

Міністерство освіти і науки України

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АВТОМОБІЛЬНО-ДОРОЖНІЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Е.Б. ХОБОТОВА

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

Підручник



Харків
ХНАДУ
2026

УДК 54
ББК 24.1
Х 68

Рецензенти:

Г. М. Шабанова, д-р техн. наук, проф., професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;

Ю.М. Данченко, д-р техн. наук, проф., завідувач кафедри фундаментальних дисциплін Національної академії національної гвардії України;

В. О. Юрченко, д-р техн. наук, проф., проф. кафедри інженерної екології міст Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова;

Н. В. Внукова, д-р техн. наук, проф., завідувач кафедри екології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету.

*Рекомендовано Вченою Радою Харківського національного автомобільно-дорожнього університету
(дозвіл № 81/25/4.16 від 18 грудня 2025 р.)*

Е. Б. Хоботова

Ресурсозбереження при виробництві та безпека матеріалів на основі мінеральних в'язучих: підручник / Е. Б. Хоботова. – Харків: ХНАДУ, 2026. – 293 с.

Наведено теоретичний матеріал, завдання для самоконтролю різного рівня складності для підготовки студентів з дисципліни «Ресурсозбереження при виробництві та безпека матеріалів на основі мінеральних в'язучих» за розділами. Призначено для бакалаврів, які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

УДК 504:551.521 (072)

ББК 28.081. 2 я 7

© Хоботова Е. Б.

© Харківський національний автомобільно-дорожній університет

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 161 «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.

Підручник складено 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 підручника використано багато робіт, частина з них наведена у переліку літератури. Підручник 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 недосконалої 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	Матеріали
1	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

катализаторів, 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 (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O) 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.

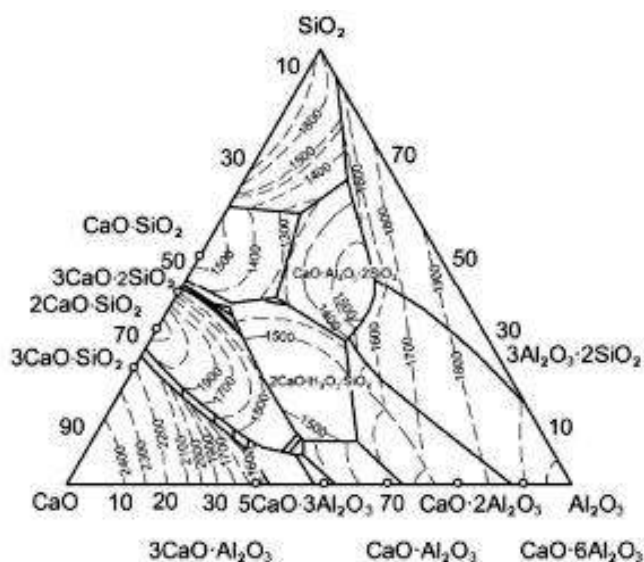


Рис. 1.2. Діаграма стану системи CaO-SiO₂-Al₂O₃

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: $Ae - C$, $eb - B$, $bC - A$.

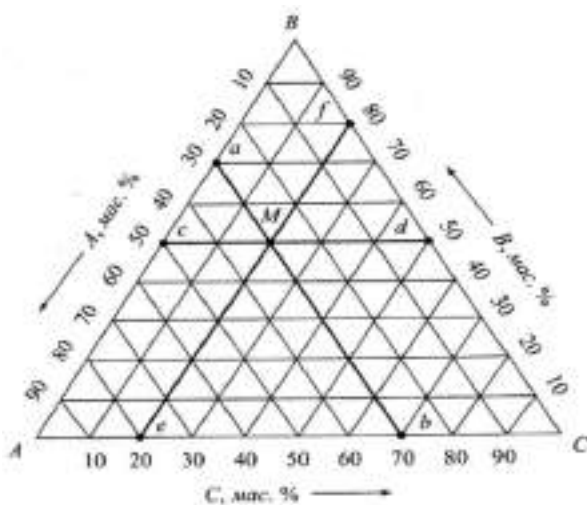


Рис. 1.3. Трикомпонентна діаграма

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).

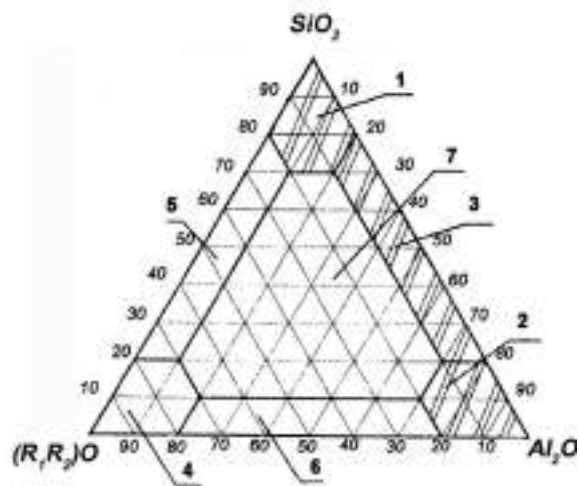


Рис. 1.4. Класифікація мінеральної сировини за хімічним складом на діаграмі $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{R}_1\text{R}_2)\text{O}$: 1 – кремнеземна; 2 – глиноземна; 3 – алюмосилікатна; 4 – лужна; 5 – лужносилікатна; 6 – лужноалюмінатна; 7 – лужноалюмосилікатна

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 сталеву 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 CaO , MgO , 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
		Продукти, що утворилися осадженням з розчинів	Рідкі	Розчини, суспензії, шлами
			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 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% CaO), різні за походженням, наприклад, карбідне вапно, деякі золи ТЕС;

III група – кремнеземисті матеріали, що містять більше 50% 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

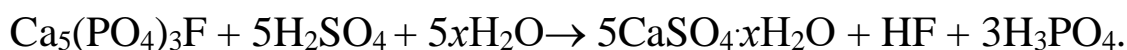
ВИКОРИСТАННЯ ПОПУТНИХ ПРОДУКТІВ, ЩО МІСТЯТЬ ГПС, У ВИРОБНИЦІ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

2.1. Види гіпсовмісних попутних продуктів хімічної промисловості

Додатковою сировиною для виробництва гіпсових в'яжучих 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 (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 H_3PO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, фторидів кремнезему Na_2SiF_6 та деяких інших сполук (Na_2SO_4 , CaF_2) (табл. 2.1). Водорозчинна кислота P_2O_5 уповільнює схоплювання і знижує міцність готового продукту, тому фосфогіпс доцільно попередньо відмивати від фосфатної кислоти або в процесі виробництва в'язучого гіпсового зв'язувати її в важкорозчинні сполуки.

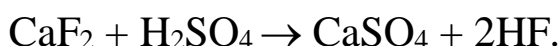
Таблиця 2.1

Масова частка компонентів у складі сульфатовмісних відходів хімічних виробництв

Відход	CaO	SO ₃	H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	P ₂ O ₅	PЗЕ	CaSO ₄ 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 (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 CaBSiO_4OH 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 FeTiO_3). Склад: 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 SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_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 α - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ 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.

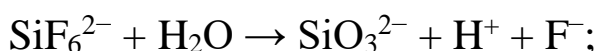
Схема I – утворення β -модифікації $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ у варильних котлах (рис. 2.1)



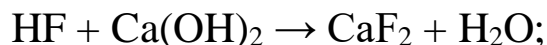
Рис. 2.1. Схема виробництва β -модифікації $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ у варильних котлах

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

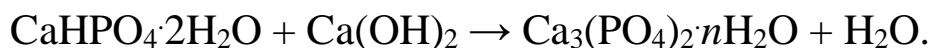
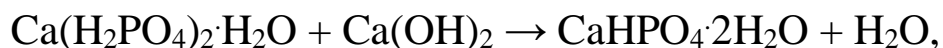
– при $\text{pH} > 4$ водної суспензії фосфогіпсу відбувається гідроліз гексафторосилікатної кислоти:



– фторидна кислота реагує с 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 β -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.

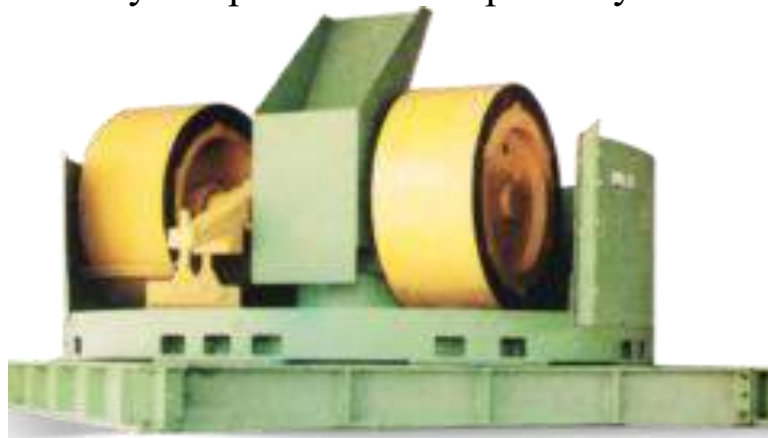


Рис. 2.4. Бігуни мокрого помелу

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 α -гіпс з високими характеристиками міцності. Усі домішки переходять у фільтрат. Отриманий α -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 α -гіпсів із стадією автоклавування

1. Додавання до фосфогіпсу ванна (2–13%) для нейтралізації шкідливих домішок і підвищення рН до 7–10 до стадії автоклавування. 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 автоклавування.

Умови отримання α - і β -гіпсів

α -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

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

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

α - зневоднений

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

при нагріванні до 200–210 °С

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

при нагріванні до 170–180 °С

α - розчинний ангідрит CaSO_4

при нагріванні до 220–250 °С

β - розчинний ангідрит 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 сталю 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 ПЩ клінкеру, заповнення виробок корисних копалин (у вигляді суспензії).

2. *Безцементне в'яжуче на основі фосфогіпсу*. Можливо отримати водостійкі безцементні змішані композиції на основі α -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 H_3BO_3 близько 4–5%, тоді як ГДК_{мр} на боратну кислоту та її сполуки становить 10 мг/м^3 або $0,77 \cdot 10^{-3} \%$.

Для фторогіпсу при оцінці перспектив його використання у промисловості будівельних матеріалів доцільно порівнювати ГДК_{мр} на фториди (1 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.

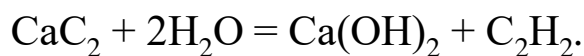
6. Якою є послідовність стадій утворення β -модифікації напівводного гіпсу у варильних котлах?
7. Чим відрізняються будівельний та формувальний гіпс?
8. Як отримати частково гідратований гіпс для виробництва гіпсобетонних виробів?
9. Які способи отримання α -гіпсу Вам відомі? Чим відрізняється α -гіпс 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 ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ 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 (маломагнезійне);
- 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 маломagneзiального 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.

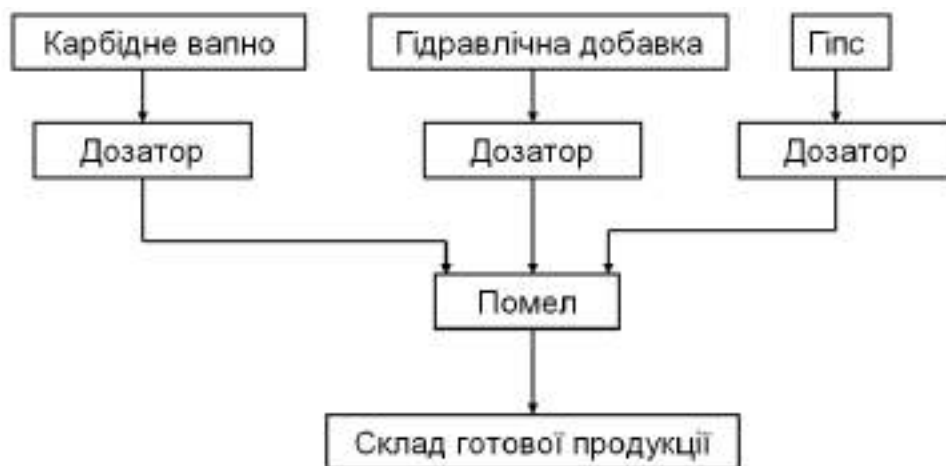


Рис. 3.2. Технологічна схема виготовлення вапняно-пуцоланових цементів

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; SiO₂ – 40; P₂O₅ 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 м³ на 1 т соди. Співвідношення рідкої і твердої фаз Р:Т = 85:15. Рідка фаза є розчином хлоридів Ca та Na, CaSO₄, Ca(OH)₂ 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 CaCO₃ (50–60%), Ca(OH)₂ (4–10%), домішками глиняних мінералів та кварцу (5–10%), кальцій хлоридом CaCl₂ (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 ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	R ₂ O	SO ₃	Cl ⁻	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 (C₂S не менше 30%). За схемою отримання в'язучого передбачається подрібнення сировинної суміші до питомої поверхні 3000–3500 см²/г з її випалом.

Наявність у відходах значної кількості мінералізаторів (CaCl₂ 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 м³



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

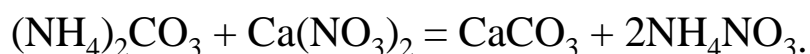
виробів, а також зниження тиску пари при автоклавній обробці з 0,8 до 0,5 МПа, що переконує в економічній вигоді застосування цих в'язучих.

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 м²/кг, що містить у своєму складі 93–96 мас.% CaCO₃. Як домішки

у відході містяться, мас. %: NaNO_3 – 0,45; NaNO_2 – 0,6; сполуки Феруму – 0,3; фосфатні сполуки у перерахунку на P_2O_5 – 0,35; сліди TiO_2 та 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 будівельної 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 руд, у процесі одержання сталі з чавуну, при виплавці кольорових металів та феросплавів. Усі металургійні виробництва під час використання електропечей є високотемпературними (1200–2000 °С), 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 TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O , 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 $K_{я}$, який визначають за формулою

$$K_{я} = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + 0,5FeO}{SiO_2 + 0,5FeO}$$

Залежно від $K_{я}$ 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 $K_{я}$	>1	0,7–1,0	<0,7
Масова частка SiO_2 , %	26–32	33–52	33–52
$CaO + MgO$ не менше, %	20	17	8
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 Сульфур), які називаються в сукупності порожньою породою. Деякі з них (сполуки Фосфору та Сульфур) 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

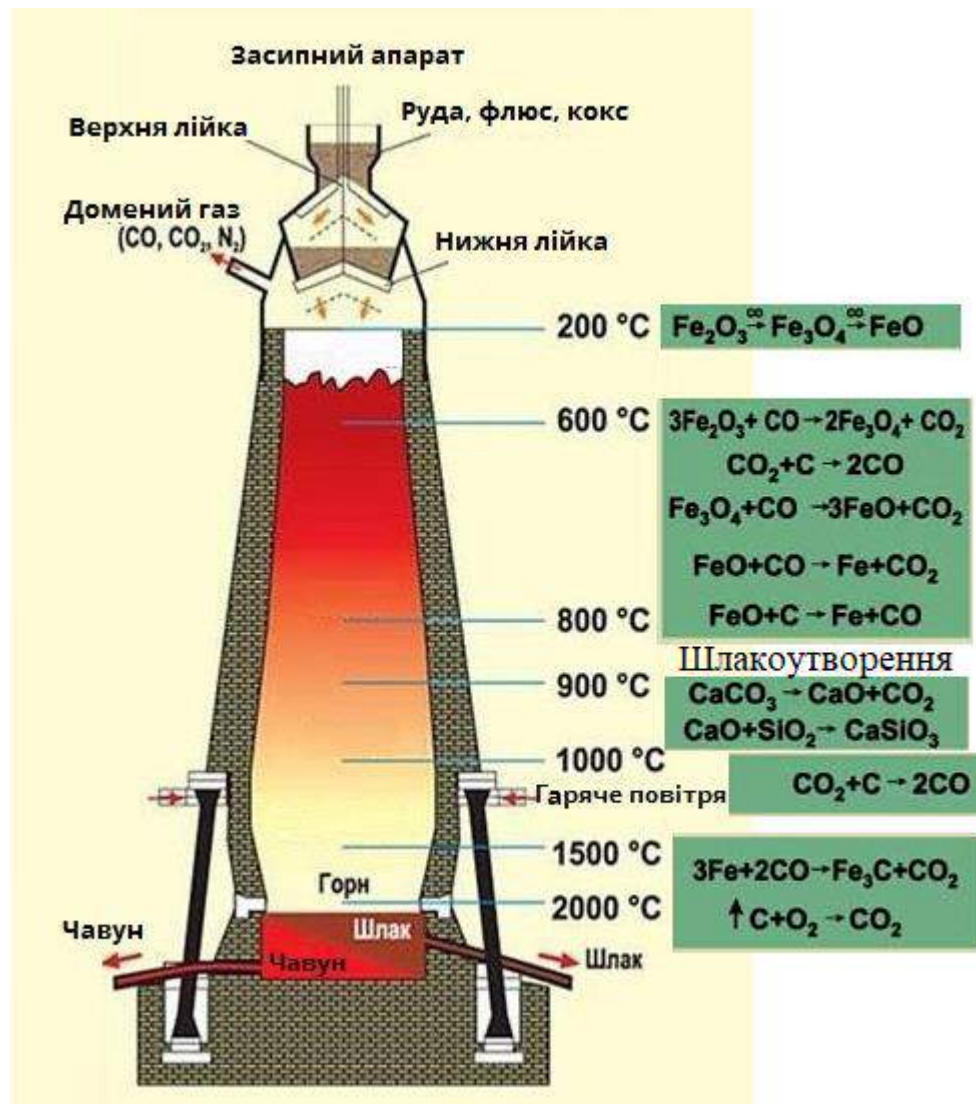


Рис. 4.1. Влаштування доменної печі та основні хімічні процеси

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 SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , FeO , MnO , а також сульфіди металів, переважним з яких є 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 CaO і 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/см³ (за нормальних умов): SiO₂ – 2,26; CaO – 3,4; MgO – 3,65; MnO – 4,5; Fe₂O₃ – 5,24; FeO – 5,7. Відповідно щільність шлаку практично визначається вмістом у ньому «важких» оксидів (FeO + Fe₂O₃ + 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 ₂	Al ₂ O ₃	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–Al₂O₃–SiO₂ при вмісті Al₂O₃ < 30% в'язкість обумовлюється головним чином їх аніонної структурою. Введення оксидів металів у шлаковий розплав надає вплив у двох напрямках: іони Оксигену O²⁻ 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.

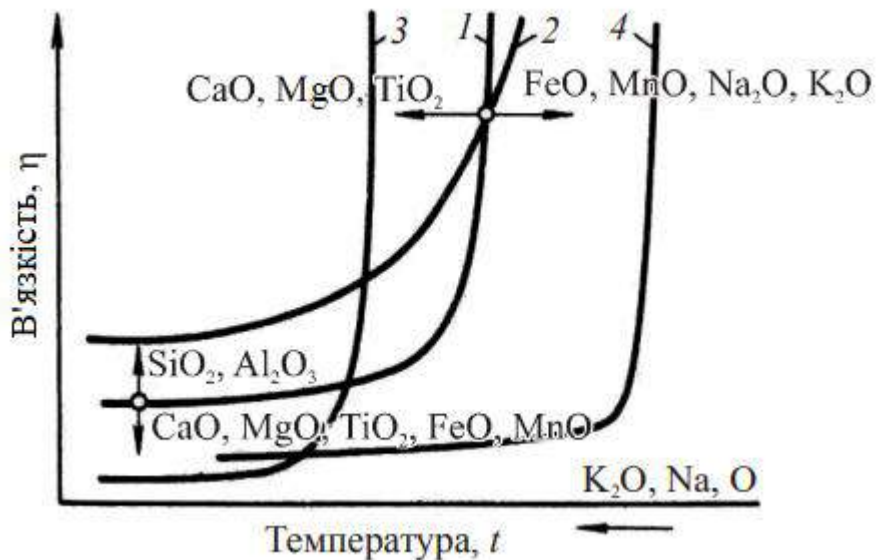


Рис. 4.2. Схема впливу добавок різних оксидів на в'язкість шлаків (1 – вихідний шлак; шлаки з добавками: 2 – SiO_2 і Al_2O_3 ; 3, 4 – CaO , MgO , MnO , FeO , Na_2O , K_2O , TiO_2)

Залежно від співвідношення інших складових добавки CaO , MgO і TiO_2 у розплав до певної межі знижують температуру кристалізації. Вище цієї межі зазначені оксиди підвищують температуру початку кристалізації шлаків. Оксиди MnO , FeO , Na_2O , K_2O знижують температуру кристалізації.

Різна розріджуюча дія оксидів пояснюється неоднаковою кількістю іонів Оксигену в них за однієї і тієї ж маси. При 10% CaO , FeO та MgO , наприклад, атомні кількості Оксигену відповідно становлять 178, 140 та 248 (рис. 4.3). При додаванні SiO_2 і Al_2O_3 підвищується в'язкість шлаку (рис. 4.2, крива 2), зі збільшенням концентрації CaO , MgO , MnO , FeO , Na_2O , K_2O , 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.

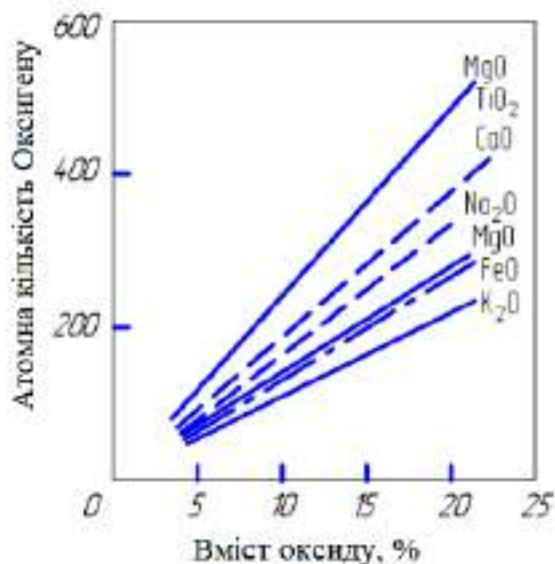


Рис. 4.3. Атомна кількість Оксигену (O^{2-}), що вноситься в шлак різними оксидами

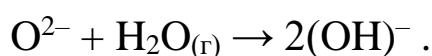
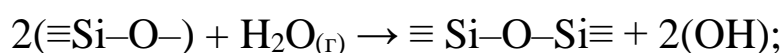
Сульфур вноситься переважно коксом. У доменній печі S присутній в основному у вигляді сполук H_2S та CaS . При цьому по висоті печі відбуваються безперервні оборотні фазові перетворення сполук Сульфуру. Сульфур розчиняється в шлаках з утворенням сульфідів, причому зі збільшенням основності шлаку розчинність 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, N₂ та пари води.

Загальна кількість газів, розчинених у розплаві, називають газонасиченістю шлаку. Газонасиченість доменних шлаків складає 700-900 см³/100 г; у середньому газова фаза містить, об. %: 24–51 CO; 49–76 N₂; вміст H₂O становить 2,6–6,2 мг на 1 г шлаку. У порах крім N₂ і H₂ можуть бути присутніми CO, CO₂ та невелика кількість H₂S.

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 SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, MnO, FeO та SO₃. Хімічний склад доменних шлаків наведено у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Хімічний склад доменних шлаків

Шлак	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	FeO	M ₀
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 SiO₂ та Al₂O₃), основні (з переважанням CaO та MgO) та нейтральні (з вмістом приблизно рівної кількості кислотних та основних оксидів), що оцінюється *модулем основності* M₀, %, 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 SiO₂ 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, Fe₃O₄, TiO₂, CaO через вдосконалення технології.

За співвідношенням основних (CaO, MgO, MnO, FeO) та кислотних (SiO₂, Al₂O₃) 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·SiO₂ (кальцій метасилікат);
- 2CaO·SiO₂ (кальцій ортосилікат);
- 3CaO·2SiO₂ (ранкініт);
- CaO·MgO·2SiO₂ (монтичелліт);
- MgO·SiO₂ (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);

CaS (ольдгаміт).

Найчастішими прикладами ізоморфізму є утворення α -CS і β -CS (псевдоволастоніт і воластоніт). Поліморфізм C_2S має 5 різних модифікацій. З них найбільш вивчені α - C_2S , α' - C_2S (брідигіт), β - C_2S (ларніт) і γ - C_2S (кальціоолівін, шеноніт).

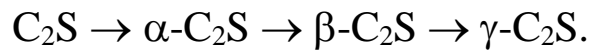
Звичайно, у кожній групі шлаків (основні, кислі, нейтральні) є найбільш характерні для неї мінерали. В основних шлаках: меліліт, що є твердим розчином окерманіту $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ і геленіту $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, а також двокальцієвий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

У кислих шлаках крім меліліту містяться воластоніт β - $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 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 розсипанням шлаку в тонкий порошок, причиною чого є перехід β - C_2S у γ -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 $M_0=1$ міститься приблизно 50–70% кристалітів, а високоосновні шлаки з $M_0=1,3$ 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).

