

Міністерство освіти і науки України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ  
УНІВЕРСИТЕТ

Е.Б. ХОБОТОВА

**РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ТА  
БЕЗПЕКА МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МІНЕРАЛЬНИХ  
В'ЯЖУЧИХ**

*Конспект лекцій*



Затверджено  
Методичною Радою ХНАДУ,  
протокол № 2 від 25.11.2025

Харків  
ХНАДУ  
2026

## ВСТУП

Дисципліна «Ресурсозбереження при виробництві та безпека матеріалів на основі мінеральних в'язучих» є однією з основних дисциплін циклу професійної підготовки бакалаврів, які навчаються за спеціальністю G1 «Хімічні технології та інженерія», кваліфікація «Бакалавр з хімічних технологій в будівництві».

Метою вивчення дисципліни є підготовка бакалаврів в галузі хімічних технологій ресурсозбереження, які можуть використовувати набуті знання із ресурсозбереження у майбутній професійній діяльності у застосуванні до виробництва матеріалів на основі мінеральних в'язучих речовин. Предмет: педагогічно адаптована система понять про вимоги, щодо поводження з відходами різного складу, визначення їх цінності як сировини та основні технології утилізації різноманітних промислових відходів для виготовлення будівельних матеріалів. Основними завданнями вивчення дисципліни є: знаходження шляхів ресурсозбереження при виробництві будівельних матеріалів на основі мінеральних в'язучих в конкретних регіональних умовах; визначення ступеня екологічної безпеки будівельних матеріалів при використанні промислових відходів; користування нормативною базою в галузі охорони навколишнього середовища та раціонального використання природних ресурсів; застосування теоретичних основ дисципліни та експериментальних навиків при вивченні інших спеціальних дисциплін.

Конспект лекцій створено відповідно до Силабусу з дисципліни, він спрямований на отримання студентами знань з основних понять та закономірностей ресурсозбереження. Особлива увага приділена властивостям в'язучих речовин та інших матеріалів, що отримані на основі сировинної суміші із вмістом промислових відходів. Розглянуті технологічні схеми виробництва подібних матеріалів. Студенти мають можливість самостійно підготуватися до практичних занять при використанні теоретичного матеріалу і завдань для самоконтролю.

При підготовці конспекту лекцій використано багато робіт, частина з них наведена у переліку літератури. Конспект лекцій ґрунтується на науково-методичних розробках кафедри, які створені при впровадженні кредитно-трансферної системи навчання.

## Розділ 1

# ОЦІНКА І КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ

### 1.1. Основні аспекти ресурсокористування

Відходи, одержувані у значних масах, стають елементами виробництв, тобто сировиною для тієї самої чи іншої галузі промисловості. Використання відходів як вторинних матеріальних ресурсів вирішує ряд важливих завдань: економія основної сировини, запобігання забруднення водою, повітряного басейну, збільшення об'ємів виробництва, випуск нових для підприємства товарів.

Незважаючи на це, внаслідок різних, як правило, організаційних та економічних, причин у промисловості відбувається накопичення значних мас відходів, насамперед твердих, оскільки газоподібні та рідкі викидаються у навколишнє середовище та розпилюються в ньому.

Основною причиною відставання України від провідних країн світу за показниками ресурсоемності економіки є нижчий рівень розвитку виробничої бази. Частка багатьох видів продукції, що випускається за прогресивними ресурсозберігаючими технологіями, становить кілька відсотків. У той час як у розвинених країнах світу вона переважно близька до 100%. Негативний вплив на ресурсоемність економіки надає широке використання застарілого обладнання.

Через переважання матеріалоемних виробництв та недосконалості технологічної бази значна частина сировини, що переробляється, переходить у категорію відходів. Найбільшими питомими показниками утворення відходів характеризуються ті види виробництва, які пов'язані з видобутком сировини та її первинною переробкою.

Високі об'єми утворення відходів та при переробці природної сировини: у хімічній промисловості – при виробництві мінеральних добрив; у чорній та кольоровій металургії, у паливно-енергетичному комплексі – при спалюванні вугілля. При цьому більша частина використовуваних відходів (близько 80% переважно у вигляді порід і відходів збагачення) застосовується для

закладки вироблених просторів шахт і кар'єрів. Послідовність утворення відходів та можливі шляхи їх утилізації у промисловості показані на схемі рис 1.1.

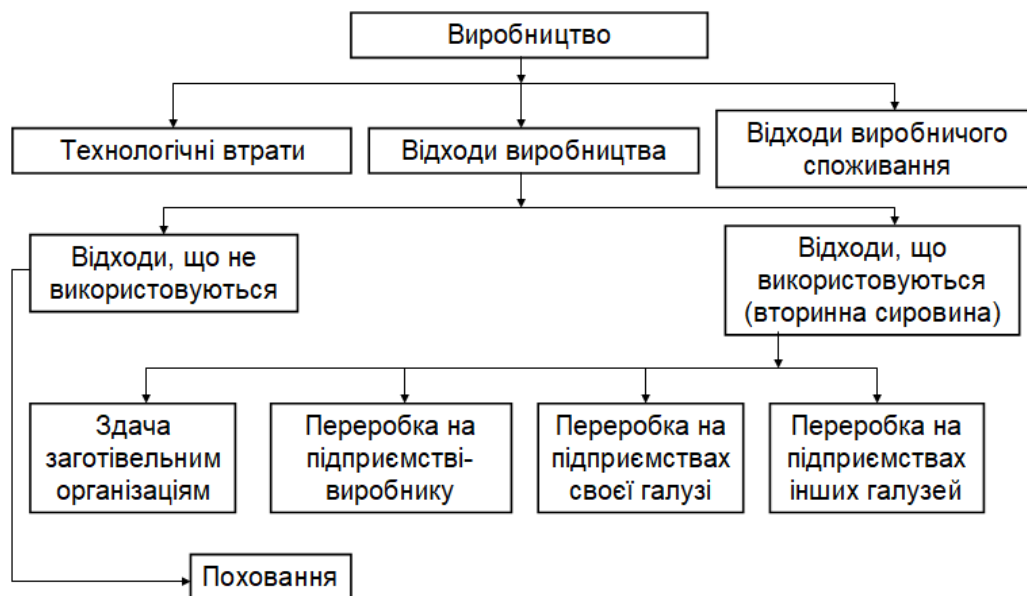


Рис. 1.1. Можливі шляхи утилізації промислових відходів

Утворення відходів відбувається на всіх стадіях руху сировини: від моменту її видобутку, коли вона ще є природним ресурсом, до завершення експлуатації виробленого з нього виробу. Капітальні вкладення, необхідні для переробки вторинної сировини, приблизно вчетверо менше, ніж при отриманні продукції з первинної сировини.

*Ресурсозберігаючі технології* – це така організація виробництва, при якій відходи переробляються в реальні вторинні матеріальні ресурси.

З галузей, які споживають промислові відходи, найбільш ємною є промисловість будівельних матеріалів, частка сировини якої у собівартості продукції сягає 50% і більше.

Багато відходів за своїм складом та властивостями близькі до природної сировини. Встановлено, що використання промислових відходів дозволяє покрити до 40% потреби будівництва у сировинних ресурсах, а також на 10–30% знизити витрати на виготовлення будівельних матеріалів порівняно з виробництвом їх із природної сировини. Крім того, із промислових відходів можна

створити нові будівельні матеріали з високими техніко-економічними показниками.

Усі відходи поділяють на дві групи:

- мінеральні;
- органічні.

При цьому перевагу мають мінеральні відходи: їх більше, вони краще вивчені і мають велике значення для виробництва будівельних матеріалів. Найважливіші види будівельних матеріалів, одержувані з відходів промисловості, наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

**Відходи промисловості, які використовуються у виробництві будівельних матеріалів**

Відходи 1	Матеріали 2
<i>Шлаки чорної металургії</i> Доменні Мартенівські Феромарганцеві та ін..	Портландцемент (виробництво клінкеру) Портландцемент із мінеральною добавкою Шлакопортландцемент Шлаколужні в'язучі Змішані нефелінові в'язучі Заповнювачі для бетонів Шлакова вата Шлакосітали і т.д.
<i>Відходи кольорової металургії</i> Шлаки (мідеплавильні, нікелевого виробництва, свинцевої шахтної плавки і т.д.) Шлами (нефеліновий, каоліновий, бокситовий та ін.)	В'язучі автоклавного твердіння Портландцемент (виробництво клінкеру) Нефеліновий цемент Пісок та щебінь Матеріали для зміцнення ґрунтів Вогнетриви Теплоізоляційні матеріали та ін..
<i>Золи та шлаки теплових електростанцій</i>	Газобетон В'язучі Пористий гравій Силікатні вироби Добавки до кераміки тощо.

Продовження таблиці 1.1

1	2
<p><i>Розкривні породи</i>                      Розкривні та порожні породи                      Хвости збагачення                      Флотаційні хвости</p>	<p>Портландцемент (виробництво клінкеру)                      Повітряне вапно                      Скло                      Мінеральна вата                      Пігменти                      Керамічна цегла                      Заповнювачі для бетонів та ін.</p>
<p><i>Гіпсові відходи хімічної промисловості</i>                      Фосфогіпс                      Фторогіпс                      Титаногіпс                      Борогіпс                      Сульфогіпс</p>	<p>Заміна традиційної гіпсової сировини</p>
<p><i>Відходи промисловості будівельних матеріалів</i>                      Цементний пил                      Кам'яний пил                      Крошка                      Цегельний бій                      Бракований та старий бетон тощо.</p>	<p>Портландцемент                      Змішані в'язучі речовини                      Мінеральний наповнювач                      Заповнювачі для бетону                      Добавки та ін.</p>
<p><i>Піритні недогарки</i></p>	<p>Портландцемент (коригуюча добавка)</p>
<p><i>Електротермофосфорні шлаки</i></p>	<p>Портландцемент (компонент сировинної суміші)                      Шлакопортландцемент                      Сульфатостійкий шлакопортландцемент                      Стінова кераміка (компонент шихти)                      Шлакова пемза                      Литий щебінь та ін.</p>
<p><i>Відходи вуглевидобутку та вуглезбагачення</i>                      Відходи коксохімічних підприємств                      Відходи вуглезбагачувальних фабрик                      Шахтні негорілі породи</p>	<p>Керамічна цегла                      Пористий заповнювач для бетону                      Матеріали для будівництва доріг</p>
<p><i>Інші відходи</i>                      Скляний бій та відходи скла</p>	<p>В'язуче автоклавного твердіння                      Скло                      Наповнювач для асфальту                      Добавка при виробництві стінової кераміки                      Заповнювач для бетону та ін.</p>

## 1.2. Рівні оцінки техногенних відходів

При розробці підходу до вибору напрямів утилізації промислових відходів у виробництві будівельних матеріалів прийнято такі положення:

- максимально використовувати переваги вихідного стану (хімічної активності, дисперсності та агрегатного стану);
- з усіх можливих напрямків утилізації рекомендувати технологію з мінімальною переробкою.

Для кожного виду відходу необхідно визначити такі завдання:

- 1) вибрати напрямок утилізації;
- 2) довести відхід до кондиції;
- 3) забезпечити його гарантоване системне зберігання.

Основними параметрами, що характеризують будь-який промисловий відхід, є:

- хіміко-мінералогічний склад;
- агрегатний стан;
- об'єм утворення.

Для вибору напрямку використання відходу кожен його вид повинен пройти кілька рівнів оцінки за різними критеріями з урахуванням основних параметрів.

*Перший рівень – оцінка токсичності.* Токсичність відходу оцінюється шляхом порівняння складу з ГДК канцерогенних (токсичних) речовин та елементів. При цьому можливі три варіанти:

- відхід містить значну кількість токсичних речовин, концентрація яких перевищує ГДК;
- у відході є невелика кількість важких металів;
- відхід не містить шкідливих речовин.

У першому випадку відхід без спеціальних заходів очищення не може бути використаний при виробництві будівельних матеріалів та повинен бути спрямований на поховання.

У другому випадку за наявності у складі відходу домішок важких металів можна рекомендувати використовувати його у випалювальних технологіях за умови утворення достатньої маси розплаву для консервації (капсулювання) кількості важких металів. У цьому випадку не тільки забезпечується їх надійне поховання, а й значно зростає міцність керамічного матеріалу за допомогою виконання домішками важких металів ролі гетерогенних

каталізаторів, що сприяють кристалізації розплаву і підвищення міцності матеріалу.

У третьому випадку за відсутності токсичних елементів аналізований відхід рекомендується до другого рівня оцінки.

*Другий рівень – оцінка хіміко-мінералогічного складу.* Для об'єктивної оцінки необхідно визначити:

- органічну та мінеральну частину;
- вид органіки (масла, смоли, бітуми, дьогті, рослинні залишки та ін.);
- у мінеральній частині крім вмісту головних оксидів ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) необхідно знати елементний склад з метою виявлення рідкісноземельних металів, а також наявність та кількість аморфних компонентів.

За співвідношенням між органічною та мінеральною частиною (з орієнтацією на використання в будівельних матеріалах) всі відходи слід поділити на три групи:

- 1) органічні;
- 2) органо-мінеральні;
- 3) мінеральні.

За вмістом аморфних компонентів мінеральні відходи можна розділити на три групи:

- активні (у разі переважання аморфних фаз);
- інертно-активні (при незначному вмісті активних фаз);
- інертні (за відсутності аморфних компонентів).

Для полегшення оцінки відходів на наступному рівні їх необхідно розділити за мінералогічним складом на два види:

- мономінеральні (з переважанням двох мінералів);
- полімінеральні.

Перший і другий рівні оцінки слід вважати підготовчими, які розкривають основну специфіку аналізованого відходу. Конкретні ж рекомендації щодо застосування будівельних матеріалів можна отримати на наступних рівнях оцінки.

*Третій рівень – вибір із відходів готових будівельних матеріалів чи їх компонентів.* У разі, коли відхід певного хіміко-мінералогічного складу є готовим будівельним матеріалом, насамперед виявляється критерій його активності. Відходи, що потрапили в групу «активний» або «інертно-активний», рекомендуються як активна мінеральна добавка до складу пуцоланового портландцементу і змішаних в'язучих. Як оціночні

критерії інших груп виступає мінеральний склад традиційних будівельних мінералів. Хіміко-мінералогічний склад у разі зіставляється зі складом традиційних будівельних матеріалів з відповідної групи за кількістю переважаючих мінералів. На даному етапі оцінки можливо два варіанти:

- у разі збігу параметрів відхід оцінюється як готовий будівельний матеріал;
- в іншому випадку відхід направляється для подальшої оцінки.

*Четвертий рівень* – вибір з відходів готових сировинних сумішей (шихт) для будматеріалів шляхом зіставлення хімічних складів відходів і сировинних сумішей, що використовуються під час виробництва традиційних будматеріалів. Для цього пропонується графічний метод, представлений на рис. 1.2.

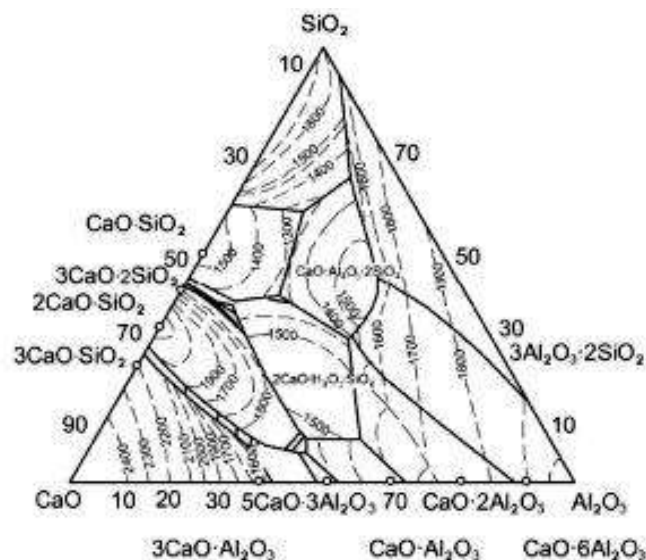


Рис. 1.2. Діаграма стану системи CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

При попаданні фігуративної точки, що характеризує склад відходу, в область певного будівельного матеріалу відхід можна вважати сировинною сумішшю даного виду будівельних матеріалів. Якщо відхід за складом не відповідає певним будматеріалам, то його розглядають як компонент сировинних сумішей, а випуск будівельних матеріалів на його основі можливий лише при роботі на штучних, достатньо гомогенізованих, шихтах.

Використання діаграм трикомпонентних систем (рис. 1.3) ґрунтується на наступних принципах. Якщо точка лежить усередині трикутника концентрацій (*M*), то визначення вмісту у ній

компонента  $A$  потрібно через  $M$  провести лінію паралельну стороні трикутника ( $BC$ ), протилежної стосовно вершині  $A$  ( $a-b$ ). Ця пряма відсіче на двох сторонах ( $AC$  і  $AB$ ), що залишилися, рівні відрізки ( $aB$  і  $bC$ ), які і виражають вміст компонента  $A$  (тут 30%). Аналогічно визначаються вміст  $B$  і  $C$ .

Можна визначити вміст всіх трьох компонентів відразу на будь-якій стороні трикутника (наприклад,  $AC$ ). Для цього з точки  $M$  проводять відрізки, паралельні двом іншим сторонам  $AB$  та  $BC$ . Ці відрізки при перетині зі стороною  $AC$  дають 2 точки  $e$  і  $b$ , які розбивають сторону  $AC$  на три відрізки, довжини яких визначають вміст всіх трьох компонентів:  $Ae - C$ ,  $eb - B$ ,  $bC - A$ .

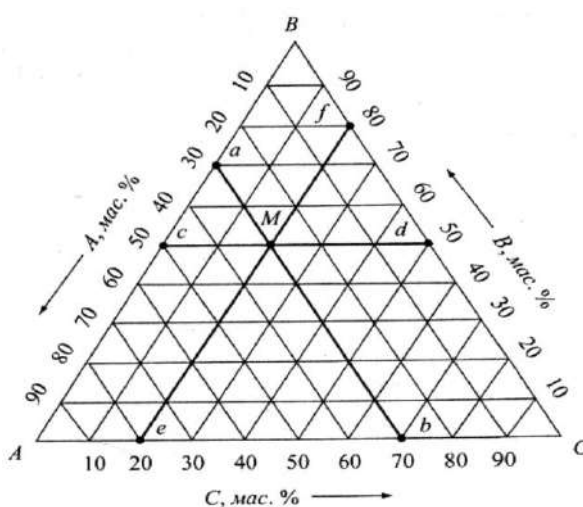


Рис. 1.3. Трикомпонентна діаграма

За вмістом переважаючих оксидів мінеральну сировину можна розділити на групи, що показані на діаграмі (рис. 1.4). Визначилися три області сировини без модифікацій: кремнеземиста, глиноземиста і алюмосилікатна.

Лужну сировину залежно від переважання виду лугів можна поділити на:

- монолужну (натрієву та кальцієву);
- дволужну (лужно-залізисту, кальцієво-магнієву тощо);
- полілужну (коли присутні всі оксиди-плавні і важко виділити переважний компонент).

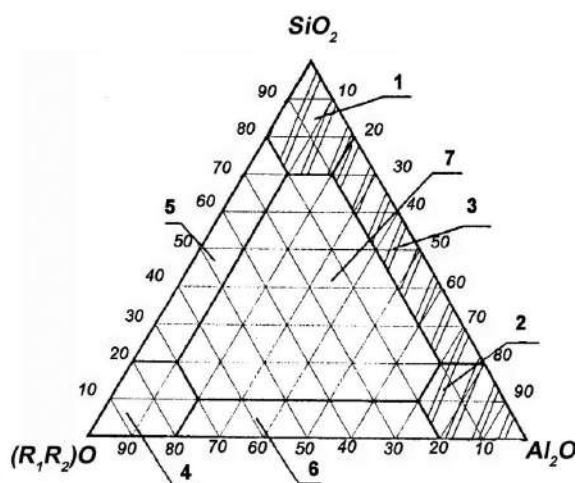


Рис. 1.4. Класифікація мінеральної сировини за хімічним складом на діаграмі  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{R}_1\text{R}_2)\text{O}$ : 1 – кремнеземна; 2 – глиноземна; 3 – алюмосилікатна; 4 – лужна; 5 – лужносилікатна; 6 – лужноалюмінатна; 7 – лужноалюмосилікатна

*П'ятий рівень – оцінка за агрегатним станом.* При цьому виділяють відходи:

1) тверді:

- сипучі (кускові, порошкові дисперсні та високодисперсні);
- волокнисті, листові;

2) рідкі – емульсії, стічні води;

3) пастоподібні – шлами, осади, концентровані емульсії.

Шлами можуть бути отримані двома способами:

- колоїдно-хімічним осадженням із розчинів (стічних вод) – так звані істинні шлами;
- механічним перемішуванням тонкодисперсних частинок із водою.

Агрегатний стан має враховуватись при виборі технології виробництва будівельного матеріалу. Так, високопластичні властивості істинних шламів повинні бути використані для покращення технологічних властивостей будівельних матеріалів, значний їх вміст важливий для отримання гомогенних мас, наприклад, за технологією фільтр-пресування.

*Шостий рівень – оцінка за об'ємом утворення.* При цьому всі відходи ділять на багатотоннажні та малотоннажні. Об'єм утворення визначає функціональне призначення відходу: багатотоннажним відводиться роль основної сировини, а малотоннажним – роль добавок, що коригують.

### 1.3. Класифікації та види промислових відходів

*Відходи виробництва* – це залишки сировини, матеріалів і напівфабрикатів, що утворюються в процесі виробництва продукції, які частково або повністю втратили свої якості і не відповідають стандартам.

Виробничі відходи є наслідком недосконалості технологічних процесів, незадовільно організованого виробництва. До них відносять:

- відходи, що утворюються при механічній та фізико-хімічній переробці сировини та матеріалів;
- відходи, що утворюються при видобутку та збагаченні корисних копалин;
- речовини, що уловлюються при очищенні відхідних технологічних газів та стічних вод.

*Відходи споживання* – різні вживані вироби та речовини, відновлення яких економічно недоцільно, наприклад зношені або морально застарілі машини, вироби виробничого призначення (відходи виробничого споживання), а також непридатні або застарілі вироби домашнього вжитку та особистого споживання (відходи побутового споживання).

*Вторинні матеріальні ресурси (ВМР)* – сукупність відходів виробництва та споживання, які можна використовувати як сировину для випуску корисної продукції. Виходячи з можливостей використання ВМР, їх можна поділити на реальні та потенційні ресурси.

*Реальні ВМР* – такі ресурси, для використання яких створено ефективні методи та потужності для переробки, а також забезпечено ринок збуту.

*Потенційні ВМР* – всі види ВМР, що не входять до групи реальних. До них відносяться також побічні продукти, які нині використовуються недостатньо повно і є резервом матеріальних ресурсів для промисловості.

*Класифікація за способом використання відходів.* Виділяють наступні групи вторинної сировини:

- *відходи як вторинна сировина*, яка використовується як добавка або повністю замість первинної сировини та матеріалів (окремі види відходів пластмас та металів, макулатури, будівельних матеріалів та ін.);

- *відходи як вихідний продукт для виробництва вторинної сировини*, призначеної для використання частково або повністю замість первинної сировини (наприклад, виробництво регенерату зі зношених шин з метою його використання як сировинної добавки в шинному виробництві замість каучуку; грануляти з відходів відпрацьованих виробів з термопластів замість первинної полімерної сировини, макулатурної маси для використання замість целюлози у виробництві паперу та картону);

- *відходи як сировина або матеріали, які можуть бути використані в іншому технологічному циклі* (наприклад, активне вугілля, що відпрацьовало свій ресурс як адсорбент у виробництві вінілхлориду, може застосовуватися для очищення газів від ртуті);

- *відходи як сировина або матеріали, що характеризуються принципово новими властивостями, відсутніми у первинної сировини* (наприклад, зола теплових електростанцій може бути використана в ряді випадків у виробництві будівельних матеріалів як в'язуче замість цементу).

Відходи класифікують не лише за галузями промисловості (відходи хімічної, металургійної, електротехнічної та інших галузей), а й *за видами виробництв* (відходи сульфатокислотного, автоскладального, підшипникового виробництв та ін.).

*Класифікація відходів за токсичністю:*

- нетоксичні;
- токсичні.

У своїй більшості тверді відходи нетоксичні. Прикладами токсичних відходів можуть бути шлами гальванічних цехів і травильних ванн.

*Класифікація за вмістом металів:*

- металеві;
- неметалеві;
- комбіновані (різне промислове та будівельне сміття).

*Неметалеві відходи, у свою чергу, поділяються на:*

- на хімічно інертні (відвальні породи, зола тощо);
- хімічно активні (гума, пластмаси тощо).

*Основні та побічні відходи:*

1) *Основні* – відходи матеріалів, використаних безпосередньо для виготовлення товарної продукції. Це металеві, металовмісні (окалина, шлами, шлаки та ін.) та неметалеві (деревина, пластмаси, гума, клеї, текстиль, скло та ін.) відходи.

2) *Побічні* – відходи технологічних матеріалів і речовин, використаних чи які утворюються під час проведення технологічних процесів.

Побічні відходи можуть бути:

- твердими (зола, абразиви, вогнетриви);
- рідкими (мастило-охолоджуючі рідини, мінеральні олії та інші нафтопродукти, відходи гальванічного виробництва);
- газоподібними (гази, що відходять).

*Класифікація відходів за ступенем їх небезпечного впливу на людину та довкілля:*

1 – вибухонебезпечні;

2 – оксиданти;

3А – відходи з високим ступенем займистості;

3В – займисті;

4 – дратівливі;

5 – шкідливі;

6 – токсичні;

7 – канцерогенні;

8 – корозійно-активні;

9 – інфекційні;

10 – тератогенні (пошкоджуючі ембріон – ембріотоксичні);

11 – мутагенні (що викликають спадкові зміни);

12 – токсичні гази, що виділяють при контакті з водою;

13 – відходи, що виділяють небезпечні речовини;

14 – екотоксичні.

*Класи небезпеки відходів:*

*1-й клас* – надзвичайно небезпечні: ціаніди, ртуть, оксиди Купруму, Хрому, Кадмію, Ніколу, інших важких металів, п'ятисернистий Фосфор, хлорорганічні сполуки, бензапірен, інсектициди, а також відходи, що містять ці компоненти у значних концентраціях. Зберігають у герметичній тарі (сталеві бочки, контейнери). У міру наповнення тару з відходами герметично закривають сталевую кришкою, при необхідності заварюють електрогазозварюванням. Слід видаляти із виробничих приміщень протягом доби.

*2-й клас* – високонебезпечні: миш'як, нафтопродукти, спирти, смоли, сульфатна кислота, фенол, толуол та відходи, що містять ці компоненти у значних концентраціях. Зберігають, згідно з агрегатним станом, у поліетиленових мішках, пакетах, бочках та

інших видах тари, що запобігає поширенню шкідливих речовин (інгредієнтів). Потрібно видаляти протягом 2 діб.

*3-й клас* – помірно небезпечні. Зберігають у тарі, яка забезпечує локалізоване зберігання, дозволяє виконувати вантажно-розвантажувальні та транспортні роботи та виключає поширення у навколишньому середовищі шкідливих речовин.

*4-й клас* – малонебезпечні. Зберігають відкрито на промисловому майданчику у вигляді конусоподібної купи. Ці відходи без негативних екологічних наслідків можуть бути поєднані з побутовими відходами в місцях поховання останніх або використані як ізолюючий матеріал, а також для різних планувальних робіт при освоєнні території.

До 3-го та 4-го класів небезпеки відносяться відходи, що містять ті ж небезпечні речовини 1-го та 2-го класів небезпеки в невеликих концентраціях, а також шлаки та інші відходи.

Зберігання помірно та малонебезпечних відходів (III–IV класів) на території промислових майданчиків у відкритому вигляді дозволено у разі дотримання таких вимог:

- концентрація шкідливих речовин у повітрі на висоті до 2 метрів від поверхні землі не повинна перевищувати 30 % ГДК (ДСТУ-НБА 3.2-1:2007);

- концентрація шкідливих речовин у ґрунті санітарно-захисної зони, обумовлена міграцією токсичних інгредієнтів відходів, не повинна перевищувати допустимих норм згідно з ГОСТ 17.4.2.01, а у ґрунтових та поверхневих водах – ГДК;

- територія промислового майданчика має бути розміщена з підвітряного боку, мати покрив з непроникного для токсичних речовин матеріалу та обладнана автономним водовідведенням. Попадання поверхневого стоку з майданчика до загального водовідведення за рахунок обвалів та інших заходів має бути виключено. Для зазначеного стоку необхідні спеціальні очисні споруди, що забезпечують уловлювання та знешкодження токсичних речовин;

- зберігають відходи в умовах захисту від впливу атмосферних опадів та вітру.

Відповідно до *систематичної класифікації* всі види відходів поділяються на 13 груп:

1. Гальванічні та інші шлами, що містять відходи реагентів та хімічних реактивів, хром, нікель, кобальт, цинк, свинець, кислоти та

лужні відходи хімічних виробництв, речовини неорганічного характеру.

2. Каналізаційні, водопровідні та нафтовмісні осади промислових стічних вод, що утворюються на очисних спорудах виробничих зон.

3. Нафтові відходи, легкозаймисті рідини (ЛЗР), мастильно-охолодні рідини (МОР), кубові залишки, відходи лакофарбової промисловості.

4. Відходи пластмас, полімерів, синтетичних волокон, нетканих синтетичних матеріалів та композицій на їх основі.

5. Відходи гумотехнічних виробів, шини тощо.

6. Дерев'яні відходи.

7. Відходи паперу.

8. Відходи чорних та кольорових металів та легованих сталей.

9. Шлаки, зола, пил (крім металевого).

10. Харчові відходи (відходи харчової, м'ясо-молочної та інших галузей промисловості).

11. Відходи легкої промисловості.

12. Скляні відходи.

13. Відходи будівельної індустрії.

*Класифікація техногенної сировини за агрегатним станом* (за П. І. Боженовим) у момент виділення її з основного технологічного процесу дозволяє оцінити відходи промисловості з позицій їх подальшого використання (таблиця 1.2).

*Клас А* – продукти, що не втратили природних властивостей; поділяються на дві групи: кар'єрні залишки при видобутку гірських порід (тверді) та хвости збагачення руд (тверді та суспензійні).

*Клас Б* – штучні продукти, отримані внаслідок глибоких фізико-хімічних процесів; поділяють на три групи:

1) продукти, що утворилися при температурі нижче за температуру спікання і що представляють в основному силікатні системи невизначеного фазового складу; містять залишки вихідної сировини та значну кількість вільних  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ . Залежно від валового хімічного складу в них можуть бути силікати, алюмінати, ферити кальцію та ін.;

2) продукти, що утворилися за високих температур з повним або частковим розплавленням мас. Залежно від режиму охолодження та складу вторинна сировина може являти собою кристалічні, склоподібні та змішані продукти;

3) продукти, що утворилися із розчинів. Складаються із солей нерозчинних комплексів та органічних сполук.

Таблиця 1.2

**Класифікація техногенної сировини за агрегатним станом в момент її виділення з основного технологічного процесу**

Клас	Основні продукти	Попутні продукти	Агрегатний стан	Характеристика
1	2	3	4	5
А	Продукти, що не втратили природних властивостей	Кар'єрні залишки при видобутку гірських порід	Тверді	Великий камінь, щебінь, піски, порошки
		Залишки після збагачення на корисну копалину	Рідкі	Розчини, суспензії, шлами
			Тверді	Великий камінь, щебінь, піски, порошки
Б	Штучні продукти, отримані внаслідок глибоких фізико-хімічних процесів	Продукти, що утворилися при обробці нижче температури спікання	Гази	Гази, газова суміш, водяна пара, парогазова суміш
			Рідкі	Розчини, суспензії, шлами
			Тверді	Великий камінь, щебінь, піски – залишки після вилуговування, сепарації та відмучування. Порошки – осаджений пил, продукти мимовільного розсіпання крупних шматків
		Продукти, що утворилися при температурах, які спричиняють повне або часткове плавлення	Гази	Гази, газова суміш, водяна пара, парогазова суміш
			Рідкі	Розчини, газова суміш, водяна пара, парогазова суміш
			Тверді	Великий камінь, щебінь, піски, порошки, подрібнений осаджений пил
			Рідкі	Розчини, суспензії, шлами
		Продукти, що утворилися осадженням з розчинів	Тверді	Великий камінь, щебінь, піски, порошки, подрібнений осаджений пил

Продовження таблиці 1.2

1	2	3	4	5
В	продукти, що утворилися внаслідок тривалого зберігання у відвалах, шламонакопичувачах або ставках-відстійниках	–	Гази	Гази, газова суміш, водяна пара
			Рідкі	Розчини, емульсії, суспензії
			Тверді	Щебінь, піски, порошки

*Клас В* – продукти, що утворилися внаслідок тривалого зберігання у відвалах, шламонакопичувачах або ставках-відстійниках.

*Хімічна класифікація* побічних сировинних матеріалів передбачає поділ відходів промисловості за вмістом у них основної частини, що представляється хімічною сполукою певної структури. При цьому слід розрізняти техногенні продукти:

*I група* – відходи, що містять гіпс (водні або безводні модифікації  $\text{CaSO}_4$ ) (сульфатні), що утворюються при виробництві фосфатної та боратної кислоти, суперфосфату та ін (фосфогіпс, борогіпс і т.д.);

*II група* – вапняні (карбонатні) матеріали (що містять більше 50%  $\text{CaO}$ ), різні за походженням, наприклад, карбідне вапно, деякі золи ТЕС;

*III група* – кремнеземисті матеріали, що містять більше 50%  $\text{SiO}_2$ , що утворюються при збагаченні руд (хвости ГЗК), при виробництві кристалічного кремнію або феросплавів (мікрокремнезем) і т.д.;

*IV група* – алюмосилікатні матеріали складного складу, що містять переважно силікати та алюмосилікати лужноземельних та лужних елементів. Це найбільша група, різноманітна за хіміко-мінералогічним складом. Основні представники цієї групи – металургійні шлаки, бокситові шлами, золи ТЕС та інші продукти складного складу.

Крім чотирьох основних груп є ще гідроксидні, хлоридні, фторидні, змішано-мінеральні, що містять органічні сполуки, органомінеральні, водно-мінерально-органічні техногенні відходи.

## Завдання для самоконтролю

1. Для яких галузей промисловості характерно найбільше накопичення відходів?
2. За якими шляхами утворюються промислові відходи та які напрямки їх утилізації є ефективними?
3. У чому полягає зміст ресурсозбереження?
4. Надайте характеристику відходам, що використовуються у виробництві будівельних матеріалів. Конкретизуйте отримані будівельні матеріали.
5. Опишіть рівні оцінки промислових відходів за різними критеріями з урахуванням основних параметрів.
6. Надайте рекомендації по використанню діаграм трикомпонентних систем для вибору відходів як готових сировинних сумішей.
7. Які групи промислових відходів за агрегатним станом Вам відомі? Якими шляхами утворюються виробничі шлами?
8. Чим відрізняються відходи споживання, виробництва та вторинні матеріальні ресурси? Надайте характеристику кожної групи відходів.
9. Перелічіть групи промислових відходів за ознакою «спосіб використання як вторинної сировини».
10. Надайте характеристику основним і побічним відходам. Наведіть приклади їх практичного використання.
11. Скільки класів небезпеки відходів виділяють? Наведіть приклади сполук, що відносяться до цих класів. Вкажіть міри безпеки та умови, яких дотримуються, при зберіганні промислових відходів різних класів небезпеки.
12. Надайте розгорнуту характеристику класифікаційних груп техногенної сировини за агрегатним станом (за Боженовим).

## Розділ 2

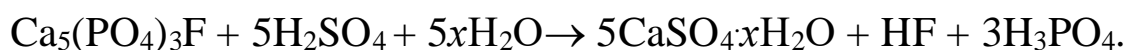
# ВИКОРИСТАННЯ ПОПУТНИХ ПРОДУКТІВ, ЩО МІСТЯТЬ ГПС, У ВИРОБНИЦІ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

### 2.1. Види гіпсовмісних попутних продуктів хімічної промисловості

Додатковою сировиною для виробництва гіпсових в'язучих матеріалів можуть служити гіпсовмісні відходи хімічної промисловості, що утворюються при хімічній переробці апатитових фосфоритових концентратів, при виробництві фосфатної екстракційної кислоти, боратної кислоти, бури і суперфосфату. Вони є побічними продуктами, що містять гіпсовий компонент: фосфогіпс, борогіпс та ін.

Влаштування і утримання відвалів, а також транспортування відходів, що містять гіпс, пов'язано з витратами, що перевищують 30 % капітальних вкладень на основне виробництво та його експлуатацію. Відвали займають значні площі земельних угідь і завдають шкоди довкіллю, зокрема через наявність у відходах шкідливих домішок (сульфатна, фосфатна кислоти, фтористі сполуки у кількості 1,0–2,5%).

*Фосфогіпс* у значних кількостях одержують при сульфатнокислотній переробці фосфатів у фосфатну кислоту та фосфорні добрива. Як відхід виробництва екстракційної фосфатної кислоти на 1 т  $P_2O_5$  припадає близько 4 т фосфогіпсу. Схематично процес утворення фосфогіпсу можна представити так:



Залежно від умов виробництва розрізняють три режими екстракції фосфатної кислоти:

- дигідратний;
- напівгідратний;
- ангідритовий.

Як наслідок цього в осаді утворюється двоводний ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), напівводний гіпс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) або ангідрит ( $\text{CaSO}_4$ ).

Отримують фосфогіпс у вигляді шламу, що містить значну кількість води (до 55%). Тверда фаза шламу високодисперсна, 50 % частинок розміром менше 0,1 мкм. Фосфогіпс в основному складається з двоводного гіпсу з домішкою фосфатів  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , фторидів кремнезему  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  та деяких інших сполук ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ) (табл. 2.1). Водорозчинна кислота  $\text{P}_2\text{O}_5$  уповільнює схоплювання і знижує міцність готового продукту, тому фосфогіпс доцільно попередньо відмивати від фосфатної кислоти або в процесі виробництва в'яжучого гіпсового зв'язувати її в важкорозчинні сполуки.

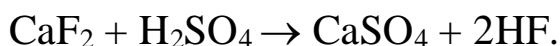
Таблиця 2.1

**Масова частка компонентів у складі сульфатовмісних відходів хімічних виробництв**

Відход	CaO	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PЗЕ	CaSO <sub>4</sub> розр.
Фосфогіпс	31,7	45,1	20,0	0,9	0,8	0,08	0,18	1,27	0,73	95,6
Фторогіпс	38,6	52,5	3,7	2,0	0,3	0,2	0,2	0,02	—	97,4
Борогіпс	25,4	35,2	16,0	20,8	0,4	1,3	1,1	—	—	76,7

Присутність домішок та висока вологість побічного продукту погіршують його якість, тому при переробці потрібне проведення додаткових технологічних операцій (очищення від домішок, нейтралізація кислот, сушіння та помел).

*Фторогіпс* є відходом виробництва фторидної кислоти із плавикового шпату ( $\text{CaF}_2$ ); складається він переважно з кальцій сульфату (80–85%) і містить деяку кількість кальцій фториду (2,0–2,5%). Схематично процес отримання фторогіпсу має вигляд:



Фторогіпс є щільною, здатною злежуватися масу з вологістю 15–20%.

*Борогіпс* – відхід виробництва бору при обробці датоліту  $\text{CaBSiO}_4\text{OH}$  або данбуриту  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  сульфатною кислотою. Борогіпс складається з двоводного гіпсу (до 76%) та кремнезему (до 21%). Це пастоподібна маса вологістю 43–45%.

*Титаногіпс* – відхід, який отримується при сульфатнокислотній обробці титанової сировини (ільменіту  $\text{FeTiO}_3$ ). Склад:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з домішкою оксидів титану, алюмінію та феруму.

Фосфо- та борогіпси складаються в основному з  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , кількість яких коливається від 70 до 98 %. Вони можуть мати домішки  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  та інші речовини з вихідної породи.

## **2.2. Якість фосфогіпсових відходів як сировини для виробництва в'язучих**

Якість гіпсовмісних відходів визначається не тільки хімічним складом, даними мінералогії та гранулометрії, але і показниками марочності сировини. Хімічний показник марочності сировини  $K_M$  запропонований для прогнозування властивостей міцності одержуваних гіпсових в'язучих. Цей показник дозволяє зрештою керувати технологією отримання в'язучих з фосфогіпсу:

$$K_M = \frac{[(\text{CaO} + \text{SO}_3) - \Sigma \text{оксидів домішок}]}{(\text{CaO} + \text{SO}_3)}.$$

Фактори, що знижують якість гіпсовмісних відходів як сировини:

- шкідливі домішки (сульфатна, фосфатна кислоти, фтористі сполуки) часто включені в кристали кальцій сульфату, тому вони важко піддаються відмиванню водою або нейтралізації;
- наявність у гіпсових відходах домішок, що зумовлюють їхню кислотність (рН 2–5), ускладнює можливість виготовлення з них гіпсових та ангідритових в'язучих за тими технологіями, які застосовуються при виробництві їх із природної сировини. Кислоти і фториди негативно впливають на якість продукції, викликають підвищену сорбцію парів води у виробках та знижену їхню морозостійкість, знижують показники міцності. Металеве обладнання, що використовується під час виробництва в'язучих, піддається інтенсивній корозії. Поліпшення якості відходів сприяє промиванню водою.

*Технологічні схеми переробки фосфогіпсу та основні шляхи його використання у промисловості будівельних матеріалів:*

1) заміна природного гіпсу – регулятора термінів схоплювання у цементній промисловості;

2) отримання гіпсової в'язучої речовини з фосфогіпсу (може здійснюватися за кількома схемами);

3) отримання гіпсо-цементно-пуцоланового в'язучого, гіпсо-вапняно-шлакових та інших змішаних в'язучих речовин.

Переробка фосфогіпсу у в'язуче може здійснюватися випалом, варінням у гіпсоварочних котлах або гідротермальною обробкою пульпи в автоклавах під тиском.

Найбільш високі фізико-технічні показники в'язучих отримані в результаті перекристалізації  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\alpha$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  через рідку фазу за наявності регуляторів кристалізації напівгідрату (РКН) як у кислому, так і в лужному середовищі. Міцність при стисканні таких в'язучих становить 30–45 МПа.

Схема I – утворення  $\beta$ -модифікації  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  у варильних котлах (рис. 2.1)

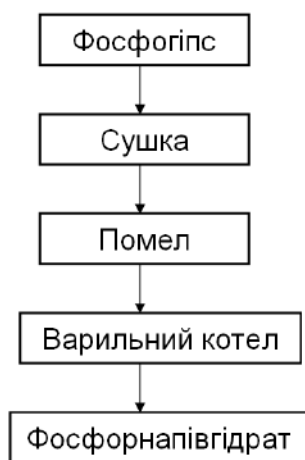
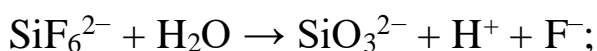


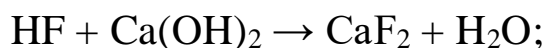
Рис. 2.1. Схема виробництва  $\beta$ -модифікації  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  у варильних котлах

$\beta$ -напівгідрат з непромитої сировини попередньо зневоднюють до вмісту вологи 5–10%, далі нейтралізують вапном (3–5% за масою). Нейтралізація вапняним молоком описується наступними реакціями:

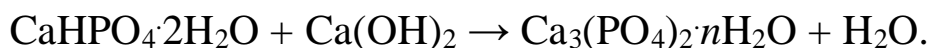
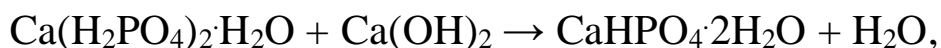
– при  $\text{pH} > 4$  водної суспензії фосфогіпсу відбувається гідроліз гексафторосилікатної кислоти:



– фторидна кислота реагує з кальцій гідроксидом



– нейтралізація іонів ортофосфатної кислоти з утворенням нерозчинних кальцій ортофосфатів:



Наступною стадією є термічна обробка у варильних котлах (рис. 2.2) за температури 150–180 °С.



Рис. 2.2. Влаштування варильних котлов

Структура частинок  $\beta$ -гіпсу дрібнокристалічна з високою водопотребою 50–60 %, і, як наслідок, зниженою міцністю. Таким чином, отримують будівельний та формувальний гіпс.

*Будівельний гіпс* – це швидкосхоплююче, швидкотвердіюче в'язуче. Терміни схоплювання регулюють введенням добавок сповільнювачів схоплювання: клеї, вапно, різні ПАР.

*Формувальний гіпс* відрізняється від будівельного тоншим помелом, уповільненим схоплюванням і менш швидким наростанням міцності.

Димові гази від технологічного процесу використовуються для процесу попереднього сушіння, таким чином додатковий генератор гарячих газів не потрібний. Котел може працювати в безперервному або періодичному режимі з повністю автоматичною системою управління. Гіпс кальцинується за допомогою підведення

теплоти через днище, стіни та жарові труби. Постійний процес перемішування в котлі гомогенізує матеріал, що кальцинується, і призводить до рівномірного нагрівання гіпсу.

Схема II – двостадійна обробка  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2.3).

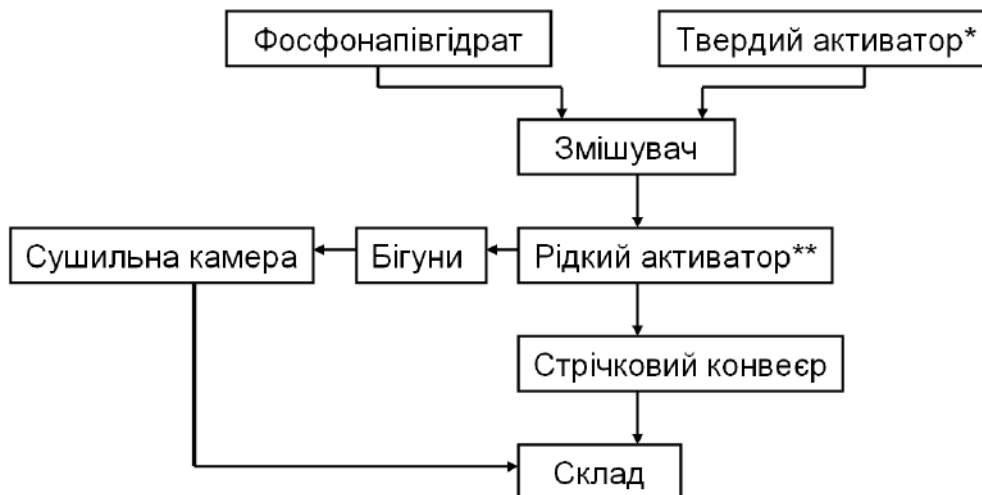


Рис. 2.3. Схема двостадійної обробки  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , де: \* твердий активатор – портландцемент, нефеліновий шлам або інший силікатовмісний компонент; \*\*рідкий активатор – водний розчин сульфатної кислоти, кремнефторістоводневої кислоти або іншої сильної кислоти

При обробці маси на бігунах (рис. 2.4) утворюється частково гідратований продукт, що використовується для виробництва гіпсобетонних виробів. Твердіння фосфогіпсу після механічної обробки на бігунах обумовлено розчиненням дрібних та зростанням великих кристалів гіпсу, а також випаровуванням води та кристалізацією гіпсу з перенасиченого розчину.

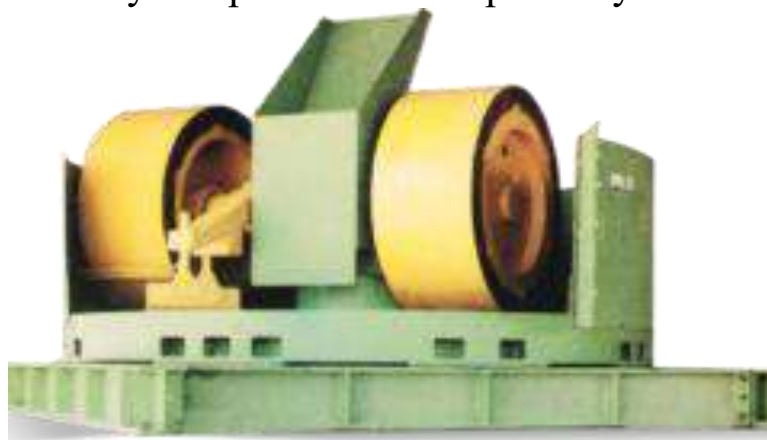


Рис. 2.4. Бігуни мокрого помелу

Після остаточної гідратації на стрічковому конвеєрі утворюються гранули  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , що застосовуються у цементній промисловості.

Схема III – обробка сировини у рідкому середовищі з додаванням ПАР з подальшою обробкою в автоклавах (рис. 2.5).

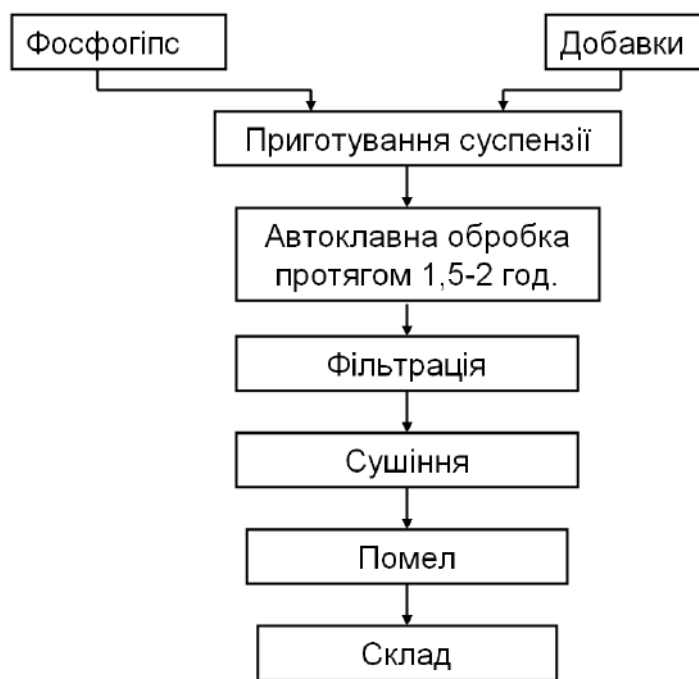


Рис. 2.5. Схема обробки сировини в рідкому середовищі з додаванням ПАР з подальшою обробкою в автоклавах

При перекристалізації гіпсу утворюється  $\alpha$ -гіпс з високими характеристиками міцності. Усі домішки переходять у фільтрат. Отриманий  $\alpha$ -гіпс відрізняється від будівельного гіпсу більш високими показниками міцності і може бути застосований для виготовлення майже всього асортименту гіпсових виробів. Міцність при стисканні дорівнює 30–45 МПа.

*Реальні способи отримання  $\alpha$ -гіпсів із стадією автоклавовання*

1. Додавання до фосфогіпсу ванна (2–13%) для нейтралізації шкідливих домішок і підвищення рН до 7–10 до стадії автоклавовання. Продукт придатний для отримання гіпсоцементно-пуцоланових в'язучих (ГЦПВ).  $R_{ст}$  трохи більше 15 МПа.

2. Додавання до фосфогіпсової суспензії ПЦ з активною мінеральною добавкою до стадії автоклавовання.

### *Умови отримання $\alpha$ - і $\beta$ -гіпсів*

*$\alpha$ -напівгідрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$*

при обробці в атмосфері, насиченій водяною парою, або рідких середовищах при 115 °С

*$\beta$ - напівгідрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$*

при обробці в атмосфері, ненасиченій водяною парою при 107 °С

*$\alpha$ - зневоднений*

*напівгідрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$*

при нагріванні до 200–210 °С

*$\beta$ - напівгідрат  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$*

при нагріванні до 170–180 °С

*$\alpha$ - розчинний ангідрит  $\text{CaSO}_4$*

при нагріванні до 220–250 °С

*$\beta$ - розчинний ангідрит  $\text{CaSO}_4$*

при нагріванні до 320–360 °С

*Різновиди випалювальних технологій з використанням фосфогіпсу.*

1. *Отримання сухих сумішей з фосфогіпсу та негашеного вапна при випаленні двоводного фосфогіпсу за рахунок теплоти гасіння меленого негашеного вапна. При цьому відбувається екзотермічна реакція:*



Температура процесу 140–160 °С.

Співвідношення «фосфогіпс: вапно» = 1: 0,8–1: 1,1. Для підвищення водостійкості продукту вводяться добавки (зола, трепел) у кількості 20–40%.

Використання: для виготовлення каменів, штукатурних розчинів з  $R_{\text{ст}}=1,5\text{--}2,5$  МПа.

2. *Отримання водостійких ангідритових в'язучих з фосфогіпсу та алюмокремнеземистих матеріалів за 800–1100 °С.*

Алюмокремнеземисті матеріали мають  $R_{\text{ст}}$ , МПа: глини, зола, горілі породи 20–30; пісок 10–15.

Використання: у дорожньому будівництві, для виготовлення армованих сталлю виробів.

*Безвипалювальні технології.*

1. *Змішування та формування виробів із пластичних мас з основними компонентами: невипалений фосфогіпс, вапно, цемент та активні мінеральні добавки.*

Властивості продукту: водостійкість,  $R_{\text{ст}} = 2\text{--}6$  МПа.

Використання: влаштування основ доріг, виготовлення окатишів, що додаються при помелі ПЦ клінкеру, заповнення виробок корисних копалин (у вигляді суспензії).

2. *Безцементне в'яжуче на основі фосфогіпсу*. Можливо отримати водостійкі безцементні змішані композиції на основі  $\alpha$ -напівгідрату кальцій сульфату, що кристалізується з фосфогіпсу як у кислому, так і в лужному середовищі. Як активні мінеральні добавки використовуються мелені гранульовані шлаки і негашене вапно. Отримано водостійке з гідравлічними властивостями гіпсове в'яжуче, що за своїми властивостями придатне для виготовлення бетонів.

При розробці технологій переробки фосфогіпсових відходів у будівельні матеріали необхідно враховувати, що кожен відхід може містити *небезпечні для здоров'я речовини та сполуки*:

- *апатитовий фосфогіпс* – рідкісноземельні елементи, фтористі сполуки, фосфати та Уран.

- *фосфоритовий фосфогіпс* – канцерогенні органічні домішки від флотореагентів, встановлені ГДК яких у робочій зоні набагато нижче, ніж у самому матеріалі.

- *борогіпс* – шкідливі домішки Бору, у перерахунку на  $\text{H}_3\text{BO}_3$  близько 4–5%, тоді як ГДК<sub>мр</sub> на боратну кислоту та її сполуки становить  $10 \text{ мг/м}^3$  або  $0,77 \cdot 10^{-3} \%$ .

Для фторогіпсу при оцінці перспектив його використання у промисловості будівельних матеріалів доцільно порівнювати ГДК<sub>мр</sub> на фториди ( $1 \text{ мг/м}^3$  повітря) і вміст фтористих сполук, що досягають у попутних продуктах 6–10%.

### **Завдання для самоконтролю**

1. Перерахуйте гіпсовмісні відходи різних галузей промисловості?

2. У чому полягає процес утворення фосфогіпсу?

3. Відходом якого виробництва є фторогіпс і який процес його утворення?

4. Як кількісно оцінити марочність гіпсовмісних відходів для визначення шляхів їх подальшої утилізації? Опишіть вплив домішок на якість отриманої продукції.

5. Надайте розгорнуту порівняльну характеристику технологічних схем переробки фосфогіпсу.

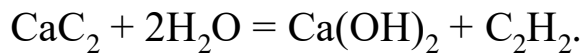
6. Якою є послідовність стадій утворення  $\beta$ -модифікації напівводного гіпсу у варильних котлах?
7. Чим відрізняються будівельний та формувальний гіпс?
8. Як отримати частково гідратований гіпс для виробництва гіпсобетонних виробів?
9. Які способи отримання  $\alpha$ -гіпсу Вам відомі? Чим відрізняється  $\alpha$ -гіпс від будівельного гіпсу?
9. Охарактеризуйте випалювальні технології отримання гіпсових в'язучих з використанням фосфогіпсу: склад сировинних сумішей та шляхи використання продуктів переробки.
10. Охарактеризуйте безвипалювальні технології виробництва в'язучих речовин з використанням гіпсовмісних відходів.
11. Перелічіть токсичні домішки у фосфогіпсових відходах. За вмістом якої домішки оцінюють токсичність фторогіпсу?

## Розділ 3

# ВІДХОДИ ПРОМИСЛОВОСТІ, ЩО МІСТЯТЬ ВАПНО

### 3.1. Карбідне вапно

*Карбідне вапно* – техногенний відхід у вигляді порошкоподібного продукту, що утворюється при переробці кальцій карбіду на ацетилен:



Зазвичай карбідне вапно містить CaO + MgO до 50–60% і більше (до 65%). У таблиці 3.1 представлено процентний вміст оксидів у карбідному вапні.

*Таблиця 3.1*

#### Масова частка компонентів у складі карбідного вапна

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	В.П.П.
3,1	1,5	0,2	64,2	0,4	0,3	20,0

Карбідне вапно може бути використане:

- як звичайне будівельне вапно (маломагnezіальне);
- як компонент вапняно-пуцоланових цементів;
- як матеріал для виробництва вапняно-кремнеземистого в'язучого автоклавного твердіння шляхом сумісного помелу карбідного вапна та кремнеземистого компонента;
  - як вапняний компонент сировинної суміші під час виробництва білітового портландцементу.

*Основні технологічні схеми переробки карбідного вапна.*

За схемою I (рис. 3.1) отримують вапняну в'язучу речовину, яка за властивостями відповідає 2 та 3 сорту.

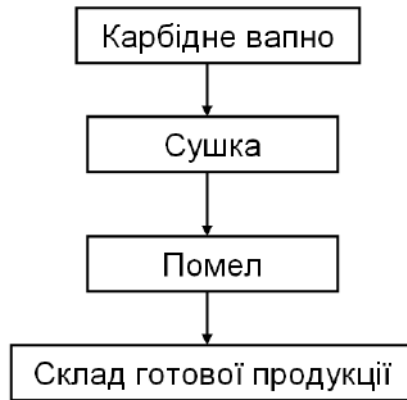


Рис. 3.1. Технологічна схема виробництва маломагнезійного вапна

За схемою II (рис. 3.2) на основі карбідного повітряного вапна з використанням різних активних мінеральних добавок отримують групу вапняних гідралічних в'язучих: вапняно-пуцоланових, вапняно-зольних, вапняно-шлакових.

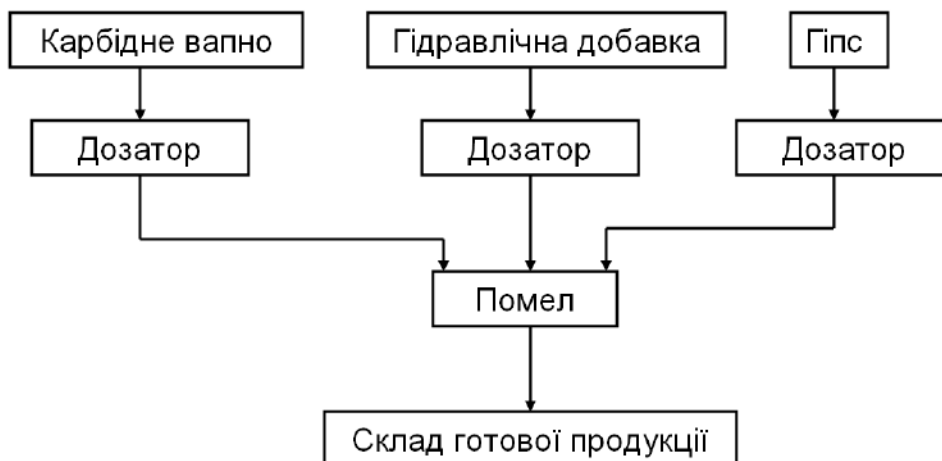


Рис. 3.2. Технологічна схема виготовлення вапняно-пуцоланових цементів

За схемою III отримують вапняно-кремнеземисті в'язучі автоклавного твердіння на основі карбідного вапна. Сумісний помел вихідних матеріалів повинен забезпечити тонкість подрібнення до питомої поверхні частинок  $2500\text{--}3000\text{ см}^2/\text{г}$ . Встановлено, що сумісний помел карбідного вапна з піском обумовлює підвищення активності в'язучих у  $2,0\text{--}2,5$  рази порівняно з активністю при роздільному помелі.

Як кремнеземистий компонент (К) можливе використання не тільки природних пісків, але і різних кремнеземсодержащих побічних продуктів, наприклад, «хвостів» збагачення різних руд, горілих порід, доменних та інших (кислих) шлаків.

При запарюванні композицій (від 0,8 до 1,2 МПа), що складаються з карбідного вапна (В) та зазначених відходів (при співвідношенні В:К = 1:3–1:1), можна отримати автоклавні матеріали з міцністю на стиск від 10 до 20 МПа, що відповідає вимогам до силікатної цегли.

