

2012 г. В.Ф. Панова, С.А. Панов

Сибирский государственный индустриальный университет

МОДЕЛЬ РАБОТЫ С ТЕХНОГЕННЫМИ ПРОДУКТАМИ КАК СЫРЬЕМ ДЛЯ СТРОЙИНДУСТРИИ

В сырьевой базе стройиндустрии присутствуют и природное, и техногенное (промышленные отходы) сырье. Одним из основных направлений снижения материалоемкости в производстве строительных материалов является применение вторичных минеральных ресурсов (ВМР). В лаборатории «Строительные материалы» Сибирского государственного индустриального университета изучали различные техногенные продукты металлургии: шлаки черной и цветной металлургии, отходы литейного производства и газоочистки; отходы рудо- и углеобогащения; горелые породы; промышленные отходы энергетики; отходы горнодобывающей промышленности и другие.

К настоящему времени накоплен и обобщен опыт работы с техногенными продуктами для применения их в производстве строительных материалов и изделий [1 – 4].

Цель настоящей работы – предложить поэтапность исследования техногенных продуктов как сырья для стройиндустрии, рассмотреть методику их оценки как заполнителя и компонента вяжущего.

Вторичные минеральные ресурсы можно разделить по отраслевому признаку, но наиболее эффективные классификации для оценки ВМР как сырья – по агрегатному состоянию и по коэффициенту основности. Такое разделение дает возможность уже на первом этапе определить направленность применения ВМР в стройиндустрии.

Классификация по агрегатному состоянию:

– группа А – продукты, не утратившие природных свойств (карьерные остатки при добыче пород и хвосты обогащения руды и природного угля). Это природное сырье не претерпевает физико-химических изменений;

– группа Б – отходы, полученные в результате глубоких физико-химических и термических процессов. Это продукты, полученные при высоких температурах или из расплава при скоростном или медленном охлаждении, а также из растворов солей нерастворимых соединений. Эти продукты обладают скрытой активностью, энергией;

– группа В – продукты, образовавшиеся при длительном хранении в шлаконакопителях, продукты распада или самопроизвольного обжига, например, горелые породы.

Для установления пригодности применения промышленных отходов в производстве строительных материалов и изделий предлагается последовательность работы, показанная на рис. 1. Сначала необходимо оценить агрегатное состояние и объемы накопления техногенного продукта (этап 1), т.е. экономичность его изучения и последующего применения. Далее необходимо проверить экологичность: радиоактивность и токсичность (этап 2). Классификация материалов по радиоактивности осуществляется по ГОСТ 30108 – 94 «Материалы и изделия строительные. Определение эффективной удельной активности естественных радионуклидов», который регламентирует возможность использования сырья и область его применения в строительстве. К радиоактивным элементам отнесены Ra^{226} , Th^{232} и K^{40} . Суммарная эффективная удельная активность естественных радионуклидов ($A_{эфф}$) определяется по формуле

$$A_{эфф} = A_{Ra} + 1,31A_{Th} + 0,085A_K,$$

где A_{Ra} , A_{Th} и A_K – радиоактивность соответствующего элемента.

Для всех видов строительства применимы породы, для которых $A_{эфф} < 370$ Бк/кг.

Содержание токсичных веществ, выделяемых строительным сырьем в воздух, не должно превышать предельно допустимой концентрации (ПДК), указанной в гигиенических нормативах ГН 2.1.6.695 – 98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест». К основным токсичным веществам относятся: оксиды MnO_2 , NO_2 , CO , SO_2 ; мышьяк, ртуть, свинец; пыль, сажа; сернистые соединения PbS , H_2S , H_2SO_4 , SO_2 , CS_2 ; фтор; фтористый и хлористый водород.

