводов, мостов и т. п.);

– специального назначения (например кислотоупорный, жароупорный);

– гидротехнический (для плотин, шлюзов, облицовки каналов, водопроводно-канализационных сооружений и т. п.);

– для стен зданий (главным образом легкий бетон) и легких перекрытий;

– теплоизоляционный особо легкий (пено- и газобетон);

– для полов, тротуаров, дорожных и аэродромных покрытий.

В зависимости от вида вяжущих веществ бетоны подразделяются на цементные, цементно-полимерные, силикатные (на извести), шлакощелочные и др.

Бетон — один из основных строительных материалов. Он ценен тем, что ему можно придавать разнообразные свойства, изменяя в широких пределах прочность, плотность, теплопроводность и изготовлять из него сборные конструкции, изделия и монолитные сооружения различной формы и назначения.

Для изготовления бетона применяется несколько видов сырья.

Одним из основных видов сырья являются заполнители, занимающие 85…90 % всего объема бетона, которые могут быть природного, искусственного происхождения (например, песок), а также производиться из отходов промышленности (золы, шлаки, золошлаковые смеси). При приготовлении бетона такие заполнители укладывают строго горизонтально, бетоны получаются неоднородного состава. Содержание таких зерен ограничивается требованиями ГОСТа [56, 58].

Природные заполнители получают путем дробления горных пород (известняков, гранитов, мраморов, диабазов). Искусственные заполнители получают из природного сырья по специальным технологиям (керамзит). Заполнителями бетонов в больших объемах могут быть отходы — золы, шлаки, золошлаковые смеси.

Заполнителями могут быть крупные (щебни, гравий d = 5…70 мм или до 150 мм) и мелкие (d = 0,14…5 мм) пески. В бетоне должны находиться заполнители разных фракций (размеров). Делятся они по размерам ячеек сит: 0,14; 0,315; 0,63; 1,25; 2,5; 5; 10; 20; 40; 70 мм. В зависимости от формы зерен заполнители бывают неправильной и правильной (округлой) формы. Форма зерен влияет на плотность бетонной смеси. Заполнители с округлой формой образуют более пластичные бетонные смеси.

В зависимости от характера поверхности заполнители могут быть двух видов: с шероховатой поверхностью (щебень, дробленый песок); с гладкой окатанной поверхностью (гравий, речной и морской песок).

Применяют заполнители с игольчатой или пластинчатой формой зерен. При приготовлении бетона такие заполнители укладывают строго горизонтально, бетоны получаются неоднородного состава. Содержание таких зерен ограничивается ГОСТом.

В качестве основного заполнителя применяется песок, который в зависимости от минералогического состава может быть следующих трех составов: полевошпатный, кварцевый, известковый и др.

Лучшими для приготовления бетона являются кварцевые пески. В зависимости от происхождения применяются следующие виды песков: морские, речные (содержат мало пыли, имеют окатанную форму) и овражные, или горные (содержат много пыли и глины). В зависимости от модуля крупности ($М_{кр}$) пески бывают повышенной крупности (с модулем 3…3,5), крупные (2,5…3), средние (2…2,5), мелкие (1,5…2), очень мелкие (1…1,5).

Мелкие и очень мелкие пески в бетонах не применяются, так как содержат много пыли и глины, что требует большего расхода вяжущего вещества. Содержание пыли и глины ограниченно ГОСТом, их содержание в песке не должно превышать 2…5 %, что определяется методом отмучивания.

Не менее важным заполнителем бетонов является гравий, который состоит из более или менее окатанных зерен размером 3…70 мм. В нем могут содержаться зерна высокой прочности, например гранитные, и слабые зерна пористых известняков. Гравий обычно содержит примеси пыли, глины, иногда органических веществ, а также песка. При большом содержании песка такое сырье называют песчано-гравийной смесью.

В зависимости от происхождения различают гравий овражный (горный), речной и морской. Овражный (горный) гравий обычно загрязнен примесями, речной и морской — более чистые. Зерна морского и речного гравия вследствие истирания водой обычно имеют округлую форму, иногда со слишком гладкой поверхностью, не дающей прочного сцепления с цементным раствором, что понижает прочность бетона. Зерна овражного (горного) гравия более остроугольные.

При изготовлении бетона большое значение имеет максимально допускаемая крупность гравия, определяемая размером отверстия сита, на котором полный остаток не превышает 5 % общей навески. Прочность зерен гравия должна обеспечивать получение прочности бетона выше заданной на 20…50 %. В гравии допускается не более 1 % масс. глинистых, илистых и пылевидных примесей, количество которых определяют отмучиванием.

Не менее важным заполнителем является щебень, который получают путем дробления горных пород или дробления крупного камня. Прочность щебня из горных пород определяется его пределом прочности при сжатии. Показатель прочности щебня, получаемого из гравия служит показателем дробимости (Др). Др8, Др12, Др16, Др24 — марки по дробимости, цифры обозначают процентное содержание раздробленных зерен.

Для щебня ограничено содержание пыли и глины, то есть оно не должно превышать 1…2 %.

Существуют заполнители с игольчатой или пластинчатой формой зерен. При приготовлении бетона такие заполнители укладывают строго горизонтально, бетоны получаются неоднородного состава, содержание которых ограничивается требованиями ГОСТа.

Не менее важным в бетонной смеси являются условия ее затворения. Для приготовления бетона используется вода с pH = 4…12,5, которая не должна содер-

жать органических примесей, жиров, масел, нефтепродуктов, взвешенных частиц пыли, глины и песка. Так, например, органические примеси содержащие фенолы и сахара снижают гидратацию цемента.

В связи с таким составом бетонной смеси к ней применяются приведенные ниже требования и характеристики. Самая важная характеристика — удобоукладываемость, т. е. способность бетонной смеси после уплотнения заполнять форму, образуя плотную, однородную массу. Для оценки удобоукладываемости используют три показателя: подвижность, жесткость и связность смеси [137].

Подвижность бетонной смеси определяют по (удобоукладываемости) осадке стандартного конуса, с него оценивают подвижность пластичных бетонных смесей. Жесткость — время вибрирования, необходимого для уплотнения бетонной смеси. Жесткость смесей, у которых значение ОК = 0, характеризуют показателем жесткости, определяемым на приборе вискозиметре, который представляет собой металлический цилиндр диаметром 240 мм и высотой 200 мм. Цилиндр устанавливают на лабораторную виброплощадку со стандартными характеристиками частоты (50 Гц) и амплитуды колебаний (0,5 мм в ненагруженном состоянии), проводимой на виброплощалке. Общая масса диска с шайбой и штангой составляет около 2750 г, что создает при уплотнении пригруз 0,9 кПа. Включив виброплощадку, смесь подвергают вибрации до тех пор, пока цементное тесто не начнет выделяться из всех отверстий диска. В этот момент вибратор выключают. Время, необходимое для уплотнения смеси в приборе, называют показателем жесткости бетонной смеси (Ж) и выражают в секундах. В зависимости от удобоукладываемости различают жесткие и подвижные бетонные смеси [114].

На удобоукладываемость бетонных смесей оказывают влияние содержание цементного теста, воды, вид цемента, крупность и форма зерен заполнителей, соотношение между крупным заполнителем и песком, чистота заполнителей, поверхностно-активные добавки.

Основной характеристикой бетона является прочность. В основном, конструкционная прочность определяется на сжатие и на изгиб. Прочность характеризуется пределом прочности при сжатии стандартных образцов кубов 15×15×15 см. Можно использовать образцы 10×10×10 или 20×20×20 см, но тогда необходимо при расчете на прочность вводить переходные коэффициенты (для 10ОК k = 0,91, для 20ОК k = 1,05), определяемые по формуле

$$R_{сж} = kF/S, \qquad (13.1)$$

где F — предел прочности при сжатии; S — площадь поверхности.

Для определения прочности на растяжение или изгиб используются стандартные балочки 15×15×6 см, определяемые по формуле

$$R_{раст} = kFl^2/a^3,$$

где F — предел прочности при изгибе; l — пролет балки; a — сторона квадратного сечения (см).

Для испытания на растяжение используют образцы восьмерки и марки бетона М100, М200, М600 (цифры обозначают предел прочности при сжатии стандартных образцов в возрасте 28 сут). Класс бетона — это числовая характеристика

какого-либо его свойства, принимаемая с гарантированной обеспеченностью 0,95. Это значит, что установленное классом свойство обеспечивается не менее чем в 95 случаях из 100 и лишь в пяти случаях можно ожидать его невыполненным. Бетоны подразделяются на классы: В1; В1,5; В2; В2,5; В3,5; В5; В7,5; В10; В12,5; В15; В20; В25; В30; В40; В45; В50; В55; В60. Соотношение между классом и марками бетона по прочности при нормативном коэффициенте вариации V = 13,5 %.

13.2. Особенности технологий получения бетонов различного назначения

Свойства, области применения и основные требования к легким бетонам. Легкий бетон — эффективный материал, находящий в строительстве широкое применение. Конструкции из легких бетонов позволяют улучшить теплотехнические и акустические свойства зданий, значительно снизить их массу, эффективно решить проблему объемного и многоэтажного строительства [28, 49].

Применение легких 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 легкие бетоны, в соответствии с ГОСТ 25192, могут быть трех видов: плотные, поризованные и крупнопористые. Особой разновидностью легких бетонов являются ячеистые бетоны, имеющие равномерно распределенные поры в виде сферических ячеек, диаметр которых составляет 1…3 мм.

В зависимости от применяемого пористого заполнителя получают следующие виды легких 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).

Легкие бетоны производят как на минеральных, так и на органических вяжущих материалах. Из минеральных вяжущих широко применяют цементы, вяжущие автоклавного твердения, гипсовые вяжущие. Заполнители легких бетонов, так же как и вяжущие, могут иметь минеральный или органический состав. В строительной практике наиболее распространены легкие бетоны на природных или искусственных минеральных заполнителях.

Разновидностями легких бетонов на природных заполнителях являются пемзобетон, туфобетоны, опокобетоны и др.; на искусственных пористых заполнителях — керамзитобетоны, аглопоритобетоны, шлакопемзобетоны, золобетоны и др. Для производства легких бетонов возможно применять одновременно различные виды пористых заполнителей. Так, например, получают керамзитоперлитобетон, керамзитовермикулитобетон и др. Разновидностями легких 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 легкие бетоны подразделяются на конструкционные, в том числе конструкционно-теплоизоляционные, к которым дополнительно предъяв-

ляются требования по теплопроводности, и специальные (теплоизоляционные, жаростойкие по ГОСТ 20910, химически стойкие по ГОСТ 25246 и др.).

Теплоизоляционные материалы имеют объемный вес менее 500 кг/м^3, коэффициент теплопроводности до 0,2 ккал/(м·ч·°С). Конструкционные изделия имеют объемный вес 1400…1800 кг/м^3, марки по прочности не менее 50, морозостойкость не ниже Мрз15. Конструкционно-теплоизоляционные изделия имеют объемный вес 500…1400 кг/м^3, коэффициент теплопроводности не более 0,55 ккал/(м·ч·°С), прочность не менее 35 МПа [114].

Из легких бетонов изготавливают разнообразные конструкции: панели и блоки стен зданий, плиты совмещенных кровель и др. Стеновые панели выпускают с фасадными поверхностями, не требующими дополнительной отделки в построечных условиях. Отделку панелей производят плитками, декоративным бетоном, окраску их — 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 водном хозяйстве, для конструкций промышленных зданий.

Легкие бетоны отличаются от тяжелых наличием в зернах 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…1 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 легких бетонов характерны процессы самовакуумирования. В результате отсасывания воды из цементного теста зернами пористого заполнителя в последних защемляется определенное количество воздуха. Объем отсасываемой воды оказывается больше объема, вытесненного из заполнителей воздуха. Пузырьки защемленного в капиллярах воздуха в результате всестороннего сжатия имеют повышенное давление, отчего развивается градиент, способствующий уплотнению бетона, повышению сил сцепления в контактной зоне и прочности бетона.

Вследствие большей близости значений пористости и прочности заполнителей и цементного камня и их деформативных свойств напряжения, вызываемые внешними механическими воздействиями в легких бетонах, часто распределяются более равномерно, чем в тяжелых бетонах. Большая однородность легких бетонов достигается, если нет четко выраженной границы между раствором и зернами 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 легких бетонов при прочих равных условиях возрастает прочность и улучшаются деформативные свойства.

Плотность является важнейшим показателем качества легких бетонов. Различают плотность в сухом состоянии и при различной влажности. Первый по-

казатель является стандартным и для данного вида легкого бетона величиной постоянной, второй — зависит от условий приготовления и эксплуатации бетона. Значение плотности легкого бетона связано с основными показателями его качества: прочностью, теплопроводностью, проницаемостью и др. По этому показателю легкие 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 легких 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 тяжелых бетонов, прочность которых пропорциональна прочности растворной части, у легких бетонов эта зависимость имеет криволинейный характер с двумя участками. На первом участке повышение прочности раствора бетона происходит прямолинейно, например, за счет снижения В/Ц, на втором участке дальнейшее повышение прочности раствора не приводит уже к росту прочности бетона [49, 114].

Таким образом, на определенном пористом заполнителе при неизменном его содержании в бетоне можно приготовить легкий бетон лишь с определенной предельной прочностью. Для получения легкого бетона разных марок следует выбирать прочность заполнителя такой, чтобы обеспечить рациональное использование цемента, т. е. 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 требуемой его прочности. Чем меньше прочность заполнителя и больше его пустотность, тем при большем расходе цемента достигается бетоном максимальная прочность. Существенное влияние на прочность легких бетонов оказывает также содержание в нем крупного пористого заполнителя. Влияние концентрации заполнителя зависит от соотношения его прочности и прочности раствора.

Обычно при достаточно высокой прочности раствора в конструктивных легких бетонах увеличение концентрации заполнителя приводит к уменьшению прочности бетона. При малом различии в прочности раствора и бетона, например, в конструктивно-теплоизоляционных легких бетонах, максимальная прочность достигается при определенной оптимальной концентрации заполнителя

Для плотных легких бетонов, изготавливаемых с применением пористого песка, характерна более значительная прочность при осевом растяжении, чем для обычных тяжелых бетонов. Для конструктивно-теплоизоляционных легких 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 легкого бетона является класс бетона, устанавливаемый по прочности его 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 [49, 114].

Эффективность легкого бетона в значительной мере определяется величиной коэффициента конструктивного качества, представляющего отношение предела

прочности к плотности. Для легких бетонов на различных пористых заполнителях этот показатель колеблется в пределах от 0,025 до 0,26. По мере повышения прочности и с переходом к конструктивным бетонам различие в величине коэффициента конструктивного качества постепенно уменьшается.

Особенности деформативных свойств легких бетонов обусловлены их относительно низким модулем упругости. При равных напряжениях деформации конструкций из легких бетонов могут превышать деформации тех же конструкций из тяжелого бетона в 1,5…2 раза. Предельная сжимаемость и растяжимость легких плотных бетонов в1,5…2 раза больше, чем у тяжелых равнопрочных бетонов. Более высокие деформативные свойства легких бетонов обусловливают повышенную трещиностойкость изделий на их основе.

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

Водонепроницаемость легких бетонов не снижается с применением пористых заполнителей низкой скорости фильтрации воды через легкие бетоны, что объясняется высокой плотностью их контактной зоны, наличием уплотненной оболочки цементного камня вокруг зерен заполнителя. При создании необходимой плотной структуры легкие бетоны, так же как и тяжелые, надежно защищают от коррозии арматуру. Если бетон имеет недостаточную плотность, то арматуру необходимо покрывать защитными покрытиями: цементно-битумными, цементно-казеиновыми материалами.

Морозостойкость легких бетонов при правильно подобранном составе не ниже морозостойкости тяжелых. Основным и технологическими приемами, влияющие на повышение морозостойкости сводятся главным образом к одному из способов регулирования пористости [69]. Наиболее широко применяется уменьшение количества воды затворения (В/Ц), приводящее при постоянной степени уплотнения бетонной смеси 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 жестких бетонных смесей или водоредуцирующими добавками. Сульфатостойкий белитовый цемент с пониженным содержанием C_3S и C_3A при твердении создает тонкодисперсную структуру с повышенной релаксационной способностью, что позволяет получать требуемую морозостойкость бетона при большом объеме капиллярных пор. Классическим приемом повышения морозостойкости бетона, как указывалось выше, является увеличение объема резервной пористости за счет воздухововлечения, или газообразующих добавок, создающих в бетоне равномерное распределенные газонаполненных пузырей диаметром 100…500 мкм, позволяет в 1,5…3,5 раза повысить морозостойкость бетона.

На кафедре «Строительные материалы» ЮУрГУ проведены исследования влияния содержания шлака в цементе на прочность и морозостойкость бетона, при этом использовались различные наполнители (песок кварцевый и гранулированный ще-

бень), цементы с одинаковым химическим и минералогическим составами (клинкерный и шлаковый) при различных условиях обработки цементного теста [60].

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, причем после тепловлажностной обработки скорость набора прочности бетона на шлакопортландцемете выше, чем на портландцементе. Характерной особенностью пропаренного бетона на шлакопортландцементах 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 F300…F400 и более и до двух раз превышать морозостойкость пропаренного бетона на портландцементе, в том числе и при цикличном замораживании до 223 К.

4. Набольшая морозостойкость О выше марки F400 отмечается для пропаренных бетонов на шлакопортландцементе, содержащем 45…50 % шлака.

Состав и свойства сырья, применяемого для производства легких бетонов. Для производства легких бетонов применяют портландцемент, быстротвердеющий портландцемент и шлакопортландцемент. В качестве заполнителей для легких бетонов используют, как указывалось ранее, природные и искусственные сыпучие пористые материалы с насыпной плотностью не более 1200 кг/м^3 при крупности зерен до 5 мм (песок) и не более 1000 кг/м^3 при крупности зерен 5…40 мм (щебень, гравий) [56, 87].

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 счет 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 определенную 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 зерен, зерновой состав, водопоглощение, деформативность, морозостойкость, стойкость против распада, теплопроводность, Наиболее широко в легких бетонах применяют крупный пористый заполнитель фракции 10…20 мм, а также возможно использование фракций 5…10 и 20…40 мм. Объем межзерновых пустот уменьшается по мере приближения к единице коэффи-

циента формы заполнителя — отношения наибольшего размера зерна к наименьшему. Для гравия объем межзерновых пустот меньше, чем для щебня.

Требования к качеству искусственным заполнителям 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 % [66, 67].

Наибольшее распространение получил пластический способ, при котором из рыхлого глинистого сырья после предварительной переработки до состояния пластичной массы формуются 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 1050 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 определенная марка керамзита по прочности. Заполнитель не должен содержать известковых и других включений, обусловливающих 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/м^3 должно составлять не более 25 %, 450…600 кг/м^3 — 20 %, 700…800 кг/м^3 — 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 сырье дробят, смешивают, увлажняют и гранулируют. Зерновой состав шихты должен обеспечивать ее оптимальную газопроницаемость.

Основная технологическая операция при производстве аглопорита — спекание шихты на решетке агломерационной машины непрерывного или периодического действия. Под решеткой в вакуум-камере создают разрежение, благодаря которому происходит просос воздуха через шихту. За счет горения угля в шихте развивается температура до 1300 К и выше, что приводит к ее спеканию в виде пористой остеклованной массы. Спекшийся 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 спекшийся корж, а обожженные гранулы. Сущность технологии производства аглопоритового гравия заключается в получении сырцовых зольных гранул крупностью 10…20 мм, укладке их на колосники ленточной агломерационной машины слоем толщиной 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 создается 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 четырех 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). Расчеты показывают, что замена 1 млн $м^3$ привозного природного щебня аглопоритовым гравием из золы местной ТЭС лишь за счет сокращения транспортных расходов при перевозках на расстояние 500…1000 км дает экономию около 2 млн руб.

Шлаковая пемза (термозит) — один из наиболее эффективных видов искусственных пористых заполнителей. Ее 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 $м^3$ шлаковой пемзы в пять раз ниже, чем на другие пористые заполнители, а производительность труда в четыре-пять раз выше.

Вспученный перлит — вспученная вулканическая стекловидная порода, содержащая 65…75 % аморфного кремнезема и около 1…2 % связанной воды. При термической обработке в диапазоне температур 1250…1550 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 сырье часто подвергают предварительной термической обработке с целью предотвратить последующее растрескивание породы и получения вспученного перлита с наименьшей плотностью. В этом случае при температуре 250…450 °С удаляется свободная и слабосвязанная вода [36].

На качество готового продукта, характер и степень его вспучивания влияет размер зерен. Оптимальным размером зерен обжигаемого перлита считают 5…15 мм. Перлитовый щебень выпускают четырех марок по объемной массе: 300, 400, 500 и 600. Потери массы его при 15-кратном замораживании и оттаивании должны быть не более 10 %. По мере увеличения объемной массы с 300 до 600 допустимое водопоглощение за 1 ч для перлитового щебня уменьшается от 75

до 30 %. Перлитовый песок — наиболее легкий из пористых песков. Для легких бетонов пригоден перлитовый песок с минимальной насыпной плотностью 200. Содержание пылевидных фракций в нем не должно превышать 10 %.

Особенности получения легких поризованных бетонов различного назначения. Легкие бетоны находят все большее применение в строительстве благодаря меньшей плотности при достаточно большой прочности и ряду сравнительно благоприятных свойств — повышенной долговечности, морозостойкости, водонепроницаемости, огнестойкости, коррозионной стойкости, меньшей теплопроводности и стоимости. Преимущественная минеральная основа легких бетонов и отсутствие вредных примесей в используемом сырье делает эти бетоны экологически чистыми и безопасными. Соблюдение этих условий позволяет эффективно использовать легкие бетоны в несущих сборных и монолитных конструкциях — колоннах, плитах перекрытий, балках, фермах, пролетных строениях мостов, куполах, каркасах высотных зданий, силосах, элеваторах и др. 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 [66, 67].

Поризованный бетон отличается от обычного плотного легкого тем, что содержит в цементном камне большое количество воздушных пор. Поризация позволяет снизить плотность и улучшить теплотехнические свойства легкого бетона на пористых заполнителях. Она применяется в случае, когда отсутствует пористый песок или свойства заполнителей не позволяют получить легкий 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 [56, 67].

Плотность поризованного керамзитобетона составляет 700…1400 кг/м^3, из него изготавливают стеновые панели и крупные блоки, совмещенные 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 подвергаемых систематическому увлажнению водой, применяется бетон Мрз25, для цокольных панелей и блоков — Мрз35 [66].

При использовании изделий в условиях относительной влажности воздуха более 70 % на их внутреннюю поверхность наносится защитное пароизоляционное покрытие и производится защита 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 нейтрализованную воздухововлекающую (СНВ), омыленную канифоль и др. Добавки приготавливают в виде водных растворов определенной концентрации и дозируют с помощью специальных дозаторов.

При поризации легких бетонов максимальный объем вовлеченного воздуха достигает 12 %. На объем вовлеченного воздуха влияют вид и количество добавки,

свойства заполнителей, условия и режим приготовления смеси. С увеличением содержания крупного пористого заполнителя до определенного предела объем вовлеченного воздуха резко возрастает и тем в большей мере, чем мельче и легче зерна.

Воздухововлечение увеличивается также с уменьшением плотности песка и со снижением количества мелких и пылевидных зерен. 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 достигаются требуемое воздухововлечение и однородная структура поризованного раствора. Для лучшей поризации легких бетонных смесей применяют более интенсивное перемешивание, при котором уменьшается размер пузырьков и повышается стабильность смеси.

При объеме вовлеченного воздуха 12 % плотность керамзитобетона уменьшается на 100…150 кг/м^3 при керамзитовом песке и на 200…250 кг/м^3 — при кварцевом. Воздухововлечение не только снижает плотность бетона, оно позволяет пластифицировать бетонные смеси и при объеме воздуха 8…12 % уменьшить расход воды на 30…40 л/м^3. Поризация растворной составляющей легких бетонов способствует получению более связанной и нерасслаивающейся бетонной смеси.

13.3. Особенности получения керамзитобетона повышенной прочности

Для изготовления конструкций покрытий и перекрытий гражданских и промышленных зданий, а также трехслойных 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 около 70 % зерен 10…20 мм и 30 % — 5…10 мм. Марка керамзита по прочности выбирается в зависимости от марки керамзитобетона. Для получения керамзитобетона М200, например, марка керамзита по прочности может быть в пределах П100…П250, а для керамзитобетона М400 — марка керамзита П250 и П350 [26, 88].

Для получения высокопрочного керамзитового гравия применяют глины с содержанием не более 70 % SiO_2, 12 % $A1_2O_3$ и 10 % Fe_2O_3 + FeO. По мере повышения в сырье содержания оксида алюминия улучшается его качество. Для увеличения в сырье содержания $A1_2O_3$ в шихту вводят добавки зол, тугоплавких глин. При необходимости вводят также железосодержащие добавки, а также 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.

Легкие бетоны М200…М500 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 и ограниченный расход цемента, достаточным лишь для обволакивания зерен 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 они имеют малую теплопроводность.

Крупнопористые легкие 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 м^3 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 зерен которого в 1,5…2 раза превышает марку бетона. Причем предпочтение отдается 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 зерна заполнителя и не стекать с них при укладке бетона.

Крупнопористый бетон укладывают в форму или опалубку легким трамбованием, штыкованием или кратковременным вибрированием, не вызывающим расслоение. Плотность крупнопористого бетона составляет 400…1200 кг/м^3. 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 тяжелого бетона, прямо пропорциональна активности цемента. Крупнопористые бетоны имеют достаточно высокую морозостойкость, чему способствует наличие плотной оболочки цементного камня вокруг зерен заполнителя. При использовании различных заполнителей морозостойкость крупнопористого бетона достигает 50…100 циклов.

13.4. Использование металлургических шлаков для закладочных смесей

В применяемых закладочных смесях в качестве вяжущего преимущественно используется цемент, дорогой и энергоемкий, а также природные заполнители (песок, гравий, дробленые горные породы и т. д.). Исследование методов активации шлаков и разработка составов и технологий бесцементных строительных материалов на их основе с использованием техногенного сырья имеет огромное значение, особенно для Челябинской области, в связи с тем, что в ней большой объем выработок, требующих рекультивации.

В связи с этим проводились исследования по применению отходов производств для изготовления закладочной смеси [93, 94]:

1) исследовали состав и структур накопленного техногенного сырья;

2) разрабатывали метод активации металлургических шлака и на их основе композиционного вяжущего для состава твердеющей закладочной смеси;

3) определяли оптимальный состав композиционного бесцементного вяжущего на основе активированных металлургических шлаков и других отходов;

4) обосновывали возможности создания твердеющей закладочной смеси из указанных вторичных минеральных ресурсов;

5) разрабатывали технологию производства твердеющей закладочной смеси с использованием указанного техногенного сырья и ее практическое опробование. Решение этой задачи производилось путем применения следующих методов обработки металлургических шлаков и горелых пород [93].

1. Для активации мартеновского шлака, относящегося к числу ультраосновных и имеющего коэффициент основности 2, проводить механохимическую обработку его совместно с горелыми породами шахтных отвалов, являющимися ультракислыми и имеющими коэффициент основности 0,1.

2. При помоле в планетарной мельнице сталеплавильного выпускаемого шлака с добавкой активатора в виде горелых шахтных пород (от 5 до 25 % масс., в зависимости от вида и состава шлака) до удельной поверхности 340…350 $м^2/кг$ происходит взаимодействие свободного оксида кальция с аморфным кремнеземом, что снижает содержание в смеси свободного оксида кальция в два раза.

3. Механохимическая активация в планетарных мельницах смеси измельченных техногенных продуктов, включающей, масс.%: сталеплавильный шлак — 70…90, горелую породу — 5…25, с добавлением шлама, нейтрализованного известью электролита, отработанных кислотных тяговых аккумуляторов — 7…8 (ρ = 1,266 $г/см^3$), обеспечивает получение бесцементного водостойкого вяжущего, бетоны на основе которого имеют прочность при сжатии в возрасте 28 сут 6,6…7,9 МПа, что объясняется взаимодействием оксидов кальция, алюминия и кремния с образованием новых фаз, обладающих гидравлической активностью.

4. Использование композиционного бесцементного вяжущего из механохимически активированных отходов производства позволяет получать при введении 150…230 $кг/м^3$ металлургического шлака в качестве заполнителя (в зависимости от вида и состава шлака) твердеющую закладочную смесь с прочностью при сжатии 9,8…11,7 МПа и средней плотностью 1950…2000 $кг/м^3$. Физико-механические свойства такой закладочной смеси удовлетворяют требованиям нормативов, а по прочностным показателям превосходит аналогичные бесцементные составы.

Анализ физико-химических показателей процессов и вяжущих свойств указанного шлака показал, что предварительная комбинированная механохимическая активация низкоактивного шлака позволяет применять его в производстве бесцементного композиционного вяжущего и на его основе получать закладочную смесь. В качестве вяжущего и мелкозернистого заполнителя для приготовления бесцементной твердеющей закладочной смеси применялся выпускаемый сталеплавильный шлак (мартеновский ООО «Сталь НК», конверторный ОАО «ЗСМК»), содержащий силикат кальция ($CaO_2 \cdot SiO_2$), алюмосиликат (Al_2SiO_3), небольшую примесь MnO, и соединение Mn-Fe-Si-O, а также магнетит (Fe_3O_4) [57].

Применяемые горелые породы шахтного отвала (шахта «Абашевская») имеют среднюю плотность 1,8 г/см^3, содержащий, масс.%: глинистые сланцы — 48, песчанистые сланцы — 27, песчаники — 20, углистые сланцы — 3, карбонатные породы — 2. При исследовании был использован также шлам, получаемый нейтрализацией известью электролита отработанных кислотных тяговых и стартерных аккумуляторов шахты «Абашевская». Химический состав исследованных материалов приведен в табл. 13.1 [94].

Таблица 13.1

Химический состав исследованных отходов, масс.%

Сырье	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	R_2O	SO_3	П. п. п.
Шлак	10…35	2…11	1…27	3…28	1…15	12…36	4…22	9…10	0,1…1	0…0,8
Горелые породы	44…77	9…20	4…6	0,3…1,5	0…0,2	0,7…11,5	0,3…0,7	—	0,3…1	0,6…3,7

При определении свойств указанных отходов применялись стандартные методики испытаний, соответствующие ГОСТам и другим нормативным документам с использованием все современных высокоэффективных приборов и оборудования.

Для определения состава вяжущего производился расчет соотношения компонентов и осуществлялось совместное измельчение сталеплавильного шлака и горелых пород в планетарной мельнице с энергонапряженностью (>10g), что повысило активность шлака. При этом в связи с взаимодействием $Ca_{освоб}$ с кремнеземом значительно снизилось его содержание наряду с повышением удельной суммарной поверхности смеси.

Активатор готовили, используя результаты изучения взаимодействия шлака и водного раствора серной кислоты. Испытания проводили на образцах-кубах с гранью 20 мм, изготовленных из указанного шлака текущего выхода и горелых пород, размолотых в шаровой мельнице до удельной поверхности 300…320 м^2/кг и затворенных раствором серной кислоты, при водошлаковом отношении 0,4. Образцы выдерживались в естественных условиях при температуре 18…20 °С в течение 28 сут. Оптимальной является концентрация раствора H_2SO_4, равная 20 % 2,33 моль/л [94].

Серная кислота при обработке шлаков взаимодействует с оксидом кальция с образованием двух водного сульфата кальция по реакции

$$Ca_{освоб} + H_2SO_4 \cdot H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O. \quad (13.1)$$

Одновременно с образованием гипса кислота, активирует поверхности шлака и горелой породы, способствует формированию новообразований. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) в исследуемой пробе обнаружено наличие гипса, оксида железа Fe_2O_3 (гематита) и SiO_2 (кварца). В незначительном количестве содержатся $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит), Fe_3O_4 (магнетит) и FeO (вюстит).

Термический анализ пробы подтвердил наличие гипса, ступенчатая дегидратация которого отмечена эндоэффектом при 135…200 °С. Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} показывает эндоэффект при 700 °С. Под электронным микроскопом пробы наблюдаются короткостолбчатые кристаллы длиной от 1 до 5 мкм, толщиной 0,2…0,8 мкм. Кристаллы не образуют скоплений, расположены хаотично.

Дальнейшие исследования процессов проводились с использованием техногенного сульфатного сырья (шлама, полученного нейтрализацией шлака отработанным электролитом тяговых и стартерных кислотных аккумуляторов ОАО шахты «Абашевская», ОУК «Южкузбассуголь»). Шлам представляет собой обводненный гель, обладающий высокой пластичностью, содержащий легкорастворимую соль — сульфат свинца. Характеристики состава: плотность раствора — 1224 кг/м^3; показатель активности водородных ионов (pH раствора) <1; содержание в растворе сульфат-ионов SO_4^{2-}— 28,23 %; содержание в растворе ионов свинца $РЬ^{2+}$ — 0,14 %. Объем шлама подбирался экспериментально по влиянию на прочность шлакового вяжущего. Оптимальное содержание шлама составляет 10…14 %.