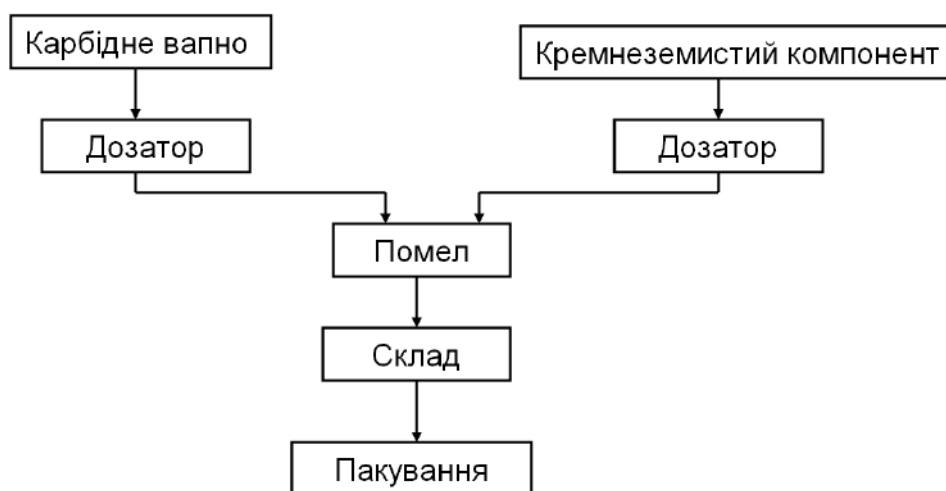


Рис. 3.3. Технологічна схема виготовлення вапняно-кремнеземистих в'язучих автоклавного твердіння

За схемою IV (рис. 3.4) передбачається виробництво високобілітового клінкеру із попутних продуктів виробництва при повній заміні природної сировини карбідним вапном і фосфорним шлаком. Двокомпонентні суміші мають високу реакційну здатність: карбідне вапно-пушонка забезпечує велику швидкість реакції синтезу двокальцієвого силікату  $C_2S$  в інтервалі температур 1100–1200 °С внаслідок високої дисперсності гідроксиду і розкладання за нижчої температури (550 замість 900 °С).

Сировинна суміш у співвідношенні 60% фосфорного шлаку і 40% карбідного вапна готується за технологією, прийнятою на цементних заводах за «сухим» способом, і обпалюється за температури 1100 °С. Електротермофосфорний



Рис. 3.4. Технологічна схема виробництва белитового цементу

шлак – відхід виробництва жовтого фосфору має склад %: CaO – 51; SiO<sub>2</sub> – 40; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до 2. Белитовий цемент за властивостями відповідає вимогам до цементу марки 300.

### 3.2. Відходи содової промисловості

При виробництві кальцинованої соди за аміачним способом (спосіб Сольве) як відхід утворюється дистильарна суспензія в об'ємі 8–10 м<sup>3</sup> на 1 т соди. Співвідношення рідкої і твердої фаз Р:Т = 85:15. Рідка фаза є розчином хлоридів Ca та Na, CaSO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> з мінералізацією 180 г/л.

У шламонакопичувачі із суспензії випадає твердий осад дистильарних стоків – *дистильарний шлам*. Це крейдяний матеріал, що складається з пухких пористих зерен розміром 0,2–0,6 мм, що легко розтирається в порошок. Мінеральний склад твердого залишку шламу представлений кальцій карбонатом CaCO<sub>3</sub> (50–60%), Ca(OH)<sub>2</sub> (4–10%), домішками глиняних мінералів та кварцу (5–10%), кальцій хлоридом CaCl<sub>2</sub> (5–10%), гіпсовим каменем (до 10%), а також незначною кількістю кремнезему, магній карбонату та глинистих домішок. За хімічним складом

відхід може бути сировиною для вапняно-белітових в'язучих автоклавного твердіння.

У таблиці 3.2 надано хімічний склад твердого залишку дистилярних стоків.

Таблиця 3.2

**Масова частка компонентів у твердому залишку дистилярних стоків**

CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	П.П.П.
45,6	1,6	2,3	0,9	2,1	0,2	4,5	5,2	38,2

*Вапняно-белітові в'язучі на основі твердих залишків дистилярних стоків содового виробництва.* Для отримання в'язучого вапняно-белітового типу на основі даних відходів готують штучну сировинну суміш, що складається з кальційвмісного твердого залишку і кремнеземистого компонента, необхідного для утворення в процесі випалу потрібної кількості двокальцієвого силікату (C<sub>2</sub>S не менше 30%). За схемою отримання в'язучого передбачається подрібнення сировинної суміші до питомої поверхні 3000–3500 см<sup>2</sup>/г з її випалом.

Наявність у відходах значної кількості мінералізаторів (CaCl<sub>2</sub> та гіпсу) сприяє більш інтенсивному зв'язуванню сировинних компонентів у процесі випалу, тим самим нівелюється негативний вплив на процес мінералоутворення низькодисперсного стану матеріалу у разі його випалу без попереднього помелу.

Технологічна схема отримання вапняно-белітових в'язучих наведена на рис. 3.5.

*Властивості матеріалу.* Готова продукція після випалу являє собою сипкий світло-сірого кольору матеріал у вигляді гранул, має активні властивості повітряного вапна (час гасіння не більше 15 хв) та гідравлічні властивості белітової в'язучої речовини.

*Переваги методу одержання.* Застосування вапняно-белітового в'язучого замість вапна в силікатній промисловості має ряд істотних переваг: підвищується марочність виробів (на 1–2 марки); можливе зниження витрати в'язучого на 1 м<sup>3</sup>

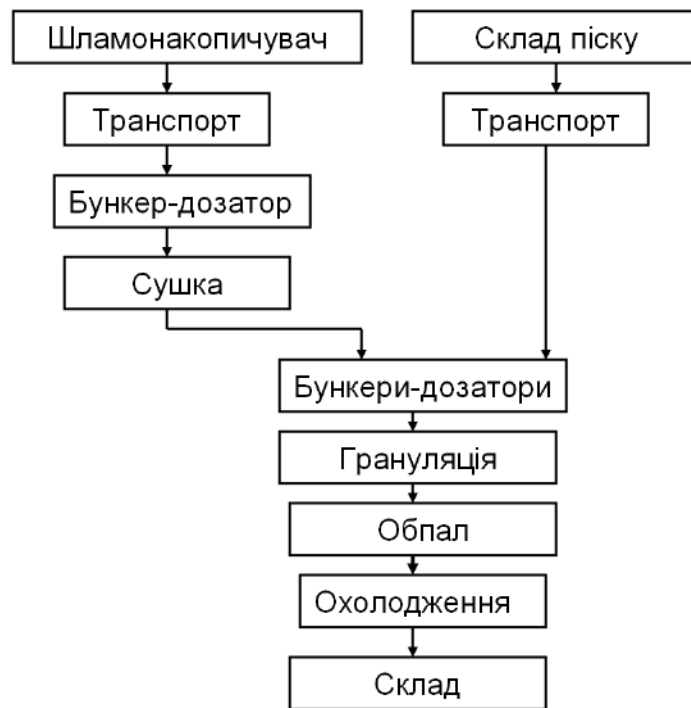
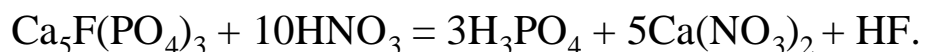


Рис. 3.5. Технологічна схема виробництва вапняно-білітового в'язучого на базі відходів содового виробництва

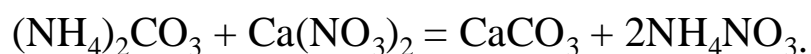
виробів, а також зниження тиску пари при автоклавній обробці з 0,8 до 0,5 МПа, що переконує в економічній вигоді застосування цих в'язучих.

### 3.3. Карбонатний відхід виробництва нітроамофоски

При одержанні деяких видів добрив утворюється карбонатний відхід виробництва. Розкладання апатитового концентрату нітратною кислотою є складним процесом, в результаті якого утворюється розчин – азотнокислотна витяжка, що містить кальцій нітрат, вільну фосфатну та надмірну нітратну кислоту:



Конверсійний кальцій карбонат одержують осадженням кальцію з водних розчинів кальцій нітрату амоній карбонатом:



Відхід являє собою дрібнодисперсний порошок з розміром частинок 0,0015–0,045 мм та питомою поверхнею близько 1000 м<sup>2</sup>/кг, що містить у своєму складі 93–96 мас.% CaCO<sub>3</sub>. Як домішки

у відході містяться, мас. %:  $\text{NaNO}_3$  – 0,45;  $\text{NaNO}_2$  – 0,6; сполуки Феруму – 0,3; фосфатні сполуки у перерахунку на  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,35; сліди  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SO}_3$ .

Карбонатний відхід виробництва нітроамофоски може частково замінювати крейду при виробництві клінкеру високоглиноземистого цементу.

### 3.4. Відходи видобутку та переробки горючих сланців

*Сланці* – різноманітні гірські породи з паралельним (шаруватим) розташуванням зрощень низько- або середньотемпературних мінералів (хлорит, серпентин, мусковіт, альбіт, кварц та ін); у них часто зберігаються реліктові структури (рис. 3.6).



Рис. 3.6. Шарувата структура сланцю

*Горючий сланець* – корисна копалина з групи твердих каустобіолітів, що дає при сухій перегонці значну кількість смоли, близьку за складом до нафти (керогенової або сланцевої нафти). Горючий сланець складається з переважаючих мінеральних (кальцит, доломіт, каолінит, кварц, пірит, гідрослюди, польові шпати, монтморилоніт та ін) і органічних частин (кероген), остання становить 10–30% від якості породи і тільки в сланцях найвищого досягає 50–70%. Органічна частина є біо- та геохімічно перетвореною речовиною найпростіших водоростей; як домішки в органічній частині присутні змінені залишки вищих рослин.

Переробка горючих сланців представлена на рис. 3.7.



Рис. 3.7. Переробка горючих сланцев

*Використання відходів переробки горючих сланців.*

*Коксозольні залишки* – це відхід переробки горючих сланців у газогенераторах чи камерних печах.

Склад:

- високий вміст кальцій оксиду (43,4–44,8%). Присутність у відході істотної кількості вільного кальцій оксиду (5,2–6,0%) перешкоджає найбільш повному використанню цього техногенного продукту за технологією мокрого способу виробництва цементу.
- за фазовим складом відхід є штучним матеріалом, що наближається до високоосновних доменних шлаків.
- необхідність ретельного усереднення коксозольного залишку перед подачею в технологічний процес та дошихтування його карбонатним компонентом для отримання клінкеру традиційного складу.

Коксозольні залишки використовуються у сировинних сумішах традиційного складу після попереднього усереднення та застосування сухого способу виробництва цементу.

*Відсів щебеню фракції 10–30 мм* – це карбонатний продукт, що містить високу кількість кальцій оксиду (43%). Втрати при прожарюванні – 40,9%. Підвищено вміст MgO та лужних компонентів. Використовується як карбонатний компонент.

*Відсів щебеню фракції 0–10 мм* – для попереднього приготування котунів.

*Переваги двокомпонентних сировинних складів, що включають коксозольний залишок та відсів щебеню:*

- можливість одержання клінкерів традиційного складу;
- відсутність необхідності вводити коригувальні добавки, це економічніше і спрощує процес.

### **Завдання для самоконтролю**

1. Як утворюється карбідне вапно і за якими напрямками будівельної галузі його можна використовувати?
2. Приведіть порівняльну характеристику різних схем технологічної переробки карбідного вапна.
3. Що таке дистилярний шлам? У яких процесах він утворюється? Охарактеризуйте його склад.
4. Перелічіть основні переваги використання відходів содової промисловості при отриманні вапняно-білітових в'язучих.
5. Як утворюється карбонатний відхід виробництва нітроамофоски, у виробництві якого в'язучого він може використовуватися?
6. Що таке горючий сланець, якими чинниками зумовлена можливість його використання у будівельній галузі?

## Розділ 4

# АЛЮМОСИЛКАТНІ ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ВИРОБНИЦТВА СКЛАДНОГО СКЛАДУ. ШЛАКИ ЧОРНОЇ ТА КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

### 4.1. Класифікація та властивості шлаків

#### 4.1.1. Загальні відомості про металургійні шлаки

Термін «шлак» застосовують як назву відходів, одержуваних при плавленні різних металів та при спалюванні мінерального палива. Залежно від походження шлаки ділять на великі групи:

- металургійні;
- паливні.

Вони відрізняються хімічним та мінералогічним складом, кристалічною структурою, внаслідок чого їх хімічні, фізичні та технічні властивості мають свої особливості.

Металургія зазвичай одна із головних «постачальників» техногенної сировини для промисловості будівельних матеріалів, зокрема виробництва мінеральних в'язучих речовин. Особливість її багатотоннажних відходів полягає в тому, що техногенна сировина вже пройшла високотемпературну обробку, кристалічна структура відходів сформована і вони не містять органічних домішок.

Тим часом ця цінна сировина використовується у будівельній індустрії недостатньо повно. Із зазначеної кількості шлаків лише невелика їх частина застосовується у різних галузях промислового виробництва як вторинний продукт, а решта йде у відвали. Відвали займають тисячі гектарів корисних земель, транспортування шлаку та утримання відвалів потребують великих коштів.

Заміна природної сировини шлаками під час виробництва будівельних матеріалів дозволяє отримати значний економічний ефект за рахунок зменшення дальності перевезень сировини, зниження собівартості основної продукції (металу), ліквідації відвалів та повернення орних земель, оздоровлення повітряного басейну та інших заходів щодо комплексного використання природних ресурсів.

Використання доменних шлаків при виробництві шлакопортландцементу дозволяє замінити глину, знизити в 1,2–1,6 рази витрати вапняку, збільшити об'єм виробництва цементу в 1,5–2,0 рази, скоротити витрати енергії на 40%.

У більшості розвинених країн шлаки на 80–100% переробляються в сировину для отримання додаткових цінних продуктів (рідкісних металів, хімічних речовин тощо), а частина, що залишилася, використовується в будівництві або застосовується в сільському господарстві як добрива.

Металургійні шлаки утворюються при виплавці чавуну з руди, у процесі одержання сталі з чавуну, при виплавці кольорових металів та феросплавів. Усі металургійні виробництва під час використання електропечей є високотемпературними (1200–2000 °C), тому фізико-хімічні процеси, які відбуваються під час переробки руди та синтезі новоутворень, протікають у стані повного розплаву маси.

На склад та властивості шлаків впливають такі фактори:

- Хімічний та мінералогічний склад компонентів шихти для виплавки металу.
- Технологія отримання металу (вид печі, режим та температура).
- Технологія та швидкість охолодження розплаву (грануляція, повільне охолодження у відвалах).
- Хіміко-мінералогічний склад та структура синтезованих новоутворень.

Металургійні шлаки ділять на шлаки чорної та кольорової металургії.

Широко поширені відходи чорної металургії утворюються переважно у металургійних печах при виплавці чавуну, сталі, феросплавів.

*Шлаки чорної металургії* – це продукти високотемпературної взаємодії палива, руди, плавнів (флюсів) та газового середовища. Залежно від характеру процесу та типу печей шлаки чорної металургії поділяють на доменні, сталеплавильні, шлаки виробництва феросплавів. На 1 т чавуну вихід доменного шлаку становить до 0,6–0,7 т; у процесі виплавки сталі – до 0,2–0,3 т за мартенівського способу.

Можливість використання доменних шлаків цементною промисловістю настільки велика, що їх може не вистачити, тому в

даній галузі проводяться роботи із залучення у виробництво інших металургійних шлаків (конверторних, феросплавних, мартенівських тощо).

#### *4.1.2. Шлаки кольорової металургії*

*Шлаки кольорової металургії* отримують при виплавці міді, свинцю, нікелю, цинку, олова та свинцю. Об'єм їх утворення в десятки разів перевищує об'єм утворення шлаків при виробництві такої кількості чавуну. Так, якщо при виплавці 1 т чавуну одержують до 1 т шлаку, то при виплавці 1 т міді або нікелю – до 30 і 150 т шлаку.

Щорічно у кольоровій металургії утворюється до 10 млн т шлаків, рівень використання яких не перевищує 15%. У шлаках кольорової металургії міститься цінна металургійна сировина і переробка їх на будівельні матеріали менш ефективна, ніж його вилучення.

*Класифікація шлаків кольорової металургії.* У загальному виході шлаків кольорової металургії приблизно половину становлять гранульовані шлаки нікелевого виробництва, третину – відвальні мідеплавильні, а решта шлаків представлені гранульованими мідеплавильними і поліметалевими, а також відвальними поліметалевими.

*Хімічний склад шлаків кольорової металургії.* За складом та властивостями вони суттєво відрізняються від шлаків чорної металургії. Для виробництва багатьох кольорових металів основною сировиною є сульфідні руди, що містять значну кількість Феруму. У них порівняно мало оксидів кальцію та магнію, зате часто присутні домішки Сульфуру, Цинку, Плюмбуму, Ніколу, Кобальту та деяких рідкісних металів.

За хімічним складом шлаки кольорової металургії відповідають полікомпонентній силікатній системі  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  з домішками  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , що становлять у сумі до 25%. Спільним для них є високий вміст кремнезему, оксидів феруму і магнію. Мінералогічний склад шлаків представлений переважно сполуками піроксенового (діопсидового) складу.

Оцінка гідралічних властивостей гранульованих шлаків кольорової металургії проводиться за допомогою критерію якості  $K_y$ , який визначають за формулою

$$K_y = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,5\text{FeO}}{\text{SiO}_2 + 0,5\text{FeO}}$$

Залежно від  $K_y$  та хімічного складу шлаки кольорової металургії поділяються на сорти, наведені у таблиці 4.1. Найбільш перспективними є шлаки нікелевого виробництва, які не містять залишків кольорових металів на відміну від цинкових, свинцевих і мідних.

Таблиця 4.1

#### Технічні вимоги до гранульованих шлаків кольорової металургії

Показники	Норми для сорту		
	I	II	III
Критерій якості $K_y$	>1	0,7–1,0	<0,7
Масова частка $\text{SiO}_2$ , %	26–32	33–52	33–52
$\text{CaO} + \text{MgO}$ не менше, %	20	17	8
$\text{FeO}$ не більше, %	30	30	35

## 4.2. Доменні шлаки

### 4.2.1. Доменний процес та його продукти

Влаштування доменної печі та основні хімічні процеси наведено на рис. 4.1. Залізні руди, поряд з ферум оксидами, містять ту чи іншу кількість домішок (кварцовий пісок, глину, карбонати кальцію, магнію, сполуки Фосфору та Сульфуру), які називаються в сукупності порожньою породою. Деякі з них (сполуки Фосфору та Сульфуру) шкідливо впливають на якість чавуну. Неорганічні домішки є й у паливі, що завантажується у домну для плавлення руди. Тому в процесі доменного виробництва необхідно не тільки відновити залізо з оксидів, а й звільнити його від домішок, що вносяться з рудою та паливом.

Оскільки порожня порода в руді рідко буває легкоплавкою, то для її видалення в шихту вводять спеціальні добавки – плавні (флюси), здатні утворювати із нею легкоплавкі сполуки. Як плавні

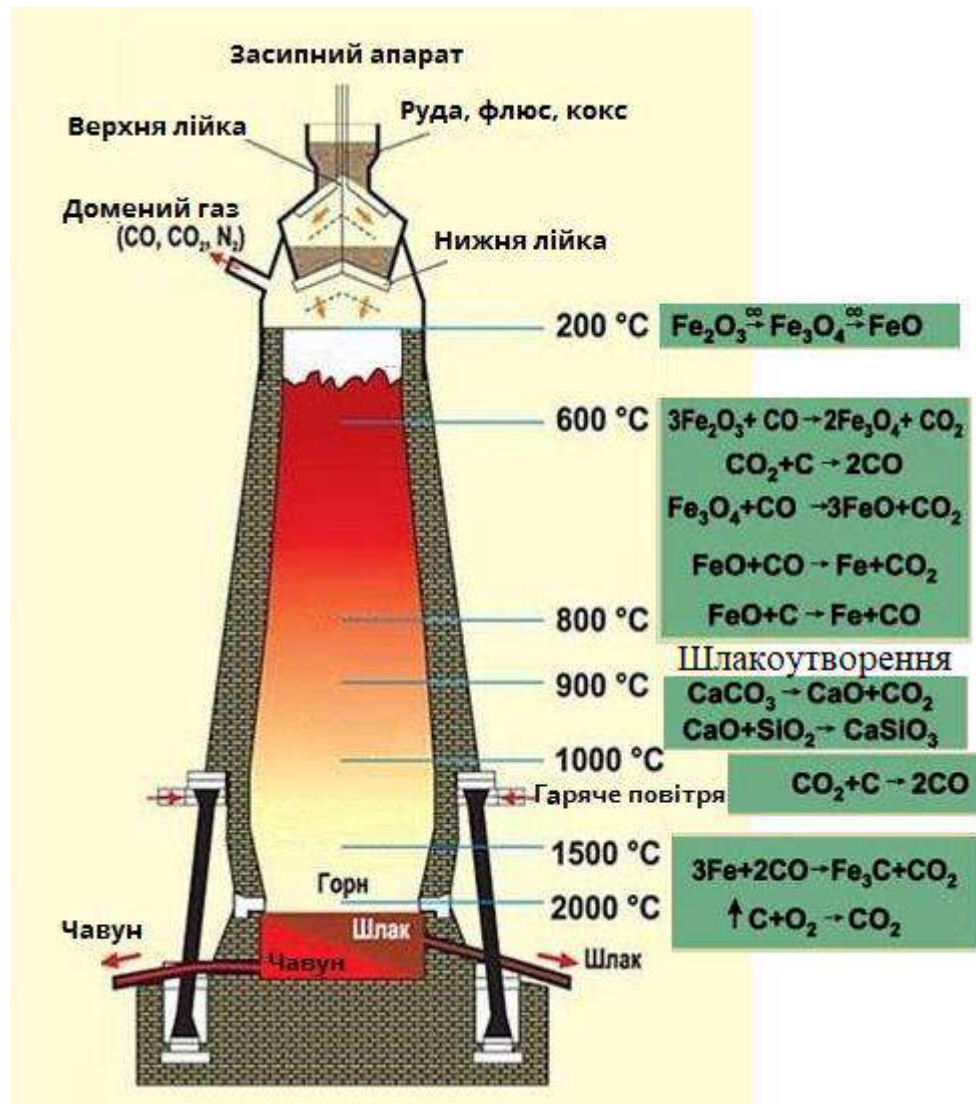


Рис. 4.1. Влаштування доменної печі та основні хімічні процеси

застосовують зазвичай карбонатні породи: вапняк, доломіт і т.п.

Утворення доменних шлаків протікає у результаті сполучення порожньої породи руд, золи палива та флюсів у процесі виплавки чавуну. У процесі плавки карбонати вступають в хімічну взаємодію з компонентами порожньої породи та мінеральної частини палива, утворюючи легкоплавкі силікати та алюмосилікати кальцію та магнію. За температури 1400–1500 °C ці сполуки плавляться і у вигляді шлакового розплаву, що накопичується внаслідок меншої густини над шаром чавуну, випускаються з доменної печі. Вихід доменних шлаків залежить від вмісту в коксі Сульфуру, вапна, а також рівня використовуваної технології.

Продуктами доменної плавки є:

- чавун;
- шлак;

- доменний (колошниковий) газ;
- колошниковий пил.

*Чавун* є основним продуктом доменного виробництва, а шлак та доменний газ – побічними. Чавуни, що виплавляються в доменних печах, залежно від способи подальшого використання поділяються на три групи:

- передільні;
- ливарні;
- спеціальні (феросплави).

*Передільні чавуни* є переважним видом продукції доменного виробництва. На їх долю припадає близько 90% загального виробництва чавуну. Передільні чавуни призначені для переділу в сталь киснево конвертерним або мартенівським способами і зазвичай містять:

- 0,3–1,2% Si;
- 0,2–1,0% Mn;
- 0,15–0,2% P;
- 0,02–0,07% S.

Особливу групу складають фосфористі чавуни, що містять до 2% P; залежно від вмісту фосфору застосовуються різні технології переділу таких чавунів на сталь.

*Ливарні чавуни* призначені для виробництва литих виробів у чавуноплавильних цехах. Характерною особливістю цих чавунів є високий вміст Силіцію (2,75–3,75% Si), а в деяких випадках і Фосфору. Пояснюється це тим, що дані елементи надають розплавленному чавуну високу рухливість тобто здатність добре заповнювати ливарну форму.

*Спеціальні чавуни* (феросплави). Це сплави Феруму з підвищеним вмістом Силіцію, Мангану та інших елементів, що використовуються як розкислювачі або присадки в сталеплавильному та чавуноливарному виробництвах. До них відносяться:

- феромарганець (70–75% Mn та до 2% Si);
- феросиліцій (9–13% Si і до 3% Mn);
- дзеркальний чавун (10–15% Mn і до 2% Si).

Останніми роками виплавка феросплавів у доменних печах скоротилася через неекономічність переділу. Більш вигідно виплавляти феросплави в електропечах.

*Доменні шлаки* застосовують як сировину для виробництва різних будівельних матеріалів (цемент, в'язучі речовини, шлакова вата та пемза, дорожня бруківка та ін.). Значну частину шлаку піддають грануляції, що полягає у швидкому охолодженні рідкого шлаку водою чи повітрям. В результаті одержують дрібні тверді зерна шлаку (гранули).

До складу шлаків також можуть входити Титан, Ванадій, Хром, Манган, Кобальт, Нікол, Купрум та Цинк.

Таким чином, у доменній печі шлак утворюється під дією високих температур в результаті плавлення порожньої породи ферумвмісних матеріалів і флюсу, до яких у горні приєднується зола коксу, що згорів. Шлакоутворюючими оксидами є  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ , а також сульфіди металів, переважним з яких є  $\text{CaS}$ .

Утворенню шлаку передують процеси розм'якшення та спікання порожньої породи та флюсу, що супроводжуються утворенням твердих розчинів та різних хімічних сполук. Ці процеси є проміжною ланкою при переході речовини з твердого стану в рідкий. Чим більше температурний інтервал, в якому протікає перетворення шлакоутворювальних компонентів з твердого стану в рідкий, тим більшу частину по висоті печі займає в'язка маса, що заповнює порожнечі між шматками коксу і перешкоджає руху і розподілу газів. У зв'язку з цим температурний інтервал розм'якшення шлакоутворювальних компонентів має бути якнайменше.

У процесі шлакоутворення розрізняють первинний, проміжний і кінцевий шлаки. *Первинний доменний шлак* з'являється у початковій стадії шлакоутворення в результаті плавлення легкоплавких сполук. Первинний шлак, переміщаючись у зони з вищими температурами, нагрівається, а хімічний склад його безперервно змінюється внаслідок відновлення Феруму та Мангану з відповідних оксидів та розчинення у шлаці нових кількостей  $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$ , що збільшують кількість шлаку.

*Кінцевий доменний шлак* утворюється в горні після розчинення в шлаці золи згорілого коксу і залишків вапна і остаточного розподілу Сульфуру між чавуном і шлаком.

Із застосуванням офлюсованого агломерату умови шлакоутворення змінюються. Присутність вапна в агломераті забезпечує хороший контакт шлакоутворюючих оксидів, тому їх

розм'якшення при нагріванні та утворення первинного шлаку протікає в порівняно у невеликій зоні за висотою печі, через що значно підвищується газопроникність цієї зони. Відновлення Феруму з офлюсованого агломерату протікає інтенсивніше і рівномірніше за перерізом, внаслідок чого у первинному шлакоутворенні бере участь менша кількість FeO, а зона початку утворення шлаку зміщується в область більш високих температур.

#### 4.2.2. Фізико-хімічні властивості доменних шлаків

Властивості шлакових розплавів – поверхневий та міжфазний натяг, в'язкість, щільність, газонасиченість та інші мають велике значення не тільки в металургійних процесах, але і при переробці шлаків та вторинному використанні одержуваних продуктів.

Зв'язок між фізико-хімічними властивостями шлакового розплаву і характеристиками кристалічного, склокристалічного або склоподібного матеріалу, що виходить з нього, є важливим питанням шлакопереробки. Основні показники, що визначають технологічні властивості рідкого шлаку: при литті – плинність розплаву, при виробництві пемзи – здатність до спінювання. Плинність шлаку після випуску з печі змінюється на кожному етапі технологічного процесу виробництва шлакових виробів. І цей фактор не можна не враховувати під час організації шлакопереробки.

*Фізичні властивості шлаків.* В'язкість, електропровідність, поверхневий натяг і щільність шлакових розплавів дозволяють будувати висновки про будову розплаву, характер зв'язків між частинками та структурними змінами у розплаві за різних температур. Так, за зміни електропровідності можна визначити температуру плавлення та затвердіння шлаку.

Мимовільний розпад значно ускладнює переробку шлаку і перешкоджає отриманню з нього деяких матеріалів і виробів, насамперед шлакової пемзи.

*Щільність шлакових розплавів.* Оксиди, що входять до складу шлаку, мають наступну щільність, г/см<sup>3</sup> (за нормальних умов): SiO<sub>2</sub> – 2,26; CaO – 3,4; MgO – 3,65; MnO – 4,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5,24; FeO – 5,7. Відповідно щільність шлаку практично визначається вмістом у ньому «важких» оксидів (FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MnO).

*Ентальпія.* Для розрахунку швидкості нагрівання та охолодження силікатних (зокрема, шлаколітих) виробів важливо знати теплофізичні величини теплоємності та ентальпію шлаків, під якою розуміється кількість тепла, необхідна для нагрівання одиниці маси шлаку в інтервалі температур  $t_1-t_2$ . У табл. 4.2 наведено дані для шлаку АрселорМіттал (м. Кривий Ріг).

Таблиця 4.2

**Величина теплоємності та ентальпії доменного шлаку підприємства АрселорМіттал (м. Кривий Ріг) за температури 1500 °С**

Склад шлаку, %						Теплоємність, кДж/кг·К	Ентальпія, кДж/кг
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	S		
37,7	7,3	46,7	5,7	0,6	2,15	1,25	1871

*В'язкість шлакових розплавів.* У системі CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> при вмісті Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 30% в'язкість обумовлюється головним чином їх аніонної структурою. Введення оксидів металів у шлаковий розплав надає вплив у двох напрямках: іони Оксигену O<sup>2-</sup> зменшують розміри силіцій-оксигенових агрегатів, а іони металів сприяють підвищенню або зниженню температури кристалізації шлакових розплавів (рис. 4.2). Чим крупніші силіцій-оксигенові агрегати, тим вище в'язкість розплаву. Однак на величину останньої крім розмірів силіцій-оксигенових агрегатів впливає також сила електростатичної взаємодії іонів у розплаві. За різних температур розплаву відносна роль цих факторів неоднакова. За температури вище лінії ліквідуса (лінія температур повного плавлення твердих фаз) вирішальну роль грає розмір груп, тому кислі шлаки, що мають великі силіцієві комплекси, дуже в'язкі. В інтервалі між температурами ліквідуса і солідуса (лінія солідуса, на фазових діаграмах об'єднує температури, при яких відбувається остаточна кристалізація розплаву) на в'язкість впливає не стільки розмір груп, скільки міцність кристалічних решіток, що утворилися. Чим вони міцніше, тим більше утворюється кристалів і тим вище в'язкість системи.

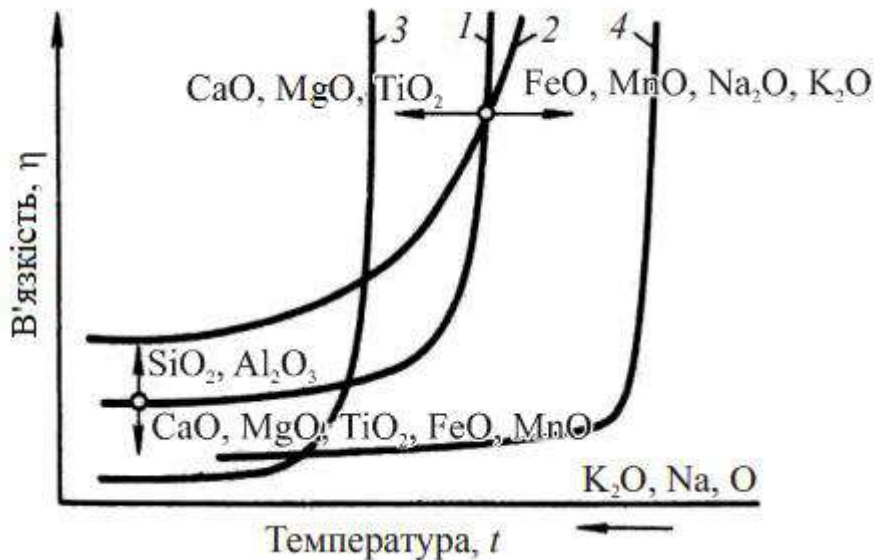


Рис. 4.2. Схема впливу добавок різних оксидів на в'язкість шлаків (1 – вихідний шлак; шлаки з добавками: 2 –  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3, 4 –  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ )

Залежно від співвідношення інших складових добавки  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  і  $\text{TiO}_2$  у розплав до певної межі знижують температуру кристалізації. Вище цієї межі зазначені оксиди підвищують температуру початку кристалізації шлаків. Оксиди  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  знижують температуру кристалізації.

Різна розріджуюча дія оксидів пояснюється неоднаковою кількістю іонів Оксигену в них за однієї і тієї ж маси. При 10%  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$  та  $\text{MgO}$ , наприклад, атомні кількості Оксигену відповідно становлять 178, 140 та 248 (рис. 4.3). При додаванні  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  підвищується в'язкість шлаку (рис. 4.2, крива 2), зі збільшенням концентрації  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  в'язкість гомогенних шлаків знижується (криві 3, 4). Однак, дуже рідкі до початку кристалізації, обидва шлаки (криві 3 і 4) застигають у короткому інтервалі температур.

*Ступінь рухливості (рідкотекучість)* – величина обернено пропорційна в'язкості шлакових розплавів.

*Газонасиченість.* У процесі плавки шлаки взаємодіють з пічною атмосферою і розчиняють газ, що міститься в ній.

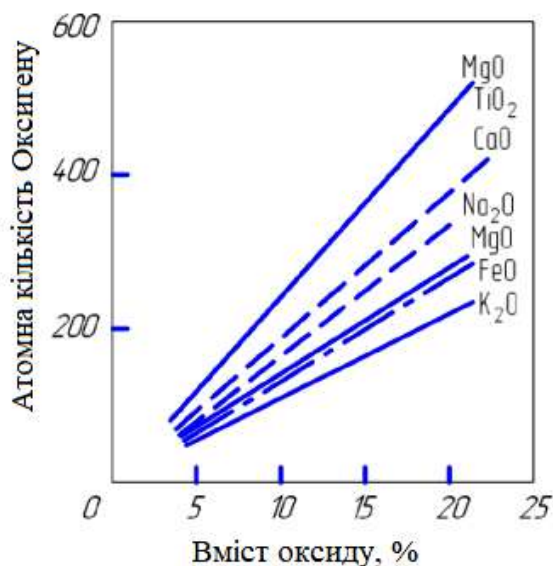


Рис. 4.3. Атомна кількість Оксигену ( $O^{2-}$ ), що вноситься в шлак різними оксидами

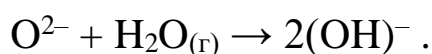
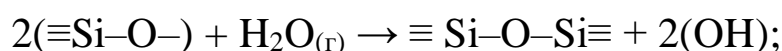
*Сульфур* вноситься переважно коксом. У доменній печі S присутній в основному у вигляді сполук  $H_2S$  та  $CaS$ . При цьому по висоті печі відбуваються безперервні оборотні фазові перетворення сполук Сульфуру. Сульфур розчиняється в шлаках з утворенням сульфідів, причому зі збільшенням основності шлаку розчинність S збільшується.

*Нітроген* міститься в шлаку в основному у вигляді  $N^{3-}$  і меншою мірою розчиняється із ціанідних сполук, причому при збільшенні основності шлаку і зменшенні парціального тиску кисню збільшується розчинність N в шлаку.

*Гідроген* у шлаках може бути як у гідроксильній, так і в гідридній формі, причому існування Гідрогену в гідроксильній формі пов'язане з розчинністю водяної пари в рідкому кислому шлаці і перебігом перетворень



Для основних шлаків характерні реакції



Після випуску із печі в процесі охолодження відбувається дегазація шлаку. Через швидке підвищення в'язкості шлаку частина

газів залишається в розплаві у вигляді бульбашок. Основними складовими газової фази в шлаках є CO, N<sub>2</sub> та пари води.

Загальна кількість газів, розчинених у розплаві, називають газонасиченістю шлаку. Газонасиченість доменних шлаків складає 700-900 см<sup>3</sup>/100 г; у середньому газова фаза містить, об. %: 24–51 CO; 49–76 N<sub>2</sub>; вміст H<sub>2</sub>O становить 2,6–6,2 мг на 1 г шлаку. У порах крім N<sub>2</sub> і H<sub>2</sub> можуть бути присутніми CO, CO<sub>2</sub> та невелика кількість H<sub>2</sub>S.

*Газотворність* – це кількість газів, що виділяються при переході розплаву з рідкого стану в твердий, віднесене до 100 г шлаку.

*Хімічний склад доменних шлаків* досить складний, в них зустрічаються до 30 різних хімічних елементів, вплив яких на властивості шлаку залежить від кількості оксиду в продукті. Переважними оксидами у шлаці є SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, MnO, FeO та SO<sub>3</sub>. Хімічний склад доменних шлаків наведено у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

**Хімічний склад доменних шлаків**

Шлак	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	FeO	M <sub>0</sub>
Доменний (кислий)	31,95	2,70	–	11,61	40,70	3,56	0,38	8,29	0,84
Доменний (основний)	30,85	1,12	0,02	2,63	40,54	4,83	0,93	4,12	1,35
Доменний (нейтральний)	36,25	4,12	–	10,62	45,12	1,21	0,24	5,17	1,01

За кислотністю доменні шлаки поділяються на кислі (з переважанням SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), основні (з переважанням CaO та MgO) та нейтральні (з вмістом приблизно рівної кількості кислотних та основних оксидів), що оцінюється *модулем основності* M<sub>0</sub>, %, за формулою:

$$M_0 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Більш точний запис цього модуля можна зробити з урахуванням всіх домішкових елементів, тобто.

$$M_o = \frac{\Sigma \text{ основні оксиди}}{\Sigma \text{ кислі та амфотерні оксиди}}.$$

П. І. Боженовим запропоновано використовувати як хімічну характеристику силікатів *емпіричний коефіцієнт основності*  $K_{\text{осн}}$ :

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

де чисельник показує кількість умовно вільного CaO, необхідного для утворення кальцій силікатів, а знаменник – кількість CaO для зв'язування SiO<sub>2</sub> в кальцій моносилікат.

Нейтральні шлаки містять 42–48% CaO. Для чорної металургії характерне підвищення основності шлаків у зв'язку із збільшенням вмісту в них MgO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO через вдосконалення технології.

За співвідношенням основних (CaO, MgO, MnO, FeO) та кислотних (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) оксидів шлаки поділяються на:

- основні шлаки  $M = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} > 1;$
- кислі шлаки  $M = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} < 1;$
- проміжні шлаки  $M = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} < 1;$   
 $M = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} > 1.$

*Мінералогічний склад шлаків.* При охолодженні вогненно-рідких шлаків залежно від швидкості процесу утворюється склоподібна або щільнокристалічна структура, що є складною мінеральною системою. У шлаках переважають силікати, алюмінати, алюмосилікати та сульфіди.

*Силікатну групу складають мінерали:*

- CaO·SiO<sub>2</sub> (кальцій метасилікат);
- 2CaO·SiO<sub>2</sub> (кальцій ортосилікат);
- 3CaO·2SiO<sub>2</sub> (ранкініт);
- CaO·MgO·2SiO<sub>2</sub> (монтичелліт);
- MgO·SiO<sub>2</sub> (кліноенстатит);

$2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$  (окерманіт).

*Алюмосилікати:*

$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  (геленіт);

$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (анортит);

$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  (силліманіт);

$3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  (муліт).

*Алюмінати кальцію:*

$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

$5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

а також

$\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$  (геденбергіт);

$\text{CaS}$  (ольдгаміт).

Найчастішими прикладами ізоморфізму є утворення  $\alpha$ -CS і  $\beta$ -CS (псевдоволастоніт і воластоніт). Поліморфізм  $\text{C}_2\text{S}$  має 5 різних модифікацій. З них найбільш вивчені  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$  (брідигіт),  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  (ларніт) і  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  (кальціоолівін, шеноніт).

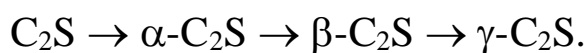
Звичайно, у кожній групі шлаків (основні, кислі, нейтральні) є найбільш характерні для неї мінерали. В основних шлаках: меліліт, що є твердим розчином окерманіту  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$  і геленіту  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , а також двокальцієвий силікат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ .

У кислих шлаках крім меліліту містяться воластоніт  $\beta$ - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  і анортит  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ .

Наявність силікатної та алюмінатних фаз у шлаках характеризує їх як матеріал, близький за складом до цементного клінкеру і, отже, здатний мати в'язучі властивості.

*Класифікація шлаків за швидкістю охолодження.* На активність та властивості шлаків впливає спосіб їхнього охолодження, що визначає різний ступінь кристалізації розплаву. За швидкістю охолодження доменні шлаки діляться на повільноохоложені (відвальні з кристалічною структурою) і швидкоохоложені (гранульовані зі склоподібною структурою).

*Основні шлаки* при повільному охолодженні мають щільну, добре закристалізовану структуру. У процесі охолодження високоосновних шлаків часто спостерігається явище поліморфізму, що супроводжується розсіпанням шлаку в тонкий порошок, причиною чого є перехід  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  у  $\gamma$ -модифікацію (так званий силікатний розпад):



Розплав 2130 °С 1456 °С 675 °С

В результаті грануляції шлак набуває склоподібної структури, знаходиться в нестійкому стані і є більш активним різновидом, оскільки має великий запас внутрішньої хімічної енергії.

В'язучі властивості доменних шлаків пов'язані з хімічним та мінералогічним складом, що визначають їх структурні особливості. У шлаках з  $M_o=1$  міститься приблизно 50–70% кристалітів, а високоосновні шлаки з  $M_o=1,3$  взагалі не можна отримати в склоподібному стані. У кислих шлаках зі значною кількістю глинозему, що мають високу в'язкість розплаву, навіть за повільного охолодження фіксується, головним чином, склоподібна структура.

Оцінка гідравлічних властивостей доменних гранульованих шлаків здійснюється за допомогою коефіцієнта якості  $K_я$ , який визначається за такими формулами:

- при вмісті MgO до 10%

$$K_я = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + TiO_2};$$

- при вмісті MgO більше 10 %

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

Залежно від коефіцієнта якості та хімічного складу доменні гранульовані шлаки поділяються на три сорти (таблиця 4.4).

Таблиця 4.4

#### Хімічний склад і $K_я$ в залежності від сорту шлака

Показники	Показники для сортів		
	I	II	III
$K_я$ , не менше	1,65	1,45	1,2
$Al_2O_3$ не менше, %	8,0	7,5	не нормується
MgO не більше, %	15,0	15,0	15,0
$TiO_2$ не більше, %	4,0	4,0	4,0
MnO не більше, %	2,0	3,0	4,0

*Шлакові скла.* За сучасними уявленнями шлакове скло не є аморфною, повністю ізотропною речовиною, як вважали раніше, представляючи його у вигляді затверділої безструктурної рідини. Насправді скло характеризується мікронеоднорідністю (рис. 4.4).

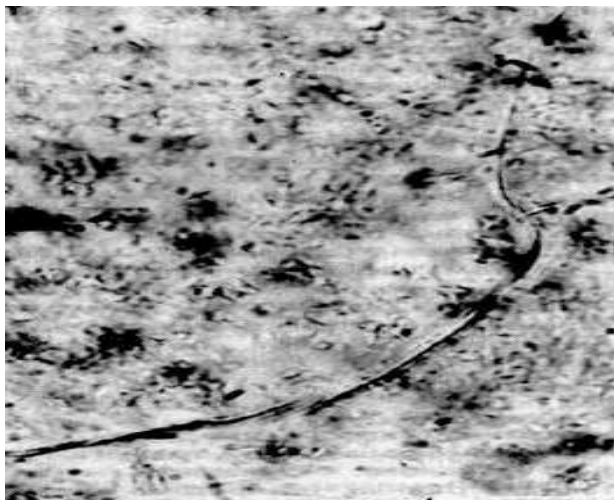


Рис. 4.4. Мікронеоднорідне шлакове скло із включеннями мікрокристалітів

Відповідно до іонної теорії рідкий шлак – це мікронеоднорідний розплав, що складається з простих катіонів ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  та інших катіонів-модифікаторів), аніонів Оксигена і Сульфура, а також стійких комплексних аніонів.

Комплексні аніони виду  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ,  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  і т.д. є тетраедром, у кутах якого знаходяться центри атомів Оксигену. У центрі тетраедра між чотирма атомами Оксигену знаходиться атом Силіцію або Алюмінію. Своїми вільними оксигеновими зв'язками комплексні аніони можуть взаємодіяти як один з одним, так і з катіонами-модифікаторами. Тетраедри можуть утворювати димери та політетраедричні ланцюги та шари (рис. 4.5).

Шлакові скла, як і всяке скло, не мають певної температури плавлення; при нагріванні вони поступово розм'якшуються і переходять у рідкий стан. Перебувають у термодинамічно нестійкому стані, вони виявляють здатність кристалізуватися. Однак кристалізація гальмується високою в'язкістю за звичайних температур і малою рухливістю великих аніонних радикалів, тому за звичайної температури шлакове скло зберігається в термодинамічно нестійкому стані невизначено довгий час.

Деякі доменні (основні) шлаки мають самостійні гідравлічні властивості, але повільно твердіють у звичайних умовах.

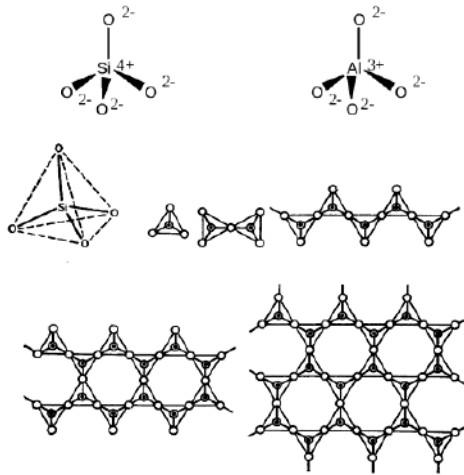


Рис. 4.5. Тетраедри  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , димери та політетраедричні ланцюги

Більшість шлаків навіть при найсприятливішому хімічному складі (ні швидкоохолоджені засткловані, ні тим паче повільноохолоджені закристалізовані шлаки) за температури до 15–25 °С майже не проявляють активності у взаємодії з водою і, отже, не твердіють.

*Активація шлаків.* Різко активізувати гідравлічні властивості шлаків можна шляхом введення різних добавок – активаторів та використання інтенсивної тепловологої обробки.

*Гідравлічна активність шлакових фаз зменшується наступним чином:*

- трикальцієвий силікат;
- алюмоферити кальцію;
- $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ;
- основне шлакове скло;
- меліліт;
- $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ;
- мервініт;
- монтичелліт;
- низькоосновні алюмосилікати та силікати кальцію:
  - анортит;
  - ранкініт;
  - псевдоволластоніт;
  - фаяліт;

– піроксени.

Тому цінність шлаку (або золи) тим вища, що більше в них гідравлічно активних фаз.

#### 4.2.3. Напрями застосування доменних шлаків

У галузі виробництва в'язучих речовин доменні шлаки можуть застосовуватися за напрямками:

- 1) як сировина для виробництва портландцементу;
- 2) як добавка до клінкеру при виробництві шлакопортландцементу;
- 3) при виробництві шлакових в'язучих з добавкою активаторів;
- 4) при виготовленні в'язучих речовин автоклавного твердіння;
- 5) при отриманні шлаколузних в'язучих.

Оскільки у склоподібних шлаків гідравлічна активність підвищена, то доменні шлаки, призначені для виготовлення в'язучих речовин, гранулюють шляхом швидкого охолодження водою, парою або повітрям.

*Грануляція доменних шлаків* – процес швидкого охолодження рідкого шлаку водою, парою чи повітрям. Мета грануляції – отримання склоподібних шлаків із високою гідравлічною активністю.

На металургійних заводах застосовують два способи грануляції шлаків – мокрий та напівсухий. *При мокрому способі грануляції* вогненно-рідкі шлаки зливають із шлаковозних ковшів у басейн із водою. Басейні установки – прямокутні бетонні резервуари об'ємом 450–800 м<sup>3</sup> розміщують поблизу доменних печей. При зіткненні струменя розплавленого шлаку з водою відбувається миттєве його охолодження, причому під впливом пари, що утворюється, і розчинених газів, що виділяються з шлаку, маса розпадається на дрібні зерна-гранули розміром до 5–10 мм. При мокрій грануляції на 1 т шлаку витрачається 2,0–2,5 м<sup>3</sup> води. З басейнів шлак подають до вагонів та інших транспортних засобів.

*Недоліки мокрого способу грануляції:*

- шлаки, що одержуються, мають високу вологість (20–30%), тому при їх перевезенні збільшується непродуктивне завантаження вагонів;

- необхідні підвищені витрати теплоти на сушіння шлаку (до 82 кг умовного палива на 1 т сухого шлаку);
- у зимових умовах внаслідок високої вологості шлаки у вагонах, бункерах та на відкритих складах можуть змерзатися, що спричиняє труднощі у роботі, простої вагонів та великі витрати праці на їх розвантаження.

*Напівсухий спосіб грануляції* ефективніший. Його здійснюють у барабанних, гідрударних, гідрожолобних та інших установках. Найбільш ефективні гідрожолобні установки. Їх переважно застосовують при грануляції шлаків поза доменним цехом. Для зниження кількості води застосовують водоповітряну грануляцію: до гідрожолоба через сопло вентилятором високого тиску подають повітря. Витрати води на таких установках близько 1,5 м<sup>3</sup> на 1 т шлаку; вологість гранульованого шлаку 5–7%.

Гранульовані доменні шлаки використовують:

- як матеріал для виготовлення змішаних гідравлічних в'язучих речовин (шлакового портландцементу, сульфатно-шлакового та вапняно-шлакового цементу);
- як компонент для виробництва портландцементу, а також як активну мінеральну добавку до портландцементу при його помелі;
- у вигляді наповнювачів при виготовленні бетонів.

Відвальні повільно охолоджені доменні шлаки донедавна застосовували у будівництві лише як заповнювачі при виготовленні легких та важких бетонів. Наразі встановлено можливість їх використання для виробництва шлакових цементів автоклавного твердіння, шлаколузких в'язучих.

### 4.3. Сталеплавильні шлаки

*Сталеплавильні шлаки* утворюються в процесі переробки чавуну на сталь. Кількість одержуваних сталеплавильних шлаків порівняно невелика – 7–10% від маси виплавленої сталі. Ці шлаки не гранулюються, а зливаються у відвали, де повільно остигають. При охолодженні через високу основність вони практично повністю кристалізуються і не містять скла. Фазовий склад мартенівських шлаків складніший порівняно з доменними. Використовують приблизно 25% сталеплавильних шлаків.

*Сутність процесу виплавки сталі.* Основні матеріали для виробництва сталі: передільний чавун та сталевий брухт (скрап).

Склад сталі відрізняється від чавуну зниженим вмістом Карбону та домішок, тому сутністю процесу є зниження вмісту Карбону та домішок шляхом їх окиснення та видалення в шлак. У сталеплавильній практиці особливе значення мають реакції окиснення. Кисень для протікання цих реакцій надходить з атмосфери, із залізняку або при продуванні ванни киснем.

*Розкислення* – переведення Оксигену в нерозчинний стан при додаванні елементів-розкислювачів: Силіцію, Мангану, Алюмінію. Схематично процеси, що протікають, показані на рис. 4.6.

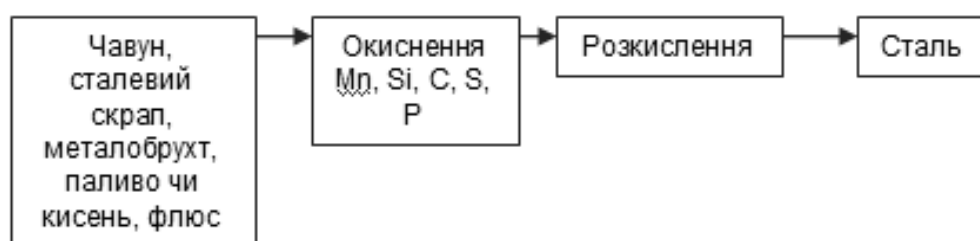


Рис. 4.6. Процеси виробництва сталі

*Способи виробництва сталі:* мартенівський, киснево-конвертерний та електросталеплавильний.

*Властивості сталеплавильних шлаків:*

- передають тепло від газової фази до металевої;
- живлять ванну металу киснем;
- захищають метал від поглинання азоту та водню та рафінують його від шкідливих домішок (сполук Сульфуру та Фосфору);
- мінімізують чад та механічні втрати металу.

*Формування шлаку* та його кінцевий склад залежать від способу та характеру переділу (кислий або основний). Переділ чавуну в сталь полягає в окисненні домішок, що містяться в ньому. При цьому неминуче окислюється частина заліза. Оксиди елементів, флюси і футеровка печі, що руйнується, утворюють неметалічну фазу – шлак. У ньому розчиняються забруднюючі домішки шихти (пісок, глина, іржа, доменний шлак).

*Склад шлаку.* У сталеплавильних шлаках завжди є Ферум у вигляді оксидів за рахунок окиснення металевого заліза (до 24%) та і у металевій фазі (до 20%), а також MnO (до 11%). Наявність металу в шлаках знижує вихід сталі та ускладнює переробку шлаків.

В результаті окиснення та рафінування металу, а також роз'їдання кладки в шлаках з'являються оксиди та сульфіди:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$  та ін.

*Мартенівський процес* ведуть на поду полум'яної відбивної печі з регенераторами (рис. 4.7). У піч завантажують шихту, чавун, брухт та інші компоненти, які під впливом факела палива, що спалюється, плавляться. Після розплавлення у ванну вводять різні добавки для того, щоб отримати метал потрібного складу. Готовий метал випускають у ківш та розливають. Плавильний простір обмежений знизу подиною, зверху зводом, а з боків – передньою та задньою стінками.

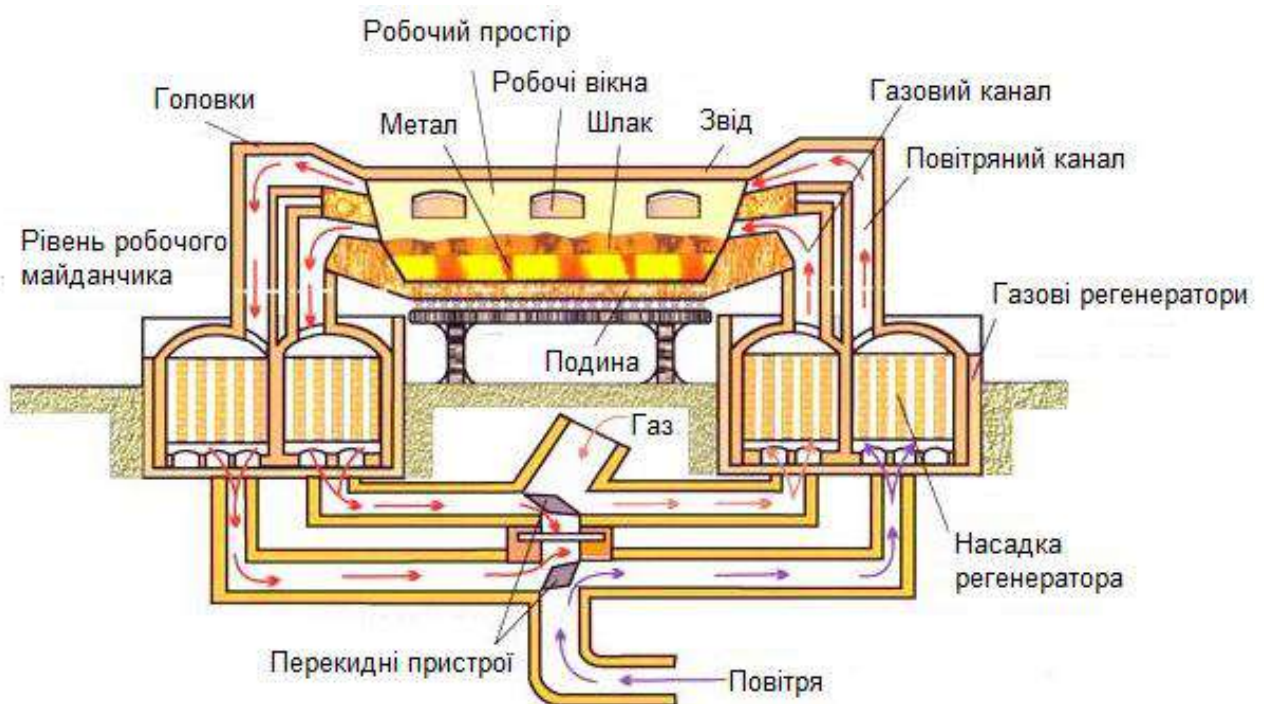


Рис. 4.7. Влаштування мартенівської печі

*Класифікація мартенівських шлаків залежно від періодів плавки:*

- первинні – кількість 50–70%,  $M_o = 1-2$ ;
- вторинні (кінцеві) – кількість 30–50%,  $M_o = 2-4$ .

*Класифікація мартенівських шлаків в залежності від основності футерування печі:*

- *основні шлаки* (їх більша кількість) більш ніж наполовину складаються із основних оксидів:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ . Кількісною характеристикою є основність  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$

$\text{CaO} : \text{SiO}_2 < 1$  – низькоосновні;

$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1,6\text{--}2,5$  – середньої основності;

$\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 2,5$  – високоосновні.

Якщо у шлаках підвищено вміст  $\text{P}_2\text{O}_5$ , то основність оцінюють критерієм  $\text{CaO} : (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)$ . Цей критерій використовується в процесах переділу високофосфористих чавунів.

• *кислі шлаки* складаються з  $\text{SiO}_2$  (50–65%) та основних оксидів:  $\text{FeO}$  (10–20%) і  $\text{MnO}$  (10–30%). Критерій кислотності  $\text{SiO}_2 : (\text{FeO} + \text{MnO})$ , при вмісті 3–15%  $\text{CaO}$  – відношення  $\text{SiO}_2 : (\text{FeO} + \text{MnO} + \text{CaO})$ .

*Мінералогічний склад мартенівських шлаків:*

беліт  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,

монтичелліт  $\text{CaO} \cdot \text{RO} \cdot \text{SiO}_2$  (где R – Fe, Mg, Mn),

периклаз  $\text{MgO}$ ,

ферити кальцію  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

алюмоферити кальцію  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

мервініт  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ,

силікокарнотит  $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,

томасит  $8\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ ,

фторапатит  $3(\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) \cdot \text{CaF}_2$ ,

магнезіальна шпинель  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,

ольдгаміт  $\text{CaS}$ ,

троїліт  $\text{FeS}$ .

Переважаючі фази, %: мервініт – 42, беліт – 12, шпинель – 1–2 %.

Мартенівські шлаки стійкі проти силікатного розпаду. Однак у високоосновних мартенівських шлаках зустрічаються модифікації  $\gamma$ -ортосилікату кальцію та вільне вапно, які викликають їх розтріскування та саморозпад. Ці явища особливо небезпечні при використанні щебеню з мартенівських шлаків у бетонах та асфальтобетонах. Локалізація руйнівної дії цих сполук досягається обробкою шлаку паром в закритих ємностях протягом 2–3 год або тривалою витримкою шлаку на повітрі протягом не менше 2 місяців.

*Конверторні шлаки* виходять у конверторних процесах одержання сталі в сталеплавильних агрегатах – конвертерах шляхом продування рідкого чавуну повітрям або киснем. Тепло, що виділяється при окисненні, підвищує температуру розплаву до

необхідної для розплавлення сталі, тобто конвертер не вимагає палива для роботи.

*Класифікація конвертерних процесів за способом підведення дуття:*

- знизу (безсемерівський, томасівський);
- зверху (киснево-конвертерний) (рис. 4.8);
- комбіноване продування.