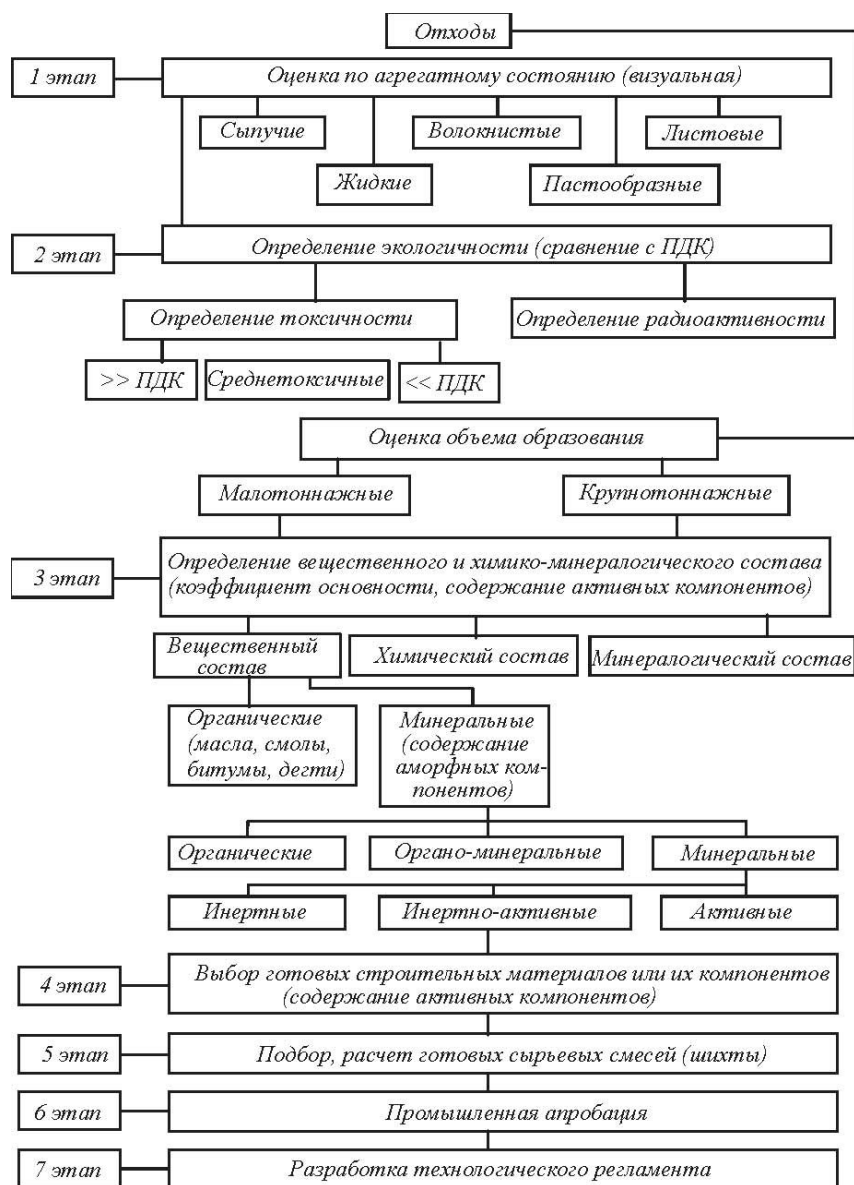


Рис. 1. Этапы исследования промышленных отходов

В случае соответствия показателей (радиоактивности, токсичности) изучаемых продуктов нормативам далее идет оценка вещественного и химико-минералогического состава сырья (этап 3). Зная химический состав, можно рассчитать коэффициент основности ($K_{\text{осн}}$) по следующей зависимости:

$$K_{\text{осн}} = \frac{(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O})}{0,93\text{SiO}_2} - \frac{(0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3)}{0,93\text{SiO}_2}, \quad (1)$$

где CaO, MgO, R₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃, SiO₂ – содержание соответствующего компонента, %.

В формуле (1) уменьшаемое в числителе показывает общее содержание щелочного компонента («условного» оксида кальция CaO), вычитаемое определяет количество ок-

сида кальция, связанного соответствующими оксидами. Разница между ними составляет количество оксида кальция, который при определенных условиях образует силикаты кальция; их количество зафиксировано в знаменателе.