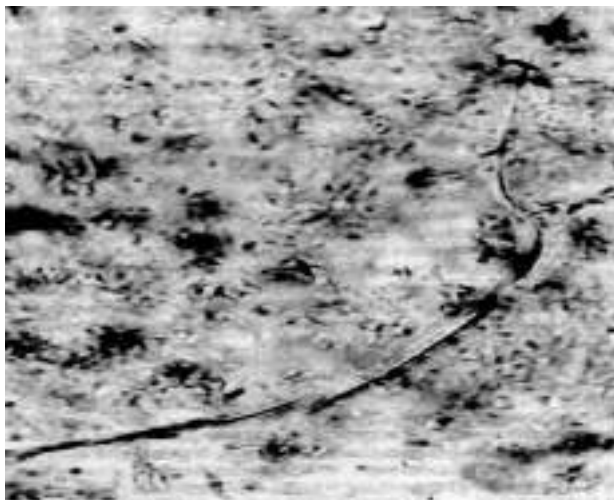


Рис. 4.4. Мікронеоднорідне шлакове скло із включеннями мікрокристалітів

Відповідно до іонної теорії рідкий шлак – це мікронеоднорідний розплав, що складається з простих катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , 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.

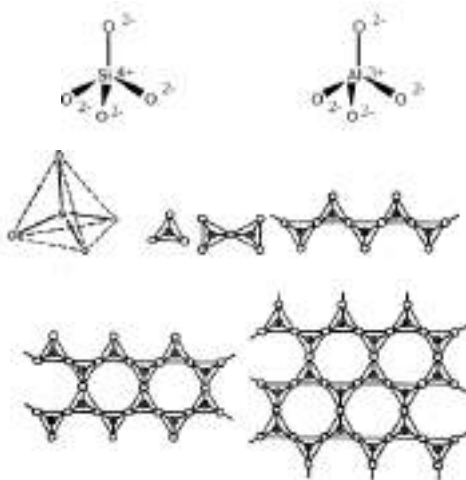


Рис. 4.5. Тетраедри $(\text{SiO}_4)^{4-}$, димери та політетраедричні ланцюги

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.

Активация 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 м³ 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 м³ 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, гідроударних, 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 м³ 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 залізняка 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.

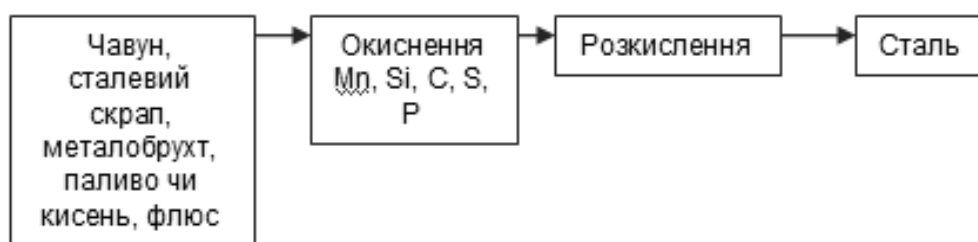


Рис. 4.6. Процеси виробництва сталі

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: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Cr_2O_3 , P_2O_5 , FeO , MnO , FeS , 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.

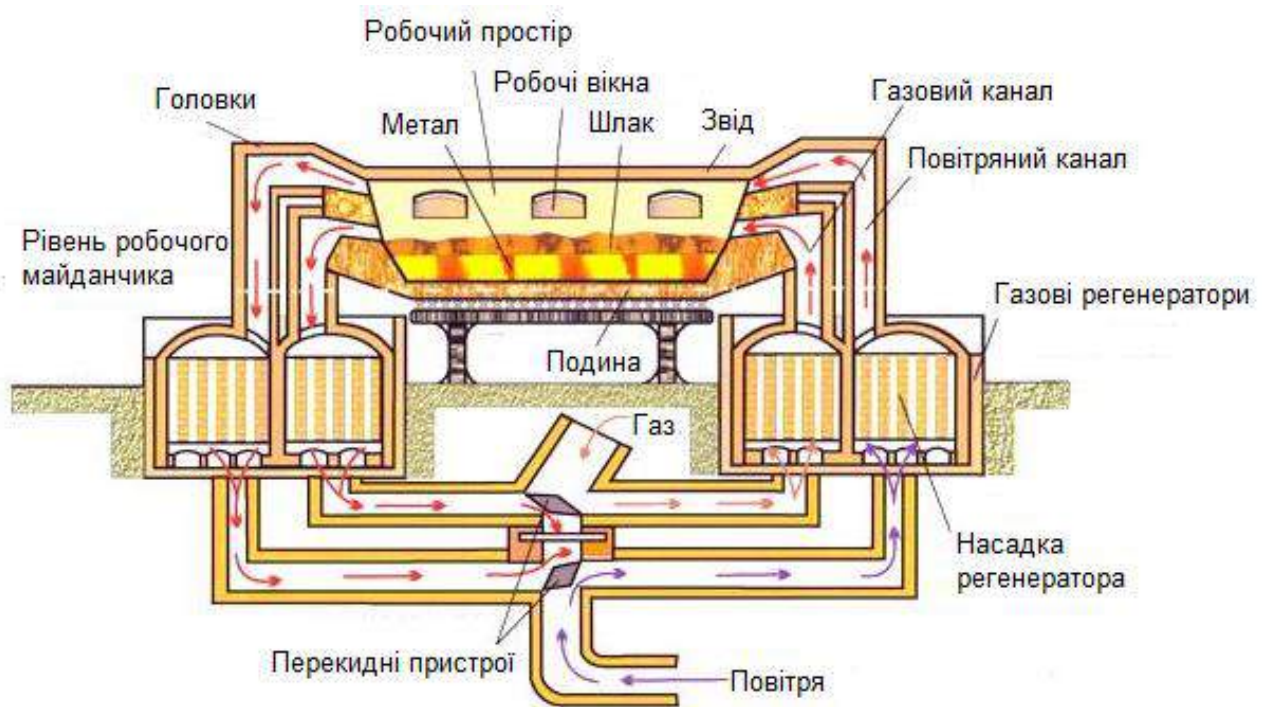


Рис. 4.7. Влаштування мартенівської печі

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: CaO , MgO , FeO , 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 P_2O_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 SiO_2 (50–65%) та основних оксидів: FeO (10–20%) і MnO (10–30%). Критерій кислотності $\text{SiO}_2 : (\text{FeO} + \text{MnO})$, при вмісті 3–15% 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 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 CaS ,

троїліт FeS .

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

Мартенівські шлаки стійкі проти силікатного розпаду. Однак у високоосновних мартенівських шлаках зустрічаються модифікації γ -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 парою 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.

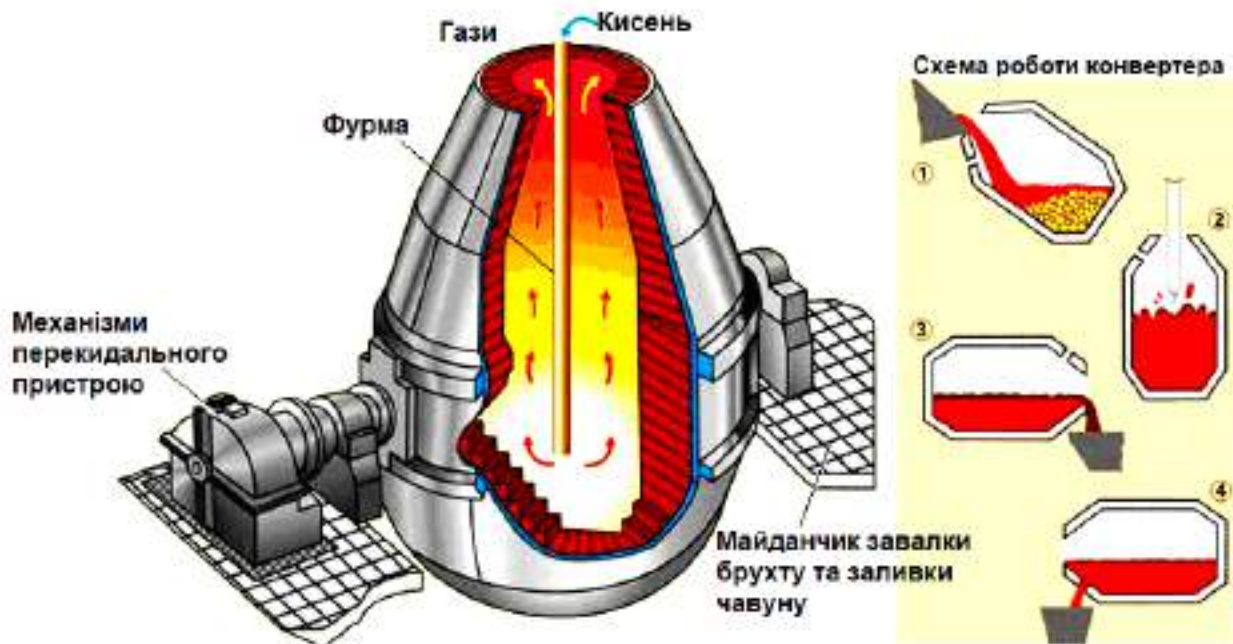


Рис. 4.8. Влаштування кисневого конвертора. Процеси: 1 – завантаження конвертера; 2 – продування киснем; 3 – злив шлаку; 4 – злив сталі

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.

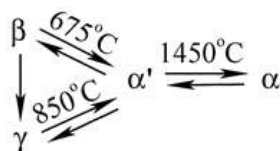
Однак одержання з електросталеплавильних шлаків в'язучих неможливо без додаткового підвищення їх гідравлічної активності, тому вони практично не використовуються для безклінкерних в'язучих речовин.

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, магнезіальний 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 β -форми в γ -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: α , α' (бредигіт), β (ларніт) і γ (шеноніт, кальціоолівін). Три з них мають температурні області стабільного існування: низькотемпературна γ -форма (до 850 °C), α' -форма (850–1450 °C) і високотемпературна α -форма (1450–2130 °C). Четверта β -форма при звичайному тиску немає температурної області стабільного існування, тобто є метастабільною (нижче 675 °C). При охолодженні α' -форма спочатку перетворюється на метастабільну β -форму, а остання у стійку за низької температури γ -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 (β) та бредигіту (α'). β - $2CaO \cdot SiO_2$ є другою за важливістю складовою портландцементу, проте в ньому присутня не чиста фаза, а твердий розчин (беліт) на основі решітки β - $2CaO \cdot SiO_2$. Двокальцієвий силікат у різних поліморфних формах часто входить

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

У портландцементі синтезується саме β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, що має гідравлічну активність, тому необхідно запобігати силікатному розпаду. γ -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 V_2O_5 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , Mn_2O_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 C_2S 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 β -форма C_2S 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 FeO , MnO , Al_2O_3 , MgO та інших зменшує відносний вміст CaO в шлаку, і можливість утворення C_2S знижується. Наприклад, при 15% Al_2O_3 шлак може містити до 50% CaO і бути стійким. Шлак практично не розпадається при вмісті Al_2O_3 вище 11% або 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 C_2S зберігається в нестійкій β -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–Al₂O₃ (рис. 4.9а), CaO–MgO (рис. 4.9б) і CaO–SiO₂ (рис. 4.9в).

На діаграмі в координатах CaO–SiO₂ (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% SiO₂ ці дані справедливі для шлаків з різними концентраціями Al₂O₃ 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/SiO₂ = 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.

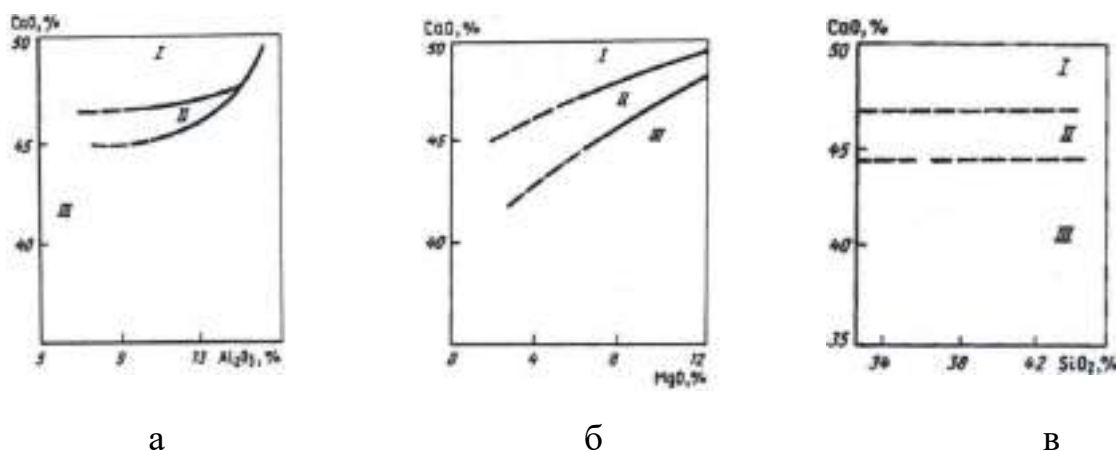
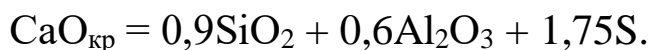
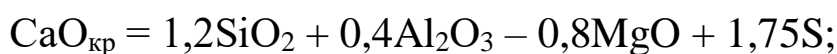
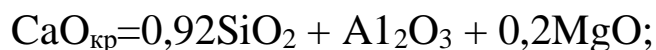


Рис. 4.0. Діаграми Хартмана і Ланге – області існування доменних шлаків, що повністю розпадаються (I), схильних до розпаду (II) та стабільних (III) залежно від вмісту у шлаках: а – Al₂O₃; б – MgO; в – SiO₂

Структурні критерії. Розпад шлаків із C₂S не є неминучим. Встановлено, що шлак із C₂S, що первинно виділився з розплаву, розпадається легше, ніж шлак із C₂S, що виділився з залишкового розплаву. Це пояснюється стабілізацією C₂S, 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 β -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 Na^+ , K^+ , Cl^{4+} , P^{5+} , Mo^{6+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , C^{4+} , B^{3+} , Mn^{2+} , S^{6+} , які не утворюють власних мінералів, а входять до кристалічної решітки C_2S . Алюміній, титан та Fe^{3+} не стабілізують $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Повільно охолоджені шлаки з вторинним C_2S стабільні, якщо в них введено не менше 1% лугу та фосфорного ангідриду. Шлаки з первинним C_2S 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; P_2O_5 – 0,08; SO_3 – 0,5.

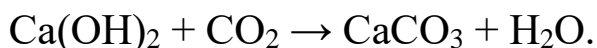
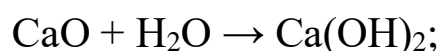
Сульфідний розпад доменних шлаків обумовлений наявністю ольдгаміту CaS , троїліту FeS та алабандину MnS . При взаємодії з водою відбувається повний гідроліз ольдгаміту з утворенням кальцій гідроксиду та виділенням сірководню:



Сульфіди Мангану та Феруму(II) також гідролізуються в нейтральному середовищі. Гідроліз MnS та 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 FeO чи 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)₂, що утворюється:



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

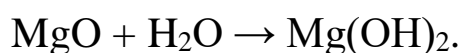
Основним джерелом вільного вапна в шлаку є неасимільоване вапно, що додається по ходу плавки великими фракціями. Іншим джерелом CaO в основних мартенівських шлаках є розкладання трикальцієвого силікату на C₂S і CaO:



При збільшенні швидкості охолодження, зниженні основності (CaO/SiO₂) 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-C₂S, найчастіше P₂O₅. Встановлено, що у сталеплавильних шлаках, що містять понад 0,5% P₂O₅, β-C₂S стійкий. Близько половини електросталеплавильних шлаків при охолодженні на повітрі піддається мимовільному розпаду через перехід β-C₂S 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 магнезіальний розпад спостерігається у шлаках навіть при розробці старих відвалів.

Залізистий розпад сталеплавильних шлаків відбувається за рахунок гідролізу FeS:



Стійкість шлаків проти залізистого 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 C₂S у β- та γ-формі; шлак піддається силікатному розпаду, при цьому утворюється високодисперсний порошок β-C₂S з питомою поверхнею до 2000 см²/г.

Окрім C₂S 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 FeSiO_3) твердого розчину ряду $\text{MgSiO}_3\text{--FeSiO}_3$. Крім піроксенів у шлаках зустрічаються сульфіди (переважно піротин), периклаз 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 CaO , у результаті посилюється можливість утворення силікатної фази за рахунок взаємодії CaO з кремнеземом шлаку. Таким чином, нікелеві шлаки є сировиною для змішаних в'язучих речовин (автоклавної 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.

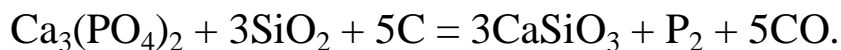
Відвальні шлаки представлені мінералами групи піроксенів (діопсид-геденбергіт), фаялітом Fe_2SiO_4 . Близько 30% цих мінералів знаходиться у склоподібній фазі.

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 автоклавної 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: $M_0 = 1\text{--}1,3$; 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

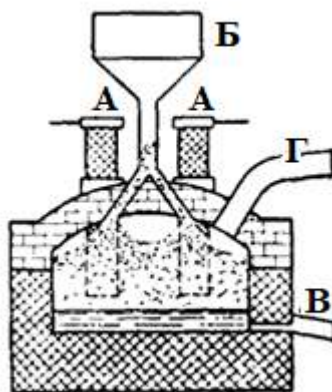


Рис. 4.10. Електропіч для одержання фосфору: А – вугільні електроди; Б – завантаження суміші фосфорної сировини, піску та коксу; В – виведення рідкого шлаку; Г – виведення парів фосфору

переважанням прозорого безбарвного скла (90–98%) метасилікатного складу з мікронеоднорідною будовою; кристалічна фаза – псевдоволластоніт $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Відношення CaO до SiO_2 у шлаках коливається від 1 до 1,3.

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

SiO_2 не менше 38;

$\text{CaO} + \text{MgO}$ не менше 3; P_2O_5 трохи більше 2,5;

Al_2O_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;

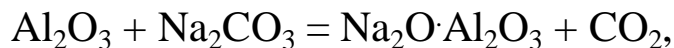
Fe_2O_3 – 24–48;

CaO – 8–15;

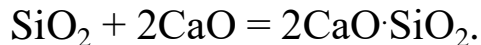
Na₂O – 4–7.

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% SiO₂) бокситів з кремнієвим модулем менше 5–7 і з нефелінових руд (нефелін (Na,K)AlSiO₄). 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 Na₂CO₃, отримуючи пульпу з вологістю 40%. При нагріванні алюміній оксид перетворюється на водорозчинний натрій алюмінат:

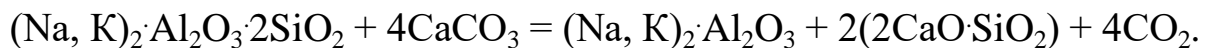


а кремнезем зв'язується в малорозчинні силікати:



З содою реагує також Fe₂O₃ бокситу, утворюючи Na₂O·Fe₂O₃. 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 Na₂O і K₂O, 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 $K_{\text{я}}$?

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 механізми 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

УМОВИ РОЗМІЩЕННЯ ШЛАКІВ ЧОРНОЇ МЕТАЛУРГІЇ У НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

5.1. Майданчики тимчасового складування шлаків чорної металургії

Тимчасове зберігання відходів на виробничій території призначається:

- для селективного збору та накопичення окремих різновидів відходів;

- для використання відходів у подальшому технологічному процесі з метою знешкодження (нейтралізації), часткової або повної переробки та утилізації на допоміжних виробництвах.

Накопичення та тимчасове зберігання промвідходів на виробничій території здійснюється за цеховим принципом чи централізовано. При цьому зберігання твердих промвідходів IV класу небезпеки дозволяється навалом, насипом, у вигляді гряд.

При тимчасовому зберіганні відходів у нестационарних складах, на відкритих майданчиках без тари (навалом, насипом) або у негерметичній тарі повинні дотримуватися такі *загальні умови*:

- тимчасові склади та відкриті майданчики повинні розташовуватися з підвітряної сторони по відношенню до житлової забудови;

- поверхня відходів, що зберігаються насипом, або у відкритих приймачів-накопичувачів повинна бути захищена від впливу атмосферних опадів і вітрів (укриття брезентом, обладнання навісом і т.д.);

- поверхня майданчика повинна мати штучне водонепроникне та хімічностійке покриття (асфальт, керамзитобетон, полімербетон, керамічна плитка та ін.);

- по периметру майданчика має бути передбачена обвалівка та відокремлена мережа зливнестоків з автономними очисними спорудами; допускається її приєднання до локальних очисних споруд відповідно до технічних умов;

- надходження забрудненої зливи з цього майданчика у загальноміську систему дощової каналізації або скидання у найближчі водоймища без очищення не допускається.

Розміщення відходів у природних або штучних за нижчими рельєфу (виїмки, котловани, кар'єри та ін.) допускається тільки після проведення спеціальної підготовки ложа на підставі передпроектних опрацювань.

Шлаки можуть складуватися як на території основного підприємства, так і за його межами у вигляді спеціально спланованих відвалів та сховищ.

Критерієм граничного накопичення промислових відходів на території промислової організації є вміст специфічних для даного відходу шкідливих речовин у повітрі на рівні до 2 м, який не повинен бути вище 30 % від ГДК у повітрі робочої зони.

Гранична кількість відходів при відкритому зберіганні визначається у міру накопичення маси відходів у встановленому порядку. Періодичність вивезення накопичених відходів спеціально обладнаним транспортом із території підприємства регламентується встановленими лімітами накопичення промислових відходів, визначених у проекті поводження з відходами.

Шлаки чорної металургії мають IV клас небезпеки. Виходячи з цього розміщення шлаків у навколишньому середовищі, в тому числі на території підприємства, на якому вони утворилися, передбачає ті ж умови, що й умови розміщення ТПВ на полігонах. Майданчики розміщення шлакових відходів чорної металургії повинні бути інженерною спорудою, що забезпечує захист об'єктів біосфери від забруднень.

Для зниження гідростатичного напору фільтрату на майданчик, мінімізації об'ємів його просочування в ґрунтові води та запобігання розтіканню фільтрату за межі дамби передбачається влаштування гідротехнічних споруд – *системи протифільтраційного захисту* основи, що складається з протифільтраційного екрану та системи збору та відведення фільтрату.

Типова схема конструкції необхідної системи протифільтраційного захисту основи майданчика складування шлаків представлена на рис. 5.1. Протифільтраційний екран



Рис. 5.1. Система протифільтраційного захисту майданчика складування шлакових відходів

призначається для покриття всього майданчика з метою запобігання надходженню фільтрату до підземних горизонтів.

Грунтові екрани. За нормативно-методичними вимогами до основи полігону розміщення твердих побутових відходів, воно має мати шар зв'язаного ґрунту (наприклад, глини у природному стані з коефіцієнтом фільтрації води не більше $0,00001$ см/с та товщиною не менше $0,5$ м). Майданчик для складування шлакових відвалів має задовольняти тим самим вимогам.

Якщо ґрунти характеризуються коефіцієнтом фільтрації більше $0,00001$ см/с, необхідне влаштування штучних водонепроникних екранів для захисту ґрунтових вод від впливу фільтрату.

Для перешкоди поширення шкідливих речовин у ґрунтовому середовищі майданчик складування шлакових відвалів повинен мати коефіцієнт фільтрації не більше 10^{-7} м/с.

Мінімальна потужність геологічного бар'єру повинна становити не менше 1 м. Якщо ця умова неможлива, необхідне укладання одношарового глинистого екрану завтовшки не менше $0,5$ м з коефіцієнтом фільтрації не більше 10^{-7} м/с. Поверх екрану укладається захисний шар із місцевого ґрунту, товщиною $0,2-0,3$ м.

Штучні захисні екрани повинні мати:

- механічну міцність до навантажень, що можуть виникнути під час будівництва та експлуатації об'єкта;
- хімічну стійкість до інгредієнтів фільтрату, що утворюється з відходів;
- фізичну стійкість до перепадів температур, які можуть мати місце за різних кліматичних умов;
- достатню водонепроникність для утримання фільтрату на майданчику.

Основну складність проектування системи протифільтраційного захисту представляє підбір матеріалу та конструкції протифільтраційного екрану, оскільки після укладання екрану, початку та завершення прийому на майданчик відходів він не підлягає ремонту та, тим більше, заміні. У той же час, потенційна небезпека забруднення навколишнього середовища при складуванні шлакових відходів існує більше 50 років. Тому протифільтраційний екран повинен мати необхідні постійні в часі властивості, щоб забезпечити довготривалий захист від надходження шкідливих речовин в навколишнє середовище.

Мінімальний ізоляційний шар може бути утворений з рівноцінних глинам *мінеральних матеріалів (кераміки)*, що укладаються з ущільненням у два шари та забезпечують коефіцієнт фільтрації не більше 10^{-7} м/с при градієнті напору $i = 30$, тобто відношенні тиску води до товщини ґрунту, що фільтрує (рис. 5.2).