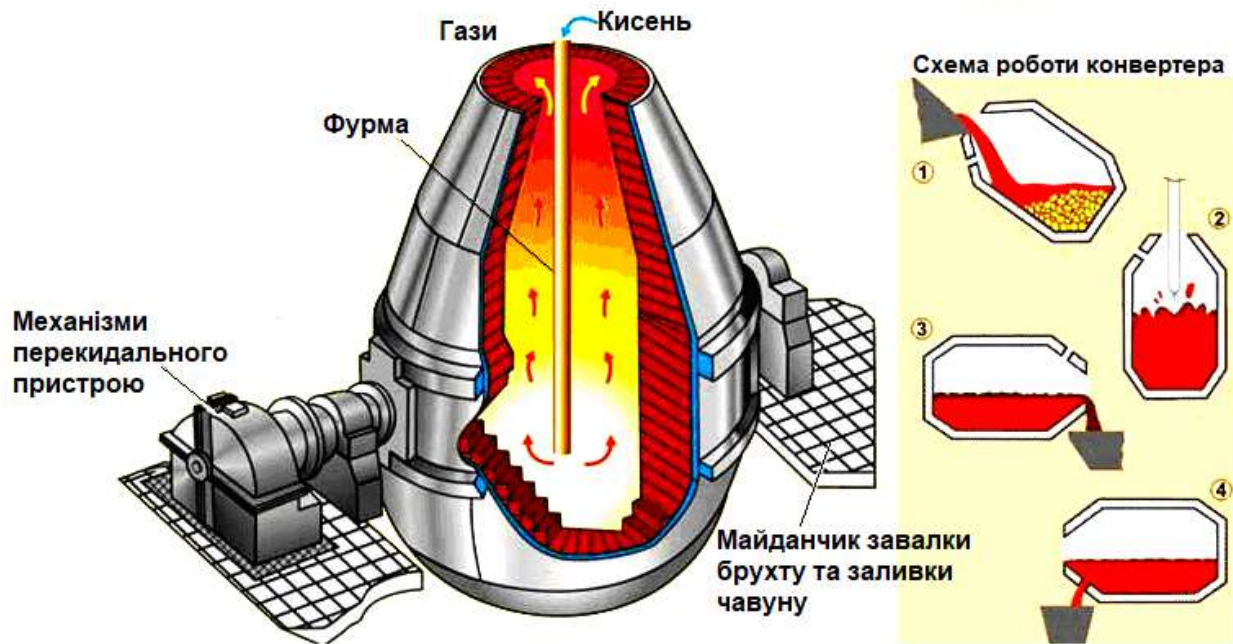


Рис. 4.8. Влаштування кисневого конвертора. Процеси: 1 – завантаження конвертера; 2 – продування киснем; 3 – злив шлаку; 4 – злив сталі

При вмісті в чавуні до 0,15% P конверторну плавку ведуть із одним шлаком; при вмісті P 0,15–0,3% вводять проміжний злив шлаку в процесі продування.

*Склад конверторних шлаків.* Конверторні шлаки характеризуються співвідношенням  $\text{CaO} : \text{SiO}_2 > 2,5$ .

У конверторних шлаках за рахунок підвищеної основності ( $\text{C:S} = 3$ ) міститься до 11%  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  і 32 %  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , 35% феритної фази і 22% оксидів RO (MgO, MnO, FeO), вільне вапно. Мінералогічний склад сталеплавильних шлаків близький до складу мінералів портландцементного клінкеру, тому самі шлаки мають в'язучі властивості і можуть бути сировиною для виробництва різних в'язучих речовин.

*Електросталеплавильні шлаки* утворюються при виплавці сталі в електропечах металургійних комбінатів. Електросталеплавильний шлак як багатокомпонентна система з високорозвиненою поверхнею, нестабільним хімічним та мінеральним складом, нестійкою структурою, схильною до силікатного розпаду, високим вмістом заліза та металевих включень, був найменш затребуваним у промисловості будівельних матеріалів, а його переробка стримувалася відсутністю спеціального надійного обладнання та ефективних процесів сортування, подрібнення та вилучення металу. Незважаючи на хімічний склад, близький до складу портландцементу, він не має в'язучих властивостей, нездатний до самостійного твердіння і набору міцності, оскільки фази  $C_2S$ , що є в його складі, знаходяться в закристалізованому стані і при взаємодії з водою не гідратуються.

Поряд з оксидами  $FeO$ ,  $MnO$ ,  $SiO_2$  в шлак переходить вапно, що завантажується в електропіч в кілька прийомів. У шлаці утворюється фосфор оксид – продукт дефосфорації металу.

До кінця періоду плавлення шихти в електропечі шлаки мають наступний склад, %: 32–44  $CaO$ , 16–25  $SiO_2$ , 8–14  $MgO$ , 6–10  $MnO$ , 10–14  $FeO$ , 0,6–1,2  $P_2O_5$ , метал до 12 %.

Щоб уникнути зворотного переходу фосфору зі шлаку в метал, більше половини шлаку зливають і потім наводять новий шлак, завантажуючи вапно і, при необхідності, плавииковий шпат і бій шамотної цегли.

*Використання електросталеплавильних шлаків* вимагає попереднього вилучення металу. У будівництві шлаки використовують у вигляді щебеню та граншлаку. Додаток тонкомолотого електросталеплавильного шлаку надає асфальтобетону підвищену механічну міцність, здатність до пружних та пластичних деформацій, дозволяє підвищити терміни служби та забезпечити високі транспортно-експлуатаційні властивості автомобільних доріг.

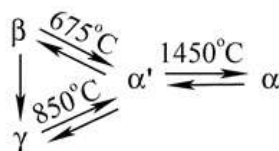
Однак одержання з електросталеплавильних шлаків в'язучих неможливо без додаткового підвищення їх гідравлічної активності, тому вони практично не використовуються для безклінкерних в'язучих речовин.

## 4.4. Види розпадів шлаків

*Розпад шлаків* – це мимовільний процес, що протікає при їх повільному охолодженні. Для доменних шлаків можливий силікатний та сульфідний розпад. Для сталеплавильних шлаків – силікатний, вапняний, магнезійний та залізистий розпад.

### 4.4.1. Види розпадів доменних шлаків

*Силікатний розпад* обумовлений наявністю  $C_2S$  у доменному шлаку. В інтервалі температур від 0 до 1500 °C існує 5 кристалічних форм  $C_2S$ . Розпад шлаку відбувається при переході  $C_2S$  з  $\beta$ -форми в  $\gamma$ -форму зі збільшенням об'єму приблизно на 12%. Час і температура переходу (630–680 °C) залежать від швидкості охолодження, розміру зерен, тиску, кількості та виду домішок, механічних навантажень та ступеня стабілізації.



*Двокальцієвий силікат*  $2CaO \cdot SiO_2$  – сполука, що має складний і до кінця не вивчений поліморфізм. Сполука існує в чотирьох поліморфних формах:  $\alpha$ ,  $\alpha'$  (бредигіт),  $\beta$  (ларніт) і  $\gamma$  (шеноніт, кальціоолівін). Три з них мають температурні області стабільного існування: низькотемпературна  $\gamma$ -форма (до 850 °C),  $\alpha'$ -форма (850–1450 °C) і високотемпературна  $\alpha$ -форма (1450–2130 °C). Четверта  $\beta$ -форма при звичайному тиску немає температурної області стабільного існування, тобто є метастабільною (нижче 675 °C). При охолодженні  $\alpha'$ -форма спочатку перетворюється на метастабільну  $\beta$ -форму, а остання у стійку за низької температури  $\gamma$ -форму.

Перехід  $\beta \rightarrow \gamma$  супроводжується значним зменшенням щільності та збільшенням питомого об'єму (на ~13%), що призводить до саморозсипання спечених препаратів  $2CaO \cdot SiO_2$  (силікатний розпад з утворенням доменного борошна).

$2CaO \cdot SiO_2$  у природі зустрічається рідко у вигляді мінералів ларніту ( $\beta$ ) та бредигіту ( $\alpha'$ ).  $\beta$ - $2CaO \cdot SiO_2$  є другою за важливістю складовою портландцементу, проте в ньому присутня не чиста фаза, а твердий розчин (беліт) на основі решітки  $\beta$ - $2CaO \cdot SiO_2$ . Двокальцієвий силікат у різних поліморфних формах часто входить

до складу металургійних шлаків, а також до складу магнезито-доломітових вогнетривів.

У портландцементі синтезується саме  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , що має гідравлічну активність, тому необхідно запобігати силікатному розпаду.  $\gamma$ -форма не твердіє. Зафіксувати двокальцієвий силікат як беліт, тобто запобігти переходу  $\beta \rightarrow \gamma$  можна, використовуючи наступні прийоми:

- з допомогою кристалохімічної стабілізації, тобто за рахунок введення до структури малих добавок  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  і т.д.

- за рахунок правильного вибору температурної області утворення фази при синтезі цементу в печі, а саме найбільш стійким до силікатного розпаду є беліт, отриманий за температур  $1050\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$

- за рахунок термічної стабілізації, а саме за рахунок різкого охолодження клінкеру.

Так як  $\text{C}_2\text{S}$  становить лише невелику частину маси шлаку, то для його руйнування він має подолати значний опір. Цим пояснюється розпад, що відбувається іноді після осадження. Шлаки, що пролежали у відвалах і не розпалися, вважаються стійкими. Існують різні хімічні та структурні критерії оцінки стійкості шлаків до силікатного розпаду.

*Хімічні критерії.* Нестійка  $\beta$ -форма  $\text{C}_2\text{S}$  утворюється при охолодженні доменного шлаку, що містить  $\text{CaO} > 43\%$ ,  $M_0$  близько 2. У цих умовах склоподібна фаза не утворюється навіть при швидкому охолодженні. Вміст мінералу  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  має бути не менше 35 %.

За іншими оксидами шлаку також є обмеження. Це пояснюється тим, що підвищення вмісту оксидів  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  та інших зменшує відносний вміст  $\text{CaO}$  в шлаку, і можливість утворення  $\text{C}_2\text{S}$  знижується. Наприклад, при 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  шлак може містити до 50%  $\text{CaO}$  і бути стійким. Шлак практично не розпадається при вмісті  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вище 11% або  $\text{MgO}$  вище 12 % в результаті утворення геленіту –  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  і окерманіту –  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , тому частина кристалів  $\text{C}_2\text{S}$  зберігається в нестійкій  $\beta$ -формі, що уповільнює розпад шлаку.

На рис. 4.9 представлено діаграми Хартмана і Ланге, які достатньою мірою характеризують стійкість доменних шлаків різних складів і можуть бути використані для аналізу їх схильності

до силікатного розпаду. Діаграми побудовано в координатах CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4.9а), CaO–MgO (рис. 4.9б) і CaO–SiO<sub>2</sub> (рис. 4.9в).

На діаграмі в координатах CaO–SiO<sub>2</sub> (рис. 4.9а) нанесені склади доменних шлаків. Це дозволило виявити межі вмісту CaO, що характеризують області розпаду та стійкості. При 44,5–47,0% CaO шлаки схильні до розпаду, при <44,5% CaO стійкі і за >47,0% CaO повністю розпадаються. При вмісті 34–44% SiO<sub>2</sub> ці дані справедливі для шлаків з різними концентраціями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MgO (рис. 4.9).

Як видно із рис. 4.9 а, б, до силікатного розпаду схильні шлаки з підвищеним вмістом CaO (46–49%). Збільшення концентрації оксидів алюмінію і магнію в шлаках зрушує їх в область стійких. Шлаки більшості південних заводів України відрізняються високим вмістом CaO (до 49%) та порівняно високими концентраціями оксидів магнію (до 3–5%) та алюмінію (до 6–10%). Структура таких шлаків є нестійкою. Шлаки з нижчою основністю (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,0/4,0–1,1) при вмісті 40–42 % CaO та з вищими концентраціями алюмінію (до 10–15%) та магнію (до 8–12%) , як і слід було очікувати, розташовані в області стійких станів.

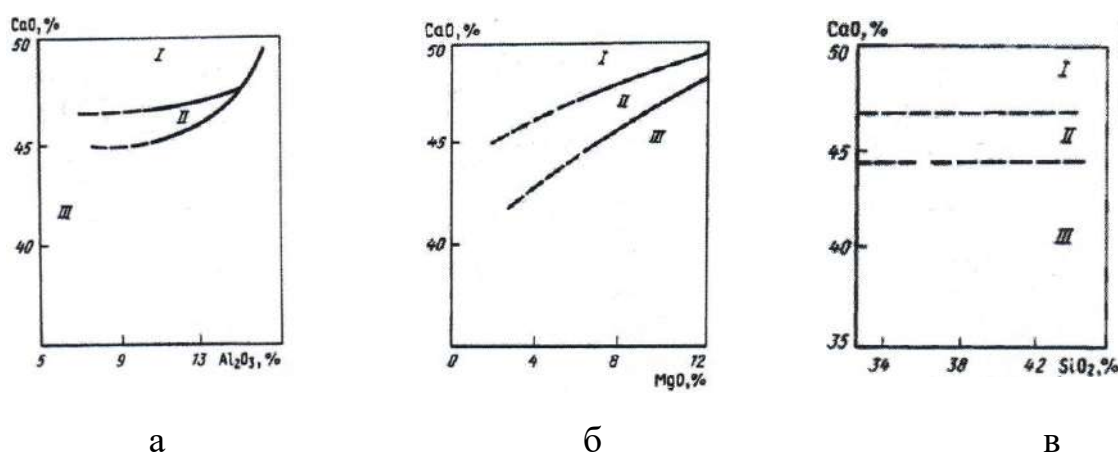
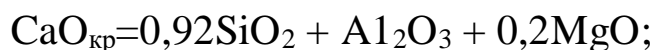


Рис. 4.0. Діаграми Хартмана і Ланге – області існування доменних шлаків, що повністю розпадаються (I), схильних до розпаду (II) та стабільних (III) залежно від вмісту у шлаках: а – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – MgO; в – SiO<sub>2</sub>

*Структурні критерії.* Розпад шлаків із C<sub>2</sub>S не є неминучим. Встановлено, що шлак із C<sub>2</sub>S, що первинно виділився з розплаву, розпадається легше, ніж шлак із C<sub>2</sub>S, що виділився з залишкового розплаву. Це пояснюється стабілізацією C<sub>2</sub>S, що виділився з залишкового розплаву, великим вмістом домішок, більшим, ніж у шлаку, що первинно виділився.

*Перевірка схильності до розпаду проводиться за величиною  $\text{CaO}_{\text{кр}}$ :*



Якщо  $\text{CaO} > \text{CaO}_{\text{кр}}$ , то проводять мікроскопічні дослідження. Шлаки, що розпадаються, повинні мати кристали  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  неправильної форми з паралельними штрихами або такими, що перетинаються. Критичний розмір зерен  $\beta$ -форми, стабільний за нормальної температури, дорівнює 5 мкм. Тому шлаки, що містять дрібнокристалічний  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , схильні до фізичної стабілізації і не розпадаються.

*Хімічна стабілізація шлаків від силікатного розпаду.* Стабілізувати шлак можна і хімічним способом – шляхом введення добавок, що містять катіони  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ , які не утворюють власних мінералів, а входять до кристалічної решітки  $\text{C}_2\text{S}$ . Алюміній, титан та  $\text{Fe}^{3+}$  не стабілізують  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ .

Повільно охолоджені шлаки з вторинним  $\text{C}_2\text{S}$  стабільні, якщо в них введено не менше 1% лугу та фосфорного ангідриду. Шлаки з первинним  $\text{C}_2\text{S}$  незалежно від швидкості охолодження стабільні, якщо сума цих добавок не менше 1,5%. Вміст деяких добавок, що повністю стабілізують розпад, %: К – 0,83; Na – 1,75; V – 2,20; Cr – 1,24; Mn – 0,88;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,08;  $\text{SO}_3$  – 0,5.

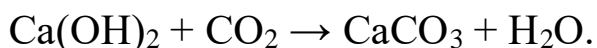
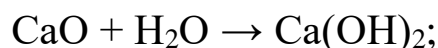
*Сульфідний розпад доменних шлаків* обумовлений наявністю ольдгаміту  $\text{CaS}$ , троїліту  $\text{FeS}$  та алабандину  $\text{MnS}$ . При взаємодії з водою відбувається повний гідроліз ольдгаміту з утворенням кальцій гідроксиду та виділенням сірководню:



Сульфіди Мангану та Феруму(II) також гідролізуються в нейтральному середовищі. Гідроліз  $\text{MnS}$  та  $\text{FeS}$  супроводжується збільшенням об'єму шлаку на 24–38%, що може призвести до його розпаду. Критерій оцінки стійкості доменних шлаків до сульфідного розпаду наступний: вміст  $\text{FeO}$  чи  $\text{MnO}$  – трохи більше 1,5–3%, сульфідного Сульфура – трохи більше 0,5–2%.

#### 4.4.2. Види розпадів сталеплавильних шлаків

*Види розпадів сталеплавильних шлаків:* вапняний, силікатний магнезіальний і залізистий розпади. Причиною найбільш поширеного *вапняного розпаду* (вивітрювання) сталеплавильних шлаків є гідратація неасимільованих включень вільного вапна CaO з подальшою карбонізацією Ca(OH)<sub>2</sub>, що утворюється:



Процес гідратації супроводжується збільшенням об'єму майже на 100% у перерахунку на вапно, що призводить до розтріскування або руйнування шлакових матеріалів.

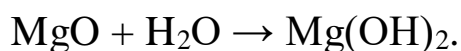
Основним джерелом вільного вапна в шлаку є неасимільоване вапно, що додається по ходу плавки великими фракціями. Іншим джерелом CaO в основних мартенівських шлаках є розкладання трикальцієвого силікату на C<sub>2</sub>S і CaO:



При збільшенні швидкості охолодження, зниженні основності (CaO/SiO<sub>2</sub>) та збільшенні вмісту ферум оксиду швидкість вапняного розпаду зменшується.

*Силікатний розпад* сталеплавильних шлаків також відбувається при переході двокальцієвого силікату з β-форми в γ-форму. У цих шлаках здебільшого містяться оксиди, які є стабілізаторами високотемпературних форм β-C<sub>2</sub>S, найчастіше P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Встановлено, що у сталеплавильних шлаках, що містять понад 0,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, β-C<sub>2</sub>S стійкий. Близько половини електросталеплавильних шлаків при охолодженні на повітрі піддається мимовільному розпаду через перехід β-C<sub>2</sub>S в γ-форму.

*Магнезіальний розпад* сталеплавильних шлаків відбувається при гідратації периклазу MgO та супроводжується значним збільшенням об'єму:



Периклаз є постійно присутнім мінералом основних мартенівських шлаків.

В останні роки у конвертерному процесі почали використовувати матеріали з високим вмістом магній оксиду, тому в конвертерному шлаку спостерігається вільний магній оксид, особливо при повільному охолодженні шлаку. Магній оксид гідратується набагато повільніше, ніж негашене вапно, та сприяє розпаду шлаків через тривалий час (протягом кількох років), тому магнезійний розпад спостерігається у шлаках навіть при розробці старих відвалів.

*Залістий розпад* сталеплавильних шлаків відбувається за рахунок гідролізу FeS:



Стійкість шлаків проти залістого розпаду має місце за вмістом 1,5–3,0% FeO і за наявності Сульфуру трохи більше 1%.

#### **4.5. Шлаки феросплавних виробництв**

Феросплавні шлаки, незважаючи на можливість широкого застосування, поки що знайшли лише обмежене використання. Найбільша кількість вироблених феросплавів припадає на частку феросиліцію, феромарганцю, ферохрому та феронікелю. При цьому вихід шлаку становить приблизно 6–10% від маси феросплаву.

Багато шлаків за хіміко-мінералогічним складом близькі до портландцементного і глиноземистого клінкеру і можуть замінити зазначені в'язучі речовини.

Завдяки високому вмісту CaO у деяких феросплавних шлаках виявляється C<sub>2</sub>S у β- та γ-формі; шлак піддається силікатному розпаду, при цьому утворюється високодисперсний порошок β-C<sub>2</sub>S з питомою поверхнею до 2000 см<sup>2</sup>/г.

Окрім C<sub>2</sub>S у β- та γ-формі ферохромові шлаки містять до 10% залізохромової шпинелі, незначну кількість мервініту, периклазу та кальцій хроміту. Подібні шлаки активні і виявляють в'язучі властивості в процесі тепловологої обробки, що дозволяє вважати їх сировиною для виробництва безвипалювальних в'язучих речовин автоклавного твердіння.

Шлаки виробництва рафінованого ферохрому використовуються як мінеральний порошок – заповнювач бітумних замазок, мастик, асфальтобетону та силікатних автоклавних виробів.

## 4.6. Нікелеві та мідеплавильні шлаки

*Шлаки нікелевого виробництва* за мінералогічним складом являють собою особливу групу. Своєрідні особливості мінералоутворення в нікелевих шлаках полягають у виділенні різновиду магнезіально-залізистих піроксенів – кліноферосіміту (багатого  $\text{FeSiO}_3$ ) твердого розчину ряду  $\text{MgSiO}_3\text{--FeSiO}_3$ . Крім піроксенів у шлаках зустрічаються сульфіди (переважно піротин), периклаз  $\text{MgO}$ , магнетит  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , хромово шпинель  $(\text{Fe}^{+2}, \text{Mg})\cdot(\text{Fe}^{+3}, \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ . Сумарний вміст мінералів у шлаці не перевищує 5–6%, переважаючою фазою є скло магнезіально-залізистого складу (90–95%). Ці шлаки відносяться до категорії кислих з низьким модулем основності (від 0,14 до 0,45) і містять 20–40% ферум оксидів, що визначає їх властивості та обмежує застосування як в'язучих речовин.

Кислий характер шлаків вимагає збагачення їх відсутніми компонентами, головним чином  $\text{CaO}$ , у результаті посилюється можливість утворення силікатної фази за рахунок взаємодії  $\text{CaO}$  з кремнеземом шлаку. Таким чином, нікелеві шлаки є сировиною для змішаних в'язучих речовин (автоклавного твердіння), а також можуть бути використані як заповнювачі для бетонів (подрібнені відвальні і гранульовані шлаки).

*Мідеплавильні шлаки* відносяться до категорії високозалізистих з низьким вмістом основних оксидів. Ці шлаки бувають як гранульованими, так і відвальними.

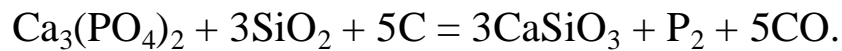
Відвальні шлаки представлені мінералами групи піроксенів (діопсид-геденбергіт), фаялітом  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Близько 30% цих мінералів знаходиться у склоподібній фазі.

У гранульованих шлаках переважає шлакове скло, кристалічні фази (піроксени, фаяліт) займають другорядне становище.

Всі шлаки мідеплавильних виробництв відносяться до категорії кислих з низьким  $M_o$  самостійних в'язучих властивостей не мають, але можуть служити сировиною для в'язучих речовин автоклавного твердіння при введенні в них відповідного активатора.

## 4.7. Електротермофосфорні шлаки

*Електротермофосфорні шлаки (ЕТФ)* – техногенні відходи, що утворюються при термічному способі одержання жовтого фосфору шляхом нагрівання (1450–1550 °С) в електропечах (рис. 4.10) фосфатної мінеральної сировини (фосфорити та апатити) з піском та коксом:



Вихід шлаків: 10–12 т на 1 т фосфору.

Властивості шлаків:  $M_o = 1-1,3$ ; низький вміст оксидів Al і Fe.

ЕТФ-шлаки діляться на гранульовані та відвальні.

*Гранульовані ЕТФ-шлаки* утворюються при швидкому охолодженні розплаву шлаку. Ці шлаки характеризуються

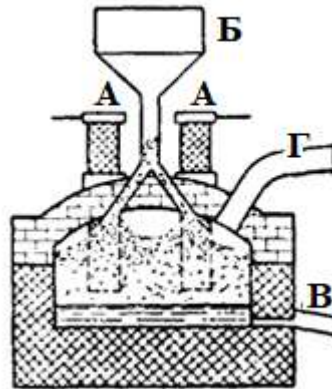


Рис. 4.10. Електропеч для одержання фосфору: А – вугільні електроди; Б – завантаження суміші фосфорної сировини, піску та коксу; В – виведення рідкого шлаку; Г – виведення парів фосфору

переважанням прозорого безбарвного скла (90–98%) метасилікатного складу з мікронеоднорідною будовою; кристалічна фаза – псевдоволластоніт  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Відношення  $\text{CaO}$  до  $\text{SiO}_2$  у шлаках коливається від 1 до 1,3.

Хімічний склад шлаків повинен задовольняти наступним вимогам (вміст, %):

$\text{SiO}_2$  не менше 38;

$\text{CaO} + \text{MgO}$  не менше 3;  $\text{P}_2\text{O}_5$  трохи більше 2,5;

$\text{Al}_2\text{O}_3$  трохи більше 3,3;

F трохи більше 3.

За своїми властивостями гранульовані фосфорні шлаки ідентичні доменним, тому можуть бути використані як сировина для в'язучих речовин.

*Відвальні (закристалізовані) ЕТФ-шлаки* містять кристалічні псевдодоластоніт, ранкініт, ольдгаміт, флюорит та силікофосфати.

Використовуються як сировина для ПЦ клінкеру.

#### **4.8. Відходи виробництва глинозему**

*Переробка бокситів у глинозем* – оксид алюмінію  $Al_2O_3$ , що є білим розсипчастим порошком. Основним способом отримання глинозему у світі є метод Байєра, близько 90% глинозему у світі виробляються саме так. Цей спосіб можна використовувати тільки при переробці високоякісних бокситів з порівняно низьким вмістом домішок – насамперед кремнезему, з кремнієвим модулем  $Al_2O_3/SiO_2$  більше 5–7.

*Метод Байєра* заснований на наступному: кристалічний алюміній гідроксид, що входить до складу бокситу, добре розчиняється за високої температури в розчині  $NaOH$  високої концентрації (вилуговування), а при зниженні температури та концентрації розчину знову кристалізується. При цьому уникають переведення в розчин інших складових бокситу ( $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  та ін.). В основі способу лежить оборотна хімічна реакція:



Сторонні сполуки, що входять до складу бокситу (так званий баласт), не переходять при цьому в розчинну форму, вони перекристалізуються і випадають в осад до того, як проводиться кристалізація алюміній гідроксиду. Тому після розчинення алюміній гідроксиду баласт легко може бути відокремлений – це червоний шлам – тонкошаркова, неоднорідна, нелипка середньої твердості частково зцементована суміш із широким діапазоном гранулометричного складу. Вологість шламів 20–70%, тому вони можуть використовуватись після підсушування.

За хімічним складом бокситовий червоний шлам є алюмосилікатним матеріалом, %:

$SiO_2$  – 6–8;

$Al_2O_3$  – 15–18;

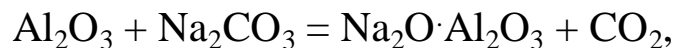
$Fe_2O_3$  – 24–48;

CaO – 8–15;

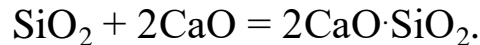
Na<sub>2</sub>O – 4–7.

Малий вміст беліту не дозволяє застосовувати шлам як основну сировину у виробництві в'язучого. Шлам використовується як добавка, що знижує силікатний модуль сировинної суміші, для отримання автоклавних бетонів.

*Спосіб спікання* застосовують для отримання глинозему з висококремнистих (> 6–8% SiO<sub>2</sub>) бокситів з кремнієвим модулем менше 5–7 і з нефелінових руд (нефелін (Na,K)AlSiO<sub>4</sub>). Сутність способу полягає в отриманні твердих алюмінатів шляхом їх спікання за високих температур (~ 1300 °C) і з подальшим вилуговуванням отриманого спеку. Боксит і вапняк після дроблення подрібнюють у млинах у середовищі оборотного содового розчину з добавкою свіжої соди Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, отримуючи пульпу з вологістю 40%. При нагріванні алюміній оксид перетворюється на водорозчинний натрій алюмінат:

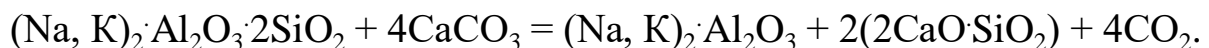


а кремнезем зв'язується в малорозчинні силікати:



З содою реагує також Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> бокситу, утворюючи Na<sub>2</sub>O·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ці хімічні сполуки спікаються, утворюючи спек. Після випалювальної печі спек охолоджують у холодильниках, дроблять до крупності 6–8 мм і направляють на вилуговування.

*Одержання глинозему із нефелінів.* Нефеліновий концентрат або руду та вапняк після дроблення розмелюють у водному середовищі, отримуючи пульпу для спікання. У зв'язку з наявністю у складі нефеліну лугів не потрібні добавки соди у шихту. У процесі нагрівання нефелін взаємодіє з вапняком:



В результаті цієї реакції Na<sub>2</sub>O і K<sub>2</sub>O, що входять до складу нефеліну, забезпечують переведення глинозему у водорозчинні алюмінати, а CaO зв'язує кремнезем в малорозчинний двокальцієвий силікат.

Різновиди шламів, одержуваних під час спікання, в залежності від складу сировини представлені на рис. 4.11. За

гранулометричним складом висушені шлами подібні до дрібнозернистих пісків.

*Гідрогранатові шлами* – техногенний відхід глиноземного виробництва, що містить як основну фазу кальцій гідрогранат складу  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$ , де  $x = 0,1-0,25$ . На основі кальцій гідросилікоалюмінатів типу  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (1,5-2x)\text{H}_2\text{O}$  отримано ливарний цемент шляхом випалу гідрогранатового шламу глиноземного виробництва за температури  $400-500\text{ }^\circ\text{C}$  з подальшим тонким подрібненням. Цемент використовується для приготування ливарних форм та стрижнів.

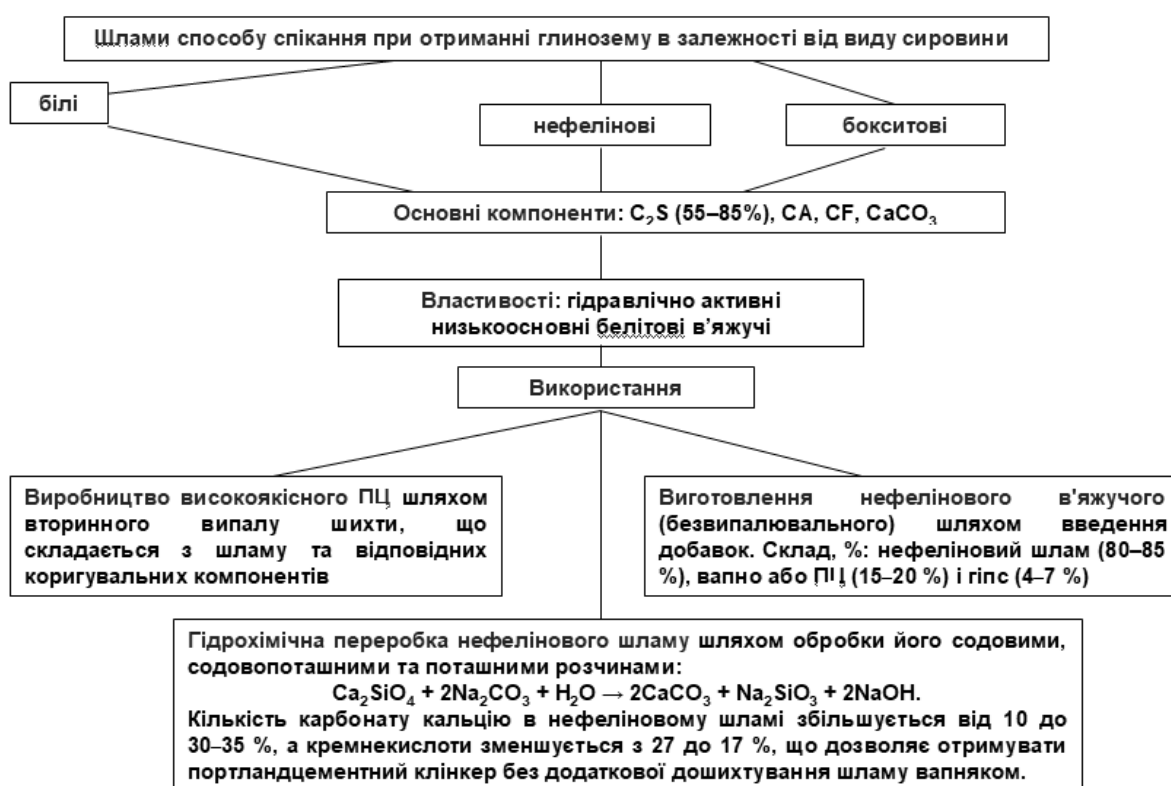


Рис. 4.11. Різновиди шлаків, одержуваних під час спікання, залежно від складу сировини

### Завдання для самоконтролю

1. Які чинники впливають на склад та властивості шлаків?
2. У яких процесах утворюються шлаки чорної та кольорової металургії. Назвіть види доменних шлаків.
3. Надайте характеристику шлаків кольорової металургії, що використовуються у виробництві будівельних матеріалів: процеси

утворення, хімічний склад, гідравлічна активність. Вкажіть кількісні критерії якості металургійних шлаків як сировинних матеріалів.

4. Опишіть сировинну базу та сутність доменного процесу. Яким чином утворюються доменні шлаки? Перелічіть оксиди, з яких складаються доменні шлаки.

5. За якими кількісними показниками можна оцінити кислотність шлаків? Назвіть групи шлаків за кислотністю.

6. Охарактеризуйте групи доменних шлаків за швидкістю охолодження. Як пов'язані кількість скла у шлаках та їх кислотність?

7. Від кількості якого оксида змінюється розрахункова формула коефіцієнта якості для оцінки гідравлічних властивостей доменних гранульованих шлаків? Скільки сортів шлаків виділяють за показником  $K_y$ ?

8. Надайте розгорнуту характеристику шлаковим склам.

9. Опишіть механізм грануляції доменних шлаків. Які недоліки та переваги методів грануляції?

10. Як утворюються сталеплавильні шлаки? Надайте характеристику їх властивостям і складу.

11. Порівняйте спосіб утворення, хімічний склад і стійкість до розпаду маретнівських та конверторних шлаків.

12. Які види розпаду властиві доменним шлакам, а які – сталеплавильним? Поясніть механізи протікання силікатного розпаду шлаків.

13. Назвіть хімічні та структурні критерії стабільності шлаків до силікатного розпаду. Поясніть принцип використання діаграм Хартмана і Ланге.

14. Для яких шлаків характерні магнезіальний, вапняний, залізистий та сульфідний розпади? У чому полягає сутність процесів?

15. З чим пов'язана гідравлічна активність шлаків феросплавних виробництв?

16. Надайте характеристику нікелевим та мідеплавильним шлакам як сировинної бази виробництва в'язучих речовин.

17. Відход переробки бокситу у глинозем – червоний шлам є алюмосилікатним матеріалом. Назвіть напрямки, за якими він може використовуватися у виробництві в'язучих речовин.

## Розділ 5

# АЛЮМОСИЛКАТНІ ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ВИРОБНИЦТВА СКЛАДНОГО СКЛАДУ. ШЛАКИ ГІРНИЧОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ТА ПАЛИВНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

### 5.1. Відходи гірничої промисловості та збагачення руд

На численних гірничо-металургійних збагачувальних комбінатах (ГЗК) накопичується величезна кількість відходів у вигляді «хвостів» збагачення різних руд. «Хвости» є високодисперсним піском з розміром частинок менше 0,3–0,5 мм.

Мінералогічна їх частина складається головним чином із кварцу  $\text{SiO}_2$ , польового шпату, кальциту  $\text{CaCO}_3$ , слюди, каоліну. Польові шпати – група породоутворюючих мінералів з класу силікатів, представники твердих розчинів потрійної системи ізоморфного ряду  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , кінцеві члени якої відповідно – ортоклаз, альбіт, анортит.

Слюди – група мінералів-алюмосилікатів, що володіють шаруватою структурою.

Каолін – біла глина, що складається з мінералу каолініту  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Відходи ГЗК доцільно використовувати як заповнювачі і тонкодисперсний кремнеземистий компонент в силікатних важких і пористих бетонах.

#### *5.1.1. Відвальні породи вугледобутку як вторинна сировина*

За ступенем негативного впливу на біосферу вугільна промисловість лідирує серед інших галузей. Враховуючи специфіку Донбаського регіону, першочерговим завданням є утилізація відходів вугледобувної галузі, оскільки поклади горілої породи у вигляді териконів або відвалів у Донбасі за наближеними оцінками перевищують 1 млрд т. В даний час на Донбасі є близько 1300 териконів вугільних шахт, з них для 355 характерні процеси самозаймання вугілля. У складі відвалів найбільш поширені такі

оксида:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , а також С. Відсотковий вміст сполук наведено у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

**Хімічний склад відвальних порід вуглевидобутку**

Негорілі породи		Горілі породи	
Хімічна сполука	Масова частка, %	Хімічна сполука	Масова частка, %
$\text{SiO}_2$	38,14–45,3	$\text{SiO}_2$	48,4–58,7
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,74–19,94	$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,1–29,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	8,13–8,58	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,0–7,9
$\text{TiO}_2$	0,66–0,95	$\text{CaO}$	0,6–5,2
$\text{CaO}$	0,85–1,33	$\text{MgO}$	0,93–2,7
$\text{MgO}$	1,21–1,33	$\text{TiO}_2$	0,85–1,49
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,10–0,11	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,14–0,35
$\text{K}_2\text{O}$	2,10–2,32	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	2,7–4,9
$\text{Na}_2\text{O}$	0,54–,64	$\text{SO}_3$	0,44–3,85
$\text{SO}_3$	3,60–8,31	в.п.п.	3,3–12,0
$\text{SO}_2$	1,88–3,51		
Сульфід	2,43–3,02		

Залежно від ступеня випалу (від повного спікання до ледь помітного прожарювання) та мінералогічного складу горілі породи мають різний колір: чорний, цегляно-червоний, блідо-рожевий та жовтий колір. Темний та сірувато-бурий колір вказує на те, що горіла порода погано обпалена та зберегла частину вугілля. Рожевий, жовтуватий або різної насиченості цегляний колір вказує на те, що порода добре обпалена і не містить вуглистих включень. Великий вплив на фарбування має присутність оксидів Феруму і Титану. Ферум оксиди надають породі цегляно-червоного кольору, а оксиди титану змінюють червоний відтінок від жовтого до червоно-коричневого. При температурі випалу близько 1000 °С може відбуватися процес відновлення  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до  $\text{FeO}$  і навіть до металевого заліза, що надає породі металевий сірий колір.

Якість горілої породи у відвалі можна визначити при зовнішньому огляді за щільністю структури, кольором, характером поверхні зламу її шматків. Ніздрювата і шорстка або жирна на дотик поверхня в зламі вказує на погану якість матеріалу з малою щільністю і великим водопоглинанням. Добре обпалені горілі породи однорідної будови, з щільною структурою та гладкою каменеподібною поверхнею в зламі з відвалів антрацитового

вугілля відрізняються підвищеною механічною міцністю, стійкістю до стирання, температурних та атмосферних впливів.

Про ступінь обпаленості горілих порід можна судити з фарбування, міцності, даних термічного аналізу, а також водопоглинання, аналогічно оцінці ступеня спікання керамічного черепка. Горілі породи, що мають водопоглинання в межах 5–10%, відносяться до помірно обпалених, а при водопоглинанні менше 5% – до добре обпалених.

Гранулометричний склад порід у відвалі дуже різноманітний. Його характеристика є досить відносною. Зерновий склад великою мірою залежить від особливостей вихідних порід. У середньому переважають уламки розміром від 6 до 100 мм.

#### *Мінералогічний склад горілих порід.*

Негорілі породи зустрічаються в багатьох відвалах, переважно в нижній частині. У зонах негорілих порід містяться дрібні уламки (частіше до 1 см) окисленого пухкого вугілля. Порожнечі між ними заповнені тонкоподрібненим матеріалом. Накопичення породи з домішкою вугілля у величезних териконах сприяє окисненню та самозайманню з виділенням газів.

Горілі відвальні породи представлені осадовими породами, що зазнали змін при термічному впливі, хімічному та фізичному вивітрюванні. Нестабільність складу та властивостей – один із головних чинників, що стримує їхнє широкомасштабне використання. Однак при дотриманні рекомендованих прийомів підготовки та переробки порід із них може бути отримана якісна продукція. Всі породні відвали складаються в основному з глинистих різновидів піщаників (глинисті сланці, аргіліти, тобто ущільнена, зневоднена та зцементована глина з розмірами частинок менше 0,01 мм), алевроліту (сцементована порода, проміжна між частинками пісковиків і 0,01–0,1 мм), вапняку та невеликої кількості вугілля. Мінералогічний склад порід наведено у таблиці 5.2.

За літологічним складом залежно від переважаючого типу порід виділено такі типи відвалів:

- глинисті, що складаються з аргілітів та алевролітів при вмісті піщаників до 10% від загального об'єму породи;
- піщано-глинисті (піщаників 10–30%);
- піщанисті (піщаників більше 30%);

**Мінерало-петрографічні характеристики горілих відвальних порід**

Мінерали	Середнє значення масової частки, %
Каолініти	27,6
Хлориди	17,1
Гідрослюди	25,2
Польові шпати	4,0
Кварц (заг.)	15,8
Сульфати	2,1
Сульфіді	0,75

- вапняно-глинисті (піщаників до 10%);
- вапняно-піщано-глинисті (піщаників 10–30%).

Встановлено, що по всій території Східного Донбасу переважає глинистий тип відвалів.

Порода відвалів, що перегоріли, високомінералізована (зольність 94,5%) і суха (вологість 2,0%). Вміст Сульфура у ній коливається у межах 0,04–15,41%. Оксиди Силіція, Ферума та Алюмінію становлять у середньому 61,6; 9,0 та 21,4 % загальної маси відібраних проб. Тугоплавкі породи в осередку горіння та низькоплавкі в прилеглий до нього зоні піддаються випалу (термальному метаморфізму).

При самовипалюванні шахтних порід відбуваються складні фазові перетворення:

- видалення адсорбованої вологи (120–160 °С);
- деструкція (250–500 °С);
- окиснення та вигорання органічної речовини (300–1000 °С);
- дисоціація та окиснення ферум сульфідів (300–500 °С);
- дисоціація карбонатів Ферума (500–700 °С), Кальцію та Магнію (700–850 °С);
- ступінчаста дегідратація та аморфізація глинистих мінералів (550–900 °С);
- кристалізація сполук, що знову утворюються (муліт, силіманіт, гематит, шпінель), а також їх взаємодія один з одним або з оксидами з утворенням силікатів і алюмосилікатів (980–1200 °С);
- утворення розплаву (склофази переважно мелітового складу) та кристалізація нових фаз – магнетиту, кристобаліту, корунду (950–1200 °С).

У процесі випалу аргіліти, що складаються з каолініту, іліту, хлориту, карбонатів, кварцу та вуглецевої речовини поблизу вогнища, перетворюються на цегляно-червону породу, що складається з андалузиту, шпінелі, гематиту, магнетиту і кварцу. При нижчій температурі вони стають вишнево-червоними та представлені кордієритом, мулітом, гематитом та магнетитом. Ферум сульфідів хімічно окислюються і перетворюються на магнетит, гематит із виділенням сірчистого газу. Вугілля і вугільні породи в цій зоні перетворюються на «чорні блоки», що складаються з шунгіту, графіту (20%) та сульфідів. Термальний метаморфізм вапняків закінчується утворенням портландиту, вторинного кальциту. При метаморфізмі доломіту утворюються периклаз, портландит, брусит, вторинний кальцит.

Незгорілі частинки палива, присутні в якості домішок, різною мірою метаморфізовані, відмінні від вихідного стану і знаходяться у вигляді коксу та напівкоксу та графітізованої вуглистої речовини.

Більшість мінералів, що складають породи, видозмінено у процесі випалу. Судячи з фарбування, міцності та щільності порід, можна припустити, що їх випал відбувався довго і переважно рівномірно при температурах, близьких до 1000 °С.

Характерною особливістю породи, з якої складаються всі старі терикони, є відсутність у ній органічної речовини та Нітрогену. Ще однією важливою особливістю горілих порід є відсутність або вкрай незначний вміст склоподібної фази, яка зазвичай є в шлаках і золах від спалювання вугілля.

Як *приклад* можливості горіння негорілих порід можна навести перетворення мінералів негорілої вуглистої породи шахти "Хмельницька" під час нагрівання під час проведення дериватографічного аналізу. Термічний аналіз виконано на дериватографі зі швидкістю нагріву зразка 10 °С/хв до кінцевої температури 1000 °С. Проведена ізотермічна витримка при 1000 °С протягом 60 хв в повітряному середовищі.

На кривій теплового ефекту –  $dTa$  (рис. 5.1) відзначаються піки, характерні для виявлених мінералів. Для клинохлору при температурі 475 °С відзначено чіткий ендотермічний ефект, що відповідає виділенню всієї конституційної води. Характерний для клинохлору екзотермічний ефект при 820 °С, що є результатом

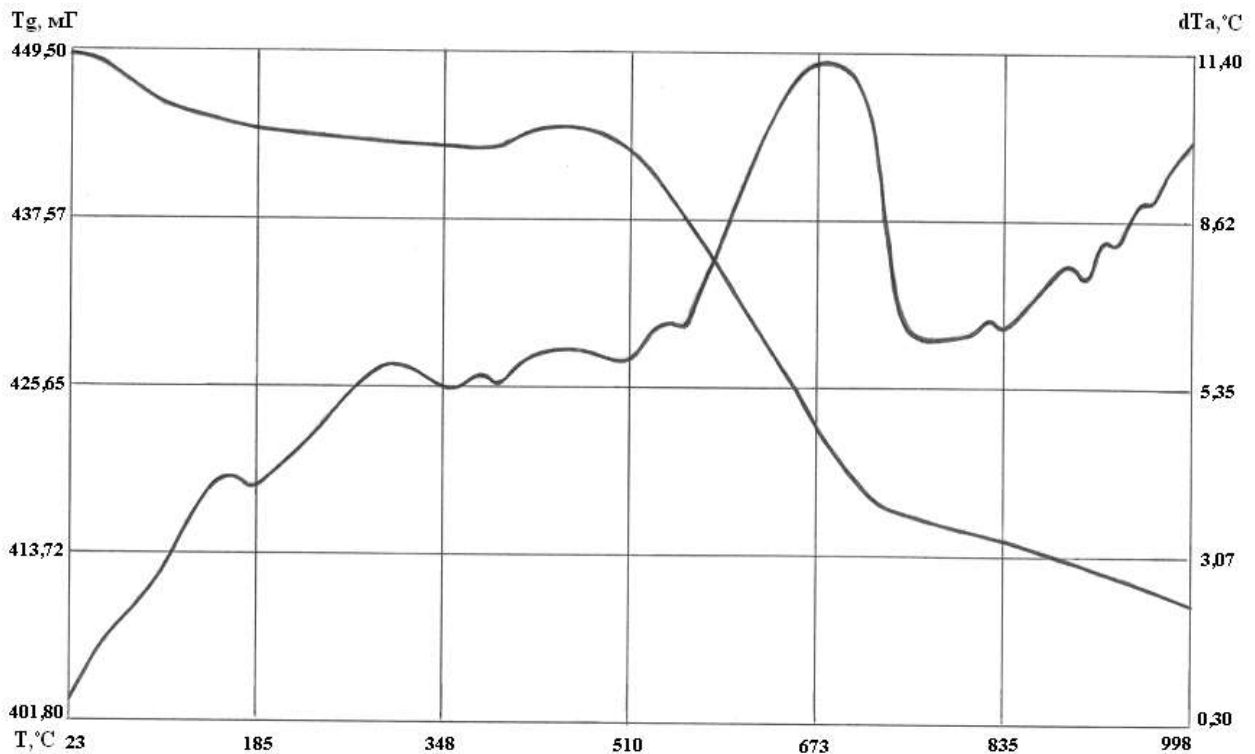


Рис. 5.1. Дериватограма відвальної породи вуглевидобування шахти «Хмельницька»:  $Tg$  – втрата маси;  $dTa$  – теплові ефекти

взаємодії в твердому стані активних аморфних оксидів  $\text{SiO}_2$  і  $\text{MgO}$  з утворенням магній ортосилікату, кілька стерт.

На кривих нагрівання мусковіта повинні спостерігатися два ендотермічні ефекти: при температурах 860 °C і 1200 °C. Перший ефект, зумовлений виділенням структурної води, відзначений на дериватограмі при 897 °C. Другий ефект, пов'язаний з руйнуванням кристалічних ґрат, в експерименті не зафіксований, оскільки нагрівання проводили до 1000 °C. На основі зерен мусковіта при температурі вище 1000 °C утворюється гамма-модифікація  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і в невеликій кількості шпинель, а при 1200 °C з'являється альфа-модифікація  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і лейцит.

Термічне поведінка клинохлора і мусковіта великою мірою залежить від ступеня подрібнення зразків. Присутність чіткого ендоефекту при 185 °C (рис. 5.1) свідчить про високу зернистість мусковіта.

Низькотемпературні ендотермічні ефекти кривої теплового ефекту (рис. 5.1) можуть належати тільки мінералам, які неміцно зв'язують воду. Так, наприклад, дегідратація ілітів проходить у кілька стадій, тому на кривій теплових ефектів зареєстровано кілька ендотермічних ефектів за температур 100–400 °C.

У температурному інтервалі від 185 до 510 °С (рис. 5.1) спостерігаються ендотермічні ефекти, пов'язані з декількома процесами. По-перше, виділяються леткі речовини. Цьому відповідає широкий ендотермічний мінімум, що закінчується за 400 °С. По-друге, видаляється вода ілітів, представлена іонами  $\text{OH}^-$ . Втрата іонів  $\text{OH}^-$  призводить лише до незначних порушень у кристалічній структурі ілітів, яка зберігається до температур близько 750 °С. Два невеликі ендотермічні піки при 928 і 967 °С можна віднести до руйнування залишкової структури кристалічної решітки іліту (850–950 °С) з появою вже в даному температурному інтервалі шпінелі.

Екзотермічний ефект при 670 °С пов'язаний із згорянням вуглистої речовини.

Крива втрати маси –  $Tg$  (рис. 5.1) відображає дані процеси. При дегідратації реєструється поступове зменшення маси зразка аж до температури 500 °С і різке падіння маси до температури 725 °С (процес горіння). За вищих температур зменшення маси зразка зі зростанням температури сповільнюється. Таким чином, в результаті проведення дериватографічного аналізу підтверджено початкове перетворення мінералів породи у териконі та показано здатність вуглистої частини породи до горіння.

*Домішки елементів.* З вугільними пластами і породами, що вміщують, парагенетично пов'язані хімічні елементи, у тому числі рідкісноземельні. У деяких випадках їх концентрація вища, ніж у мінералогічній сировині, що традиційно використовують (таблиця 5.3). Породи відвалів містять кольорові, рідкісні та розсіяні метали. Також виявлено високі концентрації для Hg, Cr, Pb, Se – 1,47–30 (в аргілітах), Hg, Cr, Th, Pb, Se – 1,27–6,5 (в алевролітах), Sb, Sn, Pb – 10–150 (у піщаниках). Небезпека відвальних порід залежить від вмісту токсичних компонентів. Валовий вміст токсичних мікроелементів у гірських породах шахт не перевищує ГДК для ґрунтів і практично перебуває на рівні геохімічного фону для ґрунтів та фонового вмісту в породах карбону Донбасу.

### *5.1.2. Використання порід вуглевидобутку для виробництва будівельних матеріалів*

Найбільше використання знайшли горілі породи, що містять мінімальну (< 5 %) кількість вуглистих домішок та обпалену

## Вміст хімічних елементів у відвальній породі

Елементи	Середній вміст, г/т	Елементи	Середній вміст, г/т
Рідкоземельні		Mn	700
Sc	8,8	Co	17,9
Y	12,7	Ni	50
Yb	2	Cu	40
Лужноземельні		Zn	83
Be	2,0	Ga	29
Ba	570	Ge	4,6
Лужні		As	16
Li	97	Se	3
Rb	125	Zr	97
Cs	10	Nb	19
Інші		Mo	1,9
B	54,0	Ag	0,13
F	270	Sn	5,2
Cl	915	Sb	1,5
Ti	4090	Hg	0,52
V	116	Pb	37
Cr	100	Bi	1,7

мінеральну глинітно-піщану частину. Старі шахтні терикони, що повністю перегоріли, часто містять горілі породи, які утворилися в результаті високотемпературного природного випалу. Органічні домішки часто вигорають. Особливістю горілих порід є їхня висока мікропористість, поява мікрощілин, висока адсорбційна активність. Завдяки цим властивостям вони є хорошими наповнювачами для різних мастик. Фізико-механічні властивості горілих порід дозволяють використовувати їх у будівництві, для влаштування тротуарів, автошляхів, нижнього шару двошарових основ під асфальтобетонні покриття. Відома практика застосування заповнювача з горілої породи в асфальтобетонах та дорожньому будівництві. У Луганській області були побудовані автодороги з шаром, що підстилає, з відвальних горілих порід.

Заповнювачі з горілих порід можна застосовувати при влаштуванні гідротехнічних споруд, дамб, насипів, протифільтраційних завіс, для закладання виробленого простору, засипки відвалів, що горять, при будівництві автомобільних стоянок, спортивних споруд, благоустрою територій і т.п.

Крім дорожнього будівництва, горілі породи використовують як щебеневі заповнювачі у звичайних бетонах, які після автоклавної обробки набувають міцності до 30 МПа. Автоклавна обробка бетонів із наповнювачами з гірських порід дає можливість виготовляти з них великі блоки, панелі.

Горілі породи шахт Донбасу застосовували також як гідравлічну добавку в портландцемент. В результаті досліджень горілих порід України було отримано в'язучі марок 100–150 на основі горілих порід териконів з добавкою 5–30 % портландцементу та 2% гіпсу, а також активністю 7–10 МПа з добавкою вапна та гіпсу.

Вже сьогодні світова будіндустрія все більшою мірою орієнтується на виробництво цегли з відвальних порід вуглевидобування. Така цегла має рекордно високі показники механічної міцності, морозостійкості та водонепроникності, і її виробляють у багатьох країнах. Використання відходів вуглевидобутку дозволяє знизити витрату палива на 75%, що пов'язано з наявністю у відходах вугілля, і обійтися без глини. Використання відходів вугільної промисловості як техногенної сировини дозволить зменшити вартість будівництва на 15–20%.

## 5.2. Паливні золи та шлаки

Серед промислових відходів одне з перших місць за об'ємом утворення займають золи та шлаки від спалювання твердих видів палива, так як основним джерелом для вироблення електроенергії в нашій країні є паливовмісні копалини (антрацитові, бурі та кам'яні вугілля, горючі сланці, торф). На рис. 5.2 зазначено вміст вуглецю та енергоємність різних видів вугілля.

Значна кількість шлаків та золи (у %) утворюється при спалюванні твердих видів палива:

бурого вугілля	10–15
кам'яного вугілля	3–40
антрациту	2–30
торфу	2–30
сланців	50–80.

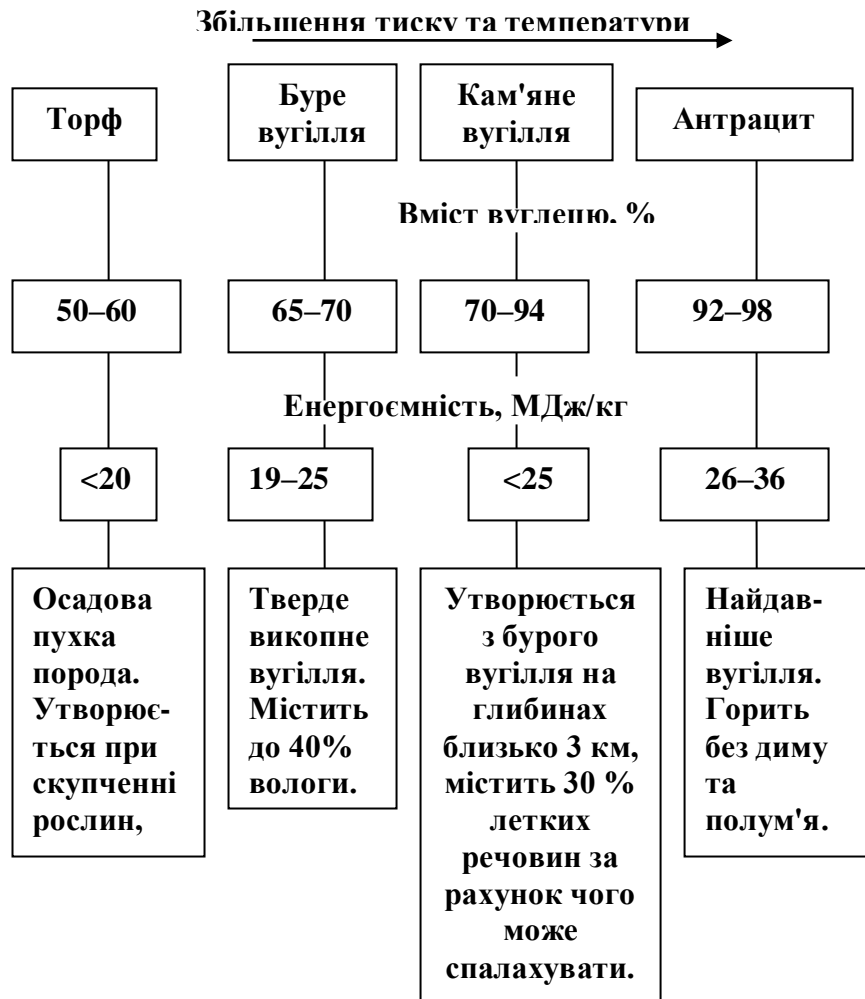


Рис. 5.2. Види вугілля

### 5.2.1. Процеси, що відбуваються під час спалювання твердого палива

Зола і шлак ТЕС є залишком від спалювання твердого палива. Це продукти високотемпературної (до 1200–1700 °С) обробки мінеральної, вогнетривкої частини вугілля. Переробка твердого палива в теплову енергію здійснюється або на установках з колосниковими решітками шляхом випалення кускової сировини (розміром 3–150 мм), або в топках спалювання пилоподібної попередньо подрібненої сировини у зваженому стані (рис. 5.3).

Кускове паливо використовують лише на дрібних підприємствах. Основна маса зол і шлаків утворюється на теплових електростанціях із пилоподібного вугілля. При цьому в



Рис. 5.3. Влаштування топки пілоподібного спалювання попередньо подрібненої сировини у зваженому стані

камерних топках виходять відходи двох видів: зола винесення та шлак.

*Шлак* утворюється в результаті злипання розм'якшених частинок золи в об'ємі топки або на стінках і накопичується в шлаковому бункері під топкою. Розмір зерен шлаку 1–50 мм.

*Зола винесення* (надалі – зола ТЕС) видаляється з топки димовими газами і вловлюється при їх очищенні в циклонах та електрофільтрах. Розмір частинок золи менше ніж 0,3 мм.

Понад 80% мінеральної частини вугілля перетворюється на золу, до 20% – у шлак. Тому найбільший практичний інтерес для переробки в будівельні матеріали становить попел ТЕС.

Мінеральна частина твердого палива зазвичай включає глинисті мінерали, слюди, кварц, польові шпати, ферум сульфідні оксиди та гідроксиди, карбонати кальцію, магнію та ін. Компоненти мінеральної частини змінюються, взаємодіють один з одним і утворюють різні сполуки.

Глинисті мінерали і слюди, які містяться у паливі, при спалюванні послідовно дегідратуються (втрачають воду) і аморфізуються, тобто переходять із кристалічного стану в

аморфний. Аморфізація відбувається в результаті деформації та руйнування кристалічних ґрат мінералу за нагрівання.

Зерна кварцу, що є у паливі, розтріскуються і оплавляються. Значно сильніше оплавляються зерна польових шпатів. Сполуки Феруму в процесі спалювання палива переходять у гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  або магнетит  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Карбонати кальцію та магнію декарбонізуються з утворенням  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  тощо.

Органічна частина вихідного палива в процесі спалювання втрачає леткі компоненти і переходить в напівкокс (неспеклі частинки) і кокс (частинки, що спеклися) з наступним окисленням до  $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ . Через нерівномірність температури в топковому просторі повнота цих перетворень істотно різниться, і золи ТЕС можуть містити невиворілі органічні залишки з різними властивостями.

Таким чином, у процесі спалювання палива повністю або частково вигоряє органічна частина, а неорганічна зазнає змін залежно від температури та режиму випалу, перетворюючись на побічний продукт складного хіміко-мінералогічного складу.

### 5.2.2. Способи відбору золи та шлаку

Для вилучення золи з димових газів на ТЕС застосовують золоуловлювачі: циклони та батарейні циклони, мокрі золоуловлювачі (скрубери), електрофільтри.

У *циклонах* (рис. 5.4) використовується відцентрова сила, що розвивається при обертально-поступальному русі газового потоку. Під дією відцентрової сили частинки золи відкидаються до стінки циклону, втрачають кінетичну енергію та випадають у бункер. Циклони добре затримують великі фракції золи, а найдрібніші – погано. Вони уловлюють 50–80% золи. Для підвищення ефективності очищення газів циклонні елементи зменшують у діаметрі та об'єднують у батарейні циклони.

Ступінь уловлювання золи в *скруберах* (рис. 5.5) становить 80–95%. Димові гази підводяться до них так само тангенційно, як і до циклонів. Внутрішні стінки скрубера омиваються водою.



Рис. 5.4. Влаштування циклону

Частинки золи, що відкидаються до стінок відцентровою силою, стікають разом із водою вниз у систему гідрозоловидалення.