В результате экспериментальной проверки установлено, что оптимальное соотношение компонентов (достижение максимальной прочности при введении минимального количества горелой породы) равно масс.%: оптимальное количество горелой породы для мартеновского шлака — 20...30, для конверторного шлака — 5...10. В результате исследований определен следующий состав шлаковых вяжущих, масс.%: 1) выпускаемый мартеновский шлак — 70...78; горелая порода — 23...25; шлам — 7; 2) выпускаемый конверторный шлак — 85…90; горелая порода — 5...6; шлам — 7...8 [95].

Физико-механические свойства полученного шлакового вяжущего из активированной смеси оптимальных составов получается вяжущее водостойкое (коэффициент размягчения > 0,8). Наибольший показатель прочности вяжущего получен при продолжительности переработки смеси в планетарной мельнице 8…10 мин (удельная поверхность смеси 340…350 м^2/кг). При дальнейшей переработке смеси (более 10 мин и удельной поверхности 370 м^2/кг) снижается прочность образцов. Основные минералы полученного вяжущего — гипс и монтичеллит, а также гидросульфоалюминат кальция (эттрингит) в виде тонких пластинчатых кристаллов длиной 15 мкм.

При исследовании под растровым микроскопом обнаружены кварц и вюстит. В пробе на основе мартеновского шлака установлено наличие магнетита и гематита, следы моносульфогидроалюмината кальция (отчетливо видны в виде столбчатых кристалллов толщиной до 0,5 мкм). Показатели сульфатного вяжущего: с мартеновским шлаком для вяжущего с конверторным шлаком — марка 50 и 75 [57]: тонкость помола (проход через сито с сеткой № 008 по ГОСТ 6613) — 47,5…45 масс.%; водошламовое отношение — 0,43…0,40; расплыв конуса — 16,20…14,40 см; насыпная плотность в рыхлом состоянии — 1660…1460 кг/м^3; насыпная плотность в уплотненном состоянии — 1830…1610 кг/м^3; начало схватывания — 24…20 ч; конец схватывания — 50…45 ч; прочность при естественном твердении 7 сут при растяжении на изгиб и при сжатии соответственно равны 1,60…4,76 и 3,98…5,68 МПа; прочность при естественном твердении 28 сут при растяжении на изгиб и при сжатии — 1,94…6,60 и 4,83…7,88 МПа.

В результате проведенных исследований установлено:

1. Прочность твердеющей закладочной смеси увеличивается с повышением плотности электролита в составе шлама. Лучшие показатели по прочности имеет твердеющая закладочная смесь оптимального с использованием шлама плотностью 1266 кг/м^3.

2. Оптимальное количество мелкозернистого заполнителя для твердеющей закладочной смеси составляет, масс.%: для мартеновского шлака — 15, для конверторного шлака — 9...11.

3. Лучшие результаты получены при продолжительности переработки смеси в течение 6…8 мин. Прочность смеси на основе мартеновского шлака — 9,8 МПа, а для смеси на основе конверторного шлака — 11,7 МПа. При дальнейшей переработке смеси (более 10 мин) происходит снижение прочностных показателей.

4. При применении вместо природного сырья техногенных отходов, не требующих дополнительной переработки, значительно увеличиваются объемы утилизируемых отходов, улучшается экологическая среда региона. Условный годовой экономический эффект при объеме производства 395 000 м^3/год от внедрения результатов исследований составит: для состава с мартеновским шлаком — 22,47 млн руб; для состава с конверторным шлаком — 20,10 млн руб. (патент РФ № 2348814, Е21 15/00, 2009).

13.5. Перспективная технология получения закладной смеси

Известен состав закладочной смеси, включающий молотый гранулированный доменный шлак — вяжущее, инертный заполнитель и воду, в качестве вяжущего содержит указанный кислый шлак, содержащий частиц менее 1 мкм — 4,3 %, менее 3 мкм — 12,6 %, менее 5 мкм — 17,2 %, и молотый доломит, содержащий частиц менее 1 мкм не менее 10 %, в качестве инертного заполнителя — отходы мокрой магнитной сепарации железистых кварцитов, содержащие частиц менее 1 мкм не менее 3,4 %. Дополнительно состав содержит поверхностно-активную добавку — суперпластификатор СП-1 при следующем соотношении компонентов, масс.%: указанный шлак — 12, указанный доломит — 10, указанные отходы — 60, вода — остальное, суперпластификатор СП-1 — 0,5 % от шлака (патент РФ № 2425980, МПК Е21F 15/00, 2011).

Указанный состав закладочной смеси имеет следующие недостатки: не экономично применять для закладной смеси дефицитное сырье; сложная технологическая схема процесса подготовки компонентов смеси.

Известна твердеющая бесклинкерная закладочная смесь (патент РФ № 2275505, 2006), включающая измельченное известьсодержащее вяжущее в виде активного алюмосиликатного материала и обожженных карбонатных пород, воду затворения, флегматизатор, заполнитель, который содержит обожженные при 900…1200 °С карбонатные породы с содержанием активных окисей кальция и магния CaO + MgO в них не менее 40 % и не более 9,1 % от массы смеси, измельченные до остатка на сите 0,08 мм не более 15 %; в качестве активного алюмосиликатного материала — обожженный мергель или обожженную глину, либо обожженные хвосты обогащения кимберлитовых руд, либо гранулированный доменный шлак. А вода затворения содержит флегматизатор при соотношении

компонентов в закладочной смеси, масс.%: активный алюмосиликатный материал — 5,6…33,2; обожженные карбонатные породы — 1,0…16,7; вода затворения с флегматизатором — 10,6…27,5; заполнитель — остальное.

В качестве карбонатных пород используют вмещающие породы кимберлитовых месторождений, в качестве заполнителя — песок и/или хвосты обогащения, и/или измельченную алюмосиликатную породу — туф, и/или диабазовую породу, и/или карбонатную породу, в качестве флегматизатора — лигносульфонат технический (ЛСТ) или суперпластификатор С-3 и ЛСТ, взятые в соотношении 2:1.

Недостатками такой закладочной смеси являются: высокий расход энергии на подогрев сырья; сложная технологическая схема процесса.

Известен состав закладочной смеси, включающей цемент, молотый доменный гранулированный шлак, инертный заполнитель и воду, отличающийся тем, что в качестве инертного заполнителя используют аморфные осадки нейтрализации серной кислоты известняком, предварительно обработанные водным раствором гидроксосульфата железа (III) $Fe(OH)SO_4$, при следующем соотношении компонентов, масс.%: цемент — 4,0…6,8; молотый доменный гранулированный шлак — 9,7…16,5; аморфные осадки нейтрализации серной кислоты известняком — 31,7…40,8; гидроксосульфат железа (III) — 1,2…2,0; вода — остальное (патент РФ № 2186989, E21F 15/00, 2002).

Указанный способ имеет следующие недостатки: низкая прочность закладочной смеси; высокий расход серной кислоты для закладки и для подготовки заполнителя.

Наиболее близким по технической сущности является состав закладочной смеси для заполнения горных выработок при подземной разработке месторождений полезных ископаемых, включающий сталелитейный шлак текущего выхода и активизатор — шлам, отличающийся тем, что дополнительно содержит горелые породы шахтного отвала. В качестве активизатора используют шлам, полученный в результате нейтрализации известью отработанных электролитов тяговых кислотных аккумуляторов, при следующем соотношении, масс.%: шлак сталелитейный — 69…70; горелые породы шахтных отвалов — 33…23; шлам, полученный в результате нейтрализации известью отработанных электролитов тяговых кислотных аккумуляторов, — 9…7 (патент РФ № 2348814, E21F 15/00, 2009).

Однако этот состав имеет следующие недостатки: низкая прочность закладочной смеси при сжатии в возрасте 28 сут, равная 9,82 МПа; низкий объем производства из-за периодического измельчения смеси в шаровой мельнице.

Технической задачей изобретения является повышение прочности закладочной смеси, увеличение объемов утилизируемых техногенных отходов и улучшение экологического состояния окружающей среды.

Поставленная техническая задача решается за счет того, что состав закладочной смеси для заполнения горных выработок, включают отходный металлургический шлак и активизатор, причем, согласно изобретению, в качестве отходного шлака содержит шлак нике-левого производства, в качестве активизатора используется шлам активирующей добавки, получаемый нейтрализацией шлака ферросиликокальция отработанной гидролизной серной кислотой. Кроме того, смесь дополнительно содержит хвосты сепарации горных выработок, при следующем

соотношении, масс.%: шлак никелевого производства — 22…24; хвосты сепарации горных выработок — 66…68; шлам активируюшей добавки — 11…12.

Никелевый шлак, содержащий, масс.%: SiO_2 — 43,8; Al_2O_3 — 7,3; CaO — 12,5; FeO — 24,5; MgO — 10,8 и Ni — 0,17, применяется для изготовления бетона марок 300, 400 и 600. Известно, что добавка такого шлака к сырьевой смеси строительного кирпича в количестве 2…5 % повышает его прочность, а из шлака с добавкой жидкого стекла изготавливают высокой прочности и химической стойкости огнеупорные замазки, то есть такой шлак, в связи с содержанием в нем оксидов кремния, алюминия, кальция, после измельчения обладает вяжущим свойством и при затворении его водой образует камень, прочность которого зависит от тонкости измельчения и изменяется от 7,6 до 7,9 МПа. Однако, несмотря на это, такой шлак не находит широкого промышленного применения и в огромных объемах накапливается в отвалах. Хвосты сепарации горных выработок шахты «Центральная» (г. Карабаш) содержат, масс.%: SiO_2 — 34…61; Al_2O_3 — 6…12; CaO — 0,8; Fe_2O_3 — 6…12. Песчаная фракция составляет около 30 %, щебень и дресва — 70 %, объем хранилища — около 0,1 млн $м^3$. Указанные отходы не используются и под действием атмосферных осадков разрушаются.

Шлам активирующей добавки, содержащий 8...9 % оксида кремния и 62…64 % гипса, получают путем нейтрализации шлака ферросиликокальция, содержащего, масс.%: SiO_2 — 28…32; CaO — 64…67; MgO — 0,2…0,3; Al_2O_3 — 1…2, FeO — 0,2…0,5, отработанной гидролизной серной кислотой производства диоксида титана (около 1 тыс. т находится на хранении в ОАО «Челак»), содержащей 75 % H_2SO_4 и примеси сульфатов титана, железа, алюминия. В настоящее время шлак ферросиликокальция частично используется для изготовления различных строительных материалов и повторно в процессе получения ферросплавов, а гидролизная кислота, в связи с остановкой цехов по производству пигментов, в количестве около 1 тыс. т находится на временном хранении в емкостях и не находит пока широкого промышленного применения, несмотря на высокую концентрацию серной кислоты. При добавлении к шламу активирующей добавки в количестве <11 % прочность закладной смеси недостаточная, а при добавке >12 % не получается необходимая ее консистенция.

Закладочную смесь получают путем смешения никелевого шлака, хвостов сепарации горных выработок и предварительно приготовленного в реакторе шлама-активатора, обработкой шлака ферросиликокальция указанной гидролизной кислотой до pH = 6,5…7,0, и водошламовым отношением 0,4, при тщательном перемешивании смеси. Затем полученная смесь подается в шаровую мельницу в указанном процентном соотношении и измельчается до размера частиц 420…430 $м^2/кг$, при этом происходит химико-механическая активация смеси. При обработке шлака ферросиликокальция гидролизной кислотой в реакторе повышается температура до 140…150 °С и протекает реакция (13.1) с образованием гипса.

Известно, что природный гипс обладает повышенным вяжущим свойством только после его термической обработки в запарочных аппаратах (паровых котлах) при температуре 140…190 °С в течение 1,0…1,5 ч, где происходит перекристаллизация α-полугидрата гипса в β-полугидрат по приведенным выше реакции, и строительные изделия, получаемые из такого гипса, имеют прочность при сжатии через 1,5 ч от 40 до 55 Мпа [191, т. 1, с. 715].

Ввиду вышеизложенного в шламе активирующей добавки образуется такого состава гипс, который значительно повышает прочность получаемой закладной смеси. Кроме того, при измельчении смеси указанного состава в молотковой дробилке происходит химико-механическая активация смеси, что также повышает ее прочность и увеличивает объем перерабатываемых отходов.

Для определения прочности образцов полученную готовую смесь заливают в форму для образцов-кубов со стороной 7,07 см и выдерживают образцы при температуре 20±3 °С и относительной влажности воздуха 95±5 % (ГОСТ 310.4-81). Испытания проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 310.2, ГОСТ 310.3, ГОСТ 310.4. В результате проведенных испытаний было установлено, что прочность образцов из состава заявляемой закладочной смеси составила 13...16 МПа, что превышает прочность прототипа (8,6…9,8 МПа).

В связи с тем, что для изготовления закладочной смеси используются производственные отходы, которые хранятся в регионах без утилизации и составляют запасы в тысячи тонн, происходит улучшение экологии окружающей среды.

Таким образом, получается состав закладочной смеси для заполнения горных выработок, включающий отходный металлургический шлак и активизатор, отличающийся тем, что в качестве отходного шлака содержит шлак никелевого производства, в качестве активизатора — шлам активирующей добавки, получаемый нейтрализацией шлака ферросиликокальция отработанной гидролизной серной кислотой, кроме того, смесь дополнительно содержит хвосты сепарации горных выработок, при следующем соотношении, масс.%: шлак никелевого производства — 22…23; хвосты сепарации горных выработок — 66…68; шлам активирующей добавки — 11…12.

По результатам исследований, проведенным на заводе ОАО «Челак», применена технология переработки отработанной гидролизной кислоты и на ее основе разработан способ получения высокого качества закладной смеси приведенного выше состава, получен патент № 3721566, E2F 15/00, 2020.

Глава 14
ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ ПРИМЕНЕНИЕМ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

14.1. Огнеупорные легковесные жаростойкие изделия из отходов производств

Сырье, применяемое для изготовления шамотных огнеупоров. Шамотные легковесные изделия получают неновым способом, отличительными особенностями которого является высокая степень измельчения сырья. Так, например, при получении шамота марки ШЛБ-0,8 применяется шамот с удельной поверхностью 5500…6000 см^2/г, а для изделий марки ШЛБ-0,4 — 800…900 см^2/г. Составы шихт, применяемых для изготовления шамотных изделий, приведен в табл. 14.1 [65, 163].

Таблица 14.1

Состав шихт шамотных изделий (расход материалов), %

Марка изделия	Глина	Шамот	Перлит	Пенообразователь	Влажность пеномассы
ШЛБ-0,8	15…20	80…85	—	1,5…1,7	35…37
ШЛБ-0,4	55…60	30…33	10…12	2,3…2,5	57…62

При повышенном содержании в шихте глины для снижения усадочной деформации и коробления изделий в нее вводят добавку перлита. В связи с высокой влажностью заготовок сушку шамотных изделий до остаточной влажности 3…4 % проводят от 36 до 72 ч, а обжиг изделий ведут в зависимости от их вида при температуре 1250 °С в течение от 17 до 20 ч. Для производства таких изделий применяют также технологию формования шамотных изделий путем введения в формовочные массы пористых заполнителей, в качестве которых применяют вермикулит, перлит, стеклопор, а также туф и др. В связи с тем, что в природе нет сырья, обладающего высокой огнеупорностью, такие добавки получают промышленным путем. Формовочная масса содержит 65…70 % получаемых обжигом пористых шамотных гранул размером от 0,5 до 10 мм, а в качестве связующего применяют огнеупорную глину.

Пористые шамотные гранулы получают из пеномассы, которую сушат, обжигают измельчают, или из отходов (брак, обрезки), образующихся в производстве ультралегковесных изделий. Формуют пеношамотную массу путем легкого уплотнения или трамбования, а обжиг изделий проводят при температуре 1320 °С. Преимущество такой технологии — низкая усадка изделий при сушке и обжиге, что позволяет получать более точные изделия, с повышенной термической стойкостью по сравнению с пенолегковесными, полученными по обычному способу. Однако средняя плотность таких изделий равна 1 г/см^3 и выше, что требует введения большего количества огнеупорной глины.

Для приготовления легких бетонов применяют в качестве связующего портландцемент, быстротвердеющий портландцемент и шлакопортландцемент, а в качестве заполнителей используют природные и искусственные сыпучие пористые материалы с насыпной плотностью не более 1200 кг/м^3 при крупности зерен до 5 мм (песок) и не более 1000 кг/м^3 при крупности зерен 5…40 мм (щебень, гравий) [65].

Отдельные виды огнеупорных теплоизоляционных изделий получают из алюмосиликатов (шамотные легковесы), высокоглиноземистого (дистенсиллиманитовые легковесы) сырья и чистых оксидов. Такого вида изделия применяются в двух главных направлениях. Первое — тепловая защита металлургического и энергетического оборудования и агрегатов. Второе направление связано с использованием развитой поверхности высокопористых огнеупоров, применяемых в виде фильтров, газораспределителей, катализаторов технологических процессах, протекающих при высоких температурах.

Использование отходов каолина для производства огнеупорных бетонов. Получаемые в процессе обогащения каолиновых руд пески содержат после дополнительной отмывки 21,9 % глины, 66,7 % оксида кремния и 2,4 % оксида калия. Минералогический состав песков содержит, масс.%: кварца — 80; слюды — 5,0; гальки — 10…15 [69]. Шламы, получаемые при обогащении каолина, представляют собой смесь глинистых материалов, слюды и пылевидного кварца. На предприятии накоплено более 15 тыс. т некондиционного каолина, который не находит применения. Частично отходы каолина используются для изготовления строительных материалов в виде добавки к цементам в количестве 10…15 %.

При нагревании каолина до 430…450 °С из него удаляется значительная часть химически связанной воды (остатки удаляются при 900…1000 °С), а получаемый отход каолина в течение 5 мин взаимодействует с 65 %-й фосфорной кислотой, образуя фосфатсодержащий шликер, который при соотношении Al_2O_3/P_2O_5, равным 0,3…0,7, обладает высоким вяжущим свойством и может применяются как связующее для получения теплоизоляционных изделий, в том числе огнеупорной керамики [22, 167].

Применение такого шликера по сравнению с затворением глинисто-шамотными составами ортофосфорной кислотой предотвращает бурное вспучивание масс, что позволяет работать с полусухими массами. Так, например, при формовании огнеупорных блоков под давлением прессования 6 МПа и добавке к шамоту 20 % такой связки получаемые затвердевшее изделие при 400 °С становится водоустойчивым, а выдержанное при 500 °С — устойчивым в соляной кислоте [22, 167].

Использование металлургических шлаков для производства огнеупорных бетонов. Большинство металлургических шлаков обладает высокими вяжущими своятвами и пригодны для изготовления жаростойких огнеупоров. Так. например, на основе измельченного шлака ферромолибдена разработана технология получения тонкомолотой добавки к портландцементу в количестве 30…50 %, обеспечивающей устойчивость цементного камня в интервале температур 110…1000 °С как и молотый шамот (а. с. № 191395, 1993). Для изготовления жаростойких бетонов марки БФ отправлено такого шлак для АО «Тепломонтаж» (Уфа), в том же году 3000 т шлаковых заполнителей.

Шлак ферровольфрама также подвергается дроблению и магнитной обработке, результате чего 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, хотя его, как и молибденовый шлак, можно использовать для получения огнеупорных бетонов [7, 16, 71].

Распадающиеся феррохромовые шлаки применяются в качестве отвердителя в жаростойких бетонах на жидком стекле и в шлакощелочных бетонах с температурой применения 800…1400 °С. С использованием феррохромового шлака и пыли газоочисток производства силикомарганца с добавкой жидкого стекла получают вяжущее с повышенной остаточной прочностью при 800°С при следующем соотношении компонентов, масс.%: феррохромовый шлак — 17…56; пыль газоочистки — 10…50; жидкое стекло — 33…34 (а. с. № 1675251, 1991) [161, 174].

Особенно эффективна переработка доменных огненно-жидких шлаков с добавкой природных каменных материалов (базальта, диабаза, гранита и т. п.) в шлаковую вату и минераловатные изделия на специальной установке, что не только снижает расход тепла на производство изделий, но и значительно улучшает качество шлаковаты, снижает ее диаметр с 4….6 мкм до 1…4 мкм [69]. Доменный шлак может применяться в смеси с различными отходами и сырьем также для получения приведенных ниже теплоизоляционных материалов [71]: 1) в смеси с портландцементом, шлаковой пемзой, кварцевым песком и бокситовым шламом для изготовления шлакоблоков; 2) в смеси с капроновым волокном и растворами силиката натрия и гидрата оксида калия для изготовления композиции теплоизоляционного материала с повышенной прочностью.

Шлаки мартеновского и конверторного производств после отделения от них металла и измельчения они обладают, как и доменные шлаки, высокими вяжущими свойствами и их можно применять для производства теплоизоляционных материалов.

В небольших объемах для получения вяжущих и жаростойкой изоляции применяются также и шлаки ферросплавного производства. Так, например, с использованием феррохромового шлака получают огнезащитное теплоизоляционное покрытие, содержащее жидкое стекло, вермикулит, отходы пенополистирола, отвердитель жидкого стекла при следующем соотношении компонентов, масс.%: феррохромовый шлак — 20…40; жидкое стекло — 38…60; отвердитель — 5…12; вермикулит — 4…6 (а. с. № 1761717, 1992).

С использованием ферромарганцевого и феррохромового шлаков изготавливается с низкой объемной массой теплоизоляционный материал, включающий указанные шлаки, каолиновое волокно, растворимое стекло и асбест при следующем соотношении компонентов, масс.%: шлак — 20…30; каолиновое волокно — 40…50; растворимое стекло — 15…20; асбест — 10…15 (а. с. № 1143729, 1985) [15].

Применяется также способ изготовления высокой прочности шлакощелочное вяжущее, включающее гранулированный доменный шлак, кремнистый компонент (отходы ферросплавного производства — пыль-унос производства ферросилиция с удельной поверхностью 5000…5500 $см^2/г$), щелочной активатор (отход химико-фармацевтического производства — плав солей с содержанием углекислого натрия 30…40 % и гидроксида натрия — 15…20 %) при следующем соотношении компонентов, масс.%: гранулированный доменный шлак — 71…80; указанная пыль-унос — 15…20; щелочной активатор — 5…9 (а. с. № 1615161, 1991).

Экономичные теплоизоляционные материалы получаются также с использованием белитового шлама, жидкого стекла, отходов минеральной ваты и отходов анальгина, взятые в соотношении компонентов, масс.%: белитовый шлам — 45…60;

жидкое стекло — 35…45; отходы минеральной ваты — 3…5; отход производства анальгина — 2…5 (а. с. № 1423534, 1988).

В значительно больших объемах для получения строительных материалов и изделий используются отходы ферросплавного производства. Так, например, пыль силикохрома и ферросилиция, содержащая 85…96 % оксида кремния, в большом количестве применяется как упрочняющая добавка к шихте при получении железобетонных изделий, а пыль, улавливаемая при обжиге известняка — для получения силикатного кирпича. Для этих целей применяется и шлак, получаемый при производстве низкоуглеродистого феррохрома, содержащий 46…58 % оксида кальция. Практически вся кремнийсодержащая пыль, образованная при магнитной и воздушной сепарации измельченных шлаков (феррохрома, ферромолибдена, ферровольфрама) используется для производства цемента [35, 69].

14.2. Жаропрочные ячеистые бетоны на основе огнеупорной пыли и шламов

На предприятиях производства огнеупоров при выпуске шамотных и динасовых изделий, а также при их эксплуатации образуются в больших объемах тонкодисперсные пыли и шламы (до 9,6 и 21,0 % соответственно). Указанные отходы пока используются только частично, хотя химический состав позволяет их применять после специальной обработки для производства разнообразных жаростойких огнеупорных изделий. Вторичные алюмосиликатные отходы, особенно шамотные отходы (шамотная пыль-унос), обладают высокой активностью и с добавкой различных вяжущих (извести, гипса, жидкого стекла и т. д.) применяется для изготовления разнообразных теплоизоляционных материалов, а также как активаторов бетонной смеси.

Шамотную пыль можно применять также для изготовления расширяющей добавки к цементам, повышающим водостойкость теплоизоляционных материалов путем смешения ее с активированным отработанным алюмосодержащим катализатором, гипсосодержащим шламом и пылью известняка, взятых в соотношении 2:(2…7):36:5, прокаливания смеси при температуре 950…1050 °С до спекания, измельчения до размеров применяемого цемента.

Более высокой прочности получаются огнеупорные изделия при использовании для их получения шамотной пыли в смеси с фосфатным вяжущим, добавкой каолина и отработанного алюминийсодержащего катализатора, путем прокаливания смеси при температуре выше 1000 °С. Шамотная пыль также может использоваться взамен огнеупорной глины и шамота для изготовления шамотных теплоизоляционных материалов различного назначения, основные свойства которых приведены в табл. 14.2 [7, 86].

Опытные партии изделий из жаростойкого газобетона на ВГЦ были применены взамен дорогостоящего корундового легковеса в тепловых агрегатах, футеровка которых подвергается воздействию высокихтемператур в востановительной водородной среде [5, 7, 125]. В УралНИИстромпроекте на ВГЦ из клинкера алюминотермического производства ВЦ-75 марки 400 была разработана технология изготовления изделий с переменной плотностью по сечению изделий. Это достигалось благодаря тому, что после вспучивания смеси в форме и ее схватывания «горбушка» с поверхности изделия не срезалась, а прикатывалась ва-

Таблица 14.2

Основные свойства поризованных жаростойких бетонов на ВГЦ

Образец	Температура применения, °С	Заполнитель	Плотность (110 °С), кг/м^3	$R_{сж}$, МПа	Остаточная прочность, %	Термостойкость, теплосмены	Усадка, не более, %
1	1300…1400	Шамот	500…1200	1…10	40	15	2
2	1400…1500	Корунд	500…1000	1…4	30	20	2
3	1400…1500	Корунд и глинозем	600…1000	2…4	30	22	2
4	1400…1500	Шлак металического хрома	600…1100	2,5…6	40	25	2
5	1300…1400	Шлак ферротитана	600…1000	3…6	40	20	2

ликом [127]. Установлено, что при исходной средней плотности 600…700 кг/м^3 максимальная плотность материала вблизи прокатанной поверхности достигала 1000…1400 кг/м^3, причем с глубиной плотность плавно уменьшается, доходя, без резкой границы перехода, до исходной плотности.

Свойства получаемого материала можно регулировать в широких пределах изменением состава смеси и режимных параметров изготовления изделий. Изделия, изготовленные методом прокатки, могут быть применены в конструкциях, к которым, кроме эффективной теплозащиты предъявляются повышенные требования по прочностным показателям, истираемости и газопроницаемости. Данная технология позволяет снизит потери материала, особенно при срезании «горбушки» изделий без применения прокатки.

НИИЖБом совместно с ЦНИИСК для изготовления футеровки трубчатых печей по получению аммиака был разработан жаростойкий поризованный бетон на высокоглиноземистом цементе (ВГЦ) из шлака алюминотермического производства металлического хрома и заполнителе из фосфозита [30, 76]. Фосфозит имел насыпную плотность от 400 до 800 кг/м^3, прочность при сжатии 1,5 МПа, огнеупорность 1950 °С.

Для поризации цементного камня в бетоне в сырьевую смесь вводились $Ca(OH)_2$ и алюминиевая пудра. Бетон после затвердевания и сушки имел среднюю плотность 1350 кг/м^3, прочность при сжатии 14,5 МПа. Максимальная температура применения бетона 1300 °С. При применении в качестве заполнителя в виде смеси фосфозита и щебня из шамотного легковеса ШЛБ-400 получен поризованный бетон плотностью 1230 кг/м^3, прочностью при сжатии после сушки 6,8 МПа. Остаточная прочность бетона после нагревания до 1000 °С составила 44 %. При определении термостойкости бетона по стандартной методике [8, 79] было установлено, что после 20 воздушных теплосмен образцы бетона не разрушились и имели прочность при сжатии 1,6 МПа.

Кроме футеровки трубчатых печей, полученный бетон применен в проекте футеровки свода печи с вращающимся подом для нагрева заготовок из титановых и жаропрочных сталей в среде азота при температуре до 1350 °С [10]. Сравнительный анализ свойств ВГЦ показывает, что содержание в цементах из клинкеров

алюминотермического производства большого количества оксидов хрома и титана оказывает значительное влияние на образование в них инертных примесей с низким содержанием $CaOAl_2O_3$, твердеющих медленнее, чем цементы, получаемых спеканием из чистых оксидов [127].

Для ускорения набора прочности бетонами, изготовляемыми на ВГЦ алюминотермического производства, рекомендуется применять пропаривание [4, 7, 8].

Проведенными исследованиями показано, что, ускорение набора прочности бетонов на ВГЦ алюминотермического производства достигается за счет введения в их состав при помоле добавок шлаков алюминотермического производства феррохрома, содержащих $CaOAl_2O_3$ и $12CaO7Al_2O_3$ (патент РФ № 2383505, С04В 7/32, 1998). Установлена возможность ускорения набора прочности ВГЦ алюминотермического производства, которое может быть достигнуто за счет применения суперпластификаторов [8]. Это позволяет повысить технико-экономические показатели жаростойких бетонов на ВГЦ алюминотермического производства.

В связи с этим в УралНИИстромпроекте разработана технология изготовления поризованных безобжиговых огнеупорных материалов, в которых для поризации и затвердевания изделий используется газовыделение и экзотермия взаимодействием дисперсного металлического алюминия с фосфатными связующими. В качестве наполнителей применяются тонкомолотые огнеупорные материалы: шамот, корунд, дисперсные высокоглиноземистые отходы (а. с. № 753821, С04В 29/02). Получены легковесные огнеупорные материалы плотностью 400…1100 кг/м^3 с температурой применения 1400…1700 °С.

Исследованием было установлено, что в качестве огнеупорного наполнителя в легковесных материалах целесообразно применять молотый шлак алюминотермического производства [128]. В зависимости от соотношения исходных компонентов и расхода газообразователя получены изделия средней плотности 500…1200 кг/м^3, прочностью при сжатии 1…8 МПа, огнеупорностью выше 1680 °С. Из разработанного поризованного материала можно изготавливать плитные крупногабаритные изделия, а также изделия сложной конфигурации. Фосфатные легковесные огнеупорные изделия были применены для изоляции стекловаренных печей, в сводах печей по обжигу керамических изделий, футеровках нагревательных печей, а также в изоляции прибыльных надставок изложниц при разливе стали различных марок [9, 178].

Таким образом, применение вяжущего и заполнителей из шлаков алюминотермического производства расширят выпуск ячеистых огнеупорных материалов, по свойствам и экономическим показателям не уступающих штучным легковесным огнеупорам.

14.3. Жаростойкий бетон на основе отходов шамота и жидкого стекла

Известны жаростойкие бетоны, содержащие вяжущее (жидкое стекло), заполнитель (керамзитовый, шамотный, вермикулитовый и т. д.), тонкомолотую добавку (шамотную, магнезитовую) и отвердитель (фтористый натрий, феррохромовый шлак, нефелиновый шлам). Недостатками таких жаростойких бетонов является плохая удобоукладываемость, низкая термостойкость и прочность на удар. Сырьевые компоненты, входящие в состав таких бетонов, дефицитны и дорогостоящие [123].

Наиболее экономичным является жаропрочный бетон, описанный в книге Г. А. Балалаева и др. «Инструкция по технологии приготовления и применения жаростойких бетонов СН 156-67» (М.: Стройиздат, 1967. С. 32–33). Известный бетон содержит жидкое стекло, тонкомолотый шамот, феррохромовый шлак, шамотный заполнитель, в качестве которого предусмотрена возможность применения шамотного лома, при следующем соотношении ингредиентов, масс.%: жидкое стекло — 18,6; шамотный заполнитель крупный с размером зерен от 0,01 до 20 мм — 32,5; шамотный заполнитель мелкий с размером зерен от 0,01 до 5 мм — 28,0; тонкомолотый шамот — 16,3; феррохромовый шлак — 4,6.

Однако такой бетон имеет низкую термостойкость и прочность на удар, которая требуется при эксплуатации обжиговых вагонеток, футерована им.

Настоящее изобретение направлено на создание нового жаростойкого бетона с улучшенной термостойкостью и прочностью на удар при одновременной утилизации промышленных отходов. Поставленная техническая задача достигается тем, что жаростойкий бетон, содержащий жидкое стекло, тонкомолотый шамот, феррохромовый шлак и шамотный лом в качестве заполнителя, согласно предлагаемому изобретению дополнительно содержит нейтрализованный гальваношлам. Другое отличие заявляемого состава бетона заключается в том, что он содержит в качестве шамотного заполнителя нефракционированный ошлакованный шамотный лом с размером зерен от 0,01 до 20 мм.

Указанные ингредиенты взяты в следующих соотношениях, масс.%: жидкое стекло — 17…22; нефракционированный ошлакованный шамотный лом с размером зерен от 0,01 до 20 мм — 60…67; тонкомолотый шамот — 8…11; феррохромовый шлак — 3…6; нейтрализованный гальваношлам — 1…5

Нейтрализованный гальваношлам является отходом от производства гальванических работ, содержащим коллоидные частицы гидроокисей тяжелых металлов. Нефракционированный ошлакованный шамотный лом имеет размеры зерен от 0,01 до 20 мм, является отходом, образующимся при ремонте мартеновских печей, и имеет включения шлака, содержание которого по массе составляет 3…5 %.

