

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ОСНОВНОСТИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ КАК СТРОИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В.Ф. Панова, И.В. Спиридонова, С.А. Панов, А.А. Карпачева

E-mail: panova_vf@rambler.ru

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

Аннотация. Рассмотрены способы оценки отходов черной металлургии как сырья для получения заполнителя и бесклнкерного шлакового цемента. В качестве альтернативы известным способам предложен коэффициент основности силикатных материалов ($K_{осн}$) для качественной и количественной оценки минерального состава техногенных отходов. Показана схема области изменения коэффициента основности пород и расположения в ней изученных производственных отходов Кузбасса и соответственно области их применения для получения строительных материалов. Приведен его количественный и качественный минералогический состав и показан расчет компонентов шлакового цемента с применением коэффициентов основности металлургического шлака.

Ключевые слова: отходы металлургии, доменный шлак, расчет, химический состав, минералогический состав, коэффициент основности, лабораторные испытания, модель, сырье, изделия.

USE OF BASICITY COEFFICIENT OF SILICATE MATERIALS FOR ASSESSMENT OF TECHNOGENIC WASTE IN THE CONSTRUCTION MATERIALS PRODUCTION

V.F. Panova, I.V. Spiridonova, S.A. Panov, A.A. Karpacheva

E-mail: panova_vf@rambler.ru

Siberian State Industrial University

Abstract. Methods for evaluating ferrous metallurgy wastes as raw materials for producing filler and clinker-free slag cement are considered. As an alternative to the known methods, the basicity coefficient of silicate materials (K_{bas}) is proposed for qualitative and quantitative assessment of the mineral composition of industrial waste. A diagram of the area of change in the basicity coefficient of rocks and the location of the studied industrial waste of Kuzbass in it and, accordingly, the area of their application for obtaining construction materials is shown. Its quantitative and qualitative mineralogical composition is presented, and the calculation of slag cement components using metallurgical slag basicity coefficients is shown.

Keywords: metallurgical waste, blast furnace slag, calculation, chemical, mineralogical composition, basicity coefficient, laboratory tests, model, raw materials, products.

Сегодня техногенные отходы являются объектами исследования как основного сырья, так и корректирующих добавок в производстве строительных материалов [1 – 3]. Природное качественное сырье становится дефицитом, на смену ему должны прийти вторичные минеральные ресурсы. Это позволит сохранить экологию городов, где сосредоточены техногенные отходы [4, 5].

Для характеристики сырья необходимо знать его вещественный, химический и минералогиче-

ский составы. Наиболее важным и определяющим является наличие во вторичных минеральных ресурсах (ВМР) оксидов, участвующих в формировании структуры силикатных строительных материалов.

Химический состав промышленных отходов достаточно сложен, в них встречается до 30 различных химических элементов, влияние которых на свойства породы как сырья для производства строительных материалов зависит от

Химический состав техногенных отходов Кузбасса

Вид отхода	Содержание, %, химического оксида									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	K ₂ O	K _{осн}
Отходы металлургии – доменный шлак и отходы дополнительных цехов										
Отвальный	37,56	12,01	37,69	9,55	0,63	0,43	0,99	0,57	0,57	1,10
Гранулированный	38,07	10,36	42,04	6,55	0,37	0,49	0,94	0,62	0,56	1,19
Пыль газоочистки производства извести	5,54	1,50	85,34	1,68	5,23	0,44	0,07	0,04	0,16	16,30
Отходы металлургии – сталеплавильный шлак после магнитной сепарации										
Цех №1	24,08	9,29	33,67	19,87	3,82	0,49	–	8,27	0,51	1,90
Цех №2	23,07	15,60	30,80	17,94	4,35	0,38	–	7,46	0,40	1,70
Отходы угольной промышленности – горелая порода										
Шахта «Байдаевская»	67,69	9,26	7,56	0,41	6,39	4,23	–	–	4,46	0,11
Отходы энергетики – зола от сжигания каменного угля										
Зола ТЭЦ	58,40	25,34	6,01	1,87	5,58	1,54	–	–	1,25	0,13
Отходы рудной промышленности – рудные «хвосты»										
Абагурская ЦОФ	48,70	12,52	14,50	6,30	12,58	2,5	0,28	0,45	2,17	0,20