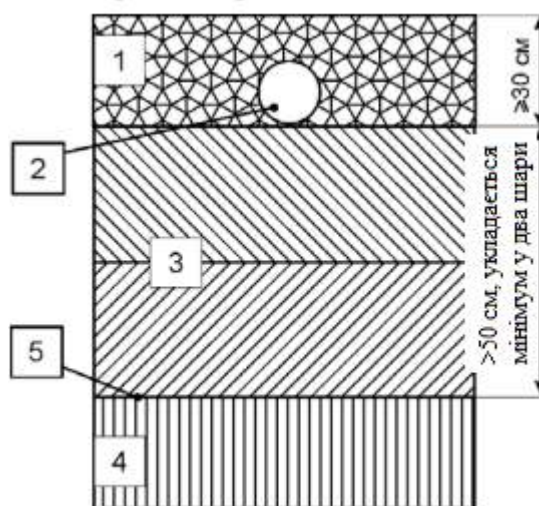


Рис. 5.2. Структура керамічного екрану: 1 – дренажний шар; 2 – дренажна труба; 3 – мінеральний ізоляційний шар; 4 – геологічний бар'єр; 5 – планувальна позначка основи карти

Для ізоляції основи майданчику можуть застосовуватися *ґрунтобитумні екрани* товщиною від 0,2 до 0,4 м, оброблені органічними в'язучими або відходами нафтопереробної промисловості, або подвійним просоченням бітуму, залежно від складу відходів та кліматичних умов. З метою отримання такого екрану мінеральний глинистий ґрунт обробляється на глибину 10–15 см рідким бітумом або нафтою з додаванням цементу та ущільнюється гладкими катками.

Зазвичай для захисту від інфільтрації віджимних вод у підземні водоносні горизонти влаштовують *комбіновані екрани* із водотривких матеріалів – природних (глини, суглинки) та штучних (плівкові покриття із пластмаси, продуктів та відходів нафтохімічної промисловості – бітумів, смолистих матеріалів тощо). Такі комбіновані екрани складаються із трьох шарів глини, укладених із ущільненням. Коефіцієнт фільтрації $5 \cdot 10^{-7}$ м/с при градієнті напору $i = 30$. Синтетична гідроізоляція має бути виконана з рулонних гідроізоляційних матеріалів завтовшки не менше 2,0 мм. Для захисту синтетичної гідроізоляції на її поверхні розташовується шар дрібного піску товщиною не менше 0,15 м або рівноцінні матеріали – геотекстилі (рис. 5.3).

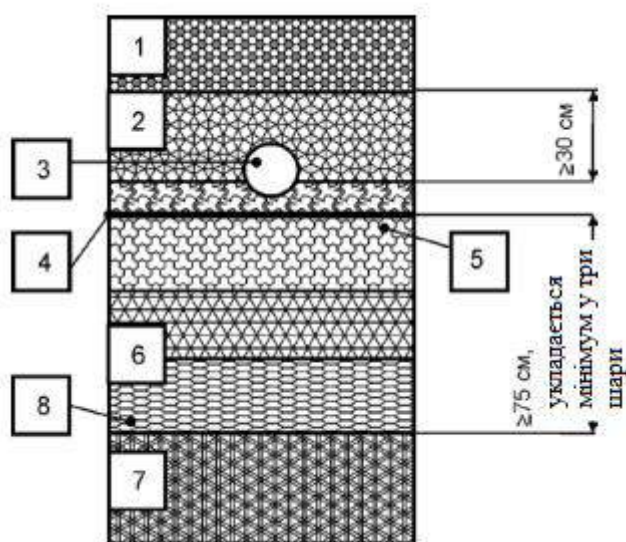


Рис. 5.3. Конструкція комбінованого керамічного екрану:
 1 – дренажний шар; 2 – захисний шар; 3 – дренажна труба;
 4 – ізоляційний шар; 5 – мінеральний ізоляційний шар
 (верхній); 6 – мінеральний ізоляційний шар (нижній);
 7 – геологічний бар'єр; 8 – планувальна позначка основи карти

Також застосовуються *штучні полімерні екрани*:

- екран двошаровий із латексу. Екран складається з планувального шару, що підстиляє, товщиною 0,3 м, шару латексу, проміжного шару з піщаного ґрунту 0,4 м, другого шару латексу і захисного шару з дрібнозернистого ґрунту товщиною 0,5 м;
- екран з поліетиленової плівки, стабілізованої сажею, двошаровий. Двошаровий екран складається з підстиляючого шару – глинистого ґрунту товщиною не менше 0,2 м, двох шарів

поліетиленової плівки, стабілізованою сажею, товщиною 0,2 мм. Між шарами плівки влаштовується дренажний шар із крупнозернистого піску, товщиною 0,4 м. На верхній шар плівки укладається захисний шар ($h = 0,5$ м) піщаного ґрунту з частинками максимальної крупності до 5 мм. Допускається застосування одношарових штучних екранів без дренажу фільтрату за сприятливих гідрогеологічних умов ділянки складування: рівень ґрунтових вод не менше 6 м від поверхні основи робочих карт;

– плівковий екран із поліетилену високого тиску товщиною 1,5–2,5 мм.

При влаштуванні плівкових екранів один із захисних шарів (підстилаючий або покриваючий) повинен бути виконаний з глинистого ґрунту (глина, суглинок), що дозволяє локалізувати дефекти, що виникають під час виробництва або укладання плівки. Після укладання на поверхню підкладки матеріал має бути захищений від руйнування зверху пластмасовим або гравійним дренажним шаром.

В даний час як гідроізоляційні екрани широко застосовуються синтетичні матеріали. Наприклад, карбофол та секутекс.

Карбофол – це ізолююче покриття, що виготовляється з поліетилену високої щільності низького тиску. Карбофол як геомембрана забезпечує повну ізоляцію від різних рідин, у тому числі токсичних. Застосування карбофолу як складової гідроізоляції основи захищає ґрунтові води від забруднення.

Секутекс являє собою голкопробивний штапельно-волокнистий нетканий геотекстильний матеріал, що використовується як розділовий, фільтруючий, захисний і дренажний шар. Він виготовлений зі 100 % синтетичного волокна, що забезпечує його довговічність. Секутекс застосовується як захисний шар. Він захищає геомембрану від механічних пошкоджень.

У деяких випадках (за високого стояння ґрунтових вод, високої токсичності відходів, неможливості виконання робіт з розробки ґрунту, у складних інженерно-геологічних умовах тощо) замість захисних екранів або спільно з ними можуть застосовуватися різні види протифільтраційних завіс. Принцип огороження полягає в тому, що вертикальні ізоляційні стіни зв'язуються в природну перешкоду для ґрунтових вод або штучно створені ізоляційні яруси.

Доступна чи технічно доцільна глибина таких ізоляційних стін залежить від наступних факторів:

- характеристики ґрунту;
- потужності пристрою;
- здатності введення окремих елементів у ґрунт;
- товщина стіни.

5.2. Розміщення відходів чорної металургії на полігонах

5.2.1. Загальні умови розміщення шлаків на полігонах

Об'єкти складування відходів виробництва та споживання призначаються для тривалого їх зберігання за умови забезпечення санітарно-епідеміологічної безпеки населення на весь період їх експлуатації та після закриття.

Не допускається розміщення полігонів на територіях, що заболочуються і підтоплюються.

Розміщення відходів біля об'єкта здійснюється різними способами: терасами, териконами, грядами, в котлованах, траншеях, цистернах, ємностях, накопичувачах, на картах, платформах.

Тверді промислові відходи IV класу небезпеки, такі як шлаки чорної металургії можуть вивозитися на міські полігони складування побутових відходів і застосовуватися як ізолюючий інертний матеріал у середній та верхніх частинах карт полігону. Прийом твердих промислових відходів IV класу небезпеки на ділянку поховання токсичних промислових відходів допускається при відповідному техніко-економічному обґрунтуванні. Без обмеження в кількості на полігони приймаються і використовуються як ізолюючий проміжний шар шлаки, що мають однорідну структуру, з розміром фракцій менше 250 мм за умови збереження у фільтраті рівня біохімічного споживання кисню (БПК₂₀) на рівні 100–500 мг/л, ХПК – трохи більше 300 мг/л.

Відходи виробництва та споживання III–IV класу небезпеки дозволяється складувати разом із ТПВ у співвідношенні не більше 30% від маси ТПВ при вмісті в їх водній витяжці хімічних речовин, комплексний вплив яких за рівнем споживання кисню (БПК₂₀ та ГПК) не перевищує 4000–5000 мг/л, що відповідає фільтрату ТПВ.

Об'єкти мають бути забезпечені централізованими мережами водопостачання та каналізації, допускається використання привізної води для господарсько-питних цілей відповідно до санітарно-епідеміологічного висновку. Для очищення поверхневого стоку та дренажних вод передбачаються локальні очисні споруди.

Для запобігання потраплянню забруднень у водоносний горизонт та ґрунти передбачається гідроізоляція дна та стін ложа ущільненими глинистими, ґрунтобитумно-бетонними, асфальтобетонними, асфальто-полімербетонними та іншими матеріалами, що мають санітарно-епідеміологічний висновок.

На полігоні виконуються такі основні види робіт: прийом, складування та ізоляція відходів.

5.2.2. Складування відходів на робочій карті

Вивантажені з машин відходи складуються на робочій карті. *Робоча карта* – частина території полігону, на якій виконуються роботи за добу. Не допускається безладне складування відходів по всій площі полігону, за межами майданчика, відведеного на добу. Встановлюються такі розміри робочої карти: ширина 5 м (для траншейних карт – 12 м), довжина 30–150 м. Бульдозери зсувають відходи на робочу карту, створюючи шари заввишки до 0,5 м. За рахунок 5–10 ущільнених шарів створюється вал з пологім укосом висотою 2 м над рівнем майданчика розвантаження сміттєвозів. Вал наступної робочої карти «насувають» до попереднього (складування *методом «насуву»*). За цього методу відходи укладають знизу вгору (рис. 5.4).

Ущільнений шар відходів висотою 2 м ізолюється шаром ґрунту 0,25 м (забезпечуючи ущільнення в 3,5 рази і більше допускається ізолюючий шар товщиною 0,15 м). Розвантаження машин перед робочою картою має здійснюватися на шарі відходів, з часу укладання та ізоляції якого пройшло більше 3 місяців. У міру заповнення карт фронт робіт відступає від відходів, покладених у попередню добу.

Складування відходів *методом зіштовхування* здійснюється зверху вниз. Висота укосу має бути не більше 2,5 м. При методі зіштовхування на відміну від методу насуву транспорт розвантажуються на верхній ізольованій поверхні робочої карти, утвореної в попередній день (рис. 5.5). У міру заповнення карт

фронт робіт рухається вперед по покладених у минулу добу відходах.

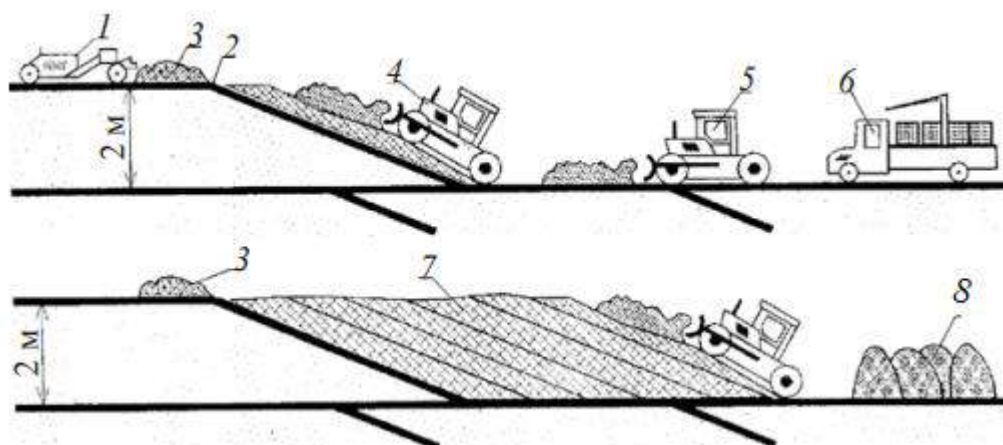


Рис. 5.4. Укладання відходів методом «насуву» (знизу вгору): 1 – скрепер, що доставляє ґрунт; 2 – ізолюючий шар; 3 – ґрунт для ізоляції; 4 – бульдозер, що ущільнює відходи; 5 – бульдозер, що транспортує відходи від місця вивантаження із самоскида до робочої карти; 6 – машина на місці вивантаження; 7 – укладання похилих шарів; 8 – вивантажені відходи

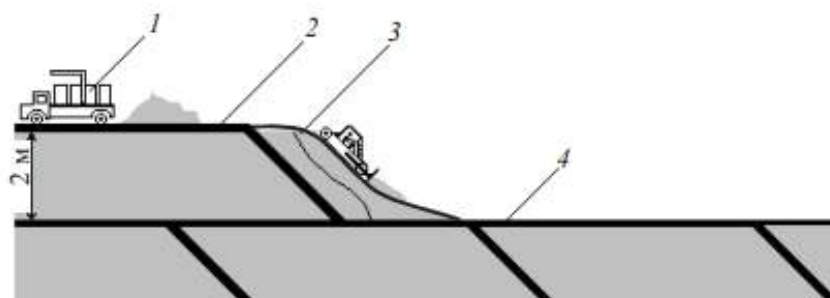


Рис. 5.5. Укладання відходів методом «зіштовхування» (згори донизу): 1 – машина на місці розвантаження; 2 – ізоляція, нанесена у попередній день; 3 – ущільнення відходів на робочій карті; 4 – ізоляція, нанесена 0,5–1 рік тому

Для забезпечення рівномірного просідання тіла полігону необхідно двічі на рік виконувати контрольне визначення ступеня ущільнюваності відходів. Проміжна та остаточна ізоляція ущільненого шару відходів здійснюється ґрунтом. При складуванні відходів на відкритих, незаглиблених картах проміжна ізоляція у теплу пору року здійснюється щодобово, у холодну пору року – з інтервалом не більше трьох діб. Шар проміжної ізоляції складає 0,25 м.

5.2.3. Контроль дотримання вимог охорони навколишнього середовища

Дотримання послідовності основних операцій з експлуатації полігонів (рис. 5.6) забезпечує виконання вимог охорони довкілля.

Контроль за забрудненням ґрунтових вод здійснюється за допомогою взяття проб із контрольних колодязів, свердловин або шурфів, закладених по периметру полігону. Попередньо роблять відкачування або водовідлив (вода в контрольних колодязях, свердловинах і шурфах застоюється). Регулярному очищенню підлягають водовідвідні канали, забруднення з яких можуть потрапити у поверхневі води.

Щоб унеможливити несанкціоноване складування відходів, що містять радіонукліди, при надходженні на полігон відходи проходять *радіаційний дозиметричний контроль*.

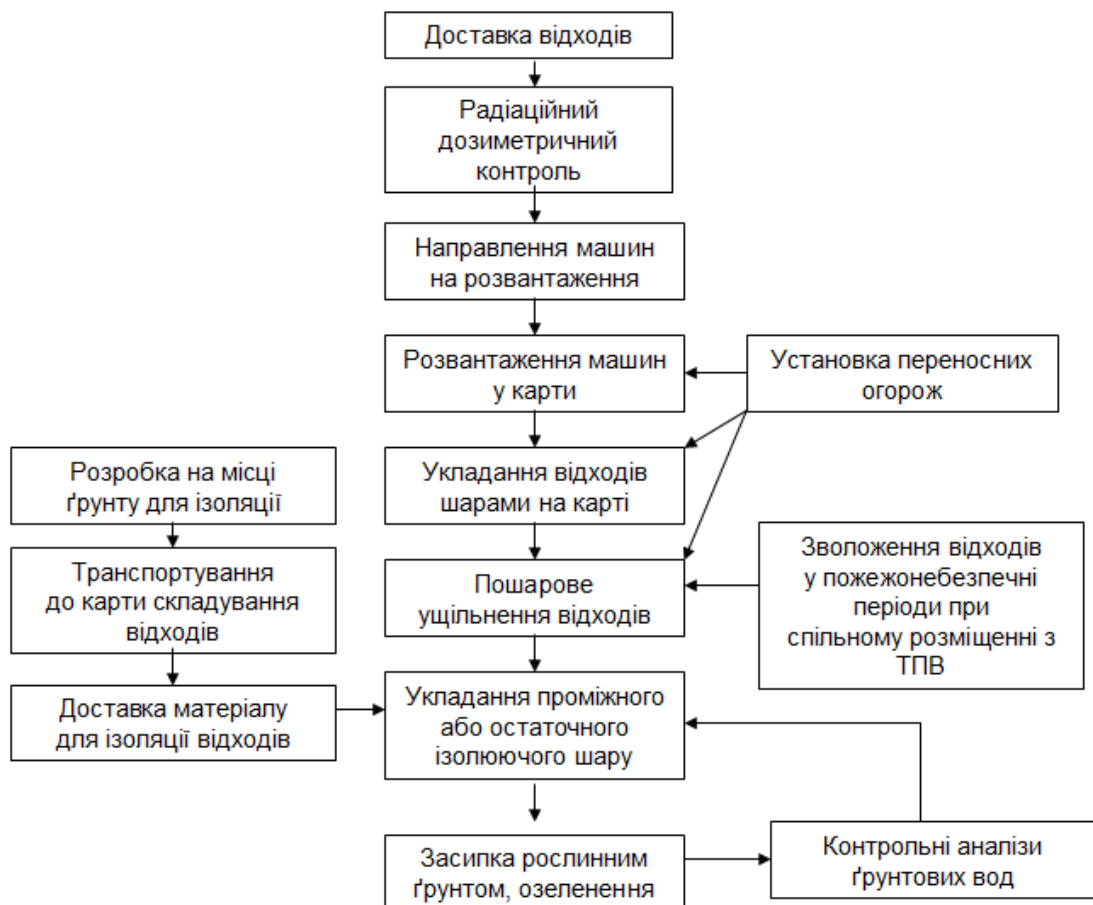


Рис. 5.6. Основні технологічні операції під час експлуатації полігонів

Промислові відходи (ПВ), що допускаються для спільного складування з ТПВ, повинні відповідати наступним вимогам: мати вологість не більше 85 %, не бути вибухонебезпечними і самозаймистими. Основною *санітарною умовою* є вимога, щоб токсичність суміші промислових і побутових відходів не перевищувала токсичності побутових відходів за даними аналізу водної витяжки.

Промислові відходи IV класу небезпеки, що приймаються без обмежень у кількісному відношенні та використовуються як ізолюючий матеріал повинні мати вміст токсичних речовин у водній витяжці (1 л води на 1 кг відходів) на рівні фільтрату з твердих побутових відходів, а за інтегральними показниками – біохімічної потреби у кисні (БПК₂₀) та хімічної потреби у кисні (ХПК) – не вище 300 мг/л; мати однорідну структуру розміром фракцій менше 25 см.

5.2.4. Дренажна система збору та відведення фільтрату

Для відведення фільтрату з тіла полігону або з майданчика складування шлакових відходів чорної металургії поверх екрану влаштовується спеціальна система водовідведення. Передбачається система нагірних каналів та дощова каналізація, а для відведення фільтрату – *дренажна система*. По всьому периметру зони поховання передбачені кільцевий канал та кільцевий вал заввишки не менше ніж 2 м.

Водонепроникна основа робочого тіла полігону або майданчика тимчасового складування виконується з ухилом так, щоб потік фільтрату стікав до дренажної траншеї, звідки самопливом надходив у приймальну криницю насосної станції. З насосної станції фільтрат передається або на очищення, або на полив робочого тіла полігону, або майданчики, в періоди, коли їх зволоження потрібне (рис. 5.7).

Існує кілька схем облаштування дренажних систем. За однією з них з метою покращення збору фільтрату та видалення його за межі робочого тіла полігону використовується система дренажних труб, покладених у траншеї, засипані фільтруючим матеріалом (рис. 5.8). Система дренажних труб більш ефективна, ніж дренажна траншея в зниженій частині основи полігону, оскільки вона виключає накопичення значних об'ємів фільтрату в

тілі полігону, знижує гідростатичний тиск на водонепроникний екран, що зменшує ймовірність можливої інфільтрації у підземні горизонти. По дренажних трубах фільтрат надходить у контрольню-регулюючі ставки. Цільове призначення контрольню-регулюючого ставка:

- накопичення всіх видів стічних вод полігону (фільтрату, забруднених зливових та господарсько-побутових вод);
- усереднення складу стоків та рівномірна подача їх на очисні споруди;
- первинне очищення стоків в результаті тривалого відстоювання.

Контрольню-регулюючий ставок повинен мати протифільтраційний захист. Конструкція фільтраційного екрану ставка аналогічна конструкції протифільтраційного захисту

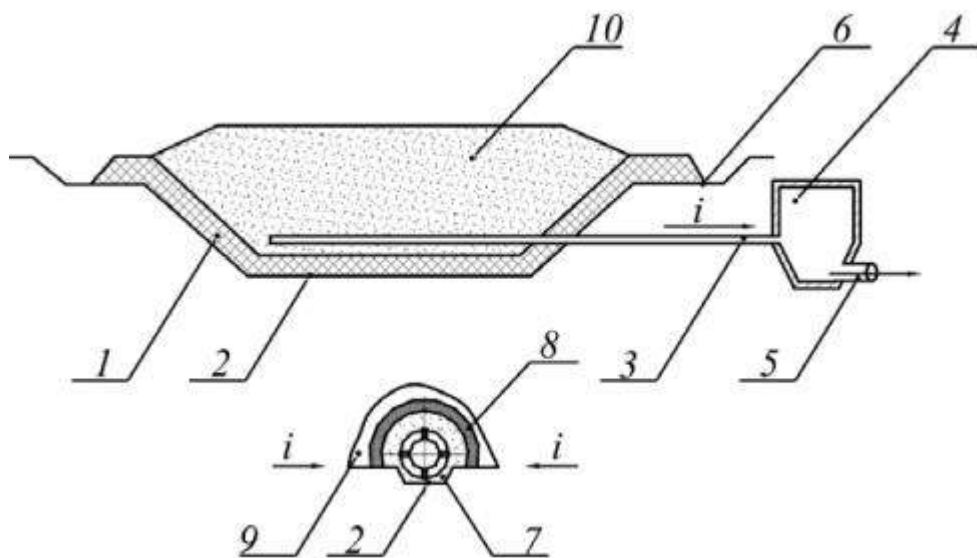


Рис. 5.7. Система збирання фільтрату високонавантажуваних полігонів:
 1 – гідроізолюючий екран; 2 – дренажна перфорована труба; 3 – дренажна (неперфорована) труба; 4 – закрита труба-колектор; 5 – випуск із колектора в резервуар-накопичувач або на перекачування; 6 – нагірна канава; 7 – щєбінь фракції 20–40 мм; 8 – щєбінь фракції 5–20 мм; 9 – піщане засипання; 10 – тіло полігону

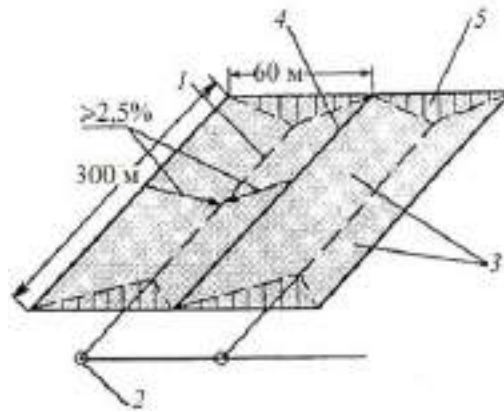


Рис. 5.8. Система збирання дренажних вод на полігоні: 1 – дренажна труба; 2 – колодязі для збирання дренажних вод; 3 – робоче поле; 4 – верхня частина робочого поля (вододіл); 5 – максимальний ухил 1:3

основи полігону. З контрольно-регулюючого ставка за допомогою насосних станцій вода перекачується на очисні споруди. Проблема відведення зливових вод із поверхні полігону вирішується за допомогою нагірних каналів, лотків, перепускних труб.

Розглянуті схеми розміщення металургійних шлаків дозволяють мінімізувати шкідливий вплив на довкілля при короткочасному та довгостроковому зберіганні. Багаторічна практика складування відходів металургії на непідготовлених майданчиках призвела до забруднення ґрунту, підземних вод та поверхневих водойм, що не тільки межують із шлаковідвалами, а й значно віддалені від них. У разі використання стратегії сталого розвитку необхідно припинити використання непідготовлених майданчиків навіть для тимчасового розміщення відходів металургії.

5.3. Вплив шлаків на компоненти навколишнього природного середовища

5.3.1. Екологічна характеристика технологічних металургійних процесів

Розвиток людського суспільства відбувається у постійній взаємодії з природою. Вплив людини на довкілля неминуче, воно посилюється у міру розвитку продуктивних сил і збільшення маси речовин, що залучаються до господарського обороту. В даний час вплив людини на природу набуває такі масштаби, що в окремих регіонах можливі порушення відносної рівноваги, що існує в

природі, причому ці порушення можуть стати незворотними. При цьому чим менш досконала технологія і чим менша увага (у правовому, адміністративному, виховному та інших відносинах) цим проблемам приділяється, тим більші втрати, часто непоправні, зазнає все суспільство. Тому в даний час промислово розвинені країни витрачають значні кошти, що досягають 2,0–2,5% по відношенню до валового національного продукту на вирішення проблем, пов'язаних з охороною природи.