Химический состав шлака, которым ошлакован шамотный лом, содержащий зерна шлака, шамота, гальваношлама — в виде гетерогенного катализатора и жидкого стекла, активизирует образование жидкой фазы и при спекании кристаллических фаз в виде меллита (d/n = l, 7; 2,04; 2,48; $2{,}86 \cdot 10^{-10}$ нм, что упрочняет бетонную смесь. D-металлы, находящиеся в гальваношламе, способствуют также химической активации адгезии шлака к матрице, состоящей из жидкого стекла, отвердителя (феррохромового шлака) и тонкомолотого шамота. Вокруг кусочков шлака образуется контактный слой, который дополнительно армирует всю матрицу, что и сказывается на повышении термостойкости и прочности на удар.

Оптимальное содержание жидкого стекла в бетоне — 17…22 % и при выходе за пределы оптимального содержания понижается прочность при сжатии жаростойкого бетона. При введении тонкомолотого шамота менее 8 % снижается прочность при сжатии и термостойкость бетона. Увеличение содержания тонкомолотого шамота сверх 11 % ухудшает удобоукладываемость бетонной смеси. При содержании феррохромового шлака в бетонной смеси менее 3 % изделия из бетона не набирают нужную монтажную прочность, увеличение содержания феррохро-

мового шлака более 6 % нерационально, так как приводит к его необоснованному перерасходу без увеличения монтажной прочности.

Содержание нефракционированного ошлакованного шамотного лома менее 60 % снижает термостойкость жаростойкого бетона, то есть снижается доля шлака в составе бетона, а увеличение его более 67 % влечет за собой уменьшение доли матрицы (из тонкомолотого шамота, жидкого стекла и феррохромового шлака) в составе бетона, что также снижает термостойкость. Увеличение размера зерна шамотного заполнителя свыше 20 мм снижает термостойкость. Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что предлагаемый состав бетона по совокупности существенных признаков проявляет новое свойство, позволяющее достичь указанный технический результат.

При получении жаростойкого бетона заявляемого состава используются отходы металлургического и химического производств (нейтрализованный гальваношлам), что благоприятно сказывается на экологической обстановке, а также снижает себестоимость продукции. Кроме того, при использовании гальваношлама возникает попутный эффект — улучшение удобоукладываемости и пластичности бетонной смеси за счет наличия в гальваношламе коллоидных частиц [6].

Жаростойкий бетон, обладающий высокими физико-механическими свойствами, может быть использован для изготовления изделий, конструкций и сооружений с температурой применения до плюс 1100 °С, к которым предъявляют требования по термостойкости и прочности на удар. В связи с этим предлагается жаростойкий бетон, содержащий жидкое стекло, тонкомолотый шамот, феррохромовый шлак и шамотный лом в качестве заполнителя, отличающийся тем, что он дополнительно содержит нейтрализованный гальваношлам, а в качестве шамотного лома — нефракционированный ошлакованный шамотный лом с размером зерен 0,01...20 мм при следующем соотношении компонентов, масс.%: жидкое стекло — 17…22; тонкомолотый шамот — 8...11; феррохромовый шлак — 3…6; нефракционированный ошлакованный шамотный лом с размером 0,01…20 мм — 60…67; нейтрализованный гальваношлам — 1…5 (патент РФ № 2187482, С04В 28/08, 2005).

14.4. Повышение жаростойкости бетонов из вторичных минеральных ресурсов

В связи со снижением запасов природных сырьевых ресурсов и значительным повышением стоимости энергоресурсов в стране, производство жаростойких бетонов и изделий по традиционным технологиям становится нерентабельным. В то же время в стране имеются огромные запасы вторичных минеральных ресурсов (отходов горного, обогатительного, металлургического и других производств), в которых содержатся в больших объемах минералы, пригодные для изготовления жаростойких бетонов, не уступающих по эксплуатационным свойствам изготавливаемым из природных ресурсов бетонам.

Однако местные материалы и отходы промышленности не соответствуют требованиям, предъявляемым к сырьевым материалам для изготовления жаростойких бетонов. Изготавливать жаростойкие бетоны на таком сырье не экономично, так как требуются при изготовлении повышенного расхода связующих, затруднен подбор их состав и необходимые свойства. Решение задачи повышения эффек-

тивности изготовления жаростойких бетонов и масс связано с широким использованием вторичных минеральных ресурсов в виде заполнителей, наполнителей и вяжущих путем применения их механохимической обработки. В связи с этим возникла необходимость разработки экономичной технологии получения высокого качества жаростойких бетонов [111].

Для разработки такой технологии требовалось решить следующие задачи:

1) обосновать возможность изготовления жаростойких бетонов с высокими эксплуатационными характеристиками на основе вторичных минеральных ресурсов;

2) исследовать минералогический состав, физико-химические свойства и структуру вторичных минеральных ресурсов для создания жаростойких бетонов;

3) разработать технологии подготовки вторичных минеральных ресурсов для практического использования их в производстве жаростойких бетонов;

4) определить влияние структуры и свойств жаростойких бетонов на основе вторичных минеральных ресурсов на качество сырья и условий его обработки;

5) разработать условия получения жаростойких бетонов на основе вторичных минеральных ресурсов и провести опытно-промышленное испытания разработанной технологии.

В результате проведенных комплексных исследований с применением современных методов и приборов были разработаны следующие условия процессов [110, 111]:

1. Обоснована возможность повышения эффективности жаростойких бесцементных мелкозернистых кремнеземистых жаростойких бетонов из отходов производства: шламовых кварцитов (в качестве заполнителя) и жидкого стекла, получаемого путем обработки ферросплавной пыли применением в качестве связующего щелочи, в качестве отвердителя феррохромового самораспадающегося шлака, подвергнутого механохимической активации и обеспечивающего получение стабильных продуктов.

2. Разработаны способы получения жаростойких бетонов с применением механо-химической активации и термической обработки вторичных минеральных ресурсов.

3. Установлены с использованием методов электронной микроскопии, рентгеноструктурного и дефрактометрического анализов основные компоненты, обеспечивающие огнеупорность, термостойкость, шлако- и чугуностойкость соединений: кремния ($Si0_2$, SiC, Si_3N_4), алюминия ($A1_2O_3$), кальция и магния (CaO, MgO), железа и хрома (Fe_2O_3, Cr_2O_3).

4. Обоснован состав жидкостекольного вяжущего на основе микрокремнезема и едкого натрия, отверждаемого самораспадающимся феррохромовым шлаком, и разработана технология получения технического жидкого стекла на основе отходов производства ферросплавов и феррохромового распадающегося шлака безавтоклавным способом, обеспечивающим получение связующего для огнестойких бетонов и масс с силикатным модулем 2…3,01 и плотностью 1,36…1,45 г/см^3.

5. Обоснован также состав огнеупорной массы, в которой в качестве заполнителя применяются отходы абразивного производства и отходы производства карбида кремния и огнеупорной глины в качестве связующего и разработаны составы, обеспечивающие огнеупорность бетонов до 1800 °С, термостойкость до 46 теплосмен при 800 °С при усадке 0,2 %.

6. Обоснованы также составы кварцитовых огнеупоров, состоящих из кварцитовых песков феррохромового шлака и технического жидкого стекла с огнеупорностью 1785 °С, пористостью до 17 %, прочностью при сжатии 27,6 МПа, средней плотностью 2400 кг/м^3.

7. Получен муллит шпинельной структуры при температуре 1100 °С вместо 1400 °С путем механохимической активации сырья, обеспечивающей взаимодействие между компонентами, при котором происходит переход части катионов $A1^{3+}$ из октоэдрических позиций в тетраэдрические и пентаэдрические состояния.

8. Установлены зависимости огнестойкости, прочности, усадки, термостойкости, шлако- и чугуностойкости жаростойких бетонов и масс на основе вторичных минеральных ресурсов от характеристик состав, структуры и параметров механохимической активации для организации технологии и прогнозирования свойств и контроля качества материалов.

9. Разработаны составы жаростойких бетонов и масс со службой до 800 °С и 1200 °С на заполнителях из местных серпентинсодержащих природных материалов и отходов асбестодобывающих горно-обогатительных предприятий (хризотил $Mg_3(S1_4O_{20})(OH)_8$, антигорит $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$), предварительно термически обработанных при 700 °С и 1000 °С, вместо шамота, обеспечивающих среднюю плотность 2.2…2,25 г/см^3, предел прочности при сжатии после обжига составляет 24 МПа, термостойкость при 800 °С 35 водных теплосмен (патент РФ № 2065420, С04И 28/8, 1996; № 2196749, С04И 28/8, 2003).

10. Разработаны мероприятия по производству жаростойких бетонов и масс на основе вторичных минеральных ресурсов, которые были внедрены при опытно-промышленном испытании в ОАО «ЗСМК» при изготовлении кварцитовых огнестойких бетонов для стен нагревательных колодцев и на Кузнецом металлургическом комбинате при изготовлении желобов доменной печи.

14.5. Жаростойкий дисперсионно армированный бетон неавтоклавного твердения

Сырье, применяемое для изготовления дисперсионно армированных жаростойких бетонов. Одной из важнейших проблем в металлургии является сокращение потерь тепла при подготовке к переработке и обработки сырья и изделий в тепловых агрегатах различной конструкции. Применение для теплоизоляции агрегатов и обжиговых печей штучных шамотных и динасовых огнеупоров экономически невыгодно из-за высоких потерь тепла и затрат при ремонте. В связи с этим возникла необходимость в замене указанных огнеупоров на жаростойкие легковесные бетоны, для изготовления которых возможно применять побочные продукты различных отраслей промышленности, а также вторичное использование огнеупоров.

Особенно эффективно применение пенобетона, блоки из которого обладают высокими теплоизоляционными показателями, низкой плотностью, огнестойкостью и является одним из эффективных материалов. Однако неавтоклавные ячеистые бетоны имеют высокую усадку, что приводит к большому их трещинообразованию и даже разрушению. Эффективно является применение армирование ячеистого бетона полимерными волокнами, что резко повышает прочностные и деформативные свойства материала и эксплуатационной надежность изделий [22, 123].

Перспективным может быть армирование изделий стеклянными и алюмосиликатными волокнами, обладающими достаточно высокой температурой службы. Но введение фибры приводит к увеличению водотвердого отношения, что снижает прочность и термостойкость жаростойкого бетона. Снижение водотвердого отношения может применение пластифицирующих добавок. Перспективно может быть также применение жаростойкого пенобетона и газобетона на основе портландцемента с температурой применения 80 °С и жаростойкого газобетона на основе растворимого стекла и особенно на основе автоклавного вяжущего (силикат — глыбы и нефелинового шлама) и тонкомолотого шамота. Их температура службы 1000…120 °С при средней плотности 600…800 кг/м^3, но они неустойчивы в восстановительной атмосфере с высоким содержанием CO и H_2, и кроме этого, их изготавливают из многокомпонентных смесей, требующих раздельного измельчения компонентов, а газобетон необходимо подвергать автоклавной термообработке, что также осложняет технологию и требует применения больших энергозатрат [22, 123].

Жаростойкий бетон дисперсионного армирования на основе отходов. Для получения жаростойкого бетона особенно эффективно применение пенобетона, блоки из которого обладает высокими теплоизоляционными параметрами, низкой плотностью, огнестойкостью и являются одним из эффективных материалов. Однако неавтоклавные ячеистые бетоны имеют высокую усадку, что приводит к интенсивному их трещинообразованию и даже разрушению. В связи этим наиболее эффективным способом устранения указанных недостатков является армирование ячеистого бетона полимерными волокнами, обеспечивающими существенное улучшение прочностных и деформативных свойств материала, а также повышающее эксплуатационной надежности изделий [22, 123].

Перспективным может быть также применение для армирования изделий стеклянного и алюмосиликатного волокон, обладающих достаточно высокой температурой применения. Но введение фибры приводит к увеличению водотвердого отношения, что снижает прочность и термостойкость бетона, снижение которого можно достигнуть применением пластифицирующих добавок. Перспективно может быть также применение жаростойкого пенобетона и газобетона на портландцементе с температурой применения 800 °С и жаростойкого газобетона на основе растворимого стекла и особенно на основе автоклавного вяжущего (нефелинового шлама) и тонкомолотого шамота. Температура их применения 1000…1200 °С, при средней плотности 600…800 кг/м^3, но они неустойчивы в восстановительной атмосфере с высоким содержанием CO и H_2, и, кроме того, их изготавливают из многокомпонентных смесей, требующих раздельного измельчения и обработки компонентов, а газобетон необходимо подвергать автоклавной термообработке, что значительно усложняет технологию и значительно повышает энергозатраты.

Учитывая перечисленные недостатки жаростойких бетонов, для их устранения были проведены исследования влияния вводимых в шихту добавок, а также влияние пластификаторов на реологические свойства бетонной смеси и физико-механические свойства жаростойкого пенобетона. В результате исследований было установлены следующие закономерности [123, 124].

1. В процессе гидратации, фазовых превращений при твердении и нагревании чистых модельных систем CA_3, CA_2 и глиноземистого цемента с добавкой суперпластификатора С-3 растет прочность цементного камня как после нормального твердения, так и при воздействии высоких температур, на 30…50 %, подтверждающее, что фазообразование при 1,25 %-й добавке С-3 отличается от фазообразований в цементе без добавки и даже с добавкой 0,75 % С-3.

2. Добавка суперпластификатора С-3 при повышенных дозировках тормозит образование кубического гидроалюмината кальция и переход САНщ → С3АН8 → С3АНб, а при термическом превращении глиноземистого цементного камня с дозировкой суперпластификатора 1,25…1,5 % характеризуются дегидратацией гидроалюминатов с образованием моноалюмината кальция с более плотной структурой.

3. Подтверждена возможность производства и применения жаростойкого пенобетона и фибропенобетона высокой прочности для тепловой изоляции и элементов ограждающих конструкций различных тепловых агрегатов с применением добавки С-3.

Экономичность применения жаростойких легковесных бетонов на основе волокна. Эффективность применения легковесных материалов зависит от типа волокна. Так, по данным специалистов можно снизить затраты при изготовлении огнеупорной массы печей в 9…12 раз, а теплоемкость кладки в 10…11 раз прочнее при добавке к ним волокна. Толщина стенки из легковеса одним изделием заменяет кладку толщиной в 3,5 кирпичных изделий: потери тепла при этом снизятся в 10 раз [162]. Кроме того применение легковесов на разогреве и охлаждении печей снижает время в 5 раз. Общее сокращение расхода тепла при использовании огнеупорных легковесов составляет на печах непрерывного действия на 10…15 %, а в печах периодического действия до 45 %. Футеровка печей легковесами в 5…10 раз снижает капитальные затраты на строительство печей и сокращает также на 1 % энергоресурсы. Технико-экономические показатели теплоизоляционных материалов и изделий объемной массой 200 кг/м^3 снижают аккумуляцию тепла, что подтверждается сравнительными показателями трех теплоизоляционных изделий приведенными на рис. 14.1.

Применение теплоизоляционных изделий по схеме 1 снижает температуру с 982 до 800 и 74 °С; по схеме 2 температура снижается с 982 до 326 и до 79 °С; по схеме 3 температура снижается с 982 до 815 и до 410 и 90 °С соответственно, что подтверждается данными табл. 14.3.

В связи с высокой эффективностью применение таких теплоизоляционных материалов в перспективе очень экономично.

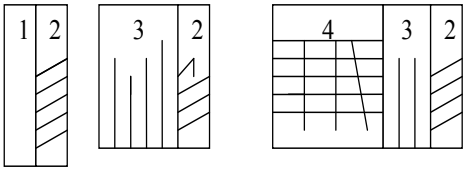

Рис. 14.1. Сравнение теплотехнических свойств футеровок: *1* — каолиновая вата (толщиной 16 мм); *2* — минеральная вата (толщиной 100,25 и 25 мм); *3* — легковесные огнеупорные изделия (толщиной 230 и 115 мм); *4* — плотные огнеупорные изделия (толщиной 230 мм)

Таблица 14.3

Сравнительные показатели теплоизоляционных изделий

Показатель	Вариант футеровки		
	1	2	3
Потери тепла, кДж/(см^2·с)	0,533	0,533	0,612
Аккумуляция тепла, кДж/м^3	20600	62500	55000
Масса футеровки, кг/м^3	36	115	556

14.6. Применение отходов шамота и абразивов для получения огнеупорной керамики

Отходы огнеупоров и абразивов — эффективное сырье для жаростойкой керамики**.** Известно применение сырьевой смеси для изготовления огнеупорных изделий, включающей высокоглиноземистый шамот фракции менее 0,05 мм, отличающаяся тем, что с целью повышения прочности при 1500 °С и стабильности при воздействии термоциклических нагрузок, она содержит высокоглиноземистый шамот фракции менее 0,05 мм с содержанием Al_2O_3 60 %, а также указанный шамот фракции 0,4…1,0 мм или плавленый муллит тех же двух фракций и дополнительно этилсиликат при следующем соотношении компонентов, %: электрокорунд — 15…20; высокоглиноземистый шамот фракции 0,4…1,0 или плавленый муллит — 35…50; этилсиликат — 0,7…1,0; высокоглиноземистый шамот или муллит фракции 0,05 мм — остальное (а. с. № 1723070, 1992).

Однако для изготовления такой сырьевой смеси требуется высокий расход дефицитных видов сырья: электрокорунда, высокоглиноземистого шамота и муллита, которые можно заменить приведенными выше отходами, что подтверждается приведенными ниже данными исследований. Так, например, шамотная пыль используется в смеси с доменным шлаком, отходами карбидкремниевых изделий и глины для получения керамических изделий путем их совместного измельчения, формования и прокаливания. Шамотная пыль может быть использована в смеси с фосфатным вяжущим, добавкой каолина и отработанного алюминийсодержащего катализатора для изготовления огнеупорных материалов — жаропрочного бетона путем прокаливания смеси при температуре выше 1000 °С [69].

Особенностью отходов абразивного производства являются пыль (или шлам при мокрой очистке газов), по химическому составу близкая к переплавляемому сырью [71]. Пыли и шламы не находят широкого применения, несмотря на наличие разработанных на ихоснове высокоэффективных технологий. Одним из направлений использования таких отходов являются огнеупорные материалы — бетоны, применяемые в футеровках различных тепловых агрегатов. Такие изделия (элементы футеровки котлов, горелочные камни и т. д.) по технологии, разработанной УралНИИстромпроектом, изготавливаются для футеровки дымовых труб и печей.

Разработана технология получения жаростойкого фосфатного газобетона с применением абразивных отходов (а. с. № 830711, 1979; № 1025685, 1983). Изделиями из газобетона заизолировано более 200 печей на стекольных заводах страны. Такого качества изделия отправлялись по контракту во Вьетнам и Ирак [22, 71].

Значительное количество абразивных отходов можно использовать для изготовления огнеупорного бетона с повышенной термостойкостью в смеси с фосфатным связующим, отработанным алюмоникелевым катализатором и электрокорундом (а. с. № 1491848), а с повышенной прочностью — в смеси шлама электрокорунда, огнеупорной глины и алюмофосфатного связующего (а. с. № 1049452, 1983).

На основе абразивного отхода в смеси с жидким стеклом, асбестовым порошком, кремнефтористым натрием и тальком можно изготавливать огнеупорную замазку путем измельчения указанной смеси в шаровой мельнице и затаривания пастообразной массы в полиэтиленовые барабаны (а. с. №. 1162768, 1985).

Расширение областей применения указанных материалов и изделий позволит полностью использовать все отходы абразивных предприятий не только в Челябинской области, но и во всей стране.

14.7. Способ получения жаростойкой бетонной смеси и изделий на ее основе

Известен способ изготовления огнеупорных материалов по бетонной технологии для футеровки вагонеток обжига кирпича и других тепловых агрегатов, включающий смешение шамотного заполнителя двух фракций (менее 8 мм и менее 3 мм), самораспадающегося феррохромового шлака, жидкого стекла (плотностью 1,39…1,41 г/см^3) и пены на основе синтетического пенообразователя или гидролизаторов в протеине (патент РФ № 2145311, С04В, 1998).

Недостатками этого способа являются: невысокая механическая прочность элементов футеровки тепловых агрегатов в интервале температур 20…1300 °С (до 20 МПа), повышенная пористость и относительно невысокая термостойкость бетона (30…40 водных теплосмен) (патент РФ № 2284305, С04В 28/08, С04В 40/02, 2006.). Изделия, получаемые на основе жаростойкой бетонной смеси, могут быть использованы для футеровки промышленных тепловых и огнеупорных агрегатов, работающих при температуре до 1300 °С, в частности для футеровки вагонеток обжига кирпича, изделий для агрегатов ТЭС, котлов и т. д.

Технический результат — повышение эксплуатационных характеристик элементов футеровки тепловых агрегатов за счет повышения прочности бетона и его термостойкости. Так, например, при изготовлении жаростойкой бетонной смеси, включающей смешение шамотного заполнителя и самораспадающегося феррохромового шлака, в качестве шамотного заполнителя используют шамот фракции 5…10 мм и менее 5 мм, а после указанного смешения в полученную сухую смесь вводят едкий натр в виде водного раствора при следующем соотношении компонентов, масс.%: шамот фракции 5…10 мм — 30…32, шамот фракции менее 5 мм — 30…32, самораспадающийся феррохромовый шлак — 22…26, едкий натр твердый — 2…4, вода — 10…13. В способе изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, содержащей самораспадающийся феррохромовый шлак и шамотный заполнитель, включающем ее твердение, изготовление указанной бетонной смеси осуществляют, как указано выше, уплотняют ее, а твердение осуществляют при тепловой обработке по следующему режиму: подъем температуры до 60…70 °С в течение 2,0…2,5 ч, выдержка при 60…70 °С в течение 14 ч, подъем температуры до 90…95 °С в течение 1,5…2,0 ч, выдерж-

ка при 90…95 °С в течение 5 ч, подъем температуры до 110…120 °С в течение 2,0…2,5 ч, выдержка при 110…120 °С в течение 10 ч, снижение температуры до 50…70 °С в течение 3–4 ч.

Однако бетонные изделия, полученные из такой смеси, обладают недостаточной прочностью. В связи с этим применяется приведенный ниже способ изготовления жаростойкой бетонной смеси, включающий смешение шамотного заполнителя и самораспадающегося феррохромового шлака, в качестве шамотного заполнителя используют шамот фракции 5…10 мм и менее 5 мм, а после указанного смешения в полученную сухую смесь вводят едкий натр в виде водного раствора при следующем соотношении компонентов, масс.%: шамот фракции 5…10 мм — 30…32; шамот фракции менее 5 мм — 30…32; самораспадающийся феррохромовый шлак — 22…26; едкий натр твердый — 2…4; вода — 10…13.

Из указанной жаростойкой бетонной смеси изготавливают бетонные изделия путем уплотнения их, после чего проводят твердение изделий тепловой обработкой по следующему режиму: подъем температуры до 60…70 °С в течение 2,0…2,5 ч; выдержка при 60…70 °С в течение 14 ч; подъем температуры до 90…95 °С в течение 1,5…2,0 ч; выдержка при 90…95 °С в течение 5 ч; подъем температуры до 110…120 С в течение 2,0…2,5 ч; выдержка при 110…120 °С в течение 10 ч; снижение температуры до 50…70 °С в течение 3…4 ч. Основные свойства жаростойкого бетона и прототипа: средняя плотность — соответственно 1920…2100 и 1450…1750 кг/м^3; прочность после твердения — 40,4…69,6 и 5,0…7,5 МПа; прочность после 1000 °С — 32…48,7 и 15 МПа; термостойкость, циклы 800 °С — вода 5782…112 до 52; максимальная температура применения — 1300…1280 и 1250…1300 °С.

Таким образом, изделия, полученные по предлагаемому способу, по совокупности основных свойств по сравнению с прототипом имеют показатели выше. Однако и этот способ имеет следующие недостатки: высокая длительность процесса и расход тепла на сушку бетона; недостаточная прочность бетонных изделий.

Технической задачей предлагаемого изобретения является применения для изготовления бетонной смеси отходов производства перерабатываемых с низкими энергозатратами и получение жаростойких бетонных изделий на ее основе с высокой прочностью (не менее 85…90 МПа).

Технический результат предлагаемого способа достигается тем, что способ изготовления жаростойкой бетонной смеси, включающий смешение шамотного заполнителя и самораспадающегося феррохромового шлака в качестве шамотного заполнителя применяют шамотную пыль-унос в количестве — 11,1…12,2 %, самораспадающегося феррохромового шлака в количестве — 13,8…15,4 %, кроме того, добавляют: отработанный раствор травления сплавов алюминия (силумин) — 40,0…42,0 % и отвальный никелевый шлак в количестве 30,2…35,1 %, смешивание осуществляют в реакторе при pH = 7,7…8,5 и температуре 150…155 °С, затем смесь измельчают до размера частиц 4…7 мм в дезинтеграторе.

Кроме того, технический результат достигают за счет того, что способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, содержащей самораспадающийся феррохромовый шлак и шамотный заполнитель, включающий ее твердение, изготовление указанной бетонной смеси указанного выше состава, уплотнение ее, а твердение осуществляют при тепловой обработке в камере горячим воздухом

при температуре 150…155 °С в течение 6 ч. Таким способом получают изделия с прочностью более 85…90 МПа из сырья, приведенного ниже химического состава.

Самораспадающийся шлак низкоуглеродистого феррохрома, содержащий, масс.%: SiO_2 — 26…29; Al_2O_3 — 5…8; CaO — 48…51; MgO — 12…16; Cr_2O_3 — 3,5…5,5 и FeO — 1,0…1,5, выпускаемый Челябинским заводом ферросплавов в огромных объемах, не находит широкого промышленного применения, частично используется для изготовления силикатного кирпича, и около 50 % его хранится в отвалах.

Отвальный никелевый шлак, содержащий, масс.%: SiO_2 — 41,8; Al_2O_2 — 7,3; CaO — 12,5; MgO — 10,8; FeO — 24,5, выпускается Челябинским никелевым заводом, обладает повышенной активностью и после введения в него специальных присадок может быть применен для замены части цемента при изготовлении строительных материалов и жаростойкого бетона но все эти предложения имеют высокие затраты и пока не внедряются.

Шамотная пыль-унос, содержащая, масс.%: SiO_2 — 59,1; Al_2O_3 — 29,7; MgO — 2,7, Fe_2O_3 — 3,4, образуется в значительных объемах на Челябинском металлургическом заводе при получении шамота и используется частично в обороте, избыток ее вывозится в отвал [37].

Отработанный раствор травления сплавов алюминия (силумин), содержащий, масс.%: NaOH — 2,9…3,4; Na_2SiO_3 — 9,6…10,1; $NaAlO_2$ — 46…49; H_2O — 39…42, который получается в значительных объемах при обработке щелочами изделий из сплавов алюминия перед сборкой агрегатов (например, моторов на Челябинском автомеханическом заводе) в значительном объеме и пока не находит широкого промышленного применения.

Особенность получения бетонной смеси и на ее основе жаростойких бетонных изделий заключается во взаимодействии оксида кремния из шамотной пыли-уноса с раствором щелочи и с алюминатом натрия из отработанного раствора травления сплавов алюминия (силумина) и одновременно оксида кальция шлака низкоуглеродистого феррохрома с активным выделяющимся при указанном взаимодействии гидроксидом алюминия с получением при этом алюмосиликатной связки и глиноземистого цемента.

В промышленных условиях известно получение алюмосиликатной связки на основе жидкого натриевого стекла и оксида алюминия путем их термообработки при температуре 150 °С в течение 6 час. Алюмосиликатные связки смешиваются с жидким стеклом в зависимости от их химического состава и условий обработки. Так, например, связка состава $Na_2O/Al_2O_3 = 5{,}95$ смешивается с 3-модульным жидким стеклом во всех объемных соотношениях. При отношении $Na_2O/Al_2O_3 = 2{,}90$ смешивание связки происходит до отношения 50/50. В составе связки $Na_2/Al_2O_3 =$ 10/90 максимальная доля Al_2O_3 может быть не более 1,5 %, в составе 20/80 — 4,5 %, а в составе 50/50 — 6,5 %.

При такой обработке протекает реакция

$$Na_2SiO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow (30…53)Na_2O : (35…67) : SiO_2 \cdot (3…11{,}6)Al_2O_3. \qquad (14.1)$$

Такая связка обладает высокой прочностью и жаростойкостью и применяется для изготовления огнеупорных материалов (клея, замазок, плит и т. д.). Установле-

но также, что при превышении указанных пределов содержания оксида алюминия снижается текучесть связки и она загустевает, а при снижении содержания в ней оксида алюминия ниже указанных пределов значительно снижается прочность бетона, получаемого на ее основе, что подтверждается приведенными в табл. 14.4 данными [153].

Таблица 14.4

Соотношение компонентов и прочность изделий через несколько суток, МПа

Отношение Na_2O / SiO_2 / Al_2O_3	Количество прошедших суток			
	1	7	14	28
30,0 / 67,0 / 3,0	110	520	660	520
42,6 / 53,3 / 4,1	130	375	525	900
41,7 / 52,2 / 6,1	150	450	650	840
53 / 35,4 / 11,6	140	370	600	600

Учитывая это и в связи с тем, что применять жидкое стекло и оксид алюминия для изготовления указанной алюмосиликатной связки экономически не выгодно, было предложено для ее получения применять отходы производств в указанном выше соотношении при обработке их в реакторе, оборудованном быстроходной мешалкой, при следующих условиях: pH = 7,5…8,5, температура процесса 150…155 °С, при этом протекают следующие реакции:

$$NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O, \quad (14.2)$$

$$SiO_2 + 2NaAlO_2 + 3H_2O = Na_2SiO_3 + 2Al(OH)_3, \quad (14.3)$$

$$3CaO + 6Фд(ЩР)_3 = 3CaOФд_2Щ_3 + 9P_2O, \quad (14.4)$$

$$Na_2SiO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow (40…42)Na_2O : (52…54)SiO_2 \cdot (4…6)Al_2O_3. \quad (14.5)$$

По окончании реакций (прекращения выделения пара) в реактор подают заданное количество отвального никелевого шлака, смесь хорошо перемешивают и далее ее передают в дезинтегратор. В дезинтеграторе смесь измельчается до размера частиц 4…7 мм, при этом повышается ее активность в связи с физико-механической ее обработкой, при этом протекает реакция (14.6) с образованием глиноземистого цемента:

$$3CaO \cdot Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O. \quad (14.6)$$

Далее для изготовления изделий смесь помещают в формы, в которых смесь уплотняют на вибрационном стенде, после чего их со смесью подвергают сушке в камере горячим воздухом при температуре 150…155 °С в течение 6 ч, при этом получают изделие из жаростойкого бетона с прочностью более 85…90 МПа.

Были проведены четыре опыта по получению бетонной смеси и изделий из нее при различном соотношении компонентов путем перемешивания отработанного раствора травления сплавов алюминия, шамотной пыли-уноса и самораспадающегося шлака низкоуглеродистого феррохрома в лабораторном реакторе при работающей мешалке (до прекращения выделения пара). Затем в реактор подавали расчетное количество отвального никелевого шлака и смесь измельчали в лабора-

торном интеграторе до 5 мм, после чего сушили при температуре 150 °С в муфельной печи в течение 6 часов.

После охлаждения смеси из нее формовали образцы-балочки размером 40×40×160 мм и образцы-кубы 50×50×50 мм, и смесь уплотняли. После твердения в течение суток в естественных условиях образцы были подвергнуты испытаниям на прочность при сжатии. Результаты испытаний приведены в табл. 14.5.

Таблица 14.5

Прочность образцов различного состава через трое суток, МПа

Состав смеси, % $Na_2O/SiO_2Al_2O_3$	Раствор $NaAlO_2$, %	Шамотная пыль, %	Никелевый шлак, %	Низкоуглеродистый хромшлак, %	Прочность, МПа	Термостойкость, циклы, 800 °С, вода
36,5 / 60,5 / 3,0	35	12,3	40,9	11,8	72,8	64
41,5 / 54,5 / 4,00	40	11,1	35,1	13,8	91.2	116
42,0 / 52,0 / 6,0	42	12,2	30,4	15,4	85,1	102
53 / 35,4 / 11,6	43	15,3	25,6	16,1	71,4	63

Приведенные данные показывают, что заявляемый состав и способ изготовления бетонной смеси и изделий из нее отличается повышением термостойкости (с 57…112 до 102…116 циклов) и прочности изделий за счет интенсификации процесса образования алюмосиликатной связки и глиноземистого цемента, а также за счет их физико-механической обработки бетонной смеси в дезинтеграторе с 40,4…82,4 до 85,1…91,2 МПа.

Кроме того, предлагаемый состав позволяет эффективно использовать отходы производства, которые не находят широкого промышленного применения, получать более прочные жаростойкие бетонные изделия. Способ не требует высоких энергозатрат на помол компонентов за счет отвальных распадающихся шлаков и применения для процесса более эффективного оборудования — реактора с быстроходной мешалкой и дезинтегратора. Таким образом, предложены более эффективные способы получения бетонной смеси и жаростойких изделий на ее основе, особенности которых заключаются в следующей обработке указанных отходов.