*Електрофільтри* (рис. 5.6) уловлюють 99–99,5% золи. Електрофільтри працюють на постійному електричному струмі високої напруги (40–70 кВ). У камері електрофільтра на певній відстані один від одного встановлені осаджувальні і коронуючі електроди. При подачі на них високої напруги виникає коронний розряд. Частинки золи заряджаються та осідають на електродах, а очищений газ виводиться назовні. Попел, що осів на електродах безперервно або періодично струшується і потрапляє в бункер електрофільтра. Для підвищення ефективності очищення газу встановлюють кілька осередків (полів) з електродів.

*Способи видалення золи з бункерів золоуловлювачів.* З бункерів золоуловлювачів золу видаляють двома основними способами:

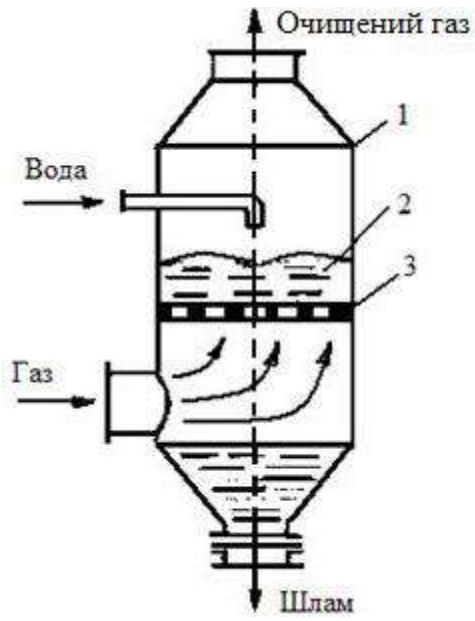


Рис. 5.5. Влаштування скрубера

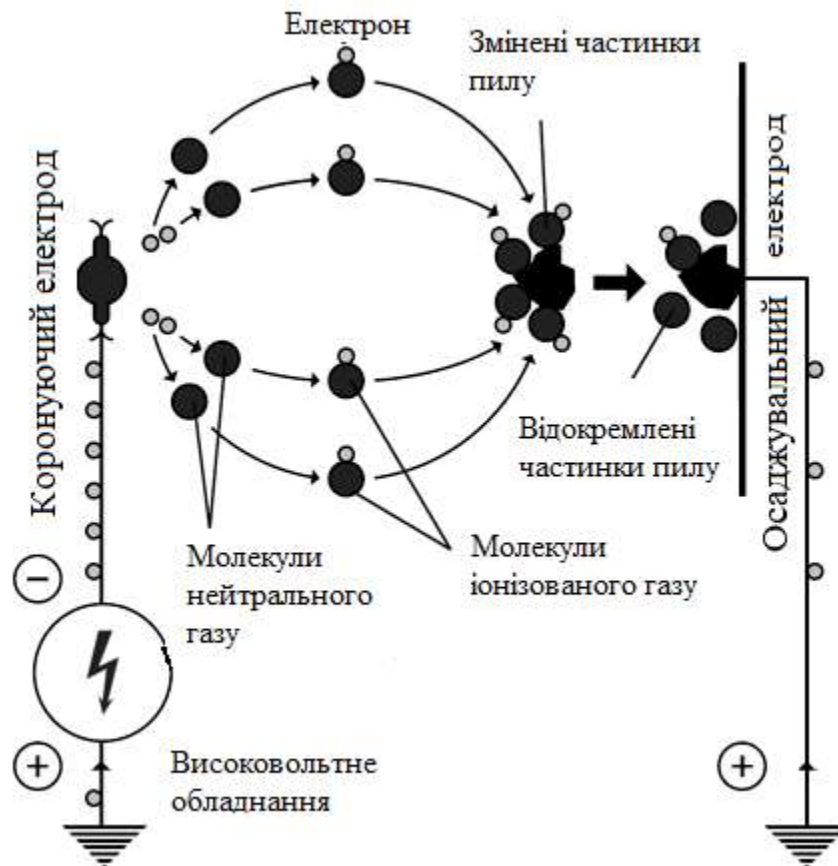


Рис. 5.6. Механізм дії електрофільтра

- гідравлічним;
- пневматичним.

Простий та надійний *гідравлічний спосіб* використовують на переважній більшості електростанцій. Він дозволяє переміщати золошлакові відходи на відстань 5–10 км від електростанції та поєднувати гідротранспортування та грануляцію шлаку.

Найчастіше гідротранспортування золошлаків здійснюють апаратами Москалькова (рис.5.7). Недолік цього способу – великі витрати води. Можливе спільне та роздільне гідротранспортування золи та шлаку.

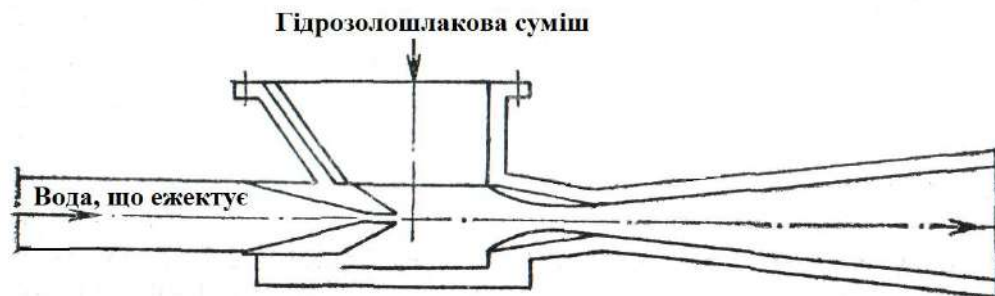


Рис. 5.7. Апарат Москалькова

На ТЕС в основному використовується спільне гідротранспортування, при якому золошлакова суміш, що видаляється з котельних приміщень, гідравлічним способом направляється на спеціально обладнані ділянки місцевості, звані золовідвалами (рис. 5.8). Шлакозольна пульпа, що викидається з жерла трубопроводу, розподіляється по площі відвалу нерівномірно: більші частинки осідають ближче до місця викиду, а дрібніші несуться далі, утворюючи зольну зону відвалу. Таким чином виходить різний гранулометричний (зерновий) склад золошлакової суміші по площі відвалу. Неоднорідність за зерновим складом викликає і деяку неоднорідність хімічного складу, що погіршує властивості золошлакових відходів як сировини для виробництва будівельних матеріалів та ускладнює їх використання.



Рис. 5.8. Розподіл фракцій золошлакових відходів по території золовідвалу: у центрі зона великих частинок, по периметру – зольна зона

Досить ефективним способом усереднення гідровидалених зол вважається їх багаторазова перевалка, наприклад, у ході вантажно-розвантажувальних робіт при транспортуванні золи. Великі ускладнення виробництва приносять коливання вологості золи. Відвальні золи можуть забруднюватися сторонніми включеннями.

*Пневматичний (сухий) метод* золовидалення якнайкраще задовольняє технологічним вимогам, що пред'являються до використання зол у виробництві будівельних матеріалів, і є більш економічним. Схема методу представлена на рис. 5.9. Зола від золоуловлювачів 2 направляється в силоси 4 великої місткості, звідки вона може відвантажуватися для доставки споживачам або в залежності від заповнення силосу через змішувальний пристрій 8 подаватися в напірну гідротранспортну систему 10 для переміщення у відвал 11. При цьому можливо створити консистенцію пульпи, відповідно роботи гідротранспорту. Шлак з котла видаляється по лотках у відстійник 6, звідки вивантажується грейферним краном в автосамоскиди і направляється споживачам або у відвал.

Капітальні витрати на видалення та складування 1 т золошлакових відходів при сухому способі майже вдвічі менші, ніж при гідралічному, а експлуатаційні витрати відповідно нижчі на 30%. Цей спосіб порівняно рідко застосовують на ТЕС.

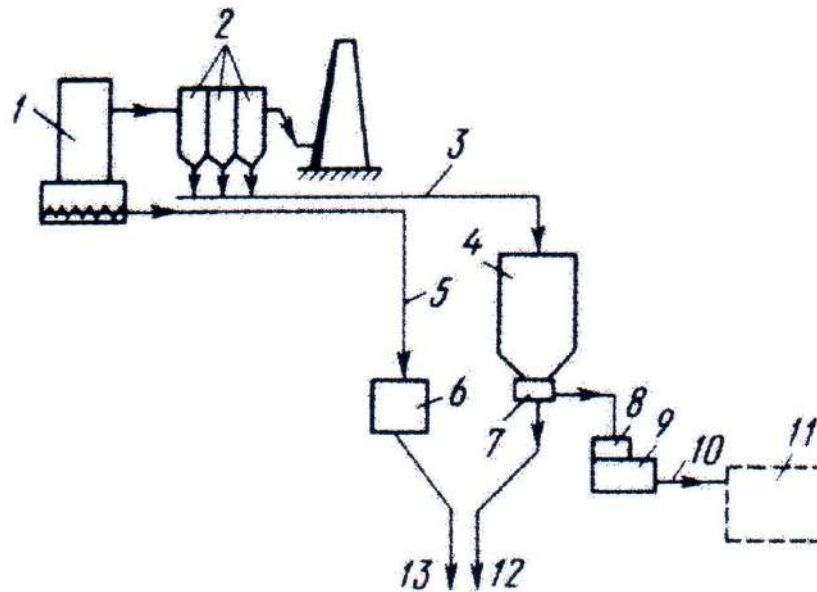


Рис. 5.9. Схема золошлаковидалення на ТЕС: 1 – котлоагрегат; 2 – золоуловлювачі; 3 – пневмосистема золовидалення; 4 – зольний силос; 5 – гідравлічна система золовидалення; 6 – шлаковідстійник; 7 – пристрій для видачі золи; 8 – змішувач; 9 – багерна насосна станція; 10 – пульпровід; 11 – відвал; 12 – відвантаження сухої золи; 13 – відвантаження шлаку

На ряді великих електростанцій діє *система вогненно-рідкого шлаковидалення* з наступною грануляцією, що дозволяє отримати шлак підвищеної однорідності. У підтопчному бункері котла підтримується висока температура, внаслідок чого в ньому накопичується шлак у рідкому стані. Для видалення та грануляції під топками котлів встановлені ванни з водою. Потрапляючи у воду, розплавлений шлак результаті швидкого охолодження гранулюється, тобто розпадається на гранули розміром 10–15 мм, що складаються в основному зі скла. Періодично шлак видаляють із ванни, змиваючи його водою під тиском. При гідровидаленні він прямує у відвали. При сухому видаленні, що краще, встановлені під ванною безперервні живильники подають шлак на стрічковий конвеєр до дробарки, що подрібнює шлак до необхідної крупності.

### 5.2.3. Класифікація золошлакових відходів

З метою найбільш раціонального використання золошлакових матеріалів їх класифікують за різними ознаками.

Через непостійність складу та властивостей цих матеріалів ще не створено їхньої єдиної класифікації, яка охоплювала б усі ознаки. Тому нижче буде розглянуто кілька класифікацій, які застосовуються у будівництві.

*Класифікація за фізичним станом.* Всі золошлакові матеріали можуть бути представлені:

а) *шлаком* – продуктом спікання та оплавлення найбільш легкоплавкої частини золи з розміром шматків до 15–25 см. У більшості випадків шлак має малопористу склоподібну структуру.

При спалюванні бурого і змішаного кам'яного вугілля утворюються пористі шлаки ніздрюватої структури;

б) *золою* – техногенним відходом, що утворюється на теплових електростанціях в результаті спалювання вугілля в пилоподібному стані, з частинками розміром менше 0,315 мм пористої структури. Це тонкодисперсна маса з питомою поверхнею від 800 до 5000 см<sup>2</sup>/г. Перспективність застосування золи у виробництві будівельних матеріалів визначається такими факторами:

- в'язучі або пуцоланічні властивості, що з'являються після високотемпературної обробки;
- висока дисперсність золи забезпечує її високу реакційну здатність;
- частинки золи мають сферичну форму, що знижує водопотребу золи;
- витрати енергії на доподрібнення золи нижчі порівняно з цементом або шлаком, що обумовлено порожнечою або пористою структурою зерен золи.

в) *золошлаковими сумішами (ЗШС)* – техногенними відходами, що утворюються при спільному гідровидаленні золи та шлаку.

*Класифікація зол залежно від місця осадження та відбору.* Залежно від місця осадження та відбору золи класифікуються в такий спосіб (рис. 6.10). *Зола-провал*, що випадає з турбулентних

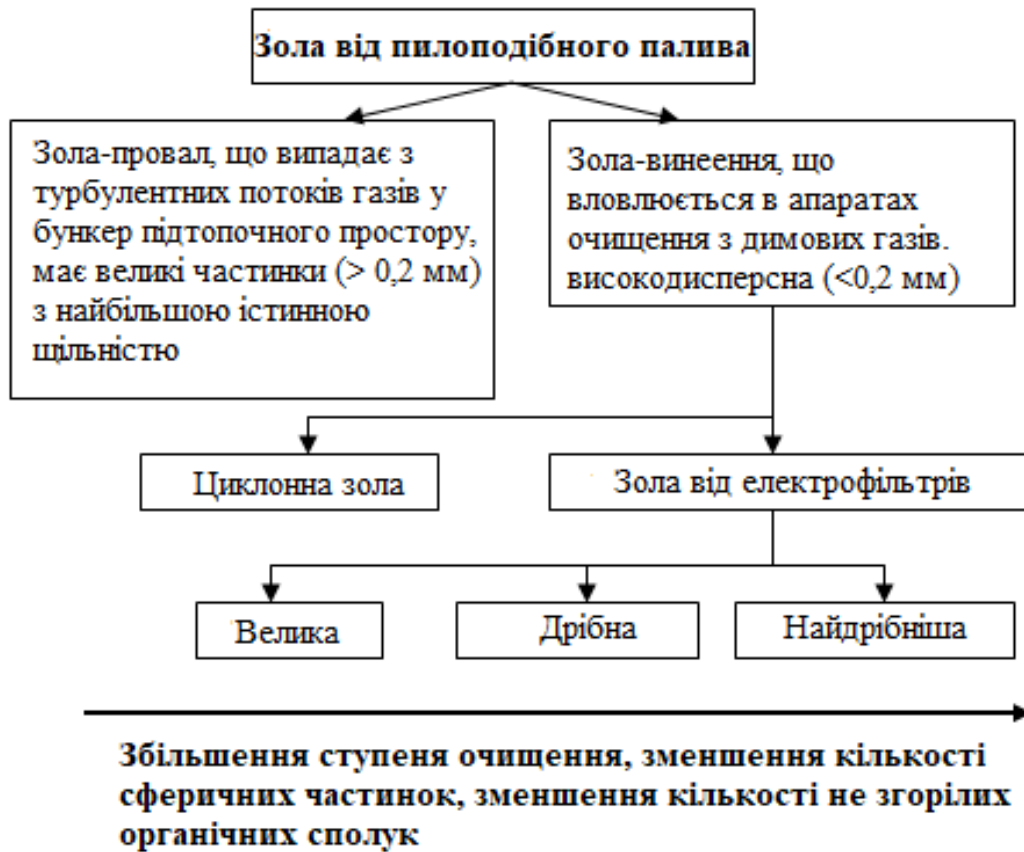


Рис. 5.10. Класифікація зол залежно від місця осадження та відбору

потоків газів у бункер підтопочного простору, має великі частинки з найбільшою щільністю.

*Зола винесення*, що виноситься із зони згорання палива димовими газами і вловлюється в апаратах очищення, високодисперсна. Чим більше ступенів очищення проходять гази, що відходять, тим дрібніше частинки золи, що випадають з них. Дрібні та найдрібніші фракції золи містять найбільшу кількість кулястих частинок (рис. 5.11) і мало – незгорілих органічних залишків.

*Класифікація за видом палива, що спалюється.* Всі золошлакові відходи поділяють на:

- *антрацитові*, що утворюються при спалюванні антрациту, напівантрациту та худого кам'яного вугілля (А);
- *кам'яновугільні*, що утворюються при спалюванні кам'яного, крім худого, вугілля (КУ);
- *буровугільні*, що утворюються під час спалювання бурого вугілля (Б).

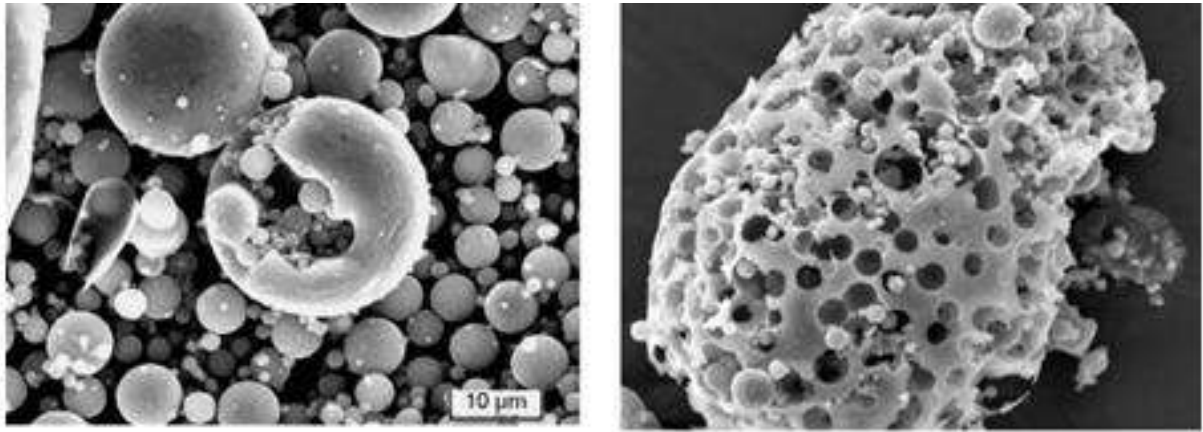


Рис. 5.11. Сферичні, пористі частинки золи винесення

*Зольність* – масова частка негорючих мінеральних домішок у вугіллі. При зменшенні зольності збільшується теплота згоряння вугілля. Найбільша зольність (45 %) характерна для бурого вугілля.

*Класифікація золошлакових відходів за хімічним складом* заснована на вмісті різних оксидів:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Залежно від їхнього співвідношення золи ділять на два класи:

I – золи, що твердіють у каменеподібне тіло після змішування з водою;

II – золи, що твердіють лише після змішування з водою і вапном, тобто володіють пуцолановими властивостями.

Клас золи визначається значенням модуля основності:

$$M_o = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3).$$

Золи та шлаки з високим вмістом ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ) (кальцієві) доцільно використовувати в першу чергу як сировину для виробництва в'язучих речовин, а низькокальцієві (кремнієві) – як активні заповнювачі у пористих бетонах, активні мінеральні добавки до цементів і бетонів, у виробництві цегли, штучних пористих наповнювачів і т.д.

*Класифікація зол і шлаків ТЕС за фазовим складом* враховує три можливі фазові складові:

- скло, що виникає при швидкому охолодженні розплавлених компонентів палива (рис. 5.12);
- частково закристалізована фаза (рис. 5.13), що утворюється при повільному охолодженні шлакового розплаву;

- аморфізована речовина неорганічної частини палива (рис. 5.14).

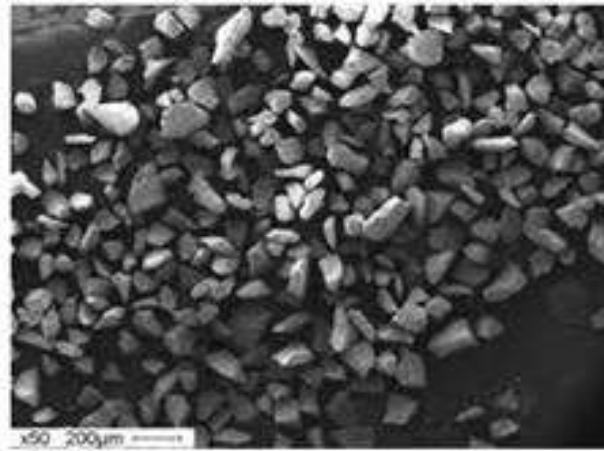


Рис. 5.12. Фракція алюмосилікатного скла після механічної обробки

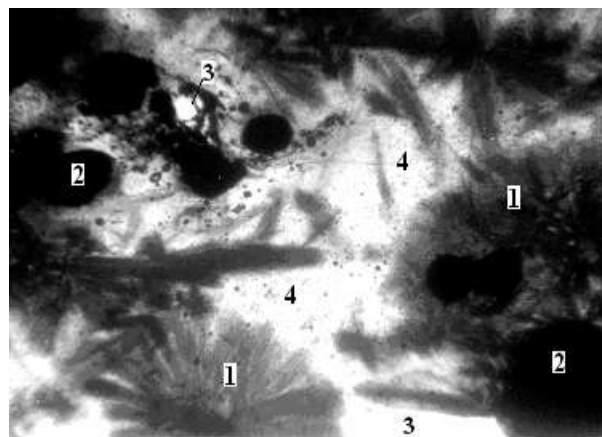


Рис. 5.13. Кристалічні включення піроксенів у склофазі: 1 – піроксени; 2 – сфери магнетиту або Fe; 3 – кварц; 4 – скло

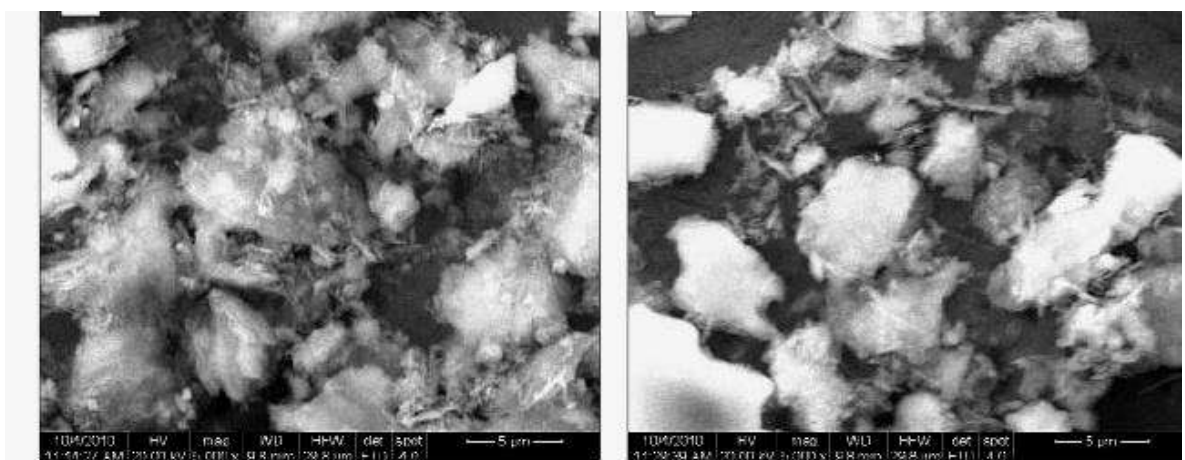


Рис. 5.14. Аморфний каолін

Найбільш активна складова зол та шлаків – скло. Аморфізована глиниста речовина також є активною складовою. Частково закристалізована фаза має знижену активність. Від співвідношення трьох зазначених фазових складових та їх індивідуальних особливостей залежить гідравлічна активність зол та шлаків, а отже, і можливі напрямки їх використання.

#### 5.2.4. *Склад, будова та властивості золошлакових відходів*

Фактори, що впливають на хімічний, мінералогічний та фазовий склад зол та шлаків: якісний склад мінеральної частини палива, що змінюється у широких межах; умови спалювання палива; теплотворна здатність палива; спосіб уловлювання та видалення золи та шлаку; місце їхнього відбору. Тому кінцевий продукт, що утворюється після спалювання, має складний, часто нестабільний склад.

*Вміст основних оксидів у мінеральній частині палива коливається у таких межах (у %):*

SiO <sub>2</sub>	9–90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2–45
CaO + MgO	1–57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1–40.

У процесі спалювання палива відбувається синтез новоутворень. Причому залежно від температури реакції протікають:

- або у твердій фазі;
- або в умовах часткового утворення розплаву;
- або за повного розплавлення компонентів (якщо температура перевищує 1200 °С).

Відмінності твердофазних реакцій від газо- та рідкофазних реакцій наведено у таблиці 5.4.

*Хімічний склад* золи і шлаків від спалювання кам'яного вугілля і антрацитів представлений в основному SiO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вміст CaO зазвичай не перевищує в них 5 %. Така основна маса паливних зол.

Співвідношення головних оксидів у золах ТЕС у середньому такі, %:

**Відмінності твердофазних реакцій від газо- та рідкофазних реакцій**

Газофазні та рідкофазні реакції	Твердофазні реакції
Гомогенні системи	Гетерогенні системи
Поява та/або зникнення молекул, іонів, радикалів	Поява та/або зникнення фаз
Обмежена кількість проміжних стадій взаємодії	Велика кількість проміжних стадій взаємодії

SiO <sub>2</sub>	40–58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21–27
CaO	4–6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4–17
Na <sub>2</sub> O	0,4–1,4
K <sub>2</sub> O	0,4–4,7.

Крім цього золи включають SO<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> та ін. Дотримання нормативних вимог до хімічного складу зол ТЕС дозволяє забезпечити належну міцність та довговічність бетону. Верхня межа вмісту SO<sub>3</sub> (3%) у золах обмежена вимогами сульфатостійкості. Для забезпечення рівномірності зміни об'єму при твердінні в'язучого із золою вміст вільного CaO не повинен перевищувати 2–5% залежно від виду золи, а MgO – 5%. Сумарний вміст Na<sub>2</sub>O та K<sub>2</sub>O у золах має бути меншим за 1,5–3,0% (залежно від виду вихідного вугілля), щоб уникнути можливих деформацій при їх реакції із заповнювачами.

Стандарти обмежують також нижню межу вмісту SiO<sub>2</sub> – 4%, або (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 50–70% (залежно від виду золи), від чого значною мірою залежить активність золи.

Висококальцієві золи та шлаки утворюються при спалюванні вугілля України при вмісті CaO не менше 10%.

*Незгорілі органічні частинки.* У золах може бути 0,5–20% і більше незгорілих органічних частинок палива (рис. 5.15). Вони вважаються шкідливими домішками, що погіршують найважливіші технічні властивості бетонів, що мають у складі золу. Вміст залишків палива оцінюються за втратами за умов прожарювання (в.п.п.) проби золи за  $T = 1000$  °C. Стандарти

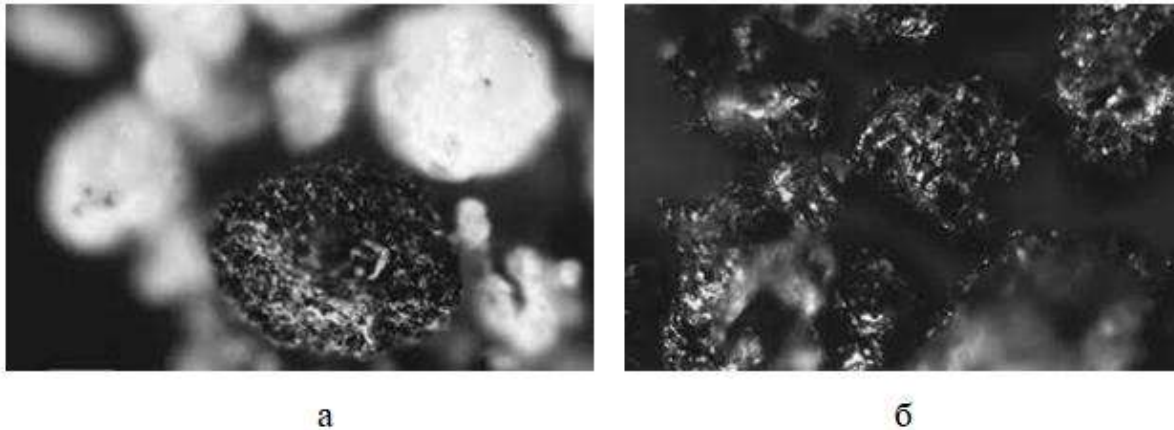


Рис. 5.15. Домішки у складі золи винесення вугілля Північного Донбасу: а – вугілля, що не згоріло; б – частинок коксу

встановлюють допустимий вміст органічних залишків у золах залежно від виду вихідного вугілля та напряму його використання (рис. 5.16).

Паливні залишки у шлаках практично відсутні. В окремих випадках їх вміст сягає 1%. Оцінку якості цих побічних продуктів необхідно проводити за такими параметрами:

- хіміко-мінералогічний склад (з урахуванням показника основності);
- зерновий склад (кускові матеріали або пилоподібні). Це визначає технологію їхньої подальшої переробки.

Крім того, потрібно звернути увагу на вміст у золошлакових відходах таких елементів, як Ванадій, Уран, Реній, Нікол, Купрум та Сульфур.

Щоб визначити основні властивості золошлакових відходів з метою з'ясування придатності як сировини для виробництва в'язучих речовин, рекомендується дати їм оцінку за «модулем основності»:

$$M_o = (\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3).$$

*Класифікація золошлакових відхилів згідно з величиною  $M_o$ :*

- кислі;
- нейтральні;
- основні.

Більшість паливних відходів є кислими. До основних шлаків і зол, що містять підвищену кількість ферум(II) оксиду і



Рис. 5.16. Допустимий вміст органічних залишків у золах залежно від виду вихідного вугілля та напрямки його використання

до 40% кальцій оксиду, відносяться паливні відходи від згоряння бурого вугілля деяких родовищ і сланців.

Модуль основності паливних відходів коливається в широкому діапазоні від 0,06 до 1,5, а в.п.п. говорять про неповне згоряння палива (10–30%).

*Приклад згоряння антрациту.* Залишок палива у відходах від згоряння антрацитового вугілля є високотемпературним органічним комплексом, близьким за властивостями до коксу, містить 92–98% елементного Карбону, за даними термічного аналізу нестійкий за температур вище 400 °С, нерозчинний у лугах. Основна частина цього палива знаходиться всередині зерен аморфізованої глинистої речовини, що зовні нерідко заклена. Великі частинки палива зберігають структуру вугілля.

*Класифікація паливних шлаків та зол залежно від вмісту СаО (4 групи):*

1. висококальцієві (СаО > 45%);

2. середньокальцієві ( $\text{CaO} = 20\text{--}45\%$ );
3. низькокальцієві ( $\text{CaO} = 10\text{--}20\%$ );
4. надкислі ( $\text{CaO} < 10\%$ ).

*Висококальцієві та середньокальцієві шлаки та золи* (1 та 2 групи) доцільно використовувати як сировину для виробництва в'язучих речовин. Вони можуть мати самостійні в'язучі властивості або вимагають введення активізатора для посилення в'язучих властивостей золи або шлаку.

*Низькокальцієві та надкислі шлаки та золи* (3 та 4 групи) використовуються як активні добавки до цементів та заповнювачів у важких та пористих бетонах. Вони можуть бути основою для виробництва в'язучих речовин автоклавного твердіння і використовуватися як кремнеземистий компонент. Деякі види кислих шлаків збагачуються в процесі згоряння бурого вугілля шляхом добавки до вугілля вапняку, що підвищує їх основність і в'язучі властивості.

Гідравлічна активність золошлакових відходів може також оцінюватися за *модулем активності*  $M_a$ :

$$M_a = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2.$$

З підвищенням  $M_0$  і  $M_a$  гідравлічна активність шлаків та зол зростає.

*Мінерально-фазовий склад.* Компоненти, що становлять паливні відходи, мають різну реакційну здатність. У разі кристалізації подвійних або потрійних сполук, наприклад, властоніту  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , анортиту  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ , муліту (від  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  до  $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), золошлаковий відхід можна вважати реакційноздатним.

Кристалізація одинарної сполуки, наприклад, кристобаліту  $\text{SiO}_2$  (рис. 5.17), – ознака недостатньої реакційної здатності золи або шлаку. Склад таких відходів слід коригувати добавками.

Золи ТЕС складаються з неорганічної та органічної фаз. Неорганічна фаза включає аморфну та кристалічну складові. *Аморфна складова* представлена склом та аморфізованою глинистою речовиною. *Кристалічна складова* включає, по-перше, слабкозмінені зерна мінералів вихідного палива (кварц, польові шпати та інші термічно стійкі мінерали), а по-друге,



Рис. 5.17. Кристобаліт – високотемпературна поліморфна модифікація кварцу

кристалічні новоутворення, що виникли при спалюванні палива (муліт, гематит, кальцій алюмінат та ін.).

*Термічний аналіз золошлакової суміші.* На термограмах (дериватографічний аналіз) золошлакової суміші та золи (рис. 5.18) простежуються ефекти, характерні для процесів:

- видалення вільної води (ендоефект за температури 150 °С);
- дегідратації глинистих мінералів з виділенням конституційної води та руйнуванням кристалічних ґрат (ендоефект за 460 °С);
- перехід аморфного заліза в кристалічний стан (екзоефект за 130 і 280 °С);
- поліморфні перетворення кварцу;
- дисоціація карбонатів, вигорання ооксованих кутистих частинок (екзоефект при 680 і 800 °С).

З даних термічного аналізу випливає, що в інтервалі температур 20–1000 °С в золі та золошлаковій суміші відбуваються приблизно одні й ті ж фізико-хімічні перетворення. Однак ендо- та екзоефекти у золи мають велику порівняно із золошлаковою сумішшю глибину піків та втрату маси (загальна втрата маси становить 7 %). Крива втрати маси у золошлакової суміші більш полого, основна маса речовини втрачається після 550 °С – початок вигорання вуглистих речовин і розкладання карбонатів – і становить 3,3 %. Високотемпературні процеси включають розм'якшення частинок

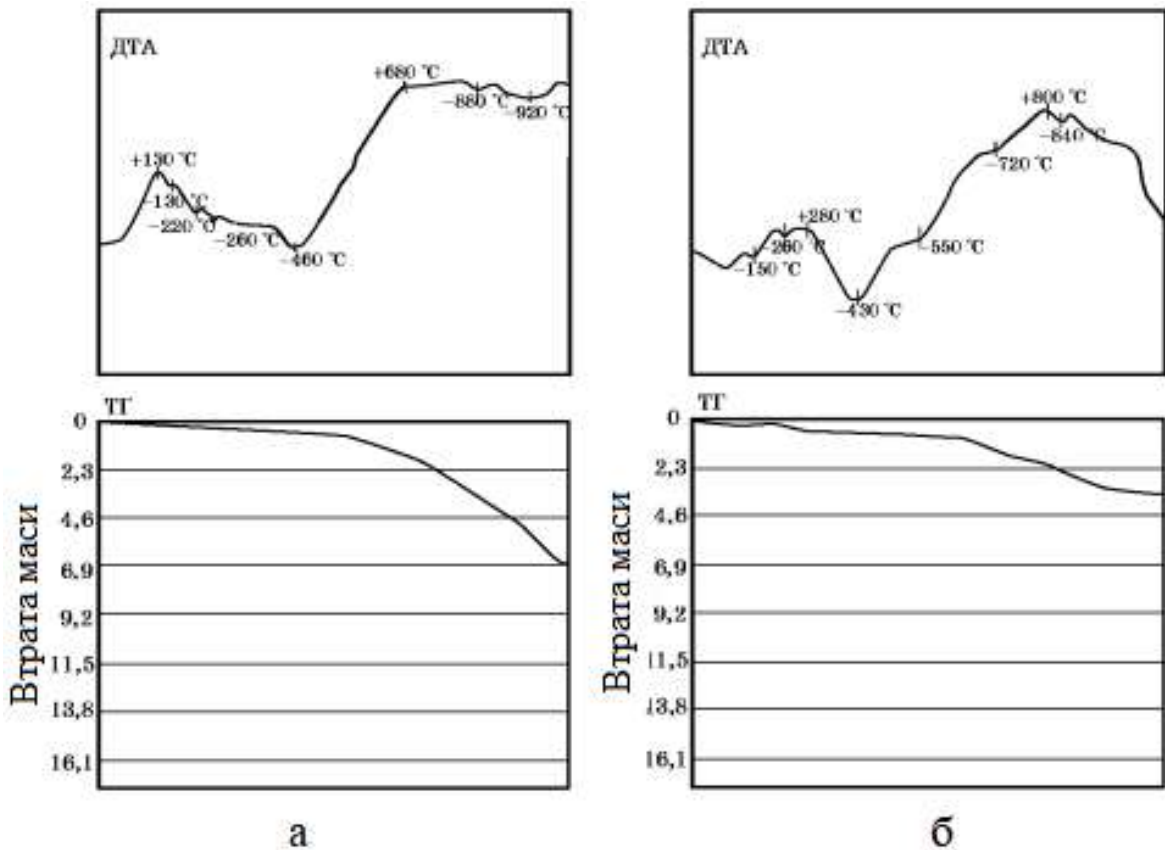


Рис. 5.18. Термограми золошлакових відходів: а – зола сухого відбору; б – золошлакова суміш

золи, контактне спікання, спучення і кристалізацію при охолодженні. Термічний аналіз золошлакової суміші показує, що в її складі частина глинистих мінералів не схильна до термічної обробки.

*Скло в золах* може бути силікатного, алюмосилікатного та залізоалюмосилікатного складу. Залежно від складу скло буває безбарвним, жовтим, бурим та навіть чорним.

Вид аморфної фази (метакаолініт, аморфізована глиниста речовина, що слабо спеклася, спеклася і частково оскловане скло) визначає хімічну активність золи, форму і характер поверхні зольних частинок.

Більшість зол має сферичну форму частинок і гладку оскловану фактуру поверхні (рис. 5.19 а). Однорідність кулястих частинок може бути різною. Найбільш однорідні частинки, що повністю складаються зі скла. Є також частинки, внутрішня частина яких не розплавилася в процесі спалювання палива і складається з найдрібніших мінеральних та коксових зерен. Бувають і порожні кульки (рис. 5.19 б), що утворилися в

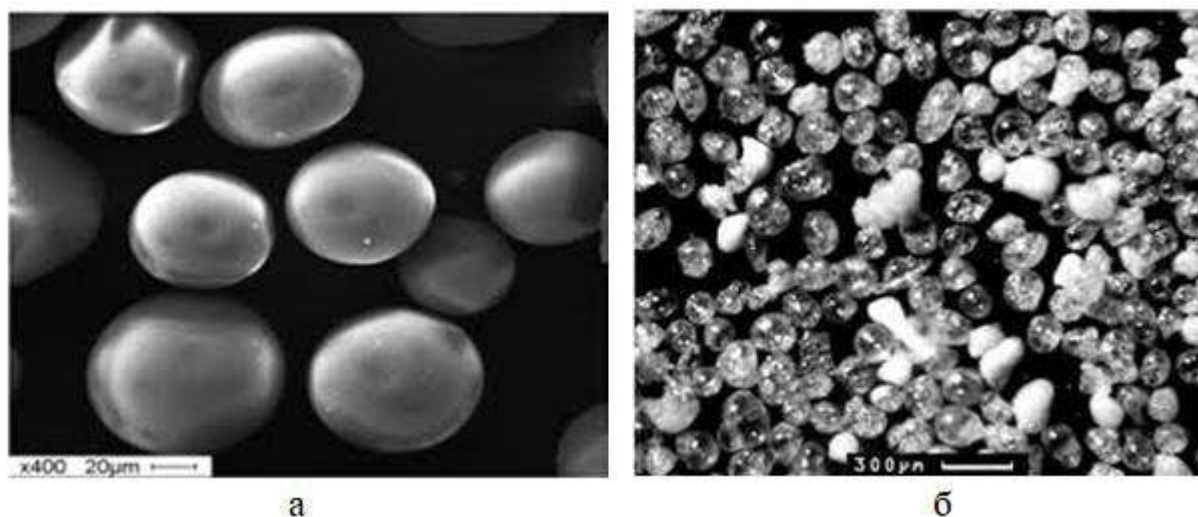


Рис. 5.19. Мікрофотографії: а – алюмосилікатних сфер;  
б – порожніх силікатних мікросфер

результаті спучування скла у момент формування частинки. Розмір сферичних частинок коливається від кількох мікрон до 50–60 мкм. Зустрічаються у золах склоподібні частинки неправильної форми.

Якщо температура спалювання палива недостатньо висока, а його зольна частина тугоплавка, утворюються золи, що складаються в основному з аморфізованої глинистої речовини, представлені пористими частинками неправильної форми з високим водопоглинанням.

Порівняно із золами в шлаках менше (або немає зовсім) органічних залишків та аморфізованої глинистої речовини та більше склофази (до 95%). Це зумовлено тривалістю знаходження шлаку у високотемпературній зоні. Кристалічна фаза в шлаках представлена кварцем, мулітом, магнетитом і т.д.

*Фізичні властивості.* До найважливіших фізичних властивостей зол і шлаків ТЕС належить гранулометричний склад, насипна і справжня щільність.

*Гранулометричний (зерновий) склад* пилоподібних зол залежить від виду палива, умов його підготовки, режиму спалювання, способу уловлювання золи та місця її відбору.

*Місце відбору золи.* Найбільші частинки золи уловлюються циклонами, дрібні та найдрібніші – електрофільтрами, причому на кожному полі електрофільтра збирається певна фракція золи. При цьому відбувається розподіл речовини як по крупності, так і за хімічним і фазовим складом.

*Форма частинок золи.* Максимальний вміст сферичних склоподібних частинок відзначається у найдрібніших фракціях золи. Чим більша фракція, тим вищий у ній вміст агрегованих, шорстких пористих частинок.

Системи спільного гідровидалення золи та шлаку направляють у відвали шлакозольні полідисперсні суміші. Поблизу місця випуску пульпи утворюється шлакова зона відвалу з переважанням частинок більше 0,25 мм, на відстані – зольна зона з частинками менше 0,25 мм.

*Дисперсність золи* оцінюється за питомою поверхнею, що має бути щонайменше 2700–4000 см<sup>2</sup>/г. Цим наголошується на бажаності використання дрібних фракцій золи.

Від гранулометричного, хімічного та фазового складу золи залежить її *насипна щільність*, яка для різних зол знаходиться в межах 600–1300 кг/м<sup>3</sup>.

*Істинна щільність золи* різного вугілля може коливатися від 1,75 до 3,5 г/см<sup>3</sup> і загалом становить 2,1–2,4 г/см<sup>3</sup>. Паливні гранульовані шлаки мають велику кількість зерен 10–15 мм, істинну щільність 2,83–3,26 г/см<sup>3</sup>, насипну щільність 1100–1300 кг/м<sup>3</sup>.

*Гідравлічна активність* є найбільш важливою властивістю зол і шлаків ТЕС, що зумовлює можливість їх застосування у складі в'язучих речовин та бетонів. Здібності до безпосередньої взаємодії з водою у паливних зол і шлаків, як правило, немає. Це характерно лише для висококальцієвих зол, що містять вільні оксиди кальцію та магнію. У той самий час аморфні компоненти зол і шлаків мають так звану *пуцоланову активність*, тобто здатність за звичайних температур зв'язувати кальцій гідроксид з утворенням нерозчинних сполук, що характерно для вулканічних гірських порід – пуцоланів, які дали назву даному явищу. Накопичення нерозчинних новоутворень дає можливість гідравлічного (спочатку на повітрі, а потім і у воді) твердіння в'язучих із сумішей вапна або портландцементу із золою або шлаком.

Пуцоланову активність у складі зол і шлаків мають продукти випалу глини:

- аморфізована глиниста речовина типу метакаолініту;
- аморфні SiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

– алюмосилікатне скло.

*Зміна пуцоланової активності каолініту під час нагрівання.*  
Реакційна здатність аморфізованої глинистої речовини по відношенню до кальцій гідроксида різна та пов'язана з температурними перетвореннями каолінових глин при спалюванні палива:

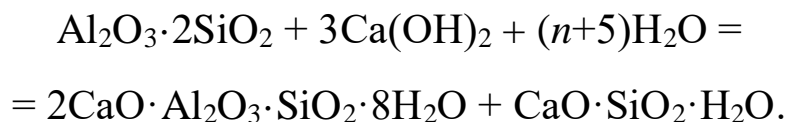
▲ за нагрівання каолініту  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до 550–700 °С відбувається його дегідратація до частково аморфізованого метакаолініту  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ;

▲ за температури 850–1050 °С відбувається перебудова кристалічної решітки метакаолініту з частковим відщепленням  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  та утворенням твердого розчину  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

▲ за температури 900–1100 °С за рахунок взаємодії іонів у твердій фазі кристалізуються муліт ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) та кристобаліт  $\text{SiO}_2$ ;

▲ при подальшому підвищенні температури починається спікання, а потім плавлення аморфізованої глинистої речовини.

Метакаолініт  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , що володіє великою питомою поверхнею, активно реагує з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за звичайних температур з утворенням кальцій гідросилікатів і гідрогеленіту:



Активність аморфних  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що утворюються за більш високих температур, помітно менша, що пояснюється різким зниженням питомої поверхні внаслідок спікання і кристалізації новоутворень (муліта, кристобаліту).

Високотемпературне спікання та плавлення глинистих мінералів різко знижує їх питому поверхню і відповідно активність, тому склофаза зол та шлаків малоактивна за звичайних температур. Підвищення температури спалювання палива понад допустиму межу призводить до падіння активності більшості паливних зол.

Водотеплова обробка (пропарювання за нормального тиску, автоклавування) різко збільшує активність усіх аморфних фаз зол і шлаків, особливо спеклих і осклованих. Продуктами взаємодії пуцоланового компонента з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за підвищених

температур є кальцій гідросилікати складу  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і кальцій гідроалюмосилікати (гідрогранати).

За підвищених тиску і температури проявляють активність і деякі кристалічні компоненти зол і шлаків (кварц, польові шпати, кальцій алюмосилікати).

Пуцоланова реакція золи (молотого шлаку) в бетоні починається не відразу, а після закінчення певного часу після приготування розчину. Різні дослідники називають різні терміни – від 6 до 40 днів. Цей термін, під час якого зола (шлак) інертна, також залежить від якості золошлакових відходів.

*Кислі паливні шлаки та золи.* Область утилізації кислих та основних золошлакових відходів залежить від їхнього хімічного складу та вмісту в них незгорілого вугілля.

На рис. 5.20 наведено діаграму хімічного складу зол. За хімічним складом кислі шлаки та золи відрізняються від інших видів побічних продуктів наявністю частинок незгорілого палива, значним вмістом скла до 75%, підвищеним вмістом оксидів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 80%), що визначає їх кислий та надкислий характер (рис. 5.20, поле 1).

Кількість частинок незгорілого палива коливається у значних межах і може досягати 30%. Частишки залишкового палива знаходяться у фракціях золи 85 мкм. Для більш повної утилізації зол необхідна переробка, заснована на її фракційному поділі на магнітну фракцію, що містить паливо, і залишкову фракцію.

Магнітна фракція становить 15–18% і містить 40–50% ферум оксидів, тому її доцільно використовувати як коригуючу добавку при виробництві цементу.

Залишкова фракція може бути широко використана у виробництві в'язучих речовин автоклавного твердіння (кремнеземистий компонент) як гідравлічна добавка до цементів, а також як заповнювач у важких і пористих бетонах.

Кислі золошлакові відходи доцільно застосовувати як сировинний компонент у цементній промисловості.

*Основні золи.* Золи з  $M_0 = 0,6\text{--}1,5$  мають самостійні в'язучі властивості і багато в чому аналогічні за властивостями гідравлічному вапну (рис. 5.20, поля 1–4). Основні золошлакові

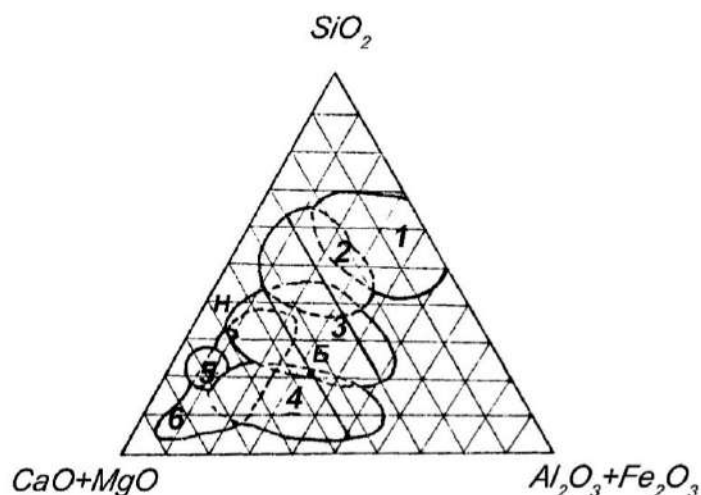


Рис. 5.20. Хімічний склад зол твердого палива:

1 – низькокальцієві золи, що містять від 0 до 20 %  $\text{CaO}_{\text{заг}}$ , за відсутності  $\text{CaO}_{\text{вільн}}$ ; 2 – середньокальцієві золи, що містять від 20 до 30 %  $\text{CaO}_{\text{заг}}$  і до 3 %; 3 – висококальцієві золи, що містять від 30 до 45 %  $\text{CaO}_{\text{заг}}$  і до 9 %  $\text{CaO}_{\text{вільн}}$ ; 4 – ультрависококальцієві золи, що містять більше 45 %  $\text{CaO}_{\text{заг}}$  та понад 10%  $\text{CaO}_{\text{вільн}}$ ; 5 – портландцементний клінкер; 6 – романцемент та гідралічне вапно

відходи мають властивості гідралічно активних добавок і зольного в'язучого матеріалу.

*Найважливіші напрями утилізації* основних золошлакових відходів, що містять до 5% вугілля, що не згоріло, залежно від кількості присутнього в них  $\text{CaO}$ :

1) *Середньокальцієві золи* містять 20–30%  $\text{CaO}_{\text{заг}}$  і до 3%  $\text{CaO}_{\text{вільн}}$  (рис 5.20, поле 2). Вони мають властивості пуцоланів і можуть застосовуватися для виробництва будівельних розчинів марок 10–20, автоклавних виробів, змішаних в'язучих матеріалів (добавка до золи 5–20% вапна, гіпсу тощо), як гідралічно активні добавки до цементу, а також як сировина для цементної промисловості.

2) *Висококальцієві золи*, що містять 30–45%  $\text{CaO}_{\text{заг}}$  і до 9%  $\text{CaO}_{\text{вільн}}$  (рис 5.20, поле 3), являють собою найбільш цінний самостійний зольний в'язучий матеріал, що використовується у виробництві будівельних розчинів марок 50–100, різних золобетонів для та будівництва на селі (рідина замішування – вода, 3 % розчини  $\text{CaCl}_2$  або  $\text{HCl}$ ). Висококальцієві золи, що додаються до цементу в кількості 30%, не знижують марку останнього; підвищують пластичність та морозостійкість

виробів на змішаному в'язучому. Хороші властивості мають змішані в'язучі на основі висококальцієвої золи та добавки 10–50% відвальних шлаків глиноземного виробництва.

3) *Ультрависококальцієві золи*, до складу яких входять понад 45%  $\text{CaO}_{\text{заг}}$  і понад 10%  $\text{CaO}_{\text{вільн}}$  (рис 5.20, поле 4), можуть застосовуватися як в'язучий матеріал для автоклавних виробів при замішуванні з 3 %-м розчином  $\text{HCl}$ . Найбільш доцільно використовувати їх як вапняно-силікатний компонент для виробництва цементу з двокомпонентної сировинної шихти.

Через наявність вільного вапна, що знаходиться в стадії перепалу у вигляді оплавлених частинок, зольне в'язуче вимагає спеціальної технологічної обробки (помелу або попереднього гасіння) до застосування його як в'язучої речовини з метою усунення об'ємних деформацій, що виникають в процесі твердіння золи.

4) *Основні шлаки* в розмеленому стані можуть використовуватися як пуцоланові та гідравлічно активні добавки.

У висококальцієвих золошлакових відходів при вмісті вугілля, що не згоріло, більше 5 % в'язучі властивості різко погіршуються, їх рекомендується використовувати в цементній промисловості як вапняно-силікатний компонент сировинної шихти.

*Використання золошлакових відходів у промисловості будівельних матеріалів.* Напрями використання паливних зол і шлаків у промисловості будівельних матеріалів різноманітні, проте об'єми їх застосування невеликі. Золи донецького антрацитового (і худого) вугілля утворюються за температури 1500–1800 °С, більш високої, ніж при утворенні буро- і кам'яновугільних зол і містять 60–80% осклованих частинок. Дисперсність зол антрацитового вугілля також вище, з переважанням фракції менше 50 мкм. Однак кількість незгорілого палива в цих золах досягає 30%, що в 2–6 разів вище за нормативні вимоги до зол, що застосовуються для виробництва силікатних будівельних матеріалів.

Якість виробів, що виготовляються із будівельних матеріалів визначається фазовим складом новоутворень, що виникають при обробці золошлаків. Застосування паливних зол і

шлаків дає змогу виробляти бетонні, керамічні, золо- та шлакосіталові ефективні будівельні матеріали з покращеними технічними властивостями.

#### *5.2.5. Вплив токсичних компонентів золошлакових відвалів на навколишнє природне середовище*

Величезна кількість золи та шлаку накопичилася у відвалах, що займають цінні земельні угіддя. За добу роботи ТЕС потужністю 1 млн кВт спалює 10000 т вугілля та виділяє 1000 т шлаку та золи. Щорічно для такого поховання шлаків (при висоті відвалу 8 м) потрібно понад 1 га площ. Основні мінерали золошлакових відходів є нетоксичними. Середньорічний вихід золошлаків досягає 14 млн т і через погіршення якості палива має тенденцію до зростання. Це створює технологічні та екологічні проблеми, оскільки збільшуються виробничі витрати та вартість природоохоронних заходів при утриманні золовідвалів (рис. 5.21).



Рис. 5.21. Аерофотознімки золовідвалів ТЕС: а – Вуглегірської; б – Старобешівської

На рис. 5.22 наведено типи укладки золошлакових відходів у відвалах.

Особливості золошлакових відвалів полягають у тому, що вони розташовані у промислово розвинених районах, знаходяться на поверхні, породна маса в них дезінтегрована, що призводить до розсіювання високодисперсних фракцій зол. Наприклад, Зміївська ТЕС (Харківська обл.) складає понад 800000 т/рік золошлаків і виділяє в атмосферу близько 300 т/добу викидів пилу.

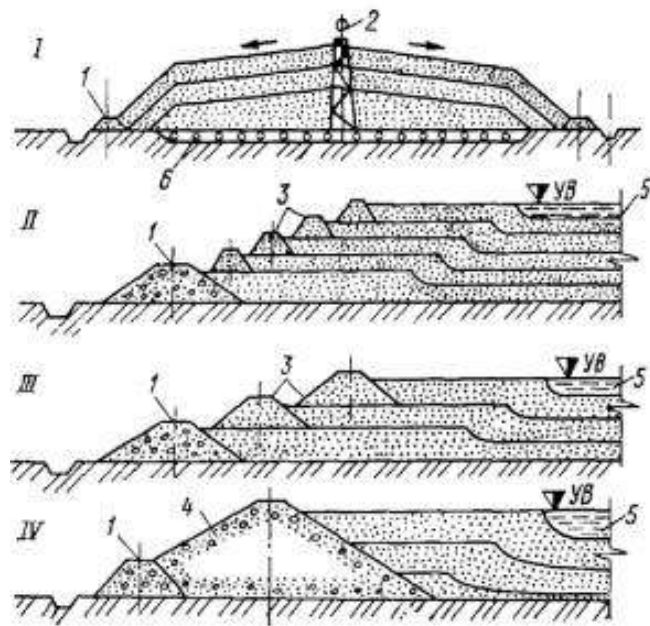


Рис. 5.22. Типи укладки золошлакових відходів: 1 – первинна дамба; 2 – розподільний пульпогін; 3 – дамба, що нарощується; 4 – огорожувальна ґрунтова дамба; 5 – ставок-відстійник; 6 – дренаж трубопровідний

До складу золошлаків входить велика кількість мінералів (у звичайних родовищах близько 3000) та домішкові важкі та рідкісні метали (рис. 5.23). Остання особливість визначає складність захисту навколишнього природного середовища, особливо ґрунту, від їх шкідливого впливу та технологій їх утилізації, так як через різноманіття складових мінералів потрібні складніші технології, засновані на останніх досягненнях науки і техніки, ніж для звичайних руд.

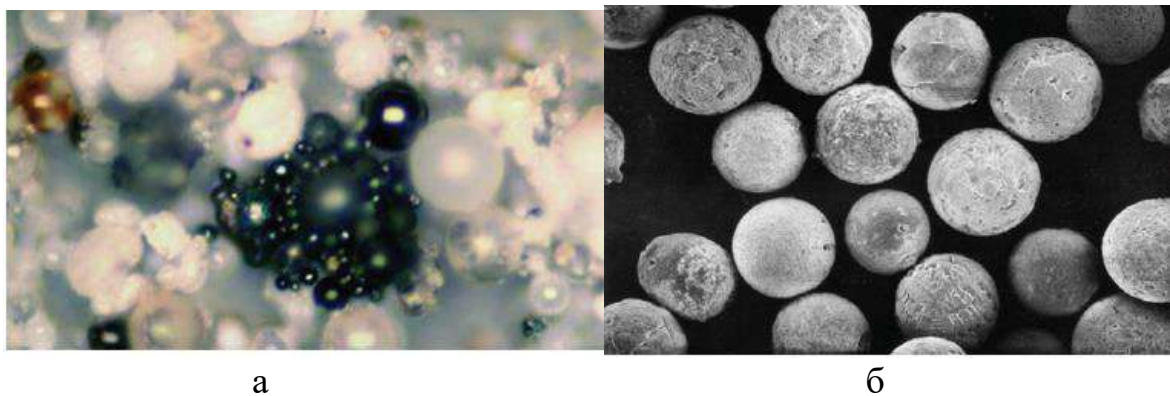


Рис. 5.23. Мікрофотографії частинок, що утворилися при спалюванні вугілля Північного Донбасу: а – агрегат із мікросфер з високим вмістом ванадієвої шпінелі; б – магнетит, діаметр частинок  $\leq 100$  мкм

Сполуки золошлаків інтенсивно окислюються, вилуговуються і рокладаються, що призводить до зміни мінералогічного складу техногенних відкладень, винесення елементів у ґрунт та утворення ореолів розсіювання навколо відвалів. У приповерхневій зоні техногенних відкладень під впливом кисню, опадів, фільтраційних полів та інших чинників відбувається інтенсивне розчинення та міграція метало-іонів. При цьому можуть утворюватися збіднені та збагачені металами ділянки з їх відновленими та окисленими формами.

Однією з важливих проблем утримання золошлакових відвалів є міграція у ґрунт присутніх у них іонів металів. Характерною особливістю ґрунтів є їх здатність поглинати речовини з розчинів, що до них потрапляють. Розрізняють механічну, фізичну, фізико-хімічну та хімічну поглинальну здатність ґрунтів (ПЗГ). ПЗГ<sub>мех</sub> пов'язана з пористістю ґрунту і виявляється у її здатності затримувати частинки, що містяться у водах. ПЗГ<sub>фіз</sub> обумовлена адсорбцією на поверхні ґрунтових частинок метало-іонів з водного розчину. ПЗГ<sub>ф-х</sub> пов'язана з властивістю обмінювати катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  ґрунтових частинок на катіони металів з рідкої фази. ПЗГ<sub>хім</sub> виявляється у поглинанні метало-іонів з утворенням у ґрунтах нерозчинних або малорозчинних солей. У кислому середовищі ( $\text{pH} = 4,5\text{--}5,8$ ) сполуки  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}$ , крім  $\text{Fe(II)}$ , знаходяться в розчинній формі, при цьому в розчині присутні іони  $\text{Me}^{z+}$  або частинки типу  $[\text{Me}(\text{OH})^{(z-1)+}]$ , у лужному середовищі –  $[\text{Me}(\text{OH})_n^{z-n}]$ . У лужному середовищі у розчиненому вигляді знаходяться сполуки  $\text{Cr}$  та  $\text{Cd}$ . На рис. 5.24 наведено схему міграції сполук металів з терикону (відвалу) у ґрунт.

Особливо небезпечне явище навіть епізодичного займання вуглепородних відвалів, що призводить до появи в їх об'ємі розбавлених розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та інших кислот. Основні типи хімічних реакцій, що протікають при горінні відвалів, наведені в таблиці 5.5. Навіть у згаслих відвалах ці сполуки зберігаються тривалий час.