Однією з галузей, до діяльності якої в екологічному плані людство ставить серйозні претензії, є металургія. Екологічну безпеку виробництва прийнято оцінювати з урахуванням землеємності, ресурсомісткості та відхідності. За рівнем екологічної небезпеки для навколишнього середовища чорну металургію можна порівняти з хімічною, нафтохімічною промисловістю і теплоенергетикою. За ступенем збитків, завданих навколишньому середовищу, чорна металургія займає друге місце серед галузей промисловості після паливно-енергетичного комплексу, відрізняючись високою ресурсоемністю та, як наслідок, великими об'ємами відходів.

Погіршення якості довкілля веде до зростання захворюваності населення. На думку медиків, більше половини всіх хвороб пов'язано з шкідливим впливом хімічних і фізичних чинників середовища. Сьогодні в чорній металургії часто може виявитися доцільнішим застосувати процес, що менш забруднює довкілля, ніж контролювати з великими витратами рівень забруднень традиційних процесів та організувати боротьбу із цими забрудненнями.

У галузях металургії великим попитом користується розробка маловідходних технологій. Під маловідходним розуміється виробництво, шкідливий вплив якого на навколишнє середовище не перевищує рівня, допустимого санітарними нормами, але певна частина відходів все ж таки має місце, відповідно, є відвали, поховання відходів тощо.

Водоспоживання. Металургія, поряд з хімією, – одна з водоспоживаючих галузей промисловості. Чорна металургія споживає 13–15% загальної кількості води, яка витрачається усіма галузями промисловості. Незважаючи на заходи щодо ефективного використання оборотної води, що вживаються, більше 4 % загального споживання води з природних джерел припадає на

чорну металургію. В даний час питома витрата води на 1 т сталі, включаючи всі технологічні операції з видобутку та підготовки руди, коксу, а також подальшого переділу чавуну в сталь, а далі – в прокат, труби, металовироби і т.д., перевищує 260 м³. На жаль, це число включає значну кількість води із природних джерел. Важлива роль у проблемі раціонального використання та охорони водних ресурсів належить нормуванню водоспоживання та водовідведення, використанню нетрадиційних джерел водопостачання, таких як поверхневий стік, стічні води міст після біологічного очищення.

Чорна металургія – одна з галузей промисловості, що *споживає величезну кількість матеріалів*, що за своєю масою значно перевищують масу готового продукту. Серед відходів металургійного виробництва особливе місце посідають шлаки. Кількість шлаків, що утворюються, дуже велика. Металургійні шлаки містять низку компонентів, які можуть бути ефективно використані. Тому шлакопереробка та утилізація металургійних шлаків набула в цивілізованому світі широкого поширення, і сьогодні на більшості металургійних заводів Європи та Америки не тільки утилізуються всі шлаки, що утворюються, а й розробляються старі шлакові відвали. У шлакових відвалах зберігаються сотні мільйонів тонн шлаку, відвали займають значні площі. Переробка та використання шлаків (і уловленого плавильного пилу) в даний час являють собою самостійну підгалузь металургійного виробництва.

Металургійні шлаки і пил мають такі властивості: агрегатний стан – твердий, небезпечні властивості – токсичні; клас небезпеки для довкілля – IV.

Відвали металургійних виробництв є техногенними об'єктами, які можна досліджувати як об'єкти з вивчення високотемпературних процесів мінерагенезу та осклування – аналог вулканічної діяльності. За мінеральним складом та структурно-текстурними особливостями шлаки металургійних виробництв можна порівняти з природними вулканічними утвореннями (аналог продуктів вулканічної діяльності). Так, наприклад, структура спініфлекс, утворення футляроподібних, скелетних і дендритних кристалів типові для вулканічних гірських порід, зокрема базальтів, і свідчать про те, що відбувалося швидке охолодження розплаву з утворенням скла та кристалів у ньому. Такі ж структурні особливості властиві шлакам металургійного

виробництва. Дослідження металургійних шлаків може дати розуміння процесів утворення вулканічних гірських порід.

Як і у випадку гірських порід, при вивітрюванні шлаків (у відвалах тощо) у них виникають вторинні мінерали: портландит, кальцит, гіббсит, ферум гідроксиди, сірка, гіпс, опал та ін.

Відмінною рисою шлаків є відсутність поширеного в гірських породах кварцу, навіть у шлаках найбагатших за SiO_2 . Це пояснюється високими температурами кристалізації шлаків.

Для скла литих шлаків характерна висока залозистість, що зумовлює їх нестійкість у гіпергенних умовах. У процесі руйнування такого скла у навколишнє середовище крім Fe і Si у значних кількостях надходять Zn, Ca, K, S, P, Mg.

5.3.2. Вплив металургійного виробництва на атмосферне повітря

Структура техногенних утворень залежить від виду та умов складування відходів. На великих металургійних комбінатах відходи складують за видами виробництв: доменні та сталеплавильні шлаки та виробниче сміття. На малих заводах зазвичай влаштовують загальні відвали, часто змішуючи шлаки зі сміттям. При зберіганні відходів відбуваються процеси, що змінюють властивості вихідної відвальної маси, хімічний, мінеральний та гранулометричний склад, міцність, щільність та ін.

За фізико-технічною оцінкою складові техногенних утворень можна віднести до штучно змінених зв'язаних порід, придатних для виїмково-вантажних та транспортних робіт. За рівнем зв'язності вони ближчі до зв'язно-сипуче зруйнованих порід. Гранулометричний склад техногенних утворень залежить від виду шлаку, способу збирання, первинної переробки, умов утримання та термінів зберігання відвальної маси. У відвалах, де складують шлак, минаючи первинну переробку, переважають крайні класи: >120 та <10 мм. Тут велика кількість включень металу та негабаритного шлаку.

За час існування металургійних заводів поруч із ними накопичилося дуже багато шлаків. Давно відомо, що навіть старі, вже виведені з експлуатації відвали погано впливають на атмосферу, гідросферу та ґрунтовий покрив місцевості, а через них – на стан флори, фауни та здоров'я людей. Тому ліквідація

шлакових відвалів сьогодні стала одним із найнагальніших завдань охорони навколишнього середовища.

Вплив розпаду шлаків на атмосферне повітря. Саморозпадний шлак, в якому міститься до 90 % кальцій ортосилікату, охолоджується безконтрольно. З ковша розплавлений шлак виливають на майданчик розпаду, де він утворює величезні розпечені до червоного кольору глиби. Охолоджуючись, вони стають оливковими, вся поверхня їх здувається і починають бризкати фонтанчики тонкого білого порошку, ще дуже гарячого. Через кілька хвилин глиби перетворюються на гірки білого або злегка сірого порошку. Але він не твердне від води. Шлак з майданчика розпаду транспортується у відвал. Зберігання цього пилоподібного шлаку завдає шкоди. Вітер розносить пил по окрузі, через що у місцевого населення виникають захворювання легень та очей. Змитий дощами та талими водами шлаковий пил забруднює ґрунт та водоймища, розчинні компоненти проникають у ґрунтові води, а потім у джерела та колодязі.

Крім того, небезпечними наслідками діяльності промислових підприємств можуть бути *техногенні викиди в атмосферу активних молекул і радикалів*. у результаті знижується концентрація O_3 в озоновому шарі. Підприємства чорної металургії є «постачальниками» CO , CO_2 та NO_x в атмосферу. Домінуючими серед викидів в атмосферу є газоподібні та рідкі забруднюючі речовини, з яких більша частина припадає на карбон(II) оксид. Значним джерелом забруднення навколишнього середовища в чорній металургії є агломераційне виробництво. Аглофабрики викидають в атмосферу близько 50% усієї кількості CO та сульфур(IV) оксиду, понад 20% оксидів Нітрогену та пилу. Наприклад, газоподібні відходи аглофабрики «Азовсталь» складаються з: CO – 12–85%, CO_2 – 5–11 %, N – 0,2–5%, пилу – 0,25 кг/м³.

Характерними забруднюючими атмосферне повітря речовинами для підприємств металургійного виробництва є також високотоксичні та канцерогенні речовини, такі як бензопірен, гідроген ціанід, фенол, фтористі газоподібні та малорозчинні фтористі сполуки, пил коксовий та агломераційний, викиди яких становлять понад 90% від маси викидів.

Екологічно небезпечним компонентом металургійних шлаків є сірка. При охолодженні шлаку розчинність сірки в ньому падає і

сірка переходить у навколишнє повітряне або водне середовище у вигляді SO_2 або H_2S .

CO та флуорвмісні сполуки сильно впливають на глобальне потепління, тому підприємства металургійної галузі роблять найбільший внесок у викиди парникових газів. Газоподібні викиди завдають великої шкоди рослинам, що вегетують, причому особливо небезпечні залпові викиди підвищеної концентрації, які викликають появу на листях рослин ділянок хлорозу та некрозу, при більш тривалому впливі спостерігається раннє пожовтіння та опадання листя.

5.3.3. Вплив металургійного виробництва на ґрунт та рослинність

На ландшафти та їх компоненти впливають техногенні викиди підприємств чорної металургії, що містять пил і гази. Наприклад, якщо пил, що викидається металургійним комбінатом, містить до 30–70% сполук Феруму (оксидів, сульфатів, карбонатів) та 20% сполук Кальцію та Магнію, то формується зона забруднення лужного типу, що спричиняє суттєві зміни у ґрунтовому та рослинному покривах, впливає на міграцію речовин та елементів у ландшафті.

Спочатку геохімічна неоднорідність ландшафтів обумовлює їх різну реакцію у відповідь на техногенне забруднення. Для оцінки реакції ландшафтів та їх компонентів на це забруднення необхідні відомості про динаміку, інтенсивність і форми техногенних навантажень і фонові геохімічні характеристики ландшафтів.

Осідання пилу з пилогазових викидів шлакових відвалів залежить від розмірів порошин і метеорологічних умов. Великі частинки осідають поблизу комбінату та відвалів, а дрібні можуть зноситися вітром на значні відстані. Це підтверджується дослідженням зольності торфу. Сфагновий та інші торфи є ландшафтними індикаторами техногенного забруднення, оскільки їх шари зберігають інформацію тривалий час.

Техногенні забруднення накопичуються переважно у верхньому шарі ґрунту й у дернині (до 10 см), що значно для лугових рослин, оскільки на луках переважає життєва форма трав гемікриптофіти, котрим характерне розташування бруньок відновлення у дернині та на рівні поверхні ґрунту. Ця обставина

викликає *суцесії видового складу лугів*, пов'язані зі стійкістю лугових трав до техногенного забруднення.

Аналіз біорізноманіття лугів чітко показує його збіднення з наростанням техногенного забруднення. Особливо чутливі до техногенного забруднення різні види конюшини – вони першими зникають із травостою. Сміттєві та рудеральні види здатні накопичувати в тканинах значну кількість важких металів. Наприклад, бодяк і мати-й-мачуха (рудеральний вид) накопичують багато міді. Тому в умовах техногенного забруднення вони набувають перевагу перед луговими видами. Для боротьби із забрудненням ґрунтів рекомендується вносити у ґрунт торф.

Накопичення техногенних забруднень у дернині та верхньому шарі ґрунту впливає на відновлення деревостою, ускладнюючи появу сходів. Тому, хоча деякі луки давно перестали косити, сходи дерев та підрости на них відсутні на відміну від фонові території, де є підріст дерев заввишки 1,5–3 м.

Мікроелементи в ґрунті можуть негативно впливати на рослини, якщо концентрація їх доступних форм перевищує певні межі. Деякі важкі метали, наприклад, Меркурій, Плюмбум і Кадмій, які, мабуть, не дуже важливі для рослин і тварин, небезпечні для здоров'я людини навіть за низьких концентрацій.

Рухливі форми метало-іонів у ґрунті. Доки важкі метали міцно пов'язані з складовими частинами ґрунту і важкодоступні, їх негативний вплив на ґрунт і навколишнє середовище буде незначним. Однак, якщо ґрунтові умови дозволяють перейти важким металам у ґрунтовий розчин, з'являється пряма небезпека забруднення ґрунтів, виникає ймовірність проникнення їх у рослини, а також в організм людини та тварин, які споживають ці рослини. Крім того, при використанні мулу стічних вод важкі метали, що містяться в ньому, можуть забруднити екосистему. Небезпека забруднення ґрунтів та рослин залежить від: виду рослин; форм хімічних сполук у ґрунті; присутності елементів, які протидіють впливу важких металів та речовин, що утворюють з ними комплексні сполуки; процесів адсорбції та десорбції; кількості доступних форм цих металів у ґрунті; ґрунтово-кліматичних умов. Отже, негативний вплив важких металів залежить від їх рухливості, тобто, розчинності. Важкі метали в основному характеризуються змінною валентністю, низькою

розчинністю їх гідроксидів і високою здатністю утворювати комплексні сполуки.

До факторів, що сприяють утриманню важких металів ґрунтом, належать: обмінна адсорбція поверхні глин і гумусу, формування комплексних сполук з гумусом, адсорбція поверхнева та оклюзування, тобто здатність поглинати гази гідроксидами Алюмінію, Феруму, Мангану та ін., а також формування нерозчинних сполук, особливо при відновленні.

Метали мають здатність передаватися по ланцюгах живлення, накопичуючись у тканинах рослин, тварин та людини.

Пил, що містить сполуки Плюмбуму, осідає на поверхні ґрунтів, адсорбується органічними речовинами, пересувається за профілем із ґрунтовими розчинами, в невеликих кількостях виноситься за межі ґрунтового профілю. Завдяки процесам міграції в умовах кислого середовища утворюються техногенні аномалії Плюмбуму, метал накопичується в рослинах. У зерні пшениці та ячменю кількість Плюмбуму у 5–8 разів перевищує фоновий вміст, у бадиллі картоплі – більш ніж у 20 разів, у його бульбах – більш ніж у 26 разів.

Кадмій, Ванадій і Цинк акумулюються у гумусової товщі ґрунтів. Характер їх розподілу у ґрунтовому профілі та ландшафті має багато спільного з характером розподілу інших металів. Однак Кадмій закріплюється у ґрунтовому профілі менш міцно, ніж Плюмбум. Максимальна адсорбція Кадмію властива нейтральним та лужним ґрунтам з високим вмістом гумусу та високою ємністю поглинання. Вміст його в підзолистих ґрунтах може становити від сотих часток до 1 мг/кг, у чорноземах – до 15–30 мг/кг, а у червоноземах – до 60 мг/кг.

Арсен найбільш міцно утримується у ґрунтах, що містять активні форми Феруму, Алюмінію та Кальцію. Фоновий вміст Арсену у ґрунтах становить соті частки мг/кг ґрунту. Забруднення ґрунтів Арсеном викликає, зокрема, загибель дощових хробаків.

Цинк і Купрум менш токсичні, ніж названі вище важкі метали, але надмірна їх кількість у відходах металургійної промисловості забруднює ґрунт і пригнічує зростання мікроорганізмів, знижує ферментативну активність ґрунтів, знижує врожай рослин.

Слід зазначити посилення токсичності важких металів за їх спільного впливу на живі організми у ґрунті. Сумісний вплив Цинку і Кадмію має в кілька разів сильнішу інгібуючу дію на

мікроорганізми, ніж при такій же концентрації кожного елемента окремо. Багато ґрунтових безхребетних концентрують Кадмій у своїх організмах. Кадмій засвоюється дощовими хробаками, мокрицями та равликами в 10–15 разів активніше, ніж Плюмбум і Цинк.

Ландшафтна структура природоохоронних зон визначає фоновий вміст хімічних речовин у природних водах, а також шляхи міграції та можливості проникнення у водосховище техногенних забруднень. Від ландшафтної структури водоохоронних зон залежить наявність у ґрунтах та підстилаючих породах певного набору хімічних речовин, що пов'язано з походженням та формуванням ландшафтів. Техногенний вплив призводить до формування в ландшафтах геохімічних аномалій, що відбивається на ґрунтовому та рослинному покриві, а також на міграції речовин та елементів.

5.3.4. Вплив металургійного виробництва на водні об'єкти

У технологічному циклі металургійних підприємств використовується велика кількість води, що зумовлює розташування їх поблизу водних об'єктів. Відповідно, більшість металургійних шлаків складається у відвалах на берегах річок та водойм відкритим способом, при якому відвал металургійних шлаків є джерелом вторинного забруднення навколишнього середовища внаслідок емісій забруднюючих речовин у повітря, об'єкти гідросфери і ґрунти. Під впливом атмосферних опадів і в результаті вивітрювання відбувається вилуговування з металургійних шлаків іонів важких металів та іонів твердості, що призводить до збільшення їх вмісту у воді рік у порівнянні з фоновими концентраціями.

Проведені оцінки впливу відвалів на стан річок, їх донних відкладень і підземних вод показали істотний негативний вплив складованих шлаків. Зафіксовано зміну хімічного складу вод, мінерального та мікрокомпонентного складу донних відкладень.

Переробка шлаку є однією з основних екологічних проблем у сучасному металургійному виробництві. Існують різні способи їх переробки. Так, наприклад, способи грануляції дозволяють за порівняно невеликих капітальних витрат забезпечити швидку переробку значної кількості шлаків. Проте грануляція завдає шкоди

водним ресурсам. Існуючі способи грануляції шлаку пов'язані з його зволоженням великою кількістю води. Відомо, що кількість води на грануляцію доменного шлаку становить до 3,5 м³/т, що призводить до безповоротної втрати та погіршення якості питної води. У ході мокрої грануляції відбувається випаровування води, яке може досягати 10% від об'єму води, що витрачається для цього процесу. При цьому отриманий шлак необхідно зневоднювати, що вимагає витрати палива.

Одним із недоліків мокрого способу грануляції є недосконалість систем оборотного водопостачання та забруднення води. Оборотні води систем грануляції шлаків мають температуру 45–75 °С, містять зважені речовини (іони Ca²⁺, SO₃²⁻, HS⁻, Cl⁻) і мають лужну реакцію і високу твердість. Забруднюючими речовинами є вапно, сірководень, тіосульфати і аміак при загальній мінералізації до 5,15 г/л. Скидання такої води у водоймища громадського користування викликає їхнє теплове, хімічне та механічне забруднення.

Перешкодою для використання шлаку в морському будівництві та очевидною причиною обмеженого його використання для цих цілей є небезпека переходу шкідливих речовин, насамперед сполук Сульфуру, із шлаку у водне середовище. Дослідження підтвердили повну обґрунтованість таких побоювань. Було досліджено взаємодію з водою наступних зразків шлаку МК «Азовсталь»: необроблений шлак відразу після застигання (зразок 1); шлак промитий водою (зразок 2); гранульований шлак (зразок 3); шлак із відвалу з терміном зберігання 1 рік (зразок 4). Зразки 1–4 поміщали у дистильовану воду на 168 год. Результати аналізу показують, що використання необробленого шлаку (зразок 1) викликає значне забруднення води з розчиненням у ній великої кількості сполук Сульфуру та утворенням сульфідів і сірководню. Обробка шлаку водою (зразки 2 та 3) та тривала витримка у відвалі (зразок 4) скорочує ступінь забруднення водного середовища в 3–3,5 рази, але не виключає його повністю.

При поміщенні подрібнених зразків необробленого шлаку в морську воду на тривалий термін (до 0,5 року) без контакту з атмосферою спостерігалось помутніння води приблизно через 1 місяць. Через 6 місяців розчин знову став прозорим. При аналізі водної фази виявили наявність сульфатів та сульфідів. Основний

вміст Сульфуру (понад 90%) припадає на елементарну сірку. Через 6 місяців весь Сульфур розчині перетворюється до сірководню, сульфати практично зникають.

При поміщенні в морську воду попередньо прогріту до 100 °С, зразків шлаку, прожарених при 110 °С, подібних явищ не спостерігалось. Таким чином, при попаданні в морську воду необробленого шлаку на його збагаченій Сульфуром поверхні починають розвиватися колонії сіробактерій, що відновлюють сполуки Сульфуру до сульфідів. З цього можна зробити висновок, що застосування при морському будівництві необробленого металургійного шлаку, насиченого Сульфуром, екологічно небезпечно.

Шлакові відвали металургійних підприємств негативно впливають на водні об'єкти, атмосферу та ґрунт. Вплив проявляється у зміні хімічного складу вод, мінерального та мікрокомпонентного складу донних відкладень. В атмосферу відбувається викид високотоксичних та канцерогенних речовин. Важкі метали, що потрапляють із шлакових відвалів в атмосферне повітря, присутні у формі органічних та неорганічних сполук, що входять до складу пилу і аерозолів. Один із шляхів зниження антропогенного впливу – використання шлаків як вторинних джерел сировини для промисловості та будівництва.

Завдання для самоконтролю

1. Опишіть призначення, загальні умови та способи здійснення тимчасового складування шлаків чорної металургії.

2. Які основні принципи створення системи протифільтраційного захисту майданчику складування шлакових відходів?

3. Перелічіть вимоги до штучних екранів системи протифільтраційного захисту. Які природні матеріали використовуються для створення захисних екранів?

4. За яких умов можливе спільне складування відходів виробництва та споживання III–IV класу небезпеки разом із ТПВ? Назвіть умови використання шлаків в якості ізолюючого проміжного шару на полігоні.

5. Що таке робоча карта і як здійснюється складування відходів на ній?

6. Перелічіть основні технологічні операції під час експлуатації полігонів та основні контролюючі заходи.

7. Опишіть принцип роботи дренажної системи полігону. Які схеми дренажних систем Вам відомі? Для чого створюють контрольні-регулюючі ставки поряд з полігонами відходів?

8. За якими ознаками процеси утворення металургійних шлаків співпадають з вулканічними процесами?

9. Охарактеризуйте вплив продуктів розпадів шлаків на атмосферне повітря.

10. Які чинники сприяють утриманню важких металів, що вилугуюються зі шлакових відвалів, у ґрунтах? Перелічіть метали, що найчастіше накопичуються у ґрунтах поблизу металургійних виробництв та їх шлакових відвалів. Опишіть вплив даних металів на мікроорганізми ґрунту та рослини.

11. З якими процесами обробки шлаків пов'язана велика витрата води металургійними підприємствами? Перелічіть забруднюючі речовини, що потрапляють у гідросферу. Як їх наявність у водах відображається на елементном складі донних відкладень?

Розділ 6

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

6.1. 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 SiO_2 , польового шпату, кальциту 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.

6.1.1. Відвальні породи вуглевидобутку 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

оксиди: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , а також С. Відсотковий вміст сполук наведено у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1

Хімічний склад відвальних порід вуглевидобутку

Негорілі породи		Горілі породи	
Хімічна сполука	Масова частка, %	Хімічна сполука	Масова частка, %
SiO_2	38,14–45,3	SiO_2	48,4–58,7
Al_2O_3	14,74–19,94	Al_2O_3	17,1–29,9
Fe_2O_3	8,13–8,58	Fe_2O_3	4,0–7,9
TiO_2	0,66–0,95	CaO	0,6–5,2
CaO	0,85–1,33	MgO	0,93–2,7
MgO	1,21–1,33	TiO_2	0,85–1,49
P_2O_5	0,10–0,11	P_2O_5	0,14–0,35
K_2O	2,10–2,32	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	2,7–4,9
Na_2O	0,54–,64	SO_3	0,44–3,85
SO_3	3,60–8,31	в.п.п.	3,3–12,0
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 Fe_2O_3 до 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 6.2.

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 води (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 графітизованої 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. 6.1) 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

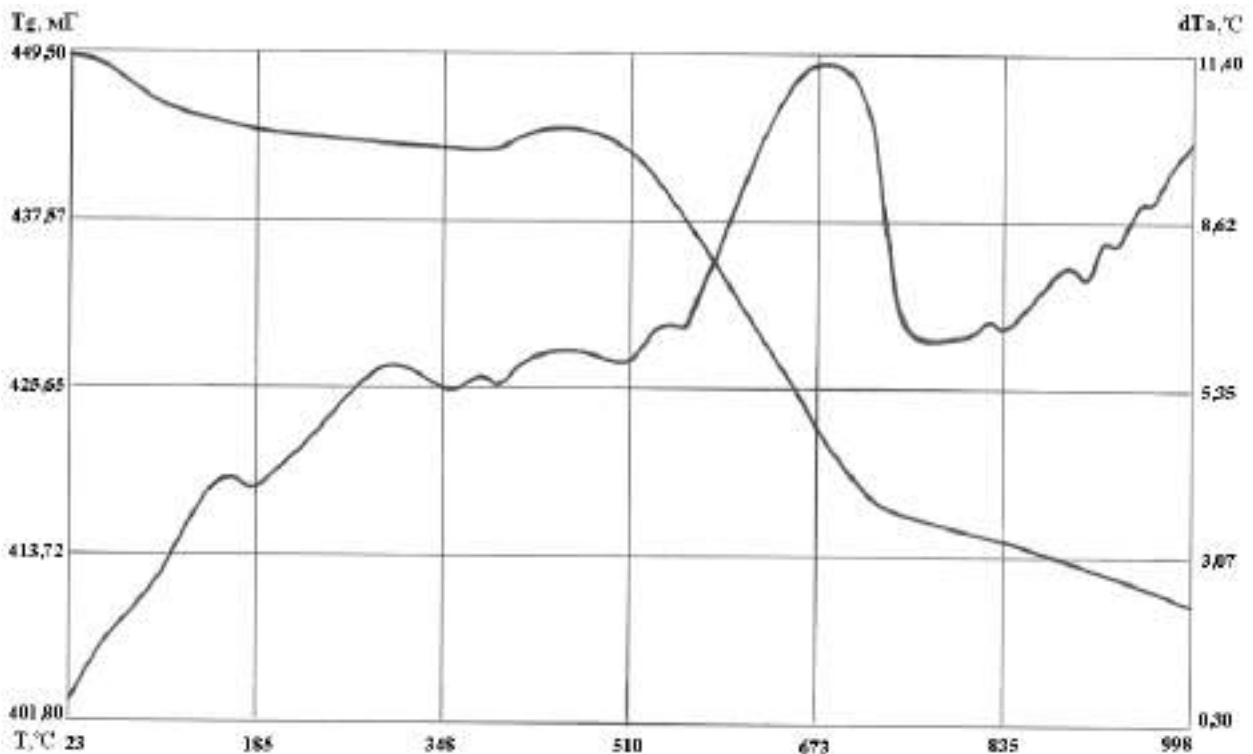


Рис. 6.1. Дериватограма відвальної породи вуглевидобування шахти «Хмельницька»: T_g – втрата маси; dT_a – теплові ефекти

взаємодії в твердому стані активних аморфних оксидів SiO_2 і 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 Al_2O_3 і в невеликій кількості шпинель, а при 1200 °C з'являється альфа-модифікація Al_2O_3 і лейцит.