Коэффициент основности позволяет предварительно оценить направление применения и активность продукта как компонента вяжущего (рис. 2).

Далее определяется возможность применения ВМР как готового сырьевого материала, не требующего подшихтовки (этап 4). Подбираются активизирующие добавки, разрабатываются составы шихт (этап 5). После экспериментальной лабораторной и промышленной апробации и получения положительных результатов (этап 6) разрабатывается и утверждается технологический регламент на изготовление строительных изделий (этап 7).

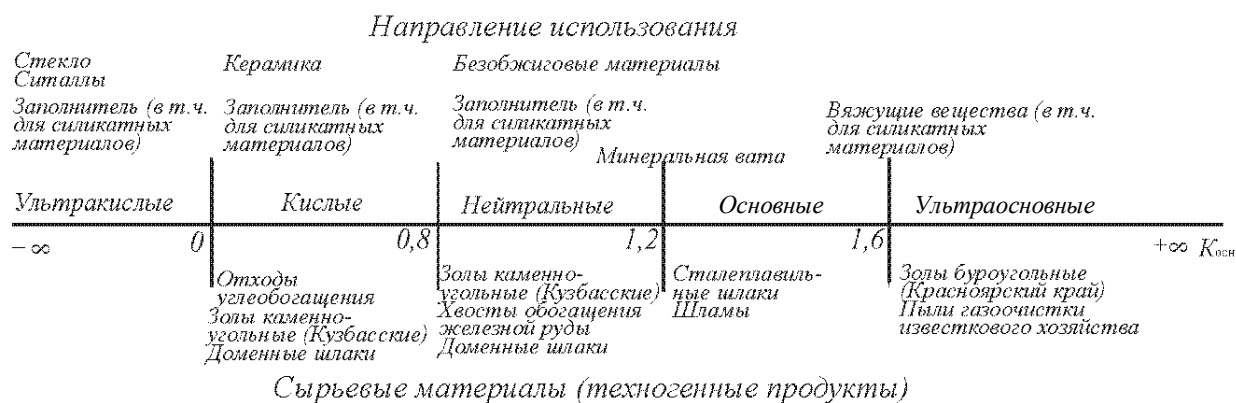


Рис. 2. Определение направления использования техногенных продуктов по коэффициенту основности

Для использования исследуемых отходов в качестве заполнителя необходимо их проверить на известковый, силикатный и металлический распад (рассыпание).

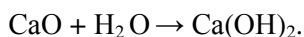
Известно, что с повышением содержания оксида кальция CaO в составе сырья оно склонно к известковому и силикатному распаду. Находящийся в сырье двухкальцевый силикат из неустойчивой формы (γ -CaO·SiO₂) при 675 °C переходит в стабильное состояние (β -2CaO·SiO₂), что сопровождается увеличением его объема на 10 %. В результате заполнитель растрескивается и рассыпается. Проверить стойкость промышленных продуктов к силикатному распаду можно по формулам:

$$SiO_{2_{min}} = \frac{100 - \sum RO}{2,5}; CaO_{max} = \frac{100 - \sum RO}{1,8},$$

где $\sum RO$ – сумма содержаний всех оксидов (за исключением содержаний CaO и SiO₂), %.

Техногенные продукты являются стойкими к распаду, если $SiO_{2_{min}} < SiO_{2_{факт}}$, а $CaO_{max} > CaO_{факт}$. Лабораторный способ проверки на силикатный распад – пропаривание пробы.

Известковый распад характерен для отходов с повышенным содержанием свободного оксида кальция, при гидратации которого увеличение его объема может достигать до 2,5 раз. Гидратация оксида кальция осуществляется по реакции



Лабораторный способ проверки на известковый распад – пропаривание и выдерживание в воде.

Металлический распад происходит вследствие гидратации сульфидов железа FeS, а также сернистых соединений металлов MnS, ZnS, MeS под влиянием атмосферной влаги.