Способ изготовления жаростойкой бетонной смеси, включающий смешение шамотного заполнителя и самораспадающегося феррохромового шлака, отличающийся тем, что в качестве шамотного заполнителя применяют шамотную пыль-унос в количестве — 11,1…12,2 %, самораспадающийся феррохромовый шлак в количестве — 13,8…15,4 %, кроме того, добавляют: отработанный раствор травления сплавов алюминия (силумина) — 40,0…42,0 % и отвальный никелевый шлак в количестве 30,4…35,1 %, смешивание осуществляют в реакторе при pH = 7,7…8,5 и температуре150…155 °С, затем смесь измельчают до размера частиц 4…7 мм в дезинтеграторе.

Способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, содержащей самораспадающийся феррохромовый шлак и шамотный заполнитель, включающий ее твердение, отличающийся тем, что изготовление указанной бетонной смеси осуществляют по п. 1, уплотняют ее на вибростенде, а твердение осуществляют при обработке в камере горячим воздухом при температуре 150…155 °С в течение

6 ч. По результатам исследований направлена заявка на изобретение, получено положительное заключение.

14.8. Способ получения высокого качества вяжущих из примесей отходящих газов

Известен способ термической переработки твердых отходов, включающий предварительную сушку отходов, пиролиз высушенных отходов с разделением на твердый остаток и газы, высокотемпературную обработку твердого остатка и газов пиролиза в шлако-металлическом расплаве в присутствии соединений щелочноземельных металлов в ванне термической печи. Отходящие газы предварительной сушки и газы обработки твердого остатка и газов пиролиза в ванне термической печи направляют в реактор для дожигания. Предварительную сушку осуществляют продуктами дожигания газов. Пиролиз отходов осуществляют при температуре 700…900 °С и коэффициенте расхода воздуха 0,5…0,6, а обработку твердого остатка и газов пиролиза в расплаве ведут при температуре 1300…1400 °С и коэффициенте расхода воздуха 1,05…1,2. Предварительную сушку и дожигание газов в реакторе осуществляют в присутствии нейтрализующих реагентов — соединений щелочных металлов. Решаемая техническая задача — повышение эффективности очистки газов и твердого остатка от токсичных соединений (патент РФ № 2147713, F23G 5/027, 1998).

Этот способ имеет следующие недостатки: сложный многостадийный процесс термической переработки отходов с высокими капитальными и энергетическими затратами; высокий расход щелочных реагентов и особенно соды.

Наиболее близким по технической сущности является способ очистки отходящих газов от оксидов серы с получением товарных продуктов, включающий непрерывное контактирование их в абсорбционном скруббере с циркулирующим водным абсорбентом, который с продуктами абсорбции выводят для нейтрализации, отличающийся тем, что отходящие газы подают на очистку из газосборника, в качестве водного абсорбента используют 20…25 % водный раствор доломитовой пыли в виде суспензии с температурой 90…95 °С, находящейся в специальной емкости, которую насосом подают распылением в газосборник и одновременно в верхнюю часть скруббера, отходящие газы подают одновременно в нижнюю часть скруббера и в емкость доломитовой пыли, причем температура отходящих газов снижается с температуры 700…800 °С до 110…120 °С, за счет многократного воздействия распыляемой суспензии в скруббере газы дополнительно охлаждаются до температуры 80…90 °С, при этом происходит связывание оксидов серы оксидами магния и кальция, после чего полностью очищенный от них газ отсасывают из верхней части скруббера и подают в газгольдер; при достижении в суспензии содержания сульфата магния 42…45 % ее выводят из оборота и вводят резервную емкость с такой же суспензией, а выведенную из оборота суспензию подают на трех стадийную обработку для получения товарных продуктов: на первой стадии от суспензии отделяют непровзаимодействовавшие примеси, в фильтрат добавляют известковую пыль-унос в количестве, равном трехкратному содержанию сульфата кальция в фильтрате, затем суспензию охлаждают до температуры 50…60 °С в вакуум — кристаллизаторе, выделенные кристаллы сульфата кальция отделяют на центрифуге и подвергают их одновременной сушке и измельчению до размера

частиц 6…8 мкм в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 130…140 °С в течение 40…60 мин, при этом получают гипс; на второй стадии фильтрат после центрифуги охлаждают до температуры 20…48 °С, при этом образуются кристаллы сульфата магния, которые подвергают одновременной сушке и измельчению до размера частиц 6…8 мкм в комбинированной сушилке «кипящего слоя» при температуре 130…140 °С в течение 40…60 мин, при этом получают кристаллогидраты горькой соли; на третьей стадии к отделенному на фильтр-прессе фильтрату добавляют доломитовую пыль в трехкратном размере, превышающем содержание сульфата магния в фильтрате, подвергают смесь одновременной обработке, сушке и измельчению до размера частиц 6…8 мкм в комбинированной сушилке «кипящего слоя», при температуре 130…140 °С и получают смесь гипса и горькой соли (патент РФ № 2692382, 2019).

Недостатком указанного способа является отсутствие возможности очистки отходящих газов одновременно от хлора и оксида серы с получением вяжущих.

Технической задачей изобретения является разработка эффективного процесса одновременной очистки пиролизного газа, в том числе и промышленных отходящих газов, от примесей хлора и оксида серы, используя в качестве реагента отходы производства, с получением вяжущих, пригодных для изготовления строительных и жаростойких материалов.

Согласно данным исследований [140], магнезит взаимодействует с разбавленной серной кислотой только в тонкодисперсном состоянии при нагревании, активно он взаимодействует с соляной кислотой. Активным реагентом является также оксид магния, но он имеет высокую стоимость и поэтому наиболее экономично применять для улавливания примесей хлора и оксида серы суспензию, изготавливаемую, растворением в воде доломитовой пыли-уноса, получаемой прокаливанием доломита при температуре 650…800 °С и содержащей 88,5 % MgO, 2…3 % CaO и небольшие примеси оксидов кремния, алюминия и железа. Такая пыль активно взаимодействует с растворами серной и соляной кислот и поэтому пригодна для связывания хлора и оксида серы в пиролизном и отходящем газах.

В связи с этим для решения поставленной технической задачи — одновременной очистки пиролизного и отходящих газов от токсичных примесей хлора и оксида серы наиболее рационально применять доломитовую суспензию 25 %-й концентрации, получаемую растворением в воде указанной доломитовой пыли-уноса с использованием фильтрата. Доломитовую пыль-унос получают в ОАО «Мечел» в больших объемах и используют в небольших объемах для нейтрализации сточных вод, избыток пыли-уноса вывозится в отвалы [162].

Процесс очистки пиролизного газа от примесей хлора и оксида серы ведется путем их связывания оксидом магния указанной выше суспензии доломитовой пыли–уноса с получением в зависимости от условий процесса, бишофита и горькой соли-эпсомита в виде кристаллогидратов, состав которых приведен в табл. 14.6 [191, т. 3, с. 1027].

При контакте пиролизного или отходящего газа с указанной суспензией образуются хлорид и сульфат магния:

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O, \quad (14.7)$$

$$MgO + SO_3 = MgSO_4. \quad (14.8)$$

Таблица 14.6

Свойства кристаллогидратов, условий их образования и растворимости в воде

Соли	Формула кристаллогидрата	Количество соли в криталлогидрате, %	Начало кристаллизации, °С	Пределы кристаллизации, °С	Растворимость соли, %	
					при 20 °С	при 100 °С
Хлорид магния	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	46,79	116,7	3,4…116,7	35,3	42,2
	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	56,88	181,5	116,7…181,5		
	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	72,51	240,0	181,5…240,0		
	$MgCl_2 \cdot H_2O$	84,07	285,0	240,0…285,0		
Сульфат магния	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	48,78	20,0	20…48	25,2	33,4
	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	52,63	48,0	48…87		
	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$	57,14	92,0	87…92		
	$MgSO_4 \cdot 4H_2O$	62,50	92,0	87….92		
	$MgSO_4 \cdot 3H_2O$	68,96	106,0	106…122		
	$MgSO_4 \cdot 2H_2O$	76,92	124,0	122…124		
	$MgSO_4 \cdot H_2O$	86,95	169,0	161…169		

При полном связывании в 24…25 %-й суспензией оксида магния хлором образуется 57…58 %-я суспензия хлорида магния, а при связывании ею оксида серы образуется 50…52 %-я суспензия сульфата магния, то есть содержание как хлорида, так и сульфата магния выше показателей их растворимости в воде при температуре 20 °С (растворимость в воле хлорида и сульфата магния при температуре 20 °С соответственно равны 35,3 % и 25,2 % (табл. 14.6), что не допустимо из-за забивки аппаратуры и коммуникаций при охлаждении суспензии ниже 20 °С и ее переработки для получения вяжущих. В связи с этим для не допущения забивки аппаратуры и коммуникаций и постоянным изменением состава пиролизного и отходящих газов суспензию, выводят из оборота для получения вяжущих при достижении концентрации хлорида магния 35,3 % или сульфата магния 25 %, не допуская забивки коммуникаций.

Для очистки пиролизного газа от примесей хлора и оксида серы приготавливается водный раствор доломитовой суспензии указанного выше состава подается в газосборник пиролизного газа, поступающего в него с температурой 700…800 °С, в котором газ охлаждается до температуры 130 °С путем распыления указанного состава суспензии, нагретой до температуры 92…95 °С, суспензия, испаряясь, снижает мгновенно температуру газа до указанной 130 °С.

Охлажденный до 130 °С и частично очищенный от хлора и оксида серы газ поступает в нижнюю часть скруббера, навстречу ему в верхнюю часть скруббера одновременно распылением подается та же суспензия. При контакте суспензии с газом он охлаждается до температуры 116,7…120 °С, при этом протекают реакции (14.7) и (14.8). Повышение температуры выше 120 °С снизит связывание примесей, а понижение ее ниже 116,7 °С приведет к образованию кристаллов хлорида магния и забивке ими аппаратуры.

Связывание хлора и оксида серы оксидом магния в скруббере происходит путем многократной циркуляции указанной суспензии. Очищенный от хлора и оксида серы газ из скруббера отсасывается газодувкой и подается в газгольдер,

а емкость с суспензией при достижении в ней содержания хлорида магния 35,3 % или сульфата магния 25,2 выводят из оборота и вводят к работе резервную емкость с абсорбентом — суспензией доломитовой пыли-уноса, а выведенную из оборота.

После получение суспензии, содержащей 35,3 % хлорида магния и 25,2 % сульфата магния, ее обрабатывают в вакуум-кристаллизаторе при температуре 48…116,7 °С, при этом в ней происходит кристаллизация соли с образованием кристаллогидрата хлорида магния, после чего суспензию подают в центрифугу, в которой отделяют образованный по реакции (14.9) кристаллогидрат хлорида магния:

$$MgCl_2 + 6H_2O = MgCl_2 \cdot 6H_2O. \quad (14.9)$$

Далее отделенный кристаллогидрат хлорида магния сушат при температуре 100…110 °С и одновременно измельчают до размера частиц 200…250 мкм в комбинированной сушилке «кипящего слоя», при этом получают кристаллогидрат хлорида магния — бишофит, пригодный для изготовления различных строительных материалов.

В фильтрат, отделенный от суспензии центрифугой, добавляют серной кислоты до повышения в нем концентрации сульфата магния до 25,3 % после чего его обрабатывают в вакуум-кристаллизаторе при температуре 20…48 °С с получением кристаллогидрата сульфата магния, после чего суспензию подают в центрифугу, в которой отделяют образованный по реакциям (14.10) кристалллогидрат сульфата магния:

$$MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O. \quad (14.10)$$

Далее отделенный кристаллогидрат сульфата магния сушат при температуре 110…120 °С и одновременно измельчают до размера частиц 250…300 мкм в комбинированной сушилке «кипящего слоя», при этом получают кристаллогидрат сульфата магния — горькую соль, пригодную для изготовления различных жаростойких материалов. В процессе дальнейшего изготовления строительных изделий на основе полученных кристаллогидратов при температуре до 100 °С по реакциям (14.11) и (14.12) образуются соли, обладающие высокой прочностью:

$$MgC1_2 + 3Mg(OH)_2 + 8H_2O \rightarrow MgC1_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O, \quad (14.11)$$

$$MgSO_4 + 5MgO + 8H_2O \rightarrow MgSO_4 \cdot 5MgO \cdot 8H_2O. \quad (14.12)$$

Для очистки пиролизного газа, получаемого при пиролизе ТБО с температурой 700…800 °С, от примесей хлора и оксида серы, подготавливается суспензия указанного выше состава путем подачи доломитовой пыли-уноса из бункера *1* в емкость *3* и растворения ее в воде в указанной выше концентрации (25 %) и далее доломитовая суспензия, имеющая температуру 92…95 °С, насосом *4* подается распылением в газосборник *2*, охлаждая находящийся там пиролизный газ до 130 °С (рис. 14.2). Далее частично очищенный газ поступает в нижнюю часть скруббера *5*, навстречу ему в верхнюю часть скруббера одновременно распылением подается таким же насосом эта же суспензия. Связывание оксида серы и хлора оксидом магния проводится при многократной циркуляции суспензии. Очищенный от оксида

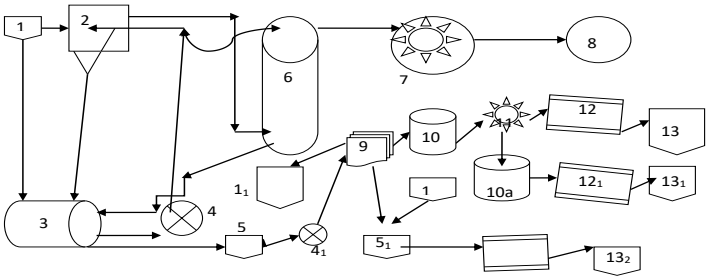

Рис. 14.2. Технологическая схема способа очистки отходящих газов от оксида серы и хлора с получением вяжущих: *1* — бункер для доломитовой пыли-уноса; *2* — газосборник; *3* — емкость для суспензии; *4* — насос для циркуляции и 4_1 — насосы для подачи суспензий; *5* — скруббер для улавливания примесей с гидрозатвором; *6* — газодувка для отсасывания очищенного (дымового) газа; *7* — газгольдер; *8* — промежуточная емкость; *9* и 9_1 — вакуум-кристаллизаторы; *10* и 10_1 — центрифуги; *11* и 11_1 — комбинированные сушилки «кипящего слоя» *12* и 12_1 — бункеры для готовой продукции — бишофита и горькой соли соответственно

серы и хлора газ из скруббера *5* отсасывается газодувкой *6* и подается в газгольдер *7*. После получение суспензии, содержащей 35,3 % хлорида магния и 25,2 % сульфата магния, ее обрабатывают в вакуум-кристаллизаторе при температуре 48…116,7 °С, при этом в ней происходит кристаллизация соли с образованием кристаллогидрата хлорида магния, после чего суспензию подают в центрифугу, в которой отделяют образованный по реакции (14.9) кристаллогидрат хлорида магния. Отделенный кристаллогидрат хлорида магния подают шнеком в комбинированную сушилу «кипящего слоя» *11*, в которой он сушится при температуре 100…110 °С и одновременно измельчается до размера частиц 200…250 мкм, получая кристаллогидрат хлорида магния — бишофит, пригодный для изготовления строительных материалов. Фильтрат, содержащий сульфат магния, отделенный от суспензии центрифугой *10* собирают в емкости 8_1 и направляют в вакуум-кристаллизатор 9_1, в котором при температуре 20…48 °С образуются кристаллогидрат сульфата магния по реакции (14.10). После чего суспензию направляют в центрифугу 10_1, в которой отделяют кристаллогидрат сульфата магния и направляют его в комбинированную сушилу «кипящего слоя» 11_1, в которой он сушатся при температуре 100…110 °С и одновременно измельчается до размера частиц (250…300) мкм, при этом получается кристаллогидрат сульфата магния — горькая соль, пригодная для изготовления различных жаростойких изделий, которую направляют в бункер готовой продукции 12_1. Фильтрат, отделенный от суспензии центрифугой 10_1 собирается в емкости 8_2 и используется для изготовления новой доломитовой суспензии. В процессе изготовления строительных изделий на основе указанных кристаллогидратов хлорида и сульфата магния по реакциям (14.11) и (14.12) образуются при температуре до 100 °С соли, имеющие прочность при сжатии соответственно 80 и 90 МПа.

Качество продуктов, получаемых при использовании приведенных выше условий, приведено в табл. 14.7.

Из приведенных данных видны преимущества предлагаемого способа: как бишофит, так и горькая соль содержат больше хлорида и сульфата магния, чем в вяжущих по техническим условиям и, что не менее важно, в получаемых вяжу-

Таблица 14.7

Показатели качества получаемых вяжущих и по ГОСТ и ТУ (для сравнения)

Компонент	ТУ 6-58-154-82	Опытный бишофит	ТУ 6-58 154-82	Опытная горькая соль
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$, %, не менее	90,0	94,0	1,0	—
$MgSO4 \cdot 7H_2O$, %, не более	1,0	1,0	90	96
NaCl, %, не более	4,0	—	4,0	—
Влага, %, не более	2,5	2,5	2,5	1,0

щих отсутствует хлорид натрия, что не создает условий для образования высолов на готовых изделия.

Способ очистки отходящих газов от хлора и оксида серы с получением вяжущих, включающий непрерывное контактирование газов в абсорбционном скруббере с циркулирующим водным абсорбентом виде водной суспензии доломитовой пыли, подаваемой из емкости, после чего полностью очищенный газ из скруббера подают в газгольдер, а емкость суспензии передают для переработки и получения вяжущих, отличающийся тем, что, в суспензии одновременно образуется сульфат и хлорид магния, и для недопущения забивки аппаратуры и коммуникаций в суспензии не может быть их содержание выше растворимости в воде при температуре 20 °С (соответственно 25,3 и 35,2 %). Затем суспензию подвергают обработке в вакуум-кристаллизаторе при температуре 48…116,7 °С с образованием кристаллогидрата хлорида магния, после чего суспензию подают в центрифугу, отделяют кристаллогидрат хлорида магния, который в комбинированной сушилке «кипящего слоя» одновременно сушат при температуре 100…110 °С и измельчают до размера частиц 200…250мкм, получая высокого качества вяжущее — бишофит, а фильтрат обрабатывают в вакуум-кристаллизаторе при температуре 20…48 °С, при этом в нем образуется кристаллогидрат сульфата магния, который отделяют от суспензии центрифугой и подают в комбинированную сушилку «кипящего слоя», где его сушат при температуре 110…120 °С и одновременно измельчают до размера частиц 250…300 мкм, получают вяжущее — горькую соль эпсомит, а фильтрат используют в оборотном цикле для изготовлении доломитовой суспензии. По результатам исследования получен патент РФ № 2740015, B01D 3/14, 2019.

Глава 15
ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ БЕТОНОВ

15.1. Свойства, классификация и области применения магнезиальных бетонов

В современных условиях эффективная эксплуатация промышленных тепловых агрегатов невозможна без использования высокого качества жаростойких бетонов, обладающих повышенной теплоизолирующей способностью и высокой прочностью. В тепловой защите печей и агрегатов все большее применение должны находить облегченные жаростойкие конструкционные и теплоизоляционные бетоны, что обеспечить при их строительстве и эксплуатации следующие преимущества [183]:

1) значительная экономия материалов и технологического топлива;

2) увеличение размеров элементов конструкционных футеровок при снижении их массы;

3) изготовление монолитных конструкций футеровок с повышенной теплоизолирующей способностью и повышенной прочностью;

4) эффективная защита строительных конструкций и технологического оборудования от вредного воздействия высоких температур;

5) создание нормальных условий труда обслуживающего персонала в горячих цехах.

К таким жаростойким материалам относятся жаростойкие магнезиальные бетоны на пористых заполнителях, 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. В связи этим такие бетоны классифицируются по способу получения более прочной структуры [183, 184].

По составу могут быть получены следующие магнезиальные бетоны: магнезиально-известковые ($MgO{\cdot}CaO$), магнезиально-шпинелидные ($MgO{\cdot}R_2O_3$), магнезиально-углеродистые ($MgO{\cdot}C$), магнезиально-силикатные ($MgO{\cdot}SiO_2$), магнезиально-цирконовые ($MgO{\cdot}ZrO_2$).

Магнезиальные бетоны подразделяются на подгруппы (табл. 15.1) [183, 184].

Магнезиальные бетоны представляют собой дисперсные системы, содержащие в качестве дисперсной фазы заполнители и цементы, а в качестве дисперсной среды-связки. По количеству вводимого цемента магнезиальные бетоны подразделяют на четыре вида: обычные, содержащие 15…35 % цемента, низкоцементные — 5…15 %, ультранизкоцементные — менее 5 % и бесцементные бетоны [162, 183]. В зависимости от способа формования бетоны подразделяют на прессованные, трамбованные, вибрированные, литые и торкретированные. По размеру пор бетоны могут иметь открытую пористость от 35 до 39 %, а общую пористость от 40 до 75 %.

При изготовлении бетона применяются в зависимости от условий его использования следующие вяжущие:

1. Гидравлическое вяжущее. При этом протекает реакция

$$CaO{\cdot}Al_2O_3 + 6H_2O = CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O. \qquad (15.1)$$

Таблица 15.1

Химический состав подгрупп магнезиальных жаропрочных бетонов

Наименование бетонов	MgO	CaO	C	Al_2O_3	Cr_2O_3	ZrO_2	SiO_2
Магнезиально-известковые							
Периклазовые	>85	<6	—	—	—	—	—
Периклазово-известковые	50...85	6…45	—	—	—	—	—
Периклазово-алитовые	35...75	15...40	—	—	—	—	—
Известковые	15	>85	—	—	—	—	—
Магнезиально-шпинельные							
Периклазово-хромовые	>60	—	—	—	5…20	—	—
Хромовые	<60	—	—	—	>30	—	—
Периклазо-шпинельные	25...85	—	—	5…20	<25	—	—
Периклазо-шпинельные	>40	—	—	5…55	—	—	—
Шпинельные	25...40	—	—	55...70			
Магнезиально-углеродистые							
Периклазо-углеродистые	>60	—	<40	—	—	—	—
Периклазо-известково-углеродистые	>30	<10	<40	—	—	—	—
Углеродо-периклазовые	<60	—	>40	—	—	—	—
Шпинельно-углеродистые	>20	—	<40	>40	—	—	—
Фостерито-углеродистые	>40	—	<40	—	—	—	>10
Периклазо-цирконо-углеродистые	>40	—	<40	—	—	<40	—
Магнезиально-силикатные							
Перовскито-фостеритовые	65...85	—	—	—	—	—	>7
Фостеритовые	30...65	—	—	—	—	—	25...40
Фостерито-хромитовые	40...60	—	—	—	5…15	—	20...30
Хромито-фостеритовые	25...45	—	—	—	>15	—	>5
Магнезиально-циркониевые							
Периклазо-циркониевые	65...85	—	—	—	—	5…30	—
Цирконий-периклазовые	30...65	—	—	—	—	>30	—
Периклазо-цирконовые	65...85	—	—	—	—	5…30	5…30
Цирконо-периклазовые	30...65	—	—	—	—	>30	>20

Наибольшая прочность достигается при содержании $CaO{\cdot}Al_2O_3$ — 67 % и $CaO{\cdot}2Al_2O_3$ — 33 %.

2. Для изготовления магнезиальных бетонов рекомендуется применение в качестве вяжущего высокомодульное жидкое стекло с модулем 2,5…3,0, проводя сушку бетонов при температуре 120…180 °С, при этом прочность бетонов повышается за счет полимеризации сульфат-ионов.

3. Периклазовый бетон с добавкой водорастворимых солей магния (сульфата, хлорида, ацетата или нитрата) после сушки при температуре 100…120 °С бетон имеет высокую прочность — 100…120 МПа. Наибольшая прочность у бетонов с добавкой солей, содержащих сульфаты и хроматы. Повышение прочности таких бетонов объясняется образованием более прочных кристаллогидратов. Однако при нагревании бетонов до температуры 600…900 °С происходит десольватация оксисульфатов и оксихлоридов магния, что сопровождается разупрочнением бетонов [123].

4. Механизм твердения магнезиальных фосфатных вяжущих сопровождается образование сложных соединений и их полимеризацией, поликонденсаций и адгезией, что позволяет наиболее широко регулировать процессы формирования структуры бетонов от их мгновенного схватывания до образования прямых межзернистых связей при высоких температурах.

5. Применение органических вяжущих, в качестве которых применяется бакелит, фенол-формальдегид, карбамидная смола, пек и др.аналогичные органические вещества позволяет широко управлять качеством бетонов различного состава и свойств [123, 184].

Химический и фазовый составы вяжущих у магнезиальных бетонов изменяется в очень широких пределах — от высокоглиноземистого и алито-периклазового цемента до периклазового цемента с полифосфатными растворами солей. Основные свойства огнеупорных цементов — сроки их схватывания — существенно зависят от вида добавляемых к ним химических связок, что подтверждается данными табл. 15.2.

Для повышения качества в магнезиальные бетоны вводят (сверх 100 % до 3…15 %) добавок, регулирующих сроки схватывания, противоусадочных, пластифицирующих и других свойств, используя их для формирования структур магнезиальных бетонов.

Таблица 15.2

Сроки схватывания огнеупорных цементов в зависимости от состава химических связок

Химическая связка	Сроки схватывания, ч, мин	
	начало	конец
Периклазовый цемент		
Вода	2...20	22....20
Полифосфат натрия	25...00	46...30
Сульфат натрия	2...05	4...05
Жидкое стекло	0...15	0...30
Хромитовый цемент		
Вода	5 сут	—
Полифосфат натрия	1 сут	—
Сульфат натрия	5 сут	—
Жидкое стекло	8...30	22...40
Форстеритовый цемент		
Вода	22...20	27...20
Полифосфат натрия	26...00	35...00
Сульфат натрия	16...30	24...00
Жидкое стекло	2...35	8...00
Высокоглиноземистый цемент		
Вода	2...30	6...40
Полифосфат натрия	2...00	5...05
Сульфат натрия	7...30	22...30
Жидкое стекло	1...56	3...35

Одним из важнейших показателей, влияющим на качество бетонов, являются вяжущие, плотность которых равна, г/см^3: полифосфата натрия — 1,35…1,45; жидкое стекло — 1,30…1,35; сульфат магния — 1,20…1,24; с. с. б. — 1,18…1,22.

Магнезиальные бетоны изготавливают двумя способами, различающими измельчением и смешиванием сухих или влажных компонентов сырья раздельной или совместной их обработкой в различных видах оборудования. Так, например, для магнезиальных бетонов целесообразно применять технологию последовательного смешения компонентов, для бетонов на органических связках — технологию совместного смешения компонентов. Качество бетонной смеси зависит также от способа формования, который прежде всего зависит от влажности сырья. Так, например, при изготовлении изделий прессованием влаги должно быть 2…5; трамбованием — 4…6; вибрацией — 7…12; литьем — 12…16. Изделия формуют на прессах под давлением 150…170 МПа до остаточной важности 0,1 %, сушат изделия при теипературе12…165 °С, прочность изделий должна равняться 75 МПа при пористости 12,4 % [55, 183].

Способ трамбования позволяет получать бетонные блоки любых размеров и даже секции, пневмотрамбовкой и электротрамбовкой возможно получать блоки и панели. Способом вибрации на виброплощадках возможно получать фасонные изделия и панели различных размеров. Однако структура таких изделий не плотная, прочность меньше, чем у прессованных блоков [114].

Способ литья — самый простой, быстрый и экономичный для изготовления изделий любой формы. При этом способе эффективно используется термоактивная опалубка, что не требует применения сушилок. Способ торкретирования позволяет восстанавливать изношенные футеровки, что сокращает простои при ремонте футеровок и печей.

Не менее важной является и сушка изделий, которую чаще всего производят при температуре 120…180 °С в течение 8…24 ч в зависимости от размера и вида магнезиального бетона. Начальная влажность должна быть 2…3 %, а конечная — не более 1 %.

15.2. Технологии производства огнеупорного волокнистого бетона на магнезиальном вяжущем

Снижение расхода топливно-энергетических ресурсов при применении огнеупорных теплоизоляционных материалов можно решить за счет применения новых материалов и технологий. Особенностью технологий является использование материалов, получаемых на основе огнеупорных волокон [22, 23]. В нашей стране наиболее распространены материалы, изготавливаемые на основе муллитокремеземистых и базальтовых волокон, в качестве вяжущих в которых применяются органические смолы, огнеупорные глины, кремнезоли, композиции на основе органических и неорганических связок.

Недостатком органических связующих является то, что в процессе применения изделий при высокотемпературном нагревании связующие выгорают, происходит разупрочнение изделий. Изделия на основе огнеупорной глины требуют сушки и высокотемпературного обжига, изделия на кремнезолях не обладают достаточной эксплуатационной прочностью и разрушаются в процессе транспортировки.

Разработана технология изготовления огнеупорных изделий с применением огнеупорной глины и поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) с получением изделий — плит МКГРП-500 (ТУ 14-8-440-83), которые имеют достаточную прочность после сушки. Однако в процессе эксплуатации они имеют такие же недостатки, как и изделия на органическом связующем. В связи с этим решение этой задачи проводилось в УралНИИстромпроекте применением сульфата магния для изготовления волокнистых изделий.

Магнезиальные вяжущие широко используются при производстве штучных огнеупоров и огнеупорных бетонов [165, 183]. Однако при изготовлении таких изделий наблюдается сброс прочности после термообработки вследствие разложения магнийсодержащих соединений (в интервале температур 400…600 °С). При проведении исследований в качестве вяжущего применяли сернокислый магний, в связи с этим изделия имеют низкую термостойкость. При использовании легкого заполнителя (вермикулит, перлит, волокна) можно снизить влияние этого эффекта на прочность изделий.

В волокнистых материалах сброс прочности можно осуществить по ТУ 6-18-153-82 и используя огнеупорную глину Нижне-Увельского месторождения (ТУ 14-6-336-80), а в качестве волокнистого компонента — муллитокремнеземистое волокно (рулонное) МКРР-130 по ГОСТ 23619 Сухоложского огнеупорного завода [4, 5].

При исследовании применяли магнезиальное вяжущее в виде водного раствора плотностью 1,05…1,25 г/см^3. Опытные образцы формовали методом вакуум-прессования из гидромассы. В процессе исследования контролировали прочность получаемых образцов при изгибе и линейную усадку после обжига образцов при температуре применения в зависимости от плотности раствора.

С повышением плотности раствора вяжущего с 1,05 до 1,25 г/см^3 плотность и прочность изделий при изгибе увеличивалась соответственно до 430 кг/м^3 и 0,46 МПа, а усадка после нагревания до 1100 °С повысилась до 3,5 %. Использование в качестве вяжущего раствора эпсомита плотностью 1,05…1,15 г/см^3 позволило получать волокнистые изделия со средней плотностью 250…330 кг/м^3 и прочностью 0,2 МПа. Линейная усадка таких образцов после обжига при температуре 1100 °С составила 2 % (а. с. № 1765141, С04В 35/04, 1993), что соответствует показателям изделий марки МКРП-340.

Для получения более однородной структуры изделий, снижения линейной усадки после термообработки, а также для повышения прочности в состав шихты добавляли огнеупорную глину, что позволило получить изделия плотностью до 500 кг/м^3. При этом прочность при изгибе возросла до 0,5…0,6 МПа, линейная усадка не превышала 2 %, что соответствует показателям изделий МКГРП-500.

Для исследования применяли пробу эпсомита следующего состава, масс.%: MgO — 20,66; SO_3 — 40,65; $MgSO_4$ (безводный) — 61,31. Потери массы при нагревании до температуры 500 °С составляют 31,59 % (происходит полное обезвоживание гидратов сульфата магния). Небольшие потери в интервале температур 500…590 °С (0,27 %) объясняются наличием примесей, а потери выше температуры 900 °С — начавшимся разложением $MgSO_4$. Исходя из размера потерь массы содержание воды в гидрате сульфата магния составляет 3,09 моля, то есть образец на 93 % представлен гидратом, отвечающим по своему среднему составу

$MgSO_4 \cdot 3{,}09H_2O$.

Такой продукт представляет собой смесь гидратов сульфата магния, содержащих различное количество кристаллизационной воды. По результатам рентгенофазового анализа отражения с большой интенсивностью принадлежат фазе $MgSO_4 \cdot 4H_2O$. Несколько отражений относятся к NaCl, содержащемся в образце в качестве примеси. Волокнистый образец на магнезиальном связующем, теряющий примерно 10 % массы, имеет на кривых ДТГ и ДТА шесть стадий дегидратации. Им соответствуют эндотермические эффекты на кривой ДТА с максимумами при 155, 190, 260, 310, 370 и выше температуры 600 °С, что объясняется наличием в образце нескольких форм кристаллогидратов. В образце, высушенном при температуре 110 °С, содержится пять следующих кристаллогидратов: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, $MgSO_4 \cdot H_2O$, $MgSO_4 \cdot 2H_2O$, $MgSO_4\ H_2O$.