количества оксида в продукте. По характеру и свойствам промышленные отходы подразделяются на кислые, основные, нейтральные, активные и неактивные, что оценивается модулем основности ($M_{осн}$), кислотности (M_k), активности (M_a), силикатным модулем (n). Комплексную, химическую оценку ВМР как сырья предложено рассматривать под углом применения к ним силикатного коэффициента основности $K_{осн}$ природных пород [1].

Цель настоящей работы – применяя коэффициент основности силикатных пород, дать качественную и количественную оценки техногенных пород Кузбасса и применения их как сырья в производстве строительных материалов.

В настоящей работе представлен анализ техногенных отходов Кузбасса (г. Новокузнецк) как ВМР с применением силикатного коэффициента основности пород (см. таблицу).

В работах [4 – 6] показаны разные способы оценки качества, свойств отходов как сырья. Ниже представлен пример комплексной оценки промышленных хвостов с применением коэффициента ($K_{осн}$) основности силикатных пород. Он аналогичен коэффициенту насыщения (КН) Кинда [1, 7]. По Кинду КН представляет собой отношение количества оксида кальция, фактически связанного кремнекислотой, к его количеству, теоретически необходимому для полного связывания кремнекислоты в трехкальцевый силикат. Для определения КН пользуются упрощенной формулой:

$$КН = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}{(2,8SiO_2)}, \quad (1)$$

где CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ – общее содержание оксидов, %.

Недостаток коэффициента насыщения в том, что он учитывает только содержание оксида CaO, исключает содержание оксидов MgO, R₂O и других оксидов и не дает визуального представления о составе силикатов кальция. Для исключения этих недостатков предложено ввести коэффициент основности ($K_{осн}$). Этот коэффициент можно использовать для характеристики различных промышленных отходов, которые целенаправленно рекомендовать использовать для производства различных строительных материалов и изделий (см. рисунок). Центральная ось (шкала величины $K_{осн}$) показывает область изменения коэффициента основности. Ниже оси приведены изученные минеральные техногенные породы, соответствующие по химическому составу ($K_{осн}$) определенной зоне. Выше оси отмечено основное направление использования отходов как сырья для производства строительных материалов и изделий, которое подтверждено экспериментально.

Уравнение для определения величины $K_{осн}$ позволяет без сложных экспериментов, только по валовому химическому анализу путем вычислений определить путь исследования и дальнейшего использования техногенного продукта.

В общем виде величина $K_{осн}$ определяется по формуле

$$K_{осн} = \frac{a - b}{c}.$$

В формуле (2) в числителе $a = (CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O)$ показывает общее (валовое) содержание, %, «условной CaO». Чем оно больше, тем активнее материал. Вычитаемое $b = (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)$ определяет количество, %, «условной CaO».

Направление использования				
Стекло Ситаллы Заполнитель, в т.ч. для силикатных материалов	Керамика Заполнитель, в т.ч. для силикатных материалов	Безобжиговые материалы Заполнитель, в т.ч. для силикатных материалов	Минеральная вата	Вязущие вещества, в т.ч. для силикатных материалов
Ультракислые	Кислые	Нейтральные	Основные	Ультраосновные
$-\infty$	0	0,8	1,2	1,6
	Отходы углеобогащения Золы каменноуголь- ные (Кузбасские) Доменные шлаки	Золы каменноугольные (Кузбасские) Хвосты обогащения железной руды Доменные шлаки	Сталеплавильные шлаки Шламы	Золы буроугольные (Красноярский край) Газоочистная пыль известкового хозяйства
				$+\infty$
				$K_{осн}$
Сырьевые материалы (техногенные отходы)				