В результате реакции $FeS + H_2O = Fe(OH)_2 + H_2S$ объем увеличивается на 38 %. Лабораторная проверка осуществляется путем выдерживания пробы в дистиллированной воде в течение 30 сут.

Пример расчета шихты цемента по коэффициенту основности

Для разработки бесклнкерного вяжущего предлагается использовать шихту, коэффициент основности которой находится в пределах 1,2 – 1,6. Выбирается два вида сырья: 1 – $K_{осн} < 1$, т.е. сырье с недостатком оксида кальция; 2 – $K_{осн} > 1$, т.е. сырье с некоторым избытком оксида кальция. Задается необходимое значение $K_{осн} = n$. Для нахождения соотношения количества компонентов необходимо решить уравнение, в котором в числителе описан химический состав компонента с $K_{осн} > 1$, а в знаменателе – компонента с $K_{осн} < 1$:

$$\frac{[(CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - (n \cdot 0,93SiO_2 + 0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)]x}{[n \cdot 0,93SiO_2 + 0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3] - (CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O)} = 1, \quad (2)$$

где n – заданное для шихты значение $K_{осн}$; x – количество массовых частей компонента с $K_{осн} > 1$ на одну весовую часть «кислого» ($K_{осн} < 1$) компонента.

Рассчитывается состав шихты в частях и далее в процентном соотношении.

Пример расчета состава шихты для получения вяжущего

В качестве основного компонента применяется доменный шлак. С целью получения цемента в качестве добавки используется извесь.

Необходимо рассчитать (недостающее) содержание оксида кальция для получения шихты с заданным ($K_{\text{осн}} = 1,6$) коэффициентом основности из уравнения

$$1,6 = \frac{(\text{CaO} + 0,93 \cdot 6,55)}{(0,93 \cdot 38,07)} - \frac{(0,55 \cdot 10,36 + 0,35 \cdot 0,37)}{(0,93 \cdot 38,07)}.$$

По расчету содержание оксида кальция составляет 56,4 %. Однако в доменном шлаке его содержание 42,01 % (см. таблицу). Значит, необходимо добавить оксид кальция (известь) в количестве $56,40 - 42,01 = 14,40$ % щелочного компонента.

Известь можно заменить пылью газоочистки ее производства.

Расчет количества известковой пыли как щелочного активизатора шлака

По формуле (2) необходимо рассчитать, какое количество щелочного компонента ($K_{\text{осн}} > 1$) нужно добавить в шлак ($K_{\text{осн}} < 1$) для повышения коэффициента основности смеси до 1,6. Таким образом,

$$\begin{aligned} & [(61,79 + 0,93 \cdot 1,21) - (1,6 \cdot 0,93 \cdot 1,21 + 0,55 \cdot 1,07 + \\ & + 0,35 \cdot 3,77)]x / [(1,6 \cdot 0,93 \cdot 38,07 + 0,55 \cdot 10,36 + \\ & + 0,35 \cdot 0,37) - (42,01 + 0,93 \cdot 6,55)] = 1; \\ & \frac{[(61,79 + 1,125) - (1,8 + 0,59 + 1,32)]x}{(56,65 + 5,7 + 0,13) - (42,01 + 6,09)} = 1; \\ & \frac{[62,92 - 3,71]x}{62,48 - 48,1} = 1; \quad x = 0,24. \end{aligned}$$

Установлено, что на одну часть доменного гранулированного шлака необходимо добавить 19,3 % (0,24 части) известкового компонента и 80,7 % шлака. Эти данные близки к результатам проведенного лабораторного опыта.

Проведем расчет количества сульфатного активизатора известково-шлакового вяжущего – гипсового камня (ГК) по формуле

$$\begin{aligned} \text{ГК} &= \frac{0,478 \cdot \sum \text{Al}_2\text{O}_3}{a_{\text{Г}}} \cdot 100 = \\ &= \frac{0,478 \cdot 10,36}{80} \cdot 100 = 6 \%, \end{aligned}$$

где $\sum \text{Al}_2\text{O}_3$ – содержание алюминатов в компонентах с учетом их количества в шихте; $a_{\text{Г}}$ – содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в гипсовой породе (принято 80 %).