Аналіз розчинності  $S$  сульфідів ряду металів (табл. 5.6) показує, що більшість солей під дією атмосферних опадів і в присутності сульфатної кислоти переходять до розчину і надходять в ґрунт і ґрунтові води навіть на значній відстані від

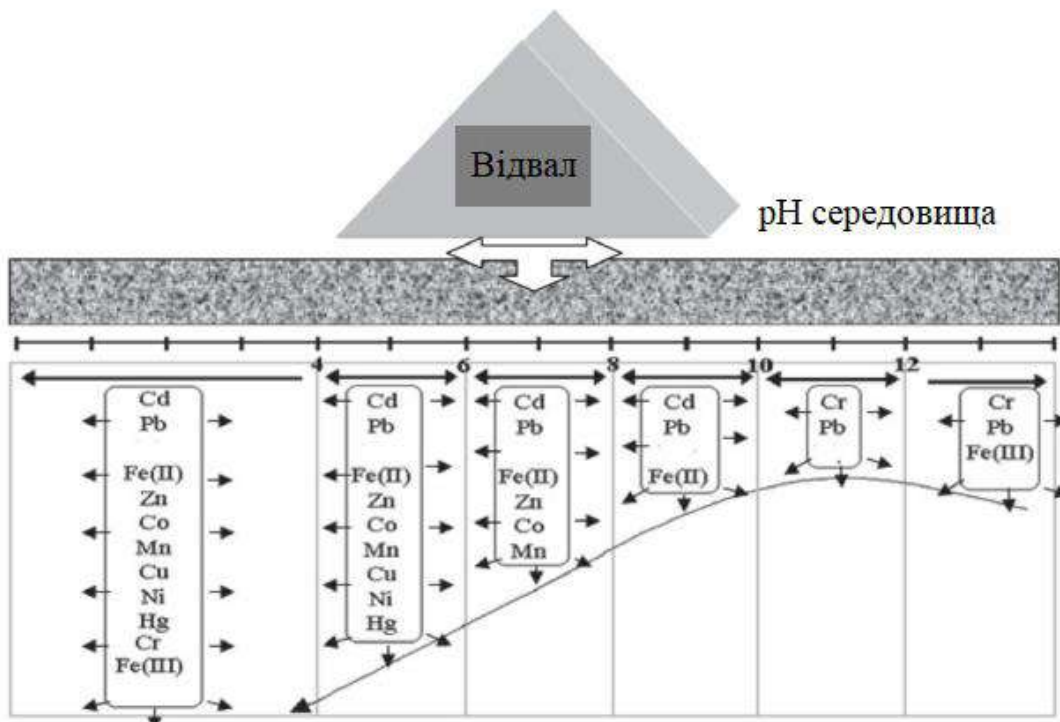


Рис. 5.24. Міграція сполук металів із золошлакового відвалу у ґрунт

відвалу. Концентрація іонів металів сильно варіює залежно від їх природи, проте відзначається загальна тенденція зменшення вмісту металів при віддаленні від відвалу. Найбільш висока розчинність FeS.

На рис. 5.25 наведено дані щодо концентрації метало-іонів у поверхневому шарі ґрунту на різних відстанях від одного із золошлакових відвалів Донецької області.

У самому об'ємі відвалу концентрація всіх метало-іонів більша за фонові концентрації у ґрунті (на 30 м глибше нижньої межі відвалу) та ГДК<sub>ґрунт</sub> (рис. 5.26).

При міграції за профілем ґрунту концентрації метало-іонів зменшуються, проте вміст металів на нижній межі відвалу вище їх фонових концентрацій і за винятком Pb<sup>2+</sup> перевищують ГДК<sub>ґрунт</sub>.

Поблизу ТЕС та золовідвалу у м. Зміїв найбільш забрудненою є територія в радіусі 10 км. Найбільш поширеними забруднювачами є Cu, Sr, Co, V, Cr. Ванадій і Хром входять до складу оксоаніонів і разом з іншими метало-іонами утворюють розчинні або малорозчинні сполуки: SrCrO<sub>4</sub>, SrCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sr(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Zn<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Для зниження забруднення ґрунтів металами на даній території пропонується періодично

Таблиця 5.5

### Хімічні реакції, що протікають в товщі вугільних відвалів при їх горінні

Тип реакції	Температура (розрахункова) протікання реакцій, °С
$2\text{FeS}_2 + 7,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (за участю гіонових бактерій)	0–50
$\text{S} + 1,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$	0–100
$4\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{S}$	0–105
$\text{FeS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow$	25–300
$\text{FeS}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	150–336
$\text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{SO}_2\uparrow$	150–336
$\text{S} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{S}\uparrow, \text{S}_2 + 2\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{S}\uparrow$	150–200
$\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	200–336
$\text{S}_2 + 2\text{O}_2 = 2\text{SO}_2\uparrow$	248–261
$2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	250–300
$2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (у водному середовищі)	20–90
$\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$	200–336
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2\uparrow, 2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}\uparrow$	більше 600
$\text{NH}_3 + \text{CO} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3 + \text{C} = \text{HCN} + \text{H}_2$	400–500

Таблиця 5.6

### Розчинність сульфідів металів

Сульфід	Добуток розчинності (ДР)	Розчинність (S), моль/л	
		у воді	при pH=2
ZnS	$1,7 \cdot 10^{-26}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
PbS	$10^{-27}$	$3,16 \cdot 10^{-14}$	$10^{-4}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	$1,26 \cdot 10^{-14}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	$2,23 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^6$

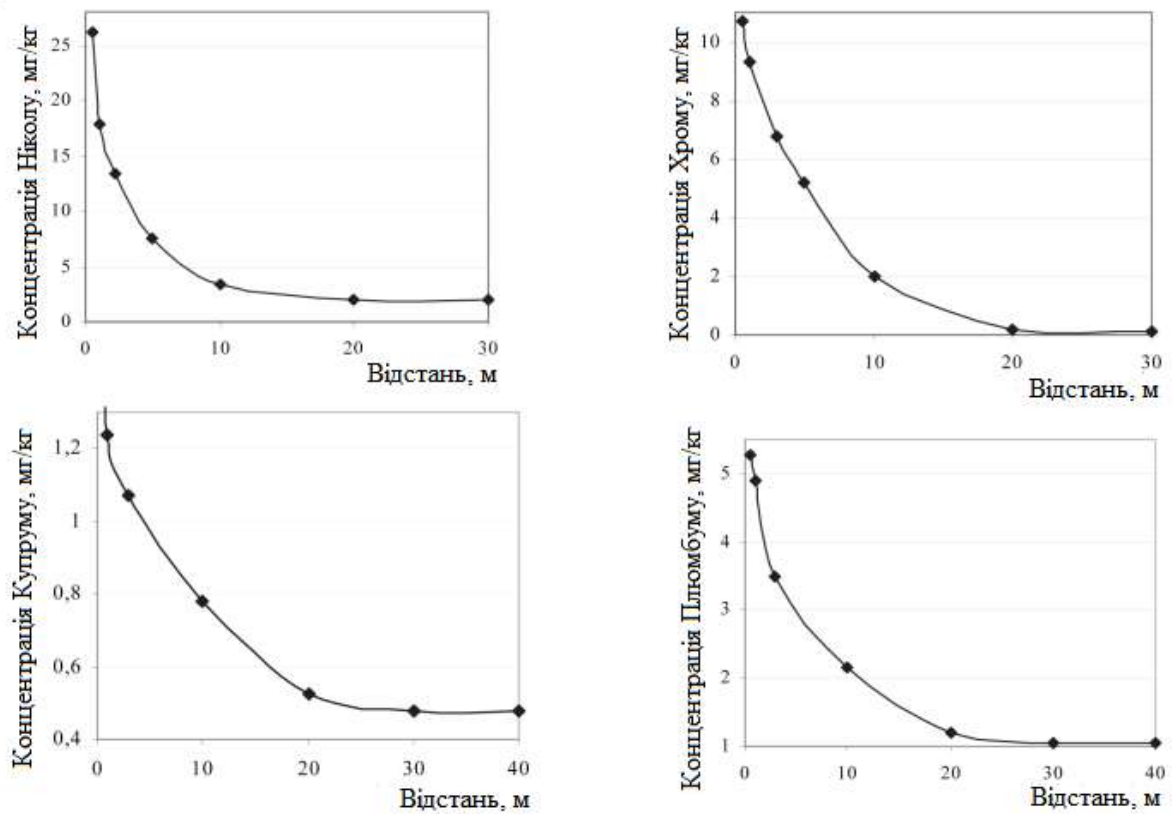


Рис. 5.25. Зміна концентрації металів у поверхневому шарі ґрунту при віддаленні від золошлакового відвалу (Донецька обл.)

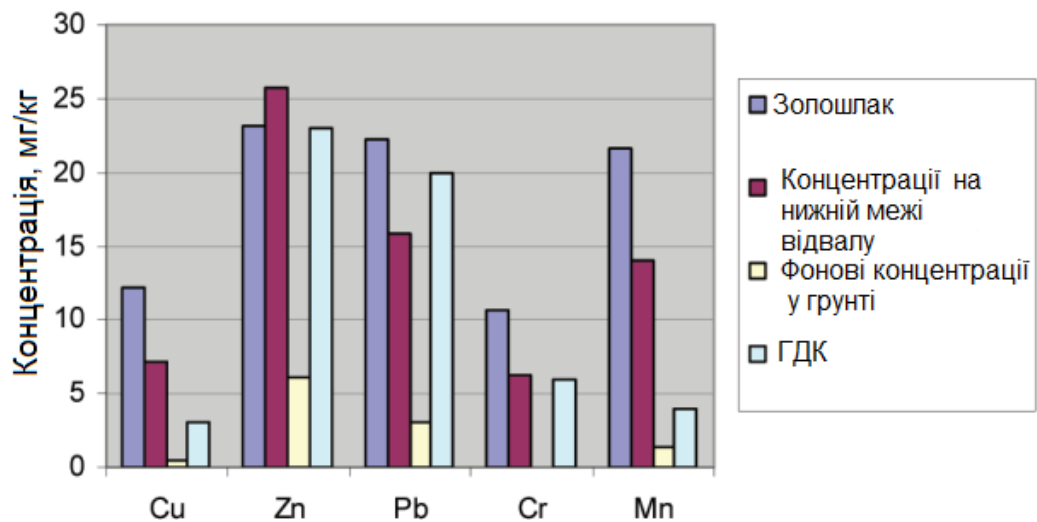


Рис. 5.26. Надходження сполук металів з відвалу в ґрунт за рН = 6,5

проводити вапнування ґрунтів з метою дискримінації метало-іонів.

При змиві сполук металів з поверхні ґрунтів можливе забруднення поверхневих вод, а при міграції за профілем ґрунту забруднюються підземні води.

Таким чином, терикони відвальних порід вуглевидобутку та золошлакові відвали з одного боку становлять серйозну небезпеку для всіх сфер навколишнього природного середовища та здоров'я людини, з іншого боку є техногенними родовищами цінних елементів, освоєння яких є найважливішим науково-технічним завданням найближчого майбутнього.

Основною перешкодою у використанні золошлаків у сільському господарстві як мікродобрива є їх потенційна радіоактивність та високий вміст забруднюючих домішок.

Золи та шлаки ТЕС є матеріалами, що пройшли високотемпературну обробку та отримали специфічні властивості, що зумовлюють можливість їх ефективного використання у виробництві різних будівельних матеріалів (у тому числі – у виробництві в'язучих). Сьогодні відомі понад 100 технологій виробництва в'язучих речовин та бетону з використанням золошлакових відходів. Об'єми утилізації золи та паливних шлаків в Україні поки що незначні, максимальний рівень їх використання досягнуто у Франції – 62% та у Німеччині – 76%.

### **Завдання для самоконтролю**

1. Охарактеризуйте обпалену та необпалену породу вуглевидобутку за наступними ознаками: кольором, вуглистими включеннями, щільністю структури, характером поверхні зламу, міцністю, стійкістю до стирання і водопоглинанням.

2. Назвіть породи, що присутні у вуглевидобувних відвалах. Які типи відвалів за літологічним складом виділяють?

3. Опишіть послідовність процесів, що протікають при самовипалюванні шахтних порід у відвалах.

4. Які види вугілля існують? Порівняйте їх за вмістом вуглецю та енергоємністю.

5. Надайте характеристику процесам, що відбуваються при сгорянні палива у топках. Які процеси характерні для органічної і неорганічної частини палива?

6. Перелічіть способи відбору золи та шлаку. Опишіть механізм дії основних золоуловлювачів.

7. Що таке гідравлічний та пневматичний способи видалення золи з бункерів золоуловлювачів? Опишіть механізм дії апарату Москалькова.

8. Опишіть класифікаційні групи за фізичним станом золошлакових відходів.

9. Чим відрізняються зола провал від золи винесення? До якої класифікації відносяться ці групи?

10. На який кількісний показник спираються при класифікації золошлакових відходів за хімічним складом?

11. Надайте розгорнуту характеристику паливних зол і шлаків залежно від вмісту СаО. Вкажіть можливі напрямки їх використання у виробництві в'язучих речовин.

12. Перелічіть основні фізичні властивості паливних зол і шлаків та чинники, що на них впливають.

13. Охарактеризуйте вплив, який чинять золошлакові відходи при їх зберіганні у відвалах на навколишнє природне середовище. За рахунок яких компонентів відходів проявляється цей негативний вплив?

## Розділ 6

# ВІДХОДИ РІЗНИХ ГАЛУЗЕЙ ПРОМІСЛОВОСТІ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ЯКОСТІ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 6.1. Кремнеземісні відходи промисловості

#### 6.1.1. Відходи збагачення залізистих кварцитів

Відходи збагачення залізистих кварцитів гірничо-збагачувальних комбінатів, що виділяються у вигляді тонких фракцій, являють собою якісну кремнеземовмісну сировину для виробництва ефективних будівельних матеріалів широкої номенклатури. Перспективне використання цих відходів як основного сировинного матеріалу для виробів будівельної індустрії, як активних кремнеземистих компонентів змішаних безклінкерних і малоклінкерних в'язучих автоклавного синтезу. Сприятливий хіміко-мінералогічний склад та дисперсність відходів зумовлюють їхнє широке застосування для виробів високоміцного автоклавного бетону (таблиця 6.1).

Таблиця 6.1

#### Хімічний склад залізистих кварцитів ГЗК м. Кривий Ріг

Масова частка, %									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
75	0,22	12	1,02	2,82	3,9	0,93	0,12	0,83	1,56

У складі відходів переважає кварц (63–65%), у значній кількості присутні гематит (близько 10%), залізисті хлорити типу шамозиту-діопсиду (10–11%), лужні амфіболи групи глаукофанарибекиту (8–10%), домішки біотиту (у сумі до 5%) та є поодинокі включення піриту.

### 6.1.2. Відходи ливарного виробництва

Промисловими відходами, що утворюються на ливарних заводах, є шлак та *відпрацьована формувальна суміш*. Велика частина цих відходів не знаходить застосування та накопичується у відвалах. Відпрацьована формувальна земля сильно забруднена домішками кварцового піску, формувальної глини та різних добавок. У складі відпрацьованої формувальної суміші переважає силікатна складова (85–90%), відзначені зерна польового шпату, глауконіту, уламки піщаника. Зерна кварцу та інших мінералів тріщинуваті, покриті плівкою окалини; по тріщинах зерен кварцу та інших уламків порід, деяких зерен польового шпату відзначається поширення заліза. Силікатна частина представлена в основному зернами кварцу, меншою мірою – халцедоновими кременями та уламками кварцитів.

### 6.1.3. Склобій

Масштаби утворення цього відходу дуже значні. Він становить 5–7% від усього об'єму твердих побутових відходів. У таблиці 6.2 наведено хімічний склад техногенного скла.

Таблиця 6.2

#### Хімічний склад скла

Вид скла	Масова частка, %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Віконне	71,8–	1,5–	3,5–	6,5–	Сл.–	14,0–	Сл.–
	72,5	2,0	4,1	6,7	0,2	14,8	0,5
Тарне	71,5–	1,7–	3,5–	5,2–	0,1–	15,2–	Сл.–
	73,7	3,2	4,1	9,1	0,6	16,0	0,2

Склобій в тонкодисперсному стані є в'язучою речовиною автоклавного твердіння, а в природних умовах і при пропарюванні він не виявляє в'язучих властивостей. У процесі автоклавної обробки утворюється низькотемпературний кварц, кристобаліт, а також у незначній кількості низькоосновні гідросилікати.

#### 6.1.4. Мікрокремнезем

При виробництві кристалічного кремнію, феросиліцію, феросилікохрому, силікомарганцю, ферохрому та інших кремнистих сплавів утворюються пилоподібні відходи. Кількість пилу, що уловлюється від печі середньої потужності, досягає в середньому 1 т/рік. Цей пил збирається в електрофільтрах і характеризується високим вмістом  $\text{SiO}_2$  (84–98%), називається «мікрокремнезем». *Мікрокремнезем* – найтонший пил від світло-сірого до темно-сірого кольору, що складається з пухких агломератів. Це супердисперсний матеріал (середній розмір частинок становить 0,1–0,2 мкм) з  $S_{\text{пит}} = 25000\text{--}35000 \text{ см}^2/\text{г}$  з дуже малою насипною щільністю (0,12–0,43 т/м<sup>3</sup>). Частинки мікрокремнезему мають гладку поверхню та сферичну форму. Основним компонентом відходу є  $\text{SiO}_2$  в аморфній формі.

Унікальні властивості мікрокремнезему дозволяють активно застосовувати його при виготовленні найрізноманітніших будівельних матеріалів. Сьогодні у всьому світі з використанням цього відходу виробляються сухі будівельні суміші, пінобетон, важкий бетон, гума, кераміка, пластмаси, барвники, скло, облицювальні матеріали та черепиця, вогнетривкі маси та рідке скло. Мікрокремнезем знаходить застосування у мостобудуванні, дорожньому будівництві, при зведенні житлових та виробничих об'єктів, гребель та дамб, бурових платформ та свердловин, колекторних трас тощо.

#### 6.1.5. Кремнегель

*Кремнегель* – продукт, що утворюється при виробництві біфториду амонію  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ , є порошком білого кольору з щільністю 1,9 г/см<sup>3</sup>, питомою поверхнею понад 8000 см<sup>2</sup>/г, що складається більш ніж на 60%  $\text{SiO}_2$ . Морфологія кремнегелю після сушіння представлена на рис. 6.1.

При введенні кремнегеля до складу в'язучого (на основі портландцементу марки 400) у кількості від 5 до 20% щільність затверділого цементного каменю знижується на 6–10%, коефіцієнт теплопровідності – на 15–30%, а показники міцності (при оптимальному вмісті кремнегеля) підвищуються на 7–12%.

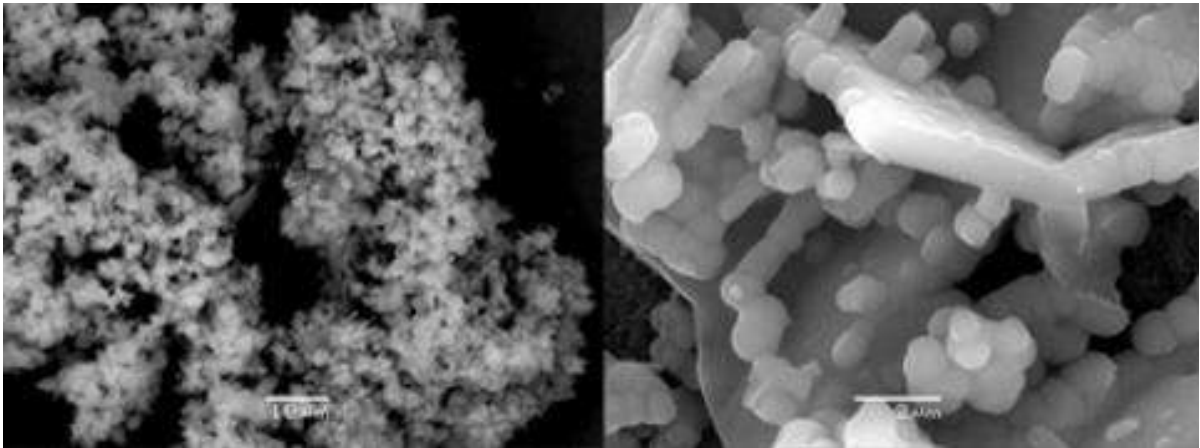


Рис. 6.1. Морфологія кремнегелю після сушіння

Кремнегель частково вступає у хімічну взаємодію з кальцій гідроксидом. Збільшення вмісту кальцій гідросилікатів в цементному камені супроводжується відповідним підвищенням характеристик міцності останнього. Одночасно збільшується внесок аморфної фази, що позитивно позначається на зниженні теплопровідності в'язучого.

Використання кремнегеля дозволяє в окремих видах бетонів довести економію цементу до 20% та знизити енерговитрати на 15–18% в одиницях умовного палива.

#### 6.1.6. Сіштоф

*Сіштофи* – це високодисперсні кремнеземні відходи виробництва алюміній сульфату (хлориду) з каолінів. Особливістю сіштофів є висока активність, що оцінюється поглинанням вапна з вапняного розчину. У таблиці 6.3 наведено значення активності поглинання вапна кремнеземистими відходами та основними матеріалами пуцоланового типу.

Висока активність сіштофів обумовлена наявністю в них аморфного кремнезему, частинки якого характеризуються великою дисперсністю та реакційною здатністю. За кімнатної температури кальцій гідроксид взаємодіє з аморфним кремнеземом, утворюючи гідросилікати тоберморитової групи. Висока активність сіштофів дозволяє застосовувати їх як компоненти змішаних в'язучих. Недоліками є коливання складу та іноді великий вміст  $SO_3$ .

**Величина активності з поглинання вапна з вапняного розчину різними кремнеземистими матеріалами**

Добавка	Поглинання вапна з вапняного розчину, мг СаО на 1 г добавки, не менше
Штучні: – кремністі відходи (сіштофи) – обпалені глини, паливні золи і шлаки	200 50
Природні осадового походження: – діатоміти, трепели, опоки – глієжі	150 30
Вулканічного походження: – попели та туфи вулканічні – пемзи, траси	50 60

Різновидом сіштофів є *сульфоалюмосилікатний продукт* (САСП) – відхід процесу одержання очищеного алюміній сульфату з каоліну. Його використовують як розширювальну добавку при виробництві цементу, що швидко схоплюється і розширюється (ШРЦ). ШРЦ отримують помелом у трубних млинах портландцементного клінкеру (67–74%), гіпсу (5–10%) та САСП (17–23%). ШРЦ має короткі терміни схоплювання – 8–10 хв. При тривалому твердінні (до 5 років) міцність зростає. Цементний камінь на ранніх термінах твердіння характеризується високою щільністю та водонепроникністю. Фільтрація води через шар цементного каменю віком 1 добу під тиском 0,1 МПа повністю припиняється через 6 год. Вартість ШРЦ в 3 рази нижче вартості звичайного гіпсоглиноземистого цементу, що розширюється.

ШРЦ успішно застосовується при торкретуванні поверхонь споруд. Висока рання міцність цементу на основі САСП дозволяє наносити кожен наступний торкретний шар практично без перерви. Наприклад, застосування ШРЦ при будівництві плавального басейну стадіону «Піонер» у Харкові дозволило відмовитися від спорудження металевого кожуха, що значно зекономило метал та скоротило терміни будівництва.

*Каолінові відходи* також є одним з різновидів сіштофів. Вони утворюються при виробництві алюміній хлориду, коли

каолін піддається дворазовій термічній обробці: спочатку у печі прожарювання за температури 300 °С, а потім у печі хлорування при 800–1250 °С. Для регулювання температури печі хлорування в каолінову масу додають до 15% кам'яного вугілля, що зазвичай згорає не повністю. Каолінові відходи, що утворюються, є кусковим матеріалом. Вони складаються з кремнезему, глинозему, муліту і корунду, тому він може замінювати шамот при виготовленні вогнетривких виробів і заповнювачів для вогнетривких бетонів. Також каолінові відходи можуть використовуватися у виробництві цегли, тонкої кераміки та кислотоупорних цементів та бетонів.

### 6.1.7. Сігран

*Сігран* – це склокристалічний матеріал, отриманий із кремнеземистих відходів різних відпрацьованих каталізаторів. За фактурою нагадує природне каміння – граніт та мрамур. Каталізатори містять кольорові метали (цинк, нікель, мідь), які забарвлюють сігран у різні кольори (рис. 6.2).



Рис. 6.2. Зовнішній вигляд виробу з сіграну

Сігран виробляють методом пресування із розплаву. Зовнішня поверхня плит шліфується та полірується, внутрішня – рифлена. Має високу водостійкість (не менше 99,8%), опір удару, щільність не менше 2,5 г/см<sup>3</sup>, твердість від 5 до 7 за

Моосом, термостійкість не нижче 80 °С. Плитки призначені для внутрішнього та зовнішнього облицювання будівель та споруд, оформлення інтер'єрів, для захисту та декоративного облицювання цоколів будівель.

## 6.2. Ферумвмісні відходи

### 6.2.1. Ферумвмісні відходи збагачення залізистих кварцитів

У зв'язку зі скороченням постачання цементним заводам піритних недогарків актуальним є пошук альтернативних дешевих і доступних ферумвмісних компонентів портландцементних сировинних шихт.

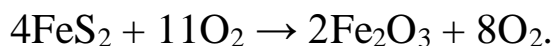
При видобутку та збагаченні залізистих кварцитів утворюється велика кількість відходів виробництва. Як ферумвмісний матеріал при виробстві портландцементу представляють інтерес *відходи мокрої магнітної сепарації*, що містять 20–45% ферум(III) оксиду (з них до 35% FeO), що посилює спікуваність цементних сировинних сумішей, знижує в'язкість рідкої фази клінкерного розплаву. Реакційна здатність такої сировинної шихти є досить високою. Основною причиною підвищеної реакційної здатності кварцу у складі цих відходів є тонке перешаровування його та сполук Fe. Іони Феруму за нагрівання досить швидко дифундують в кристалічні ґрати SiO<sub>2</sub>. Цей процес викликає розтягуючу напругу в структурі SiO<sub>2</sub>, що підвищує її реакційну здатність.

Найбільш кондиційні з «хвистів» збагачення залізистих кварцитів характеризуються питомою поверхнею до 200–250 м<sup>2</sup>/кг з загальним вмістом Феруму (Fe<sub>заг</sub>) не менше 20–25%.

Заміна піритних недогарків (які містять Арсен, Сульфур і Плюмбум у концентраціях вище ГДК у 2–3 рази) на ферумвмісні кремнеземисті «хвости» технологічно, економічно та екологічно доцільна. Клінкер з «хвістами» не поступається контрольним, і на його основі можна одержувати цемент марки 500.

### 6.2.2. Піритні недогарки

Піритні недогарки (колчедані недогарки) являють собою цінні техногенні мінерально-хімічні ресурси, складовані гірничо-збагачувальними комбінатами при збагаченні сульфідної мідно- та свинцево-цинкової сировини і, відповідно, накопичених хіміко-металургійними підприємствами в період виробництва сульфатної кислоти з вихідної піритної сировини – сірчаного колчедану  $\text{FeS}_2$ . Реакція окиснення піриту протікає у присутності каталізатору  $\text{V}_2\text{O}_5$ :



Піритний недогарок являє собою дрібний розсипчастий порошок темно-бурого кольору. Клас безпеки – IV. Піритні недогарки містять ферум(III) оксид, Аурум, Аргентум, Сульфур (~2%) та ряд інших елементів. Сьогодні невідома раціональна технологія використання цих відходів, що забезпечує комплексне вилучення заліза, кольорових та дорогоцінних металів. Під впливом атмосферних опадів з піритних концентратів і піритних недогарків вимиваються високотоксичні речовини, наприклад сполуки Арсену, що надають згубний вплив на навколишнє середовище.

У виробництві портландцементу піритні недогарки використовують як *ферумвмісні добавки*, які вводять в сировинну суміш для коригування величини глиноземного (алюмінатного) модуля  $M_{\text{гл}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ . У сировинну суміш звичайного портландцементного клінкеру піритні недогарки додають у кількості, що забезпечує вміст ферум оксидів у перерахунку на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в межах 2–5%. Внаслідок зміни технології отримання сульфатної кислоти в даний час зменшено вихід недогарків і вони замінюються у виробництві цементу іншими ферумвмісними відходами, наприклад використовують колошниковий пил доменних печей і залізну руду.

Зазвичай  $M_{\text{гл}}$  знаходиться в межах 1,5–2,5. Цементи з високим вмістом глинозему мають  $M_{\text{гл}}$ , що дорівнює 2,5 і більше. Глиноземний модуль цементів із низьким вмістом глинозему не перевищує 1,5 (так звані ферецементи). Алюмінатний модуль має вирішальне значення щодо вмісту

рідкої фази в клінкері. Якщо  $M_{\text{гл}} = 0,637$ , то витримується молекулярне співвідношення між обома оксидами і в клінкері може утворюватися тільки чотирикальцієвий алюмоферит  $C_4AF$ ; тому за розрахунком, клінкер не може містити трикальцієвий алюмінат  $C_3A$ . Такий випадок має місце в так званому цементі Феррарі, який відрізняється низькою теплою гідратації, повільним схоплюванням та малою усадкою. Високозалісті цементи при вмісті в них двокальцієвого фериту  $C_2F$  до 40% є безусадковими. У міру збільшення в цементах вмісту цього мінералу вони набувають здатності розширюватися при твердінні. У таких бетонах встановлено утворення твердих розчинів типу  $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nCaSO_4$  і  $2CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nCaSO_4$  ( $n=0,5$ ). За своїми показниками міцності сульфоферити поступаються кальцій сульфоалюмінату. Однак їх введення до складу цементу в кількості до 5% призводить до підвищення показників міцності бетону на 20%. Використання сульфоферитного клінкеру дозволяє отримувати розширювані та напружуючі цементи, показники регулюються при варіюванні складу в'язучого.

Піритні недогарки також використовують у виробництві *штучних заповнювачів бетонів*, де вони можуть бути як добавкою, так і основною сировиною.

Добавку недогарків у кількості 2–4% від загальної маси вводять для *поліпшення газотворної здатності глини* при отриманні керамзиту. Це пов'язано з розкладанням в недогарках залишків піриту за температури 700–800 °С з утворенням сульфур(IV) оксиду та відновлення ферум оксидів під впливом органічних домішок глини з виділенням карбон(IV) оксиду.

Сполуки Феруму, особливо ступеня окиснення +2, діють як *плавні*, викликаючи розрідження розплаву та зменшення температурного інтервалу зміни його в'язкості. Вміст органічних речовин (у перерахунку на Карбон) по відношенню до ферум оксиду повинен становити 0,01–0,2, в результаті знижується щільність керамзиту.

На основі піритних недогарків розроблено технології отримання *важких заповнювачів*. При цьому поєднується 95–97% піритних недогарків і 3–5% пластичної глини. Далі суміш гранулюється і випалюється в окисній атмосфері за температури 1150–1200 °С. При цьому випаровуються домішки,

розкладаються залишкові кількості піриту, вся маса спікається. Характеристики заповнювача наступні: істинна щільність 3,5–3,6 г/см<sup>3</sup>; насипна щільність 1,5–1,7 г/см<sup>3</sup>; водопоглинання за масою 0,5–0,6%; межа міцності гранул на стиск 150–170 МПа. Заповнювач можна використовувати для отримання звичайних і спеціальних бетонів (особливо важких і кислотостійких).

У виробництві *фасадних плиток* напівсухим і шлікерним способами недогарки можуть додаватися в шихти в кількості 5–50% за масою. Недогарки попередньо прожарюють для розкладання домішок сульфідів і сульфатів, що утворюють при випалюванні газоподібні продукти, присутність яких знижує механічну міцність виробів. Для запобігання відновлення ферум(III) оксиду та збереження забарвлення виробу слід обпалювати в окислювальній атмосфері.

Недогарки також застосовують для фарбування силікатної цегли.

### 6.3. Сірковмісні відходи

Характерними представниками сірковмісних відходів є *хвости флотації сірковмісних руд* (4–12% S) і *зола відстою товарної сірки* (40–80% S). Крім сірки відходи містять вапняк з максимальною крупністю зерен 1,25 та 0,315 мм.

Продукти, багаті на сірку, можна використовувати для виготовлення сірчаних цементів, як просочувальних складів, наповнювачів асфальтових сумішей.

Отримання *сірчаного цементу* можливе при розплавленні сірковмісної породи з додаванням високодисперсного кислотостійкого наповнювача та пластифікатора. Склади з сірчаними цементами перед вживанням нагрівають до 145–155 °С і швидко використовують. Маючи високий коефіцієнт теплового розширення при переході ромбічної сірки в моноклінну (95,6 °С), ці цементи можуть застосовуватися тільки при порівняно низьких температурах (нижче 90 °С), оскільки точка плавлення сірки 112,8 °С.

Сірчані цементи швидко схоплюються за низьких температур і мають високу стійкість до багатьох хімічних речовин. Їх застосовують для скріплення плиток, цегли,

оброблення швів, футерування підлог та захисту будівельних конструкцій від дії органічних та неорганічних кислот (крім фторидної). Вони мають високу міцність, морозостійкість, водонепроникність, атмосферостійкість. Сірчані цементи мають гарну адгезію до металів.

Бетони на основі сірчанних цементів та важкого заповнювача мають щільність  $2,4 \text{ г/см}^3$  та межу міцності на стиск 30–35 МПа. Особливо ефективно їх застосування у будівництві хімічних підприємств, дорожньому та гідротехнічному будівництві, де потрібен швидкотвердіючий бетон із підвищеною корозійною стійкістю.

При просоченні цементного бетону сіркою міцність збільшується в 3–5 разів, вище його водо-, морозо- і хімічна стійкість. Технологія просочення включає приготування розплаву сірки та його підігрів до  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , сушіння виробів до постійної маси та їх просочення.

При використанні сірчанних "хвостів" як *мінерального наповнювача асфальтових бетонів* вміст їх у сумішах повинен становити 15–20%. Сірка в асфальтових сумішах сприяє структуруванню бітуму, підвищенню його адгезії до заповнювачів. Також зростає зчеплення асфальтових сумішей з кам'яною основою, при цьому витрата бітуму зменшується на 10–15%, відпадає необхідність застосування активованого мінерального порошку.

Використання відходів виробництва сірки ефективніше, ніж використання елементарної сірки. Це пояснюється тим, що карбонатні породи, які присутні в усіх відходах виробництва сірки, виконують роль прискорювачів реакції взаємодії вуглеводнів і сірки.

#### **6.4. Відходи целюлозно-паперового виробництва**

Основним відходом целюлозно-паперового виробництва є *скоп* – осади стічних вод після первинного очищення. Мінеральна частина скопа становить понад 50% та містить до 90% каоліну. Органічні включення представлені переважно целюлозними волокнами.

Скоп є ефективною добавкою у виробництві *аглопоритового гравію* на основі зол ТЕС (табл. 6.4). Скоп, володіючи низькою щільністю, високими сорбційними властивостями та пластичністю, покращує умови комкування зольної шихти та сприяє збільшенню міцності сирцевих гранул. Цей заповнювач використовується для виготовлення легких бетонів.

Таблиця 6.4

**Фізико-механічні властивості зольного аглопориту з добавкою скопу**

Властивості аглопоритового гравію	Показники властивостей (фракція 10–20 мм)	
	без добавки скопу	з добавкою скопу
Щільність, г/см <sup>3</sup>	2,62	2,4
Насипна щільність, г/см <sup>3</sup>	750–800	485–550
Пористість зерен, %	38,2	56
Міцність при стисканні, МПа	2,72	1,7
Міжзернова пористість, %	55	48,7
Водопоглинання за 48 год, %	28,2	28,2
Втрати маси, % при прожарюванні:	0,18	0,17
при силікатному розпаді	0,27	0
при залістистому розпаді	0,25	0

Скоп також може бути використаний як заповнювач конструкційно-теплоізоляційного легкого бетону (*скопобетон*). Скопобетонна маса готується у змішувачах при перемішуванні портландцементу та вологого скопа без додавання води.

Ще одним напрямом використання скопа є виробництво *теплоізоляційних волокнистих плит* із застосуванням як неорганічних, так і органічних в'язучих. Як приклад можна навести наступний склад: скоп – 60–90%; спучений перліт 8–20%; натрій фторид 0,5–2,5%; зв'язуюче – глина або продукт спільної нетралазації ортофосфатної кислоти, сечовини та формаліну 1–12%. Теплопровідність плит 0,063–0,087 Вт/м·°С.

Скоп можна використовувати і як *самостійне в'язуче* і в композиції з повітряним в'язучим при виготовленні теплоізоляційних матеріалів. У певному режимі сушіння виробу

целюлозні волокна скопа зближуються і переплітаються, система стає жорсткішою. Наявність лігніну посилює зв'язуючий ефект. Скоп відноситься до в'язучих контактного твердіння. Результатом є отримання міцного моноліту.

Ще одним багатотоннажним відходом целюлозно-паперового виробництва є *активний мул*, що утворюється при вторинному біологічному очищенні стічних вод. Активний мул являє собою білково-вуглеводний комплекс, що може служити *пластифікуючою добавкою* для дисперсних систем на основі в'язучих речовин і зв'язуючим компонентом у сумішах з органічних волокон.

Виробництво теплоізоляційних виробів на основі суміші скопа та активного мулу включає стадії: ущільнення суміші до концентрації 2,4%; змішування відходів з перлітовим піском та гідрофобізатором у гідрозмішувачі; формування плит у вакуум-пресі або на конвеєрі; сушіння за температури 150–230 °С до вологості 2–5%. Готові вироби мають щільність не більше 0,2 г/см<sup>3</sup>, теплопровідність 0,051 Вт/м·°С.

Технологія *оскляніння шламів стічних вод* підприємств целюлозно-паперової промисловості дозволяє перетворити шлами на неактивні, придатні для вторинного використання склопродукти. Оскляніння твердої фази – це процес плавлення та твердіння глини та піску, що містяться в шламі стічних вод.

Система оскляніння замкнутого циклу використовує збагачений кисень, що забезпечує підвищення температури печі (рис. 6.3), повне руйнування органічних речовин і скорочує кількість відпрацьованих газів. Висока температура (1300–1480 °С) дозволяє повністю розплавити неорганічні речовини і робить непотрібним додавання дорогого плавня, який потребує точного дозування. Під дією сили тяжіння скломаса стікає в охолоджувальну збірку, де перетворюється на твердий склопродукт. Охолоджена скломаса розколюється на шматки розміром <1,5 см (рис. 6.4).

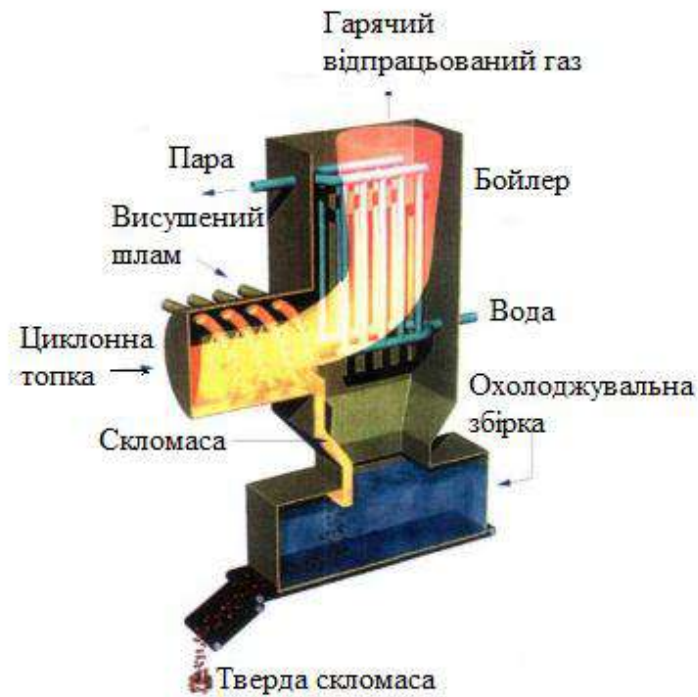


Рис. 6.3. Схема циклонної печі оскляніння осадів стічних вод підприємств целюлозно-паперової промисловості



Рис. 6.4. Зовнішній вигляд скломаси

Склопродукт можна використовувати в наступних напрямках:

- для виробництва пуцоланового цементу;
- як абразив;
- як покрівельний щебінь;
- у складі керамічної плитки для підлоги;
- як добавка до бетону;
- в якості щебеню для дорожнього покриття.

## 6.5. Добавки електролітів на основі відходів хімічних виробництв

Хімічні добавки, що прискорюють твердіння в'язучих і бетонів, у тому числі при негативних температурах, в основному відносяться до електролітів. З *прискорювачів твердіння бетону* найбільше досліджено кальцій хлорид. Його прискорююча дія пояснюється збільшенням розчинності мінералів цементного клінкеру, утворенням малорозчинних комплексних сполук, каталітичним та модифікуючим впливом при гідратації мінералів клінкеру. Однак застосування  $\text{CaCl}_2$  в бетоні обмежене через інтенсифікацію корозії сталевий арматури та зменшення стійкості цементного каменю у сульфатному середовищі. У деяких країнах використання цієї добавки заборонено.

Як прискорювачі схоплювання і твердіння також застосовують  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  та деякі інші солі.

Для запобігання корозії сталевий арматури запропоновані *композиційні добавки*, що поєднують інгібітори та прискорювачі твердіння, наприклад, у вигляді нітрит-нітрату хлориду кальцію (ННХК), який уявляє собою суміш кальцій нітриту, кальцій нітрату (КН) і кальцій хлориду у співвідношенні 1 : 1 : 2.

Існують прискорювачі твердіння, які не викликають корозії арматури. До них відносяться натрій тіосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і натрій роданід  $\text{NaSCN}$ . Міцність бетону в ранні терміни твердіння зростає пропорційно кількості цих добавок. Оскільки  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  і  $\text{NaSCN}$  порівняно дорогі сполуки, то практичний інтерес викликають суміші цих солей на базі промислових відходів, зокрема переробки коксового газу. Ці суміші, що виготовляються в Україні, називаються добавками «Релаксол».

Добавки електролітів використовуються у виробництві бетонів, розчинів, керамічних та інших будівельних матеріалів. Так, *дистилені відходи виробництва кальцинованої соди* застосовують як добавку, що містить  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{NaCl}$ , до бетонів при зимовому бетонуванні, виготовленні місцевих в'язучих спільним мокрим помолом з гранульованим доменним шлаком і т.д. Високі концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Na}^+$  в дистиленій рідині забезпечують активізацію шлаку.

Після упарювання дистилерної рідини одержують продукт, що містить 30%  $\text{CaCl}_2$ . При його змішуванні з нітратними лугами виробництва нітратної кислоти отримують ННХК, який, крім того, що є комплексною добавкою, також є протиморозною добавкою.

Після виділення дистилерної рідини тверді відходи содового виробництва можуть використовуватися для отримання вапняного в'язучого і матеріалів на його основі.

Технологія отримання вапновмісного (вапняно-білітового) в'язучого заснована на термообробці твердого відходу содового виробництва за температури 900–1000 °С, сушінні кварцового піску і подальшого їх спільного подрібнення з додаванням напівводного гіпсу, що уповільнює гідратацію в'язучого, інтенсифікатора помелу та води для часткової гідrataції  $\text{CaO}$ .

*Лужні відходи* можуть служити компонентами шлаколуужних в'язучих (ШЛВ) і бетонів. У невеликій кількості вони викликають ефект розрідження цементних шламів та керамічних шлікерів. Великотоннажними лужними відходами є сульфатно-содові продукти, що утворюються при термічному знешкодженні промислових стоків хімічних виробництв. Їх склад наступний, %:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – 55–80;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 2–35;  $\text{Na}_2\text{S}$  – 1–6.

Луговмісні відходи, які не потребують додаткової переробки, для виробництва ШЛВ – це тверді і рідкі відходи ливарного виробництва. Вони утворюються у вигляді шламів при хімічному та електрохімічному очищенні металевих виливків та труб від залишків кераміки та окалини в розчинах і розплавах лугів. Хімічний склад шламу, наступний, %:  $\text{NaOH}$  – 40–70;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 10–20;  $\text{NaNO}_3$  – 5–20;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 8–14;  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  – 0,3–1. Луг до 70–85% міститься у шламі у вільному стані та у вигляді силікатів та карбонатів.

Відпрацьовані *сульфатнокислі травильні розчини* після нейтралізації вапном складаються з 60–70% гіпсу і 30–40% ферумвмісних відходів. Вони можуть бути використані як хімічний активатор шлакових бетонів. Використання відпрацьованих травильних розчинів дозволило отримати шлакокерамзитбетон при зниженні витрати цементу на 20%, щільності – до 16% та теплопровідності – до 12%.

*Відходи хлорного виробництва* у вигляді пульпи містять %: кальцій гіпохлорит – 7–15; кальцій гідроксид – 3–5; кальцій карбонат – 2–3; ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) – 1–3;  $\text{SiO}_2$  – 1–2;  $\text{MgO}$  – 2–3. Добавка подібної пульпи з вмістом «активного хлору» 4–8% прискорює набір міцності бетону, особливо в початкові терміни твердіння при постійному відношенні В/Ц. Міцність бетонів на малоактивних конвертерних шлаках для основ дорожнього одягу при замішуванні пульпою з вмістом  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , зростає в кілька разів у порівнянні з міцністю бетонів, зачинених водою. Істотно зростає міцність поверхневого шару бетону при його просоченні пульпою, а також стійкість до дії протижелезних солей. При взаємодії  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  з цементним каменем утворюються малорозчинні комплексні солі, що заповнюють поверхневі пори та мікротріщини. Відходи хлорного виробництва, що містять  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ , можуть бути активатором сталеплавильних шлаків.

Відходи, що містять хлор, становлять інтерес і для виробництва цементного клінкеру як мінералізуюча добавка і для низькотемпературної технології алітового цементу.

*Відходи хімічних підприємств, що містять барит  $\text{BaSO}_4$* , можуть використовуватися для інтенсифікації випалу портландцементного клінкеру і випуску високосульфатостійкого портландцементу, що містить Барій.

*Відходи виробництва тіомочевини* («чорний шлам»), що містять  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 40–50%, тіомочевини – 0,5–1%, використовуються при виготовленні цементно-вапняних розчинів та автоклавних бетонів.

*Відходи гальванічного виробництва* можуть використовуватися у виробництві будівельних матеріалів. При цьому досягається як екологічний, так і техніко-економічний ефект. Наприклад, хромовмісні осади (шлами) після сушіння до гігроскопічної вологості, а при значному вмісті органічних речовин – прожарені до озоління, можуть використовуватися як барвник декоративного скла.

Гальванічні осади також використовують в асфальтових сумішах. Прожарені гальванічні шлами застосовують при виробництві портландцементних будівельних блоків.

## 6.6. Добавки поверхнево-активних речовин

Добавки поверхнево-активних речовин ПАР дозволяють інтенсифікувати виробничі процеси та цілеспрямовано змінювати властивості будівельних матеріалів. Усі технологічні прояви ПАР зумовлені адсорбційним механізмом їхньої дії, зміною змочуваності поверхні твердих частинок та характерні для колоїдно-дисперсних систем.

В'яжуче тісто має пластичність, тобто здатність деформуватися під впливом зовнішніх сил і надалі зберігати отриману форму. При гарній пластичності маси структура матеріалу однорідніше, прискорюються й дешевшають операції її змішування, укладання, збільшується корозійна стійкість і морозостійкість, тому що не утворюються великі повітряні порожнини. Пластичність зв'язана з властивостями тонких напівтвердих шарів води, що прилягають до твердих частинок. На практиці, прагнучи до підвищення пластичності бетонних і розчинних сумішей, звичайно збільшують об'єм в'яжучого тісту, або додають зайву кількість води, що сильно знижує міцність бетону. Найбільш ефективним рішенням даної проблеми є використання ПАР – *пластифікаторів цементного тісту*, що додаються в кількості 0,1–0,3% від маси в'яжучого. Існують три основні групи пластифікаторів, а також комплексні гідрофобно-пластифікуючі добавки та суперпластифікатори.

1) *Повітрязалучаючі добавки*. Ці ПАР вводяться з водою зачिनення, при перемішуванні бетонної суміші утворюють піну, утягуючи в суміш повітря. При подальшому перемішуванні повітря у вигляді дрібних пухирців рівномірно розподіляється в об'ємі суміші. Бульбашки повітря послаблюють контакт між твердими зернами та розсувають їх, утворюючи своєрідний мастильний повітряний шар. Додане повітря збільшує об'єм тісту і підвищує його пластичність. Це дозволяє знизити кількість води зачिनення, особливо в худих сумішах, тобто сумішах, що містять мало цементу і багато піску і заповнювача.

Вміст повітря за допомогою повітрязалучаючих ПАР може бути доведений у розчинних і бетонних сумішах до 5–10%. Повітрязалучення сприяє запобіганню розшарування та водовідділення, підвищенню стійкості до хімічної корозії,

суттєвого підвищення морозостійкості бетонів та розчинів. Останнє пояснюється тим, що бульбашки повітря є «резервними ємностями», в які віджимається вода при замерзанні. Вплив залучення повітря на міцність бетонів залежить в основному від трьох факторів: кількості залученого повітря, складу суміші і характеру застосовуваної добавки. При постійній рухливості суміші кожен відсоток залученого повітря знижує міцність бетону в 28-добовому віці приблизно на 2–4%. У міру збільшення віку бетону міцність знижується дедалі повільніше.

Промислові відходи, що містять мила смоляних, нафтових і жирних кислот є основними повітрязалучаючими добавками. Типовим представником цієї групи є *натрій абіетат* або *смола нейтралізована повітрязалучаюча (СНО)*.

До цієї групи також відносяться такі хімічні відходи як: *милонафт* (лужний відхід очищення дистилатів нафти); *підмільний луг* (відхід миловарного виробництва, що отримується висоленням омилених жирів); *відходи соапстоків* (продуктів переробки рослинних олій та різних жирів).

Повітрязалучаючими добавками є *лужні стоки виробництва капролактаму (ЛСПК)*. Основним компонентом ЛСПК є натрієва сіль адипінової кислоти – побічний продукт окиснення циклогексанону киснем повітря під час виробництва капролактаму. Введення ЛСПК в бетонні суміші в кількості 0,1–0,2% від маси цементу дозволяє готувати морозостійкі цементи та економити близько 8% цементу

*Упарена післядріжджова меласна барда (УПБ)* є відходом спиртових заводів при виробництві кормових дріжджів. Оптимальні дозування як пластифікатора становлять 0,15–0,5% від маси цементу.

2) *Пластифікатори гідрофілізуючого типу*. Гідрофілізуючі ПАР – це речовини з невисокою поверхневою активністю, що мають симетричний розподіл полярних та неполярних груп у молекулах. Вони можуть утворювати структуровані гелеподібні захисні оболонки з гідрофільною поверхнею, що перешкоджає злипанню мікрогетерогенних частинок у більші агрегати. Пластифікуючи дисперсну систему шляхом руйнування структурної просторової сітки, такі ПАР знижують водопотребу дисперсної фази. Це сприяє рівномірності перемішування і після

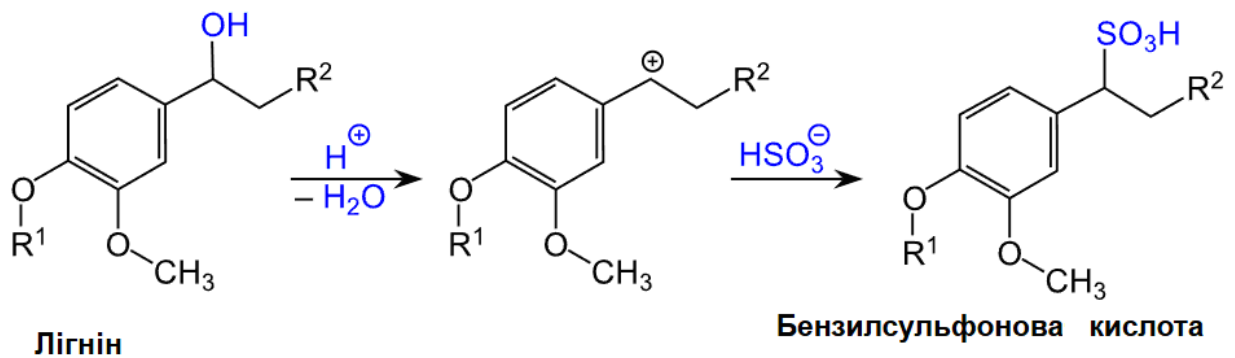
повного твердіння виходить більш щільний і морозостійкий бетон.

При адсорбції ПАР даного типу частинками цементу полегшується його змочування «вільною» водою (гідрофілізація). Поліпшується «змащення». При цьому сили взаємного зчеплення частинок в'язучої речовини слабшають. Тобто відбувається дефлокуляція і диспергування цементних частинок. Добавка пластифікаторів гідрофілізуючого типу служить розріджувачем цементної суміші, тому необхідна пластичність суміші досягається при меншій витраті води, чим звичайно. Подібні ПАР пластифікують власне в'язуче тісто, і їхня дія найбільш ефективна в жирних бетонних сумішах з малою кількістю заповнювача. ПАР, що гідрофілізують, використовують для поліпшення формовочних властивостей керамічних мас, вони знижують їхню пластичну міцність, інтенсифікують сушіння виробів.

Крім того, ПАР цієї групи використовують як уповільнювачі твердіння в'язучих, так як захисна гелеподібна оболонка ускладнює проникнення молекул води до частинок в'язучого.

Як пластифікатори використовують кальцій лігносульфонати (відхід виробництва целюлози), а також неіоногенні ПАР, які при розчиненні у воді не утворюють іонів.

*Технічні лігносульфонати (ЛСТ)* поставляються у вигляді концентратів. Представником ЛСТ є *сульфітно-спиртова барда (ССБ)*. Сульфітно-спиртова барда виходить із сульфітних лугів при варінні целюлози. У процесі варіння сульфатна кислота зв'язується з лігніном деревини. Виходять лігносульфонові кислоти



Солі лігносульфонових кислот (лігносульфонат Са) містяться в ССБ. Крім того використовується продукт переробки ССБ – *сульфітно-дріжджова бражка (СДБ)* має той же основний компонент. Для ряду цементів установлене дозування 0,25% ССБ.

Ефективність добавок ЛСТ проявляється на всіх етапах технології цементу та бетону. ЛСТ використовують для зниження вологості шламу, що надходить у клінкеровипалювальні печі. Застосуванням ЛСТ досягається високий рівень насичення шламу твердою речовиною без погіршення його рухливості. Дозування ЛСТ 0,2–0,3% від маси сухої сировини знижує вологість шламу на 2,5–3,5%. Цей пластифікатор переважно пластифікує карбонатну складову шламів. Близькими до ЛСТ механізмом дії та ефективності є шкірні стоки – відходи, що містять 12–18% танідів.

Одним із найефективніших видів порландцементу є *пластифікований порландцемент*, який отримують при спільному подрібненні клінкеру з гіпсом, мінеральними добавками та 0,1–0,3% ЛСТ.

Залежно від поставленої мети та виробничої ситуації пластичність цементу може мати такі результати:

- зниження витрати цементу на 5–10% при постійних зручноукладальності та водоцементному відношенні бетонної суміші;
- підвищення міцності, морозо- та корозійної стійкості та покращення низки інших будівельно-технічних властивостей бетонів та розчинів за рахунок зниження водоцементного відношення;
- збільшення рухливості та підвищення якості укладання бетонних сумішей.

Інтенсивність твердіння пластифікованого ПЦ за нормальних умов практично така ж, як у звичайного. Найбільший пластифікуючий ефект ЛСТ досягається в низькоалюмінатних алітових цементах. Для забезпечення нормальних термінів схоплювання пластифікованого ПЦ у деяких випадках підвищують вміст гіпсу.

Розчинні та бетонні суміші поряд із застосуванням пластифікованого ПЦ пластифікуються безпосередньо

введенням добавки ЛСТ та близьких до неї ПАР з водою замішування.

При застосуванні ЛСТ слід враховувати їх недоліки: нестабільність властивостей; сповільнюючий вплив на процеси гідратації та твердіння цементу; надлишкове повітрязалучення в бетонну суміш, результатом чого є необхідність використання м'яких режимів теплової обробки з тривалою (не менше 4 год) попередньою витримкою і повільним підвищенням температури.

Для приготування *пластифікаторів підвищеної ефективності (ППЕ)* розроблено ряд способів модифікації ЛСТ: формальдегідом, каустичною содою, аміновмісними сполуками, відокремленням лігносульфонатів від супутніх компонентів з подальшим їх переведенням в натрієву сполуку. Добавку ППЕ можна вводити у кількості 0,6% від маси цементу без зниження міцності бетону. Ефективність застосування ППЕ зростає із збільшенням вихідної рухливості бетонної суміші. Модифіковані концентрати ЛСТ наближаються за ефектом, що пластифікує, до найсильніших розріджувачів – суперпластифікаторів.

Технічні лігносульфонати застосовують не тільки як пластифікуючі ПАР, вони також виконують роль зв'язуючого. При введенні невеликих добавок фосфатної або сульфатної кислоти або кремнійорганічної рідини вони за своєю водостійкістю і здатністю, що клеїть, перевершують фенолспирти.

3) *Гідрофобно-пластифікуючі добавки.* Гідрофобізуючі ПАР застосовують як добавки-інтенсифікатори подрібнення та регулятори властивостей у виробництві цементу і бетону. Гідрофобізуючі добавки надають гідрофобні властивості бетонам, підвищують зчеплення бітуму та інших органічних в'язучих матеріалів з мінеральним заповнювачем та щебенем.

Їх загальною властивістю є фізико-хімічна взаємодія з частинками цементу і продуктами гідратації його мінералів з утворенням сполук, що не змочуються водою. Молекули даних ПАР орієнтуються своїми полярними групами до частинок цементу і зерен заповнювачів. Вуглеводневі радикали звернені назовні. Виходить «молекулярний ворс». Ці вуглеводневі ланцюги гідрофобні, не змочуються водою, між їхніми кінцями

існує лише слабе притягання. Площини, утворені цими ланцюгами, є площинами ковзання. Здійснюється мастильна дія (рис. 6.5). Таке ковзання і відбувається при перемішуванні цементу з гідрофобно-пластифікуючою добавкою. При цьому не спостерігається розрідження тісту. На вигляд така суміш навіть тверда. Але треба тільки піддати її механічному впливові як суміш розріджується. Гідрофобізуючі добавки пластифікують не стільки в'язуче тісто, скільки його суміш із заповнювачами, тому такі добавки найбільш ефективні в худих бетонах і розчинах.

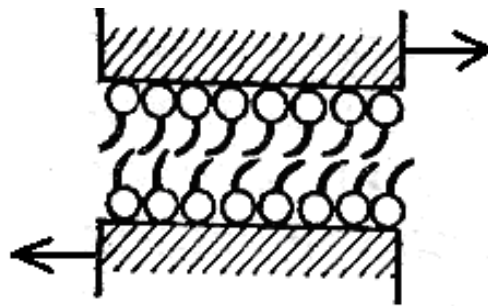


Рис. 6.5. «Мастильна» дія гідрофобно-пластифікуючих добавок

*Основними гідрофобізуючими добавками є нафтеніві кислоти, вищі синтетичні жирні кислоти з кількістю атомів Карбону в ланцюзі не менш 20 та їх солі, кубові залишки, як відхід виробництва цих кислот. ПАР цієї групи вводять як у воду зачинення, так і в цементний клінкер при подрібненні. У першому випадку забезпечується пластифікація сумішей, особливо «худих», тобто з низькою витратою цементу та підвищення довговічності бетонів та розчинів. У другому випадку забезпечується інтенсифікація подрібнення та утворення гідрофобного цементу, основною перевагою якого є низька гігроскопічність, що сприяє збереженню активності протягом 1–2 років.*

Кубові залишки за нормальної температури є в'язкими рідинами, тому при дозуванні їх емульгують у воді. При подачі в цементний млин кубові залишки розчиняють в органічному розчиннику.

Всі пластифікатори певною мірою мають повітрязалучаючу здатність. Вони дозволяють забезпечити рівномірне залучення повітря і навіть спінювання бетонної суміші з метою утворення в ній замкнутої пористості. Дрібні бульбашки рівномірно

розподіляються по всьому об'єму, але, оскільки вони не мають виходу на поверхню, збільшення замкнутої пористості не знижує водостійкості і навіть підвищує морозостійкість. Теплоізолюючі властивості бетону із замкнутою пористістю вище.

4) Також широко використовують *комплексні гідрофобно-пластифікуючі добавки (КГПД)*, що виготовляють з гідрофобізуючого і гідрофілізуючого компонентів. Гідрофобні добавки добре пластифікують худі бетонні суміші. Гідрофільні ПАР навпаки ефективні в жирних сумішах. Комплексні добавки відрізняються універсальною пластифікуючою дією на бетонні суміші різного складу. Введення КГПД у подрібнений клінкер дозволяє одержувати гідрофобнопластифікований ПЦ.

Залежно від функціонального призначення можливі комбінації різних груп добавок. На рис. 6.6 показано можливість отримання хімічних добавок різного призначення на основі пластифікуючих та інших компонентів.