Термічне поведінка клинохлора і мусковіта великою мірою залежить від ступеня подрібнення зразків. Присутність чіткого ендоефекту при 185 °C (рис. 6.1) свідчить про високу зернистість мусковіта.

Низькотемпературні ендотермічні ефекти кривої теплового ефекту (рис. 6.1) 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. 6.1) 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 OH^- . Втрата іонів 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. 6.1) 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 6.3). 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.

6.1.2. 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 мікроцілин, 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%.

6.2. 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. 6.2 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.

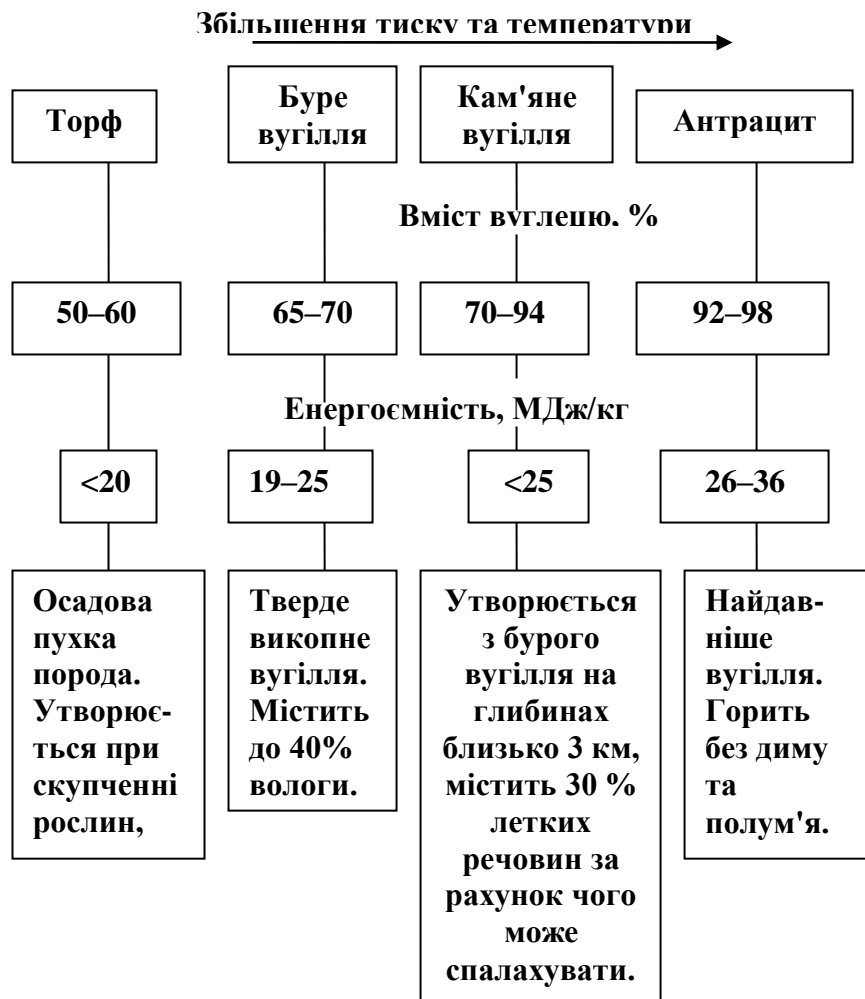


Рис. 6.2. Види вугілля

6.2.1. 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. 6.3).

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



Рис. 6.3. Влаштування топки пилоподібного 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 сульфіді 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 Fe_2O_3 або магнетит $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Карбонати кальцію та магнію декарбонізуються з утворенням CaO , 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 CO і CO_2 . Через нерівномірність температури в топковому просторі повнота цих перетворень істотно різниться, і золи ТЕС можуть містити невігорілі 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.

6.2.2. 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. 6.4) 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. 6.5) становить 80–95%. Димові гази підводяться до них так само тангенційно, як і до циклонів. Внутрішні стінки скрубера омиваються водою.



Рис. 6.4. Влаштування циклону

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

Електрофільтри (рис. 6.6) 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:

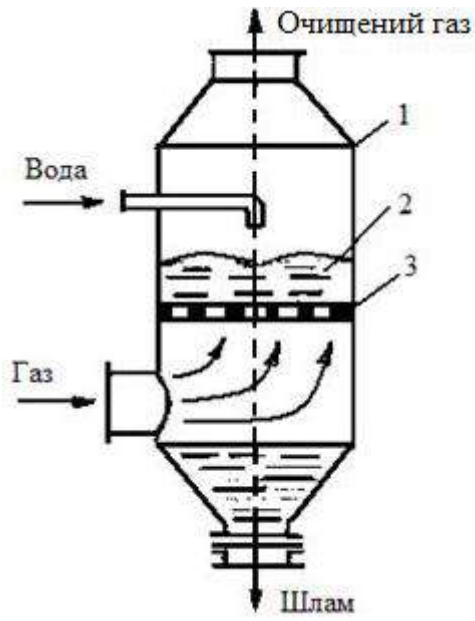


Рис. 6.5. Влаштування скрубера

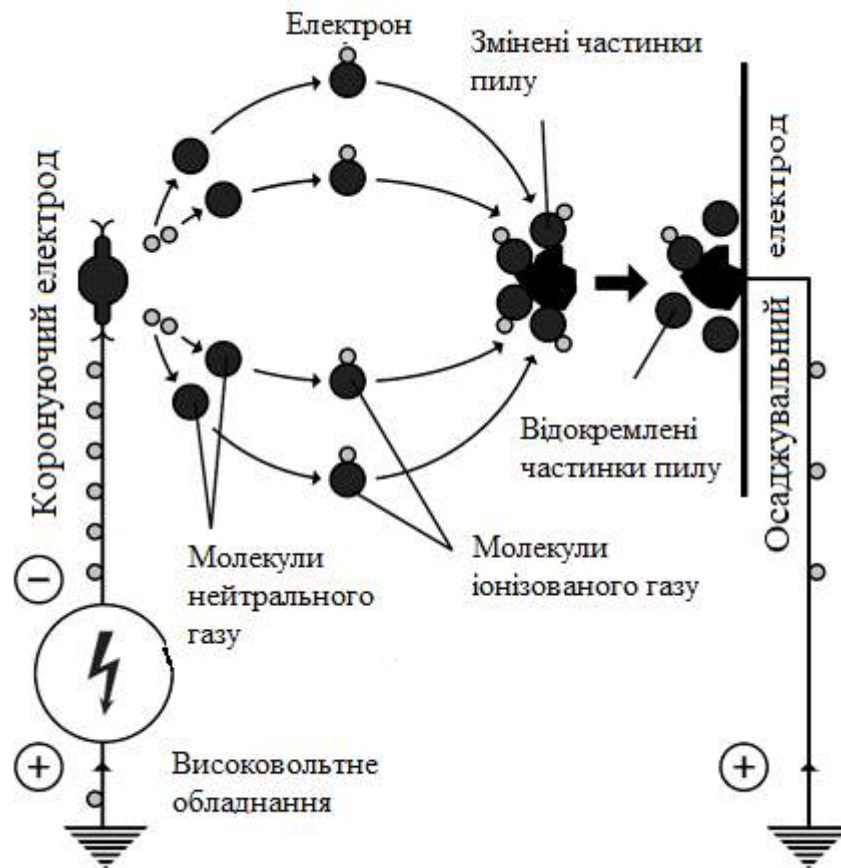


Рис. 6.6. Механізм дії електрофільтра

- 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. 6.7). Недолік цього способу – великі витрати води. Можливе спільне та роздільне гідротранспортування золи та шлаку.

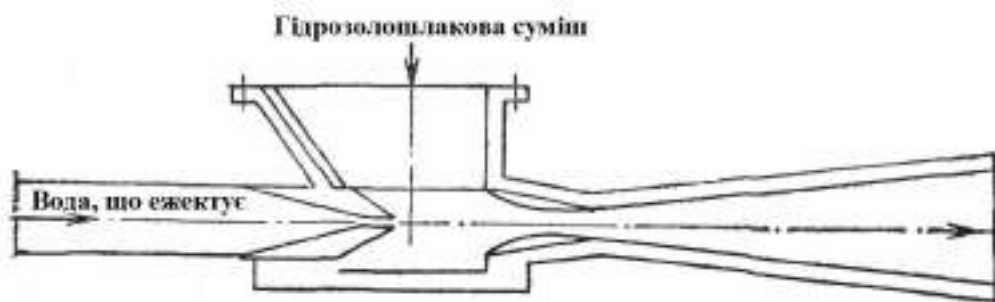


Рис. 6.7. Апарат Москалькова

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. 6.8). 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. 6.8. 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. 6.9. 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.

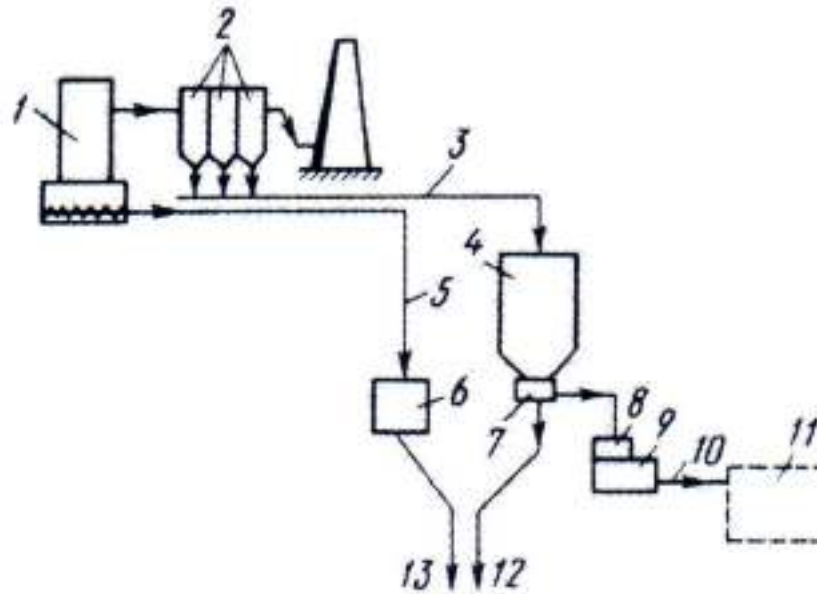


Рис. 6.9. Схема золошлаковидалення на ТЕС: 1 – котлоагрегат; 2 – золоуловлювачі; 3 – пневмосистема золовидалення; 4 – зольний силос; 5 – гідравлічна система золовидалення; 6 – шлаковідстійник; 7 – пристрій для видачі золи; 8 – змішувач; 9 – багерна насосна станція; 10 – пульпровід; 11 – відвал; 12 – 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.

6.2.3. 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 см²/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

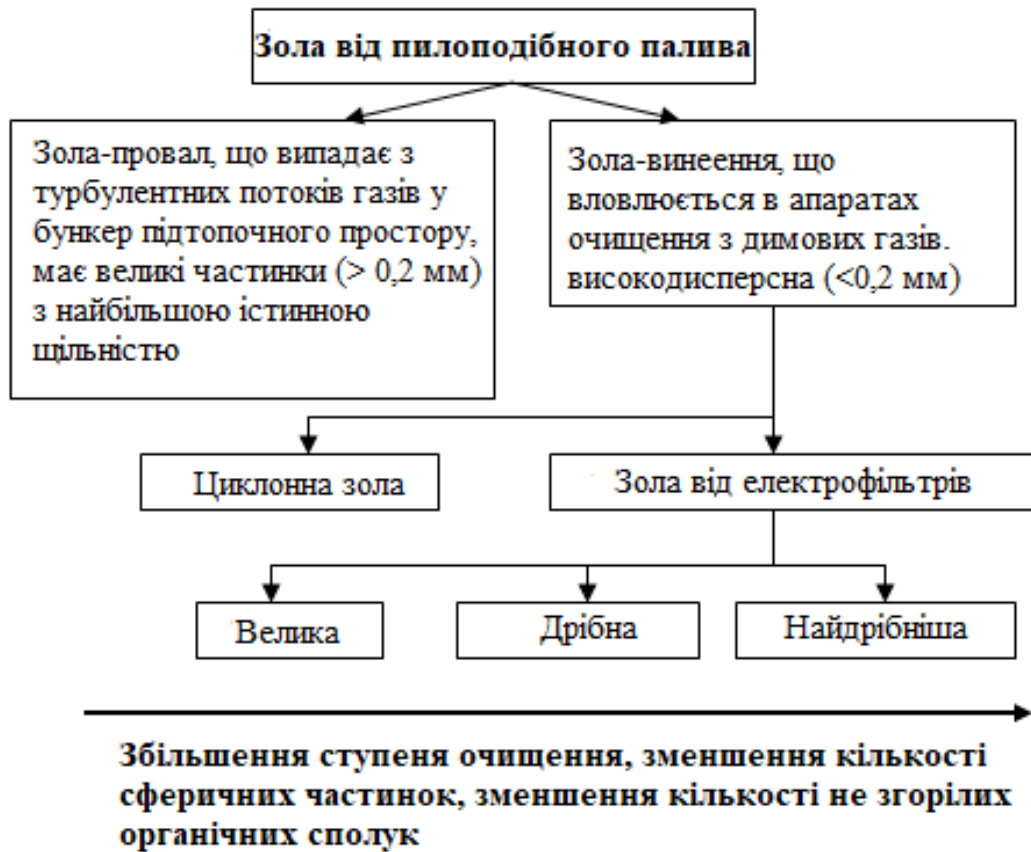


Рис. 6.10. Класифікація зол залежно від місця осадження та відбору

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. 6.11) 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).

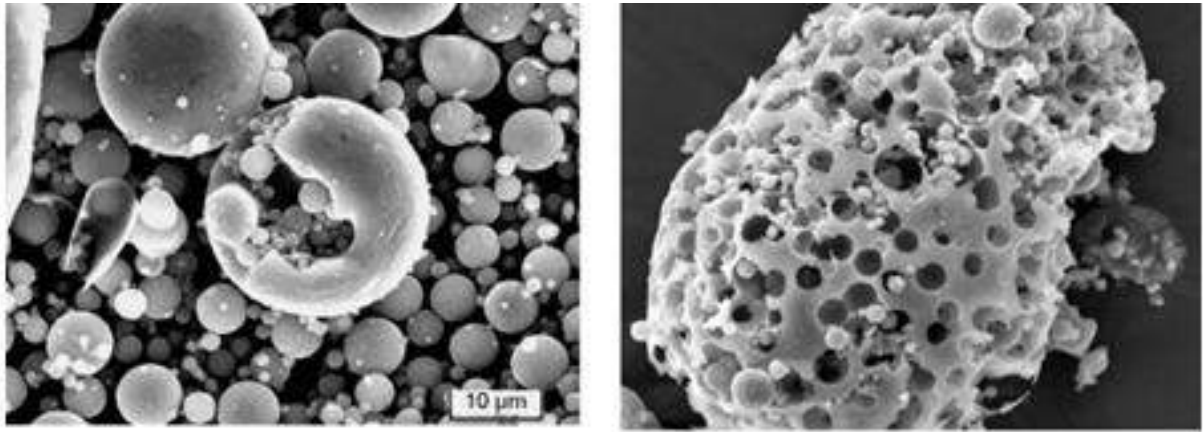


Рис. 6.11. Сферичні, пористі частинки золи винесення

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: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , 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. 6.12);
- частково закристалізована фаза (рис. 6.13), що утворюється при повільному охолодженні шлакового розплаву;

- аморфізована речовина неорганічної частини палива (рис. 6.14).

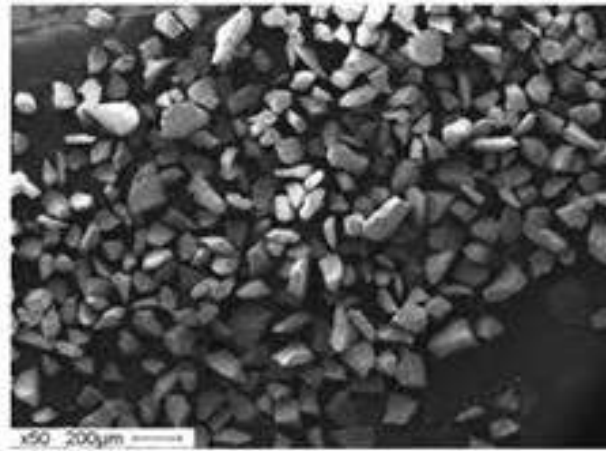


Рис. 6.12. Фракція алюмосилікатного скла після механічної обробки

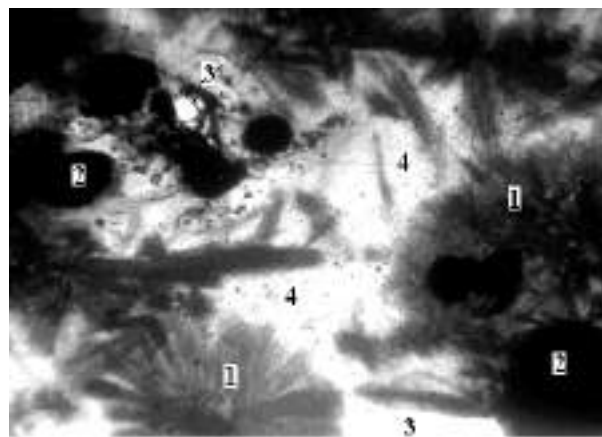


Рис. 6.13. Кристалічні включення піроксенів у склофазі: 1 – піроксени; 2 – сфери магнетиту або Fe; 3 – кварц; 4 – скло

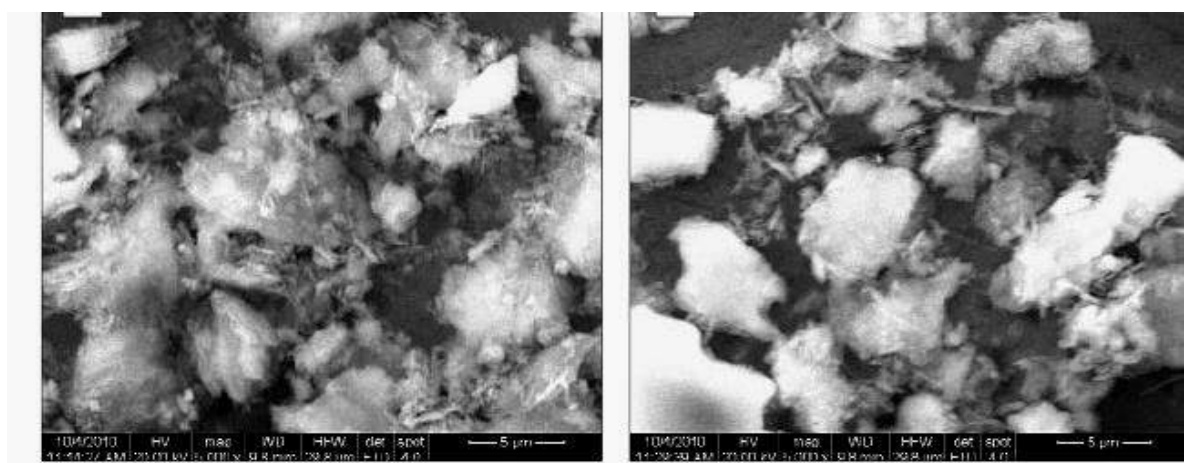


Рис. 6.14. Аморфний каолін

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.

6.2.4. Склад, будова та властивості золошлакових відходів

Фактори, що впливають на хімічний, мінералогічний та фазовий склади 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 ₂	9–90
Al ₂ O ₃	2–45
CaO + MgO	1–57
Fe ₂ O ₃	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 6.4.

Хімічний склад золи і шлаків від спалювання кам'яного вугілля і антрацитів представлений в основному SiO₂ і Al₂O₃, 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 ₂	40–58
Al ₂ O ₃	21–27
CaO	4–6
Fe ₂ O ₃	4–17
Na ₂ O	0,4–1,4
K ₂ O	0,4–4,7.

Крім цього золи включають SO₃, MgO, TiO₂ та ін. Дотримання нормативних вимог до хімічного складу зол ТЕС дозволяє забезпечити належну міцність та довговічність бетону. Верхня межа вмісту SO₃ (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 Na₂O та K₂O 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 SiO₂ – 4%, або (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃) – 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. 6.15). 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

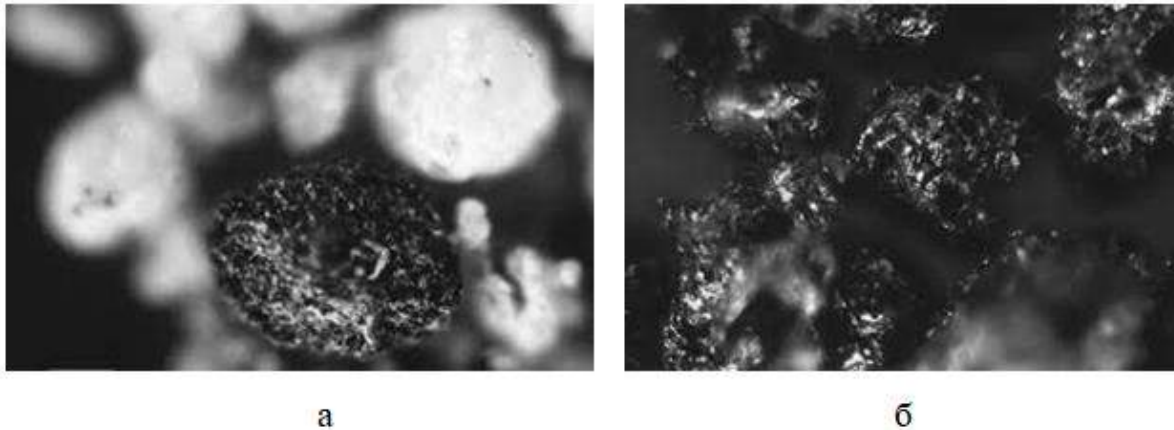


Рис. 6.15. Домішки у складі золи винесення вугілля Північного Донбасу: а – вугілля, що не згоріло; б – частинок коксу

встановлюють допустимий вміст органічних залишків у золах залежно від виду вихідного вугілля та напряму його використання (рис. 6.16).