Подбор состава вяжущего осуществляли лабораторным путем на образцах размерами $4 \times 4 \times 16$ см при соотношении компонентов вяжущего : заполнитель 1:3 (по массе). В качестве заполнителя использовали песок из доменного гранулированного шлака фракции менее 5 мм с модулем крупности 3,35. Основной компонент вяжущего – доменный гранулированный шлак ОАО «НЗСМК»; добавки: отработанная формовочная смесь (ОФС) литейного цеха ОАО «НЗСМК» (x_2) как активизатор помола; пыль газоочистки известкового хозяйства ОАО «НЗСМК» (x_1); сульфатная добавка (x_3).

Для оптимизации состава бесклнкерного шлакового вяжущего применен метод математического планирования. После тепловлажностной обработки (подъема температуры в течение 3 ч, выдержки при температуре до 95 °С в течение 10 ч и охлаждения в течение 3 ч) образцы насыщались водой для определения открытой пористости. Затвердевшие образцы испытывали на прочность при сжатии и изгибе. Определяли водостойкость по коэффициенту размягчения, среднюю плотность и коэффициент конструктивного качества.

Полученные результаты приведены в виде графиков, где показаны уровни варьирования факторов и их экстремальные значения (рис. 3). Установлено, что оптимальный расход известковой пыли составляет 15 – 20 %, дальнейшее его увеличение несколько снижает прочность при сжатии, но прочность при изгибе увеличивается на 5 – 10 %; пористость при этом минимальна. Содержание ОФС в составе вяжущего меняется в пределах 3 – 6 %. Сульфатная добавка наиболее значимо влияет на рост прочности образца при сжатии и изгибе (оптимальное количество сульфатной добавки составляет 3 – 6 %). Установлено, что добавка известковой пыли и сульфатная добавка снижают открытую пористость (водопоглощение бетона снижается на 30 – 40 %). Коэффициент размягчения бетона находится в пределах 0,85 – 1,10, что свидетельствует о его водостойкости. Средняя плотность образцов составляет 1750 – 2000 кг/м³.

Установлен оптимальный состав шлакового вяжущего: 15 – 20 % известковой пыли; 3 – 6 % ОФС и сульфатной добавки; 71 – 79 % гранулированного шлака (по массе). На получение вяжущего разработан и утвержден технологический регламент.

Выводы. Разработана модель работы с вторичными минеральными ресурсами. Поэтапность работы с техногенными отходами как сырьем для стройиндустрии показана на примере анализа его применения как заполнителя. По известному химическому составу техногенного продукта можно рассчитать коэффициент основ-

Химический состав сырьевых материалов

Сырье	Содержание, %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
Гранулированный доменный шлак	38,8	0,94	10,36	42,01	6,55	0,37	0,56	0,49	0,62	<0,3
Известковая пыль	3,95	0,05	1,07	61,79	1,21	3,77	0,10	0,30	0,03	–