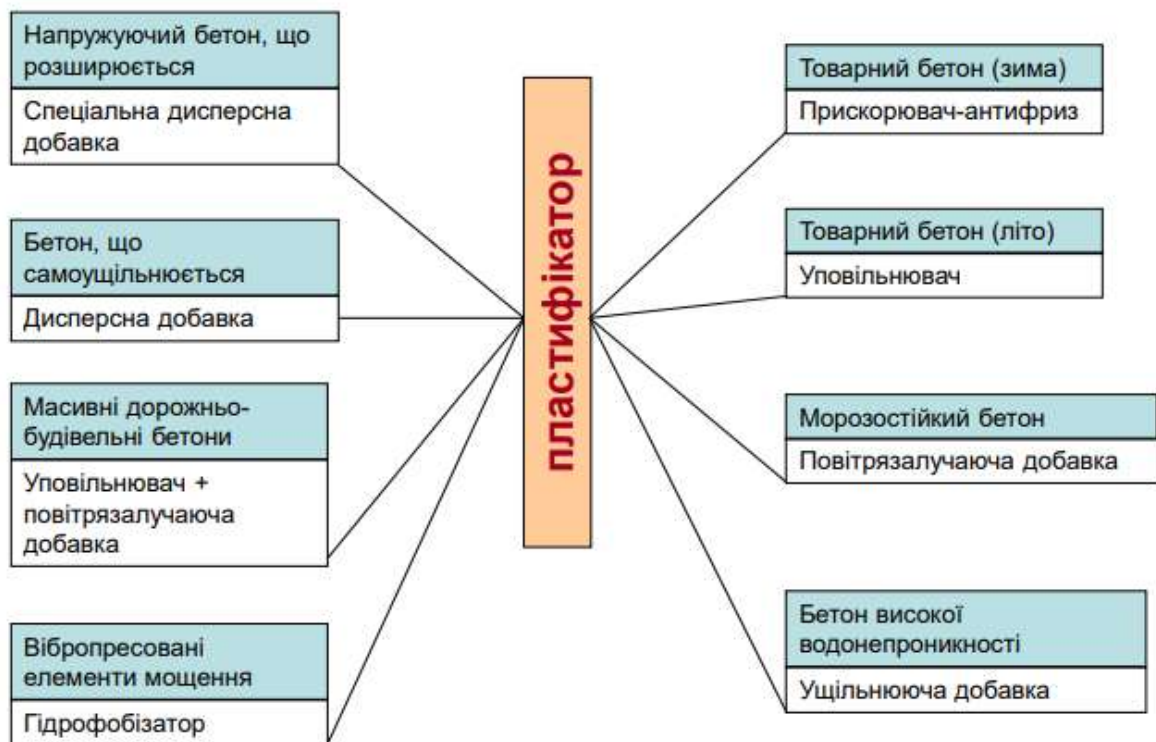


Рис. 6.6 Діаграма формування комплексних добавок

5) *Суперпластифікатори* – це окрема група пластифікаторів, що володіють яскраво вираженим пластифікуючим ефектом і здатних сильно розріджувати бетонні

і розчинні суміші. Суперпластифікатори вводяться у свіжовиготовлені бетонні суміші та без збільшення водозмісту і зниження міцності бетону переводять малорухливі бетонні суміші в литі. Механізм дії суперпластифікаторів не зв'язаний зі зменшенням поверхневого натягу, а пояснюється дефлокулюючою і мастильною дією комплексів великих молекул. Однак у деяких конструкціях такі бетони можуть виявитися недовговічними, зокрема, їх не рекомендують використовувати для дорожнього будівництва, де бетони піддаються постійному зволоженню. У цьому випадку потрібно лише помірно зниження водоцементного відношення, що досягається застосуванням звичайних гідрофобно-пластифікуючих ПАР.

*Суперпластифікатор, отриманий на основі відходів виробництва нафталіну*, має високий пластифікуючий ефект при його вмісті в бетонній суміші 0,5–2%.

*Суперпластифікатор з відходів нафтохімічної та нафтопереробної промисловості* поряд з розріджувальною дією має підвищене повітрязалучення. Дана добавка ефективна у дорожньому будівництві та у виробництві залізобетонних конструкцій з підвищеною морозостійкістю.

### **Завдання для самоконтролю**

1. Перелічіть кремнеземісні відходи промисловості, що можуть використовуватися у виробництві будівельних матеріалів мінерального походження.

2. За яких умов склобій виявляє гідравлічну активність? Вкажіть тип в'язучих, що при цьому одержують.

3. Наведіть характеристики мікрокремнезему. У яких технологічних процесах утворюється цей відхід?

4. Вкажіть напрямки зміни фізико-механічних показників цементного каменю при введенні кремнегелю до складу в'язучого? Яка хімічна реакція протікає за його участі при твердінні цементу?

5. Надайте характеристику різновидам сіштофів, напрямкам їх використання у виробництві в'язучих.

6. Охарактеризуйте піритні недогарки: процес їх утворення, хімічний склад, напрямки використання. Що таке високозалізисті цементи?

7. Опишіть процес виготовлення сірчаних цементів, їх властивості та напрямки застосування.

8. Що таке скоп та який його хімічний склад? Перелічіть напрямки використання скопу у виготовленні будівельних матеріалів.

9. У чому полягає механізм дії електролітів як прискорювачів твердіння бетону? Опишіть напрямки використання дистилерних відходів виробництва кальцинованої соди у будівельній галузі.

10. Чим цікаві відходи, які містять Хлор, для технологій виробництва цементів та бетонів?

11. З якою метою використовують ПАР у виробництві бетонів? Опишіть механізм їх дії та перелічіть типи пластифікаторів цементного тіста.

12. Надайте розгорнуту характеристику повітрязалучаючим добавкам як пластифікаторам цементного тіста. Опишіть механізм їх дії та зміни властивостей бетонів.

13. Як отримують пластифікований ПЦ та якого типу пластифікатори цементного тіста при цьому використовуються? Перелічіть зміну властивостей пластифікованого ПЦ у порівнянні зі звичайним ПЦ.

14. Назвіть представників гідрофобно-пластифікуючих добавок та опишіть механізм їх дії. Чим відрізняються гідрофобізуючі добавки від комплексних гідрофобно-пластифікуючих добавок?

15. З якою метою застосовують суперпластифікатори при виготовленні бетонів? Які відходи можуть розглядатися в якості суперпластифікаторів?

## Розділ 7

### ВИКОРИСТАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ У ВИРОБНИЦІ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

Складний фізико-хімічний склад та структура відходів низки промислових виробництв дозволяють розглядати їх як реальну сировинну базу промисловості будівельних матеріалів, у тому числі виробництва в'язучих речовин.

Численними дослідженнями та практичним впровадженням доведено можливість виробляти звичайний портландцемент (ПЦ), шлакопортландцемент (ШПЦ), рідке скло, силікатні, шлако- та зололужні в'язучі речовини, використовуючи шлаки чорної та кольорової металургії, золи ТЕЦ, мікрокремнезем, білітові шлами та інші багатотоннажні відходи промисловості.

#### 7.1. Випалювальні в'язучі речовини.

##### Портландцемент

Доменний шлак у виробництві цементів на основі клінкеру застосовують як компонент сировинної суміші та як активну мінеральну добавку. Економічна ефективність застосування гранульованого шлаку як активної мінеральної добавки в цемент у кілька разів вища, ніж як сировинного компоненту. Як сировинний компонент доцільніше застосовувати відвальні шлаки, ресурси яких дуже великі.

Шлаки чорної та кольорової металургії, сталеплавильні шлаки, бокситові шлами, паливні золи та деякі інші відходи промисловості містять  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , які лежать в основі розрахунку складу сировинної суміші для отримання портландцементного клінкеру необхідного мінералогічного складу. Шлаки можна розглядати як значною мірою підготовлену сировину. У складі  $\text{CaO}$  пов'язаний у різних хімічних сполуках, зокрема і у двокальцієвому силікаті – одному з мінералів цементного клінкеру.

Однак у ряді випадків вміст елементів у відходах буває недостатньо стабільним, і в ньому немає деяких компонентів. Приймавши за основу хімічний склад техногенної сировини,

проводять розрахунок компонентів (оксидів), що відсутні, і визначають кількісний склад добавок і можливість збагачення сировини природними матеріалами або якими-небудь побічними продуктами у вигляді коригуючої добавки.

Підготовка сировинної суміші до випалу для одержання портландцементного клінкеру повинна вестися традиційним (мокрим або сухим) способом, характерним для існуючої цементної технології, з урахуванням фізичної структури та вологості вихідної сировини.

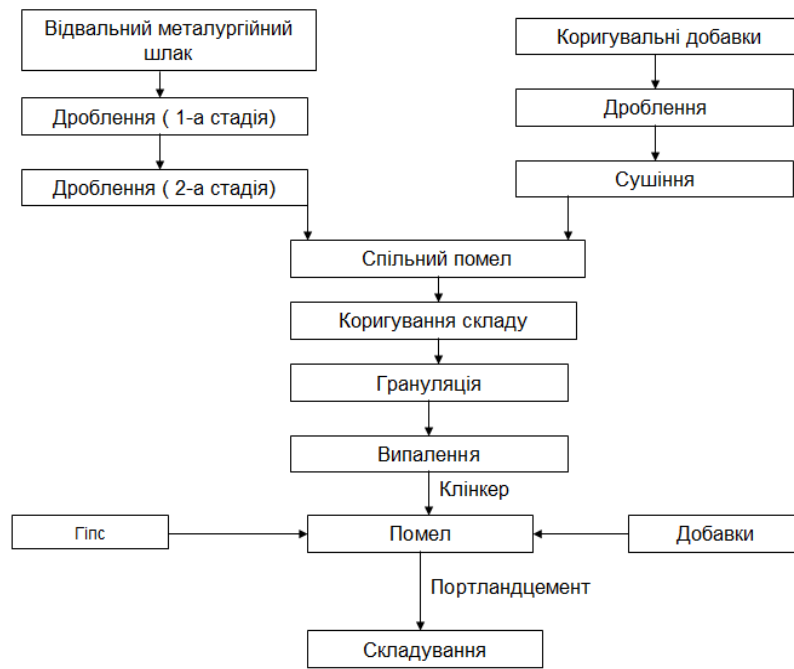
Техногенна сировина може бути представлена у вигляді щільної закристалізованої маси (відвальні доменні шлаки), гранул після мокрої, напівсухої або сухої грануляції з різною вологістю (гранульовані доменні шлаки), сталеплавильних шлаків або у вигляді піску (шлами, відходи ГЗК).

Підготовчі операції повинні відповідати вимогам переробки вихідних матеріалів та параметрам сировинної суміші, що надходить на випалення у піч. Вони включають: дроблення, сушіння, спільний помел та коригування складу.

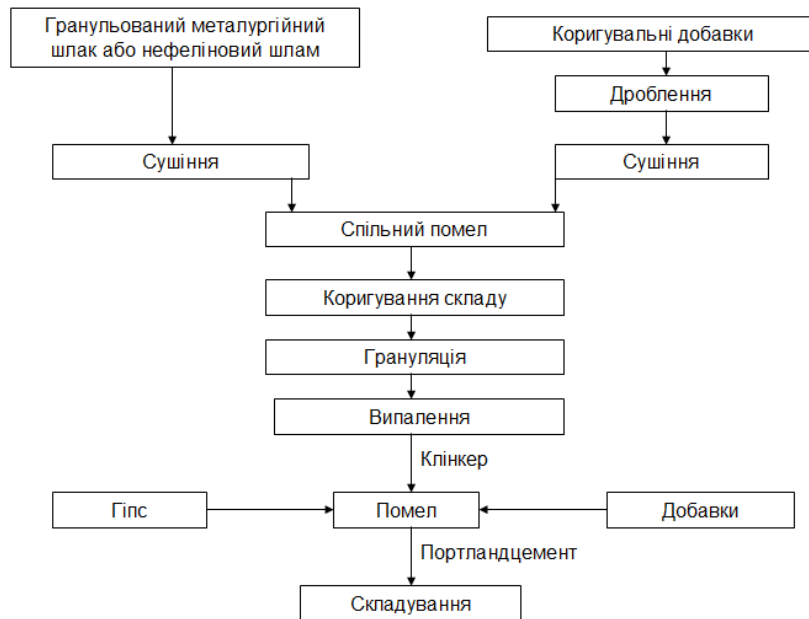
Для заводів сухого способу виробництва ПЦ, що експлуатують пічні агрегати з циклонними теплообмінними пристроями, найбільш раціональним є використання шлаків як компоненту сировинної суміші з організацією спільного подрібнення всіх вихідних матеріалів (рис. 7.1).

Практикою доведено ефективність використання шлаків у складі сировинної суміші та при мокрому способі виробництва ПЦ (рис. 7.2). Встановлено, що при використанні шлакового шламу продуктивність печей, що обертаються, збільшується на 13–20 %, витрата сировинних матеріалів на 1 т клінкеру знижується приблизно на 12%, питома витрата палива – на 10–15%. Для запобігання шлакових шлаків від загущення, розшарування та схоплювання доцільно до їх складу вводити добавки поверхнево-активних речовин та застосовувати інтенсивне перемішування. Розроблено та застосовуються технологічні схеми подачі меленого шлаку в піч з її гарячого кінця, а також у зону декарбонізації.

Отриманий за будь-яким із зазначених способів портландцементний клінкер за властивостями аналогічний



а



б

Рис. 7.1. Технологічні схеми виробництва ПЦ сухим способом на основі: а – отвального металургійного шлаку; б – гранульованого металургійного шлаку або нефелінового шламу

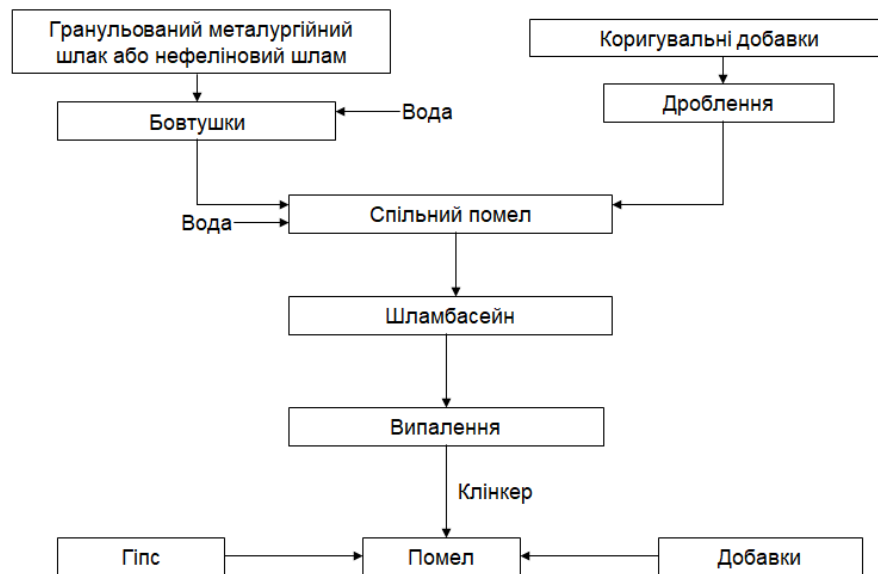


Рис. 7.2. Технологічна схема виробництва ПЦ мокрим способом на основі гранульованого металургійного шлаку або нефелінового шламу

клінкеру із природної сировини, проте собівартість його значно нижча.

Відомі також способи виробництва цементу із золошлаковими відходами:

- при спіканні клінкеру, коли золошлаки розглядаються як компонент сировинної суміші;
- при спільному помелі, коли зола віднесення вводиться як добавка.

*Переваги використання зол ТЕС у виробництві ПЦ-клінкера.* У процесі виробництва ПЦ-клінкера кількість золи на 1 т сировини може становити 300–500 кг.

При мокрому способі виробництва цементу заміна глинистого компонента золою дозволяє зменшувати вміст води в сировинному шламі до 33–35%, що пов'язано зі зменшенням витрат палива під час випалу та збільшенням продуктивності печі.

Дуже ефективно використання золи і при сухому способі. Зола винесення можна вводити в сировинну суміш без попереднього подрібнення.

Використання золи має наступні переваги:

- дає можливість не тільки економити енергію при виробництві цементу, але і збільшувати кількість в'язучого, що

отримується, а також об'єм виробництва бетону на цьому в'язучому.

- зольні частинки активізуються при помелі до необхідної дисперсності, що дуже ефективно для зол з погано розчинними зовнішніми шарами.

- можливість сепарації подрібнених великих частинок, що включають незгоріле паливо.

- досягнення однорідності товару.

- контроль за введенням золи у в'язуче.

Витрати на виробництво 1 т золопортландцементу (вміст золи віднесення 25%) такі:

- теплова енергія – 2,38 ГДж/т (ПЦ – 3,13);

- електроенергія – 86 кВт·год/т (ПЦ – 97);

- Сумарна вартість з урахуванням капіталовкладень – 94% (ПЦ-100).

## 7.2. Безвипалювальні в'язучі речовини

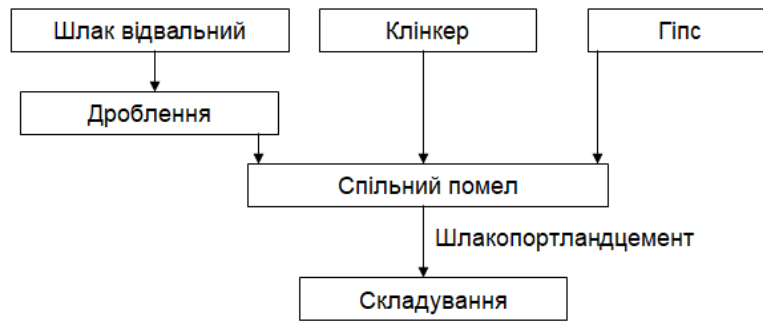
### 7.2.1. Шлакопортландцемент

*Шлакопортландцемент (ШПЦ)* – гідравлічна в'язуча речовина, одержувана шляхом тонкого подрібнення портландцементного клінкеру спільно з двоводним гіпсом та шлаком. Як шлаковий компонент у ШПЦ можуть бути використані гранульований доменний або електротермофосфорний шлак, а їх вміст допускається від 20 до 60% від маси в'язучого.

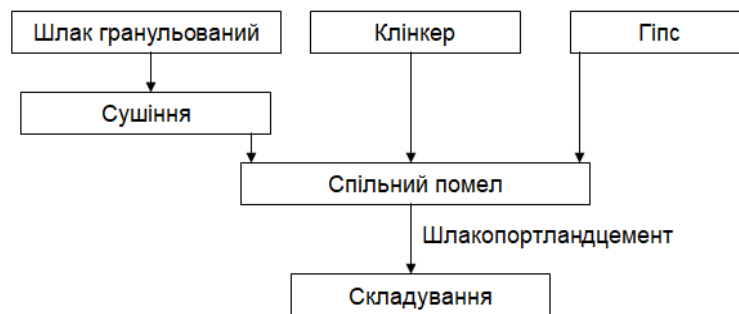
*Роль гіпсу* полягає у регулюванні термінів схоплювання ШПЦ, а й у активізації процесу твердіння шлаку.

На рис. 7.3. подано основні технологічні схеми випуску ШПЦ.

Технологія виробництва ШПЦ передбачає попереднє дроблення відвальних шлаків або сушіння ( $t = 600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) вологих гранульованих шлаків, дозування компонентів (шлак, клінкер, гіпс) і спільний їх помел у кульовому млині до питомої поверхні  $3000\text{--}4000\text{ см}^2/\text{г}$  (рис. 7.4). Для полегшення помелу можна вводити поверхнево-активні речовини (до 1% від маси цементу).



а) I схема



б) II схема

Рис. 7.3. Технологічні схеми виробництва ШПЦ

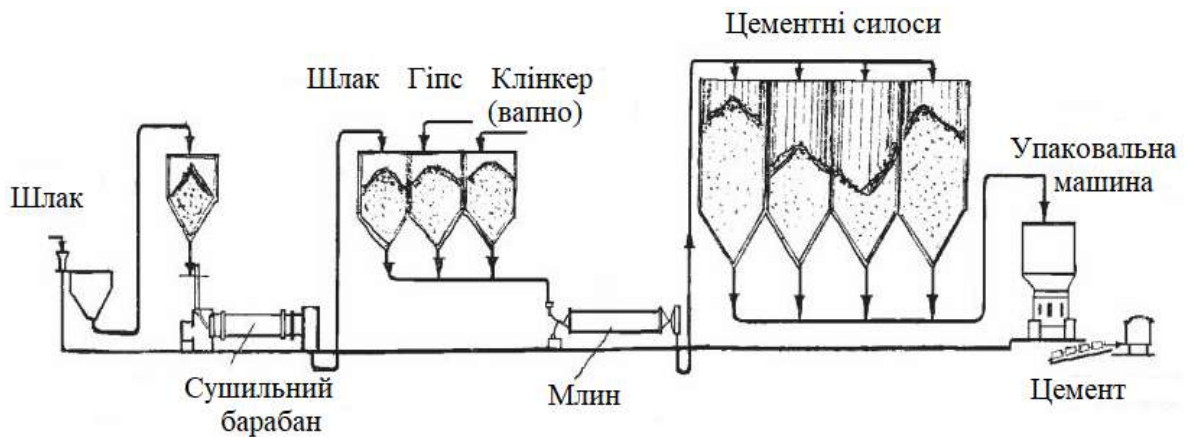


Рис. 7.4. Послідовність стадій технологічного процесу виробництва ШПЦ

*Чинники, що впливають на властивості ШПЦ.* Властивості ШПЦ визначаються головним чином кількісним співвідношенням компонентів: клінкеру та шлаку. Практично єдиним компонентом шлаків, здатним хоч і повільно, але твердіти за нормальної температури, є двокальцієвий силікат.

Ряд інших мінералів набуває гідралічних властивостей лише в умовах підвищеної температури та підвищеного тиску водяної пари, а також при введенні активізаторів. Інтенсивніше, ніж кристали, взаємодіють із водою шлакові скла. Гідралічна активність шлакового скла залежить від температури розплаву, що випускається з печі, його хімічного складу, характеру і швидкості грануляції. Важливо, особливо для формування початкової міцності цементів, щоб умови грануляції забезпечували одержання шлаку із щільною склоподібною структурою.

Оптимальні властивості ШПЦ набуває при виборі раціонального складу, структури та співвідношення шлакового та клінкерного компонентів цементу, а також їхньої дисперсності. Встановлено, що на будівельно-технічні властивості шлакопортландцементу та бетонів на його основі основні шлаки впливають сприятливіше, ніж кислі.

Зростанню міцності ШПЦ сприяє також застосування клінкеру з підвищеним вмістом найактивніших мінералів ( $C_3S + C_3A = 65-75\%$ ). При цьому для кислих шлаків бажано застосовувати алітові середньоалюмінатні клінкери ( $C_3S = 60-70\%$ ;  $C_3A < 8\%$ ). Позитивний ефект досягається при використанні в поєднанні з доменними шлаками низькотемпературного клінкеру, що містить до 5% вільного  $CaO$ , який є лужним активізатором.

У процесі гідратації та твердіння ШПЦ беруть участь шлакова та клінкерна складові. При гідратації слід розрізняти первинні реакції клінкерної складової з виходом новоутворень. В результаті гідролізу мінералів силікатів ПЦ утворюється пересичений розчин  $Ca(OH)_2$ . Вторинні процеси – це взаємодія вапна і новоутворень із шлаковою складовою, що призводить до активізації шлаку (вапняно-лужної, сульфатної). Пересичений розчин  $Ca(OH)_2$  у поєднанні з гіпсом впливає на взаємодію з водою шлакового скла. Надалі клінкерна частина новоутворень під впливом активізованого шлаку зазнає значних змін, які призводять у результаті до виникнення великої кількості низькоосновних гідросилікатів та алюмінатів Кальцію.

У початковий період процесу гідратації в результаті гідролізу мінералів силікатів ПЦ утворюється пересичений

розчин  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який у поєднанні з гіпсом впливає на взаємодію з водою шлакового скла. Поряд із звичайними продуктами при твердінні ШПЦ утворюються гелеподібні гідратні сполуки з переважанням низькоосновних гідросилікатів Кальцію. Динаміка твердіння ШПЦ представлена на рис. 7.5.

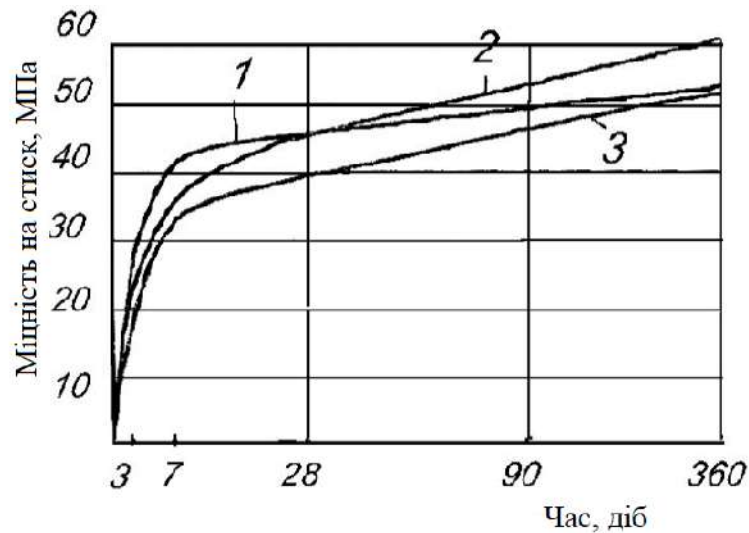


Рис. 7.5. Влияние количества шлака на твердение цемента: 1– ПЦ – 100%; 2 – ПЦ–70%; Шлак – 30%; 3– ПЦ –50%; Шлак – 50%

Затверділий шлакопортландцементний камінь характеризується меншим вмістом кристалічного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , частково зв'язаного зернами шлаку, і щільнішою гідросилікатною гелевою структурою. Цими особливостями структури пояснюються висока водонепроникність і стійкість до агресивних середовищ, що визначає область застосування ШПЦ.

#### *Властивості ШПЦ*

- щільність = 2,8–3,1 г/см<sup>3</sup> менша, ніж у ПЦ;
- водопотреба, нормальна густина, терміни схоплювання як для ПЦ;
- знижене тепловиділення;
- стійкість при дії м'яких та сульфатних вод;
- морозостійкість нижче, ніж у ПЦ;
- повільне наростання міцності у ранні терміни;
- високий темп наростання міцності при тепловологій обробці.

*Застосування ШПЦ.* Шлакопортландцемент із вмістом шлаку 25–40 % зазвичай застосовують у тих областях

будівництва, де використовується звичайний ПЦ. Цементи, що містять 40–80% шлаку, використовуються як низькотермічні в масивних гідроспорудах і в спорудах, що піддаються дії агресивних вод, а також виготовлення виробів при тепловологій обробці. Внаслідок зниженого тепловиділення віддають перевагу ШПЦ при виготовленні бетонів для масивних споруд і в гідротехнічному будівництві.

Із застосуванням шлакопортландцементу зведено найбільші гідроелектростанції на Дніпрі. Він був широко використаний для будівництва підприємств чорної металургії та інших галузей важкої промисловості на Донбасі. Шлакопортландцемент успішно застосовують для виробництва збірних залізобетонних конструкцій та виробів із застосуванням пропарювання. Є позитивний досвід застосування ШПЦ для будівництва доріг та аеродромів.

*Різновиди ШПЦ. Швидкотвердіючий ШПЦ* має більш інтенсивне, ніж звичайний ШПЦ, наростання міцності в початковий період твердіння: через 3 доби міцність стандартних зразків при згинанні повинна бути не менше 3,5 МПа і при стисканні – не менше 20 МПа; через 28 діб міцність при згинанні – 5,5 МПа, при стисканні – не менше 40 МПа.

*Умови підвищення активності швидкотвердіючого ШПЦ:*

- Застосування клінкеру, що містить 55–65%  $C_3S$  та 8–12 %  $C_2A$  та відрізняється гарною якістю;
- Вміст основного шлаку в ШПЦ має становити 30–50%;
- Помел ШПЦ повинен виконуватися двоступінчастим способом з доведенням  $S_{\text{пит}}$  до 400–500 м<sup>2</sup>/кг (при цьому має забезпечуватися значно тонше подрібнення клінкеру порівняно зі шлаком);
- Кількість частинок розміром менше 30 мкм у цементі доводиться до 65–80%;
- Вводиться гіпс у оптимальній кількості (4–5%), оскільки зменшення або збільшення кальцій сульфату сповільнює твердіння ШПЦ;
- Застосовуються добавки – прискорювачі твердіння, головним чином хлориди Натрію, Алюмінію та Феруму, що вводяться з водою замішування у кількості 0,5–1,5% від маси цементу, оксид Кальцію у кількості 2–5%;

- Підвищується температура твердіння.

Висока питома поверхня швидкотвердіючого ШПЦ призводить до інтенсивної втрати ним активності при зберіганні, тому такий цемент рекомендується використовувати не пізніше 2–3 тижнів після приготування.

*Сульфатостійкий ШПЦ.* Швидкотвердіючий ШПЦ характеризується підвищеною сульфатостійкістю за наступних параметрів:

- вміст у клінкері  $C_3S$  не більше 55% та  $C_3A$  не більше 8%, а  $Al_2O_3$  у шлаках має бути не менше 6%;
- вміст шлаку в ШПЦ трохи більше 45%;
- питома поверхня цементу близько 400 м<sup>2</sup>/кг за вмісту фракції розміром 3–30 мкм у межах 65–70%.

Зазначені параметри дозволяють отримувати шлакопортландцементний камінь підвищеної щільності, що є основною причиною його стійкості за умов сульфатної агресії.

*Шлакопортландцемент на основі електротермофосфорних шлаків.* Ці шлаки складаються на 95–98% зі скла псевдоволластонітового складу. Отримано ШПЦ марок М 300 і М 400 при наступних оптимальних параметрах:

- шлак – 30–50%;
- $SO_3$  – 1,0–2,5%;
- $C_3S$  и  $C_3A$  – не менше 68–70%;
- питома поверхня – 400–460 м<sup>2</sup>/кг.

Активність цементу підвищується зі збільшенням вмісту в шлаци Флуору до 0–3% і знижується в строки до 3 місяців зі зростанням кількості  $P_2O_5$ . У процесі твердіння фосфати зв'язуються у нерозчинні у воді сполуки типу фторгідросилапатиту.

*ШПЦ на основі гранульованих паливних шлаків.* Ці шлаки складаються з надкислого та кислого скла алюмосилікатного складу. При вмісті 30–45% шлаків і 55–70% рядового портландцементного клінкеру ШПЦ з питоною поверхнею 300–500 м<sup>2</sup>/кг дозволяють одержувати затверділий цементний камінь міцністю 25–40 МПа, що характеризується зниженим тепловиділенням при твердінні. Такі цементи застосовні для виготовлення гідротехнічного бетону.

*Кольоровий шлакопортландцемент.* Цей цемент отримують при спільному помелі 30–50% гранульованого шлаку, 3–15% мінеральних барвників (охри, сурика, оксиду Хрому та ін.), 35–60% клінкеру і до 5% гіпсу. Після твердіння в нормальних умовах або при пропарюванні виробу з такого цементу набувають відповідного кольору (червоний, зелений та ін.), яскравість якого зростає зі збільшенням кількості барвника. Марочна міцність цементів 35–50 МПа.

*Енергошлакопортландцемент* одержують шляхом збагачення вугілля вапняком та спалюванням такої шихти в енерготопках з рідким шлаковидаленням. Найбільшу гідравлічну активність показують гранульовані шлаки, що містять 46–48% CaO, 16–20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27–32% SiO<sub>2</sub>. ШПЦ, який містить до 70% таких шлаків і 30% звичайного портландцементного клінкеру, показує міцність, рівну 85–94% міцності вихідного портландцементу.

### 7.2.2. Безклінкерні шлакові в'язучі

*Безклінкерні шлакові в'язучі* – це продукти тонкого подрібнення шлаків, що містять добавки активізаторів їх твердіння. Шлаки здатні самотійно твердіти за нормальних умов лише за істотному вмісті гідравлічно активних фаз. Шлаки містять такі фази зазвичай у незначних кількостях, і в нормальних умовах або при пропарюванні в умовах атмосферного тиску не твердіють або твердіють дуже повільно і характеризуються невисокою міцністю. При використанні гранульованих шлаків з високим вмістом скла їх твердіння можна викликати введенням добавок – активізаторів, які сприяють прояву потенціальних в'язучих властивостей шлакового скла.

*Активізація шлаків.* Розрізняють лужну, сульфатну та комбіновану активізацію шлаків. В якості лужних активізаторів шлаку використовують вапно, а також натрієві та калієві лужні сполуки. При сульфатної активізації в шлаки вводиться добавка кальцій сульфату зазвичай у вигляді гіпсу або ангідриту.

Введення добавок-активізаторів порушує термодинамічно нестійку рівновагу шлакового скла, сприяє його перебудові з

утворенням гідросилікатів, гідроалюмосилікатів, що супроводжується твердінням і синтезом штучного каменю. При підвищеному вмісті лужної добавки, характерному для шлаколуужних в'язучих, можливо утворення лужних гідроалюмосилікатів, що сприяють твердінню шлаків.

Сульфатна активізація шлаків призводить до утворення у твердіючій системі «шлак – кальцій сульфат – вода» гідросульфоалюмінатів Кальцію.

Комбінована (лужно-сульфатна) активізація шлаків типова в їх композиції з портландцементом, що містить гіпс і утворює в результаті гідролізу клінкерних мінералів кальцій гідроксид.

Активізатори ретельно змішують зі шлаком при їх спільному подрібненні (сульфатно-шлакові, вапняно-шлакові в'язучі) або замішуванні водними розчинами (шлаколуужні в'язучі).

*Сульфатно-шлакові цементи.*

*Сульфатно-шлакові цементи* – це гідравлічні в'язучі речовини, одержувані спільним тонким подрібненням доменних шлаків і сульфатного збудника твердіння (гіпсу або ангідриту) з невеликою добавкою лужного активатора (вапна, портландцементу або обпаленого доломіту).

Для виготовлення сульфатно-шлакових в'язучих доцільно застосовувати основні доменні шлаки з підвищеним (10–20%) вмістом глинозему. Для кислих шлаків бажано, щоб модуль основності був не менше 0,8 та модуль активності – не нижче 0,45.

Різновидом цієї групи цементів є шлаковий безклінкерний цемент, що складається з 85–90% шлаку, 5–8% ангідриту та 5–8% обпаленого доломіту. Ступінь випалу доломіту залежить від основності шлаків. При використанні основних шлаків випал ведуть за температури 800–900 °С до часткового розкладання  $\text{CaCO}_3$ , а кислих – за температури 1000–1100 °С до повної дисоціації  $\text{CaCO}_3$ .

Широке поширення з групи сульфатно-шлакових отримав гіпсошлаковий цемент, що містить:

75–85% шлаку,

10–15% двоводного гіпсу або ангідриту,

до 2% кальцій оксиду або 5% портландцементного клінкеру.

Висока активізація забезпечується використанням ангідриту, обпаленого за температури близько 700 °С, і високоглиноземистих основних шлаків. У міру зменшення основності шлаків доцільно збільшення концентрації вапна (від 0,2 г/л СаО для основних шлаків до 0,4–0,5 г/л для кислих).

*Переваги сульфатно-шлакових цементів.* Активність сульфатно-шлакових цементів суттєво залежить від тонкості подрібнення. Висока питома поверхня в'язучих (4000–5000 см<sup>2</sup>/г) досягається за допомогою мокрого помелу. При високій тонкощі подрібнення та раціональному складі міцність цих цементів не поступається міцності портландцементу.

Як і інші шлакові в'язучі, сульфатно-шлакові цементи мають невелику теплоту гідратації до 7 діб, що дозволяє застосовувати їх при зведенні потужних гідротехнічних споруд. Цьому сприяє також їхня висока стійкість до впливу м'яких та сульфатних вод. Хімічна стійкість сульфатно-шлакових цементів вища, ніж ШПЦ, що робить їх застосування доцільним у різних агресивних умовах.

*Недоліки сульфатно-шлакових цементів.* Активність цих цементів швидко знижується при зберіганні.

Характерним для них є зв'язування підвищеної кількості води при гідратації, що спричиняє в бетонах значне зрушення оптимального співвідношення В/Ц у бік великих значень (до 0,5–0,65).

Знижена пластичність сульфатно-шлакових цементів зумовлює значне зниження міцності бетонів на їхньої основі в міру отощення, тобто при збільшенні вмісту наповнювачів.

Оптимальна температура твердіння цих цементів – 20–40 °С, при нижчих або вищих температурах міцність знижується.

Сульфатно-шлакові в'язучі твердіють порівняно повільно. Їхні марки – М150–М300. Протягом перших 2–3 тижнів твердіння бетони на цих в'язучих необхідно оберегти від висихання. В іншому випадку поверхневий шар конструкцій стає недостатньо міцним.

Арматура в бетонах на сульфатно-шлакових в'язучих за підвищеної вологості піддається корозії.

### *Вапняно-шлакові цементи.*

*Вапняно-шлакові цементи* – це гідравлічні в'язучі речовини, одержувані спільним помелом доменного гранульованого шлаку та вапна. Їх застосовують для виготовлення будівельних розчинів і бетонів марок не більше М200. Для регулювання термінів схоплювання та поліпшення інших властивостей цих в'язучих при їх виготовленні вводиться до 5% гіпсового каменю. Цементи вищої якості можна отримати, застосовуючи основні шлаки з підвищеним вмістом глинозему та негашене вапно, вміст якого має становити 10–30%.

Вапняно-шлакові цементи по міцності поступаються сульфатно-шлаковим. Їхні марки – М50, М100, М150, М200. Початок схоплювання повинен наступати не раніше ніж через 25 хв, а кінець – не пізніше ніж через 24 години після початку замішування.

При зниженні температури, особливо нижче 10 °С, наростання міцності різко сповільнюється, і навпаки, підвищення температури за достатньої вологості середовища сприяє інтенсивному твердінню. Твердіння на повітрі можливе лише після досить тривалого твердіння (45–30 діб) у вологих умовах.

Для вапняно-шлакових цементів характерні низька морозостійкість, висока стійкість у агресивних рідких середовищах та мала екзотермія.

### *Шлаколузні в'язучі (ШЛВ).*

*ШЛВ* – це гідравлічні в'язучі, що складаються з алюмосилікатного та лужного компонентів.

*Алюмосилікатний компонент* цих в'язучих може бути представлений:

- доменними шлаками;
- електротермофосфорними шлаками;
- шлаками кольорової металургії (шлаки від виплавки свинцю, цинку, нікелю, міді тощо);
- сталеплавильними шлаками (мартенівські, конверторні, вагранні, ферохромові);

- білітовими шламами, наприклад, нефеліновим – відходом виробництва глинозему; бокситовим та ін.;
- паливними відходами (золи, шлаки та золошлакові суміші);
- відходами виробництва мінеральної вати.

Як *лужний компонент* можуть бути використані будь-які сполуки лужних металів, здатних створювати у воді лужне середовище. Такими сполуками є їдкі луи (натрій їдкий технічний, калій гідроксид технічний), несилікатні солі слабких кислот (сода кальцинована технічна з нефелінової сировини, калій карбонат технічний, натрій фторид), силікатні солі і розчинні скла з силікатним модулем 0,5–3, що відповідають вимогам відповідних нормативних документів.

Крім зазначених технічних продуктів у виробництві ШЛВ можуть бути використані відходи, що містять луи промислових виробництв. За рівнем придатності для ШЛВ вони умовно поділені на чотири групи (таблиця 7.1).

Для основної сировини з  $M_o > 1$  можна застосовувати будь-які лужні компоненти; для кислої сировини з  $M_o < 1$  найбільш ефективно застосування в якості лужного компонента ШЛВ рідкого скла.

*Одержання ШЛВ* здійснюють шляхом спільного подрібнення алюмосилікатного компонента (висушеного) із

Таблиця 7.1

### Основні характеристики лужних відходів

Група відходів		Орієнтовна кількість відходів, тис. т	Можливий об'єм бетону, що випускається, тис. м <sup>3</sup>
Номер групи	Характеристика		
I	Тверді, не потребують додаткової обробки	52,5	1,8
II	У вигляді розчинів; вимагають упарювання або спалювання	36,1	1,2
III	У вигляді шлаків; вимагають сушіння	169,5	22
IV	Тверді; вимагають	Не визначено	–

сполуками лужних металів або шляхом замішування першого розчинами цих сполук.

Залежно від речовинного складу алюмосилікатного компонента ШЛВ поділяють на:

1) *лужні ШЛВ* – на основі безкальцієвого алюмосилікатного скла (кислі паливні шлаки, нікелеві шлаки і т.д.);

2) *лужно-лужноземельні ШЛВ* – на основі кальційвмісної сировини (доменні, електротермофосфорні та інші шлаки).

*Технологія виробництва ШЛВ.* Процес отримання ШЛВ включає операції сушіння шлаку до залишкової вологості 0–1% і сумісний помел компонентів. Принципова схема виробництва ШЛВ представлена рис. 7.6.

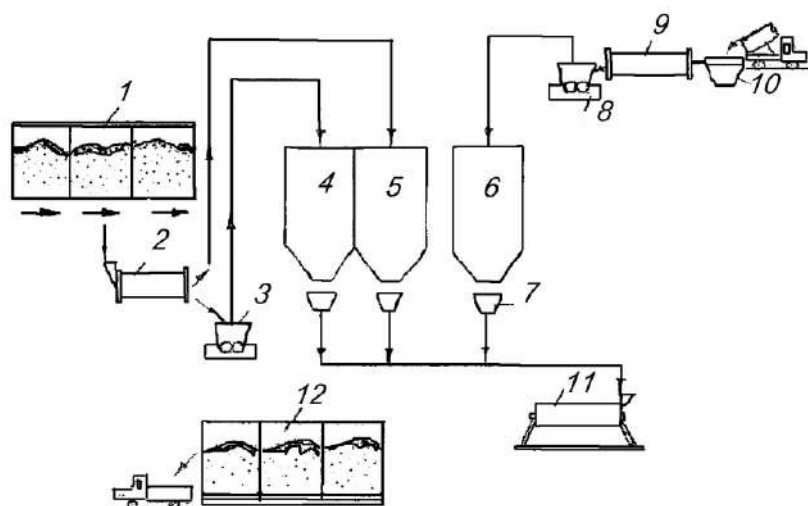


Рис. 7.6. Технологічна схема виробництва ШЛВ: 1 – склад шлаку та добавок; 2 – сушильний барабан; 3 – вальці; 4, 5 – видаткові бункери; 6 – бункер лужного компонента; 7 – дозатори; 8 – вальці; 9 – сушильний барабан; 10 – лужний компонент; 11 – кульовий млин; 12 – склад в'язучого

*Види введення лужного компонента.* Лужний компонент або вводиться при сумісному помелі зі шлаком, або застосовується у вигляді розчинів, які вводяться безпосередньо в бетонозмішувач замість води замішування. Масова частка лужного компонента у в'язучому повинна бути при перерахуванні на  $\text{Na}_2\text{O}$  2–5, при перерахуванні на  $\text{K}_2\text{O}$  3–15%.

Зазвичай соду і содолужний сплав використовують у вигляді 15%-них водних розчинів щільністю 1,14–1,16 г/см<sup>3</sup> (по ареометру), а рідке скло – з щільністю більше 1,25 г/см<sup>3</sup>.

*Твердіння ШЛВ* відрізняється від твердіння ПЦ тим, що луги R<sub>2</sub>O (5–15%) виконують роль структуроутворюючих компонентів, а не тільки каталізаторів.

Процеси гідратації ШЛВ насамперед пов'язані з процесами руйнування силікатної складової шлакового скла під дією лугу. На першому етапі відбувається обмінна реакція між содою і СаО, що виділяється в невеликій кількості зі шлаку, в результаті чого утворюється СаСО<sub>3</sub> і луг. Остання, взаємодіючи з поверхнею зерен шлакового скла, утворює плівку з гелю силікатної кислоти, а потім розчинні силікати Натрію, які вступають в обмінну реакцію з СаО, в результаті чого виникають гідросилікати типу CSH і знову виділяється луг. Надалі під дією лужного середовища відбувається руйнування алюмосилікатної складової скла та утворюються гідрогранати та гідроалюмосилікати Натрію.

Основними продуктами гідратації ШЛВ є низькоосновні гідроалюмосилікати Кальцію.

*Властивості шлаколуужних в'язучих.* ШЛВ відрізняються високою міцністю, низькою енергоємністю та собівартістю у зв'язку з включенням у сферу виробництва відходів промисловості.

Для ШЛВ спрямований синтез фазового складу продуктів гідратації відкриває можливість управління їх властивостями та створення на їх основі так званих багатопрофільних та спеціальних в'язучих та бетонів з міцністю при стисканні 100–140 МПа.

*Відмінність ШЛВ від ПЦ:*

- нижчі (у 2–3 рази) екзотермія та контракція;
- більш висока стійкість у низці агресивних середовищ;
- нижча температура початку морозної деструкції (–50 °С);
- висока корозійна стійкість у мінеральних та органічних середовищах;
- вищі межі міцності на розтяг;
- здатність твердіти як при невисоких позитивних (0÷+5 °С), так і негативних (–15÷–5 °С) температурах.

*Загальні властивості ШЛВ:*

- Нормальна густина тіста становить 25–30%;
- Терміни схоплювання залежать від виду алюмосилікатного компонента, його дисперсності тощо. Терміни схоплювання коливаються від 30 хв до 1 год (початок) та від 2 до 5 год (кінець);
- Активність в'язучого з питомою поверхнею алюмосилікатного компонента 3000–3500 см<sup>2</sup>/г, при вмісті лужного компонента в перерахунку на Na<sub>2</sub>O – 3%, в тесті нормальної густоти змінюється в межах 50–130 МПа;
- Економічна ефективність.

Вплив лужних компонентів та умов твердіння показано на рис. 7.7.

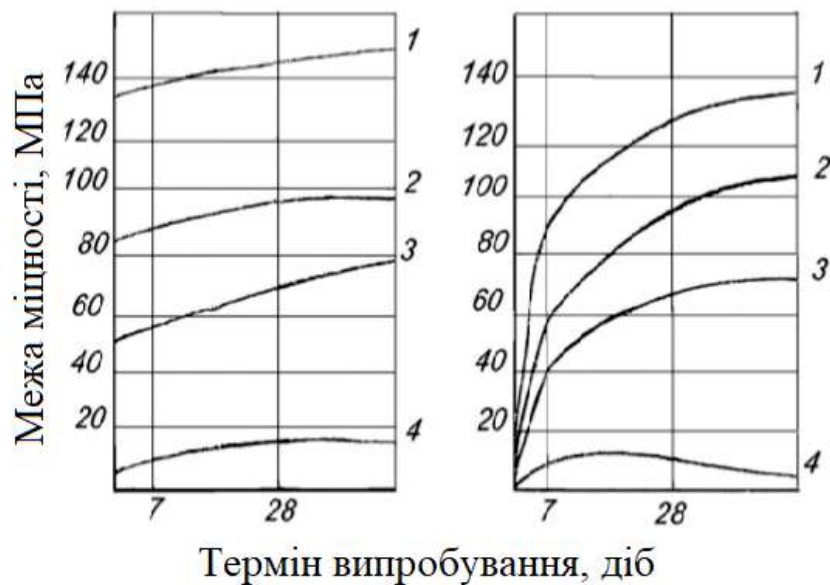


Рис. 7.7. Вплив лужних компонентів на міцність пропарених (на рисунку зліва) і тих, що твердіють у нормальних умовах (на рисунку праворуч) ШЛВ, що містять 3% лужних компонентів у перерахунку на Na<sub>2</sub>O: 1 – Na<sub>2</sub>O·1,5SiO<sub>2</sub>; 2 – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3 – NaOH; 4 – на воді (без лужного компонента)

Міцні показники ШЛВ на основі розчинного скла наведені в табл. 7.2.

*Економічна ефективність.* Питомі капітальні вкладення на 1 т ШЛВ з урахуванням виробництва лужного компонента в 2,5–3,5 рази (залежно від марки) нижче питомих капітальних вкладень на 1 т портландцементу.

*Класифікація ШЛВ за активністю та проявом спеціальних властивостей.*

*Таблиця 7.2*

**Міцні показники ШЛВ на основі рідкого скла**

Група шлаків	Силікатний модуль розчинного скла	Міцність на стискання тіста нормальної густоти, МПа	
		нормального твердіння	після пропарювання
Основні	1,0	100–140	119–151
	1,6	110–130	126–160
Кислі	1,0	70–90	115–133
	1,6	80–97	130–136

*Високоміцні ШЛВ* на основі гранульованих доменних та електротермофосфорних шлаків, шлаків кольорової металургії та сполук лужних металів.

Марки М50–М150 залежать від природи лужного компонента та густини його розчину.

Використовуються у будівництві нарівні з портландцементом та спеціальними цементами.

Швидкість набору міцності регулюється основністю лужного і алюмосилікатного компонентів і кількістю добавок, що вводяться.

*Швидкотвердіючі ШЛВ* мають у складі невелику кількість (1–8%) високоосновної швидкогідратуючої добавки.

*Швидкість твердіння.* Нижче наведена характеристика набору міцності каменю в'язучого, МПа:

- протягом 1 доби – 20–45;
- протягом 2 діб – 40–45;
- протягом 3 діб – 50–80;
- протягом 28 діб – 70–120.

Для порівняння зазначимо, що максимальна марка портландцементу та глиноземистого цементу становить 60 МПа (М300 – 22,5 МПа; М400 – 32,5 МПа; М500 – 42,5 МПа). Таку марку ШЛВ може набирати так само інтенсивно, як глиноземистий цемент, і в 10 разів швидше, ніж портландцемент, а до 28 діб можна перевищити їхню максимальну марку в 2 рази.

Швидкість набору міцності таких в'язучих регулюють зміною основності лужного та алюмосилікатного компонентів, а також варіюванням виду добавки.

Використання шлаків з  $M_o > 1$ , подрібнених до  $S_{\text{пит}} = 450\text{--}550 \text{ м}^2/\text{кг}$ , і розчинних силікатів дозволяє отримувати особливо швидкотвердіючі ШЛВ, міцність яких через 1 добу досягає 45–53, через 3 доби – 65–75, через 28 діб – 120–145 МПа.

*Спеціальні властивості швидкотвердіючих ШЛВ:*

- висока морозостійкість;
- корозійна стійкість у різних мінеральних та органічних агресивних середовищах;
- водонепроникність;
- здатність твердіти при негативних температурах;
- довговічність;
- можливість використання для виготовлення високоміцних бетонів, некондиційних заповнювачів (дрібні піски, супіски, нефракціоновані щебені тощо).

*Жаростійкі ШЛВ* призначені для виготовлення збірних жаростійких конструкцій або для монолітного футерування теплових агрегатів з температурою експлуатації від 300 до 1600 °С. Масова частка компонентів складає:

- 50–90% – гранульований шлак;
- 5–20% – сполуки лужних металів;
- 5–40% – коригувальні добавки.

Для виробництва жаростійких ШЛВ, що експлуатуються за температур до 1200 °С, застосовують гранульовані шлаки ортосилікатної, мелітової, воластонітової та анортитової структур (масова частка склоподібної фази 70–90%), а для виготовлення в'язучих з температурою експлуатації до 1600 °С алюмотермічного виробництва (масова частка мінералу СА – щонайменше 75%).

*Коригувальні добавки* – відходи різних галузей промисловості, що за хімічним складом відносяться до речовин:

- кальційалюмінатних (шлаки алюмотермічного виробництва, синтетичні шлаки електросталеплавильного виробництва);
- алюмозалізистих (червоний шлам, піритні недогарки);

▪ магнійсилікатних (дегідратовані серпентинові та дунітові породи).

*Технічна характеристика жаростійких ШЛВ:*

Міцність при стисканні 30–110 МПа;

Жаростійкість 300–1600 °С;

Термостійкість понад 20 теплоступів;

Вогнева усадка 0,4–1%.

*Використання* для збірних жаростійких конструкцій або для монолітного футерування теплових агрегатів з температурою експлуатації від 300 до 1600 °С.

*Безусадкові ШЛВ* призначені для виготовлення збірних та монолітних бетонних та залізобетонних конструкцій та виробів, що застосовуються у дорожньому, підземному будівництві та при тампонажних роботах. Їх одержують на основі шлаків кольорової металургії від виплавки свинцю, нікелю, міді, а як добавку використовують портландцементний клінкер і натрій сульфат або відходи промисловості, що містять не менше 70% натрій сульфату.

*Співвідношення компонентів* у в'язучому становить:

шлак кольорової металургії 63–85%;

натрій силікат з  $M_c = 1$  у перерахунку на  $Na_2O$  5–12%;

ПЦ клінкер 5–15%;

натрій сульфат 5–10%.

*Усадка при твердінні.* Шлаколузні безусадкові в'язучі при твердінні в повітряно-сухих умовах мають помірну усадку:

після 3 діб – 0,09–0,014%;

після 28 діб – 0,01–0,016%.

*Міцність безусадкових ШЛВ* становить від 40 до 90 МПа. Початок схоплювання настає не раніше ніж через 20 хв, а кінець – не пізніше 1 год 10 хв.

Відсутність власних деформацій при твердінні обумовлена складом новоутворень, що характеризується підвищеним вмістом кристалічних алюмінатних та феритних сульфатних фаз.

*Сульфатостійкі ШЛВ* на основі доменних та електротермофосфорних шлаків. Їхня підвищена стійкість в агресивних середовищах визначена високою щільністю і міцністю каменю в'язучого, низькою розчинністю та хімічною

стійкістю гідратних новоутворень, відсутністю умов виникнення гідросульфатоалюмінатів типу еtringіту.

Сульфатостійкість ШЛВ залежить також від розчино-шлакового відношення (зростає в міру його зменшення) та умов твердіння (зростає при нормальному твердінні у бетонів на метасилікаті Натрію, а також на рідкому склі).

При експлуатації в органічних середовищах (бензин, гас, дизельне паливо, мінеральна олія, сірчиста нафта, розчин цукру та ін.) стійкість ШЛВ перевищує стійкість портландцементу.

*Тампонажні ШЛВ.* На основі металургійних шлаків запропоновано ряд тампонажних в'язучих та розчинів для тампонування нафтових та газових свердловин. *Тампонаж* – це закладення простору між стінками свердловин та трубою. *Тампонажні ШЛВ* – це в'язучі, до яких як лужні компоненти вводять речовини, які інтенсивніше дисоціюють за підвищеної температури, ніж за нормальної (наприклад, суміш карбонату та бікарбонату Натрію, силікат-брили). У процесі цементування суттєве значення мають структурно-механічні властивості тампонажних розчинів. Інтенсивне загущення цементних суспензій часто є причиною серйозних ускладнень під час цементування. Шлакові розчини протягом тривалого часу після замішування не піддаються загущенню. Однак суттєвим недоліком шлакових розчинів є велика водовіддача. Зниження водошлакового відношення сприяє підвищенню в'язкості розчинів та прискорює їх схоплювання.

Дуже важливою властивістю шлакового тампонажного цементу є корозійна стійкість каменю, що перебуває у контакті з агресивними пластовими водами. Корозійним процесом для ПЦ в основному є вилуговування вапна. Найбільш інтенсивно цей процес протікає у перші три місяці твердіння. У разі високих температур (100 °С) у ПЦ камені через рік кількість вапна зменшується на 21,5 % проти початкового її вмісту. Шлаковий камінь, що твердіє за високих температур і тисках, поводить інакше. З підвищенням температури навіть за умов агресивного середовища гідратаційна активність шлакового цементу та міцність каменю зростають. Концентрація вапна у складі зменшується на 4–6 % проти вихідної. Тому в агресивному середовищі в умовах високих температур та тисків шлаковий

цемент має суттєву перевагу перед ПЦ. Зазначені вище властивості характеризують шлаковий цемент як тампонажний матеріал, що відповідає основним вимогам цементування високотемпературних свердловин.

У «холодних» свердловинах тампонажні ШЛВ застосовуються для підвищення корозійної стійкості каменю при ізоляції агресивних пластових вод.

Тампонажні ШЛВ володіють високими властивостями міцності, жаростійкістю, седиментаційної стійкістю, низькою газопроникністю.

*Використання.* Шлаколужні тампонажні в'язучі можна застосовувати при роботах в холодних свердловинах, а також при цементуванні колон обсадних в інтервалі температур від 120 до 140 °С і тиску до 65 МПа.

### 7.2.3. Рідке скло

*Розчинне скло* – це тверді водорозчинні силікати Натрію або Калію. Отримують його сплавленням кремнезему із лужними компонентами. Зазвичай розчинне скло є вихідним матеріалом для виробництва рідкого скла.

Поняття «рідке скло» значно ширше. Під таким склом мають на увазі водні лужні розчини силікатів, незалежно від виду катіону, концентрації кремнезему, його полімерної будови та від способу отримання таких розчинів.

*«Сухий» спосіб виробництва рідкого скла* заснований на отриманні розплавів лужних силікатів за температури 1400 °С з подальшим охолодженням до склоподібного стану (отримання розчинного скла) і на подальшому автоклавному розчиненні цього скла у воді (одержанні рідкого скла). Сировина для отримання рідкого скла «сухим» способом:

- Силікатна складова: кварцові піски, кварц, пилоподібний кристалічний кремнезем тощо;
- Лужна складова: сода, поташ, натрій сульфат, їдкий натр, їдке калі, натрій бісульфат, натрієва або калієва селітра, натрій або калій хлорид та ін.

*«Мокрий» спосіб отримання рідкого скла* полягає у розчиненні кремнезему в лугах, минаючи процес плавлення та

утворення розчинного скла. Реакція розчинення протікає згідно з рівнянням



Швидкість розчинення кремнезему залежить від дисперсності його частинок, концентрації розчину лугу, температури та тиску. Чим менший розмір частинок кремнезему і чим вище температура і тиск, тим швидше закінчується процес розчинення. Фізичний стан кремнезему, що розчиняється, має дуже велике значення. Так, наприклад, кварцовий пісок не може вживатися для виробництва рідкого скла «мокрим» способом через дуже повільне його розчинення в розчинах лугів. Тільки при значному збільшенні тиску (до 2,5–3,0 МПа) та температури (до 200–300 °С) вдається розчинити кварцовий пісок у їдкому лугу.

*Аморфний природний кремнезем*, що зустрічається у вигляді трепелу, опоки, інфузориту та інших мінералів, а також аморфний кремнезем, що отримується штучним шляхом у вигляді промислових відходів, легше і повніше розчиняється в їдких розчинах лугів, ніж кристалічний. Так, наприклад, рідке скло можна отримати шляхом прямого розчинення кремнегеля (відхід виробництва алюміній фториду), сиштофа (відхід виробництва коагулянтів), мікрокремнезему (відхід виробництва кристалічного кремнію, феросиліція і т.д.) в їдкому лугу при атмосферному тиску і температурі нижче 100 °С.

*Отримання рідкого скла з мікрокремнезему.* Мікрокремнезем є найтоншим пилом, що вловлюється електрофільтрами при газоочищенні плавильних печей виробництва феросиліцію. Мікрокремнезем представлений агрегатами, що складаються з дуже дрібних лусочок-пластинок та кульок, діаметри яких становлять від 0,01 до 0,7 мкм.

Значний вміст у мікрокремнеземі  $\text{SiO}_2$ , що знаходиться в активній аморфній формі, а також надзвичайно висока дисперсність дозволяє використовувати цей відхід у виробництві рідкого скла «мокрим» безавтоклавним способом, тобто шляхом прямого розчинення у лужному розчині при  $T = 85\text{--}95$  °С.

Апарат-нагрівач обладнаний механічним пристроєм, що перемішує, з паровим підігрівом. Для запобігання кристалізації рідкого скла температура в трубопроводах повинна бути не

нижче 60 °С, для чого їх поміщають у теплові сорочки. У разі кристалізації рідкого скла необхідне продування трубопроводів паром. Для цього передбачені проміжні штуцери. Трубопроводи слід влаштовувати таким чином, щоб після роботи в тубах не залишалось рідкого скла. Температура готового до вживання рідкого скла повинна бути не нижче 20 °С, але не вище температури навколишнього повітря.

Схема виробництва рідкого скла із мікрокремнезему представлена на рис. 7.8.

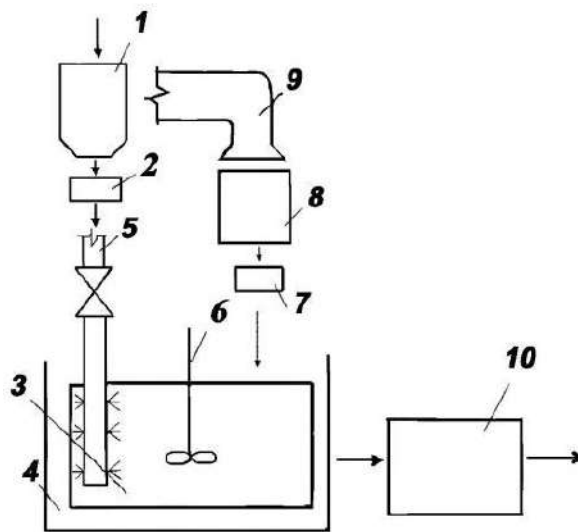


Рис. 7.8. Технологічна схема отримання рідкого скла із мікрокремнезему:

1 – збірний бункер мікрокремнезему з-під фільтрів; 2 – дозатор мікрокремнезему; 3 – апарат-нагрівач; 4 – парова сорочка; 5 – труба для подачі пари; 6 – пристрій, що перемішує; 7 – дозатор NaOH; 8 – ємність NaOH; 9 – аспіраційний пристрій; 10 – ємність для охолодження рідкого скла

Рідке скло з мікрокремнезему характеризується широким спектром властивостей:

- силікатний модуль знаходиться у діапазоні 1–5;
- густина становить 1,20–1,55 г/см<sup>3</sup>;
- лужність (рН) змінюється в інтервалі 11,2–14,0.