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. 6.16. 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_o 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 SiO_2 (рис. 6.17), – 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. 6.17. 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. 6.18) 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

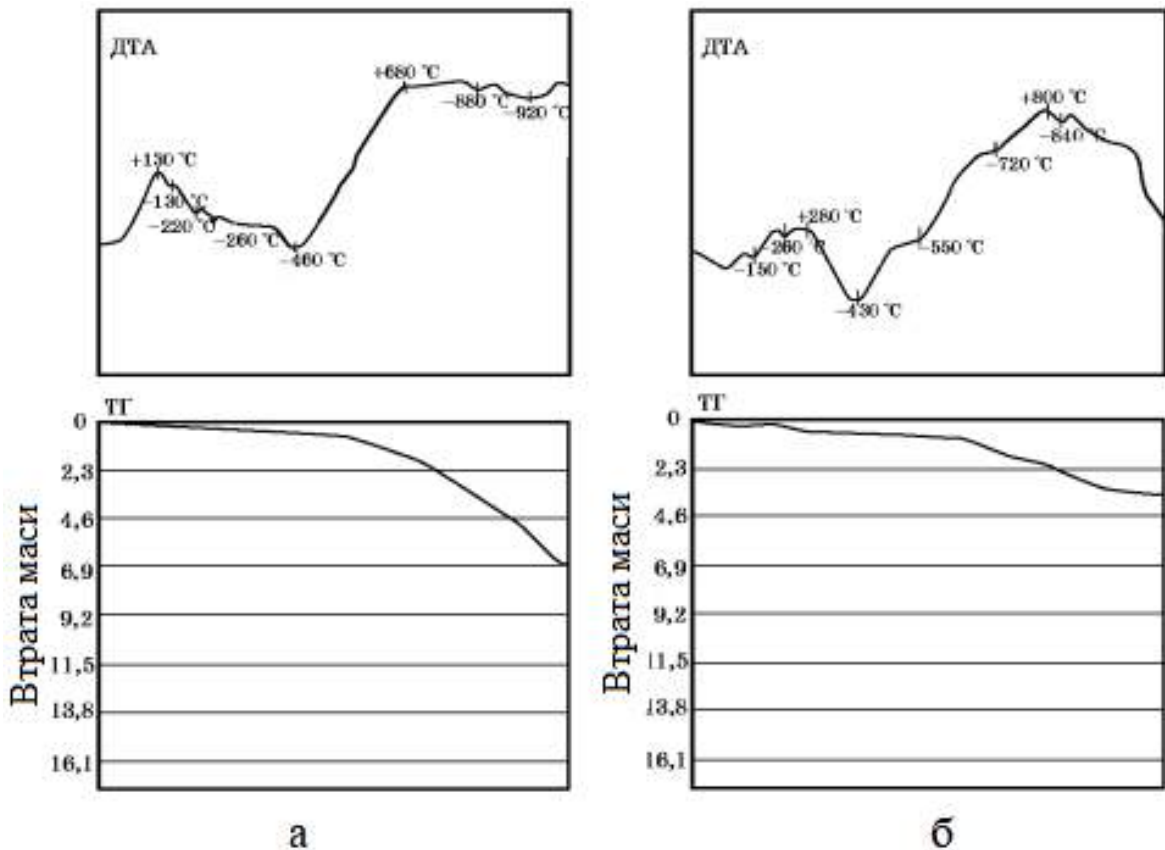


Рис. 6.18. Термограми золошлакових відходів: а – зола сухого відбору; б – золошлакова суміш

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. 6.19 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. 6.19 б), що утворилися в

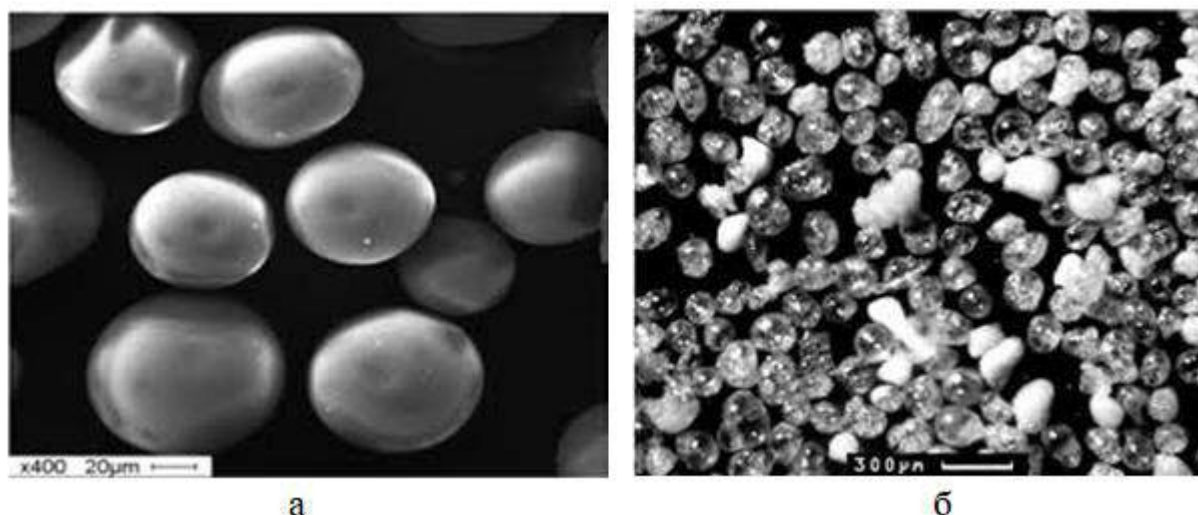


Рис. 6.19. Мікрофотографії: а – алюмосилікатних сфер;
б – порожніх силікатних мікросфер

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 см²/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/м³.

Істинна щільність золи різного вугілля може коливатися від 1,75 до 3,5 г/см³ і загалом становить 2,1–2,4 г/см³. Паливні гранульовані шлаки мають велику кількість зерен 10–15 мм, істинну щільність 2,83–3,26 г/см³, насипну щільність 1100–1300 кг/м³.

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 SiO₂ та Al₂O₃;

– 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:

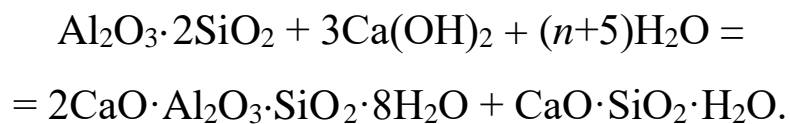
▲ за нагрівання каолініту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $550\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається його дегідратація до частково аморфізованого метакаолініту $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;

▲ за температури $850\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається перебудова кристалічної решітки метакаолініту з частковим відщепленням $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та утворенням твердого розчину SiO_2 та Al_2O_3 ;

▲ за температури $900\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ за рахунок взаємодії іонів у твердій фазі кристалізуються муліт ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) та кристобаліт 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 SiO_2 і Al_2O_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, автоклавовання) 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. 6.20 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 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (до 80%), що визначає їх кислий та надкислий характер (рис. 6.20, 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. 6.20, поля 1–4). Основні золошлакові

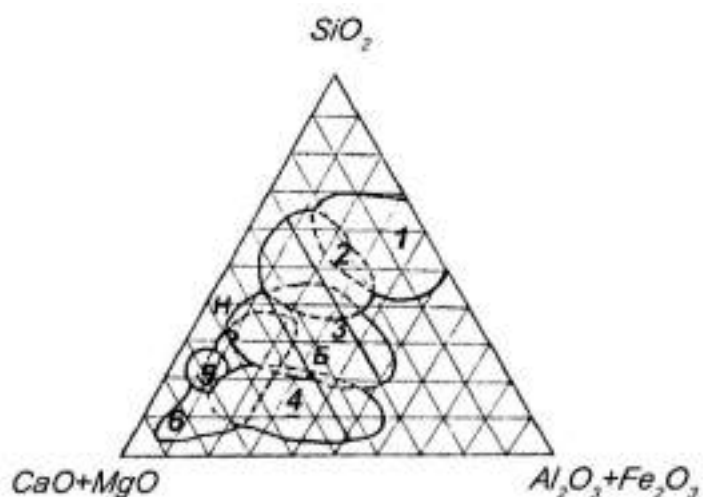


Рис. 6.20. Хімічний склад зол твердого палива:

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 CaO :

1) *Середньокальцієві золи* містять 20–30% $\text{CaO}_{\text{заг}}$ і до 3% $\text{CaO}_{\text{вільн}}$ (рис 6.20, 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 6.20, 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 CaCl_2 або 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 6.20, поле 4), можуть застосовуватися як в'язучий матеріал для автоклавних виробів при замішуванні з 3 %-м розчином 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 відходах 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.

6.2.5. 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. 6.21).



Рис. 6.21. Аерофотознімки золовідвалів ТЕС: а – Вуглегірської; б – Старобешівської

На рис. 6.22 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.

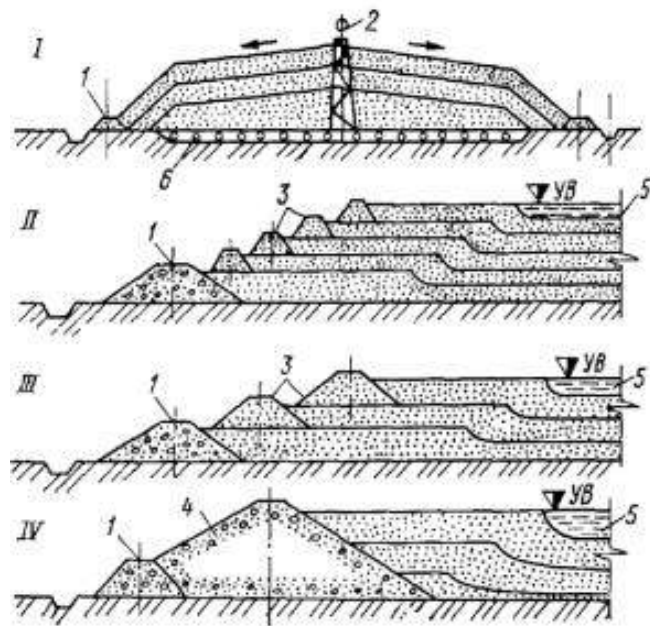


Рис. 6.22. Типи укладки золошлакових відходів: 1 – первинна дамба; 2 – розподільний пульпогін; 3 – дамба, що нарощується; 4 – огорожувальна ґрунтова дамба; 5 – ставок-відстійник; 6 – дренаж трубопровідний

До складу золошлаків входить велика кількість мінералів (у звичайних родовищах близько 3000) та домішкові важкі та рідкісні метали (рис. 6.23). 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.

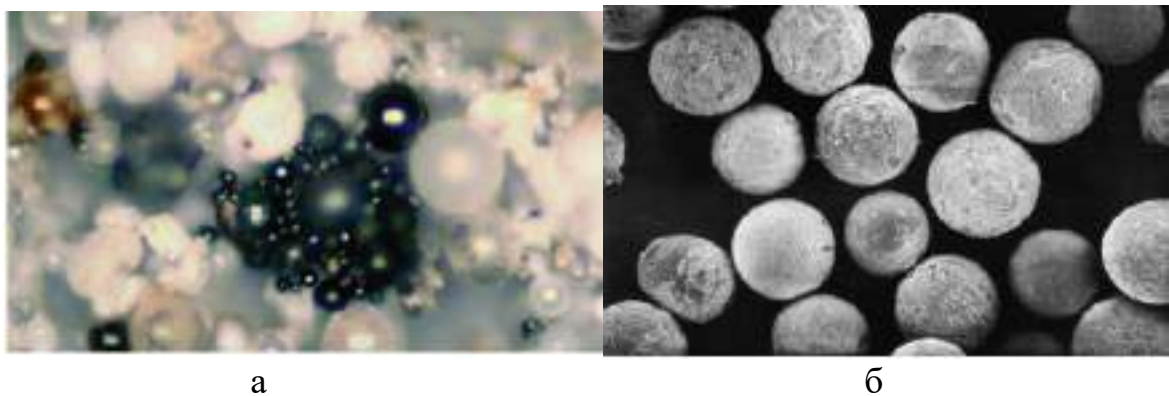


Рис. 6.23. Мікрофотографії частинок, що утворилися при спалюванні вугілля Північного Донбасу: а – агрегат із мікросфер з високим вмістом ванадієвої шпінелі; б – магнетит, діаметр частинок ≤ 100 мкм

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_{мех} пов'язана з пористістю ґрунту і виявляється у її здатності затримувати частинки, що містяться у водах. ПЗГ_{фіз} обумовлена адсорбцією на поверхні ґрунтових частинок метало-іонів з водного розчину. ПЗГ_{ф-х} пов'язана з властивістю обмінювати катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} ґрунтових частинок на катіони металів з рідкої фази. ПЗГ_{хім} виявляється у поглинанні метало-іонів з утворенням у ґрунтах нерозчинних або малорозчинних солей. У кислому середовищі ($\text{pH} = 4,5\text{--}5,8$) сполуки Cd , Co , Mn , Ni , Cr , Zn , крім Fe(II) , знаходяться в розчинній формі, при цьому в розчині присутні іони 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 Cr та Cd . На рис. 6.24 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 H_2SO_4 та інших кислот. Основні типи хімічних реакцій, що протікають при горінні відвалів, наведені в таблиці 6.5. Навіть у згаслих відвалах ці сполуки зберігаються тривалий час.

Аналіз розчинності S сульфідів ряду металів (табл. 6.6) 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

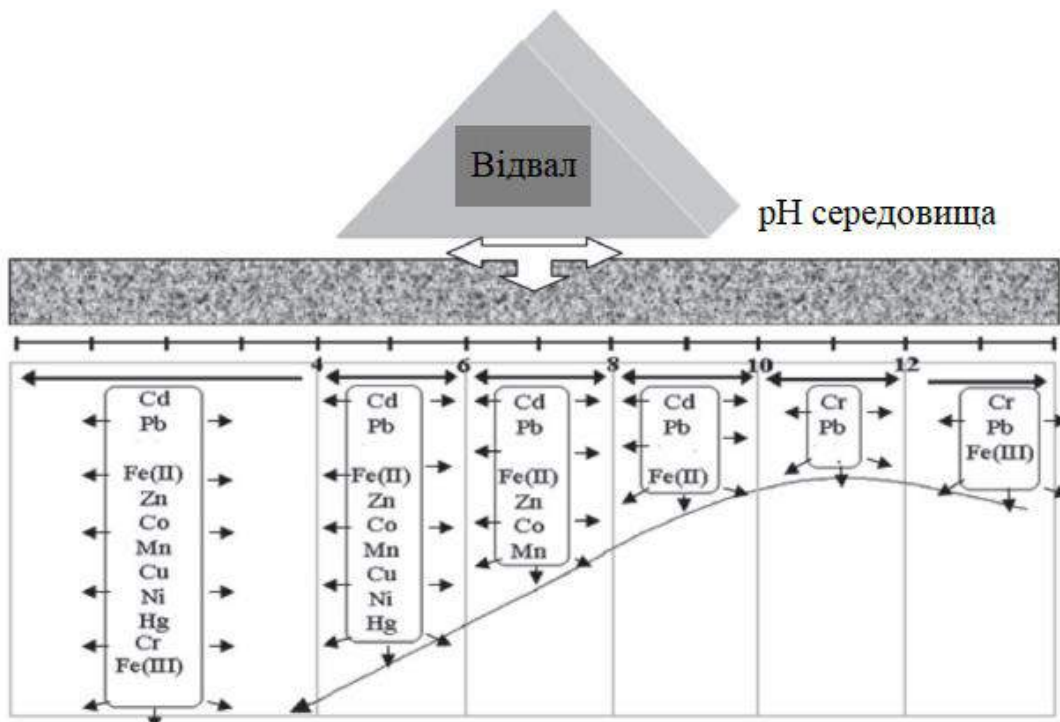


Рис. 6.24. Міграція сполук металів із золошлакового відвалу у ґрунт

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. 6.25 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_{ґрунт} (рис. 6.26).

При міграції за профілем ґрунту концентрації метало-іонів зменшуються, проте вміст металів на нижній межі відвалу вище їх фонових концентрацій і за винятком Pb²⁺ перевищують ГДК_{ґрунт}.

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: SrCrO₄, SrCr₂O₇, Sr(VO₃)₂, Zn₂V₂O₇, Zn₃(VO₄)₂, Zn(VO₃)₂. Для зниження забруднення ґрунтів металами на даній території пропонується періодично

Таблиця 6.5

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

Тип реакції	Температура (прохункова) протікання реакції, °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 тілових 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 6.6

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	$5 \cdot 10^{-18}$	$2,23 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^6$

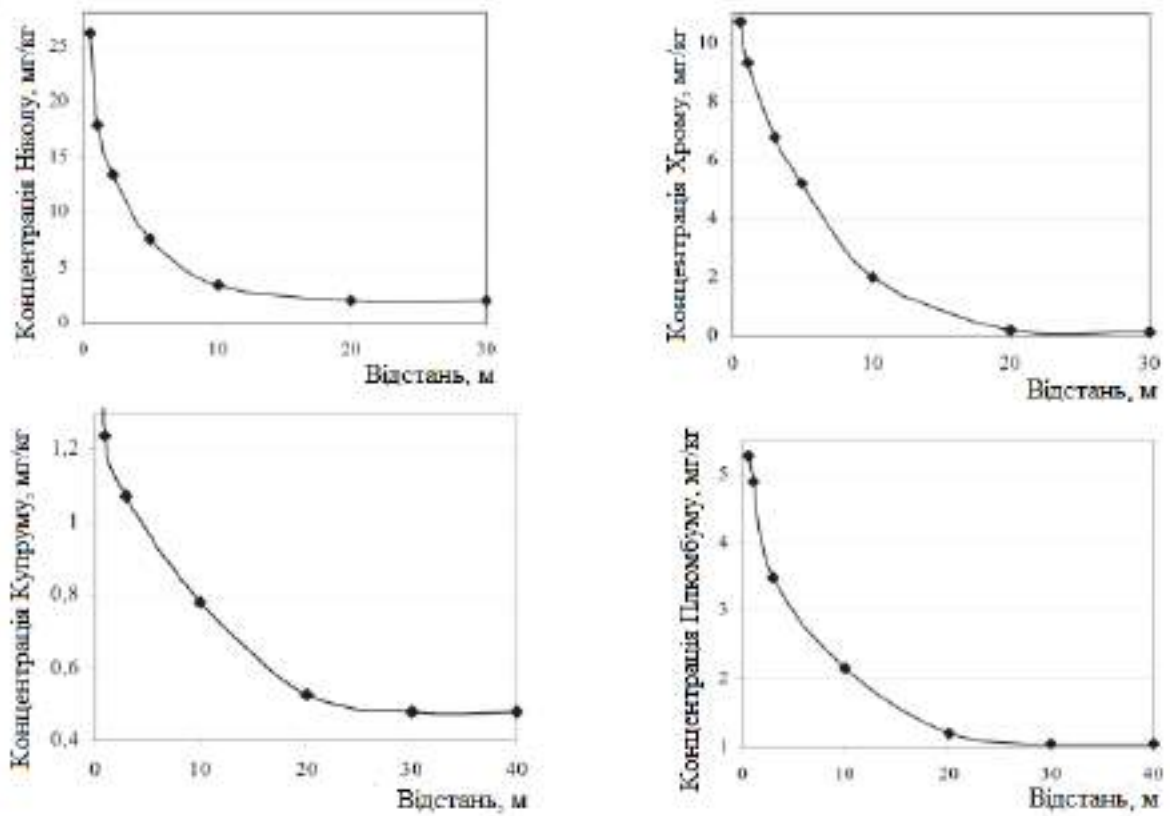


Рис. 6.25. Зміна концентрації металів у поверхневому шарі ґрунту при віддаленні від золошлакового відвалу (Донецька обл.)

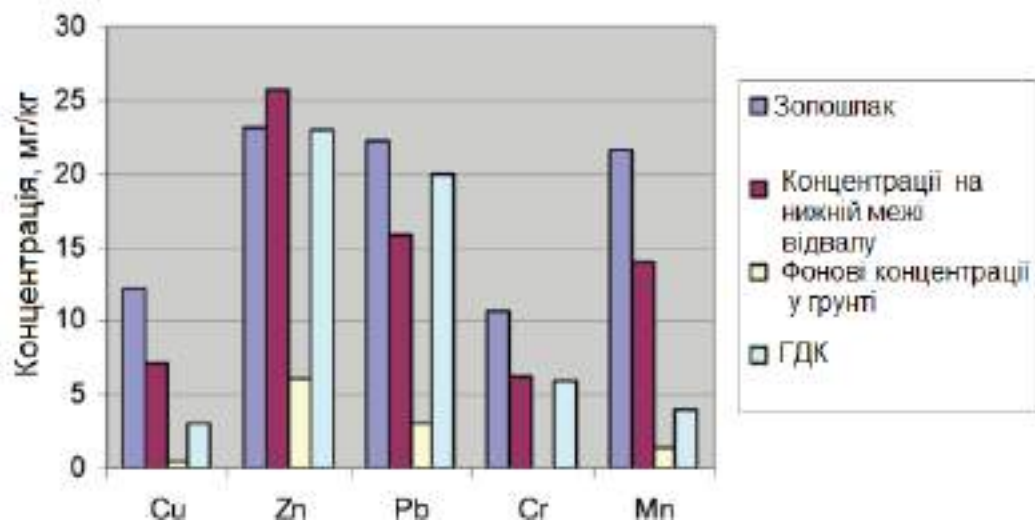


Рис. 6.26. Надходження сполук металів з відвалу в ґрунт за рН = 6,5

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 згорянні 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 7

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

7.1. Кремнеземісні відходи промисловості

7.1.1. 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 7.1).

Таблиця 7.1

Хімічний склад залізистих кварцитів ГЗК м. Кривий Ріг

Масова частка, %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ 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.

7.1.2. 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.

7.1.3. Склобій

Масштаби утворення цього відходу дуже значні. Він становить 5–7% від усього об'єму твердих побутових відходів. У таблиці 7.2 наведено хімічний склад техногенного скла.

Таблиця 7.2

Хімічний склад скла

Вид скла	Масова частка, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃
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.

7.1.4. 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 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/м³). Частинки мікрокремнезему мають гладку поверхню та сферичну форму. Основним компонентом відходу є 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.

7.1.5. 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/см³, питомою поверхнею понад 8000 см²/г, що складається більш ніж на 60% SiO_2 . Морфологія кремнегелю після сушіння представлена на рис. 7.1.

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%.

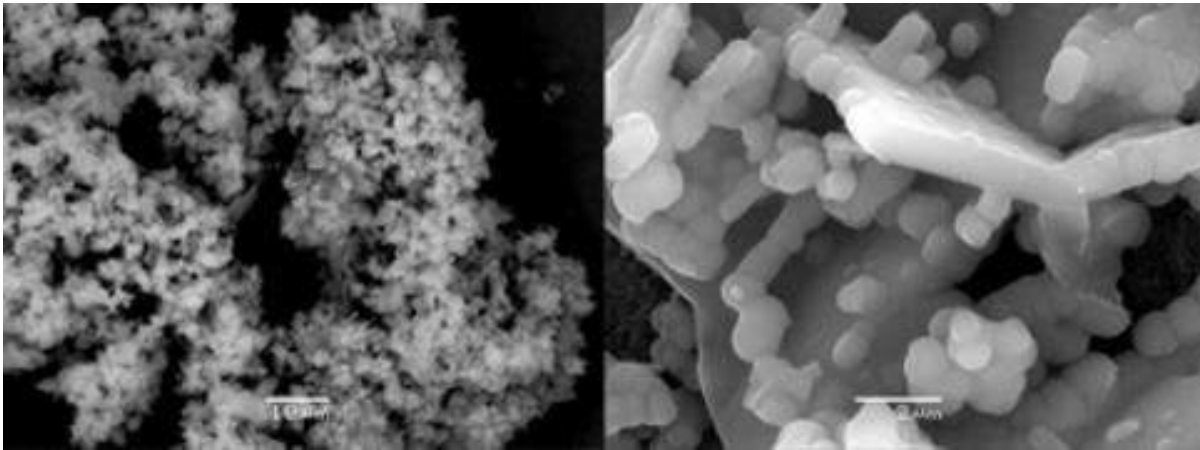


Рис. 7.1. Морфологія кремнегелю після сушіння

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

7.1.6. 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 7.3 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 металевих кожухів, 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.

7.1.7. 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. 7.2).



Рис. 7.2. 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/см³, 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.

7.2. Ферумвмісні відходи

7.2.1. 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.

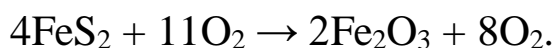
При видобутку та збагаченні залізистих кварцитів утворюється велика кількість відходів виробництва. Як ферумвмісний матеріал при виробстві портландцементу представляють інтерес *відходи мокрої магнітної сепарації*, що містять 20–45% ферум(III) оксиду (з них до 35% FeO), що посилює спікуваність цементних 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 SiO₂. Цей процес викликає розтягуючу напругу в структурі SiO₂, що підвищує її реакційну здатність.

Найбільш кондиційні з «хвистів» збагачення залізистих кварцитів характеризуються питомою поверхнею до 200–250 м²/кг з загальним вмістом Феруму (Fe_{заг}) 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.

7.2.2. 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 FeS_2 . Реакція окиснення піриту протікає у присутності каталізатору V_2O_5 :



Піритний недогарок являє собою дрібний розсипчастий порошок темно-бурого кольору. Клас небезпеки – 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 Fe_2O_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. Високозалістисті 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/см³; насипна щільність 1,5–1,7 г/см³; 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.

7.3. 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 сірчаных 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 сірчаных "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.

7.4. Відходи целюлозно-паперового виробництва

Основним відходом целюлозно-паперового виробництва є *скоп* – осадки стічних вод після первинного очищення. Мінеральна частина скопи 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. 7.4). 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 7.4

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 ³	2,62	2,4
Насипна щільність, г/см ³	750–800	485–550
Пористість зерен, %	38,2	56
Міцність при стисканні, МПа	2,72	1,7
Міжзернова пустотність, %	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 залізистому 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/см³, 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. 7.3), 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. 7.4).