Схема области изменения коэффициента основности и расположения изученных техногенных отходов по зонам с подачей области направления их применения в производстве строительных материалов и изделий

оксида CaO , связываемой соответствующими оксидами и не участвующей в образовании силикатов. При слишком большом содержании этих оксидов можно получить отрицательное значение. Это показывает недостаток щелочных компонентов, в частности извести (CaO). Знаменатель $c = 0,93\text{SiO}_2 - yR_n O_m$ показывает, сколько оксида CaO необходимо для образования моносиликата кальция. Если величина $K_{осн} = 1$, образуется CS , при $K_{осн} = 2$ образуется C_2S , при $K_{осн} = 1,5$ – CS и C_2S . Количественное значение $K_{осн}$ характеризует основность сырья, теоретически может изменяться от $+\infty$ до $-\infty$.

Определено, что для керамики автоклавных материалов, стекла минеральной ваты и других характерно значение $K_{осн} < 1,2$ до ультракислого включительно, для заполнителей и наполнителей композиционных материалов величина $K_{осн}$ соответствует кислым и ультракислым породам [8].

Установлено, что вязущие вещества (цементы, гипсы, жидкое стекло) отличаются высоким содержанием оксидов первой и второй групп периодической системы элементов и имеют величину $K_{осн}$ от 1,2 до 1,6 и более (известь). Полимнеральные попутные продукты со значением $K_{осн} > 1,2$ (шлаки, шламы, золы), прошедшие соответствующую тепловую обработку, обладают вязущими свойствами, которые увеличиваются с ростом коэффициента основности, то есть его можно регулировать. Вязущие свойства шлаков проявляются уже при значении $K_{осн} = 1$ и усиливаются по мере его роста.

На качественные характеристики искусственного строительного камня конгломератной структуры влияет множество технологических факторов: соотношение исходных материалов, их дисперсность, степень кристаллизации, минералогический состав, влажность и многие другие производственные факторы, которые сказываются на технико-экономических показателях производства в целом.

Можно ли в таких условиях, опираясь только на один показатель $K_{осн}$, правильно выбрать ис-

ходное сырье и прогнозировать качество товарной продукции. Положительный ответ на этот вопрос обуславливается следующим. Производство строительных материалов базируется на законах химической технологии. При этом определяющим фактором является правильный расчет шихты, контроль химического состава, которой возможен в заводских условиях. Коэффициент основности обеспечивает выполнение этих требований.

Далее приведена методика расчета количественного состава основных минералов цемента на основе гранулированного шлака (см. таблицу, $K_{осн} = 1,19$).

Содержание моноалюминатов кальция определяется следующим расчетом:

$$\text{CA} = 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,55 \cdot 10,36 + 10,36 = 16,058 \%$$

Моноферрита кальция определяется по формуле:

$$\text{CF} = 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,35 \cdot 0,37 + 0,37 = 0,5095 \%$$

На образование алюмината и феррита будет израсходовано извести:

$$0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,55 \cdot 10,36 + 0,35 \cdot 0,37 = 5,698 + 0,1295 = 5,83 \%$$

Останется извести для образования силикатов

$$(\text{CaO} + 0,93\text{MgO}) - 5,83 = (42,01 + 0,93 \cdot 6,55) - 5,83 = 42,274 \%$$

Содержание силикатов (при условии отсутствия свободной извести) определяется

$$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 42,01 + 38,07 = 80,08 \%$$

из которых на долю соединения C_2S придется 12,74 %, на долю CS – 67,29 %, которые определяются по формулам:

$$CS = 80,08/1,19 = 67,29 \%; \\ C_2S = 80,08 - 67,29 = 12,74 \%.$$

Из расчета следует, что доменный гранулированный шлак состоит главным образом, из низкоосновных силикатов кальция: $C_2S = 12,74 \%$; $CS = 67,29 \%$; а также $CA = 16,06 \%$; $CF = 0,51 \%$.