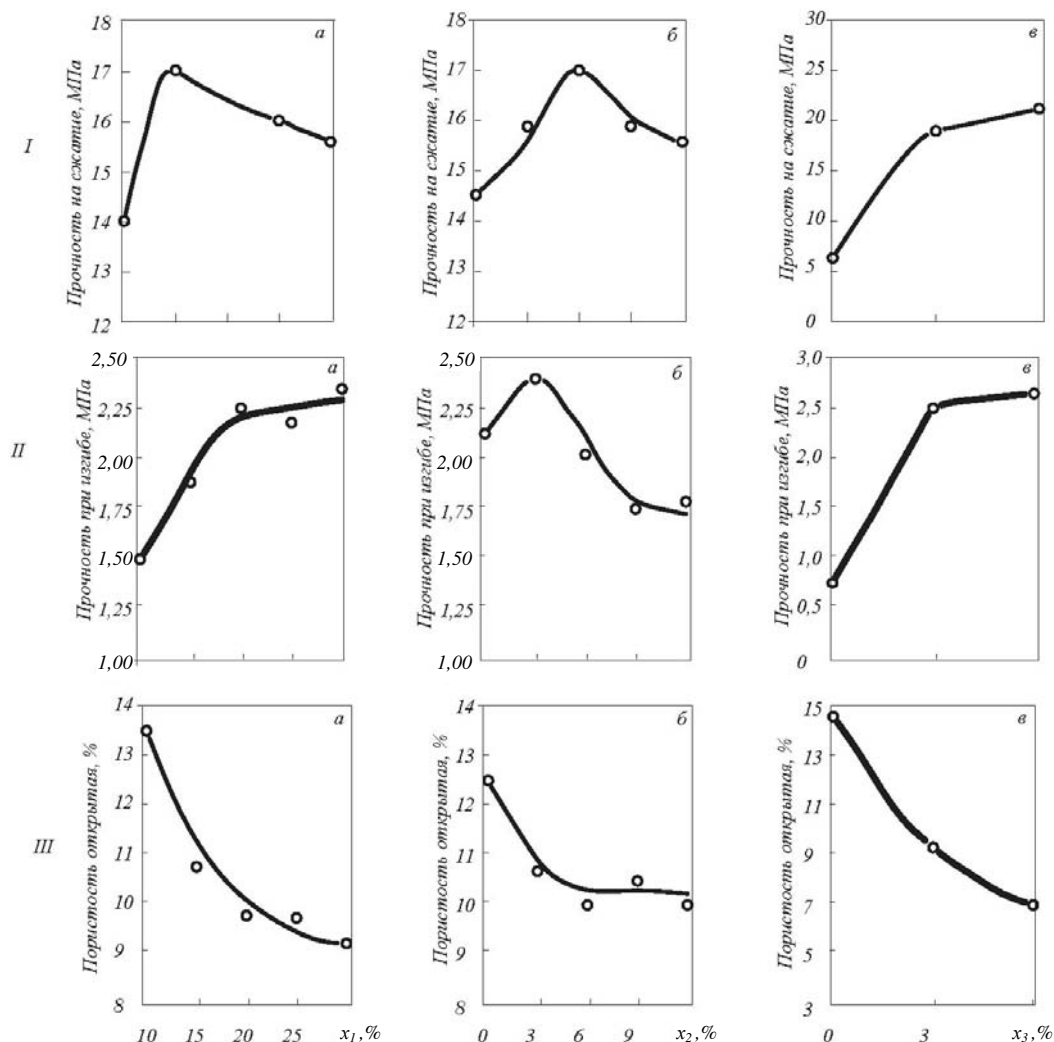


Рис. 3. Оптимизация по прочности вяжущего при сжатии (I) и при изгибе (II), а также состава вяжущего по открытой пористости (III) при использовании в качестве добавок:
а – известковой пыли; б – ОФС; в – сульфатной добавки

ности и по нему предварительно определить направленность использования промышленных отходов. Для применения необходимы проверка в лаборатории, апробация на производстве, внедрение по разработанному технологическому регламенту.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Б о ж е н о в П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология: Учеб. пособие. – М.: Изд-во АСВ, 1994. – 29 с.

2. П а н о в а В.Ф. Строительные материалы на основе отходов промышленных предприятий Кузбасса. Учеб. пособ. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2005. – 182 с.
3. П а н о в С.А., П а н о в а В.Ф. Декоративные строительные материалы из отбеленного и активированного шлака. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2010. – 216 с.
4. П а н о в а В.Ф. Техногенные продукты как сырье для стройиндустрии. – Новокузнецк: изд. СибГИУ, 2009. – 289 с.

© 2012 г. В.Ф. Панова, С.А. Панов
Поступила 16 мая 2012 г.