Крім того, рідке скло з мікрокремнезему має хорошу клеючу здатність. У зв'язку з цим таке скло знаходить таке застосування:

1) як самостійне повітряне в'язуче у складі композиційних матеріалів, силікатних клеїв та силікатних покриттів. Цей

напрямок пов'язаний з проявом рідким склом в'язучих властивостей (рис. 7.9);



Рис. 7.9. Застосування рідкого скла як самостійного повітряного в'язучого у складі композиційних матеріалів, силікатних клеїв та силікатних покриттів

2) як лужний компонент гідралічних в'язучих речовин: шлако-, золю- та золошлаколуужних в'язучих речовин. Цей напрямок зумовлений високою лужністю рідкого скла (рис. 7.10).

Ефективність використання рідкого скла з мікрокремнезему як лужного компоненту зололуужних в'язучих (ЗЛВ) (алюмосилікатний компонент – зола віднесення) та шлаколуужних в'язучих (ШЛВ) (алюмосилікатний компонент – гранульований вагранковий або доменний шлак) показана у таблиці 7.3.

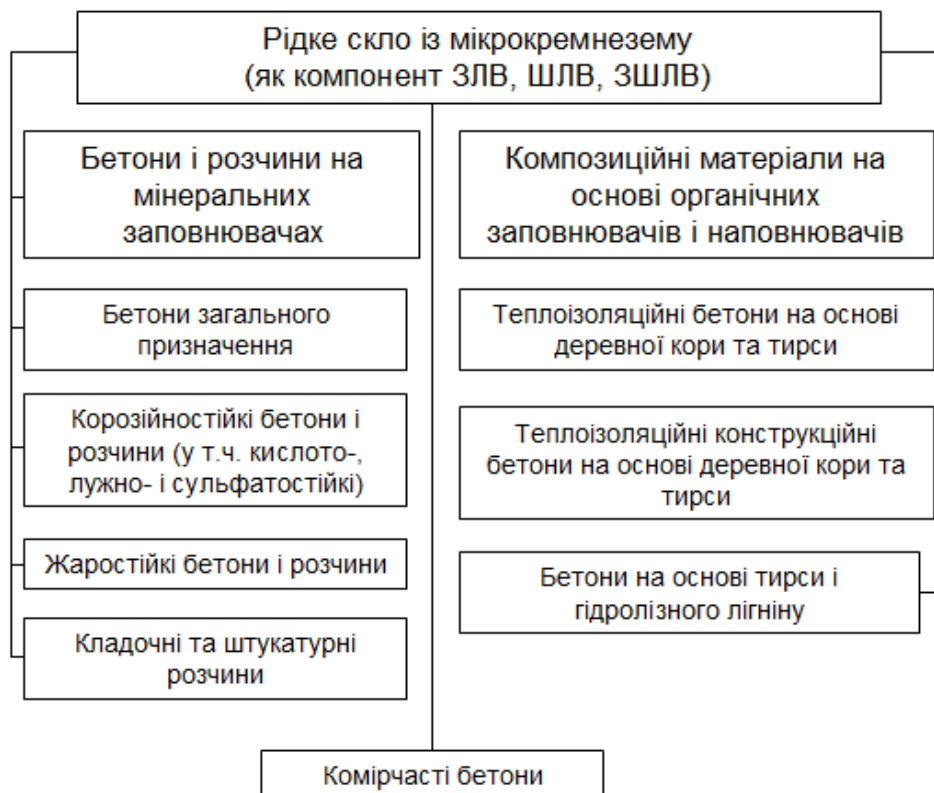


Рис. 7.10 Застосування рідкого скла як лужного компонента гідравлічних в'язучих речовин: шлако-, золо- та золошлалужних в'язучих речовин, що обумовлено високою лужністю рідкого скла

Таблиця 7.3  
Властивості ЗЛВ і ШЛВ на рідкому склі з мікрокремнезему

Алюмосилікатний компонент в'язучого	Питома поверхня, см <sup>2</sup> /г	Властивості рідкого скла		Міцність при стисканні зразків в'язучого після термовологої обробки, МПа
		Силікатний модуль	Щільність, г/см <sup>3</sup>	
Ваграночий шлак (M <sub>0</sub> = 0,45)	5000	1	1,23	51,6
		1	1,28	63,5
		1	1,44	55,1
		2	1,28	52,0
		3	1,37	46,0
		3	1,28	50,9
Доменний шлак (M <sub>0</sub> = 0,78)	5313	1	1,28	67,1
		3	1,37	59,0
Зола віднесення (M <sub>0</sub> = 0,44)	5234	1	1,36	49,1

#### 7.2.4. Будівельний гіпс із фосфогіпсу

Фосфогіпс є відходом виробництва сульфатної кислоти і може бути використаний як сировина для отримання в'язучих гіпсових матеріалів. Процес переробки фосфогіпсу в будівельний гіпс полягає у наступному. Фосфогіпс вологістю до 55% з цеху з виробництва сульфатної кислоти подають до приймального бункера цеху з переробки його в гіпсове в'язуче. Якщо фосфогіпс в якості домішки містить більше 0,5% водорозчинного  $P_2O_5$ , то він надходить на промивку, а при меншому вмісті домішки  $P_2O_5$  він подається (рис. 7.11) стрічковим транспортером 1 в репульпатор 2, де готується водна пульпа з відношенням  $P : T = 1$ . В результаті промивки водою і флотації, а також репульпації з поверхні кристалів фосфогіпсу видаляються розчинні у воді речовини  $H_3PO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2SiF_6$  і нерозчинні у воді фосфати  $CaF_2$ ,  $H_2SiO_3$  та органічні речовини. Далі відцентровим насосом 3 суспензію фосфогіпсу подають у накопичувальну ємність 4, звідки через проміжну ємність 5 дозують в автоклав 7.

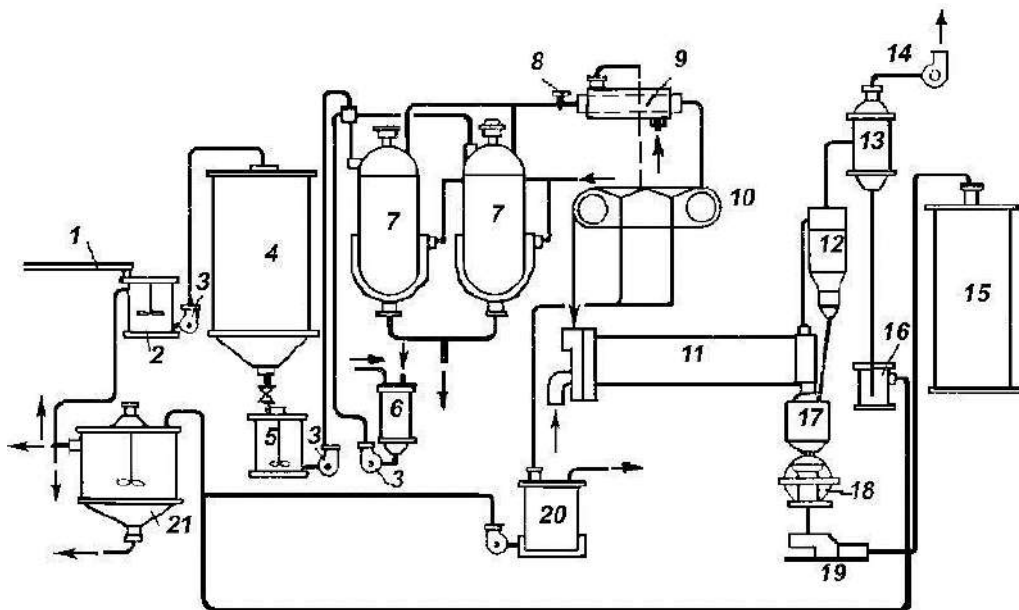


Рис. 7.11. Принципова технологічна схема переробки фосфогіпсу в  $\alpha$ -напівгідрат кальцій сульфату

Наступною стадією переробки фосфогіпсу є його гідротермальна обробка в автоклаві за температури 423–448 К та тиску 0,4–0,7 МПа. При цьому фосфогіпс дегідратується і в

автоклаві утворюється пересичений розчин кальцій сульфату, з якого кристалізується напівводний кальцій сульфат. Так як процес здійснюється в гідротермальних умовах і при дегідратації фосфогіпсу вода видаляється в краплинно-рідкому стані, то в результаті цього утворюється  $\alpha$ -напівгідрат кальцій сульфату. Дегідратація фосфогіпсу і подальша кристалізація  $\alpha$ -напівгідрату супроводжуються видаленням з продукту домішок, що входили в кристалічні ґрати  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для регулювання процесу кристалізації  $\alpha$ -напівгідрату в автоклав з спеціальної ємності 6 дозують «регулятор» кристалізації напівгідрату (РКН) у кількості 0,1% від маси вихідного фосфогіпсу. Як РКН використовують рідке скло або малеїнову кислоту, нейтралізовану поташом.

Остання стадія переробки фосфогіпсу включає відділення твердої фази  $\alpha$ -напівгідрату від водного розчину. Суспензію  $\alpha$ -напівгідрату по трубопроводу 8, через теплообмінник 9 подають на вакуум-фільтр 10, де тверда фаза відокремлюється.

*Сушіння продукту.* Масу вологістю близько 10% транспортують в сушильний барабан 11. Гази, що відходять з сушильного барабана, проходять дві стадії очищення: спочатку в циклоні 12, потім в скрубєрі 13 – і далі викидаються в атмосферу вентилятором 14. Висушений продукт із сушильного барабана і циклону надходить у приймальний бункер 17, а з нього – на помел до млина 18. Подрібнений  $\alpha$ -напівгідрат пневмонасосом 19 подають на склад готової продукції 15.

Міцність гіпсового в'язучого, отриманого з фосфогіпсу, досягає 40–50 МПа; водопотреба становить 30–36%.

### **7.3. В'язучі речовини автоклавного твердіння**

Один із ефективних прийомів одержання бетонів високої міцності в порівняно короткі терміни – зміна температурно-вологісних умов твердіння – автоклавна обробка при підвищених параметрах водяної пари.

В автоклавах у процесі запарювання створюються найбільш сприятливі умови для прискорення реакцій гідратації за рахунок збільшення розчинності вихідних в'язучих речовин. Крім того, кремнезем активізується та взаємодіє з вапняно-

алюмінатними компонентами в'язучих, що створює додаткову кількість новоутворень.

На рис. 7.12 та 7.12 представлені принципові технологічні схеми отримання змішаної в'язучої речовини та виготовлення виробів на її основі.

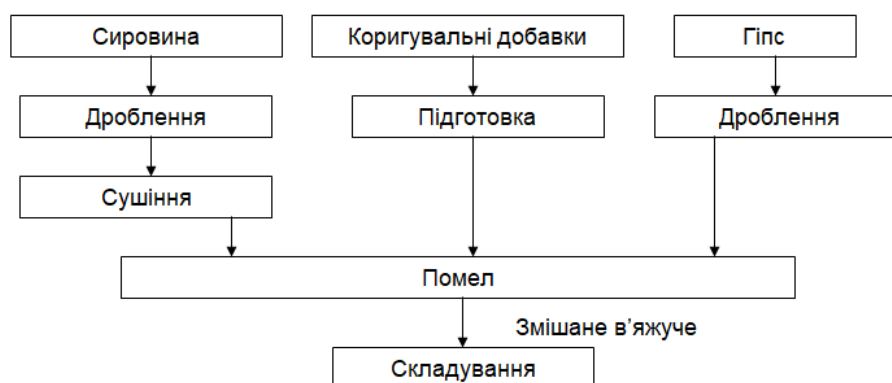


Рис. 7.12. Принципова технологічна схема отримання змішаної в'язучої речовини

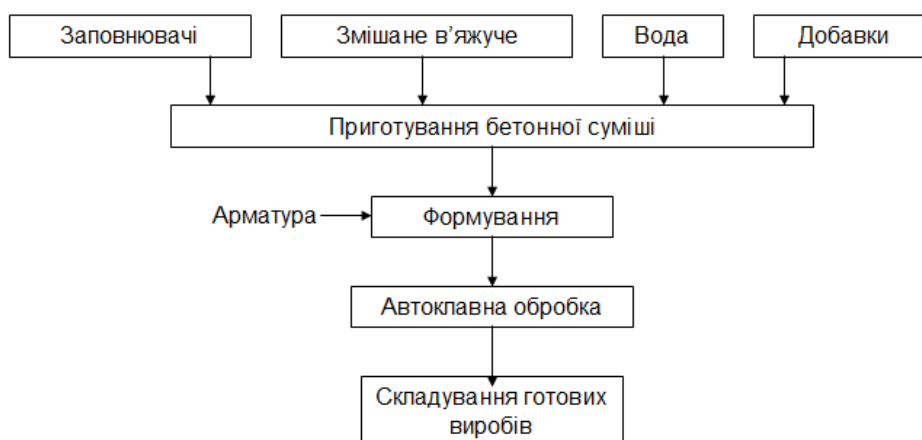


Рис. 7.13. Принципова технологічна схема виготовлення виробів на основі змішаного в'язучого

*Теоретичні основи розрахунку техногенної сировини для виробництва в'язучих автоклавного твердіння.* Для характеристики хімічної активності широкої групи промислових відходів П.І. Боженовим запропоновано розрахунковий коефіцієнт основності  $K_{осн}$ , що дозволяє судити про хімічну активність вихідного матеріалу:

$$K_{осн} = \frac{(CaO + 0,93MgO + 0,6R_2O) - (0,55Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3)}{0,93SiO_2 \pm yR_nO_m}$$

Відповідно до величини  $K_{\text{осн}}$ , всі попутні продукти можна розділити на п'ять груп:

- ультраосновні ( $K_{\text{осн}} > 2$ );
- основні ( $K_{\text{осн}} = 1,2-2$ );
- нейтральні ( $K_{\text{осн}} = 0,8-1,2$ );
- кислі ( $K_{\text{осн}} = 0-0,8$ );
- ультракислі ( $K_{\text{осн}} = 0$ ).

Сировина з  $K_{\text{осн}} > 1$  має самостійні в'язучі властивості, які можуть бути посилені, якщо ввести активатори або якщо твердіння здійснюють в умовах автоклавної обробки.

При  $K_{\text{осн}} < 1$  в сировині переважають кислотні оксиди, і її використовують у вигляді «механічно активної сировини», або її склад коригують введенням добавок, що містять  $\text{CaO}$ , з метою підвищення  $K_{\text{осн}}$  і посилення в'язучих властивостей.

Встановлено ефективність гідротермальних умов твердіння різних силікатних та алюмосилікатних матеріалів. В умовах підвищених температур і тиску насиченої водяної пари відбувається синтез новоутворень силікатної, алюмінатної та феритної груп гідратованих мінералів, що забезпечують високі міцні властивості штучного каменю.

Доведено можливість заміни природної сировини та вапна групою техногенної сировини, що містить силікатну основу. Усі промислові відходи можуть бути прийняті як повноцінна техногенна сировина для виробництва автоклавних матеріалів та виробів.

*Розрахунок складу сировини.* Для оцінки якості попутного продукту необхідно визначити його  $K_{\text{осн}}$ . У запропонованій формулі  $K_{\text{осн}}$  перший член ( $\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O}$ ) показує загальний вміст «умовного»  $\text{CaO}$ , і чим його більше, тим активніше матеріал, який нас цікавить.

Другий член ( $0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3$ ) визначає кількість  $\text{CaO}$  в %, яке зв'язується в новоутворення (алюмінати та ферити Кальцію та гіпс) і тому не бере участі у формуванні майбутніх гідросилікатів. Різниця між першим і другим членом у чисельнику показує залишкову кількість «умовного»  $\text{CaO}_{\text{віль}}$ , здатного взаємодіяти з залишковим кремнеземом, представленим у знаменнику, і сформувати силікатну фазу.

Знаменник ( $0,93\text{SiO}_2 - yR_n\text{O}_m$ ) виражає кількість сировини, здатної вступити у взаємодію з вапновмісним компонентом.

Деякі коригувальні дії необхідно виконувати, якщо до складу сировини входять додаткові оксиди. Залежно від функцій (зі знаком «плюс» чи «мінус») оксиди вводять у чисельник чи знаменник формули  $K_{\text{осн}}$ .

Наприклад,  $\text{P}_2\text{O}_5$  вводиться у другий член чисельника зі знаком «мінус».

$\text{FeO}$  вводиться у знаменник із знаком «мінус», т.я. взаємодіє з кремнеземом, знижуючи його кількість для реакції з  $\text{CaO}$ .

Властивості автоклавних матеріалів регулюються цементуючим зв'язуванням. Великі зерна з цих матеріалів можуть брати участь у формуванні структури конгломератів з виникненням новоутворень, особливо у поверхні заповнювачів з відходів промисловості.

Властивості автоклавних матеріалів регулюються *цементуючою в'язкою*. Великі зерна з цих матеріалів можуть брати участь у формуванні структури конгломератів з виникненням новоутворень, особливо у поверхні заповнювачів з відходів промисловості.

Для цементуючої в'язки бажано використовувати розрахункове співвідношення  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ , рівне 1, що відповідає  $K_{\text{осн}} = 0,8-1,2$ . В сировину, що має  $K_{\text{осн}} > 1,2$ , слід вводити коригувальні добавки, які підвищують вміст кремнезему, а сировину з  $K_{\text{осн}} < 0,8$  необхідно збагатити вапняним компонентом.

У процесі автоклавної обробки вода та водяна пара при високих тисках (0,8–1,6 МПа) забезпечують необхідні умови для фізико-хімічних перетворень у вихідній сировині. Хімічні реакції протікають у твердій, рідкій та парогазовій фазах значно швидше, ніж у нормальних температурно-вологих умовах, за рахунок підвищення розчинності вихідних компонентів та швидкості їх взаємодії.

Взаємодія компонентів суміші автоклавних силікатних матеріалів відбувається головним чином у рідкій фазі. Тому серед властивостей промислових відходів особливе місце займає їх здатність до розчинення у гідротермальних умовах.

На рис. 7.14 представлено розчинність різних речовин в умовах гідротермальної обробки.

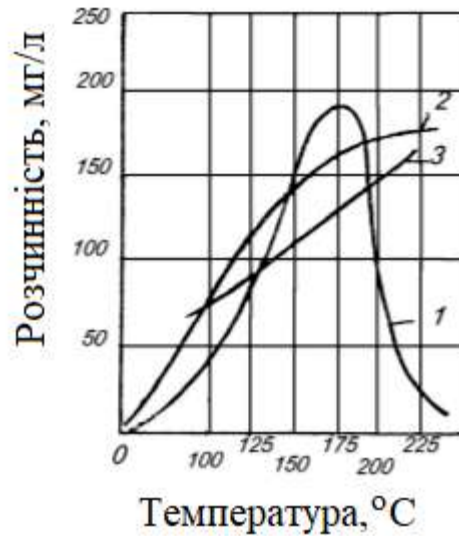


Рис. 7.14. Розчинність оксидів в залежності від температури:  
1 – CaO; 2 – SiO<sub>2</sub>; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

*Параметри та режими автоклавної обробки.* Вода і водяна пара є найбільш поширеними теплоносіями, що застосовуються в промисловості будівельних матеріалів та виробів.

Водяна пара використовується в практиці в дуже широкому діапазоні: при атмосферному тиску з температурою 70–100 °С, при тиску 0,2–0,8 МПа (1 МПа = 10 атм) з температурою 130–174 °С. У промислових агрегатах (котли, автоклави, парові двигуни) використовується в основному насичена водяна пара, що має певні термодинамічні параметри в залежності від тиску і температури. Причому кожній температурі насиченої пари відповідає певне значення тиску (рис. 7.15).

Кількість тепла, необхідного для отримання 1 кг пари (табл. 7.4), залежить від величини тиску та розраховується за формулою

$$p = q + 0,98r ,$$

де  $\lambda_p$  – витрати тепла на перетворення 1 кг води на пару, кДж;  
 $r$  – теплота пароутворення;  $q$  – питомий потік теплоти.

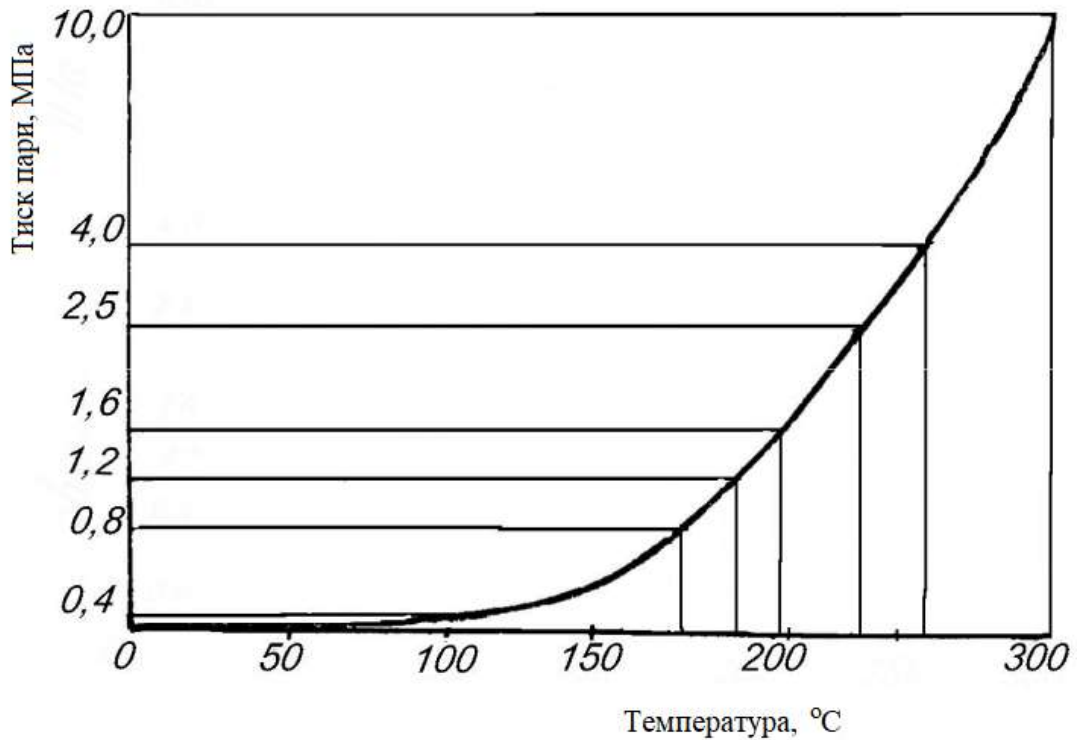


Рис. 7.15. Залежність тиску водяної пари від її температури

Таблиця 7.3

**Витрати тепла на перетворення 1 кг води на пару**

Тиск, МПа	Температура, °C	$\lambda_p$ , кДж
0	99,04	-
0,1	119,62	2119
0,8	174,56	2742
1,2	190,71	2760
1,6	203,35	2779
2,0	213,85	2790
2,5	225,0	2801
4,0	253,2	2777
10,0	309,53	2712
20,0	364,08	2390
22,5	374,15	2096

З таблиці 7.4 видно, що максимальна енергія на перетворення води на пару витрачається для отримання пари тиском до 0,8 МПа, а на отримання кожного кілограма пари високого тиску (наприклад, 1,2–2,5 МПа) необхідно витратити тільки на 21,0–58,8 кДж більше (на 1,0–2,2%).

В основу вибору режимів автоклавної обробки слід закладати такі параметри:

- вид в'язучої речовини (хіміко-мінералогічна характеристика);
- якість заповнювачів (дисперсність, хімічний склад, його співвідношення з в'язучою речовиною);
- структура бетону (комірчастий, поризований, щільний);
- габарити виробів (товщина конструкції, об'єм виробу);
- насиченість виробу арматурою.

*Технологічний режим автоклавної обробки* включає три етапи:

1. Підвищення температури та тиску до максимального значення.

2. Ізотермічне витримування під певним тиском у заданому інтервалі часу.

3. Зниження тиску до атмосферного та охолодження до  $T = 70\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до моменту вивантаження виробів із автоклаву.

Підвищення тиску пари тягне за собою скорочення загальної тривалості запарювання виробів (рис. 7.16).

При автоклавній обробці інтенсивніше та глибоко протікають реакції утворення нових гідросилікатів та інших мінералів як за рахунок первинних реакцій між вихідними матеріалами, так і в результаті вторинної взаємодії між собою та з компонентами вихідної сировини. При цьому в процесі автоклавної обробки змінюється структура новоутворень, швидко переходячи з гелеподібного стану в кристалічний, що часто призводить до різкого зниження показників міцності виробу.

Зі зростанням тиску пари від 0,8 до 1,6 МПа скорочується загальний цикл автоклавної обробки з 15 до 6–8 годин і одночасно підвищується міцність виробів.

*Різновиди в'язучих речовин автоклавного твердіння* на основі техногенної сировини. До в'язучих речовин автоклавного синтезу належать:

- вапняно-кварцове в'язуче (враховується використання промислових відходів, що містять  $\text{CaO}$  та  $\text{SiO}_2$ );
- змішані шлакові в'язучі речовини;
- сланцезольні в'язучі речовини;

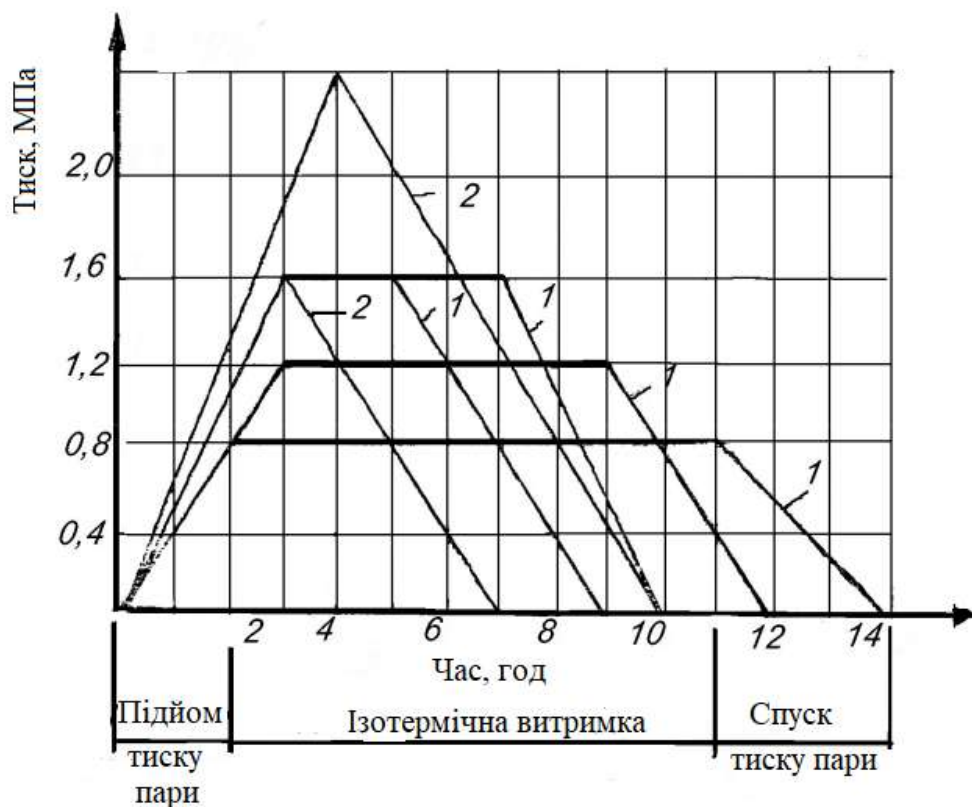


Рис. 7.16. Залежність режимів автоклавної обробки від величини тиску пари: 1 – скорочені режими; 2 – «пікові» режими

- нефелінові в'яжучі;
- в'яжуче на основі склобою та ін.

Технологія виробництва цих в'яжучих речовин досить проста, може бути виконана на існуючих дробильно-помольних агрегатах сучасної будівельної індустрії та передбачає наступні технологічні переділі:

1. Підготовка вихідної сировини (дроблення, сушіння, збагачення, промивання та ін.).
2. Підготовка компонентів, що коригують.
3. Дозування всіх складових.
4. Спільний помел.
5. Зберігання, упаковка та відвантаження готового в'яжучого.

### 7.3.1. Вапняно-кварцові в'яжучі

Вапняно-кремнеземні (кварцові) в'яжучі в даний час є основою для всієї силікатної технології виготовлення різних

виробів – від пористих піно- і газосилікатів до щільних високоміцних силікатобетонів.

Твердіння вапняно-кварцових в'язучих обумовлене інтенсивною взаємодією CaO та SiO<sub>2</sub>, розчинність яких різко зростає в умовах підвищеного тиску пари та високої (вище 100 °C) температури.

На процес твердіння та активність взаємодії цих компонентів впливають:

- якість вихідних матеріалів;
- співвідношення активних CaO та SiO<sub>2</sub>;
- дисперсність в'язучого;
- параметри та режими автоклавної обробки.

*Якість вихідних матеріалів. Вапно.* Для силікатних виробів можна використовувати вапно будь-якого хіміко-мінералогічного складу: вміст активних CaO і MgO не обмежується, присутність активних оксидів (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) не лімітується, т.я. в процесі автоклавної обробки всі складові вапна вступають у взаємодію, синтезуючи новоутворення.

При виготовленні силікатних виробів можливе використання високомагнезійного і доломітового вапна, а також багатьох побічних продуктів вапноутворення (основні шлаки, золи ТЕЦ).

*Кварц* є основним мінералом кремнеземистого компонента, якість якого відіграє істотну роль при взаємодії його з вапном і залежить від його реакційної здатності та структури.

Кремнезем, що міститься в кварцовому піску, має щільну кристалічну структуру, поверхня частинок малоактивна, слабо розчинна. Щоб підвищити активність піску, потрібне руйнування його структури, що досягається додатковим помелом у кульових млинах.

Більш активний кремнезем, наявний в осадових породах (діатоміт, трепел), що являє собою водний кремнезем H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> або склоподібну фазу в породах вулканічного походження (туфи, пемзи, пуццолани і ін.).

Відома широка номенклатура силіційвмісних промислових відходів: кислі золи ТЕЦ, відходи ГЗК, мелені кислі шлаки, відходи хімічних виробництв та інші, які можуть бути

кремнеземистим компонентом у силікатних матеріалах замість природної сировини.

*Співвідношення вихідних компонентів* впливає на кількість і якість новоутворень. Внаслідок взаємодії  $n\text{CaO} + m\text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$  утворюються різні кальцій гідросилікати ( $n\text{CaO} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

Відповідно до розрахункового  $K_{\text{осн}}$  при співвідношенні  $\text{C} : \text{S} = 2$  утворюються гідросилікати високої основності. Однак більш високу міцність мають низькоосновні кальцій гідросилікати. Тому рекомендується вести розрахунок та підбір складу сировинної шихти з різних вихідних матеріалів з урахуванням передбачуваного синтезу низькоосновних кальцій гідросилікатів з  $K_{\text{осн}}$  у межах 0,8–1,2.

Оксиди Магнію, Алюмінію та Феруму ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та інші, що зустрічаються у складі сировинної шихти, сприяють виникненню відповідних гідросилікатів Магнію, гідроалюмінатів і гідроферитів Кальцію, збільшуючи кількість новоутворень у процесі автоклавної обробки та беручи участь у формуванні структури силікатного каменю.

*Дисперсність вихідних матеріалів.* Збільшення тонкощі помелу кремнеземистого компонента значно підвищує його реакційну здатність. Причому спільний помел вапна та піску дозволяє посилити їх контактний зв'язок на поверхні зерен, створюючи міцні зростки новоутворень у процесі автоклавної обробки, що призводить до значного зростання міцності штучного силікатного каменю.

*Кінетика твердіння силікатних сумішей* та склад новоутворень. У процесі гідротермальної обробки на різних її стадіях відбувається синтез гідросилікатів. Ідентифіковано понад 20 кальцій гідросилікатів, одні з яких подібні за структурою з природними гідросилікатами, інші виявлені лише як продукти синтезу.

Існує кілька підходів до класифікації гідросилікатів. У таблиці 7.5 представлені кальцій гідросилікати, що найбільш часто зустрічаються в природі, та синтезовані.

Спочатку утворюються більш високоосновні гідросилікати (типу  $\text{C}_2\text{SH}$ ), але в міру підвищення температури і збільшення тривалості обробки вони переходять у менш основні сполуки,

## Кальцій гідросилікати

Походження	Назва	Хімічний склад	Молекулярне співвідношення C/S
Природні	Гілебрандит	$C_2SH$	2,0
	Фошагіт	$C_5S_3H_3$	1,67
	Афвіліт	$C_3S_2H_3$	1,5
	Ксонотліт	$C_5S_5H$	1,0
	Тоберморит	$C_4S_5H_5$	0,8
	Гіроліт	$C_2S_3H_2$	0,66
	Океніт	$CS_2H_2$	0,5
Синтезовані гідросилікати	Група гілебрандита	$C_2SH$ $C_2SH_2$ $\alpha$ -гідрат $C_2S$	2,0 2,0 2,0
	Група фошагіта	$C_5S_3H_n$	1,67
	Група афвіліта	$C_3S_2H$	1,5
	Група тоберморита	$CSH$ $C_5S_6H_2$	1,0–0,8
	Гіроліт	$C_2S_3H_2$	0,66
	Воластонітова група	$CS_2H$	0,5

більш стабільну, головним чином тоберморитову, фазу  $CSH$ , що сприяє зміцненню силікатного каменю.

Регулюючи склади сумішей (співвідношення вапняних і силіційвмісних компонентів), їх дисперсність, водотверде відношення формувальних мас, технологічні параметри формування і твердіння, можна отримувати вироби як пористої, так і щільної структури з широким діапазоном характеристик щільності і міцності, що представлено в таблиці 7.6.

У таблицях 7.7 та 7.8 відображено вплив параметрів автоклавної обробки та співвідношення компонентів силікатних складів на характеристики міцності штучного каменю.

Таблиця 7.6

**Властивості силікатних матеріалів**

Вид матеріалу	Щільність, кг/м <sup>3</sup>	Міцність, МПа, при тиску, МПа	
		0,8	1,6
Газосилікат	600–900	3,5–5,0	5,0–10,0
Силікатна цегла	1600	10,0	20,0–30,0
Силікатобетон	1600–1800	20,0–40,0	50,0–60,0

Таблиця 7.7

**Вплив технологічних чинників на міцні показники автоклавних матеріалів**

Тиск, МПа	Міцність при стисканні, МПа, при питомій поверхні кремнеземистого компоненту, см <sup>2</sup> /г		
	800	4 900	7 400
0,8	13	47	32
1,6	33	77	64
2,5	51	69	65

Таблиця 7.8

**Вплив складу суміші на міцність автоклавних матеріалів**

Склад суміші вапняний компонент: кремнеземистий компонент, %	Міцність при стисканні, МПа, при тиску пари, МПа			
	0,8	1,2	1,6	2,5
10 : 90	35	37	36	27
15 : 85	32	34	33	31
25 : 75	46	58	75	75
30 : 70	32	52	71	93

**7.3.2. Змішані в'яжучі на основі портландцементу**

Виробництво змішаних в'яжучих з використанням мінеральних добавок (інертних або активних) ставить за мету економію дорогого клінкеру та покращення деяких властивостей цементу.

З найбільшою ефективністю застосовуються змішані в'яжучі речовини на основі клінкеру портландцементу і

кремнеземвмісного компонента (у тому числі промислових відходів).

Кількість тонкодисперсного компонента, що вводиться, залежить від мінералогічного складу клінкеру і дисперсності меленого піску або іншої кремнеземвмісної речовини.

Доцільність введення у склад меленого кремнеземистого компонента ілюструється даними таблиці 7.9.

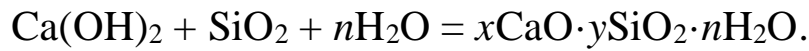
Таблиця 7.9

**Вплив добавки тонкомолотого кремнеземистого компонента на міцність автоклавних матеріалів на основі портландцементних клінкерів**

Вид клінкеру	Вміст кремнеземистого компонента, %	Міцність при стисканні, МПа				
		Через 28 діб нормального твердіння	Тиск пари, МПа			
			0,8	1,2	1,6	2,0
Аліто-алюмо-феритний	0	47	61	63	66	65
	25	37	63	70	69	69
	40	32	59	61	60	61
	50	26	48	50	46	40
Белітовий	0	37	58	61	59	56
	25	27	59	68	61	58
	40	24	54	56	54	56
	50	15	41	38	39	40
Аліто-алюмінатний	0	39	56	58	58	53
	25	30	60	61	63	62
	40	24	62	67	66	61
	50	22	49	55	55	51

Аналіз даних цієї таблиці показує, що будь-який цемент допускає заміну 50% клінкеру меленим кремнеземистим компонентом без зниження міцності проти міцності у віці 28 діб нормального твердіння, тобто ще раз підтверджено ефект автоклавної обробки всіх видів цементу.

Підвищення міцності автоклавних матеріалів на основі змішаних в'язучих відбувається в результаті більш глибоких процесів гідратації клінкерної частини та виділення більшої кількості гідратного вапна  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при гідратації аліту, а також за рахунок вторинних реакцій взаємодії вапна з кремнеземистим компонентом та синтезу додаткової кількості новоутворень:



Чим вищий вміст аліту у складі клінкеру, тим більше синтезується гідросилікатів.

Таким чином, можна зробити *висновки*:

1. Будь-які вапно-і кремнеземвмісні промислові відходи придатні для створення змішаних в'язучих речовин автоклавного твердіння.

2. Для розрахунку складу сировинної шихти необхідно знати хімічний склад компонентів, структуру і  $K_{\text{осн}}$ .

3. Змішане в'язуче повинно мати  $K_{\text{осн}} = 0,8-1,2$ ; за такого складу можливе одержання речовини з оптимальними фізико-механічними властивостями.

4. Автоклавна обробка дозволяє економити до 50% клінкеру портландцементу при заміні його кремнеземвмісним компонентом.

### 7.3.3. Змішані шлакові та зольні в'язучі

Різноманітність металургійних шлаків і паливних зол за хіміко-мінералогічним складом вимагає диференційованого підходу до їх використання як сировинного компоненту в'язучих автоклавного твердіння. Їхня активність особливо проявляється при тепловологості в автоклавах під тиском 0,8–1,5 МПа за температури 170–200 °С.

*І етап.* Необхідно визначити  $K_{\text{осн}}$  шлаку або золи згідно з їх хімічним складом, а після цього підбирати відповідний коригуючий компонент:

- для кислих шлаків і зол (з метою підвищення основності) – вапновмісна речовина;
- для основних шлаків та зол (з метою зниження основності) – кремнеземистий компонент.

Як було зазначено раніше,  $K_{\text{осн}}$  необхідно довести шляхом коригування складу до величини 0,8–1,2, так як при цих значеннях  $K_{\text{осн}}$  створюється оптимальна кількість силікатної фази і може бути досягнута оптимальна міцність шлакових або зольних в'язучих.

*II етап.* Активація шлаків та зол шляхом введення сульфатних, хлористих, лужних та інших речовин. Ступінь гідравлічної активності шлаків і зол залежить від вмісту в них CaO, кількості та складу склоподібної фази. Це необхідно враховувати при призначенні та виборі добавок-активаторів.

Усі шлакові та зольні матеріали можна умовно розділити на чотири групи:

1. Висококальцієві – вміст CaO > 45%.
2. Середньокальцієві – вміст CaO < 45%.
3. Низькокальцієві – вміст CaO < 20%.
4. Надкислі – вміст CaO < 10%.

Першу і другу групу промислових відходів доцільно використовувати як сировину для в'язучих речовин автоклавного твердіння, а третю і четверту – як активні заповнювачі, що містять SiO<sub>2</sub>, і гідравлічні добавки.

*III етап.* Технологія виробництва змішаних шлакових та зольних в'язучих зводиться до спільного подрібнення компонентів до необхідної тонкості помелу ( $S_{\text{пит}} = 3000\text{--}4000 \text{ см}^2/\text{г}$ ).

Початкові стадії переробки шлаків і зол залежать від якісного стану: твердості, вологості, дисперсності.

На рис. 7.17 і 7.18 представлені технологічні схеми, за якими виробляють змішані шлакові та зольні в'язучі.

Здібністю інтенсивно твердіти при автоклавній обробці мають не тільки тонкоподрібнені гранульовані, але і відвальні металургійні шлаки. Останні складаються переважно з кристалічних фаз, нездатних твердіти при 20–100 °С. При вищих температурах вони взаємодіють з водяною парою і утворюють гідратні сполуки, що супроводжується твердінням шлаків. Твердінню відвальних шлаків в автоклавах сприяє добавка до шлаків хімічних активізаторів, а також механічна активізація – тонке подрібнення на бігунах, у кульових та вібраційних млинах тощо.

В умовах автоклавного твердіння набувають здатності твердіти мелені шлаки, що саморозсипаються в результаті переходу мінералу 2CaO·SiO<sub>2</sub> з однієї форми в іншу.

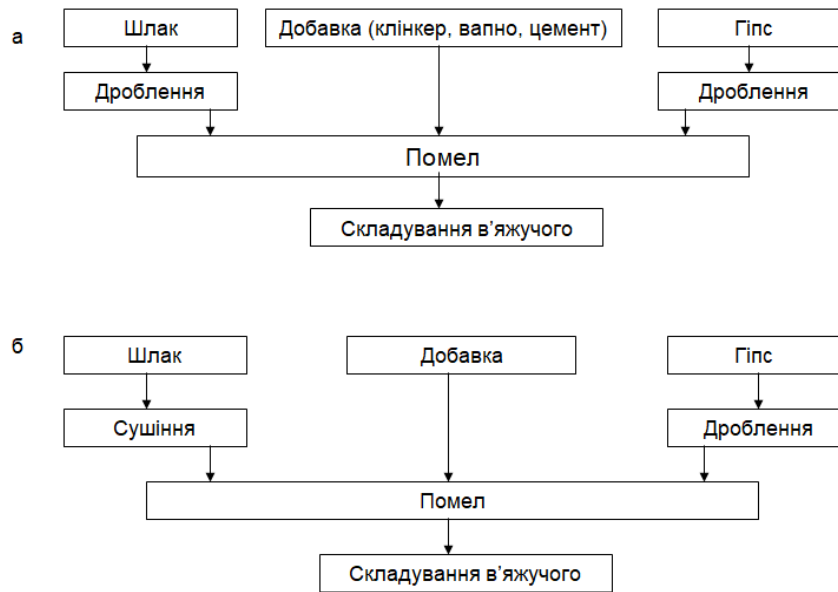


Рис. 7.17. Технологічні схеми виробництва змішаних шлакових в'язучих речовин: а – I схема (сировина – відвальні шлаки); б – II схема (сировина – гранульовані шлаки)

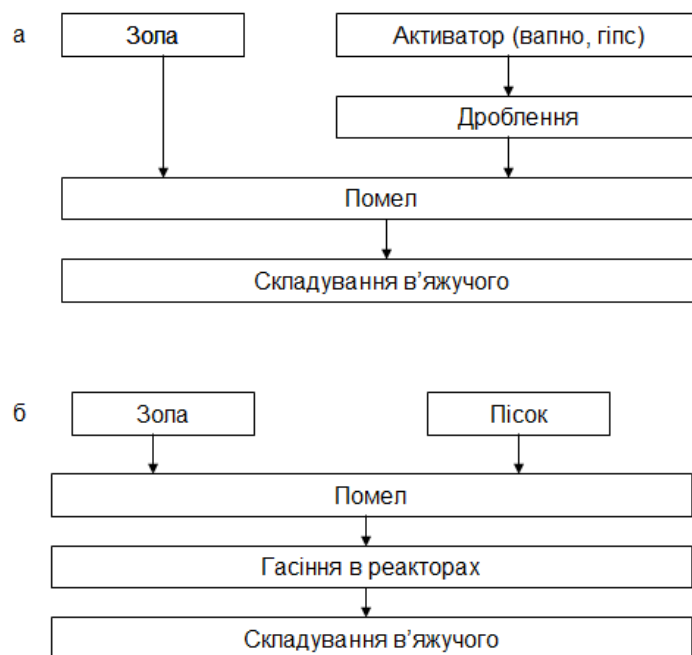


Рис. 7.18. Технологічні схеми виробництва змішаних зольних в'язучих речовин (початок): а – III схема (сировина – кислі золи ТЕЦ); б – IV схема (сировина – основні золи)

Особливостями шлакових в'язучих автоклавного твердіння є знижені усадки на повітрі та набухання у вологому середовищі, висока стійкість по відношенню до м'яких та сульфатних вод.

Оптимальні склади шлакозольних в'язучих, отриманих при використанні шлаків і зол відповідно до прийнятої класифікації за вмістом СаО представлені в таблиці 11.10.

Таблиця 7.10

**Оптимальні склади шлакозольних в'язучих**

Види шлаків і зол	Склад за масою, %			Марка в'язучих	
	<u>Шлак</u> Зола	<u>Вапно</u> ПЦ	Двоводний гіпс	при пропарюванні (90–95 °С)	при запарюванні (0,8–1,2 МПа)
<b>Гранульовані шлаки</b>					
Висококальцієві (СаО > 45%) доменні, електротермо- фосфорні	<u>85</u> 80	<u>10</u> 15	5	<u>200–250</u> 150–200	<u>300–400</u> 300–400
Середньокальцієві (СаО 20–45%) доменні, мартенівські, паливні	<u>80</u> 65–55	<u>15</u> 30–40	5	<u>150–200</u> 200–300	<u>250–300</u> 300–400
Низькокальцієві (СаО 10–20%) ваграночні, паливні	<u>75</u> 65–55	<u>20</u> 30–40	5	<u>100–150</u> 200–300	<u>250–300</u> 300–400
Надкислі (СаО < 10%) кольорової металургії, паливні	<u>75</u> 65–55	<u>20</u> 30–40	5	<u>100–150</u> 200–300	<u>150–250</u> 300–400
<b>Пилоподібні золи</b>					
Висококальцієві (СаО > 20%)	<u>80</u> 55	<u>15</u> 40	5	<u>150</u> 150–200	<u>200–250</u> 250–300
Надкислі (СаО < 10%)	<u>60</u> 55	<u>35</u> 40	5	<u>100</u> 100–150	<u>200–250</u> 250

Оцінюючи якості зол слід враховувати, що у паливних кислих золах часто присутні частинки незгорілого палива, вміст яких обмежується відповідними нормативними документами, а

високоосновні золи містять  $\text{CaO}_{\text{ввл}}$  у стані «перепалювання», що також потребує спеціальних технологічних операцій при їх використанні в умовах автоклавної обробки (гасіння в реакторах парою при тиску 0,4 МПа протягом 1–2 годин).

#### 7.3.4. Нефелінові в'язучі

Для випуску нефелінових в'язучих речовин автоклавного твердіння використовуються промислові відходи глиноземного виробництва – нефелінові шлами, що містять  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (до 85%), і добавки – активатори твердіння.

Властивості нефелінового шламу дозволяють розглядати його як сировину для випалювального портландцементу, а також як вихідний матеріал для безвипалювального в'язучого. У якості активаторів застосовуються вапно, гіпс і портландцемент.

Нефеліновий шлам є високодисперсною масою з вологістю до 30%. Після висушування і помелу шлам при замішуванні його водою має здатність схоплюватися і твердіти. Однак у природному стані є повільнотвердіючою повітряною в'язучою речовиною.

Терміни схоплювання:

- початок – від 4 до 6 год;
- кінець – від 15 до 18 год.

Міцність при стисканні:

- через 3 доби – 0,30 МПа;
- через 7 діб – 0,35 МПа;
- через 28 діб – 2,40 МПа.

При введенні в нефеліновий шлам невеликої кількості добавок-активаторів (5–15%) різко скорочуються терміни його схоплювання і в кілька разів зростає міцність на повітрі, у вологих умовах та при автоклавній обробці, що дозволяє розглядати цей шлам з добавками як самостійну гідравлічну в'язучу речовину.

Виготовлення змішаного в'язучого на основі нефелінового шламу потребує кількох технологічних операцій (рис. 7.19).

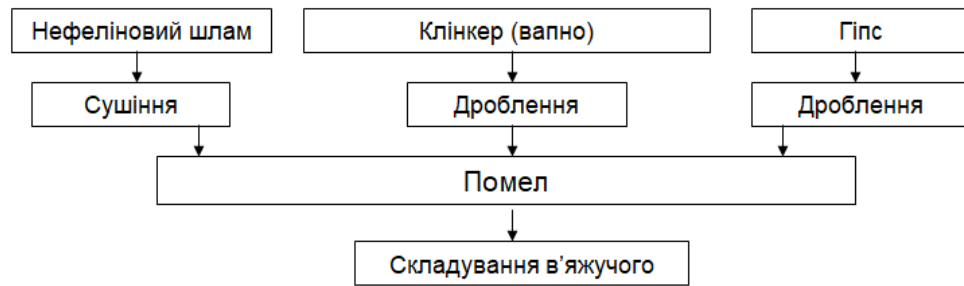


Рис. 7.19. Технологічна схема отримання нефелінового в'язучого

Тонкість подрібнення в'язучого істотно впливає на його активність, тому вимога по тонкості помелу відповідає значенням  $S_{\text{пит}} = 3000\text{--}4000 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Склад нефелінового в'язучого може змінюватись в залежності від того, для яких цілей воно використовуватиметься.

Введення до складу нефелінового в'язучого частини меленого піску (або іншого кремнеземвмісного компонента) дає позитивний ефект при автоклавній обробці: підвищує міцність матеріалів на основі в'язучого і одночасно скорочує його витрату, що показано в таблиці 7.11.

Таблиця 7.11

**Міцність автоклавних матеріалів на основі нефеліно-кремнеземистого в'язучого (при тиску 1,2 МПа)**

Склад в'язучого, %		Міцність при стисканні тіста, МПа	Міцність зразків із розчину складу 1 : 3 пластичної консистенції, МПа	
Нефелінове в'язуче	Мелений пісок		при стисканні	при згинанні
85	15	72	37,4	6,6
80	20	85	40,7	7,8
75	25	94	44,6	8,0
70	30	83	38,7	6,8

Як кремнеземистий компонент також застосовують різні попутні продукти виробництва, у тому числі золи ТЕЦ і кислі мелені шлаки, кремнеземвмісні відходи ГЗК та інші.

Високі показники міцності змішаних в'язучих речовин на основі нефелінових шлаків пояснюються тим, що в процесі автоклавної обробки двокальцієвий силікат при взаємодії як з вапновмісними активаторами, так і з добавками, що містять кремнезем, утворює менш основні, більш стійкі кальцій гідросилікати, що формують міцну структуру штучного каменю.

### **Завдання для самоконтролю**

1. У чому полягає коригування складу сировинної суміші зі вмістом промислових відходів при виробництві ПЦ?
2. Які переваги має використання зол ТЕС у виробництві ПЦ-клинкера?
3. Порівняйте властивості ШПЦ і ПЦ, який виготовлений з використанням доменних шлаків.
4. Охарактеризуйте швидкотвердіючий ШПЦ. Які умови підвищення його активності існують?
5. Які відходи можуть використовуватися при отриманні ШЛВ в якості лужного і алюмосилікатного компонента?
6. Наведіть класифікаційні групи ШЛВ за активністю та проявом спеціальних властивостей. Надайте характеристику кожній групі.
7. Перелічіть способи отримання рідкого скла. У чому полягає їх відмінність?
8. Поясніть механізм процесів переробки фосфогіпсу в будівельний гіпс.
9. Поясніть принципи розрахунку техногенної сировини для виробництва в'язучих автоклавного твердіння.
10. Які типи в'язучих речовин автоклавного твердіння Вам відомі? Охарактеризуйте параметри та режими автоклавної обробки виробів з в'язучих речовин.
11. Опишіть чинники, що впливають на якість вапняно-кварцових в'язучих.
12. Які кальцій гідросилікати утворюються при твердінні вапняно-кварцових в'язучих? Порівняйте їх з природними аналогами.
13. Опишіть етапи створення змішаних шлакових і зольних в'язучих.

14. Чим відрізняються технологічні схеми виробництва змішаних шлакових і зольних в'язучих речовин?
15. Перелічіть стадії виробництва нефелінових в'язучих речовин. Які сполуки використовують в якості активаторів їх твердіння?

## Розділ 8

# ПИЛОВЕ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ

### 8.1. Оцінка шкідливості пилу

Багато технологічних процесів, у тому числі й у будівництві й промисловості будівельних матеріалів, супроводжуються виділенням пилу. Збільшення пилового забруднення повітря обумовлене невідповідністю між розвитком промислового виробництва й техніки очищення, зокрема процесів обезпилювання повітря. Очищення технологічних викидів – це частина основного виробництва, що повинна проектуватися одночасно з ним.

Ступінь впливу пилу на шкіру, дихальні органи й очі залежить від фізико-хімічних властивостей пилу, його токсичності, дисперсності й концентрації.

*Класифікації пилу.*

*За способом утворення* розрізняють тверді аерозолі дезінтеграції й конденсації. Аерозолі дезінтеграції утворюються при дробленні твердих речовин. Чим твердіше подрібнювана речовина, тим менше розміри частинок, що утворюються. Аерозолі конденсації утворюються з парів металів, неметалів й їхніх сполук, які при охолодженні перетворюються у тверді частинки.

*За хімічним складом* пил розділяється на органічний, неорганічний й змішаний (рис. 8.1). До органічного пилу належить пил тваринного й рослинного походження: деревний, бавовняний й ін. До неорганічного належить пил мінеральний: кварцовий, керамічний, цементний, карборундовий й металевий.

*Гігієнічна класифікація пилу.* З гігієнічної точки зору аерозолі підрозділяються на токсичні, фіброгенні й інертні. *Фіброгенний пил* розділяється на дві основні групи: мінеральний та органічний. Кожна із цих груп ділиться на пил кварцевмісний, «інертний» та волокнистий.

До кварцевмісного належать пили, у складі яких є 2% і більше вільного діоксиду кремнію  $\text{SiO}_2$ .

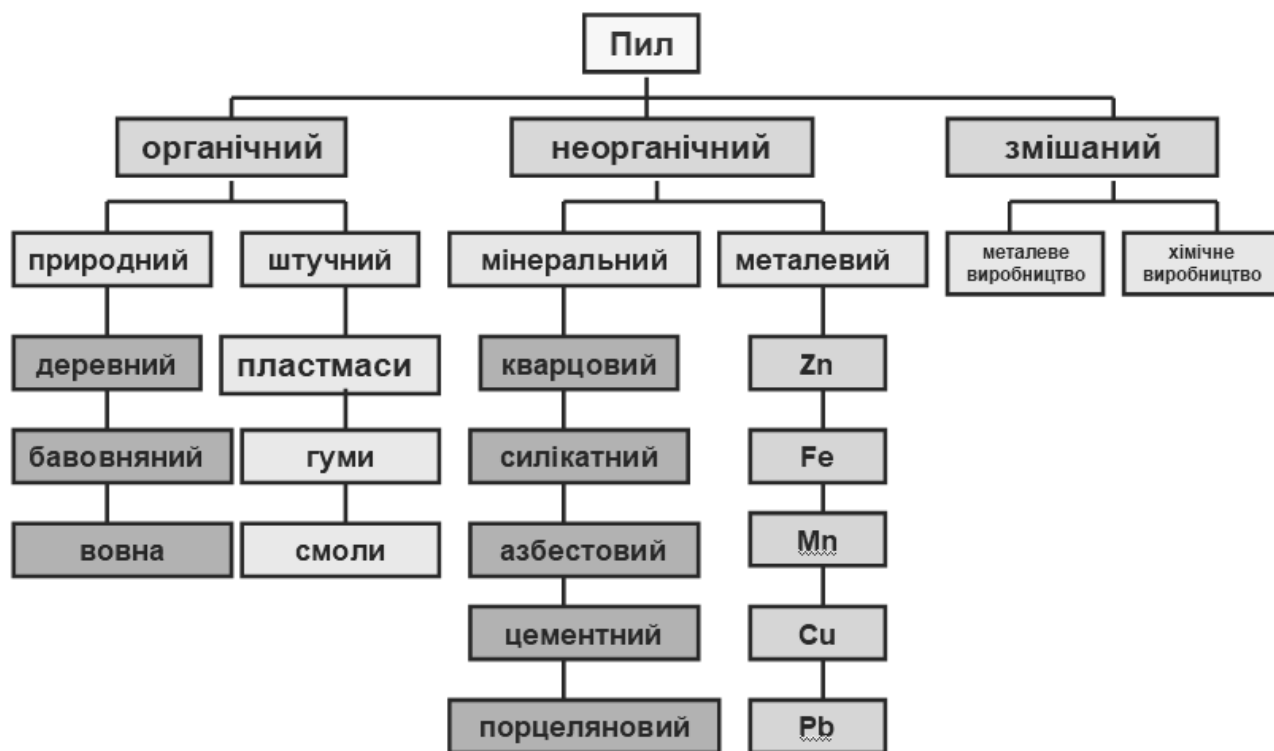


Рис. 8.1. Класифікація пилу за хімічним складом

Пили з меншим вмістом  $\text{SiO}_2$  або з повною його відсутністю є «інертними», тобто не володіють токсичними й фіброгенними властивостями. Вплив інертних аерозолів на легені не проходить безслідно, однак при цьому не змінюється об'єм легенів, не рубцюється тканина легенів, тобто несприятливі зміни є зворотними. ГДК інертних аерозолів становить  $10 \text{ мг/м}^3$ .

Розчинність аерозолів у воді й тканинних рідинах має значення. Якщо пил нетоксичний і його дія на тканину легенів зводиться до механічного роздратування, то гарна розчинність таких аерозолів є позитивним чинником, що сприяє його видаленню з легенів. У випадку токсичних речовин гарна розчинність пилу є негативним чинником.

До волокнистого відносяться пили мінерального й органічного походження, один з розмірів яких, наприклад довжина, у десятки разів перевищує діаметр. До такого пилу належить азбест, бавовняний пил, пил полімерів (лавсану, нітрон, капрону). Біологічна дія пилу полімерів обумовлена вмістом у них залишкових мономерів (для капрону – капролактаму, для нітрон – акрилонітрилу і т. д.).

За ступенем дисперсності атмосферні забруднення поділяють на аеродисперсії та газів. Аеродисперсії – це системи, у яких роздроблена тверда або рідка речовина (фаза) розподілена в газовому (повітряному) середовищі (рис. 8.2).

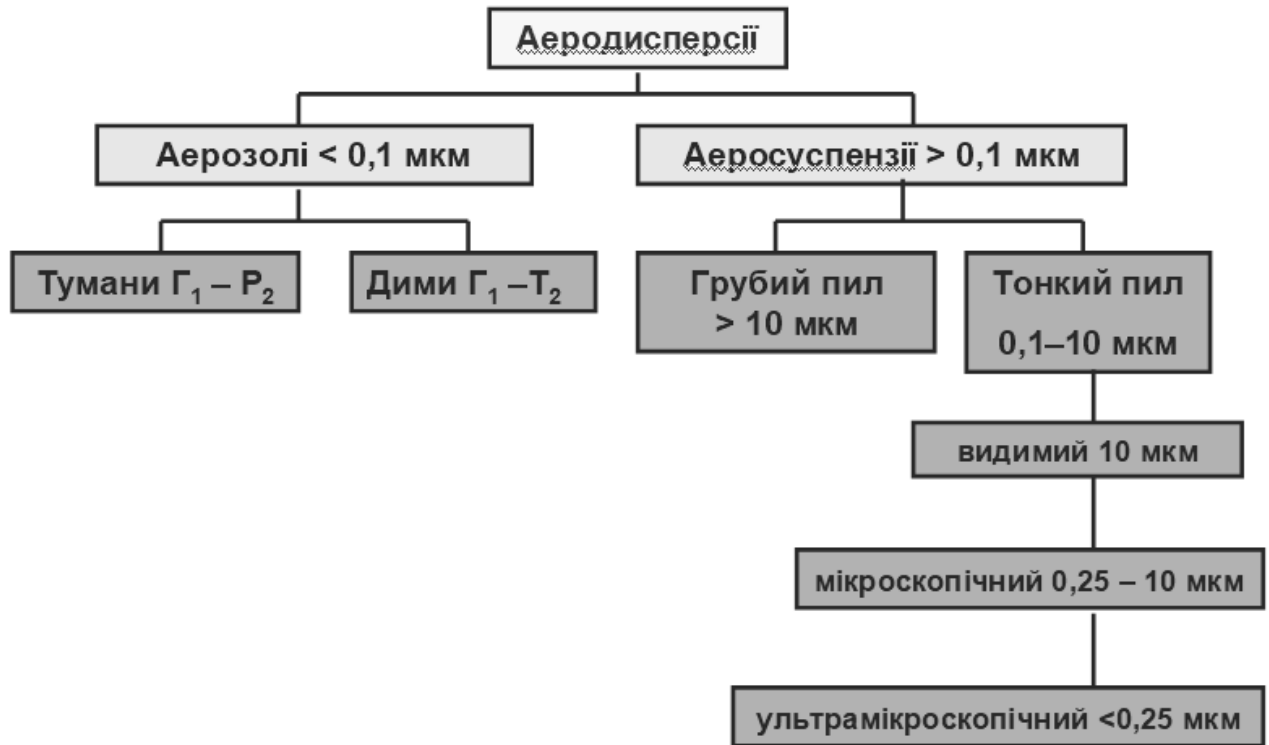


Рис. 8.2. Класифікація аерозолів

За ступенем дисперсності пил розділяється на три групи: видимий – з розміром частинок 10 мкм; мікроскопічний – від 10 до 0,25 мкм й ультрамікроскопічний – менш 0,25 мкм, видимий тільки через електронний мікроскоп.