Доказано, что тонкомолотый доменный шлак обладает некоторыми вяжущими свойствами, но достаточно долго твердеет и имеет небольшую прочность для применения. Обогащение шлака, например, щелочными, сульфатными и другими добавками значительно повышает его активность. В качестве щелочного активизатора предложена пыль газоочистки известкового цеха (см. таблицу). Гипсовый камень использован как сульфатный активизатор.

Расчет состава активизированного шлакового цемента можно произвести, исходя из значения коэффициента основности. Необходимо рассчитать какое количество известкового компонента нужно добавить в шлак для повышения величины $K_{осн}$ до 1,6 (в расчете обозначен n). Решается уравнение, которое приравнивается единице.

Сырье с величиной $[K_{осн} > 1 / \text{Сырье с } K_{осн} < 1] = 1$

$$\begin{aligned} &[(CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - \\ &- (n,093SiO_2 + 0,55Al_2O_3 + \\ &+ 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)]x / \\ &/[(n,093SiO_2 + 0,55Al_2O_3 + \\ &+ 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3) - \\ &- (CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O)] = 1; \\ &[(85,34 + 0,93 \cdot 1,68) - (1,6 \cdot 0,93 \cdot 5,54 + \\ &+ 0,55 \cdot 1,5 + 0,35 \cdot 5,23)]x / \\ &/[(1,6 \cdot 0,93 \cdot 38,07 + 0,55 \cdot 10,36 + 0,35 \cdot 0,37) - \\ &- (42,01 + 0,93 \cdot 6,55)] = 1. \end{aligned}$$

Результат расчета $x = 0,2$.

Установлено, что на одну часть доменного гранулированного шлака необходимо добавить 0,2 части известкового компонента, то есть на 1 кг шлака – 200 г известкового компонента или 20 %. Эти результаты согласуются с данными А.В. Волженского, который рекомендует для активизации вводить количество извести от 10 до 30 %, подбирают опытным путем [7].

Количество сульфатного активизатора (гипсовый камень), который активизирует алюми-

натную составляющую, можно определить по следующей формуле:

$$ГК = \frac{0,478 \sum Al_2O_3}{\alpha_r} = \frac{0,478 \cdot 11,86}{0,75} = 7,5 \%, (3)$$

где $\alpha_r = 0,75 \%$ – доля чистого гипса в гипсовой породе.

Допустимое содержание гипса рекомендуется примерно 5 % [7]. Учитывая, что по расчету получено $ГК = 7,5 \%$, необходима проверка на содержание оксида SO_3 в шихте цемента. Содержание этого вещества в цементе за счет добавки гипсового камня определяется по уравнению:

$$SO_3^{ГК} = \frac{ГК}{\frac{M_{CSO_4} \cdot 2H_2O}{M_{SO_3}}} = \frac{7,5}{2,15} = 3,5 \%, (4)$$

где M – молекулярная масса.

Суммарное содержание соединения SO_3 в цементной шихте составит

$$\sum SO_3 = SO_3^{ГК} + SO_3^{1к} \frac{b_1}{100} + SO_3^{2к} \frac{b_2}{100} = 3,6 \%,$$

где $SO_3^{1к}$ и $SO_3^{2к}$ – содержание алюминатов в первом и втором компонентах; b_1, b_2 – процентное содержание компонентов цементной шихты.

Установлен, что общее содержание оксида SO_3 в шихте 3,6 %, что не превышает 5 %, то есть расчетное количество $ГК = 7,5 \%$ достоверно.

Итак, состав сырьевой смеси для шлакового цемента в пересчете на 100 % составит 78,43 % шлака; 15,69 % известковой пыли; 5,88 % гипса.