При нагреве образца до 400 °С происходят потери большей части воды, основной кристаллической фазой которого является β-$MgSO_4$. При нагревании до 700 °С фазовый состав не изменился, число отражений β-$MgSO_4$ на рентгенограмме возросло. Рентгенограммы образца, нагревавшегося до 1000 °С, помимо отражений $MgSO_4$, содержит отражения муллита, образовавшегося в результате кристаллизации аморфной фазы муллитокремеземистого волокна. При нагревании выше 900 °С наблюдается потеря массы, что объясняется началом разложения сульфата магния.

Исследования опытного волокнистого образца на магнезиальном вяжущем с добавкой огнеупорной глины (в качестве вяжущего применялся шликер, состоящий из раствора сернокислого магния и огнеупорной глины) показали, что первых пять экзотермических эффектов на кривой ДТА, находящихся в интервале температур 100…400 °С, объясняются дегидратацией гидратов сульфата магния. Эффект при температуре 530 °С объясняется разложением каолинита, являющегося основным минералом огнеупорной глины. Выше 850 °С имеются эффекты, описанные выше. Основными фазами являются SiO_2, каолинит, а также $MgSO_4 \cdot 2H_2O$. По окончании дегидратации сульфата магния (до температуры 400 °С) на рентгенограмме образца показано отражение SiO_2, каолинита и β-$MgSO_4$. Образец, нагретый до 700 °С, содержит SiO_2, высокотемпературную форму $MgSO_4$ и продукты разложения каолинита, находящиеся в аморфном состоянии. Кристаллизация последних с содержанием муллита происходит при нагревании выше 950 °С, о чем свидетельствуют эффект на кривой ДТА с максимумом при температуре 955 °С и рентгенограмма образца.

Приведенные исследования изделий на магнезиальном вяжущем показали, что при их нагревании протекают два процесса превращений. Первый процесс связан с дегидратацией кристаллогидратов сульфата магния, протекающей в интервале температур 70…400…600 °С. Второй процесс обусловлен кристаллизацией муллита в муллитокремеземистом волокне и в огнеупорной глине, а также началом разложения сульфата магния. Технологические параметры изготовления изделий были максимально приближены к заводским условиям производства аналогичных изделий.

Таким образом, технология изготовления высокотемпературных волокнистых изделий на магнезиальном вяжущем заключается в следующем. В лопастном смесителе пропеллерного типа изготавливают раствор связующего заданной плотности, туда добавляют огнеупорное волокно и, в зависимости от состава,

огнеупорную глину. Готовую гидромассу заливают в форму с перфорированным дном. Формование изделий (плит) осуществляют методом вакуум-прессования. Отформованное изделие укладывают на поддон и направляют на сушку, которую производят в сушильном шкафу при температуре 110…120 °С в течение 6…8 ч [5].

В табл. 15.3 приведены сравнительные физико-механические свойства опытных волокнистых изделий на магнезиальном связующем и промышленно освоенных волокнистых изделий с использованием ПВАД, при использовании хромсодержащего волокна, температура применения которых повышена на 50…100 °С.

Таблица 15.3

Сравнительные физико-механические свойства волокнистых изделий

Свойства изделия	Плиты на магнезиальном связующем	МКРП-340 (ГОСТ 23619)	МКРПГ-500 (ТУ 14-84-440-83)
Плотность, кг/м^3	250…600	340	500
Прочность при изгибе после сушки, МПа	0,2…0,8	≤0,2	≥ 0,3
Прочность при изгибе после обжига при 1100 °С	0,10…0,12	–—	—
Усадка после обжига, %	1,5…2	—	≤2,0
Температура применения, °С	1150…1300	1150	1250

На основании проведенных исследований по разработанным составам на Сухоложском заводе по производству огнеупорных материалов и в Челябинском СМУ треста «Союзтеплострой» были изготовлены опытные партии волокнистых плит на магнезиальном вяжущем. Изделия были использованы для изготовления съемных панелей свода печей обжига керамического кирпича, в футеровке печи и в печах цветной металлургии. На основании результатов проведенных исследований и промышленных испытаний были разработаны и утверждены дополнения к ТУ 14-8-440-83 «Плиты огнеупорные теплоизоляционные из муллитокремнеземистой ваты на глинистой связке».

15.3. Синтез цемента Сореля и магнезиальных бетонов из доломита

Согласно требованиям к сырью, применяемому для изготовления магнезиальных бетонов наиболее пригоден цемент Сореля, применяемый в мировой и отечественной строительной практике для изготовления многих конструкционных материалов различного назначения. Объемы применения магнезиальных бетонов в нашей стране невелики и зависят, прежде всего, о недостаточности сырьевой базы, так как значительные запасы высококачественного магнезита используются для получения огнестойких материалов в металлургической промышлен ности [110].

Однако магнезит можно заменит доломитом, дешевым и широко распространенным рудным минералом ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), из которого при обжиге получают каустический доломит тазличного состава. Свойства доломита пока изучены недостаточно, а многочисленные исследования по получению высококачественные бетоны на основе такого каустического доломита были недостаточно эффективны, особенно по прочности и водостойкости изделий, получаемых на его основе [Там же].

Повышение прочности и водостойкости бетона на магнезиальном вяжущем из каустического доломита и регулирование технологических свойств бетонной смеси может быть обеспечено за счет введения в состав каустического доломита специальных химических добавок, особенно фосфатных соединений, как например, термолизованный суперфосфат и фосфорнокислые производные алюминия или железа, применение которых позволяют значительно повысить прочность и водостойкость магнезиального цемента. Введение синтезированных фосфатных добавок в цемент делает его не только водостойким, но и обладающим гидравлическими свойствами.

В связи с этим проведены исследования, в качестве вяжущего в которых применяли доломит после его полуобжига (свободного CaO не более 1,5…2,0 %), а в качестве затворителя — раствор MgCl2 плотностью 1,2 г/см^3. Полученные образцы отверждали на воздухе и после предварительной семисуточной выдержки в обычных условиях помещались в воду. Полученные изделия магнезиального цемента обладают повышенной прочностью и одновременно морозостойкостью. Коэффициент морозостойкости при введении 3, 5, 7 и 10 % добавки после 50 циклов испытаний составляет, соответственно, 0,48; 0,82; 1,02; 1,04. После 60 суток выдерживания образцов в 10 % KOH их прочность практически не снизилась, а при хранении в 30 % KOH снизились на 150 %, что объясняется высокой щелочестойкостью.

В связи с этим суперфосфато-магнезиальный цемент можно использовать в качестве расширяющихся вяжущих, так как при твердении образцов на воздухе в течение года их линейное расширение составляет 1,33 мм/м. Однако такая технология осложняет производство вяжущего, и поэтому в дальнейшем не нашла применения.

Исследованием образцов показано, что высокой эффективной добавкой для повышения водостойкости цемента Сореля является обычный суперфосфат, не подвергнутый какой-либо специальной предварительной обработке. Считают, что он повышает водостойкость магнезиального вяжущего, придавая ему одновременно гидравлические свойства при хранении в водных средах в связи с образованием в процессе твердения цементного камня гелеобразных комплексных соединений сложного состава с участием гидроксида магния и суперфосфата.

Образцы магнезиального цемента без добавки суперфосфата после переноса их в маломинерализованную воду уже на вторые сутки покрылись сетью трещин, а через 60 сут полностью разрушились. Образцы, хранившиеся в насыщенном растворе NaCl, по истечении трех месяцев начали терять прочность. Образцы магнезиального цемента с добавкой суперфосфата не имели внешних изменений через 270 сут, а прочность их нарастала.

Добавка суперфосфата в магнезиальный состав, предложенный для исследования, повышает коэффициент размягчения до 0,7. Другой альтернативой термически обработанному суперфосфату может быть двузамещенный фосфат кальция ($Ca(HPO_4)\cdot 2H_2O$), который в качестве добавки к магнезиальному цементу существенно повышает водостойкость последнего. Приготавливают его путем обжига доломита при 750 °C в течение 3 ч, а затем измельчают до остатка на сите с 4900 отв./см^2 в количестве 20…22 % и тщательно перемешивают с 3…5 % $Ca(HPO_4)\ 2H_2O$. Такая смесь далее затворяется раствором хлористого магния

плотностью 1,2 г/см^3 в количестве, обеспечивающем нормальную густоту теста. Полученный магнезиальный цемент при весовом соотношении раствора хлорида магния и сухих компонентов смеси 0,33…0,34 имеет более высокие прочностные характеристики.

Термическое разложение доломита состоит из двух последовательных ступеней. на первой из них (разложение карбоната магния) удаляется лишь около 50 % связанного диоксида углерода, а твердый продукт обогащается оксидом магния. На второй ступени (разложение карбоната кальция) происходит удаление остального CO_2 и образование смеси оксидов кальция и магния. Диссоциация крупнокристаллических образцов сопровождается предварительным распадом решетки доломита на отдельные карбонаты, из которых $MgCO_3$ в связи с перегревом сразу же распадается, а разложение CaCOз проходит при более высокой температуре по реакции

$$CaMg(CO_3)_2 = CaCO_3 + MgO + CO_2 - CaCO_3 - CaO + CO_2. \qquad (15.1)$$

Разложение $CaMg(CO_3)_2$ проходит более сложно, отдельные звенья которого (диффузия, адсорбция и десорбционные реакции, кристаллические превращения) имеют разную природу. В связи с этим скорость его разложения зависит от состава газовой фазы, скорости нагрева, размера кусков обжигаемого материала, от природы и количества примесей. $CaCO_3$ разлагается при более высоких температурах, чем магнезит, причем температуры разложения карбонатов доломита зависят от происхождения этого минерала. Интервал разложения $MgCO_3$ в доломите узок, что приводит к образованию в тех или иных количествах периклаза и оксида кальция, присутствие которых в цементе Сореля нежелательно. Содержание периклаза в продукте полуобжига доломита можно понизить быстрым его охлаждением после окончания стадии разложения $MgCO_3$. Второй способ получения высококачественного каустического доломита заключается в проведении обжига в течение 2…3 ч при минимально возможных температурах. Так как соотношение в доломите $MgCO_3$ и $CaCO_3$ различно, то и температурные пределы диссоциации их при прочих равных условиях также различаются. Диссоциация всегда протекает постепенно от внешней поверхности внутрь куска. В связи с этим чем больше размер куска, тем более высокие температуры требуются для его диссоциации в центре этого куска благодаря повышенному внутреннему давлению CO_2, выделяющегося в процессе разложения доломита. Это различие может составить 150…370 °С в зависимости от размера камня. Разложение карбонатов является обратимой реакцией, причем степень декарбонизации тем выше, чем меньше размер кусков доломита.

Таким образом, высокоэффективный каустический доломит можно получать путем измельчения исходного минерала. Необходимо отметить, что в шахтных печах получается некоторое количество недожога и пережога, хотя и в меньшей степени, чем в печах камерного типа. В связи с этим выгруженный доломит нуждается в сортировке, что производится по цвету обожженных кусков имеющих разные оттенки в зависимости от степени обжига. Пережог характерен своим белым цветом, а нормально обожженный камень имеет розоватый оттенок. Недожог же различается весом кусков и темными вкраплениями в массе камня.

Оценочными показателями при выборе вяжущего являются прочность образцов, полученных из цементного теста на основе каустических доломитов Сат-

кинского, Щелковского и Волосовского месторождений, обожженных при оптимальных параметрах. В связи с этим при исследовании определялись нижние границы температурного режима обжига, обеспечивающие более полное разложение $MgCO_3$ и, соответственно, возможно большее содержание оксида магния при ограниченном содержании оксида кальция, так как взаимодействие последнего с добавкой хлорида магния связано со значительными объемными изменениями, что и приводит к снижению прочности магнезиального вяжущего.

Проведенным исследованием установлено, что крупнокристаллический доломит Саткинского месторождения (преобладающий размер зерен 80…120 мкм при наличии зерен до 250 мкм) характеризуется узким интервалом разложения $MgCO_3$ — 40 °С при 780…820 °С, что позволяет на его основе получить каустический доломит обжигом при максимальной температуре разложения без пассивации активного оксида магния и образования периклаза. Данные исследования показывают, что введение фосфатов в количестве 1,5 % массы каустического доломита обеспечивает прочность бетона на уровне контрольного состава (без добавки), значительно повышая при этом его водостойкость (Кр возрастает с 0,3 до 1,05 в возрасте 7 сут и с 0,12 до 0,87 в возрасте 28 сут). В сочетании с добавкой боратных соединений водостойкость возрастает в еще большей степени: Кр = 0,95…1,09. Повышение добавки фосфата до 3 % и его применение в смеси с боратными соединениями обеспечивает водостойкость на таком же высоком уровне, однако применение фосфатов без одновременного введения указанных добавок сопровождается сбросом 28-суточной прочности.

Исследованием установлено, что повышение содержания каустического доломита до значений, соответствующих соотношению с заполнителем 1:1, и изменение плотности затворителя в диапазоне от 1,25 до 1,30 г/см^3 практически не сказываются на эффекте повышения водостойкости (значение Кр обеспечивается на уровне 0,85…1,18). Эффективность использования указанных добавок подтверждается результатами испытаний на морозостойкость, которые показывают, что магнезиальный бетон без добавок уже после 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания потерял от 24 до 32 % первоначальной прочности (в зависимости от среды насыщения). При этом потеря массы образцов превысила 5 % и составила 7…8 %.

Дальнейшая обработка приводит к снижению прочности образцов в 2…3 раза после 75 циклов и в 4…6 раз после 100 циклов при потере массы от 10 до 15 %. При этом необходимо отметить, что в соответствии с низкой водостойкостью значительная потеря прочности произошла до начала проверки морозостойкости, а фактическая марка бетона по морозостойкости была менее 25 циклов. Введение добавки на основе фосфатных и боратных соединений значительно повышает морозостойкость и водонепроницаемость, а также превышают их, так как после 100 циклов испытаний на морозостойкость потеря прочности бетона состава 2 (соотношение «каустический доломит : заполнитель» — 1:2) составила менее 5 % (0,97), а после 100 циклов испытаний зафиксировано превышение прочности основных образцов над контрольными (Кмрз — ІДЗ), что подтверждает имеющийся резерв долговечности бетона. Совокупность полученных данных также подтверждает, что добавка фосфатных и боратных соединений является не только эффективным средством нормализации структурообразования, собственных де-

формаций и темпов твердения бетонов на каустическом доломите, но и повышает их водо- и морозостойкость, а также обеспечивает водонепроницаемость. Это существенно расширяет области и условия применения такого состава бетонов.

Таким образом, выявленные в ходе исследования недостатки бетонов на каустическом доломите — быстрое твердение смеси, повышенные деформации расширения, низкая водостойкость, морозостойкость и водонепроницаемость — можно устранить путем введения добавок на основе фосфатных и боратных соединений. Максимальный эффект достигается при модификации вяжущего в процессе помола. Начало схватывания бетонной смеси на вяжущем без добавок 25 мин, конец — 2 ч 15 мин. В случае применения указанных вяжущих показатели повышаются до 3 ч 40 мин и 8 ч 40 мин, соответствен при одновременном росте прочности бетон.

На основании результатов физико-механических испытаний и комплексных физико-химических исследований установлено следующее [110]:

1. Наилучшие результаты получены при использовании доломита с хорошо оформленной кристаллической структурой, узким температурным интервалом разложения $MgCO_3$. Обжиг крупнокристаллического доломита при температуре 780…820 °С в течение 15 мин обеспечивает практически полное разложение карбоната магния и достижение высоких прочностных показателей (более 40 МПа в возрасте 1 сут и более 60 МПа в возрасте 28 сут). Уменьшение размера кристаллов сырьевого доломита сопровождается снижением температуры и увеличением температурного интервала разложения $MgCO_3$, При этом повышение прочности каустического доломита на основе мелкокристаллических сырьевых доломитов обеспечивается увеличением температуры и/или продолжительности обжига.

2. Для повышения эффективности обжига доломитов с мелкокристаллической структурой выполнен комплекс организационно технических мероприятий, в том числе по оборудованию экспериментального стенда выносной топкой, обеспечивающей возможность получения высококачественного каустического доломита. Установлено, что целесообразно ограничить дисперсность каустического доломита в пределах 500…700 $м^3$/кг. В качестве модификаторов применены бораты, фосфаты и органические комплексообразователи. Установлена также сильная корреляционная зависимость между фазами три- и пентаоксихлорида магния.

3. Применение каустического доломита обеспечивает получение бетонов с прочностью от 30 до 90 МПа при достижении 80 % прочности в возрасте 3…7 сут, и бетоны на каустическом доломите не уступают по показателям качества бетонам на каустическом магнезите, в том числе для изготовления высоконагружаемых индустриальных полов, изготовленных на их основе.

4. Стойкость бетонов на каустическом доломите при длительном воздействии спирта, масел, бензина, дизельного топлива и других органических соединений. Рост водостойкости достигается введением химических добавок на основе фосфатных и боратных соединений, что обеспечивает морозостойкость и водонепроницаемость магнезиального бетона. Показана техническая возможность и эффективность применения каустического доломита для изготовления пенобетонов с плотностью от 300 до 1400 кг/$м^3$. Показано также, что коэффи-

циент теплопроводности пенобетонов на каустическом доломите составляет 0,09…0,51 Вт/(м·°С), что соответствует уровню теплопроводности традиционных пенобетонов с соответствующей плотностью. Звукоизолирующая способность стены из магнезиального пенобетона плотностью 540…900 кг/м^3 составляет 41…45 дцБ/м^3, а коэффициент звукопоглощения в диапазоне частот от 100 до 2000 Гц составляет соответственно 0,057…0,83, что позволяет отнести пенобетон на каустическом доломите к эффективным звукоизоляционным материалам.

5. Обоснована целесообразность применения в качестве заполнителей для магнезиальных бетонов на каустическом доломите древесной стружки, золошлаковых смесей, бумажных отходов, отходов переработки автомобильных шин и пластиковых отходов, при частичной или полной замене ими природного заполнителя (строительного песка и щебня). При этом обеспечивается получение магнезиальных бетонов плотностью 1400…2000 кг/м^3 с прочностью от 8 до 32 МПа в возрасте 28 сут и твердостью в диапазоне от 30 до 200 МПа, что соответствует требованиям нормативных документов.

6. Разработаны технические условия «Вяжущее из каустического доломита» и «Бетон на вяжущем из каустического доломита», а также «Рекомендации по технологии устройства полов промзданий из бетонов на основе модифицированного магнезиально-доломитового вяжущего». Результаты экспериментальных исследований подтверждены при опытно-промышленном применении бетона на каустическом доломите для устройства полов промышленных зданий различного назначения общей площадью более 2 тыс. м^2. Экономическая эффективность применения модифицированного каустического доломита вместо каустического магнезита при устройстве полов промзданий достигает 81,5 руб. на 1 м^2 пола (средняя цена 1 м^2 пола из магнезиального бетона — 750 руб.).

15.4. Вяжующие гидравлического твердения, получаемые из отходов доломита

При изготовлении теплоизоляционных материалов в больших объемах применяются различного состава связующие, в том числе и на основе минерального и органического сырья. Особенно в большом объеме используются связующих гидравлического твердения: карбонаты и оксиды кальция и магния, цемент, гипс, кристаллогидраты сульфата и хлорида магния. Они почти все изготавливаются из дорогостоящего природного и синтетического сырья, что в значительной степени повышает затраты теплоизоляционных материалов, получаемых на их основе. В то же время в области имеются много тоннажные промышленные отходы, содержащие указанные соединения, обработкой которых возможно получать на их основе вяжущие высокого качества, пригодные для изготовления теплоизоляционных материалов различного назначения.

Пригодные для производства теплоизоляционных материалов горькую соль, бишофит и гипс возможно получать путем специальной обработки доломитовой пыли, содержащей смесь оксидов магния и кальция, получаемую прокаливанием доломита.

Так, например, известен способ получения концентрированных растворов сульфата магния путем взаимодействия магнийсодержащего сырья с сульфатом

аммония, взятого с избытком 1,1…1,3 по отношению к магнезиальной массе (а. с. № 1724576, 1992).

Известен также способ получения карбоната кальция и раствора хлористого магния из полуобожженного доломита $MgO{\cdot}CaCO_3$, включающий обработку последнего раствором хлористого аммония и несквечонта при их массовом соотношении 20:1,07…1,23, и последующего отделения осадка карбоната кальция от раствора хлорида магния (а. с. № 1288157, 1987).

Более экономично возможно получать бишофит и горькую соль путем очистки растворов, содержащих такие соли и соединения кальция, упариванием раствора, охлаждение и отделение выпавшего кальцийсодержащего осадка фильтрацией, при этом охлаждение упаренного раствора ведут до 40…45 °С, затем температуру раствора повышают до70…80 °С и осадок отделяют при этой температуре (а. с. № 1787940, 1993). Однако такие способы применять экономично только при наличии на предприятии указанных составов отходов. В то же время на предприятиях металлургии образуются громадные количества доломитовой пыли, различного состава в зависимости от температуры термообработки доломита, и различного состава отработанных сернокислых и солянокислых растворов, с использованием которых возможно получать высокого качества вяжущие.

При термообработке доломита при температуре 700…800 °С образуется отходы состава MgO и $MgO{\cdot}CaCO_3$, последний из которых в связи со сложным его составом не находят пока широкого промышленного применения. Пыль-унос, получаемая прокаливанием доломита при температуре 1100…1300 °С, приведенного ниже химического состава, %: CaO — 56,0; MgO — 36,0; SiO_2 — 1,94 R_2O_3 — 2,68, также не находит широкого промышленного применения [162]. Однако оксиды кальция и магния, особенно получаемые на их основе сульфаты (гипс и горькая соль) и хлориды (бишофит), обладают высокими вяжущими свойствами и широко применяются для изготовления строительных, огнеупорных и теплоизоляционных материалов и изделий, более эффективные из которых приведены ниже.

Для повышения прочности и снижения водопроницаемости изделий, изготовленных на основе вяжущих, и снижения затрат на получение вяжущего следует применять состав сырья в следующих соотношениях компонентов, % масс.: каустический магнезит — 48…60; отработанный солянокислый травильный раствор — 16…20; жидкое стекло — 8…10; пыль ферросилиция — 2…6; фосфатное связующее — 4…5; каолин или тальк — 10–11 [35, 36].

Известно вяжущее, включающее цеолит и оксид щелочноземельного металла, отличающееся тем, что с целью повышения прочности при сохранении водостойкости изделий на основе вяжущего оно в качестве оксида щелочноземельного металла содержит оксид магния и дополнительно хлористый магний при следующем соотношении компонентов, % масс.: оксид магния — 7,5…25,0; хлористый магний- 2,5…5,0; цеолит — остальное (а. с. № 1754686, 5С00В 9/00, 1992). Однако это вяжущее имеет высокий расход дефицитного цеолита.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемым результатам является вяжущее, включающее каустический магнезит, бишофит и воду, отличающееся тем, что с целью повышения прочности и водостойкости изделий на основе вяжущего оно дополнительно содержит железистые огарки и жидкое стекло,

модифицированное карбамидом, при следующем соотношении компонентов, % масс.: каустический магнезит — 12,1…17,5; бишофит — 18,0…27,0; железистые огарки — 12,1…17,5; жидкое стекло — 4,0…6,0; карбамид — 1,0…2,0; вода — остальное (а. с. № 1560500, 5С04В 9/00, 1990).

Указанное вяжущее имеет следующие недостатки: высокий расход дефицитного высокого качества бишофита; повышенная водопроницаемость изделий, изготовленных на таком вяжущем.

Качественные показатели изделий, получаемых на основе бишофита, зависят от соотношения чистоты сырья, соотношения бишофита и каустического магнезита, а также от условий процесса, При действии концентрированных водных растворов $MgCl_2$ на MgO образуются основные хлориды магния. При температуре ниже 100 °С из таких растворов кристаллизуется $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Первый из этих кристаллов обладает меньшей усадкой, но менее прочный, чем второй. При температуре выше 100 °С образуются $MgCl_2 \cdot 9Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ и $MgCl_2 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Первый из них практически не дает усадки, но изделие обладает меньшей прочностью [35, 36].

В стране нет месторождений бишофита высокого качества. Имеющееся в Волгоградской области подземное месторождение бишофитных рассолов содержит до 10 % хлорида натрия, что сдерживает его применение. Получать бишофит путем обработки каустического магнезита соляной кислотой экономически невыгодно. Однако в стране имеются громадные объемы отработанных солянокислых травильных растворов, содержащих до 12…18 % хлористого железа и до 3…5 % соляной кислоты, которые возможно эффективно использовать для изготовления различных магнезиальных изделий.

При нейтрализации каустическим магнезитом приведенного выше состава отработанного солянокислого травильного раствора протекают реакции (15.2) — (15,5) и образуется бишофит с примесью оксида железа:

$$MgO + FeCl_2 = MgCl_2 + FeO, \quad (15.2)$$

$$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O, \quad (15.3)$$

$$MgCl_2 + 6H_2O = MgCl_2\,6H_2O, \quad (15.4)$$

$$2FeO + H_2O = 2FeOOH. \quad (15.5)$$

При сушке в распылительной сушилке получается бишофит желтого цвета [35, 36].

15.5. Бетоны на основе магнезиальных вяжущих для устройства полов промзданий

На качество отделочных и облицовочных плит оказывают значительное влияние химический состав сырья (дисперсность, вяжущие свойства) и условия его обработки (температура, давление). С использованием природного сырья (мрамор, гранит и др.) путем его обработки поучают отделочные и облицовочные плиты высокого качества. Однако они имеют высокую стоимость и поэтому его применять экономически невыгодно.

Для изготовления таких изделий используются бетоны на клинкерных цементах, ангидритовых вяжущих, полимербетоны, но они имеют недостатки Так, бетоны на клинкерных цементах имеют низкую скорость набора прочности и стойкость в агрессивных средах, а также высокую истираемость. Бетоны на ангидритовом вяжущем имеют высокую усадку, низкие трещиностойкость и сцепление с основанием, что часто приводит к вспучиванию и разрушению покрытия, а полимербетоны отличаются в процессе полимеризации вредными выделениями. Указанным выше требованиям соответствуют бетоны на основе магнезиального цемента (бишофита), применяемые в мировой и отечественной строительной практике для устройства многих изделий в зданиях различного назначения [134]. Учитывая это большие исследования по разработке технологий получения магнезиальных вяжущих и бетонов на их основе проведены В. М. Смирновым, основные положения которых изложены ниже [148].

1. Обоснована целесообразность применения в качестве исходного сырья для устройства полов промзданий местных доломитов.

2. Проведенные исследования по оптимизации условий обжига доломита в зависимости от его вида и качества показали, что температура, эффективность обжига и вяжущие свойства каустического доломита зависят от его структуры. При близком химическом составе наилучшие результаты получены при использовании доломита с хорошо оформленной кристаллической структурой, характеризующегося узким температурным интервалом разложения $MgCO_3$. Быстрый (в течение 15 мин) обжиг крупнокристаллического доломита при температуре 780…820 °С обеспечивает практически полное разложение карбоната магния и достижение высоких прочностных показателей (более 40 МПа в возрасте 1 сут и более 60 МПа в У возрасте 28 сут). Уменьшение размера кристаллов сырьевого доломита сопровождается снижением температуры и увеличением температурного интервала разложения $MgCO_3$. При этом повышение прочности каустического доломита на основе мелкокристаллических сырьевых доломитов обеспечивается увеличением температуры и/или продолжительности обжига.

3. Оптимальные параметры обжига доломита установлены при выпуске опытных партий каустического доломита на экспериментальном стенде «Инергит», при этом определена возможность управления процессом обжига с целью достижения наибольшей степени разложения $MgCO_3$ без образования примесей CaO.

4. Исследованием влияния размера удельной поверхности и гранулометрического состава каустического доломита на его вяжущие свойства, показано, что необходимо дисперсность каустического доломита поддерживать в пределах 500…700 $м^2$/кг.

5. По результатам исследований и испытаний опытных партий разработаны и обоснованы методы модифицирования магнезиальных цементных систем на основе каустического доломита химическими добавками (фосфаты, бораты и органические комплексообразователи), вводимыми на стадии помола вяжущего.

6. Показано, что модифицированный цементный камень содержит, кроме указанных выше фаз, рентгеноаморфную гелеобразную массу, включающую в свой состав фосфор- и борсодержащие соединения, что позволяет сформировать плотную структуру и повысить водостойкость магнезиальных бетонов.

7. Установлено, что применение каустического доломита обеспечивает получение бетонов с прочностью от 30 до 90 МПа при достижении 80 % прочности в возрасте 3…7 сут и показано, что физико-механические свойства бетона на каустическом доломите не уступают показателям качества бетонов на каустическом магнезите, в том числе для изготовления высоконагружаемых индустриальных полов.

8. В процессе исследований установлено повышенные деформации расширения бетонов на каустическом доломите можно снизить введением химических добавок на основе фосфатных и боратных соединений и подтверждена стойкость бетонов в условиях длительного воздействия спирта, масел, бензина, дизельного топлива и других органических соединений и что также обеспечивает морозостойкость и водонепроницаемость магнезиального бетона на уровне F 100 и W 10.

9. Выявлена техническая возможность и эффективность применения каустического доломита для получения пенобетонов с плотностью от 300 до 1400 кг/м^2. Установлено, что коэффициент теплопроводности таких пенобетонов составляет 0,09…0,51 Вт/(м °С). Звукоизолирующая способность стены из магнезиального пенобетона плотностью 540…900 кг/м^3 составляет 41…45 дцБ/м, коэффициент звукопоглощения в диапазоне частот от 100 до 2000 Гц составляет 0,057…0,83 соответственно, что позволяет отнести пенобетон на каустическом доломите к эффективным звукоизоляционным материалам.

10. Результаты исследований подтверждены опытно-промышленным применением бетона на каустическом доломите для устройства полов промышленных зданий различного назначения общей площадью более 2 тыс. м^2. Экономическая эффективность применения модифицированного каустического доломита вместо каустического магнезита при устройстве полов промзданий достигает 81,5 руб. на 1 м^2 пола (средняя цена 1 м^2 пола из магнезиального бетона — 750 руб.).

15.6. Способы изготовления жаростойкой бетонной смеси и жаростойких бетонных изделий

Известен способ изготовления огнеупорных материалов по бетонной технологии для футеровки вагонеток обжига кирпича и других тепловых агрегатов, включающий смешение шамотного заполнителя двух фракций (менее 8 мм и менее 3 мм), самораспадающегося феррохромового шлака, жидкого стекла (плотностью 1,39…1,41 г/см^3) и пены на основе синтетического пенообразователя или гидролизаторов в протеине (патент РФ № 2145311, С04В, 1998).

Недостатками этого способа являются невысокая механическая прочность элементов футеровки тепловых агрегатов в интервале температур 20…1300 °С до 20 МПа, повышенная пористость и невысокая термостойкость бетона (30…40 водных теплосмен).

Известен также способ изготовления жаростойкой бетонной смеси, включающий перемешивание шамотного заполнителя, тонкомолотой добавки (шамот и обожженный гидратированный глиноземистый цемент), феррохромового шлака и жидкого стекла, и способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, включающий ее твердение (а. с. № 590291, С04В,1 976).

Указанный способ имеет недостаток: не экономично использовать для изготовления жаростойкой бетонной смеси дефицитный глиноземистый цемент.

Известно применение сырьевой смеси для изготовления огнеупорных изделий, включающей высокоглиноземистый шамот фракции менее 0,05 мм, отличающееся тем, что с целью повышения прочности при 1500 °С и стабильности при воздействии термоциклических нагрузок, она содержит высокоглиноземистый шамот фракции менее 0,05 мм с содержанием Al_2O_3 60 %, а также указанный шамот фракции 0,4…1,0 мм или плавленый муллит тех же двух фракций и дополнительно этилсиликат при следующем соотношении компонентов, масс.%: электрокорунд — 15…20; высокоглиноземистый шамот фракции — 0,4…1,0 или плавленый муллит — 35…50; этилсиликат — 0,7…1,0; высокоглиноземистый шамот или муллит фракции 0,05 мм — остальное (а. с. № 1723070, 1992).

Однако для изготовления такой сырьевой смеси требуется высокий расход дефицитных видов сырья: электрокорунда, высокоглиноземистого шамота и муллита.

Наиболее близким по технической сущности является способ изготовления жаростойкой бетонной смеси и способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси (патент РФ № 2284305, С04В, 1998), включающий смешение шамотного заполнителя и самораспадающегося феррохромового шлака, причем в качестве шамотного заполнителя используют шамот фракции 5…10 мм и менее 5 мм, а после указанного смешения в полученную сухую смесь вводят едкий натр в виде водного раствора при следующем соотношении компонентов, масс.%: шамот фракции 5…10 мм — 30…32; шамот фракции менее 5 мм — 30…32; самораспадающийся феррохромовый шлак — 22…26; едкий натр, твердый — 2…4; вода — 10…13.