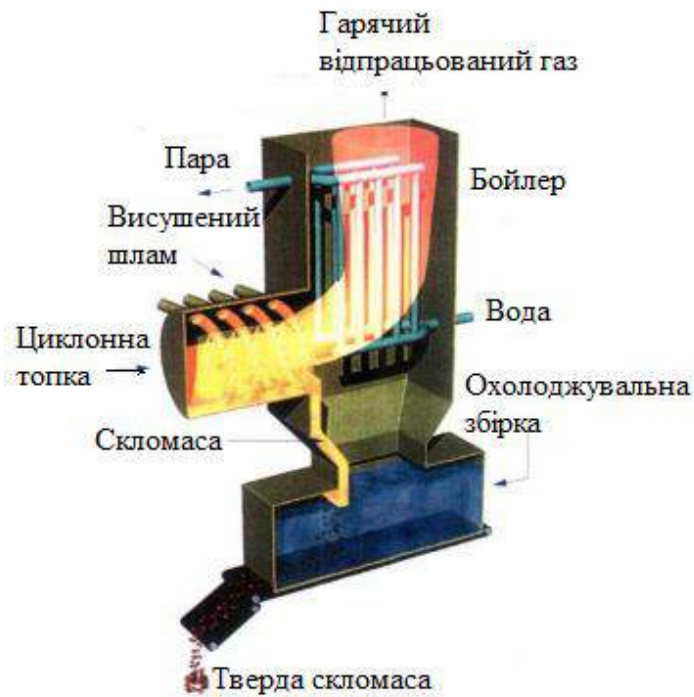


Рис. 7.3. Схема циклонної печі оскляніння осадів стічних вод підприємств целюлозно-паперової промисловості



Рис. 7.4. 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.

7.5. 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 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 Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , 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 NaSCN . Міцність бетону в ранні терміни твердіння зростає пропорційно кількості цих добавок. Оскільки $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і 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 CaCl_2 і NaCl , до бетонів при зимовому бетонуванні, виготовленні місцевих в'язучих спільним мокрим помолом з гранульованим доменним шлаком і т.д. Високі концентрації іонів Ca^{2+} і Na^+ в дистиленій рідині забезпечують активізацію шлаку.

Після упарювання дистилерної рідини одержують продукт, що містить 30% 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 гідратації 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, %: Na_2SO_4 – 55–80; Na_2CO_3 – 2–35; Na_2S – 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, %: NaOH – 40–70; Na_2CO_3 – 10–20; NaNO_3 – 5–20; Fe_2O_3 – 8–14; Na_2CrO_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; SiO_2 – 1–2; 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 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.

7.6. 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 зачinenня, 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 зачinenня, 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 розшаровування 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 абієтат* або *смола нейтралізована повітрязалучаюча (СНО)*.

До цієї групи також відносяться такі хімічні відходи як: *милонафт* (лужний відхід очищення дистилятів 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

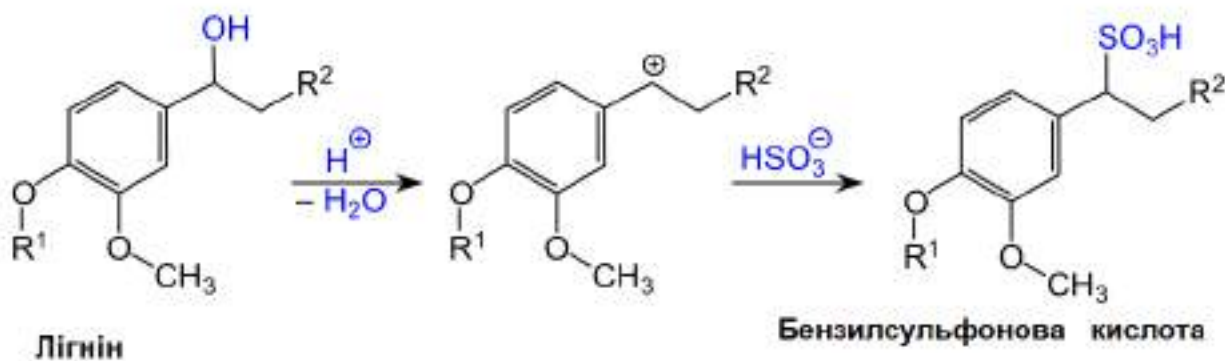
повного твердіння виходить більш щільний і морозостійкий бетон.

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)*. Сульфитно-спиртова барда виходить із сульфитних 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. 7.5). 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.

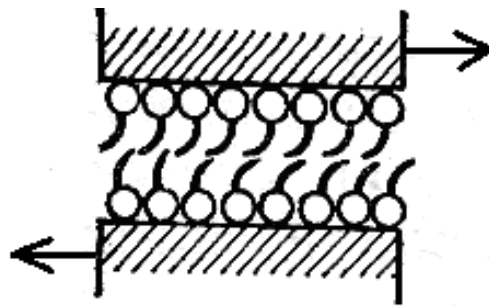


Рис. 7.5. «Мастильна» дія гідрофобно-пластифікуючих добавок

Основними гідрофобізуючими добавками є нафтові 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 замкненою 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. 7.6 показано можливість отримання хімічних добавок різного призначення на основі пластифікуючих та інших компонентів.

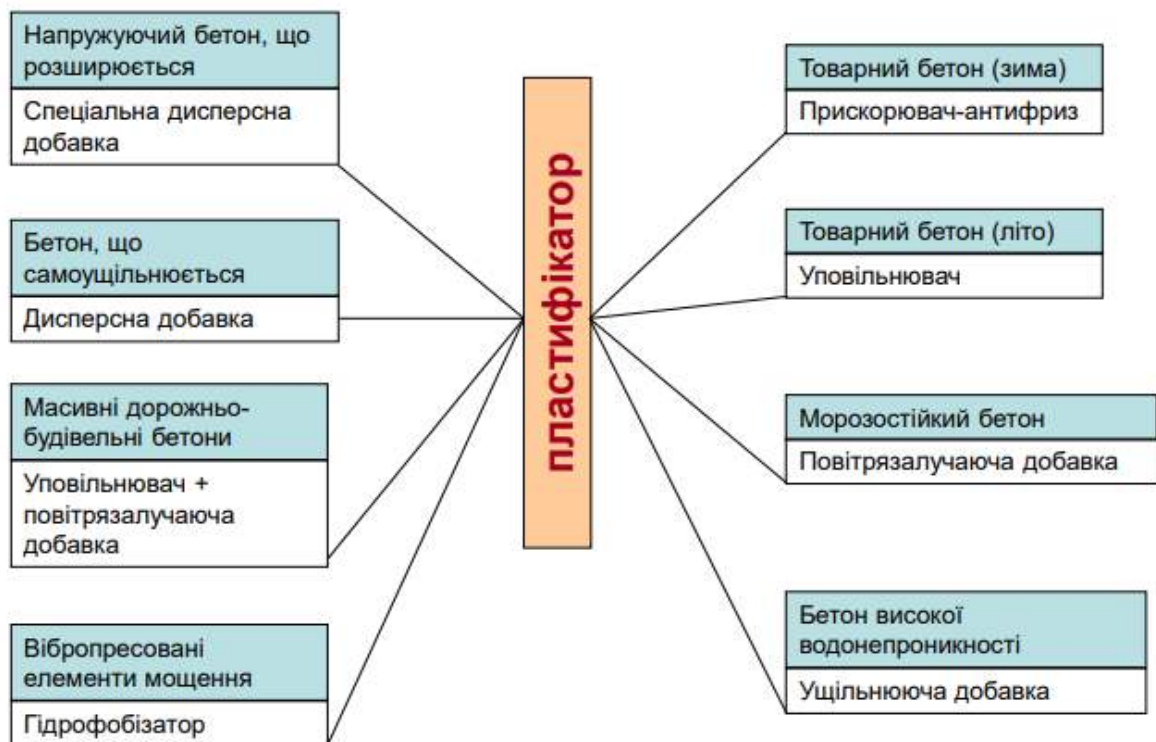


Рис. 7.6 Діаграма формування комплексних добавок

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 високозалістий цемент?

7. Опишіть процес виготовлення сірчаного цементу, 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 ПЩ та якого типу пластифікатори цементного тіста при цьому використовуються? Перелічіть зміну властивостей пластифікованого ПЩ у порівнянні зі звичайним ПЩ.

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 8

ЗАПОВНЮВАЧІ ІЗ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ. МАТЕРІАЛИ ІЗ ШЛАКОВИХ РОЗПЛАВІВ

8.1. Заповнювачі із металургійних шлаків

Металургійні шлаки є значним резервом забезпечення будівельної індустрії заповнювачами для будівельних конструкцій та матеріалів. Шлакові заповнювачі за величиною насипної щільності можуть бути важкими ($\rho > 1000 \text{ кг/м}^3$) та легкими ($\rho < 1000 \text{ кг/м}^3$), а по крупності зерен – дрібними ($< 5 \text{ мм}$) та великими ($> 5 \text{ мм}$).

8.1.1. Шлаковий щебінь

Шлаковий щебінь отримують дробленням відвальних металургійних шлаків або спеціальною обробкою вогненно-рідких шлакових розплавів (литий шлаковий щебінь). Для виробництва щебеню в основному застосовують відвальні шлаки, сталеплавильні (прийнятні для переробки в щебінь), а також мідеплавильні, нікелеві та інші шлаки кольорової металургії.

До ефективних видів важких заповнювачів бетону, що не поступається за фізико-механічними властивостями продуктам дроблення щільних природних кам'яних матеріалів, відноситься литий шлаковий щебінь. При виробництві цього матеріалу вогненно-рідкий шлак із шлаковозних ковшів зливається шарами завтовшки 250–500 мм на спеціальні ливарні майданчики або в трапецієподібні ями-траншеї (рис. 8.1).

При витримуванні протягом 2–3 годин на свіжому повітрі температура розплаву в шарі знижується до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ шлак кристалізується. Потім його охолоджують водою, що призводить до розвитку чисельних тріщин. Шлакові масиви на лінійних майданчиках або траншеях розробляються екскаваторами з подальшим дробленням і грохочінням.

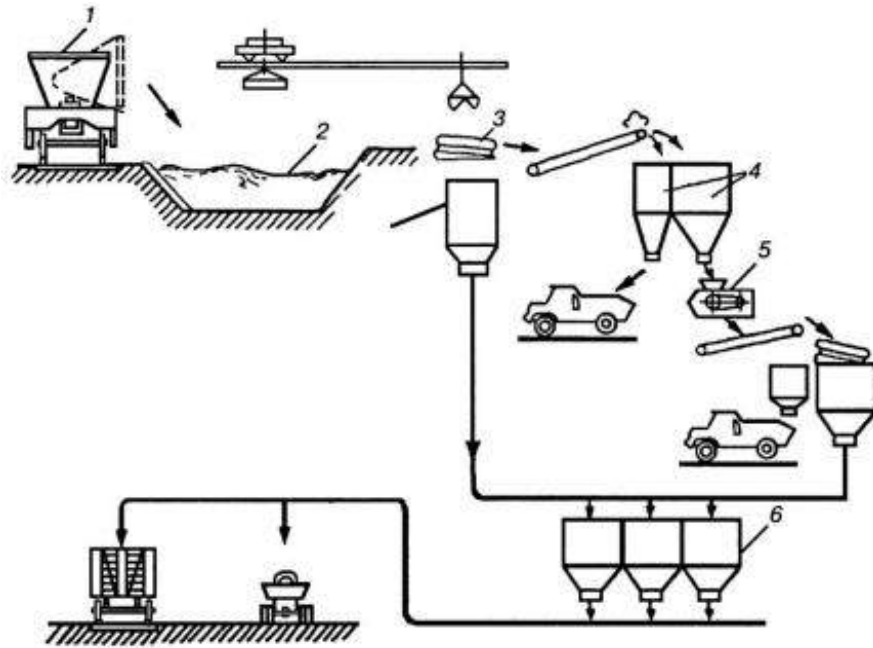


Рис. 8.1. Схема виробництва литого щебеню траншейним способом:
 1 – шлаковивізний ківш; 2 – траншея для шлакових розплавів; 3 – грохот;
 4 – бункери; 5 – дробарка; 6 – бункери для готової продукції (шлакового щебеню)

Для отримання литого щільного шлакового щебеню кристалічної структури застосовуються «малогазисті» вогненно-рідкі шлаки, в яких при охолодженні утворюється мінімальна кількість пор; середня щільність шматків цих шлаків становить щонайменше 2200 кг/м^3 .

Фізико-механічні властивості литого шлакового щебеню:

- середня щільність шматків, кг/м^3 – 2200–2800
- істинна щільність, кг/м^3 – 2900–3000
- межа міцності на стиск, МПа – 60–100
- водопоглинання, мас. % – 1–5
- насипна щільність щебеню, кг/м^3 – 1200–1500.

Литий шлаковий щебінь характеризується високою морозо- та жаростійкістю, а також опором стирання. Вартість його майже в 2 рази менша від вартості щебеню з природного каменю.

Використання литого шлакового щебеню. Для виготовлення бетонних та залізобетонних виробів застосовують фракціонований литий шлаковий щебінь крупністю 5–70 мм. Несортований матеріал використовується у дорожньому будівництві та у виробництві мінеральної вати, а відсів може

служити заповнювачем жароупорних бетонів та частково замінювати гранульований шлак у виробництві ШПЦ.

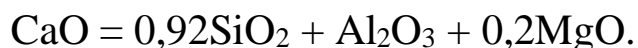
Використання щебеню із відвального шлаку. Дрібна фракція використовується для виготовлення асфальту, вогнетривкого бетону, а також плит та блоків для зведення промислових об'єктів. Щебінь середнього та великого розмірів застосовується як підсіпка для дорожнього покриття, для виробництва шлакоблоків, тротуарної плитки та різних видів бетону. Крім цього, матеріал великої фракції користується попитом у ландшафтному дизайні.

Стійкість шлаків. Необхідною умовою отримання заповнювачів з металургійних шлаків є їхня стійкість до різних видів розпаду. Особливо небезпечний силікатний розпад, характерний для висококальцієвих, маломарганцевих та малоглиноземистих шлаків. Поліморфне перетворення кальцій ортосилікату може виникнути при повільному охолодженні шлаків.

Для прискореної оцінки стійкості шлаків до силікатного розпаду пробу піддають пропарюванню над киплячою водою або в автоклаві за тиском 0,2 МПа. Шлаковий щебінь вважається стійким до силікатного розпаду, якщо втрата маси для фракції, що випробовується, не перевищує 5%.

Схильність до силікатного розпаду можна визначити, опромінюючи шлаки ультрафіолетовими променями (люмінесцентний метод). Шлаки, схильні до силікатного розпаду, відрізняються жовтим або золотистим світінням, а стійкі – фіолетовим відтінком при їх розливанні.

Попередню оцінку стійкості структури доменного шлаку роблять, знаючи його хімічний склад. Стійку структуру мають шлаки, в яких вміст кальцій оксиду (%) не перевищує величину, обчислену за формулою



Способи стабілізації шлаків, що схильні до силікатного розпаду, є їхнє швидке охолодження (термічна стабілізація); наприклад, злив шлакових розплавів тонким шаром із укусу шлакової гори або грануляція.

Крім термічної розроблені також способи хімічної та кристалохімічної стабілізації шлаків, засновані на введенні в розплав добавок, що сприяють утворенню стійких сполук. При хімічному способі стабілізації у розплав зазвичай вводяться добавки (глина, пісок), що зв'язують кальцій оксид і сприяють кристалізації стійких мінералів (геленіту, окерманіту та ін). Сутність кристалохімічного способу полягає у стабілізації структури запровадженням деяких добавок у шлаковий розплав. До ефективних стабілізаторів, при введенні яких утворюється стійка решітка кальцій ортосилікату, відносяться луѓи, оксиди Фосфору, Бору та ін.

Небезпечний також *залістий розпад шлаків*, що викликається збільшенням об'єму (майже на 38%) при дії води на ферум(II) сульфід з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Стійкість до залістого розпаду встановлюється витриманням шлакового щебеню в дистильованій воді протягом 30 діб. Втрата маси не повинна перевищувати 5%.

Для запобігання *вапняному та магнезiальному розпаду* в шлаках, що переробляються на заповнювачі, не допускаються вільні оксиди Кальцію та Магнію.

Розпад шлаків починається в процесі їх охолодження та завершується у відвалах протягом 2–3 місяців. Шлаки, що пролежали у відвалах тривалий час і не мають ознак розпаду, вважаються стійкими.

Зерновий склад шлакового щебеню. Залежно від крупності зерен шлаковий щебiнь ділиться на фракції, мм: 5–10, 10–20, 20–40, 40–70, 70–120. Зерновий склад шлакового щебеню, як й інших видів заповнювачів, підбирається задля забезпечення мінімальної порожнечі. Мінімальна насипна щільність щебеню кожної із фракцій становить 1000 кг/м^3 . Вміст зерен пластинчастої та голчастої форми має бути для щебеню: кубовидного – не більше 15%; покращеного – 25%; нормального – 35%. Довжина таких зерен у три і більше разів перевищує їх товщину чи ширину.

Міцність шлакового щебеню характеризується його маркою (табл. 8.1).

Таблиця 8.1

Марки за міцністю щебеню з доменного шлаку, що застосовується як заповнювач важкого бетону

Марка щебеню за міцністю	1200	1000	8800	600	300
Втрата в масі після випробувань, %	до 15	15–25	25–35	35–45	45–55

Щебінь марки 1200 може бути використаний для виготовлення бетону марки М400 і вище,
 марки 1000 – для бетону М300,
 марки 800 – для бетону М200,
 марки 600 – для марок бетону нижче М200.

Щебінь низьких марок застосовується також під час виготовлення бетонів вищої міцності, але після відповідної перевірки та техніко-економічного обґрунтування.

Морозостійкість щебеню. Залежно від числа циклів, які витримує щебінь під час випробування, встановлюють його марки за морозостійкістю (табл. 8.2).

Таблиця 8.2

Марки шлакового щебеню за морозостійкістю

Випробування	Марки щебеню						
	F15	F25	F50	F100	F150	F200	F300
Безпосереднє заморожування: число циклів	15	25	50	100	150	200	300
Втрата маси після випробування, %, не більше	10	10	5	5	5	5	5

Домішки у шлаковому щебені. Вміст у шлаковому щебені пилоподібних і глинистих частинок, що відмучуються, повинен бути не більше 3% для слабоактивного і неактивного шлаків. Для активних і високоактивних шлаків вміст домішок, що відмучуються, не нормується.

Неприпустимим є вміст у щебені домішок паливних шлаків, золи, колошникового пилу.

Вміст глини в грудках у щебені зі шлаків всіх видів не повинен бути більше 0,25 мас. %.

У металургійних шлаках міститься сірка, що викликає корозію арматурної сталі. У щебені з доменного шлаку її вміст не повинен перевищувати 2,5 мас. %. Наявність сірки необхідно враховувати у виробництві переднапружених залізобетонних конструкцій, де можливість використання шлакового щебеню має бути обґрунтовано спеціальними дослідженнями.

Поряд із щільними відвальними шлаками для виробництва щебеню використовують *пористі шлаки*, що утворюються з розплавів з великим газонасиченням, спучуванням бульбашками газів, що виділяються. Міцність пористих відвальних шлаків – 2,5–40 МПа; середня щільність у шматку становить 400–1600 кг/м³, що дозволяє забезпечити насипну щільність щебеню 800 кг/м³ і менше та застосовувати їх для виробництва легких бетонів.

Фізико-механічні властивості шлакового щебеню змінюються у ширшому інтервалі, ніж щебеню з гірських порід (табл. 8.3), що обумовлено коливаннями якості сировинних матеріалів та технологічних параметрів.

Таблиця 8.3

**Фізико-механічні властивості шлакового щебеню на різних
шлаках**

Вид шлака або породи	Істинна щільність, кг/м ³	Середня щільність, кг/м ³	Водопоглинання за масою, %	Межа міцності при стисканні, МПа	Показник подрібнення, %
Граніт	2650	2650	0,2	120	11
Шлаки:					
доменний щільний	2950	2820	1,5	104	19
пористий	2940	2300	7,3	62	44
мартенівський	3200	3030	2,3	110	17
конвертерний	3100	2800	4,0	76	39
мідеплавильний	3500	3430	0,4	140	6
фосфорний	2950	2850	0,9	135	12

Шлаковий щебінь застосовується не тільки як заповнювач цементних бетонів, але також у дорожньому будівництві для зміцнення основ та улаштування асфальтобетонних покриттів. Залежно від структурних особливостей, опору стирання та подрібнення шлаковий щебінь ділиться на марки (табл. 8.4).

Таблиця 8.4

Марки шлакового щебеню по стираності

Марка	И1	И2	И3	И4
Втрата маси при випробуваннях, %	< 25	25–35	35–45	45–60

8.1.2. Мінеральний порошок

Зі сталеплавильних шлаків отримують високоякісний мінеральний порошок, що є важливим структуроутворюючим компонентом (наповнювачем) асфальтобетону. На частку мінерального порошку припадає 90–95% сумарної поверхні мінеральних зерен, що входять до складу асфальтобетону. Основне його призначення – це переведення бітуму в плівковий стан, а також заповнення пір між великими частинками, внаслідок чого підвищуються щільність та міцність асфальтобетону. Мінеральному порошку зі сталеплавильних шлаків властива більш розвинена поверхня, ніж порошку з карбонатних матеріалів і, як наслідок, більше набухання в суміші з бітумом.

Вимоги до мінерального порошку із подрібнених основних металургійних шлаків для асфальтових бетонів представлені у таблиці 8.5.

Мінеральний порошок підвищує міцність асфальтобетону, але водночас збільшує його крихкість. Тому вміст мінерального порошку в суміші має бути мінімальним, достатнім лише для надання асфальтобетону нормативної щільності і міцності. Підвищення масової частки мінерального порошку в суміші понад необхідного мінімуму знижує тріщиностійкість покриттів і різко знижує їх стійкість до зсуву.

Тонкоподрібнені шлаки, що володіють гідравлічною активністю, тобто здатністю хімічно зв'язувати $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вже за нормальної температури, є ефективними наповнювачами

Таблиця 8.5

Показники мінеральних порошоків для асфальтових бетонів

Показник	Норма
Зерновий склад, мас. %:	
менше 1,25 мм	100
не менше 0,315 мм	90
не менше 0,071 мм	70
Показник бітумоємності, г, не більше	100
Вміст водорозчинних сполук, мас. %, не більше	Не нормується
Пористість, об. %, не більше	40
Вологість, мас. %, не більше	1
Набухання зразків із суміші мінерального порошку з бітумом, об. %, не більше	Не нормується
Вміст оксидів лужних металів ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), мас. %, не більше	Не нормується
Коефіцієнт водостійкості зразків із суміші порошку з бітумом, не більше	0,7
Вміст вільного кальцій оксиду CaO , мас. %	0

(мікронаповнювачами) у цементних бетонах.

8.1.3. Цементний камінь

Цементний камінь можна вважати «мікробетоном». Значна частина цементних зерен не повністю гідратується і виконує роль своєрідних наповнювачів цементного каменю. Глибина гідратації окремих клінкерних мінералів неоднакова і за 6 міс. не перевищує для найбільш активного мінералу C_3S 15 мкм, а для найменш активного C_2S – 2,7 мкм (табл. 8.6).

Таблиця 8.6

Глибина гідратації клінкерних матеріалів, мкм

Мінерал	Гідратація протягом				
	3 доби	7 діб	28 діб	3 міс.	6 міс.
C_3S	3,5	4,7	7,9	14,5	15,0
C_2S	0,6	0,9	1,0	2,6	2,7
C_3A	10,7	10,4	11,2	13,8	14,5
C_4AF	7,7	8,0	8,4	12,2	13,2

Крім «природних» наповнювачів, якими служать ядра більшої частини клінкерних частинок, в цементі і бетонні суміші можуть бути успішно введені «штучні» наповнювачі – тонкомолоті, практично не розчинні у воді неорганічні речовини, що складаються з частинок розміром менше 150 мкм. Маючи високу питому поверхню, наповнювачі поруч із прямим хімічним впливом впливають на фізико-хімічні процеси біля поверхні розділу фаз. Енергія утворення зародків кристалів значно зменшується за наявності центрів кристалізації, якими можуть бути частинки наповнювача.

Зменшуючи радіус зерен наповнювача та поверхневий натяг на межі «кристал–рідка фаза», можна значно підвищити ймовірність зародження нової фази. При введенні наповнювача в систему «цемент–вода» швидкість твердіння і міцність зростають доти, доки всі зерна наповнювача залишаються оточеними продуктами гідратації. Для кремнеземистих частинок ступінь наповнення можна визначити за кількістю СаО, яка може зв'язати 1 г наповнювача. Ступінь наповнення, розрахований таким чином, коливається в інтервалі 5–10% цементу.

При надлишку наповнювача виникають ділянки самонапруження, що в міру зростання кристалів може призвести до утворення тріщин та інших порушень мікроструктури однорідності.

Наповнювач повинен забезпечити максимальну адгезійну міцність між в'язучим і заповнювачем, мінімальну пустотність за рахунок витіснення цементного тесту в контактну зону і загальну пустотність бетону в цілому. При цьому ступінь наповнення має бути таким, щоб на стадії початкової стадії формування структури були забезпечені задані реологічні параметри суміші.