В лабораторных условиях методом математического планирования трехфакторного эксперимента получен оптимальный состав шлакового цемента: 71 – 79 % шлака, 15 – 20 % известковой пыли, 3 – 6 % гипса. Подробно эксперимент описан в работе [9]. Разработанный цемент имеет марку 250 на его состав получен патент № 2232139 «Декоративный шлаковый цемент». Составлен проект и построена технологическая линия на площадке цеха переработки доменного шлака.

Выводы

Новизной настоящей работы можно считать определение области расположения техногенных пород Кузбасса по шкале изменения силикатного коэффициента основности пород, который позволяет прогнозировать их применение как сырье для производства строительных материалов. Также коэффициент основности дает возмож-

ность рассчитать минералогический состав отхода и компоненты бесклнкерного цемента.

Для оценки пород как сырья применяются модули основности, кислотности, активности, силикатный модуль, коэффициент качества, которые дают предварительную оценку расчетных показателей шихты по данным их химического состава. Наиболее показательным из них можно считать коэффициент основности сырья для производства силикатных строительных материалов. Породы кислые и ультракислые рекомендованы к использованию как заполнитель и наполнитель композиционных материалов, а также для производства керамики, силикатных изделий, минеральной ваты и др. Породы основные и ультраосновные рекомендованы для получения вяжущих.

Осуществлен расчет коэффициента основности для силикатных минеральных отходов Кузбасса и определено их место на шкале его изменения.

Разработана схема, на которой показано возможное применение техногенных отходов как вторичных минеральных ресурсов для производства строительных материалов в зависимости от коэффициента основности. На основе применения этой величины показан пример расчета количества основных минералов, например металлургического шлака для получения вяжущего. Показатели позволяют оценить какой вид цемента можно получить на его основе (алитовый, белитовый и целитовый). Зная коэффициент основности техногенных пород можно составить шихту соответствующего величине $K_{осн}$ для цементов, полученных из природного сырья ($K_{осн} = 1,2 - 1,6$). Представлен пример расчета трехкомпонентного цемента на основе вторичных минеральных ресурсов. Несомненно, необходимо лабораторное подтверждение состава, который был проверен по полученным расчетным параметрам: 78,43 % шлака; 15,69 % известковой пыли газоочистки; 5,88 % сульфатный активизатор. Расчетный состав согласуется с лабораторным, в рассматриваемом случае получен цемент марки 250, состав и способ производства запатентован.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Боженов П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология. – М.: изд. АСВ, 1994. – 266 с.
2. Столбоушкин А.Ю., Карпачева А.А., Иванов А.И. Стеновые керамические изделия на основе отходов углеобогащения и железосодержащих добавок. – Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2011. – 153 с.
3. Буравчук Н.И. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов. – Ростов-на-Дону: изд. ЮФУ, 2009. – 224 с.
4. Рахимов Р.З., Магдеев У.Х., Ярмаковский В.Н. Экология, научные достижения и инновации в производстве строительных материалов на основе и с применением техногенного сырья // Строительные материалы. 2009. № 12. С. 38 – 41.
5. Основы инженерной экологии: учеб. пособие / Под ред. В.В. Денисова. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2013. – 623 с.
6. Панова В.Ф. Техногенные продукты, как сырье для стройиндустрии. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2009. – 289 с.
7. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
8. Столбоушкин А.Ю., Иванов А.И., Бердов Г.И., Сыромясов В.А., Дружинин О.С. Влияние вещественного состава заполнителя из отходов сжигания топлива на формирование ячеистой структуры газобетона // Строительные материалы. 2014. № 12. С. 42 – 45.
9. Панова В.Ф., Панов С.А. Разработка технологических регламентов на производство строительных материалов и изделий из вторичных минеральных ресурсов (ВМР). – Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2015. – 201 с.
10. Панов С.А., Панова В.Ф. Декоративные строительные материалы из отбеленного и активизированного шлака. – Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2010. – 216 с.

© 2020 г. В.Ф. Панова, И.В. Спиридонова,
С.А. Панов, А.А. Карпачева
Поступила в редакцию 9 сентября 2020 г.