Затем из полученной смеси изготавливают изделия, смесь уплотняют вибрацией, а твердение осуществляют при тепловой обработке по следующему режиму: подъем температуры до 60…70 °С в течение 2,0…2,5 ч; выдержка при 60…70 °С в течение 14 ч; подъем температуры до 90…95 °С в течение 1,5…2,0 ч; подъем температуры до 110…120 °С в течение 2,0…2,5 ч; выдержка при 110…120 °С в течение 10 ч; снижение температуры до 50…70 °С в течение 3…4 ч (патент РФ № 2284305, С04В 28/08, 2006).

Недостатком таких способов являются высокие расходы измельченного шамота и энергии на тепловую обработку бетонной смеси и измельчение шамота.

Технической задачей предлагаемого изобретения является применение для изготовления жаростойкой бетонной смеси отходов производства, перерабатываемых с невысокими энергозатратами, и получение жаростойких бетонных изделий на ее основе с более высокой прочностью и термостойкостью.

Технический результат предлагаемого способа достигается тем, что способ изготовления жаростойкой бетонной смеси проводят в три стадии. На первой стадии в реактор при работающей мешалке загружают отработанный раствор травления сплава алюминия щелочью (силумина) в количестве 40,1…43,2 %, золу ГРЭС (12,5…15,4 %) и электросталеплавильный шлак (14,6…15,7 %), после чего смесь термообрабатывают при температуре 145…150 °С до pH = 7,7…8,5 в течение 3 ч. Затем смесь передают в промежуточную емкость, где ее тщательно перемешивают и шламовым насосом передают на вторую стадию в быстроходный смеситель. На второй стадии проводят измельчение в дисмембраторе отвального шлака в количестве 25,2…30,6 % до 5…8 мм в течение 20…25 мин (при измельчении ниже 5 мм качество смеси повышается незначительно, но возрастают время

измельчения (более 25 мин) и расход энергии, а при измельчении до более 8 мм снижается технология его смешения со смесью (расслоение), что приводит к неравномерности качества бетонов). После этого его передают в тот же смеситель, в котором смесь тщательно перемешивают и шнеком передают на третью стадию процесса в комбинированную сушилку «кипящего слоя». В сушилке при температуре 145…150 °С проводят сушку смеси и одновременно ее измельчение до размера частиц 3…5 мм в течение 15…20 мин (при измельчении ниже 3 мм качество смеси повышается незначительно, но возрастает время измельчения (более 20 мин) и повышается расход энергии, а при измельчении более 5 мм снижается качество смеси).

Кроме того, технический результат достигается за счет того, что способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, содержащей золу ГРЭС, отработанный раствор травления сплава алюминия (силумин), электросталеплавильный и отвальный шлак, включающий ее твердение, согласно изобретению, изготовление указанной бетонной смеси осуществляют ее формованием из указанного выше состава отходов на вибростоле методом виброудара (создается наиболее плотная и устойчивая структура), и затем твердение при тепловой обработке в сушилке горячим воздухом при температуре 145…150 °С в течение 3 ч, получая изделия более высокой прочности и теплостойкости.

Ниже приведена характеристика применяемых отходов.

1. Зола Троицкой ГРЭС, образующаяся при сжигании экибастузского угля, содержащая, масс.%: SiO2 — 62.8; Al2O3 — 24,7; Fe3O3-14,4; CaO-4,9; MgO-2,9;R2O-2,0, не находит широкого промышленного применения из-за сложного состава.

2. Электросталеплавильный шлак, содержащий, масс.%: CaO — 42…55; SiO_2 — 17…22; Al_2O_3 — 4…9; MgO — 14…16; Mn — 1,4…4; FeO — 0,2…0,4; Fe_2O_3 — 1…3, выпускаемый ОАО «Мечел», после отделения железа пока не находит промышленного применения [35]. Отвальный шлак медеплавильного производства, содержащий, масс.%: SiO_2 — 35; Al_2O_3 — 0,6; CaO — 4,0; MgO — 0,9; Fe_2O_3 — 32, выпускаемый Карабашским медеплавильным комбинатом в больших объемах, не находит промышленного применения.

3. Отработанный раствор травления сплава алюминия (силумин), содержащий, масс.%: NaOH — 2,9…3,4; Na_2SiO_3 — 9,6…10,1; $NaAlO_2$ — 46…49; H_2O — 39…42, выпускаемый машиностроительными предприятиями, не находит промышленного применения.

Сущность способа получения из указанного состава отходов бетонной смеси для изготовления на ее основе жаростойких бетонных изделий заключается во взаимодействии отработанного раствора травления сплава алюминия (силумина) щелочью с оксидами кремния и алюминия из золы ГРЭС, и одновременно оксида кальция электросталеплавильного шлака с активным выделяющимся при указанном взаимодействии гидроксидом алюминия с получением алюмосиликатной связки и алюмината кальция.

В промышленных условиях алюмосиликатную связку получают на основе жидкого натриевого стекла и оксида алюминия путем их термообработки при температуре 150 °С в течение 6 ч. Алюмосиликатные связки смешиваются с жидким стеклом в зависимости от их химического состава и условий обработки. Так,

например, связка состава Na_2O/Al_2O_3 = 5,95 смешивается с 3-модульным жидким стеклом во всех объемных соотношениях. При отношении Na_2O/Al_2O_3 = 2,90 смешивание связки происходит до отношения 50/50. В составе при отношении Na_2O/Al_2O_3 = 10/90 максимальная доля Al_2O_3 может быть не более 1,5 %, в составе 20/80 — 4,5 %, а в составе 50/50 — 6,5 %.

При такой обработке протекает реакция

$$Na_2SiO_4 + Al_2O_3 \rightarrow (30\ldots53)Na_2O : (35\ldots67) : SiO_2(3\ldots11{,}6)Al_2O_3. \qquad (15.6)$$

Такая связка обладает высокой прочностью и жаростойкостью и применяется для изготовления огнеупорных материалов (клея, замазок, плит и т. д.). Установлено также, что при превышении указанных выше пределов содержания оксида алюминия снижается текучесть связки и она загустевает, а при снижении содержания в ней оксида алюминия ниже указанных пределов снижается прочность получаемых на ее основе бетонных изделий, что подтверждается данными табл. 15.4 [153].

Таблица 15.4

Соотношение компонентов и прочность изделий через сутки, МПа

Отношение Na_2O / SiO_2 / Al_2O_3	1	7	14	28
30,0 / 67,0 / 3,0	110	520	660	520
42,6 / 53,3 / 4,1	130	375	525	900
41,7 / 52,2 / 6,1	150	450	650	840
53 / 35,4 / 11,6	140	370	600	600

Учитывая вышеизложенное и в связи с тем, что применять жидкое стекло и оксид алюминия для изготовления указанной алюмосиликатной связки экономически не выгодно, было предложено для ее получения применять золу ГРЭС и отработанный раствор травления сплава алюминия (силумина) в указанном выше соотношении. Для недопущения превышения в смеси содержания вышеуказанных пределов оксида алюминия в реактор одновременно с указанными реагентами загружают расчетное количество электросталеплавильного шлака, оксид кальция которого связывает избыточный гидроксид алюминия в алюминат кальция, при этом в реакторе поднимается температура до 145…150 °С, до pH = 7,7…8,5, и протекают реакции (15.7) — (15.11) с образованием алюмината кальция и алюмосиликатной связки:

$$NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O, \qquad (15.7)$$

$$2NaOH + Al_2O_3 = 2NaAlO_2 + H_2O, \qquad (15.8)$$

$$SiO_2 + 2NaAlO_2 + 3H_2O = Na_2SiO_3 + 2Al(OH)_3, \qquad (15.9)$$

$$3CaO + 2Al(OH)_3 = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O, \qquad (15.10)$$

$$Na_2SiO_4 + Al(OH)_3 \rightarrow (40\ldots42)Na_2O : (52\ldots54) : SiO_2{\cdot}(4\ldots6)Al_2O_3. \qquad (15.11)$$

По окончании реакций через 3 ч (прекращение выделения пара) смесь передают в промежуточную емкость, в которой ее тщательно перемешивают и далее по-

дают на вторую стадию шламовым насосом в быстроходный смеситель. На второй стадии в дисмембраторе измельчают отвальный шлак до размера частиц 5…8 мм в течение 20…25 мин, после чего его передают в тот же смеситель, в котором смесь тщательно перемешивают и затем шнеком передают на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя». В сушилке производится сушка смеси при температуре 145…150 °С и одновременно измельчение до размера частиц 3…5 мм, при этом протекает реакция (15.12) с образованием глиноземистого цемента:

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 6H_2O = 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O. \qquad (15.12)$$

Для изготовления изделий далее смесь помещают в формы, в которых ее уплотняют на вибрационном стенде виброударом, после чего формы со смесью подвергают сушке в сушилке горячим воздухом при температуре 145…150 °С в течение 3 ч, при этом получают жаростойкие бетонные изделия высокого качества.

Технологическая схема процесса приведена на рис. 15.1.

Процесс получения жаростойкой бетонной смеси и жаростойких бетонных изделий заключается в обработке перечисленных отходов в три стадии. На первой стадии проводят термообработку смеси отработанного раствора травления сплавов алюминия (силумина), золы ГРЭС и электросталеплавильного шлака, подаваемых соответственно из емкости *1*, бункеров *2* и *3* в реактор *5* (в котором протекают реакции (15.2) — (15.5) при температуре 145…150 °С до pH =7,7…8,5), затем связку передают в промежуточную емкость *6*, в которой ее тщательно перемешивают и шламовым насосом *7* передают на вторую стадию в быстроходный смеситель *9*. На второй стадии в дисмембраторе *8* проводят измельчение отвального шлака, подаваемого из бункера *4*, до размера частиц 5…8 мм, после чего шлак передают в тот же быстроходный смеситель *9*, в котором связку тщательно перемешивают с измельченным отвальным шлаком, и далее смесь шнеком передают на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя» *10*. В ней проводят сушку смеси при температуре 145…150 °С с одновременным измельчением частиц до размера 3…5 мм (при этом протекает реакция (15.6) с образованием глиноземистого цемента), готовую смесь передают в бункер для бетонной смеси *11*, из которого ее передают в узел формования *12*, где смесь помещают в формы, формуют и подвергают виброудару. Затем формы подвергают сушке горячим воздухом при

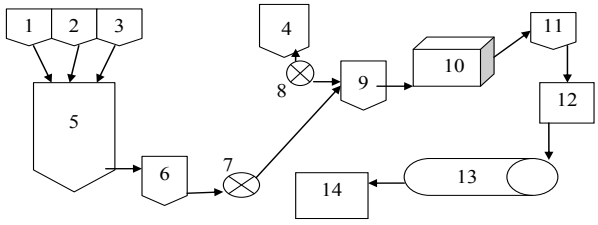

Рис. 15.1. Технологическая схема получения жаростойкой бетонной смеси и способ изготовления изделий из жаростойкой смеси: *1* — емкость для отработанного раствора; *2* — бункер для золы; *3* — бункер для электросталеплавильного шлака; *4* — бункер для отвального шлака; *5* — реактор; *6* — промежуточная емкость с мешалкой; *7* — шламовый насос; *8* — дисмембратор; *9* — быстроходный смеситель; *10* — комбинированная сушилка «кипящего слоя»; *11* — бункер для бетонной смеси; *12* — узел формования изделий с вибростендом; *13* — сушилка с вентилятором горячего воздуха; *14* — стеллаж

145…150 °С в сушилке *13* в течение 3 ч. Готовые бетонные изделия направляют на стеллаж *14*.

Высокое качество получаемых жаростойких бетонных изделий подтверждается приведенным ниже примером.

В лабораторный реактор поместили при работающей мешалке 200 г золы ГРЭС и, согласно расчетам по реакциям (15.2) — (15.5), 688 г отработанного раствора силумина и 235 г электросталеплавильного шлака. При этом в реакторе поднялась температура до 145 °С и протекали указанные реакции до pH = 7.7 в течение 3 ч. По окончании реакций в ректор добавили предварительно измельченного до размера частиц 8 мм 456 г отвального шлака, смесь хорошо перемешали и поместили в стендовую комбинированную сушилку, в которой ее высушили при температуре 145 °С в течение 15 мин и одновременно измельчили до размера частиц 5 мм, при этом образовались по реакциям (15.10) и (15.11) глиноземистый цемент и алюмосиликатная связка указанного в табл. 15.2 состава. Далее полученной смесью заполнили металлические формы и произвели уплотнение смеси вибратором, после чего формы подали в полочную сушилку и сушили при температуре 145 °С в течение 3 ч.

Были проведены четыре опыта по получению бетонной смеси и изделий из нее при различном соотношении компонентов и условиях процесса. После охлаждения смеси из нее сформовали образцы-балочки размером 40×40×160 мм и образцы-кубы 50×50×50 мм, и смесь уплотнли. После твердения в течение суток в естественных условиях образцы были подвергнуты испытаниям на прочность при сжатии. Результаты испытаний приведены в табл. 15.5.

Приведенные данные показывают, что заявляемый состав и способ изготовления бетонной смеси и изделий из нее отличается повышением прочности жаростойких бетонных изделий с 68,4 до 74,7 МПа, а термостойкость — с 67 до 88 циклов за счет образования алюмосиликатной связки и глиноземистого цемента, а также за счет физико-механической обработки бетонной смеси в комбинированной сушилке.

Кроме того, предлагаемый состав позволяет эффективно использовать отходы производства, которые не находят широкого промышленного применения, улучшая окружающую среду региона. Способ не требует высоких энергозатрат на измельчение и термообработку отходов в связи с применением для процесса более эффективного оборудования — реактора с быстроходной мешалкой, быстроходного смесителя и комбинированной сушилки «кипящего слоя».

Таблица 15.5

Прочность образцов различного состава через трое суток(масс.%)

Раствор $NaAlO_2$	Зола ГРЭС	Электро-плавильный	Состав смеси $Na_2O/SiO_2Al_2O_3$	Отвальный шлак	Прочность, МПа	Термостойкость, при 800 °С — вода, циклов
40,1	12,5	14,6	40 / 57 / 3,0	30,6	68,4	67
41,9	13,8	14,8	41 / 54 / 5,0	29,5	71.2	81
42,6	14,8	15,2	42 / 52 / 6,1	27,4	73,1	82
43.2	15,4	15,7	43 / 49 / 7,6	25,4	74,7	88

1. Способ изготовления жаростойкой бетонной смеси, включающий смешение шамотного заполнителя, вяжущего и введение в смесь раствора едкого натра, отличающийся тем, что в качестве алюмосиликатного заполнителя используют золу Троицкой ГРЭС, в качестве вяжущего — электросталеплавильный шлак, в качестве раствора едкого натра — раствор травления сплава алюминия, дополнительно добавляют отвальный шлак медеплавильного производства, причем процесс ведут в три стадии. На первой стадии подвергают термообработке в реакторе при температуре 145…150°С и pH = 7,7…8,5 в течение 3 ч, смесь золы ГРЭС, электросталеплавильного шлака и отработанного раствора травления силумина. При этом образуется алюмосиликатная связка, которую передают на вторую стадию в быстроходном смесителе, измельчают в дисмембраторе отвальный шлак медеплавильного производства до размера частиц 5…8 мм и передают к алюмосиликатной связке. Полученную смесь перемешивают и передают на третью стадию в комбинированную сушилку «кипящего слоя», в которой ее сушат при температуре 145…150 °С в течение 15…20 мин и одновременно измельчают до размера частиц 3…5 мм.

2. Способ изготовления изделий из жаростойкой бетонной смеси, содержащей шамотный и вяжущее, включающий ее уплотнение, твердение, отличающийся тем, что изготовление жаростойкой бетонной смеси осуществляют по п. 1, уплотняют ее на вибростенде виброударом, а твердение осуществляют при тепловой обработке в сушилке горячим воздухом при температуре 145…150 °С в течение 3 ч.

На разработанную технологию получен патент РФ № 2740969, С04В 29/00, 2021.

Глава 16
ПРОИЗВОДСТВО ЧЕРЕПИЦЫ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ

16.1. Краткая характеристика применяемых в домостроении черепиц

В домостроении применяются различные виды черепицы не только по содержанию строительного материала, но и по форме: например, керамическая черепица — кровельный материал, изготовленный из обожженной глины (рис. 16.1)

Керамическая черепица изготавливается нескольких видов и классифицируется в зависимости от формы и метода прессования. Она может быть пазовой, изготавливаемой способом штампования, особенностью которой являются пазы, которые используются для обеспечения надежного соединения между отдельными элементами. Производится также мелкоформатная черепица, называемая «бобровый хвост», которая представляет собой плоские пластины с закругленными концами. Элементы укладываются так, что наружный ряд закрывает стыки нижнего ряда. Отдельной разновидностью керамической черепицы является плоская черепица, которая формируется ленточным способом. В ходе производства уплотненная глина разрезается на отдельные детали. В зависимости от типа покрытия керамическая черепица производится следующих трех видов [40, 42]:

1. Ангобированная черепица — кровельный материал, обработанный специфическим веществом. Это порошкообразная глина с добавлением минеральных веществ. Глина смешивается с водой и используется в процессе производства. После применения смеси элементы окрашиваются в разные цвета.

2. Глазурованная черепица — красивая керамическая черепица, покрытая стекловидной массой, содержащая оксиды металлов. Под воздействием высокой температуры глазурь затвердевает, образуя защитный слой, благодаря которому материал меньше подвергается воздействию атмосферных осадков.

3. Натуральная черепица, на которой нет дополнительного покрытия. Ее характерной особенностью является шероховатость и оранжево-коричневый цвет.

Преимущества и недостатки керамической черепицы. Кровля, созданная с применением керамической черепицы, выглядит благородно. Преимуществами ее являются огнестойкость, водонепроницаемость, экологическая чистота и инертность к биологическому воздействию. Этим достоинства заканчиваются. У керамической черепицы имеются важные недостатки:

1. Большой вес — до 60 кг/м^2. Поэтому требуется больший фундамент и крепкая стропильная система, выдерживающая повышенную нагрузку, что особенно важно в зимний период, когда выпадает много снега.

2. Дороговизна. Цена керамической черепицы высокая. Стоимость одного элемента находится в пределах 100…200 руб., что зависит от производителя и способа изготовления.

Рис. 16.1. Керамическая черепица

3. Хрупкость. Керамическая черепица не отличается стойкостью к механическому воздействию. Ее можно повредить во время транспортировки и в ходе монтажных работ.

4. Специфические требования к обустройству кровли. Чтобы с крыши свободно стекала вода, кровля должна иметь крутой скат.

5. Сложный монтаж. Керамическая черепица укладывается вручную, каждый элемент размещается один к одному, что требует много времени и сил. Самостоятельно справиться с задачей сложно. Поэтому приходится тратить деньги на оплату услуг специалистов.

Особенность черепицы Ондувилла. Внешний вид черепицы Ондувилла показан на рис. 16.2. Эта битумная черепица, обладающая легким весом, — прекрасная альтернатива многим другим черепицам.

При монтаже такой черепицы не нужно усиливать стропильную систему и обустраивать глубокий фундамент под дом. Вес 1 м^2 такой черепицы не превышает 4 кг — по сравнению с керамической черепицей разница существенная.

Легкий монтаж — еще одно преимущество мягкой кровли Ондувилла. Для облегчения работы на листах предусмотрены выдавленные полосы. Поэтому элементы легко состыковываются. При обустройстве гибкой кровли не используется дополнительная гидроизоляция. Мягкая битумная черепица крепится к обрешетке гвоздями с монолитными шляпками. Со временем места проколов полностью гидроизолируются с помощью битума, который выделяются под воздействием солнечных лучей. Цена черепицы зависит от цвета — около 259 руб./м^2. После приобретения такой черепицы можно самостоятельно выполнить монтаж кровли, используя проект (рис. 16.3).

У Ондувиллы есть также следующие преимущества:

1) стойкость к выгоранию на солнце, она окрашивается в четыре слоя;

2) высокий дизайн (кровельный материал в любом цвете хорошо смотрится);

3) длительная гарантия на отсутствие протечек — до 25 лет;

4) достаточная прочность — материал не деформируется и не трескается под воздействием механических нагрузок;

5) универсальность — Ондувилла пригодна для сложных архитектурных форм, потому что хорошо гнется. В связи с этим Ондувилла во многом превосходит керамическую черепицу и поэтому пользуется высоким спросом.

Рис. 16.2. Черепица Ондувилла

16.2. Особенности свойств мягкой битумной черепицы

Среди большого выбора материалов, которые можно использовать для кровельного покрытия, есть один очень популярный — битумная кровля в виде гибкой черепицы. Это достаточно сложный «бутерброд», состоящий из модифицированных слоев битума, стеклохолста, находящегося между ними,

Рис. 16.3. Мягкая битумная черепица

самоклеящегося материала и каменных гранул. Гибкая черепица очень впечатляет, но у нее есть как преимущества, так и весомые недостатки. Они существенно влияют на комфорт внутри дома и последующую эксплуатацию кровли.

Гибкая черепица представляет собой многослойный строительный материал, который обладает большой прочностью, износостойкостью и даже гибкостью, в отличие от обычного битума. Для ее изготовления применяются перечисленные ниже материалы, в том числе силиконовая пленка, предназначенная для защиты клейкой поверхности, чтобы пыль, влага, мелкий мусор не попадали внутрь черепицы. Мягкая черепица очищается от этой пленки при наклеивании, некоторые модели необходимо дополнительно смачивать или нагревать до определенной температуры перед приклейкой [41, 42].

Гибкая битумная черепица содержит специальную прослойку из клейкого полимера, который повышает ее адгезию со сплошной обрешеткой. Благодаря ему она устойчиво удерживается на месте, не скользит и не отпадает. Полимер выполняет много функций: амортизация ударов, изоляция от холода, шума, упрочнение черепицы и т. п. В любой крыше из мягкой кровли этот слой присутствует, и более 40 % всех ее полезных свойств обусловлены именно им.

Между двумя битумными слоями находится стеклопласт, обеспечивающий прочность и повышенную гибкость черепицы. Благодаря ему она не может разорваться при большой физической нагрузке. Верхний битумный слой. Его функции такие же, как было описано выше. Дополнительно он сделан для крепления защитного материала, которым покрывается вся черепица.

В верхней части находятся каменные гранулы или другой натуральный заменитель, который защищает от ультрафиолета, механических повреждений, перегрева и пр. Такое устройство мягкой черепицы позволяет ей получить преимущества многих строительных материалов и служить десятилетиями. Кроме того, для изготовления битумной черепицы применяется достаточно дешевый материал. Многослойная структура, содержащая натуральные материалы, армирование и полимеры, — действительно то, что необходимо для строительства крыши в регионах с типом климата «можно и лучше».

Преимущества мягкой черепицы относительно шиферных и металлических кровельных покрытий заключаются в следующем [40]:

1. Бесшумность битумной черепицы. Многие отказались от использования металлического настила в связи с тем, что во время дождя находиться в мансарде неприятно, особенно если у кровли нет толстого утепления, изолирующего шум. Кровля из битумной черепицы подавляет звук и амортизирует удары, что снижает шум даже при граде.

2. Благодаря большому разнообразию минеральной насыпки (практически любой минерал) покрытие может приобретать любой цвет, дома с кровлей из мягкой черепицы смотрятся роскошно и гармонично.

3. Передача холода через материал такой черепицы происходит значительно меньше, так как битум исполняет роль утеплителя.

4. Усиление стропильной конструкции не требуется — одно из весомых преимуществ черепицы, так как ее вес колеблется в пределах 6 кг на 1 м^2.

5. Возможность создавать сложные геометрические конструкции. Черепица легко устанавливается, режется и крепится на поверхности. Прибить строительный материал к стропилам сможет даже неопытный мастер.

6. Цена битумной черепицы составляет от 150 до 1600 руб./м^2, но у нее практически нет отхода при монтаже (3 %), в то время как у металлической крыши он достигает 50 %.

7. Возможность легкого ремонта. Это основное преимущество битумной черепицы, так как при ее повреждении не потребуется менять большой участок кровли, достаточно заменить одну секцию строительного материала.

К преимуществу гибкой черепицы можно добавить еще и ее внешний вид, хотя могут возникнуть возражения, поскольку многим нравится шифер или металлический настил. Но мягкая кровля смотрится роскошно и во многих европейских странах она давно стала выбором № 1.

1. Минусы мягкой кровли заключаются в боязни применять битумную кровлю из-за ее пожароопасности, и поэтому отдают предпочтение традиционному шиферу. Кроме того, устойчивость к агрессивной среде и резким перепадам температур у нее невысокая. Морозы и потепления днем могут образовывать трещины в верхнем слое битума, УФ-излучение также влияет на структуру полимера.

2. При постоянном попадании влаги внутрь черепицы могут образоваться грибок и плесень, что не очень приемлемо, особенно, если мансарда жилая.

3. Необходимость монтажа сплошной обрешетки (основной минус мягкой черепицы в связи с большими трудозатратами). Нужно выровнять и привинтить по всей площади ОСБ-плиты или аналогичный материал, на который происходит монтаж кровли.

4. Горючесть. Битум плавится и даже воспламеняется при высоких температурах.

Еще есть и субъективные недостатки, такие как внешний вид и стоимость. Не все могут заплатить за 1 м^2 битумной черепицы 1500 руб. Поэтому, несмотря на положительные отзывы о мягкой черепице и ее преимущества, она все же остается не самым популярным материалом для кровель на территории РФ (но ее востребованность растет). Многие предпочитают кровлю подешевле, принимая ее излишний шум и плохую изоляцию.

Битумная черепица, конечно, красивая, но не так долговечна как металлочерепица. Металлочерепица имеет больше преимуществ, потому что почти не имеет недостатков по сравнению с битумной. Выглядит она, конечно, не так ярко, но зато не нужно переживать, что через пару десятков лет металлочерепица «поплавится» и потеряет свой цвет (как бывает с битумной) из-за беспощадного солнца.

16.3. Свойства и особенность применения полимерпесчаной черепицы

Полимерпесчаная черепица считается аналогом натуральной, однако этот материал качественно новый, обладающий выигрышными характеристиками по сравнению с другими предложениями. Этот укрывной материал легче натурального в два раза и по стоимости значительно дешевле. С помощью него можно

сделать крышу более теплоизоляционной, чем с применением металлочерепицы. В качестве одного из важных преимуществ можно назвать отсутствие коррозии.

Кровля получается более прочной по сравнению с битумной, а в процессе укладки нет необходимости тщательно подготавливать поверхность. Полимерпесчаная черепица устойчива к ультрафиолету и перепадам температур, что подтверждается лабораторными испытаниями. Эксплуатация такой черепицы возможна при температурах в пределах от –65 до +100 °С. Черепица сохраняет свой внешний вид в течение долгих лет эксплуатации, ведь для полного разложения полимерной пленки требуется около 100 лет [81, 82].

Термопластокомпозитный материал имеет незначительный коэффициент влагопоглощения, поэтому защищен от возникновения и дальнейшего роста мха, плесени и грибка. Кроме того, поверхность крыши будет устойчива к воздействию кислотных дождей. Такая черепица обладает низкой теплопроводностью, что позволяет поддерживать температурный режим под кровлей. Под такой крышей в жаркие дни будет прохладно, а зимой — тепло. Поэтому данный укрывной материал начал чаще использоваться для устройства террас и мансард. В итоге удается сформировать надежный барьер для конденсата.

Такая кровельная конструкция хорошо защищена от разрушения, что особенно актуально для элементов из древесины. Черепица отлично задерживает шумы, и звукопоглощающей прослойки при монтаже не потребуется. Крыша будет бесшумной в любую непогоду. Одним важным преимуществом такой кровли является ударопрочность, что делает ее укладку экономичной, а при транспортировке материал не бьется. Он соответствует всем нормам и требованиям санитарной, эпидемиологической, противопожарной и радиационной безопасности.

В процессе производства черепицу покрывают веществом, устойчивым к ультрафиолетовому излучению, так что даже со временем цвет покрытия остается первозданным, а поверхность не выгорает. Материал обеспечивает тепло при резком изменении климата, он устойчив к морозам и способен выдержать около 200 циклов замораживания и оттаивания. Кровля, как и металлическая, не корродирует и устойчива к химическим веществам. Она обладает водоотталкивающими свойством, не допуская цветения [81, 82].

Материал является диэлектриком, поэтому кровле не требуется молниезащита. Он легко укладывается, для этого мастеру не потребуется обладать специальными навыками. Если даже приходится работать с крышами сложных форм, отходы будут минимальными. Кровля из полимерпесчаной черепицы может эксплуатироваться при точечной нагрузке в пределах от 150 до 360 кг. Недостатком такой черепицы является то, что со временем она эродирует, то есть ее толщина может уменьшаться под воздействием негативных факторов. Но многие потребители этот недостаток не считают очень серьезным, и качество самого материала не ухудшается под воздействием температурных деформаций. Однако замковые соединения могут разгерметизироваться, что приводит к протеканию покрытия.

Кроме того следует учесть тот факт, что монтаж полимерпесчаной черепицы не очень сложен. Но халатное к нему отношение может привести к обратному эффекту. Крыша в таком случае будет испорчена. Поэтому многие потребители полагают, что лучше привлечь к укладке материала специалистов. Однако это повлечет дополнительные расходы. Особенностью монтажа кровли из такой чере-

пицы является сложность боковых замков и необходимость обеспечения наличия люфта, в противном случае материал не будет иметь способности перемещаться при воздействии температуры. Если все сделать правильно, то кровля будет воспринимать нагрузки от ветра, снега, перепадов температур и осадков свободно. Для недопущения на кровле появления ржавчины в качестве крепежных деталей необходимо использовать оцинкованные гвозди или анодированные саморезы. Первые предпочтительны, ведь они позволяют добиться ускорения процесса монтажа, кроме того, обеспечивают нежесткое крепление. Фронтальную и коньковую черепицу следует фиксировать анодированными саморезами [81, 82].

Линия для производства полимерпесчаной черепицы представляет собой плавильно-нагревательный аппарат, который перемешивает и разогревает ингредиенты: полимер, песок, пигмент. В итоге удается получить однородную консистенцию в виде тугого теста. Производительность такого оборудования может достигать 1000 кг/ч. Смесь предварительно подготавливается и нагревается, а после подается в разогретую камеру через приемный бункер. Вглубь материал проталкивается шнеком, который вращается и обеспечивает перемешивание смеси. Она продвигается внутрь и претерпевает три стадии нагрева.

На первом этапе нагрева при высушивании удаляется остаточная влага. На второй стадии при пластификации полимеров получают однородную композитную массу. Последняя стадия — это поддержание температуры массы для ее формования. Для производства могут использоваться формовочные прессы, которые обеспечивают усилие от 100 т. На заключительном этапе предполагается извлечение изделий нижним толкателем, складирование их на поддоны и вылеживание, что и отличает их от цементных изделий. Производство полимерпесчаной черепицы может предусматривать использование следующих полимеров: пленка дробленая; ПНД; ПВД. Использование вторичных полимеров не только позволяет экономить на закупке сырья, но и решает проблему утилизации отходов.

16.4. Применение отходов термопластов для изготовления кровли и черепицы

В производстве кровли и черепицы могут в больших объемах применять гранулированные отходы термопластов. Отходы термопластов наиболее рационально перерабатывать в гранулированном виде, подвергая их предварительно измельчению на роторных измельчителях, а гранулирование — в экструдерах. Такая обработка 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 объемных отходов термопластов, например пленки, применяют агломерацию. Размер получаемых в агломераторах частиц изменяется от 2 до 15 мм, насыпная плотность — до 400 кг/м^3. 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 и в смеси с первичными композициями для изготовления изделий обычными методами переработки пластмасс. В последнее время отходы термопластов используются для получения методами горячего прессования различных строительных материалов: черепицы, асбесто-

цементных и битумизированных листов [35, 69]. Качество получаемых изделий указано в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Характеристика изделий из отходов термопластов

Показатель	Черепица из сырья		Асбесто-цементные листы	Битумини-зирован-ные гофролисты
	керамики	отходов		
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	70	60…105	16,5…17,5	106
Плотность, г/см^3, 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, руб.		100…150	100 и выше	189,5

16.5. Перспективные технологии переработки отходов реактопластов

Отходы реактопластов чаще всего содержат в значительном количестве сетчатые полимеры и различные наполнители, и поэтому при нагревании, не плавясь, подвергаются деструкции. В связи с этим переработку таких отходов наиболее экономично вести на предприятии, где они образуются, путем их сортировки, дробления в молотковой или зубчатой дробилках. Дробленные 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 жестких пластмасс — отражательную дробилку [35, 69]. В отражательных дробилках в связи с многостадийным измельчением получается высокая степень помола (30…40) и равномерный по составу измельченный материал. Получаемый в процессе измельчения материал характеризуется активной поверхностью, волокнистостью, высоким коэффициентом тепло- и звукоизоляции, изделия из которого по основным эксплуатационным показателям не уступают применяемым в настоящее время теплоизоляционным материалам, что подтверждается приведенными в табл. 16.2 данными [69, 80].

Применение модифицированного при таких условиях битума в качестве связующего позволит в значительной степени повысить температуру применения, плотность и сжимаемость получаемых на его основе теплоизоляционных изделий. Из приведенных данных видно, что материал на основе отходов может заменить применяемые в настоящее время более дорогие теплоизоляционные изделия.