Часто пилом називають не тільки середовище зі зваженими частинками, але й самі пилові частинки різного походження, у тому числі й осілі (порошки). Через розвинуту поверхню багато пилів володіють підвищеною вибухо- і вогненебезпечністю.

Порівняти дисперсність різних пилів можна, зіставляючи інтегральні криві розподілу маси їхньої дисперсної фази ( $N, \%$ ) по розмірах частинок. Така класифікаційна номограма (рис. 8.3) являє собою ймовірносно-логарифмічну сітку, на яку нанесені границі п'яти класифікаційних груп пилів: I – дуже крупнодисперсний пил; II – крупнодисперсний пил (дрібнозернистий пісок для будівельних розчинів); III –

дрібнозернистий пил (мелений кварц, цемент); IV – середньодисперсний пил (дим мартенівських печей); V – дуже дрібнодисперсний пил (атмосферний пил). Розташування кривої в тій

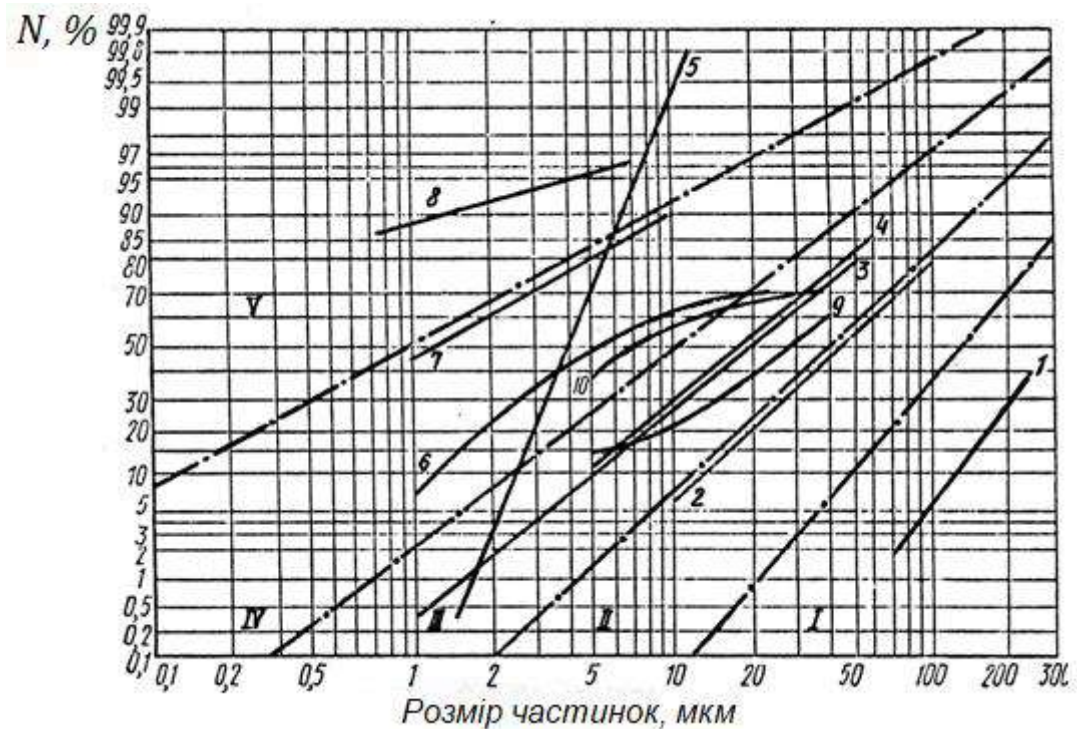


Рис. 8.3. Класифікаційна номограма пилів по їхній дисперсності: I–V – класифікаційні групи пилів по їхній дисперсності: 1 – вугілля, подрібнене у кульовому млині; 2 – дрібнозернистий кварцовий пісок; 3 – пилоподібний кварц; 4 – цемент; 5, 6 – пили, застосовувані при випробуваннях лабораторією ЦНДІПромбуд; 7 – дим мартенівських печей; 8 – атмосферний пил; 9, 10 – стандартний пил

або іншій зоні номограми означає приналежність даного пилу до відповідної класифікаційної групи.

## 8.2. ГДК пилу та його допустимий вміст

Шкідливість впливу пилу на організм людини залежить від запиленості повітря, тобто концентрації пилу. Санітарними нормами регламентовані ГДК пилу й аерозолів у повітрі робочої зони.

*Визначення концентрації пилу.* Концентрацію пилу можна визначити ваговим і розрахунковим методами. *Ваговий метод*

заснований на принципі одержання приросту маси фільтра при пропуску через нього певного об'єму досліджуваного повітря.

*Розрахунковий метод* застосовують при відносно малій запиленості. За цим методом визначають кількість пилових частинок в одиниці об'єму повітря. Для цього використовують спеціальні прилади – *коніметри*, що складаються з зволожувальної трубки, поршневого насоса, прийомної камери й предметного скла.

*Допустимий вміст пилу* у викидах  $C_B$  (мг/м<sup>3</sup>) визначають розрахунковим методом для різних об'ємних витрат повітря:

1) при об'ємній витраті повітря більше 15000 м<sup>3</sup>/год

$$C_B = 100 \cdot K_2;$$

(1)

2) при об'ємній витраті повітря 15000 м<sup>3</sup>/год і менш

$$C_B = (160 - 4Q_v)K_2,$$

(2)

де  $Q_v$  – об'ємна витрата повітря, тис. м<sup>3</sup>/год;  $K_2$  – коефіцієнт, який приймається залежно від ГДК пилу в повітрі робочої зони:

ГДК, мг/м <sup>3</sup>	< 2	2–4	4–6	> 6
$K_2$	0,3	0,6	0,8	1,0.

### **8.3. Чинники, що впливають на розсіювання пилових викидів в атмосфері**

Величина забруднення повітря золою й сажею залежить від ряду умов.

*Величина викиду.* Чим більше викид в одиницю часу, тим більше забруднення повітря. Але залежність ця не пряма, тому що впливають й інші фактори. У теплу пору року забруднення звичайно знижується, але в погано обладнаних містах забруднення повітря підвищує ґрунтовий пил, якого в зимовий час менше.

Викид зменшується в нічний час й у вихідні дні. Різко впливає робота очисних споруджень. Зниження коефіцієнта очищення з 99,8% до 99,2% збільшує викид в 4 рази.

*Напрямок і швидкість вітру.* Через зміну напрямку вітру, кожна точка то попадає в факел викиду, то виходить із нього. Чим більше швидкість вітру, тим у більшому об'ємі будуть

розбавлятися забруднення, що надходять у повітря, тим менше буде їхня концентрація.

*Температурний градієнт.* Чим вище температурний градієнт, тим сильніші вертикальні потоки повітря, більше кут розкриття димового факела, більше перемішування забруднень із повітрям.

При температурній інверсії забруднення не можуть підніматися вгору та залишаються в приземному шарі, де збільшується їх концентрація. *Температурна інверсія* – підвищення температури повітря з висотою в деякому шарі атмосфери замість звичайного зниження (конвекційні умови). Розрізняють приземні (радіаційні) інверсії, що починаються безпосередньо від земної поверхні, й адвективні інверсії у вільній атмосфері. *Радіаційні інверсії* пов’язані з охолодженням повітря від холодної земної поверхні, а другі – зі спадним рухом повітря. *Адвективні інверсії* утворюються при переміщенні (адвекції) теплого повітря по холодній підстильній поверхні ХПП (рис. 8.4). Нижні шари повітря охолоджуються внаслідок зіткнення з холодною поверхнею. Це охолодження шляхом турбулентного перемішування передається в більш високі шари. В шарі різкого зменшення турбулентності спостерігається деяке зростання температури (інверсії). Вище охолодженого шару протікають теплі повітряні маси, в яких спостерігається звичайне падіння температури з висотою. У випадку адвективних інверсій підвищення температури починається не від землі, а з деякої висоти над поверхнею землі – піднята інверсія. Найбільш високі концентрації забруднення спостерігаються при сильних морозах у

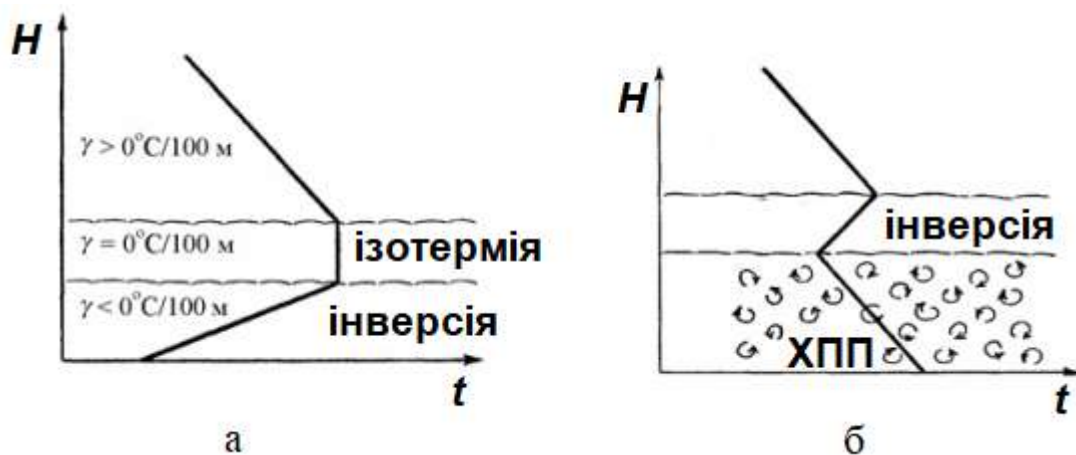


Рис. 8.4. Види температурних інверсій: а – радіаційні; б – адвективні

період зимових інверсій, коли особливо знижується температура приземних шарів повітря.

Температурний градієнт може мінятися й протягом доби. Нерідкі нічні інверсії внаслідок охолодження землі в результаті випромінювання, чому сприяє ясне небо й сухе повітря. Висока вологість і хмарність перешкоджають інверсії. Нічні інверсії досягають максимуму в ранкові години й підвищують забруднення повітря по ранках.

При антициклонічній погоді зі слабкими вітрами, штилями й спадними потоками повітря, особливо в осінньо-зимовий період, можливе утворення стійкого шару глибокої інверсії над трубою, а нижче відбувається перемішування повітря. В цих умовах струмів факела швидко опускається до земної поверхні. Це звичайно виникає в ранкові години. При шарі інверсії над трубою можлива у звичайних умовах максимальна приземна концентрація може збільшуватися в 2 рази. При особливо несприятливих умовах, коли градієнт температур досягає 3–4 °С на кожні 100 м, концентрації можуть виявитися вище звичайної концентрації в 5–10 разів.

Нерідко інверсії утворюються в долинах гір, тому що з гір спускається холодне повітря й підтікає під тепле. Тому в долинах не рекомендується розміщати промислові підприємства. Для них варто вибирати піднесені, добре провітрювані місця.

*Вологість повітря.* Відзначається пряма залежність між концентрацією диму й відносною вологістю повітря. Частинки забруднень, будучи ядрами конденсації водяних пар, обтяжені водяною оболонкою, опускаються вниз і збільшують забруднення повітря. Однак, це не завжди так, тому що при вологому повітрі рідше спостерігаються температурні інверсії.

*Відстань від джерела викиду.* Ступінь розбавлення диму атмосферним повітрям прямо залежить від відстані до джерела викиду. Чим далі дим відноситься від джерела викиду, тим більше переріз факела. Так як кут розкриття факела не змінюється з відстанню, то поперечний переріз факела повинен зростати пропорційно квадрату відстані, а концентрація диму повинна падати. На практиці це не зовсім так: факел, торкаючись землі, деформується, в результаті його переріз збільшується менше, ніж це відповідало б квадрату відстані; більшу роль грає фон забруднень.

*Висота викиду.* Чим вище труба, тим менше концентрація, тим пізніше факел торкається землі й тим більше його переріз у місці зіткнення із землею. Чим вище труба, тим вище осьова лінія факела, де концентрація забруднень вище. Чим вище труба, тим більше швидкість вітру в точці викиду й більше перемішування забруднень із повітрям. Висока труба віддаляє від джерела початок зони задимлення, тому особливо поліпшуються умови в найближчій до джерела зоні, через яку забруднення перекидаються.

Горизонтальне переміщення домішок визначається в основному швидкістю вітру, а вертикальне – розподілом температур у вертикальному напрямку.

По мірі віддалення від труби в напрямку поширення викидів концентрація шкідливих речовин у приземному атмосферному повітрі спочатку наростає, досягає максимуму, а потім повільно убуває (рис. 8.5). Це дозволяє визначити три зони забруднення атмосфери: зону перекидання факела викидів, що характеризується

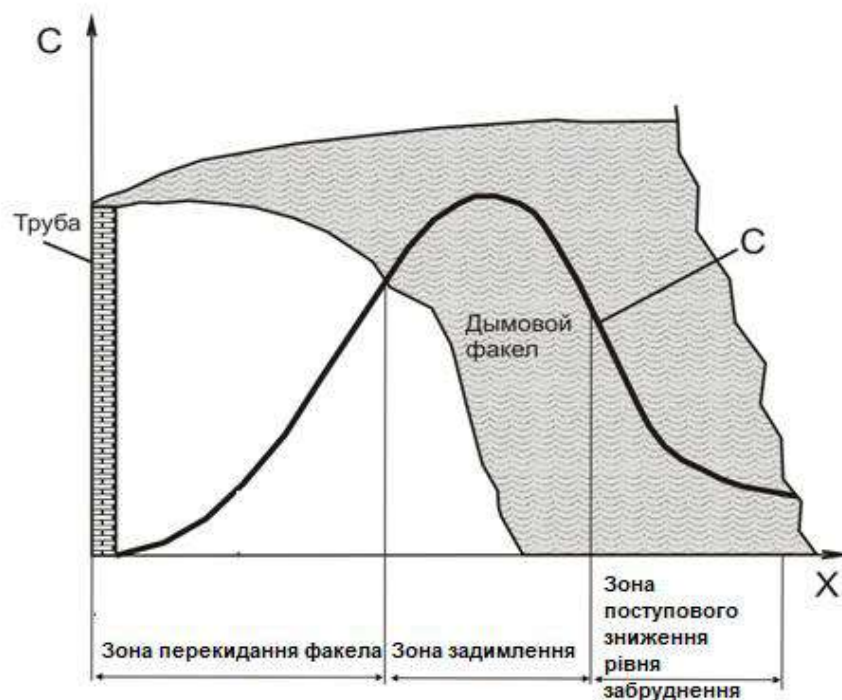


Рис. 8.5. Розподіл концентрації шкідливих речовин від високого організованого джерела викидів відносно невисоким вмістом шкідливих речовин; зону задимлення – зону максимального вмісту шкідливих речовин і зону поступового зниження рівня забруднення.

## 8.4. Властивості пилу

Ступінь дисперсності пилу є основною ознакою, що визначає фізико-механічні, хімічні властивості пилових частинок: їхню летючість, розчинність, хімічну активність, електричні, оптичні й інші властивості. Пил, що перебуває в дисперсному стані, здобуває ряд особливих властивостей.

*Здатність пилових частинок утримуватися в повітрі у зваженому стані* або випадати з нього, осідаючи з різною швидкістю, що залежить від їхніх розмірів і маси. Зважена в повітрі пилова частинка піддається впливу двох протилежно спрямованих сил: сили тяжіння і сили тертя. Якщо сила тяжіння більше сили тертя, то частинки осідають зі зростаючою швидкістю. Подібний ефект спостерігається для частинок пилу з діаметром більше 10 мкм. Якщо сила тертя врівноважує силу тяжіння, то вони осідають із постійною швидкістю згідно закону Стокса. Це характерно для частинок розміром 0,1–10 мкм. Пилові частинки з діаметром менш 0,1 мкм не випадують із дисперсної системи й перебувають у постійному броунівському русі.

*Особливість дії пилових частинок в легенях.* При попаданні в легені пилові частинки діють тривало в обмеженому об'ємі. Вони можуть затримуватися в легенях, фіксуватися на поверхні легеневої тканини й діяти тривалий строк, забезпечуючи на площі їхнього розташування високу концентрацію.

*Здатність до сорбції.* Частинки пилу, маючи величезну поверхню, сорбують на собі комплекс різних речовин (парів, газів, золів) і різко збільшують концентрацію цих речовин на обмеженій території. Аеродисперсії можуть сорбувати на собі радіоактивні речовини, збільшуючи щільність їхнього випадання. Наприклад, якщо за містом щільність випадання радіонуклідів прийняти за 1, то в житловій зоні вона дорівнює 1,57, а в промисловій зоні – 2,2.

Газові молекули, сорбуючись на поверхні пилової частинки, змінюють її фізичні властивості, внаслідок утворення газової оболонки. Така частинка більш стійка у повітрі, погано змочується водою, слабо флокулює. Пилові частинки, які сорбують кисень, вибухонебезпечні. Пил може адсорбувати отруйні гази та у певних умовах десорбувати їх. Так, доменний пил сорбує чадний газ CO і в спокійному стані не виділяє його, однак при перелопачуванні

такого пилу СО виділяється в кількостях, здатних викликати гострі отруєння.

Аеродисперсії можуть нести на собі канцерогенні й радіомиметричні речовини. Зараз налічується до 400 канцерогенних речовин. Найбільш активні 3,4-бензпирен і 1,2,5,6-дибензантрацен, головним чином, сорбовані на пилових частинках.

*Перенесення радіомиметричних речовин.* Радіомиметричні речовини – це хімічні сполуки, що імітують дію іонізуючого випромінювання. В організм людини радіомиметричні речовини попадають у вигляді золів (тумана) або сорбованими аерозолями. До таких речовин належать сполуки, що містять хлоретилову групу  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$  (іприт), епоксидну, етиленімідну групу, метилтіооксігрупу  $-\text{O}-\text{SO}_3\text{CH}_2$ , озон  $\text{O}_3$ . Радіомиметричні речовини звичайно мають органічне походження й великі молекули. Невідома кількість радіомиметричних речовин та скільки їх буде в майбутньому.

Характерна властивість радіомиметричних речовин – здатність сполучатися з білками. Ці сполуки здатні утворювати містки у вигляді клішні, сполучаючи дві молекули білків. У результаті біологічні властивості білків різко змінюються. Вплив радіомиметричних речовин на людину ще мало вивчений. Не встановлена їхня генетична дія. Радіомиметричні речовини викликають такі ж зміни, як й іонізуючі випромінювання: гнітять ділення клітин, викликають їхнє злякисне переродження, викликають мутації. Вважають, що ці речовини небезпечніші за іонізуючі випромінювання.

*Зміна клімату під дією аерозолів.* Аеродисперсії змінюють клімат населених місць, особливо світловий режим. Є прямий зв'язок між кількостями аерозолів і туманів. Аерозолі є ядрами конденсації парів. Вивчення туманів вважається корисним для встановлення специфіки забруднення атмосферного повітря.

Пилове забруднення знижує видимість, прозорість атмосферного повітря для ультрафіолетової радіації, погіршує санітарно-побутові умови життя населення, негативно діє на рослинність.

*Зниження видимості* спостерігається не тільки під час туманів. Уже незначна наявність зважених речовин знижує прозорість атмосфери та знижує дальність видимості. Остання

падає з 4 км при концентрації зважених речовин менш 0,03 мг/м<sup>3</sup> до 1 км при концентрації 1 мг/м<sup>3</sup>.

*Зменшення прозорості* атмосфери при концентрації пилу до 0,15 мг/м<sup>3</sup> становить 10%. Запиленість атмосфери знижує не тільки пряму, але й розсіяну радіацію. Освітленість розсіяним світлом у промислових районах великого міста на 40–50% нижча, ніж у його околицях.

Запиленість не тільки знижує *кількість ультрафіолетової радіації*, але при цьому ліва границя спектра переміщається вправо. У результаті відтинаються короткі й важливі в біологічному відношенні промені. Максимальною еритемною дією володіють промені з довжиною хвилі 297 нм, у порівнянні з ними промені в 315 нм мають активність %, а довгі ще менше.

*Електрозаряд*. 82–99% всіх пилових частинок несе на собі позитивний або негативний електрозаряд величиною від одиниць до десятків елементарних зарядів. Величина заряду залежить від інтенсивності виробничого процесу: при розмелі й дробленні заряд більше, ніж при розпиленні. Заряджені частинки затримуються в дихальних шляхах в 2–8 разів ефективніше, ніж нейтральні.

*Вибухонебезпечність*. Усякий горючий пил, у тому числі й деревний (до 18% вологості), вибухонебезпечний. По вибухонебезпечності пил класифікується по трьох групах: 1 – легкозаймистий зі швидким поширенням полум'я; 2 – займистий, потребує для поширення полум'я особливого джерела тепла; 3 – важкозаймистий. До другої групи відноситься пил тирси, до третьої – вугільний пил.

Легкість запалення пилу пов'язана із сорбцією пиловими частинками кисню. Слідом за загорянням окремих частинок наступає хвиля запалення в результаті контакту частинок, що запалилися, із сусідніми. Нарешті, наступає хвиля тиску (вибуху) в результаті раптового розширення газів під впливом високої температури. Найнебезпечніший по вибуху органічний пил. Дуже дрібний залізний і свинцевий пил у повітрі самозаймаються. Небезпека вибуху пилу залежить від його концентрації, дисперсності, наявності летких речовин, зольності (наявності неорганічних речовин), вологості.

Високодисперсний пил має більшу питому поверхню, ніж низькодисперсний, більш низьку температуру самозапалювання,

більшу хімічну активність, меншу величину нижньої межі вибуховості й більший інтервал вибуху. Швидкість реакції горіння пилу зростає зі збільшенням питомої поверхні пилових частинок. Якщо відома кількість речовини згоряє на повітрі протягом декількох хвилин, то така ж кількість пилу цієї речовини в тих же умовах може вибухнути, тобто згоріти в частки секунди. Знаючи температуру запалення, можна підтримувати умови, що виключають можливість вибуху.

## **8.5. Проникнення й затримка пилових частинок у дихальних шляхах**

Дія аеродисперсій в основному визначається їхнім ступенем дисперсності й хімічними властивостями. *Ступінь дисперсності пилу* визначає глибину проникнення пилових частинок у дихальні шляхи та ступінь затримки в них. Частинки неоднакового розміру осідають у різних відділах дихального тракту. Частинки розміром понад 10 мкм осідають повністю в носових ходах і носоглотці. У верхніх дихальних шляхах затримується 80–90% частинок величиною до 10 мкм і лише 10% частинок розмірами 1–2 мкм. У альвеолярній області осідає 70–90% частинок розміром 1–2 мкм і менше (рис. 8.6).

Відносно більші частинки осідають звичайно в місцях, де повітряні ходи змінюють напрямок, при ударі об стінку дихальних шляхів, тому що вони прагнуть продовжувати за інерцією рух по прямій лінії. Швидкість руху повітря у верхніх дихальних шляхах при вдиху становить 50 см/с. Завдяки тому, що нервові рецептори, роздратування яких викликає рефлекс кашлю, сконцентровані в місцях розгалуження трахеї й бронхів, великі частинки, як правило, викидаються потім з дихальних шляхів.

У більш глибоких і вузьких дихальних шляхах, де швидкості руху знижуються до 1 см/с, відбувається осідання більш дрібних частинок. Істотним чинником осідання дрібних частинок є броунівський рух, у результаті якого частинки порядку 0,1 мкм не підкоряються силі тяжіння, ударяючись між собою й об стінки дихальних шляхів, затримуються в альвеолах і дрібних бронхіолах.

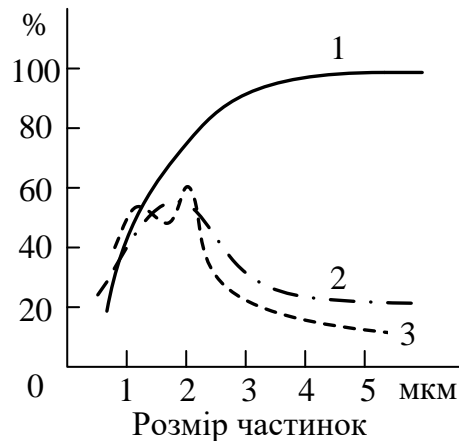


Рис. 8.6. Затримка аерозолів у дихальних шляхах: 1 – загальна затримка в органах дихання; 2, 3 – затримка в нижньому відділі дихальних шляхів

Відсоток затримки в дихальній системі в цілому падає зі зменшенням розміру частинок від 5 мкм до розмірів трохи менших 1 мкм (рис. 8.6). Узагалі можна вважати, що чим менше розмір частинок пилу, тим гірше вони затримуються, і в альвеолах найкраще відкладаються частки розміром близько 1 мкм. Це досить важливо, тому що при силікозі й інших пилових захворюваннях легенів основне значення має та частина речовини, що досягає альвеол.

Крім ступеня дисперсності на ступінь затримання частинок пилу у дихальних шляхах впливають й інші їх властивості. Так, при рівному діаметрі частинки з меншою щільністю осідають глибше. Частинки гігроскопічних речовин, зв'язуючи вологу, збільшуються в розмірі й більш ефективно затримуються у верхніх дихальних шляхах. Ступінь затримки пилу також залежить від режиму подиху. Поглиблений подих, наприклад при фізичному навантаженні, збільшує ступінь затримки пилу в легенях.

*Форма частинок пилу.* За формою частинок аерозолі дезінтеграції мають неправильну форму, це уламки. Аерозолі конденсації мають кристалічну або кулеподібну форму. Від форми залежить швидкість осідання частинок. Частинки неправильної форми осідають повільніше, тому що завжди падають у положенні найбільшої своєї площини, яка зустрічає найбільший опір повітря. Форма впливає на сорбцію в легенях: легше сорбуються частинки сферичної форми. Травматизація

легеневої тканини гострими краями частинок неправильної форми не доведена, якщо мова йде про частинки менше 3 мкм, однак частинки круглої форми швидше фагоцитуються. Фагоцитоз – поглинання живих клітин і неживих частинок спеціальними клітинами – фагоцитами.

Великі частинки своїми гострими гранями можуть викликати мікротравми дихального епітелію, порушувати його бар'єрні функції, полегшувати проникнення мікроорганізмів і сприяти виникненню й розвитку пневмоконіозів.

Від хімічного складу залежать фізичні властивості пилу: форма й консистенція, розчинність, вибухові властивості, а також його біологічна активність, зокрема, фіброгенність, алергенні властивості, дратівлива дія та інші.

Пил може викликати в людини атрофію та ерозії слизуватої оболонки носа й носоглотки, катар трахеї, бронхів, загострення туберкульозу легенів, приступи бронхіальної астми (пил борошна, льону, соломи, бавовни, хрому, вовни), пресилікотичні зміни.

Відомий зв'язок задимленості повітря з туберкульозом легенів. Однак залишається спірним питання: чи є пил переносником інфекції або дія пилу на легені сприяє її розвитку, а інфекція попадає іншим шляхом.

Залежно від походження, хімічного складу, розчинності, дисперсності, форми пилових частинок пил може бути причиною виникнення різноманітних пилових захворювань людини. Звичайно розрізняють специфічні й неспецифічні пилові ураження (таблиця 8.1).

## **8.6. Аерозолі фіброгенної дії**

*Фізіологічний механізм пилового впливу  $SiO_2$ .* При проходженні запиленого повітря по дихальних шляхах за час вдиху й видиху він звільняється від зважених частинок у результаті інерційного пиловідокремлення. Сумарне відкладення аерозолу в органах дихання перевищує 90% за масою. За тривалий період роботи в запиленій атмосфері в легенях затримується близько 2% первинно відкладеної маси, що може становити грами й навіть десятки грамів.

## Специфічні й неспецифічні пилові захворювання

Специфічні	Неспецифічні
1. Пневмоконіози 2. Алергійні хвороби (якщо точно встановлений алерген)	1. Хронічні захворювання органів дихання (бронхіти, трахеїти, ларингіти, пневмонії й ін.) 2. Захворювання очей (кон'юнктивіти, кератити) 3. Захворювання шкіри (дерматити, піодермія)

Встановлено дві основні форми профзахворювань, пов'язаних із вдиханням пилу: пневмоконіоз і пиловий бронхіт. *Пневмоконіози* – група незворотних та невиліковних професійних захворювань легень, викликаних тривалим вдиханням виробничого пилу і розвитком у них фіброзного процесу.

*Фіброз* – розростання сполучної тканини з появою рубцевих змін у різних органах, що виникає, як правило, внаслідок хронічного запалення. Фіброзне заміщення тканин призводить до поступової втрати їх специфічних функцій та дисфункції ураженого органу (наприклад, легенева недостатність при фіброзі легень).

До аерозолів фіброгенної дії належать силіцій (IV) оксид, силікати, азбести, тальк, слюда. Всі зазначені речовини при гідролізі утворюють силікатну кислоту, що є протоплазматичною отрутою й викликає некроз клітин, потім проліферацію сполучної тканини (фіброз) – дрібне рубцювання легеневої тканини. Прогресування пневмоконіозів відбувається повільно та непомітно. Щорічно від пневмоконіозів вмирає 1000 чоловік і ще більше стають інвалідами.

Розрізняють *п'ять груп пневмоконіозів*:

I. Викликувані мінеральним пилом:

- а) силікоз;
- б) силікатози (азбестоз, талькоз, каоліноз, цементоз й ін.).

II. Викликувані металевим пилом:

- а) охроз;
- б) алюміноз;
- в) бериліоз;
- г) барітоз;
- д) манганоконіоз й ін.

III. Викликувані вугільним пилом:

- а) антракоз;
- б) графітоз та інші.

IV. Викликувані органічним пилом:

- а) біссіноз (від пилу бавовни й льону);
- б) багассоз (від пилу цукрового тростнику);

в) фермерська легеня (від сільськогосподарського пилу, що містить гриби).

V. Викликувані пилом змішаного складу:

- а) силіко-азбестоз;
- б) силіко-антракоз та інші.

В основу класифікації пневмоконіозів покладений етіологічний принцип, тобто характер пилу, виробничий контакт із яким може приводити до розвитку даного професійного захворювання.

Найбільш агресивна фіброгенна речовина – вільний силіцій (IV) оксид, який є мінеральним полімером  $(\text{SiO}_2)_x$ . Для  $\text{SiO}_2$  існують кристалічні модифікації: кварц, тридиміт і кристобаліт, і аморфні модифікації. Аморфні модифікації підрозділяються на 2 групи залежно від механізму конденсації: з газової та рідкої фази (рис. 8.7).



Рис. 8.7. Модифікації вільного силіцій (IV) оксиду

ГДК пилу кристалічного  $\text{SiO}_2$  дорівнює  $1 \text{ мг/м}^3$ . Залежно від вмісту в пилу вільного  $\text{SiO}_2$  виділяються кілька градацій ГДК (таблиця 8.2).

Наприклад, пил, що містить 65% й 15% вільного  $\text{SiO}_2$  і викликають різко різні фіброзні зміни в легенях, мають ту саму ГДК рівну  $2 \text{ мг/м}^3$ .

Таблиця 8.2

**Градації ГДК пилу залежно від вмісту  $\text{SiO}_2$**

ГДК, $\text{мг/м}^3$	Вміст вільного $\text{SiO}_2$ , %
1	> 70
2	70–10
3	< 10

В біологічному відношенні аерозолі конденсації  $\text{SiO}_2$  з газового середовища характеризуються значно більшою активністю, їх ГДК дорівнює  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Розчинність пилу оцінюють як властивість, що прискорює виведення пилу з легенів. Тому кремнеземовмісний пил, за інших рівних умов, тим фіброгенніший, чим менш розчинний.

Пил кристалічних модифікацій  $\text{SiO}_2$  більш фіброгенний, чим аморфні різновиди. Однак, кристалічна модифікація  $\text{SiO}_2$  – стешовіт не викликає розвиток фіброзу.

Кварцовий пил являє собою досить важко розчинну сполуку. Особливості розчинності кварцового та інших кремнеземних, а також силікатних пилів полягає в тім, що не всі шари пилових частинок мають однакову розчинність – легко розчиняється тільки поверхневий шар пилової частинки, а глибокий шар, у силу утворення захисної колоїдної плівки силікатної кислоти, розчиняється вкрай повільно, що відіграє велику роль у розвитку фіброзу тканин. У тканинних рідинах, наприклад, у сироватці крові кварцовий пил протягом тижня розчиняється тільки на 0,007 %.

У розвитку силікозу велике значення має концентрація  $\text{SiO}_2$  і розміри пилових частинок. Для виникнення, розвитку й важкості процесу найбільше значення мають ті види виробничого пилу, які мають розмір частинок 1–2 мкм і містять вільний  $\text{SiO}_2$  в кількості більше 5–10%. Однак захворювання силікозом можуть виникати й при більш низькому вмісті  $\text{SiO}_2$ , якщо запиленість робочих приміщень висока й робітники тривалий час вдихають такий пил. У цих випадках силікоз звичайно протікає повільно, відносно доброякісно, із тривалим

збереженням працездатності й звичайно не переходить в III стадію та рідко сполучається з туберкульозом.

Силікоз розвивається звичайно після 5–10-літнього стажу роботи в умовах запиленості, однак в окремих випадках захворювання може спостерігатися й при малих строках роботи. Найменший описаний у літературі стаж роботи становив усього 35 днів (280 робочих годин).

*Стадії силікозу.* За своїм перебігом силікоз ділиться на три стадії.

*Стадія I* характеризується суб'єктивними скаргами на біль у грудях, задишку при великій фізичній нарузі, незначний сухий кашель. Рентгенологічне дослідження показує посилення тіні біля коренів легенів і тіней лімфатичних вузлів, посилення легеневого рисунка, появу тяжів і петлястої мережі, наявність одиничних вузликів діаметром не більше 2 мм переважно поблизу коренів легенів.

*Стадія II* характеризується більшою виразністю названих симптомів, збільшенням кількості й розмірів вузликів, що виявляють уже й у периферичних ділянках легенів. Іноді їх настільки багато, що виходить картина, позначувана терміном «сніжна бура». Якщо силікоз розвивається повільно, без утворення вузликів, у вигляді дифузійного межуточного склерозу легенів, то поряд з посиленням легеневого рисунка й розширенням коренів легенів відзначаються симетрично розсіяні тіні у вигляді осередків, тяжів і плям різних обрисів. Хворі часто скаржаться на задишку при помірній фізичній нарузі або навіть у спокої, на постійні болі в грудях. Кашель сухий або з мокротинням. Значно виражена емфізема.

*На III стадії* на рентгенограмах виявляються великі вузлики, що зливаються у скупчення й масивні фіброзні ділянки. Щільні тяжи, що йдуть у різних напрямках, переважно вниз, обумовлюють обмеження рухливості діафрагми. На III стадії чітко виражені функціональні порушення:

- 1) частішає подих у спокої;
- 2) патологічна реакція на пробу з навантаженням;
- 3) помітне зменшення життєвої ємності легенів.

Силікоз належить до прогресуючих захворювань. I стадія неухильно переходить в II, далі в III стадію, що закінчується легеневою недостатністю, розвитком легеневого серця, його

декомпенсацією й загибеллю хворого. Найстрашніше, що розвиток силікозу триває навіть у випадку, якщо робітник перестав працювати в галузі промисловості, пов'язаної із запиленістю пилом, що містить  $\text{SiO}_2$ , а в ряді випадків захворювання починає розвиватися вже після припинення роботи. Правда такі випадки звичайно характеризуються більш повільним прогресуванням, від декількох років до 10 років.

Силікоз володіє ще однією підступною властивістю – він сприяє розвитку туберкульозу легенів. При цьому чим важче силікоз, тим частіше він ускладнюється. Туберкульоз як тільк виникає за силікозом. Якщо в I стадії він зустрічається у 15–20% випадків, то в II стадії в 30% випадків, а в III стадії – у 80% випадків. Причому силіко-туберкульоз протікає клінічно значно тяжче, чим ці захворювання окремо, і туберкульоз у таких хворих украй погано піддається лікуванню, тому такі хворі найчастіше гинуть саме від туберкульозу.

Силікоз може ускладнюватися й іншими інфекціями: пневмонією, бронхітом.

Рак легенів при силікозі зустрічається порівняно рідко, що пов'язано, мабуть, з розвитком силікозу в порівняно молодому віці, а також з тим, що хворі ці гинуть раніше, ніж виникають новоутворення.

*Причини виникнення силікозу.* Існує кілька теорій, зупинимось тільки на основних:

*Механічна теорія* пояснює розвиток силікозу механічним впливом пилу (травма легеневої тканини). Однак ця теорія легко спростовується тим, що ряд видів пилу, що найбільш важко травмують легеневу тканину (пил від штучних зразків, сталевий пил і т.д.), не приводить до розвитку силікозу.

*Токсико-хімічна теорія* або теорія розчинності пояснює розвиток силікозу тим, що кварц, повільно розчиняючись у рідинах організму, спричиняє токсичну припікаючу дію на тканинні білки, наслідком чого і є розвиток фіброзу. Ця теорія була пануючою до середини XX сторіччя. Однак поступово нагромадилися експериментальні й клінічні дані, що спростовують дану теорію. Було показано, що додавання речовин, що підвищують розчинність кварцу, не тільки не прискорює розвиток силікозу, як цього слід було очікувати за

даною теорією, але, навпаки, сповільнює й навіть припиняє його розвиток. Отже, підвищення розчинності є позитивним моментом. На підставі цього спостереження в лікувальну практику були впроваджені лужні інгалятори, що сприяють розчиненню кварцового пилу й виведенню його з організму.

Висувалися також: *інфекційна теорія, теорія радіоактивної дії пилу, колоїдна теорія, теорія про роль полімеризованої силікатної кислоти* й ряд інших, у яких кількість протиріч була ще більшою, ніж у теоріях описаних вище, внаслідок чого вони існували недовго.

Останнім часом рядом авторів (Вільяні, Грюмберг, Перніс і Петрі) висунута так називана *імунологічна теорія* розвитку силікозу. Сутність цієї теорії полягає в наступному: початковою ланкою процесу є фагоцитоз частинок силіцій(IV) оксиду макрофагами, які перетворюються в пилові клітини. Фагоцитовані частинки сорбують на своїй поверхні білки цитоплазми макрофагів, викликаючи в останніх дистрофічні зміни, а потім їхню загибель. Виникаючі при розпаді макрофагів складні білки є антигенами, що викликають утворення антитіл у ретикуло-ендотеліальній системі. Виникаючий при цьому преципітат випадає на новостворених ретикулінових волокнах силікотичного вузлика, що формується.

Вивільнені при розпаді пилових клітин частинки  $\text{SiO}_2$  знову фагоцитуються макрофагами й процес повторюється знову. Одночасно в силікотичних вузликах і лімфатичних вузлах іде посилене утворення плазматичних клітин, які грають велику роль у виробці антитіл. Таким чином, ми маємо справу зі складними місцевими й загальними імунологічними процесами.

До числа достоїнств цієї теорії відноситься не тільки те, що вона пояснює прогресуючий характер даного захворювання і його необоротність, але також і те, що стає зрозумілим, чому захворювання силікозом спостерігається в різний термін або зовсім не розвивається в людей, що працюють в однакових умовах. Очевидно, тут відіграє роль імунологічна реактивність організму різних людей, а саме: швидкість і легкість утворення антитіл в одних і повільне й важке в інших. Крім того в цій теорії знаходять теоретичне обґрунтування клінічні спостереження, що вказують на позитивний лікувальний ефект

при силікозі кортикостероїдних гормонів, які, як відомо, зменшують фіброзну реакцію, тобто розвиток сполучної тканини, який саме й має місце при силікозі.

*Пригнічення фіброгенності SiO<sub>2</sub>.* Фіброгенність SiO<sub>2</sub> істотно знижується в присутності полівіноксиду (полі-2-вінілпірідін-N-оксиду), а також ряду інших полімерів, що містять Нітроген у позитивному ступені окиснення. Аналогічно діють деякі активні метаболіти, що підвищують резистентність макрофага до кварцового ушкодження, особливо глутамінова кислота HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)COOH (Макрофаг – великі клітини, здатні до захоплення й переварювання сторонніх організму частинок, у тому числі мікробів й інших збудників хвороби). При введенні в організм людини зазначених сполук зменшується затримка SiO<sub>2</sub> у легенях і лімфовузлах, різко гальмується силікотичний фіброз.

*Вплив азбесту.* Азбест – це загальна назва природних і штучних волокнистих гідратованих силікатів різного хімічного складу й з різними фізичними властивостями. Азбести відрізняються діаметром і гнучкістю волокон, міцністю на розтягання й поверхневою активністю. Вони складаються на 40–60% з SiO<sub>2</sub> у комбінації з оксидами Феруму, Магнію або інших металів. Хризотил – білий азбест, що становить близько 95% світового виробництва.

Азбест використовується дуже широко, що пояснює підлягання його впливу населення в цілому. Волокна азбесту можуть надходити в атмосферне повітря при дорожньо-будівельних роботах (використовується в якості армуючої добавки до цементу), обробці земель, у результаті процесів ерозії й вивітрювання. Азбестний цемент (азбоцемент), що використовується у виробництві покриття для підлог, труб, полімерів, вогнетривких матеріалів, також служить джерелом забруднення навколишнього середовища. Як джерела забруднення можуть виступати роботи зі зносу будинків і звалища твердих побутових відходів (ТПВ).

Азбест виявляється також у воді (використання азбестових труб) і в напоях, наприклад, у пиві (використання фільтрів з азбесту).

Різні типи азбесту мають різний ступінь небезпеки для здоров'я людини. Біологічна дія азбесту залежить також від

забруднення іншими хімічними речовинами, від специфічних звичок до паління.

Головна патологія при впливі азбестового пилу – це виникнення азбестозу. *Азбестоз* характеризується великим фіброзом легенів, укороченням дихання, емфіземою. *Емфізема* – це патологічний процес, що характеризується підвищеним наповнюваням повітрям просторів нижче бронхіол, деструкцією альвеолярних перегородок, яка зменшує поверхню капілярного русла, приводячи надалі до розвитку дихальної недостатності, задишки (рис. 8.8). Важкі випадки мають смертельний результат. Хризотил викликає фіброз у меншому числі випадків, чим інші форми азбесту. Фіброз легенів викликається або найтоншими, або дуже короткими волокнами.

*Азбести і рак.* Існує певний зв'язок між виникненням бронхогенного рака легенів і впливом азбесту. Вплив азбесту підвищує ймовірність захворювання раком легенів і для тих осіб, у яких ще не виявлений азбестоз. У першу чергу виникає рак легенів, потім – рак органів ШКТ. Установлено канцерогенний синергізм дії азбестового пилу й сигаретного диму.

Азбест може викликати розвиток *мезотеліом* – у край злоякісних пухлин плевральної й черевної порожнин. У 65–85% випадків

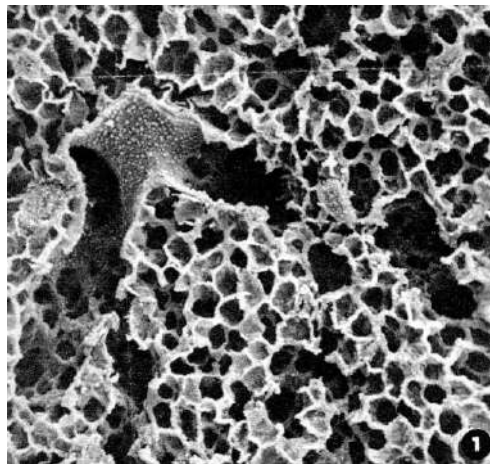


Рис. 8.8. Емфізема легенів (електронна мікрофотографія)

виникнення мезотеліом був установлений контакт із азбестом. Характерною рисою цього захворювання є тривалий латентний період – 30–40 років. Мезотеліома може викликатися вдиханням

дуже малої кількості волокон. Досить проживання в районі виробництва азбесту.

Порівняльна канцерогенність азбесту залежить від наявності в ньому деяких мікроелементів, у тому числі завідомо канцерогенних: Cr, Ni й інших, а також від наявності слідів поліциклічних ароматичних вуглеводнів, які можуть сорбуватися на частинках азбесту з повітря або деяких видів тари.

Установлено, що найбільший вплив на утворення бластом легенів спричиняють волокна азбесту, що мають діаметр менш 0,25 мкм і довжину більше 8 мкм.

Такі силікатози, як азбестоз, каоліноз, талькоз, хоча й виявляються значно пізніше по строках роботи в умовах запилення, ніж силікоз, однак по тенденції свого клінічного перебігу мало від нього відрізняються. При цих захворюваннях також можуть спостерігатися дифузносклеротична (частіше) і вузлова форми протікання I, II і III стадій, причому при талькозі й каолінозі протікання захворювання нерідко ускладнюється приєднанням туберкульозу легенів, при азбестозі туберкульоз спостерігається рідко, зате в 7–17% має місце приєднання рака легенів.

При нефеліно-апатитовому і слюдяному пневмоконіозі так само можливе приєднання туберкульозу легенів, хоча й рідко, однак ці пневмоконіози протікають звичайно в дифузносклеротичній формі й рідко розвиваються до II стадії захворювання. При пневмоконіозі від муліту (сполука глинозему із кремнеземом) захворювання звичайно обмежується I стадією й не прогресує.

*Антракоз.* Ще більш доброякісним у загальній своїй масі протіканням відрізняється антракоз, що виникає від запилення легенів вугільним пилом. При антракозі склероз легенів не досягає важкого ступеня, а механізм його розвитку інший, ніж при силікозі.

Вирішальне значення в розвитку фіброзу при антракозі мають механічні фактори – роздратування тканини великою кількістю пилових частинок і блокада ними лімфатичних судин легенів у наслідок закупорки їхнього просвіту з наступним

розвитком сполучної тканини й утворенням склерозів з більшою кількістю вугільного пилу.

Антракоз спостерігається звичайно через 10–20 років роботи у вугільних шахтах, відрізняється повільним протіканням і вкрай рідко переходить в III стадію та ускладнюється туберкульозом легенів. Однак антракоз рідко спостерігається в чистому виді, частіше він сполучається із силікозом тому що  $\text{SiO}_2$  майже постійно входить до складу вугільного пилу.

*Бериліоз.* Серед пневмоконіозів, спричинених вдиханням металевих пилів, докладно зупинимося на бериліозі. Справа в тому, що бурхливий розвиток електронної промисловості, розширення мережі виробництва напівпровідникових приладів, люмінесцентних і рентгенівських ламп і ряд інших видів промисловості розширює коло робітників, підлягаючих впливу металевих пилів й, зокрема, пилів берилію. Летальність при професійному бериліозі – понад 20%, а непрофесійному – ще більше.

## **8.7. Міри профілактики пилових захворювань**

Профілактика професійних пилових хвороб повинна здійснюватися за рядом напрямків і містити у собі: гігієнічне нормування, технологічні заходи, санітарно-гігієнічні заходи, індивідуальні засоби захисту і лікувально-профілактичні заходи.

*Гігієнічне нормування.* Основою проведення заходів щодо боротьби з виробничим пилом є гігієнічне нормування. Вимога дотримання встановлених ДСТом ГДК (таблиця 8.3) є основною при здійсненні попереджувального і поточного санітарного нагляду.

*Технологічні заходи.* Усунення утворення пилу на робочих місцях шляхом зміни технології виробництва – основний шлях профілактики пилових захворювань легенів. Впровадження безперервних технологій, автоматизація й механізація виробничих процесів, що усувають ручну працю, дистанційне керування сприяє значному полегшенню й поліпшенню умов праці великого контингенту робітників.

Таблиця 8.3

**Гранично допустимі концентрації аерозолів переважно фіброгенної дії**

Найменування речовини	ГДК, мг/м <sup>3</sup>	Клас небезпеки
1	2	3
SiO <sub>2</sub> кристалічний:		
а) при вмісті його в пилу понад 70 %	1	3
б) від 10 до 70 %	2	4
в) від 2 до 10 %	4	4
SiO <sub>2</sub> аморфний у вигляді аерозолю конденсації:		
а) при вмісті його в пилу понад 60 %	1	3
б) від 10 до 60 %	2	4
Силікати й силіційвмісний пил:		
а) азбест	2	4
б) азбестоцемент, цемент, апатит, глина	6	4
в) тальк, слюда	4	4
г) скляне волокно	4	4
Вуглецю пил:		
а) алмаз металізований	4	4
б) кам'яне вугілля зі вмістом вільного SiO <sub>2</sub> до 5 %	10	4
Металів пил:		
а) алюміній і його сплави (у перерахуванні на алюміній)	2	4
б) алюміній оксид з домішкою SiO <sub>2</sub> у вигляді аерозолю конденсації	2	4
в) алюміній оксид у вигляді аерозолю дезінтеграції (глинозем, електрокорунд)	6	4
г) ферум оксид з домішкою оксидів Мангану до 3 %	6	4
д) ферум оксид з домішкою оксидів Мангану 3–6 %	4	4
е) чавун	6	4
ж) титан, титан (IV) оксид	10	4
з) тантал і його оксиди	10	4
Пил рослинного й тваринного походження:		
а) зернова (незалежно від вмісту SiO <sub>2</sub> )	4	4
б) борошняна, бавовняна, деревна й ін. з домішкою SiO <sub>2</sub> менше 2 %	6	4
в) бавовняна, лляна, вовняна, пухова й ін. з домішкою SiO <sub>2</sub> більше 10 %	2	4
г) з домішкою SiO <sub>2</sub> від 2 до 10 %	4	4

Ефективними засобами боротьби з пилом є застосування в технологічному процесі замість порошкоподібних продуктів брикетів, гранул, паст, розчинів і т.д.; заміна токсичних речовин на нетоксичні, наприклад, в мастильно-охолоджуючих рідинах, консистентних мастилах та ін.; перехід від твердого палива на газоподібне; широке використання високочастотного електронагріву, що значно знижує забруднення виробничого середовища димами і топковими газами; заміна сухих процесів мокрими; герметизація обладнання.

*Санітарно-технічні заходи.* Заходи санітарно-технічного характеру грають досить істотну роль у попередженні пилових захворювань. До них відносяться місцеві покриття обладнання, що порошить, з відсмоктуванням повітря з-під укриття, герметизація й укриття устаткування суцільними пилонепроникними кожухами, місцева витяжна вентиляція.

*Індивідуальні засоби захисту.* До індивідуальних засобів захисту належать протипилові респіратори, захисні окуляри, спеціальний протипиловий одяг. У випадку контакту з порошкоподібними матеріалами, які несприятливо впливають на шкіру, використовують захисні пастки й мазі.

*Лікувально-профілактичні заходи.* До них належить проведення попередніх при влаштуванні на роботу і періодичних медичних оглядів. Протипоказаннями до прийому на роботу, пов'язану із впливом пилу, є всі форми туберкульозу, хронічні захворювання органів дихання, серцево-судинної системи, очей та шкіри.

Серед профілактичних заходів, спрямованих на підвищення реактивності організму й опірності пиловим ураженням легенів, найбільшою ефективністю володіє УФ-випромінювання у фотаріях, що гальмує склеротичні процеси; лужні інгаляції, що сприяють санації верхніх дихальних шляхів; дихальна гімнастика, що поліпшує функцію зовнішнього дихання; дієта з додаванням метіоніну й вітамінів.

Діагноз пилового бронхіту найчастіше реєструвався у вугільній промисловості (51%); в автомобільній промисловості – 11,6%; у кольоровій і чорній металургії – по 4,2%; у сільському господарстві, промисловості будівельних матеріалів, оборонній промисловості – по 2,5% випадків у кожній.

Діагноз пневмоконіозів, у тому числі силікозу, найчастіше зафіксований у працівників чорної металургії (20–24%); у тракторному й сільськогосподарському машинобудуванні (18–19%); вугільної й автомобільної промисловості (16–17%) і приблизно в однаковому відсотку (від 4 до 8%) в інших галузях промисловості.

### Завдання для самоконтролю

1. Які основні джерела утворення пилу та його класифікації Вам знайомі?
2. Перелічте фактори, які впливають на розсіювання пилових викидів в атмосфері.
3. Як визначити допустимий вміст пилу?
4. Надайте характеристику властивостям пилових частинок.
5. От яких чинників залежить утримання пилових частинок у дихальних шляхах? Опишіть механізм дії фіброгенних аерозолів.
6. Чим відрізняються три форми пневмоконіозів?
7. Надайте характеристику фізіологічного механізму впливу  $\text{SiO}_2$ .
8. Що є причиною розвитку азбестозу? Який вид азбесту є найбезпечнішим?
9. Опишіть заходи профілактики пилових захворювань.
10. Визначте належність промислового пилу до певної класифікаційної групи з дисперсності частинок, якщо для неї характерний наступний розподіл частинок за розміром

**Розподіл частинок пилу за розміром**

Розмір частинок, км	0,25	0,6	2,0	17,0
Масовий вміст частинок, %	4,0	10,0	30,0	56,0

11. Визначте допустимий вміст пилу у викидах підприємства, якщо виробничий пил містить 28% вільного  $\text{SiO}_2$ , а об'ємні витрати повітря складають 4000 м<sup>3</sup>/год.
12. Визначте допустимий вміст пилу у викидах підприємства, якщо виробничий пил містить 73% вільного  $\text{SiO}_2$ , а об'ємні витрати повітря складають 16700 м<sup>3</sup>/год.

## Література

1. Дворкін Л.Й., Мироненко А.В. Будівельні матеріали та виробництво із застосуванням промислових відходів: навч. посібник – Рівне: НУВГП, 2019. – 298 с.
2. Борисовська О.О. Інвентаризація та облік відходів: навч. посібник – Дніпро: Літограф, 2017. – 168 с.
3. Канюк Г.І., Пугачова Т.М., Без'язичний В.Ф., Близниченко О.М., Шматков Д.І. Основи енерго- і ресурсозбереження: навч. посібник. – Харків: друкарня “Мадрид”, 2016. – 230 с.
4. Управління та поводження з відходами: Підручник/ Т.П. Шаніна, О.Р. Губанова, М.О. Клименко, Т.А. Сафранов, В.Ю. Коріневська, О.О. Бедункова, А.І. Волков. За ред Т.А. Сафранова, М.О. Клименка. Одеса, 2019. – 258 с.
5. Управління та поводження з відходами. Частина 2. Тверді побутові відходи / В. Г. Петрук, І. В. Васильківський, С. М. Кватернюк, [та ін.]. Вінниця: ВНТУ, 2015. – 100 с.
6. Екотехнологія в будівництві: навч. посібник / за ред. Р.А. Кизими – Харків: Бурун Книга, 2007. – 234 с.
7. Dvorkin L., Dvorkin O., Ribakov Y. Construction Materials Based on Industrial Waste Products. Nova science publishers, 2-16. – 242 p.
8. Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л. Основи бетонознавства. К.: Основа, 2007. – 616 с.
9. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Кочевих М.О. Заповнювачі для бетону: підручник – К.: ФАДА ЛТД, 2001. – 399 с.
10. Удод В.М., Трофімович В.В., Волошкіна О.С. Техноекологія: навч. посібник – К.: КНУБА, 2007. – 195 с.
11. Shi C., Krivenko P.V., Roy D. Alkali-Activated Cements and Concretes. London, N.Y.: Taylor and Francis Group, 2006. – 376 p.
12. Утилізація та рекуперація відходів. Навчальний посібник / В.М. Кропівний, О.В. Медведева, А.В. Кропівна, О.В. Кузик // Загальна редакція В.М. Кропівного. – Кропивницький: ЦНТУ, Електронне видання, 2020. – 440 с.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
Розділ 1. ОЦІНКА І КЛАСИФІКАЦІЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ.....	4
1.1 Основні аспекти ресурсокористування.....	4
1.2 Рівні оцінки техногенних відходів.....	8
1.3 Класифікації та види промислових відходів.....	13
Завдання для самоконтролю.....	20
Розділ 2. ВИКОРИСТАННЯ ПОПУТНИХ ПРОДУКТІВ, ЩО МІСТЯТЬ ГПС, У ВИРОБНИЦІ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН.....	21
2.1 Види гіпсовмісних попутних продуктів хімічної промисловості.....	21
2.2 Якість фосфогіпсових відходів як сировини для виробництва в'язучих.....	23
Завдання для самоконтролю.....	29
Розділ 3. ВІДХОДИ ПРОМИСЛОВОСТІ, ЩО МІСТЯТЬ ВАПНО.....	31
3.1 Карбідне вапно.....	31
3.2 Відходи содової промисловості.....	34
3.3 Карбонатний відхід виробництва нітроамофоски.....	36
3.4 Відходи видобутку та переробки горючих сланців.....	37
Завдання для самоконтролю.....	39
Розділ 4. АЛЮМОСИЛКАТНІ ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ВИРОБНИЦТВА СКЛАДНОГО СКЛАДУ. ШЛАКИ ЧОРНОЇ ТА КОЛЬОРОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ.....	40
4.1 Класифікація та властивості шлаків.....	40
4.1.1. Загальні відомості про металургійні шлаки.....	40
4.1.2. Шлаки кольорової металургії.....	42
4.2 Доменні шлаки.....	43
4.2.1. Доменний процес та його продукти.....	43
4.2.2. Фізико-хімічні властивості доменних шлаків.....	47
4.2.3. Напрями застосування доменних шлаків.....	57
4.3 Сталеплавильні шлаки .....	58
4.4 Види розпадів шлаків.....	64
4.4.1. Види розпадів доменних шлаків.....	64
4.4.2. Види розпадів сталеплавильних шлаків.....	68
4.5 Шлаки феросплавних виробництв.....	69

4.6	Нікелеві та мідеплавильні шлаки.....	70
4.7	Електротермофосфорні шлаки.....	71
4.8	Відходи виробництва глинозему.....	72
	Завдання для самоконтролю.....	74
Розділ 5. АЛЮМОСИЛІКАТНІ ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ВИРОБНИЦТВА СКЛАДНОГО СКЛАДУ. ШЛАКИ ГІРНИЧОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ТА ПАЛИВНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ.....		
5.1	Відходи гірничої промисловості та збагачення руд.....	76
5.1.1.	Відвальні породи вуглевидобутку як вторинна сировина.....	6
5.1.2.	Використання порід вуглевидобутку для виробництва будівельних матеріалів.....	82
5.2	Паливні золи та шлаки.....	84
5.2.1.	Процеси, що відбуваються під час спалювання твердого палива.....	85
5.2.2.	Способи відбору золи та шлаку.....	87
5.2.3.	Класифікація золошлакових відходів.....	92
5.2.4.	Склад, будова та властивості золошлакових відходів	97
5.2.5.	Вплив токсичних компонентів золошлакових відвалів на навколишнє природне середовище.....	110
	Завдання для самоконтролю.....	116
Розділ 6. ВІДХОДИ РІЗНИХ ГАЛУЗЕЙ ПРОМИСЛОВОСТІ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ЯКОСТІ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....		
6.1	Кремнеземісні відходи промисловості.....	118
6.1.1.	Відходи збагачення залізистих кварцитів.....	118
6.1.2.	Відходи ливарного виробництва.....	119
6.1.3.	Склобій.....	119
6.1.4.	Мікрокремнезем.....	120
6.1.5.	Кремнегель.....	120
6.1.6.	Сіштоф.....	121
6.1.7.	Сігран.....	123
6.2	Ферумвмісні відходи .....	124
6.2.1.	Ферумвмісні відходи збагачення залізистих кварцитів.....	124
6.2.2.	Піритні недогарки.....	125
6.3	Сірковмісні відходи.....	127
6.4	Відходи целюлозно-паперового виробництва.....	128

6.5	Добавки електролітів на основі відходів хімічних виробництв.....	132
6.6	Добавки поверхнево-активних речовин.....	135
	Завдання для самоконтролю.....	142
Розділ 7. ВИКОРИСТАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ У ВИРОБНИЦІ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН.....		144
7.1	Випалювальні в'яжучі речовини. Портландцемент.....	144
7.2	Безвипалювальні в'яжучі речовини.....	148
	7.2.1. Шлакопортландцемент.....	148
	7.2.2. Безклінкерні шлакові в'яжучі.....	154
	7.2.3. Рідке скло.....	166
	7.2.4. Будівельний гіпс із фосфогіпсу.....	171
7.3	В'яжучі речовини автоклавного твердіння.....	172
	7.3.1. Вапняно-кварцові в'яжучі.....	179
	7.3.2. Змішані в'яжучі на основі портландцементу.....	183
	7.3.3. Змішані шлакові та зольні в'яжучі.....	185
	7.3.4. Нефелінові в'яжучі.....	189
	Завдання для самоконтролю.....	191
Розділ 8. ПИЛОВЕ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ.....		193
8.1	Оцінка шкідливості пилу.....	193
8.2	ГДК пилу та його допустимий вміст.....	196
8.3	Чинники, що впливають на розсіювання пилових викидів в атмосфері.....	197
8.4	Властивості пилу.....	201
8.5	Проникнення й затримка пилових частинок у дихальних шляхах.....	204
8.6	Аерозолі фіброгенної дії.....	206
8.7	Міри профілактики пилових захворювань.....	216
	Завдання для самоконтролю.....	219
	ЛІТЕРАТУРА.....	220