16.6. Эффективные методы переработки отходов резинотехнических изделий

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 собой

Таблица 16.2

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/мк	0,038	0,055	0,050
Цена за 1 м^3 (по данным 2001 г.)	540 руб.	600 руб.	370 руб.

суспензию сажи в исходном высококипящем растворителе, свойства которых приведены в табл. 16.3 [35, 69].

Опыт № 2 проводился путем окисления продукта воздухом при 300 °С.

Из приведенных данных видно, что получаемый продукт при окислении по своим показателям близок к дорожному битуму марки БНД40/60, для которого температура размягчения должна быть 51 °С, а значение пенестрации 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 битум, пригодный для изготовления высокого качества кровли, в частности битумной черепицы.

Одним из направлений утилизации резинотехнических отходов является также получение из них пластичного материала, способного вулканизироваться при добавлении 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 [35, 69]. Учитывая приведенные положительные результаты по растворению отходов резиновых материалов, рекомендуется для внедрения приведенный ниже технологический процесс растворения измельченной резиновой крошки в углеводородном растворителе, схема которого приведена на рис. 16.4.

Таблица 16.3

Физико-химические свойства продуктов, полученных при растворении резиновой крошки

Опыт	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

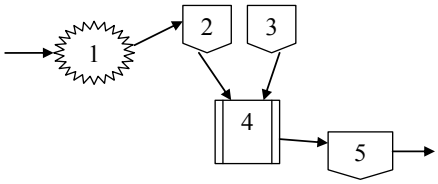

Рис. 16.4 Технологическая схема растворения отходов резины: *1* — роторно-ножевая дробилка; *2* — бункер для измельченных отходов резины; *3* -- емкость для растворителя (мягчителя); *4* — реактор, оборудованный паровой рубашкой и быстроходной мешалкой; *5* — емкость для готового продукта

Процесс растворения тонкоизмельченных (до 0,5 мм) отходов резины по предложенной выше 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 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 для изготовления битумной черепицы.

Установлено, что при двухстадийном введении органического вяжущего в процессе приготовления бетонных смесей применение коксохимических фусов позволяет полностью или частично заменить кондиционный минеральный порошок, снизить расход битума и увеличить его адгезию к поверхности минеральных материалов, а также сократить интенсивность старения кровли.

Исследованием обоснована целесообразность применения технологических особенностей приготовления дисперсно-армированных бетонных смесей, а также смесей с добавками высокомолекулярных смол, приготовляемых по двухстадийной технологии [52]. Доказана возможность применения в качестве материала для создания арматуры полимерсодержащих композитов, которые не обладают свойствами волокнообразования для случаев реализации ранее существовавших технологий производства дисперсноармированных асфальтобетонных смесей.

Разработаны новые технологические приемы дисперсного армирования асфальтобетонных смесей, предусматривающие введение в рабочую зону установки полимерного материала не в виде волокон, как это осуществлялось ранее, а в виде расплава, что существенно увеличивает адгезию битума к поверхности армирующих полимеров. Разработана также двухстадийная технология приготовления бетонных 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, зола-унос ТЭС), предложенная технология обеспечивает возможность полной или частичной замены кондиционного минерального порошка и снижения на 10…15 % расхода битума (патент РФ № 2031904, C08F2 40/00, 1995) [85, 109].

16.7. Дисперсионное армирование высокомолекулярных смол

Учеными Томского университета разработана новая двухстадийная технология дисперсного армирования, улучшающая весь комплекс свойств аналогичного

состава смесей. Сущность разработанной технологи заключается в обеспечении фибриллярной структуры асфальтобетонной смеси непосредственно в процессе ее изготовления за счет введения в асфальтосмесительную установку расплава или раствора полимера путем введения волокнообразующего полимера в виде расплава непосредственно, 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.

Разработаны новые технологические приемы 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.

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).

Применение такого метода значительно повышает адгезию нефтяного битума к поверхности волокнообразующего полимера (краевой угол смачивания полимера нефтяным битумом снижается с 86…91 °С при добавке полимера в твердом состоянии до 20.. 49 °С) в случае применения полимера в состоянии расплава и раствора. Применение такого метола также повышает прочность внутренних армирующих пленок, свойства которых имеют определяющее значение в процессах старения готовых изделий. 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 покрытиях [85, 109].

При использовании на первой стадии техногенных отходов промышленности, содержащих органические вяжущие и тонкодисперсные минеральные составляющие (фусы, зола-унос ТЭС), предложенная технология обеспечивает возможность полной или частичной замены кондиционного минерального порошка и снижения на 10…15 % расхода нефтяного битума. Разработанные способы получения асфальтобетонных смесей с применением сланцевых фусов прошли опытно-производственную проверку в тресте «Лендорстрой» Главленинградинжстроя и Дорожном комитете Правительства Ленинградской области и применяются на дорогах Ленинградской области.

Но так как угольные фусы по составу практически не отличаются от сланцевых, то их также можно использовать для изготовления не только асфальтобетона высокого качества, но и строительных материалов, в том числе теплоизоляционных, особенно при использовании описанной выше технологии — введении в сырьевую смесь органических волокон путем дисперсного армирования.

Существующие технологии дисперсного армирования предусматривают в основном применение кондиционных волокон. При этом остаются неиспользован-

ными огромное количество отходов производства, побочных продуктов промышленности, бытовых отходов, содержащих полимерные материалы. Такие отходы не могут быть использованы в теплоизоляционных материалах вследствие несовершенства существующих технологий и дисперсного армирования.

Дисперсное армирование, улучшая весь комплекс свойств сырьевой смеси, слабо влияет на свойства полимеров, свойства которых имеют определяющее значение в процессах их старения. В связи с этим разработана двухстадийная технология введения органических вяжущих в процессе изготовления теплоизоляционных смесей, которая позволяет снизить интенсивность избирательной фильтрации компонентов в поры и капилляры минеральных материалов, улучшая свойства реакционной массы в адсорбционном слое и создавая предпосылки для повышения сроков службы в готовом изделии.

Приведенный выше состав коксохимических фусов свидетельствует о целесообразности их использования при реализации двухстадийной технологии изготовления теплоизоляционных смесей с целью полной или частичной замены минерального, порошка, что значительно снизит расход дефицитного фосфатного вяжущего, применяемого в качестве смеси в адсорбционном слое. Фусы могут использоваться также для активации других многотоннажных отходов, в частности золы-уноса ТЭС, с целью использования их в качестве минерального порошка, добавляемого в реакционную смесь изделия [109].

В значительной степени повысится прочность и снизится теплопроводность теплоизоляционных материалов при добавке к сырью отходов асбеста, особенно асбест с добавкой шамота и коксовой или угольной пыли, которых в коксохимпроизводствах образуется в огромных объемах и вывозится на свалки. Таким образом, за счет дисперсного армирования повышаются свойства полимеров при положительных температурах, а за счет двухстадийной технологии введения органического вяжущего при производстве теплоизоляционных изделия снижается интенсивность трещинообразования при отрицательных температурах, что не только повышает срок службы изделия, но и сокращает расход дефицитного сырья.

16.8. Кислая смолка коксохимии — перспективное сырье для изготовления черепицы

Изобретение относится к технике переработки отходов коксохимического производства — кислых смолок каменноугольного «сырого» бензола с получением на их основе продукции промышленно-производственного назначения, и может быть использовано в коксохимической и нефтеперерабатывающей отраслях промышленности.

Известен способ переработки кислой смолки, образующийся при сернокислотной очистке коксохимического бензола, смешивают с равным объемом промывных вод щелочной нейтрализации кубовых остатков ректификации бензолтолуолксилольной фракции при 80…90 °С. В процессе перемешивания в течение 1…3 ч постепенно добавляют 3…10 г едкого натра на литр смеси до pH = 8…9. В процессе смешивания кислой смолки с промывными водами кубовых остатков и едкого натра сульфокислоты кислой смолки переходят в водную фазу в виде

сульфонатов, кислая смолка теряет водорастворимые вещества и подвергается полимеризации (а. с. № 1049520, C10C 1/00, 1983).

Однако этот способ имеет следующие недостатки: высокий расход дефицитной щелочи; нет решения по использованию получаемых продуктов.

Наиболее близким по технической сущности является способ получения вяжущего, пригодного для изготовления горячих кровельных мастик, и исключения экологически вредных выделений сероводорода и синильной кислоты. Кислую смолку смешивают с кубовыми остатками при массовом соотношении 1:1,5…2,3 вводят в качестве инициирующего реагента 8…12 % серной кислоты в расчете на общую реакционную массу, проводят термообработку в течение 1,7…2,2 ч до 170…190 °С, а углеводородную фракцию легколетучих возвращают в технологический цикл (патент РФ № 2031904, C08F2 40/00, 1995).

Однако и этот способ имеет недостатки: мастика получается низкого качества из-за высокого содержания серной кислоты; легколетучая углеводородсодержащая фракция содержит много серной кислоты.

Технической задачей предлагаемого изобретения является получение вяжущего, пригодного для изготовления высокого качества кровельного бетона, и эффективное использование в процессе легколетучей углеводородной фракции с низким содержанием сернистых соединений.

Указанная техническая задача решается путем обработки кислой смолки доломитовой пылью-уносом, получаемой прокаливанием доломита при температуре выше 1100 °С, взятых в соотношении 1:1,2, и добавкой к смеси асбестококсовых отходов, взятых в следующем соотношении, масс.%: кислая смолка — 70; пыль-унос, получаемая при прокаливании доломита — 10; асбококс — 20.

Кислая смолка, содержащая, масс.%: полимеры — 50; свободные бензольные углеводороды — 8; сульфокислоты — 21; свободная серная кислота — 16; вода — остальное, образуется на челябинском заводе по производству коксохимической продукции и вывозится на склад угля и с ним перерабатывается, что не только повышает в коксовом газе содержание сернистых соединений, но и ухудшает состояние окружающей среды.

Пыль-унос, получаемая при прокаливании доломита в ОАО «Мечел» при температуре 1100 °С, содержащая, масс.%: MgO — 36; CaO — 50; SiO_2 — 3,8; FeO — 0,9…2,1, не находит широкого применения и вывозится в отвалы [163].

Сущность изобретения заключается в нейтрализации серной кислоты кислой смолки указанной доломитовой пылью-уносом, при этом в реакторе происходит взаимодействие с серной кислотой оксидов магния и кальция до pH = 7,5…8,0. В процессе обработки в суспензии повышается температура до 190…200 °С и протекают реакции

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O, \quad (16.1)$$

$$CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O. \quad (16.2)$$

По окончании реакций (прекращение выделения пара) в суспензию добавляют предварительно измельченный асбестококс до 3…5 мм и смесь тщательно перемешивают на двухвалковом смесителе, в котором одновременно производят дополнительное измельчение смеси.

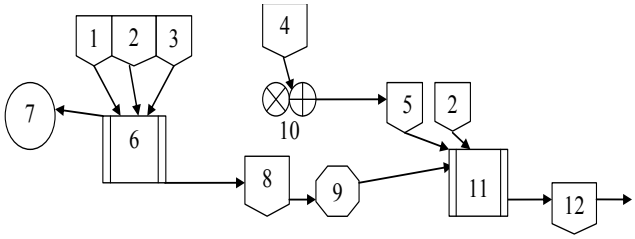

Рис. 16.5. Технологическая схема переработки кислой смолки: *1* — емкость для кислой смолки; *2* — бункер для доломитовой пыли-уноса; *3* — емкость для отработанного поглотительного масла; *4* — бункер для отходов асбестококса; *5* — бункер для измельченного асбестококса; *6* — реактор, оборудованный быстроходной мешалкой; *7* — газопровод; *8* — промежуточная емкость; *9* — насос; *10* — пресс-валки; *11* — двухвалковый смеситель; *12* — бункер для горячей смеси

Особенность утилизации кислой смолки (рис. 16.5) заключается в том, что отбираемую из отстойника смолку предварительно растворяют в отработанном каменноугольном масле (после отделения от него сырого бензола и соотношении по массе от 1:1,1 до 1:1,3), подавая их из емкостей *1* и *3* в реактор *6*, оборудованный быстроходной мешалкой, и в него одновременно из бункера *2* подают доломитовую пыль до изменения pH реакции до 4.5…5,0. При этом в суспензии повышается температура до 100…120 °С, а выделяющиеся газы, содержащие бензол, поступают в газопровод *7*. Затем горячую суспензию из промежуточной емкости *8* насосом *9* перекачивают в двухвалковый смеситель *11*, в который подается в количестве 20 % из бункера *5* отходный асбококс, измельченный в пресс-валках *10* до размера частиц 3…5 мм. В двухвалковом смесителе суспензия усредняется, и готовая для применения мастика передается из смесителя в бункер *12*. Черепица из получаемой горячей смеси обладает прочностью 18…20 МПа. На разработанную технологию переработки кислой смолки получен патент № 2732483, C08F 24/00, 2020.

16.9. Прогрессивные технологии устройства кровель

Повышение качества работ, снижение себестоимости в значительной степени зависят от дальнейшего научно-технического прогресса, расширения форм связи науки с производством. Увеличение объемов строительства и реконструкции зданий и соответствующее им увеличение объемов кровельных работ требуют одновременного снижения трудоемкости и стоимости работ, повышения их качества с целью увеличения долговечности, межремонтного срока эксплуатации, роста производительности труда.

Из выпущенных в 1985 г. в СССР 1928 млн м рулонных битумных материалов около 600 млн м^2 расходовалось на устройство рулонных кровель, почти 22 670 млн м^2 — на гидроизоляционные работы, 400 млн м^2 шло на рынок. В 1985 г. выпускалось более 5 млн т приклеивающих мастик, в 1999 г. — 0,25 млн т. В 1985 г. в СССР ежегодно монтировалось почти 170 млн м^2 рулонных кровель, в том числе почти 30 млн м^2 из рулонных наплавляемых рубероидов; в 1999 г. — 1,5 млн м^2 из наплавляемых рулонных материалов, что составляло 39 % общего объема выполняемых кровель [32].

Выработка на устройстве традиционных кровель на приклеивающих мастиках составляла до 1985 г. в среднем по стране 60 м^2 одного слоя в смену на одного ра-

бочего, а с 1999 г. — 260…360 м^2. Технология работ сильно растянута во времени и часто зависит от погодных условий. В последние десять лет в нашей стране, а за рубежом в последние 25 лет проводятся исследования по улучшению технологии и повышению механизации кровельных работ, разработке новых технологических процессов, созданию новых материалов, применение которых позволило бы изготавливать кровли лучшего качества, более долговечными и ускорить производство работ.

В России низкое качество работ, и вследствие этого непродолжительный срок службы кровель (2…5 лет) обусловливались следующими причинами: низкое качество кровельных материалов, большое число ручных операций, несовершенство и недостаток средств механизации, применение необоснованных технологических приемов, без учета связи между технологическими условиями и свойствами материалов, ошибки, допускаемые строителями в процессе устройства кровель. Это приводило к частым ремонтам, большим материальным затратам и необходимости отвлечения рабочей силы от основных работ. Одной из самых ответственных задач ученых является поиск новых научных направлений и разработка эффективных научно-технических решений в строительстве, в том числе и в проведении кровельных работ.

Применение высокопроизводительных машин и перенос части работ в заводские условия позволят совершенствовать организацию строительства, обеспечить управление всеми технологическими процессами и максимально сохранить работоспособность кровельного материала, его гидроизолирующие свойства, обоснованно применить тот или иной новый способ приклеивания рулонных материалов, ассортимент которых достиг почти 200 наименований (отечественных и импортных).

В связи с этим разработаны новые технологии и технологические процессы устройства кровель:

1) определены закономерности течения по трубопроводам битумных и битумнополимерных мастик [29];

2) разработаны новые теоретические положения, определены режимы движения и выведены расчетные формулы сопротивлений движению мастик по трубопроводам, а также цементно-песчаных растворов для кровельных работ;

3) определены реологические характеристики кровельных битумных и резинобитумных мастик, значения которых применяются при расчете сопротивлений их движению по трубопроводам.

Практическая ценность исследований состоит в том, что полученные научные и практические результаты, являющиеся элементами комплексной системы технологических процессов, представляют собой новые прогрессивные технологии кровельных работ при положительных и отрицательных температурах. Разработаны и внедрены следующие механизированные технологии:

1) устройство кровель из наплавляемых рулонных материалов безогневыми способами (а. с. № 579387, 614194) [41];

2) изготовление панелей покрытий повышенной заводской готовности с последующим устройством по ним кровель (а. с. № 89800);

3) применение комплекта средств механизации (а. с. № 335353, 606981, 727800, 885498, 931965, 1077970, 1074403, 1049637) [42];

4) приготовление битумных мастик (а. с. № 920208);

5) средства механизации приготовления мастик (а. с. 1038397, 960208) [40].

Основными результатами проведенных исследований являются следующие:

1. Разработаны новые механизированные технологии устройства кровель из традиционных рулонных материалов на приклеивающих мастиках и наплавляемых материалов, при этом достигнута поставленная цель: повышена производительность труда в 2…2,2 раза и качество кровельных работ, снижена трудоемкость и стоимость.

2. Предложены уточненные расчетные формулы для определения сопротивлений движению кровельных мастик по трубопроводам на основании полученных реологических характеристик, которые позволяют определять и регулировать в заданном направлении технологические параметры производства кровельных работ.

3. Определены реологические свойства битумно-резиновых мастик (изменение вязкости в зависимости от вводимого наполнителя, градиент скорости, температуры среды) и установлена их взаимосвязь (максимальная вязкость 15 Па·с мастики при содержании 8 % наполнителя). При скорости движения 0,1 см/с вязкость мастики при 10 °С имеет значение 1,75 Па·с; при температуре 20 °С — 1,25 Па·с; при 30 °С — 8,7 Па·с [40.]

4. В связи с тем, что кровельные битумные мастики обладают вязкоупругими свойствами, при течении таких систем возникает обратимая эластическая деформация, вследствие чего не происходит полного разрушения структуры.

5. При движении мастик по трубопроводу скольжение смеси создает силы внутреннего трения, которые прямо пропорциональны относительной скорости перемещения слоев; прямо пропорциональны величине поверхности соприкосновения этих слоев; сопротивление обратно пропорционально внутреннему диаметру трубопровода, что позволило получить расчетные формулы сопротивлений и реологические уравнения.

6. Разработана новая технология устройства кровель из наплавляемых рулонных материалов, установлены оптимальные величины адгезионной прочности кровельного ковра к основанию. Определены закономерности процесса склеивания наплавляемых материалов с помощью растворителей парафино-нафтеновой группы, кинетика сил прилипания и прочности склейки в зависимости от вида и расхода растворителей, давления при склеивании, а также времени выдержки от нанесения растворителя до прикатки, и установлены их количественные размеры: расход растворителя 45…60 г/м^3; время выдержки от нанесения растворителя до прикатки 7…15 мин в зависимости от внешней температуры; давление прикатки 0,05 МПа [81, 82].

7. Показано, что интенсивность кинетики сил прилипания зависит от вида группы парафинов, нафтенов, алефинов и ароматических (уайт-спирит, осветительный керосин, топливо ТС-1), которые понижают вязкость и одновременно повышают его адгезионные свойства и обеспечивают нарастание прочности склеивания наплавляемых материалов более чем в три раза быстрее, чем нарастание прочности при склеивании обычных рубероидов при помощи холодных мастик БК и БЛК. При этом температура размягчения мастики должна быть в пределах 65 °С, а повышение температуры размягчения мастики до 95 °С снижает силы

сцепления более чем в два раза. Масса мастики покровного слоя использования таких материалов с утолщенными покровными слоями — 2,3 кг/м^2 и более.

8. Разработан новый электроконтактный технологический процесс устройства кровель из наплавляемых материалов (продолжительность не более 2…3 с при температуре поверхности электронагревателя 190…210 °С и отрицательной температуре до –30 °С,), применение которого обеспечивает требуемую прочность склеивания и сохранение структуры мастичного слоя. Приклеивание материала должно производиться не позднее чем через 4…5 с после его разогрева с давлением прикатки 0,06…0,08 Мпа, при этом основание должно быть предварительно нагрето до 80…120 °С. Эксплуатационная долговечность такого кровельного ковра по сравнению с наклейкой его с помощью открытого пламени повышается на 25…30 % [81, 82].

9. Разработана технология равномерного стабильного нанесения мастик и параметры набрызга, определены их технологические параметры и технологические режимы процесса изготовления плит покрытий повышенной заводской готовности, заключающиеся в наклейке на свежеотформованную плиту или по теплоизоляции наплавляемых материалов, последующей термообработке в пропарочных камерах и прикатке неостывшего рулонного ковра.

10. Разработаны технологические основы конструирования и на этой основе предложены насосные агрегаты для перекачивания кровельных мастик, обеспечивающие оптимальные значения коэффициента, которые в настоящее время являются основным рабочим органом серийно выпускаемых машин для кровельных и гидроизоляционных работ: СО-100А, СО-122А, СО-179, СО-185, СО-145, СО-160 [152].

11. Установлены основные нормативы и технологические параметры, обеспечивающие наибольший срок службы и высокое качество работ, вошедшие в общесоюзные нормативные и регламентирующие документы, касающиеся устройства кровель: ГОСТы, СНиПы, инструкции, ВСН и РСН, технические условия, руководства, технологические карты, схемы комплексной механизации [67].

12. Предложенные технологические процессы производства кровельных работ прошли опытно-производственную проверку, защищены 15 авторскими свидетельствами, широко внедрены в строительство, опубликованы в учебниках для ПТУ «Технология кровельных работ» и «Кровельные работы» (1987, 1991, 2000).

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 ограниченны. Многолетняя практика форсированного наращивания добычи минерального сырья за счет наиболее крупных месторождений привела к истощению их запасов. Сформировавшееся инерционное развитие экономики страны ставит ее во все более тесную зависимость от мировых цен на сырье, которые и определяют рентабельность его добычи и переработки, особенно с применением старых технологий. Даже в условиях высоких «докризисных» цен на природное сырье количество рентабельных месторождений в стране постоянно сокращается. И в случае повторения кризисных условий форсированная добыча нефти и других видов природного сырья может стать болезненной для экономики страны, что приведет к еще более тяжелым социально-экономическим последствиям.

Как было указано выше, Челябинская область обладает практически всеми необходимыми видами природного сырья для стройиндустрии. Но их запасы, во-первых, недолговечны и постепенно истощаются; во-вторых, для их добычи и подготовки к переработке необходимо многочисленное специальное оборудование и механизмы, а также потребуется высокий расход 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 используется как вторичное сырье или для изготовления различных, в том числе строительных материалов, что приводит к многотоннажному накоплению таких отходов. В связи с этим в области назрела острая необходимость их интенсивной переработки и обезвреживания.

Особенно важно использовать накопившиеся отходы для решения важнейших проблем Челябинской области: строительство нового жилья, капитальный ремонт многоквартирных домов, не пригодных 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 путем 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 надежности функционирования строительного комплекса;

– развитие и совершенствование сети строительно-монтажных организаций, повышение уровня их мобильности, внедрение в их практику инновационных технологий производства строительных работ;

– снижение ресурсоемкости и стоимости строительства за счет 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:

• ведение упрощенного 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 объемов строительства жилья для предоставления его по договорам социального найма;

• разработка и реализация механизмов защиты прав граждан, вложивших собственные и / или заемные средства в строительство жилья;

• развитие местной строительной индустрии и промышленности строительных материалов;

• реализация проектов комплексного освоения территорий для жилищного строительства;

• осуществление мероприятий по обеспечению жильем семей, имеющих право воспользоваться средствами материнского капитала в целях улучшения жилищных условий.

Производительность труда в строительном комплексе и промышленности строительных материалов в 2021 г. (по сравнению с 2009 г.) может возрасти в 1,7...1,9 раза, доля инновационной продукции — увеличиться на 15...20 %, а энергоемкость 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 и окружающей среды, но и улучшит жилищные условия населения области, увеличит продолжительность их жизни.

Основными направлениями решения сложившихся проблем в сфере обращения с отходами в Уральском федеральном округе и Челябинской области являются:

1) внедрение существующих и разработка недостающих инновационных технологий утилизации и переработки отходов производства и потребления;

2) активизация деятельности органов местного самоуправления;

3) разработка и реализация комплексных экологических программ, направленных на решение проблем утилизации отходов производства и потребления, образующихся и размещаемых на их территориях;

4) разработка генеральных схем очистки территорий муниципальных образований;

5) организация раздельного сбора и размещения отходов производства и потребления;

6) строительство предприятий по утилизации отходов производства и потребления (заводы по переработке твердых бытовых отходов), в том числе межмуниципальных комплексов по переработке бытовых отходов;

7) ликвидация несанкционированных объектов размещения отходов;

8) введение дополнительных мер стимулирования предприятий, занимающихся переработкой и утилизацией отходов.

В монографии изложены длительные исследования проводимые в лабораториях и цехах промышленных предприятий (ОАО «ММК», «ЗМЗ», «Челак», «Мечел», треста «ЮжУралсантехмонтаж» и т. д.) с получением на основе отходов промышленных партий товарной продукции: горькой соли, бишофита, модифицированного гипса, пигментов, коагулянтов, адсорбентов и др. Внедрение разработанных и проверенных в промышленных условиях изложенных в монографии технологий позволит не только повысить экономичность предприятий Челябинской области, но и значительно улучшить экологическую безопасность.

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 в рамках этой программы должен стать проект строительства предприятий по переработке и утилизации производственных и бытовых отходов на территории промышленного Урала и Челябинской области. Актуальной проблемой Урала является также очистка многочисленных «черных озер» с одновременным использованием их ценных отходов, восстановлением и сохранением плодородия почв и повышения активности средозащитных функций лесов.

Выполнение мероприятий этих программ в значительной мере расширит производство строительных материалов за счет не только увеличения природного сырья, но и переработки промышленных и бытовых отходов, использования ценных богатств водных объектов, что ускорит строительство нового жилья и реконструкцию старого, а также увеличит объемы строительства автодорог высокого класса. Все это позволит значительно повысить жизненный уровень и продолжительность жизни населения Челябинской области.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Абдрахимов, Е. С. Использование отходов ТЭК в производстве теплоизоляционных материалов на основе жидкостекольных композиций / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, А. К. Кайнарбаев. Актобе : К-Р М. ун-т, 2016. С. 14.

2. Абдрахимов, В. З. Использование золы ТЭС в производстве керамического кирпича / В. З. Абдрахимов // Межвузовский сборник трудов. Вып. 1. Самара, 2006.

3. Абрамов, В. В. Индустрия пластмасс / В. В. Абрамов, Н. М. Чалая // Пластические массы. 2003. № 5. С. 4.

4. Абызов, А. Н. Огнеупорные теплоизоляционные материалы на основе муллитокремнеземистого волокна и магнезиального связующего / А. Н. Абызов, О. А. Клинов, В. Н. Подкопаев // Информационный листок ЦНТИ. № 83-007-02. Челябинск : ЦНТИ, 2001. С. 3.

5. Абызов, А. Н. Разработка и исследование огнеупорного волокнистого материала на магнезиальном связующем / А. Н. Абызов, В. Н. Подкопаев, В. А. Абызов, Ч. Г. Пак // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 1–2. С. 3–7.

6. Абызов, А. Н. Жаростойкий бетон на вяжущем из металлургических известково-магнезиальных глиноземистых шлаков : автореф. дис. … канд. техн. наук / А. Н. Абызов. М., 1973. 18 с.

8. Абызов, В. А. Особенности гидратации высокоглиноземистых цементов из шлаков алюминотермического производства с добавками суперпластификаторов // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 4–5. С. 80–84.

9. Абызов, А. Н. Ячеистые жаростойкие бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков алюминотермического производства / А. Н. Абызов, В. М. Рытвин, В. А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика, 2011. № 1–2. С. 45–48.

10. Абызов, А. Н. Легкие жаростойкие бетоны на вяжущих из шлаков алюминотермического производства / А. Н. Абызов, В. М. Рытвин, В. А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика, 2010. № 1–2. С. 33–36.

11. Абызов, А. Н. Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков ОАО «Ключевский завод ферросплавов» / А. Н. Абызов, В. А. Перепелицын, В. М. Рытвин, В. Г. Игнатенко и др. // Новые огнеупоры. 2007. № 12. С. 15–18.

12. Абызов, А. Н. Легкий жаростойкий бетон на фосфатном и вермикулитовом заполнителях / А. Н. Абызов, А. Г. Иванов // Химия и технология местных вяжущих материалов. Челябинск : УралНИИстромпроект, 1980. С. 100–103.

13. Абызов, А. Н., Изучение возможности применения отходов кремнеграфитовых тиглей в жаростойких фосфатных бетонах / А. Н. Абызов, Г. Д. Дибров, А. Г. Авакян, В. В. Астанин // Жаростойкие и теплоизоляционные материалы. Челябинск : УралНИИстромпроект, 1985. С. 21–24.

14. Абызов, А. Н. Поризованные жаростойкие фосфатные бетоны на основе кремнеграфитовых отходов / А. Н. Абызов, А. Г. Авакян // Эффективные жаростойкие материалы и конструкции для тепловых агрегатов промышленности строительных материалов. Челябинск: УралНИИстромпроект, 1989. С. 20-24.

15. Абызов, В. А. Жаростойкие бетоны на глиноземистых цементах с тонкомолотыми добавками промышленных отходов / В. А. Абызов, А. К. Абрамов, В. М. Рытвин // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 7–8. С. 43–47.

16. Абызов, В. А. Особенности гидратации высокоглиноземистых цементов из шлаков алюминотермического производства с добавками суперпластификаторов / В. А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика. 2009. № 4–5. С. 80–84.

17. Абызов, В. А. Выбор рациональных областей применения промышленных отходов в технологии жаростойкого бетона / В. А Абызов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Строительство и архитектура. 2008. Вып. 7, № 25 (125). С. 37–39.

18. Абызов, В. А. Ячеистые жаростойкие материалы на основе промышленных отходов / В. А. Абызов // Строительство и образование : сб. науч. тр. Вып. 4. Екатеринбург : УГТУ, 2001. С. 123–124.

19. Абызов, В. А. Вяжущие, клеи и жаростойкие бетоны с использованием дисперсных высокоглиноземистых промышленных отходов / В. А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. № 9. С. 40–44.

20. Абызов, В. А. Ячеистые жаростойкие бетоны на фосфатном вяжущем и заполнителях из кремнеграфитовых и алюмохромсодержащих промышленных отходов / В. А. Абызов, Ч. Г. Пак, В. М. Батрашов // Огнеупоры и техническая керамика. 2011. № 11–12. С. 27–29.

21. Абызов, В. А. Эффективные теплоизоляционные жаростойкие материалы на основе промышленных отходов / В. А. Абызов, Б. Я. Трофимов // Проблемы химического загрязнения территорий Челябинской области : сб. науч. ст. / Гос. ком. охраны окружающей среды Челяб. обл. Челябинск, 1999. С. 20–21.

22. Абызов, А. Н. Жаростойкий газобетон на основе промышленных отходов и модифицированного фосфатного связующего / А. Н. Абызов, О. А. Клинов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Строительство и архитектура. 2001. Вып. 1, № 5. С. 21–27.

23. 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. Челябинск, 2004. С. 80–82.

24. Абызов, В. А. Разработка фосфатного связующего для жаростойкого газобетона / В. А. Абызов, Б. Я. Трофимов // Вестник УГГУ. Физико-химия и технология оксидно-силикатных материалов. 2000. № 1. С. 105–107.

25. Августиник, А. А. Керамика / А. А. Августинник. М. : Промстройиздат, 1957. 139 с.

26. Аксенов, А. В. Разработка атмосферостойкого композитного материала для защиты металлоконструкций нефтегазового комплекса при пожарах / А. В. Аксенов, И. А. Иванов // Известия вузов. Нефть и газ. Вып. 3. Тюмень : ТюмГНГУ, 2007. С. 51–56.

27. Антипина, С. А. Термосиликатный материал для алюминиевой промышленности / С. А. Антипина, В. Н. Смиренская // Техника и технология производства теплоизоляционных материалов из минерального сырья. Белокуриха, 2005. С. 72–76.

28. Антипина, С. А. Роль волластонита в формировании структуры газосиликата. / С. А. Антипина, В. Н. Смиренская // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий. Томск, 2004. С. 6–8.

29. Аррамбид, Ж. Органические вяжущие и смеси для дорожного строительства : пер. с фр. / Ж. Аррамбид, М. Дюрье. М. : Автотрансиздат, 1961.

30. Арзуманян, А. А. Разработка и исследование жаростойких бетонов на высокоглиноземистых цементах из отходов промышленности : автореф. дис. … канд. техн. наук / А. А. Арзуманян. М., 1986. 24 с.

31. Асбестоцементные отходы: возможности использования для производства строительных материалов / А. Губская, Л. Васильева // Архитектура и строительство. 2010. № 5. С. 62–64.

32. Ахметова, Л. А. Исследование старения битумов, полученных по различной технологии : автореф. дис. … канд. техн. наук. Уфа, 1979.

33. Багаутдинов, А. А. Утилизация асбестоцементных отходов в производстве строительных материалов / А. А. Багаутдинов, С. М. Нейман // Строительные материалы. 1993. № 4. С. 5–7.

34. Баранов, Е. В. Исследование физико-химических процессов при гидротермальной обработке техногенных стекол / Е. В. Баранов // Известия ТулГУ. Сер. Строительные материалы, конструкции и сооружения. 2006. Вып. 10. С. 3–7.

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

36. Бархатов, В. И. Рациональное использование природных ресурсов Челябинской области : монография / В. И. Бархатов, И. П. Добровольский, Ю. Ш. Капкаев. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2015. Ч. 1. 282 с.

37. Бархатов, В. И. Рациональное использование природных ресурсов Челябинской области / В. И. Бархатов, И. П. Добровольский, Ю. Ш. Капкаев. Челябинск : Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2015. Ч. 2. 265 с.

38. Батаев, А. А. Композиционные материалы: строение, получение, применение : учебник / А. А. Батаев, В. А. Батаев. Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2002. 384 с.

39. Безотходная утилизация коммунальных отходов / А.-Ж. Голубев // Охрана природы Южного Урала. Челябинск, 2008. С. 45–49.

40. Белевич, В. Б. Выбор технологических параметров при устройстве безрулонных кровель / В. Б. Белевич. М. : Стройиздат, 1973. 53 с.

41. Белевич, В. Б. Эффективность в производстве кровельных работ / В. Б. Белевич, П.-А. П. Куйсис // Жилищное строительство. 1986. № 1.

42. Белевич, В. Б. Схемы комплексной механизации устройства рулонных и мастичных кровель с применением новых строительных материалов / В. Б. Белевич, Н. Н. Завражин. М. : Стройиздат, 1976. 52 с.

43. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. Л. : Химия,1974. 37 с.

44. Бердоносов, С. С. Микроволновая химия / С. С. Бердоносов // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7, № 1. С. 32–38.

45. Боброва, Г. И. Электронагревательные устройства для оборудования по переработке термопластичных материалов / Г. И. Боброва, Н. М. Ломарева, В. И. Семенец // АН УССР : сб. науч. тр. Киев, 1982.

46. 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 // АН СССР : сб. науч. тр. Киев : Ин-т проблем материаловедения, 1988.

47. Бронников, Д. М. Закладочные работы в шахтах : справочник / Д. М. Бронниов и др. М. : Недра, 1989. С. 114–115.

48. Будников, П. П. Огнеупорные бетоны на фосфатном вяжущем / П. П. Будников, Л. Б. Хорошавин. М. : Металлургия, 1971, 192 с.

49. Бурьянов, А. Ф. Технология и оборудование для производства пенобетонных стеновых блоков / А. Ф. Бурьянов, Н. Б. Сорокин, О. Д. Чернов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006. № 4. С. 54–55.

50. Бурьянов, А. Ф. Эффективные гипсовые материалы для устройства межкомнатных перегородок / А. Ф. Бурьянов // Строительные материалы. 2008. № 8. С. 30–32.

51. 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 // Научный вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. 2011. № 1 (21). С. 40–47.

52. Вдовина, Е. В. Фазовые превращения при обжиге керамических композиционных материалов на основе бейделлитовой глины и отходов производства минеральной ваты / Е. В. Вдовина, Е. С. Абдрахимова // Известия вузов. Сер. Строительство. 2007. № 11. С. 59–65.

53. Вдовина, Е. В. Исследование тепломассообменных процессов при обжиге керамических материалов / Е. В. Вдовина, Е. С. Абдрахимова // Башкирский химический журнал. 2007. Т. 14, № 5. С. 110–112.

54. Вдовина, Е. В. Влияние фазового состава на морозостойкость керамического кирпича / Е. В. Вдовина // Строительство-2008 : материалы междунар. науч.-практ. конф. Ростов н/Д, 2008. С. 141–143.

55. Верстов, В. В. Влияние вибрации на производительность виброэлектробетонирования / В. В. Верстов, А. А. Малодушев, Н. П. Рощупкин // Синергобетонирование изделий и конструкций : тез. докл. межвуз. науч.-техн. конф. Владимир, 1998. С. 65–66.

56. Волженский, А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. М. : Стройиздат, 1979. 358 с.

57. Воронин, К. М. Стабилизация структуры и свойств мартеновского шлака для повышения эффективности его использования в строительстве : дис. … канд. техн. наук / К. М. Воронин. Магнитогорск, 1997. 130 с.

58. Воробьев, В. А. Строительные материалы : учеб. для вузов / В. А. Воробьев, А. Г. Комар. М. : Стройиздат, 1971. 456 с.

59. Гайгалас, К. Исследование асбестоцементных отходов как сырья для изготовления термоизоляционных изделий / К. Гайгалас // Сборник трудов ВНИИ теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М., 1967. Вып. 2. С. 249–253.

59. Гамалей, Е. А. Пути утилизации горелых пород шахтных терриконов в производстве строительных материалов : сб. ст. науч. конф. / Е. А. Гамалей, С. П. Горбунов. Челябинск : Издат. Центр ЮрГУ, 2014. С. 150–153.

60. Гареев, Р. Р. Получение огнеупорных бетонов на основе белито-периклазовых композиций / Р. Р. Гареев, А. С. Королев, М. Х. Шаимов, Б. Я. Трофимов // Новые огнеупоры. 2007. № 1. С. 25.

61. Гладких, К. В. Изделия из ячеистых бетонов на основе шлаков и зол / К. В. Гладких. М., 1976.

62. Гидрофобный вспученный перлит / А. А. Пащенко, М. Г. Воронков, А. А. Крупа, В. А. Свидерский. Киев, 1977. 204 с.

63. Голубев, В. А. Исследование свойств смешанных щелоче-силикатных вяжущих / В. А. Голубев, Н. С. Семейных, С. А. Сеньков // Строительство и образование : сб. науч. тр. Екатеринбург, 2002. С. 193–195.

64. Гонтарь, Ю. В. Сухие строительные смеси на основе гипса и ангидрита / Ю. В. Гонтарь, А. И. Чалова, А. Ф. Бурьянов. М. : ДеНова, 2010. 214 с.

65. Горлов, Ю. П. Технология теплоизоляционных материалов : учеб. для вузов / Ю. П. Горлов, А. П. Мернин, А. А. Устено. М. : Стройиздат, 1980. 399 с.

66. Горчаков, Г. И. Строительные материалы : учеб. пособие / Г. И. Горчаков, Ю. М. Баженов. Владимир : Союзполиграфпром, 1986. 686 с.

67. ГОСТ 12.3.040-86 ССБТ. Строительство. Работы кровельные и гидроизоляционные. Требования безопасности. М. : Госстандарт, 1986. 9 с.

68. Григорьев, П. Н., Матвеев М. А. Растворимое стекло / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. М. : Стройиздат, 1956. 443 с.

69. Добровольский, И. П. Технологии переработки отходов : учеб. пособие / И. П. Добровольский, Н. А. Плохих. Челябинск : Челяб. гос. ун-т, 2005. 219 с.

70. 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, 236 с.

71. Добровольский, И. П. Переработка промышленных отходов Челябинской области / И. П. Добровольский, И. Я. Чернявский, А. Н. Абызов, Ю. Е. Козлов ; под общ. ред. д-ра техн. наук И. П. Добровольского и д-ра техн. наук И. Я. Чернявского. Челябинск, 2000. 256 с.

72. Добровольский, И. П. Пигменты и наполнители из новых видов сырья и отходов производства / И. П. Добровольский, А. А. Дробышев, В. Ю. Первушин, С. А. Сюткин. Челябинск, 2001. 112 с.

73. Денисов, Д. Ю. Использование отходов флотации углеобогащения в производстве керамзита / Д. Ю. Денисов, И. В. Ковков, В. З. Абдрахимов // Башкирский химический журнал. 2008. Т. 15, № 2. С. 107–109.

74. Дубенецкий, К. Н. Вермикулит / К. Н. Дубенецкий, А. П. Пожнин. Л. ; М., 1971.

75. Жаростойкие слюдосодержащие материалы для электроизоляции / Г. И. Боброва, В. Г. Гаврилов, С А. Суворов, Т. И. Шишилова. Иркутск, 1992. 144 с.

76. Зализовский, Е. В. Легкий 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. Челябинск : УралНИИстромпроект, 1977. С. 75–77.

77. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированного жидкого стекла из микрокремнезема / А. И. Кудяков, Т. Н. Радина, М. Ю. Иванов // Строительные материалы. 2004. № 11. С. 12.

78. Зернистый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла из микрокремнезема и золы-уноса / А. И. Кудяков, Т. Н. Радина, М. Ю. Иванов // Проектирование и строительство в Сибири. 2006. № 2. С. 21–22.

79. Иванов, А. Г. Легкий фосфатный заполнитель и легкий жаростойкий бетон на его основе / А. Г. Иванов, А. Н. Абызов, А. Н. Чернов // Бетоны и изделия из местных материалов. Челябинск : УралНИИстромпроект, 1975. С. 59–62.

80. Инженерная экология и экологический менеджмент / под ред. Н. И. Иванова, И. Ф. Фадина. М. : Логос, 2002, 528 с.

81. Инструкция «Устройство рулонных кровель по панелям покрытия повышенной заводской готовности. ВСН 67-236-80» М. : Минтяжстрой СССР, 1980.

82. Инструкция по устройству безрулонных гидроизоляционных и кровельных покрытий из битумно-полимерных эмульсий. ВСН-1-80. М. : Главмосстрой, 1981. 16 с.

83. Использование кладочных растворов на алюмохромфосфатной связке для футеровки вращающихся печей глиноземного производства / Б. Л. Красный, О. Н. Дементьева, А. К. Стяжкин, С. В. Деев // Цветная металлургия. 1978. № 13. С. 26–28.

84. 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.

85. Кисина, А. М. Полимер-битумные кровельные и гидроизоляционные материалы / А. М. Кисина, В. И. Куценко. Л. : Стройиздат, 1983. 134 с.

86. Климентьева, В. С. Исследование теплофизических свойств огнеупорных растворов на фосфатных связующих / В. С. Климентьева, Б. Л. Красный, В. Г. Комлев // Огнеупоры. 1983. № 5. С. 39–43.

87. Кольцов, А И. Безобжиговые теплоизоляционные изделия из вермикулита-сырца / А. И. Кольцов // Сборник докладов 62-й научной конференции профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета. СПб. : СПБГАСУ, 2005. Ч. 1. С. 125–126.

88. Комиссаренко, Б. С. Керамзит и керамзитобетон : учеб. пособие для вузов / Б. С. Комиссаренко, А. Г. Чикноворьян. М. : Ассоц. строит. высш. учеб. заведений, 1993. 284 с.

89. Комплексный доклад об охране окружающей среды Челябинской области в 2012 году. Челябинск, 2013. 194 с.

90. Комлев, В. И. Производство и применение растворимого стекла / В. И. Комлев, В. А. Данилов. Л. : Стройиздат, 1991. 177 с.

91. Копейкин, В. А. Материалы на основе металлофосфатов / В. А. Копейкин, А. П. Петрова, И. Л. Рашкован. М. : Химия, 1976. 200 с.

92. Коренькова, С. Ф. Принципы формирования структуры ограждающих конструкций с применением наполненных пенобетонов / С. Ф. Коренькова, В. Ю. Сухов, О. А. Веревкин // Строительные материалы. 2000. № 8. С. 29–32.

93. Корнеева, Е. В. Бесцементная закладная смесь на основе оксидов металлургической и угольной промышленности / Е. В. Корнеева С. И. Павленко // Известия вузов. Строительство. 2008. № 4. С. 21–25.

94. Корнеева, Е. В. Разработка бесцементного вяжущего на базе вторичных минеральных ресурсов / Е. В. Корнеева, С. И. Павленко // Строительные материалы. 2007. № 9. С. 68–69.

95. Корнеева, Е. В. Использование вторичных минеральных ресурсов для производства бесцементных вяжущих, бетонов и закладочных смесей // / Е. В. Корнеева // Известия вузов. Строительство. 2010. № 9. С. 30–33.

96. Корнеева, Е. В. Композиционное бесцементное вяжущее из промышленных отходов и закладочная смесь на его основе : монография / Е. В. Корнеева, С. И. Павленко. М. : АСВ, 2009. 139 с.

97. Кравченко, И. В. Расширяющиеся цементы / И. В. Кравченко. М. : Госстройиздат, 1962. С. 113–118.

98. Кравченко, И. В. Расширяющиеся цементы / И. В. Кравченко. М. : Госстройиздат, 1962. С. 98–118.

99. Кравченко, И. В. Технология напрягающего цемента и самонапряженных железобетонных конструкций / И. В. Кравченко. М. : Стройиздат, 1963. С. 24–33.

100. Красный, Б. Л. Исследование жизнеспособности алюмосиликатных огнеупорных растворов на фосфатных связующих / Б. Л. Красный, В. С. Климентьева, В. А. Вязьменова, Н. Д. Бахтин // Цветная металлургия. 1984. № 5. С. 64–67.

101. Красный, Б. Л. Теплоизоляционные материалы на основе пластичных сухих кислых фосфатов / Б. Л. Красный, Б. М. Левинов // Фосфаты-87 : тез. докл. всесоюз. конф. Ташкент : ФАН, 1987. Т. 1. С. 70.

102. Красный, Б. Л. Промышленное освоение фосфатных огнеупорных растворов и технико-экономическая эффективность их применения / Б. Л. Красный, О. Н. Дементьева // Производство и применение в строительстве фосфатных материалов. М. : ЦИНИС Госстроя СССР, 1983.

103. Крамар, Л. Я. Теоретические основы и технология магнезиальных вяжущих и материалов : автореф. дис. … канд. техн. наук / Л. Я. Крамар. Челябинск, 2002. 28 с.

104. Крамер, Б. Я. Отходы добычи и обогащения Саткинских магнезиальных руд и возможности их применения в строительстве / Б. Я. Крамер, Т. Н. Черных. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 52–55.

105. Крамар, Л. Я. Золы ТЭС и их применение в строительстве / Л. Я. Крамар // Состояние, перспективы, проблемы развития и освоения минерально-сырьевой базы Южного Урала для нужд строительного комплекса : сб. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2008. С. 52–55.

106. Крамар, Л. Я. Золы ТЭС и их применение в строительстве : сб. ст. науч. конф. / Л. Я. Крамар. Челябинск : Издат. центр ЮУрГУ, 2014. С. 56–59.

107. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. 2-е изд., перераб. и доп. М. : КолосС, 2007. 367 с.

108. Кучеров, Д. Е. Композиционные вяжущие с минеральными добавками различного генезиса и бетоны на их основе : автореф. дис. … канд. техн. наук / Д. Е. Кучеров. Белгород : Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2011. 22 с.

109. Лукашевич, В. Н. Дисперсное армирование и двухстадийная технология приготовления асфальтобетонных смесей / В. Н. Лукашевич. Томск : Изд-во Томс. гос. архит.-строит. ун-та, 2000. 232 с.

110. Луханин, М. В. Синтез муллита из вторичных минеральных ресурсов / М. В. Луханин, С. И. Павленко, Е. Г. Аввакумов // Известия вузов. Строительство. 2003. № 9. С. 41–45.

111. Луханин, М. В. Повышение эффективности жаростойких бетонов и масс путем использования вторичных материальных ресурсов : автореф. дис. … канд. техн. наук / М. В. Луханин. Новосибирск, 2005. 32 с.

112. Лыков, А. С. Теория сушки : учеб. пособие / А. С. Лыков. М. : Энергия, 1986. 472 с.

113. 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.

114. Малодушев, А. А. Поризованный бетон с использованием термовиброобработки смесей / А. А. Малодушев // Актуальные проблемы строительного материаловедения : материалы всерос. науч.-техн. конф. Омск, 1998. С. 78–80.

115. Манжурнет, В. В. Теплоизоляционный газобетон из отходов асбестоцементного производства / В. В. Манжурнет, А. А. Пащенко, Е. А. Ласская // Строительные материалы. 1961. № 3. С. 33.

116. Микульский, В. Г. Строительные материалы и изделия / В. Г. Микульский. М. : АСВ, 2007. С. 52.

117. Мельник, М. Т. Огнеупорные цементы / М. Т. Мельник, Н. Г. Илюха, Н. Н. Шаповалова. Киев : Вища шк., 1984. 123 с.

118. Мещеряков, Ю. Г. Способ производства искусственных строительных конгломератов / Ю. Г. Мещеряков, А. И. Кольцов // Актуальные проблемы современного строительства : сб. докл. 56-й Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. СПб. : СПБГАСУ, 2004. Ч. 1. С. 69–70.

119. Мизюряев, С. А. Получение пористого заполнителя на основе растворимого стекла путем низкотемпературного обжига / С. А. Мизюряев, А. Ю. Жигулина // Проблемы строительного комплекса России : материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф. Уфа, 2004. С. 113–115.

120. Мизюряев, С. А. Термостойкость строительных конструкций / С. А. Мизюряев, А. Ю. Жигулина // Научно-технический журнал ВНИИНТПИ. 2006. № 3. С. 52–55.

121. Мизюряев, С. А. Структурированный высокопористый силиконатриевый материал повышенной теплостойкости / С. А. Мизюряев и др. // Строительные материалы. 2011. № 7. С. 8–9.

122. Нарышкина, М. Б. Стеновые материалы на основе композиционного гипсового вяжущего повышенной водостойкости : автореф. дис. … канд. техн. наук / М. Б. Нарышкина. Белгород, 2011. 24 с.

123. Некрасов, К. Д. Жароупорный бетон / К. Д. Некрасов. М. : Промстройиздат, 1957. 283 с.

124. Некрасов, К. Д. Жаростойкие бетоны на жидком стекле с различными добавками / К. Д. Некрасов, А. П. Тарасова. М. : Стройиздат, 1964. С. 125–139.

125. Некрасов, К. Д. Состояние и перспективы развития научных исследований и применения жаростойких бетонов / К. Д. Некрасов // Исследования в области жаростойкого бетона : сб. науч. тр. М. : Стройиздат, 1977. С. 14–31.

126. Некрасов, К. Д. Легкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях / К. Д. Некрасов, М. Г. Масленникова. М. : Стройиздат, 1982. С. 94–125.

127. Некрасов, К. Д. Виды высокоглиноземистых цементов и особенности применения их в жаростойких бетонах / К. Д. Некрасов, А. А. Арзуманян // Жаростойкие бетоны с использованием отходов промышленности и конструкции из них : тез. докл. к координац. совещанию. Липецк, 1984. С. 14–15.

128. Некрасов, К. Д. Жаростойкие бетоны на основе шлаков ферросплавов / К. Д. Некрасов, А. Н. Абызов // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. М. : Наука, 1986. С. 109–122.

129. Некрасов, К. Д. Жаростойкий вермикулитобетон / К. Д. Некрасов, М. Г. Масленникова, А. Л. Карпова // Жаростойкие бетоны, материалы и конструкции. Челябинск : УралНИИстромпроект, 1981. С. 4–6.

130. Некрасов, К. Д. Развитие технологий жаростойких бетонов / К. Д. Некрасов // Новое в технологии жаростойких бетонов. М. : НИИЖБ. 1981. С. 3–11.

131. Новое в технологии получения двуокиси титана : сб. ст. / под ред. И. П. Добровольского и др. Челябинск, 1976. 272с.

132. Новопашин, А. А. Получение железофосфатных связующих для промышленности / А. А. Новопашин, А. И. Хлыстов. Уфа, 1978. С. 14–15.

133. Новое в теплоизоляции стекловаренных печей / Б. В. Антонов, Н. А. Киорпе, Л. Е. Красный, Б. Л. Красный и др. // Стекло и керамика. 1980. № 7. С. 23.

134. Носов, А. В. Высокопрочное доломитовое вяжущее / А. В. Носов, Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар, Е. А. Гамалий // Вестник ЮУрГУ. Сер. Строительство и архитектура. 2013. Т. 13, № 1. С. 30–37.

135. Орентлихер, Л. П. Безобжиговый композиционный пористый заполнитель из влажных асбестоцементных отходов и легкие бетоны на его основе / Л. П. Орентлихер, Г. Н. Соболева // Строительные материалы. 2000. № 7. С. 18–20.

136. Основы технологии керамики и искусственных пористых заполнителей / Г. С. Бурлаков. М. : Высш. шк., 1972. С. 128, 135, 140, 159.

137. Перетокина, Н. А. Контроль производства огнеупоров и основы технологического проектирования / Н. А. Перетокина, Т. С. Руденко. Белгород : Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2009. 66 с.

138. Петров, В. П. Теплоизоляционные газокерамические изделия на основе отходов углеобогащения / В. П. Петров, Х. С. Явруян, А. И. Шуйский, В. Т. Мальцев и др. // Строительство-2003 : материалы междунар. конф. Ростов н/Д : РГСУ, 2003. С. 35–36.

139. Подкопаев, С. А. Углеродные и углеродосодержащие огнеупоры ОАО «ЧЭЗ» для доменных печей / С. А. Подкопаев, Н. П. Нонишнева, Л. Н. Ружевская, И. В. Рыбянец // Новые огнеупоры. 2004. № 6. С. 16–18.

140. Позин, М. Е. Технология минеральных солей / М. Е. Позин. Л. : Химия, 1961. 1008 с.

141. Поликовская, А. И. Вспученный перлит — заполнитель легких бетонов / А. И. Поликовская, Н. И. Сергеев, О. А. Чернова. М., 1971.

142. Применение отходов угледобычи в производстве эффективных стеновых материалов / Е. А. Гамалий, Б. В. Боченин // Архитектура и строительство, 2009. № 5. С. 570–574.

143. Руди, Ф. А. Теплоизоляционные плиты на основе отходов асбестоцементного производства / Ф. А. Руди, В. П. Бродский, С. И. Горобчав // Строительные материалы. 1973. Т. 7, № 12. С. 33–34.

144. Рязанов, А. Н. Физико-механические свойства и технология горело-породных бетонов / А. Н. Рязанов, П. Е. Крыця // Научный вестник ЛНАУ. 2009. № 2. С. 3–8.

145. Салманов, Г. Д. Влияние высокоглиноземистых тонкомолотых добавок на основные свойства бетона на глиноземистом цементе / Г. Д. Салманов, В. Ф. Гуляева // Жаростойкие бетоны. М. : Стройиздат,1964. С. 62–71.

146. Сводный отчет «Отходы Челябинской области». Челябинск, 1996. 216 с.

147. Селиванов, В. М. Смешанные вяжущие на основе высококальциевой золы ТЭЦ с глинистыми добавками / В. М. Селиванов, А. Д. Шильцина, А. И. Гныря // Строительные материалы. 2000. № 12. С. 30–33.

148. Смирнов, В. А. Бетоны на основе магнезиальных вяжущих для полов промышленных помещений : автореф. дис. …. канд. техн. наук / В. А. Смирнов. М., 1996. 28 с.

149. Соболькина, А. М. Зола-унос как компонент высокоэффективных цементных бетонов / А. М. Соболькина. Челябинск, 2008. С. 78–80.

150. Современное состояние стройиндустрии Челябинской области. Проблемы, решения : сб. ст. обл. науч.-практ. конф. Челябинск, 2006. С. 113.

151. Соколов, А. А. Композиционные шлакощелочные вяжущие с добавками молотого боя керамического кирпича, растворы и бетоны на их основе : автореф. дис. … канд. техн. наук / А. А. Соколов. Казань : Изд-во КГАСА, 2006.

152. Степанов, А. М. Разработка технологии устройства рулонных кровель на покрытиях с несущими профилированными металлическими настилами : дис. … канд. техн. наук / А. М. Степанов. М., 1981. 282 с.

153. Сычев, М. М. Неорганические клеи / М. М. Сычев. Л. : Химия, 1986. 152 с.

154. Тарасова, А. П. Ячеистые жаростойкие бетоны / А. П. Тарасова, А. Л. Карпова // Исследования в области жаростойкого бетона. М. : Стройиздат, 1981. С. 80–90.

155. Тарасова, А. П. Применение высокоглиноземистого цемента из шлаков для получения жаростойкого газобетона / А. П. Тарасова, А. Л. Карпова // Жаростойкий бетон и железобетон на основе шлаков, вермикулита и их применение в тепловых агрегатах промышленности строительных материалов : тез. докл. Челябинск : УралНИИстромпроект, 1977. С. 45–47.

156. Тарасова, А. П. Жаростойкий газобетон на высокоглиноземистом цементе / А. П. Тарасова, А. Л. Карпова // Новые неорганические материалы. Вып. 3. М. : ОНТИНИТС, 1976. С. 25–39.

157. Тарасова, А. П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе / А. П. Тарасова. М. : Стройиздат, 1982. 133 с.

158. Тарасова, А. П. Жаростойкий химически стойкий бетон на жидком стекле / А. П. Тарасова // Жаростойкие бетон и железобетон в строительстве. М. : Госстройиздат, 1962. С. 142–158.

159. Тарасова, А. П. Легкие жаростойкие бетоны с заполнителем из фосфозита / А. П. Тарасова, В. А. Смирнова // Опыт промышленного использования отделочных и фосфатных композиций : тез. докл. Рига : ЛатНИИТИ, 1980. С. 47–49.

160. Тепловая изоляция и герметизация ванн стекловаренных печей / О. Н. Попов, Б. В. Антонов, Л. Е. Красный, Б. Л. Красный и др. // Стекло и керамика. 1978. № 9. С. 6–8.

161. Технология изготовления жаростойких бетонов : справ. пособие к СНиП. М. : Стройиздат, 1991. 65 с.

162. Технология огнеупоров : учеб. для техникумов / К. К. Стрелов, И. Д. Кащев, П. С. Мамыкин. М. : Металлургия, 1988. 588 с.

163. Технология кровельных работ : учеб пособие. 1-е и 2-е изд. М. : Высш. шк., 1977, 1982; Кровельные работы : учеб. пособие. 1–3-е изд. М. : Высш. шк., 1987, 1991, 2000.

164. Тихонов, Ю. М. Стеновые камни из аэрированного легкого бетона / Ю. М. Тихонов // Жилищное строительство. 1996. № 5. С. 12.

165. Тихонов, Ю. М. Способ приготовления бетонов на легких заполнителях / Ю. М. Тихонов, И. У. Аубакирова // Жилищное строительство. 1982. № 3. С. 14.

166. Тихонов, Ю. М. Сухие строительные смеси на основе вспученного перлита / Ю. М. Тихонов, И. В. Кломиец // Актуальные проблемы современного строительства. СПб., 2003. С. 31.

167. Трофимов, Б. Я. Жаростойкий газобетон на алюмофосфатном и алюмокальций-фосфатном связующих / Б. Я. Трофимов, В. А. Абызов // Актуальные проблемы строительного материаловедения : сб. тр. всерос. научн. -техн. конф. Томск : ТГАСУ, 1998. С. 96–97.

168. Трофимов, Б. Я. Разработка фосфатного связующего для жаростойкого газобетона / Б. Я. Трофимов, В. А. Абызов // Строительство и образование : сб. науч. тр. Екатеринург : УГТУ, 1998. С. 181–185.

169. Федина, О. Н. Теплоизоляционные изделия из древесных отходов и минерально-полимерных связующих : дис. … канд. техн. наук / О. Н. Федина. Новосибирск, 2007. 122 с.

170. Федосов, С. В. Жаростойкий фибропенобетон / С. В. Федосов, Г. В. Серегин, И. Е. Чужбинкина // Известия ОрелГТУ. Сер. Строительство. Транспорт. 2009. Вып. 11, № 21 (553). С. 86–89.

171. Федосов, С. В. Получение мелкого безобжигового зольного наполнителя / С. В. Федосов, А. А. Боброва, И. В. Никитина, И. А. Сапронова // Информационная среда вуза : тез. докл. Иваново, 2002. С. 290–291.

172. Федосов, С. В. Жаростойкий пенобетон на основе глиноземистого цемента / С. В. Федосов, Г. В. Серегин, И. Е. Чужбинкина // Вестник Центрального регионального отделения РААСН. Вып. 4. Воронеж ; Иваново : ИГАСА, 2005. С. 1923.

173. Ферронская, А. В. Гипс в малоотходном строительстве / А. В. Ферронская, В. Ф. Коровяков, И. М. Баранов, А. Ф. Бурьянов и др. М. : АСВ, 2008. 240 с.

174. Фоменко, А. И. Утилизация шламов металлургического производства / А. И. Фоменко. Череповец : ЧТУ, 2005. 159 с.

175. Химерик, Т. Ю. Использование отходов деревообрабатывающей промышленности в строительстве / Т. Ю. Химерик, Э. М. Долгий, Г. С. Томин. Киев : Будивэльнык, 1989. 96 с.

176. Хитрович, М. И. Производство глиняного кирпича / М. И. Хитрович, В. Е. Байер. М. : Стройиздат, 1984.

177. 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 техническая керамика. 2004. № 3. С. 26–31.

178. Хлыстов, А. И. Физико-химические основы жаростойких бетонов / А. И. Хлыстов // Строительные материалы. 1998. № 8. С. 8–9.

179. Хлыстов, А. И. Жаростойкие бетоны, устойчивые в агрессивных средах / А. И. Хлыстов, Т. В. Шеина, В. И. Стоцкая, В. А. Николин // Огнеупоры. 1993. № 9. С. 17–20.

180. Хлыстов, А. И. Получение эффективных огнеупорных футеровочных материалов на основе отходов производства / А. И. Хлыстов, А. В. Божко, С. В. Соколова, Р. Т. Риязов // Успехи современного естествознания. 2004. № 2. С. 131–133.

181. Хлыстов, А. И. Повышение эффективности и улучшение качества футеровочных конструкций из жаростойкого бетона / А. И. Хлыстов, А. В. Божко, С. В. Соколова, Р. Т. Риязов // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 3. С. 26–31.

182. Хлыстов, А. И. Физико-химические основы применения фосфатных связок при ремонте футеровок тепловых агрегатов / А. И. Хлыстов, С. В. Соколова // Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения : X акад. чтения РААСН : сб. науч. тр. Пенза ; Казань, 2006. С. 426–429.

183. Хорошавин, Л. Б. Магнезиальные бетоны / Л. Б. Хорошавин. М. : Металлургизлат, 1990. С. 167.

184. Хорошавин, Л. Б. Периклазово-углеродистые изделия с графитовой / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепилицын, Т. Н. Борисова и др. // Огнеупоры. 1988. № 16. С. 35–39.

185. Черных, Т. Н. Гипсовые отходы как сырье для производства строительных материалов / Т. Н. Черных, С. А. Бондаренко. Челябинск, 2008. С. 70–73.

186. Черных, Т. Н. Особенности получения магнезиального вяжущего из некоторых побочных продуктов промышленности / Т. Н. Черных, Л. Я. Крамар, А. Е. Юрин, А. В. Носов // Цемент и его применение. 2012. № 5. С. 112–117.

187. Черных, Т. И. Свойства магнезиальных вяжущих из бруситовой породы и их взаимосвязь с размерами периклаза / Т. И. Черных // Строительные материалы. 2006. № 1. С. 52–53.

188. Шильцина, А. Д. Стеновые керамические материалы с использованием высококальциевых зол канско-ачинских углей / А. Д. Шильцина, В. М. Селиванов // Известия вузов. Строительство. 1997. № 11. С. 52–55.

189. Шильцина, А. Д. Спекание и свойства керамики из масс с отвальной буроугольной золошлаковой смесью / А. Д. Шильцина, В. М. Селиванов // Строительные материалы. 2000. № 11. С. 28–31.

194. Якупова, Л. В. Керамические композиты на основе пирофиллитового сырья месторождения Куль-Юрт-Тау / Л. В. Якупова, К. А. Васин, Р. У. Шаяхметов // Строительные материалы. 2008. № 5.

190. Экология, охрана природы, экологическая безопасность / под ред. А. Н. Никитина, С. А. Степанова. М. : Изд-во МНЭПУ, 2000. 64 с.

191. Энциклопедия краткая химическая. М. : Совет. энцикл., 1964. Т 3. 66 с.

192. Юфит, С. С. Яды вокруг нас / С. С. Юфит. М., 2003. 213 с.

193. Явруян, Х. С. Отходы углеобогащения — сырье для производства теплоизоляционных газокерамических изделий / Х. С. Явруян // Известия РГСУ. 2003. № 7. С. 277.

194. Robson, T. D. High alumina cements and Concretes / T. D. Robson. L. : Contractora 195. Record Limited, 1962. 421 p.

Научное издание

КАПКАЕВ Юнер Шамильевич, ДОБРОВОЛЬСКИЙ Иван Поликарпович,
БАРХАТОВ Виктор Иванович, ГОЛОВАЧЕВ Иван Валерьевич,
КАДЫРОВ Павел Робертович

ПОТЕНЦИАЛ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ЗДАНИЙ И СООРУЖЕНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОМ РЕГИОНЕ

Монография

Корректура *И. Н. Козыревой*
Верстка *И. Н. Козыревой*

Подписано в печать 30.11.21.
Формат 70×100/16. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 29,3. Уч.-изд. л. 26,5.
Тираж 500 экз. Заказ 517.
Цена договорная

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет»
454001 Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

Издательство Челябинского государственного университета
454021 Челябинск, ул. Молодогвардейцев, 57б