8.1.4. Шлакова пемза

Шлакова пемза – один з найбільш ефективних видів штучних пористих заповнювачів. Її одержують поризацією шлакових розплавів внаслідок їхнього швидкого охолодження водою, повітрям, парою, а також впливом мінеральних газоутворювачів. Можливі такі механізми поризації розплаву:

- спучування підйомом газових бульбашок у розплавленій масі;
- спучування шляхом змішування розплаву з газами, що поризують.

Особливості структури шлакової пемзи залежать від властивостей і складу розплаву, що поризується, а також від природи газів та їх кількості. Вихідні розплави можуть мати різноманітний хімічний склад, однак мають бути стійкими до всіх видів розпаду. Температура розплаву, що надходить на поризацію, не менше 1250 °С, в'язкість при цьому не повинна перевищувати 5 Па.

Поризація розплаву відбувається при перенасиченні його газами, що настає внаслідок зниження їх розчинності та кристалізації розплаву. Освоєно виробництво шлакової пемзи такими способами: траншейно-бризкальним, вододутьовим, басейновим та гідроекранним.

Найбільш простим є *траншейно-бризкальний спосіб* (рис. 8.2). На траншейно-бризкальній установці шлаковий розплав у

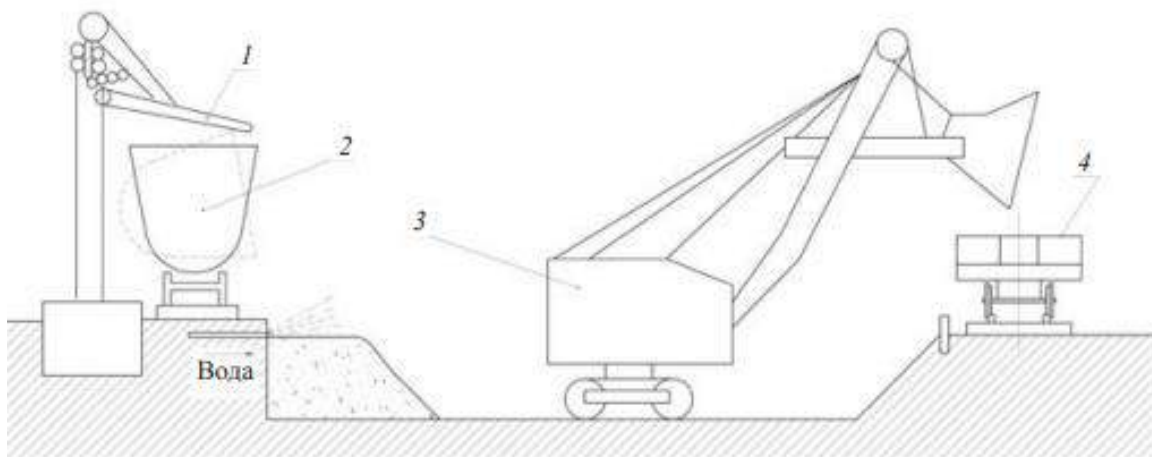


Рис. 8.2. Схема виробництва шлакової пемзи траншейно-бризкальним способом: 1 – кіркопробивач; 2 – шлаковий ківш; 3 – екскаватор; 4 – вагон

міру зливу в траншею зрошується водяними струменями, що подаються через сопла. Спучування та кристалізація шлаку в траншеї при товщині шару 100–300 мм тривають 1,5–2 год. Після застигання шар поливають водою і на зволожену поверхню зливають нову порцію шлаку. Утворюється шлаковий «пиріг» заввишки 3,0–3,5 м. Пемзу розробляють екскаватором.

У процесі дроблення та сортування магнітними шайбами провадиться дворазова магнітна сепарація.

Перевагами траншейно-бризгального способу є його простота, економічність і висока міцність одержуваної пемзи. До недоліків слід віднести малий ступінь поризації шлаку та її нерівномірність, у результаті пемза має підвищену об'ємну насипну масу; необхідність виділення великих площ під траншеї.

Вододутьовий (струменевий) спосіб отримання пемзи полягає в дробленні шлаку і перемішуванні його з водою в апаратах спеціальної конструкції за допомогою стисненого повітря або пари. Отримання пемзи ґрунтується на використанні кінетичної енергії для ежекції, перемішування та дроблення компонентів. У струменевому апараті (рис. 8.3) струмись

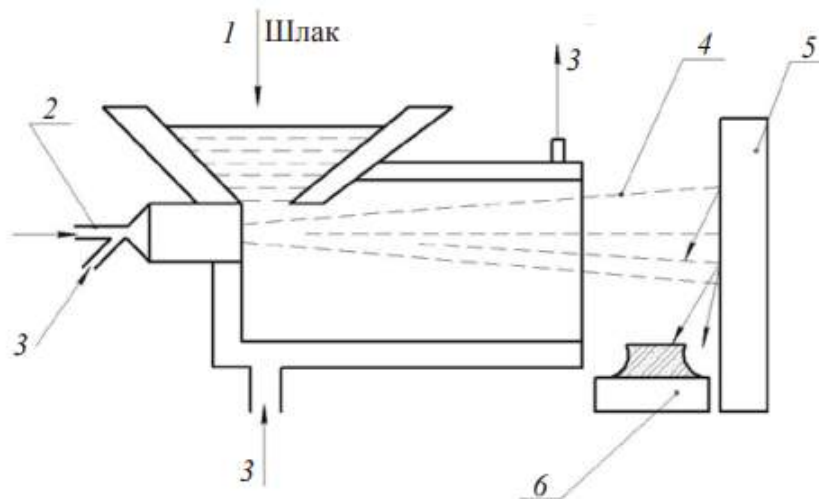


Рис. 8.3. Схема струменевого апарату для отримання шлакової пемзи

енергоносія 2 (стиснене повітря або пара) ежектує воду 3, суміш, що утворюється, впливає на струмінь стікаючого з приймальною камери 1 шлаку, розбиваючи його, спучуючи та охолоджуючи. Спучений шлак 4 з високою кінетичною енергією вилітає з апарата у вигляді снопа розпечених гранул, ударяється об водоохолоджувальний екран 5, конгломерується і опадає з нього у вигляді плоских шматків на транспортер 6. Під час руху транспортера отриманий продукт злипається і утворює застиглу масу, яка надходить на дроблення та сортування. Струменеві апарати мають наступні переваги: відносна довговічність через відсутність рухомих частин, що контактують з розплавленим

шлаком; простота конструкції, що обумовлює дешевизну виготовлення та обслуговування.

Басейновий спосіб отримання шлакової пемзи. Грануляція шлаку в басейнах – найстаріший і найпростіший спосіб. При басейновому способі розплав шлаку із ковша зливають у басейн із водою, в який через перфороване днище під тиском 0,4–0,6 МПа подається вода. Під впливом утвореної пари і газів відбувається спучування розплаву. Глиби пористого матеріалу подрібнюються і розсіюються на фракції. Отриманий продукт вивантажується грейферним краном на майданчик для вилежування та зневоднення або подається безпосередньо до вагонів.

Недоліки способу. Отриманий гранульований шлак містить 25–30% вологи, яка не тільки є баластом, але й при зберіганні та транспортуванні в зимовий час ускладнює перевантаження шлаку та збільшує його вартість, є причиною змерзання мас. Витрата води при такій грануляції становить близько 3 м³/т, і для сушіння продукту перед помелом потрібна додаткова витрата палива.

Гідроекранний спосіб отримання шлакової пемзи є найбільш ефективним. Він заснований на різкому охолодженні шлакового розплаву в системі послідовно встановлених гідрожолобів, що складаються з жолобів та гідромоніторних насадок 3, 5, через які подається вода (рис. 8.4). Між гідрожолобами встановлений екран 4. Шлаковий розплав, що спучується, з жолоба 2 струменями води викидається на екран 4, відбившись від якого, потрапляє на жолоб 6, звідки виноситься водою на конвеєрний перевантажувач 7 для подальшого охолодження і дроблення.

Шлакову пемзу випускають у вигляді щебеню трьох фракцій, мм: 5–10, 10–20 і 20–40 і піску (рядового – з зернами крупністю менше 5 мм, дрібного – менше 1,25 і великого – 1,25–5,00 мм).

Залежно від насипної густини (кг/м³) шлакову пемзу ділять на марки 400–900, для яких міцність при стисканні варіює від 0,3 до 1,5 МПа.

Марку щебеню із шлакової пемзи за морозостійкістю визначають за кількістю циклів поперемінного заморожування

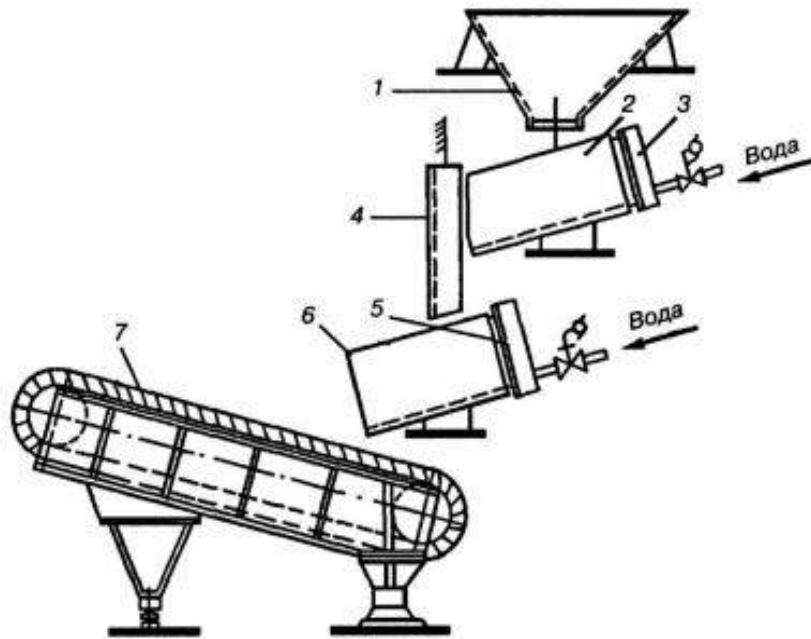


Рис. 8.4. Схема гідроекранного пристрою: 1 – лійка; 2 – перший жолоб; 3 – перша гідромоніторна насадка; 4 – екран; 5 – друга гідромоніторна насадка; 6 – другий жолоб; 7 – перевантажувач

та відтавання, при якому втрата маси досліджуваної проби не повинна перевищувати 8%. Морозостійкість щебеню із шлакової пемзи має становити не менше 15 циклів. Розмір пір шлакової пемзи залежить від способу одержання і дорівнює 0,04–4,50 мм, пористість становить 52–78%, водопоглинання – 10–55%.

Перспективною є *гравієподібна шлакова пемза*, що має щільну оскловану оболонку зерен. При її отриманні частинки розплаву з повітряного гранулятора направляють на екран, де вони об'єднуються у великі шматки. У барабані, що обертається, з поздовжніми лопатями відбувається додаткове спучування і окочування зерен з наданням їм гравієподібної форми. Застосування гравієподібної шлакової пемзи дозволяє зменшити витрату цементу та знизити середню щільність легких бетонів. Показники якості такої пемзи в 2–3 рази вищі за показники пористого шлакового щебеню.

Шлакова пемза застосовується як заповнювач легких бетонів з широким діапазоном за середньою щільністю та показниками міцності. Її використовують як пористий заповнювач для конструкційно-теплоізоляційних легких бетонів із щільністю 1300–1600 кг/м³ та міцністю 5,0–7,5 МПа та конструкційних бетонів із щільністю 1500–1800 кг/м³ та

міцністю 10–20 МПа. При використанні шлакової пемзи для армованих конструкцій повинна бути перевірена стійкість арматури, корозія якої можлива за рахунок сірки, що міститься у шлаці.

8.2. Матеріали із шлакових розплавів

Ще одним напрямом переробки металургійних шлаків поряд з виробництвом заповнювачів бетонів і в'язучих речовин є виробництво матеріалів із шлакових розплавів, до яких відносяться шлакова вата, литі матеріали, скла та шлакосітали. Дані матеріали мають загальні характеристики: одна сировинна база (металургійні шлаки), пов'язаність технологічного процесу з розплавленими шлаками, структура матеріалів у вигляді аморфної склоподібної або склокристалічної.

8.2.1. Шлакова вата

Шлакова вата – це різновид мінеральної вати, що займає провідне місце серед теплоізоляційних матеріалів як за об'ємом випуску, так і за будівельно-технічними властивостями. Приблизно 80% мінеральної вати виготовляється з доменних шлаків. Продуктивність печей для одержання мінерального розплаву з металургійних шлаків на 24% вища, ніж із природної сировини, а собівартість значно нижча.

Сировинна база для отримання мінеральної вати. Поряд із доменними шлаками використовують ваграночні, мартенівські шлаки та шлаки кольорової металургії. Рекомендується такий склад шихти, при якому в'язкість розплаву не перевищувала б 0,5 Па·с при 1500 °С і 1,5 Па·с при 1400 °С. За такої в'язкості забезпечуються достатня плинність та необхідні умови отримання кондиційного мінерального волокна. При надмірно низькій в'язкості ускладнюється витягування довгих волокон. Умови роздування розплаву, діаметр та довжина волокон залежать від швидкості наростання в'язкості при зниженні температури та від поверхневого натягу.

Критерії якості шлаків як сировини для отримання шлакової вати. Основним критерієм якості є значення модуля

кислотності M_k – величини, зворотної модулю основності. Мінеральна вата марки 100 за середньою густиною має $M_k > 1,4$, а марки 75 – $M_k > 1,5$.

Необхідне співвідношення кислотних та основних оксидів у шихті забезпечується застосуванням кислих шлаків. Кислі шлаки більш стійкі до розпаду, неприпустимого у мінеральній ваті. Підвищення вмісту кремнезему розширює температурний інтервал в'язкості, в якому можливе волокноутворення.

Модуль кислотності шлаків коригується введенням у шихту кислих або основних добавок. Як кислі добавки застосовують бій глиняної або силікатної цегли, золу теплоелектростанцій, різні кремнеземисті гірські породи, а основними є доломіти і вапняки.

Для шлаків, що містять підвищену кількість оксидів Феруму і Мангану, додатковою якісною характеристикою є коефіцієнт насичення, що є відношенням суми процентного вмісту ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) до сумарного процентного вмісту інших оксидів. Цей коефіцієнт при плавці шихти у вагранках становить 1,5–2,0.

Технологічний процес виробництва шлакової вати складається з двох стадій: одержання шлакового розплаву та його переробки у волокно. Для отримання шлакових розплавів застосовують *печі шахтного типу (вагранки)* та ванні печі. На стадії отримання волокна використовують дуттьовий або відцентровий спосіб.

Стадія одержання шлакового розплаву. При використанні вагранок у верхню частину їх періодично завантажується газопроникна шихта (рис. 8.5). Оптимальна величина шматків шлаку та коксу становить 50–70 мм. Шихта, опускаючись вниз, розплавляється. Продукти горіння палива піднімаються вгору і передають тепло матеріалу, що розплавляється. Найбільш вигідною шлаковою сировиною є литий шлаковий щебінь. Використання його замість несорттованих шлаків підвищує продуктивність вагранок на 30%.

Найбільш ефективними є *ванні печі*, тепловий ККД яких становить 35–45%, тоді як у вагранок він 16–25%. Для цього безпосередньо використовують первинні шлакові розплави доменних печей. Розплавлений шлак підігрівається у ванних

печах до необхідної температури; тут же коригується його склад (рис. 8.6). Виробництво мінеральної вати з вогненно-рідких шлаків на 30–50% економічніше, ніж з холодних при плавці у

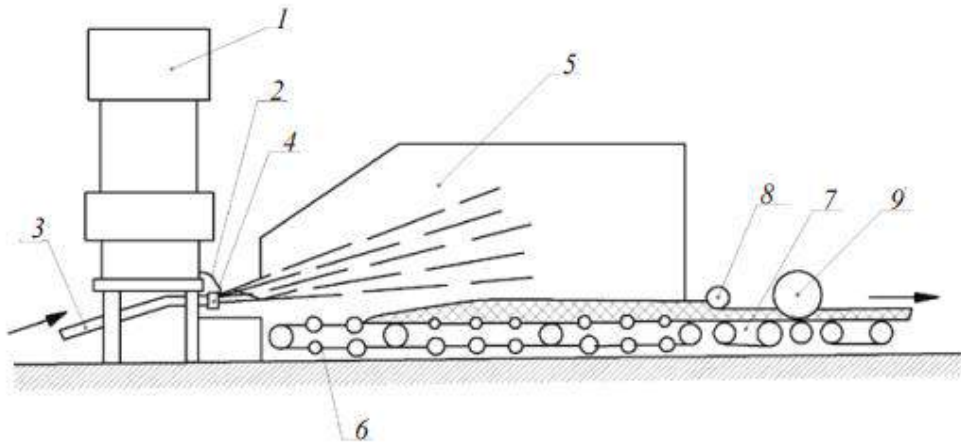


Рис. 8.5. Схема ваграночного виробництва мінераловатних виробів: 1 – вагранка; 2 – струмінь розплаву; 3 – паропровід; 4 – сопло; 5 – камера волокноосадження; 6 – сітчастий транспортер; 7 – транспортер; 8 – ущільнюючий валок; 9 – диск для поздовжнього різання мінераловатного полотна

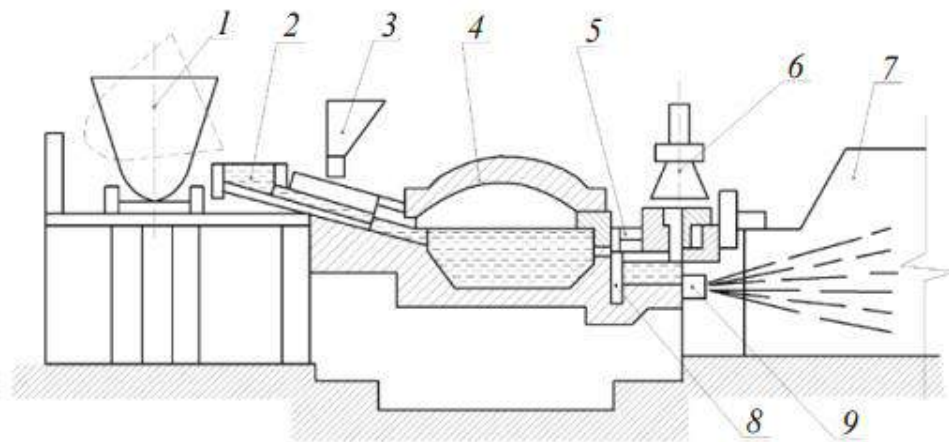


Рис. 8.6. Схема одержання мінеральної вати з використанням вогненно-рідкого шлаку: 1 – шлаковозний ківш; 2 – шлакоприймальна ванна; 3 – бункер для подачі добавок, що підкислюють; 4 – ванна піч-міксер; 5 – піч-живильник; 6 – витяжна парасолька; 7 – камера осадження; 8 – скімерна дошка; 9 – вузол роздування

вагранках. Витрати умовного палива отримання 1 т продукції із рідких шлаків у 4–7 разів нижче, ніж при плавленні шихти з гірських порід.

Стадія переробки розплаву у шлакове волокно. Шлаковий розплав перетворюють на мінеральне волокно, впливаючи на

нього потоком пари, повітря або газу (дутьовий спосіб) або відцентровою силою (відцентровий спосіб). Дутьовий спосіб отримання шлакової вати замінюється на відцентровий та комбінований способи, що дозволяють отримати довговолокнисту вату із щільністю до 100 кг/м^3 та мінімальним вмістом неволокнистих включень.

Найбільш відомий *дутьовий спосіб* поділяється на горизонтально-дутьовий і вертикально-дутьовий. У першому випадку енергоносій направляють на струмінь розплаву діаметром 7–10 мм під кутом $15\text{--}20^\circ$ до горизонталі, у другому – на струмінь діаметром до 3 мм зверху вниз під кутом $10\text{--}11^\circ$ до вертикалі.

При *відцентрових способах* отримання волокон з розплаву здійснюється механічними засобами – одно-, дво- та багатоступінчастими центрифугами (рис. 8.7).

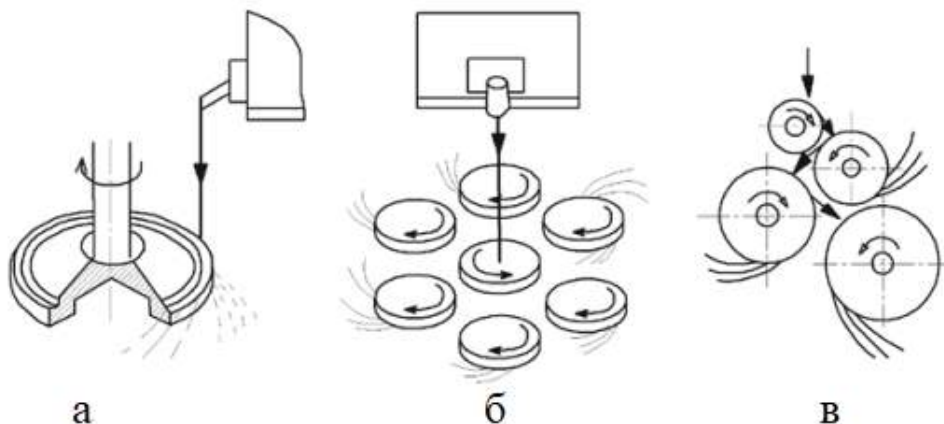


Рис. 8.7. Схеми відцентрових пристроїв для отримання шлаковати:
 а – однодискова центрифуга; б – багатовалкова центрифуга із центральною розподільчою чашею; в – вертикальна багатовалкова центрифуга

Однодискова центрифуга (рис. 8.7, а) не знайшла широкого застосування через малу продуктивність (до 350 кг/год). Однак цей недолік може бути усунений шляхом прискорення обертання центрифуги.

Багатовалкові центрифуги з центральною розподільчою чашею (рис. 8.7, б) дозволяють отримувати 2 т і більше мінеральної вати за 1 год з виходом до 90% волокна з розплаву.

При роботі вертикальних багатовалкових центрифуг (рис. 8.7, в) перший валок, що обертається з порівняно невеликою

швидкістю, відкидає весь розплав у вигляді струмків і бризок на бічну поверхню другого валка, який переробляє частину розплаву у волокно, а частину передає на третій і четвертий валки.

Комбіновані способи включають переробку розплаву суміщеними прийомами – зазвичай відцентровим та дуттьовим. Найбільш простий і раніше широко поширений дуттьовий спосіб поступається місцем відцентровим і комбінованим способам, що дозволяє отримати якісну мінеральну вату.

Використання шлаковати. На основі мінеральної вати виготовляють вироби різної форми з використанням як сполучних синтетичних полімерів, бітумів, емульсій та паст. Основними видами виробів є м'які, напівжорсткі та жорсткі плити, циліндри, напівциліндри. Допустима ізоляція поверхонь із температурою не більше 700 °С. Основна маса виробів застосовується для теплової ізоляції огороджуваних конструкцій, трубопроводів, звукоізоляції.

8.2.2. Шлакове лиття

Розплави металургійних шлаків є цінною сировиною для виготовлення різних литих шлакових матеріалів і виробів (дрібноштучних, великорозмірних фасонних виробів і труб та ін.). У виробництві литих матеріалів та виробів використовуються кислі доменні або будь-які інші шлаки, які не схильні до силікатного розпаду.

Якість литих шлакових виробів залежить від багатьох чинників: виду та хімічного складу шлаку, температури розплаву, швидкості заливання його у форми, тривалості охолодження, режиму випалу та ін. Литі шлакові вироби мають високу міцність. Відхилення від оптимального режиму технології виготовлення виробів призводять до виникнення тріщин.

Литі вироби із шлакового розплаву економічно вигідніші, ніж кам'яне лиття; при цьому вони наближаються до останнього за механічними властивостями. Середня щільність литих виробів із шлаку досягає 3000 кг/м³, а межа міцності при стисканні – 500 МПа.

По зносостійкості, жаростійкості та ряду інших властивостей шлакове лиття перевищує залізобетон і сталь. Литі вироби зі шлаку ефективніше, ніж сталь, у різних футеровках, наприклад бункерах та тачках для транспортування абразивних матеріалів (руд, агломерату, щебеню, піску тощо). Їх термін служби в 5–6 разів більше терміну служби сталевого футерування. На кожній тонні литих шлакових плит економлять не менше 2–3 т металу.

Виробництво литих виробів. Технологія виробництва шлакового лиття проста і може бути представлена такими позиціями: металургійна піч, завантажувальний ківш, міксер (з підігрівом) для шлакового розплаву, ливарні форми, піч для кристалізації та випалу виробів, місце для їх сортування, склад готової продукції. У виробництві литих виробів застосовують розплави нерозпадних, зазвичай кислих доменних, мартенівських, мідеплавильних, нікелевих та інших шлаків. Вогняно-рідкі шлаки завантажують у спеціальний міксер, де вони підігріваються для дегазації, а потім зливають у ківш і подають на ливарний майданчик до підготовлених форм, де виливки твердіють.

При твердінні, кристалізації та подальшому охолодженні виливків усадка шлаку становить 7% від об'єму, що викликано зміною температури та фазовими перетвореннями. Нерівномірний розподіл температур, коливання хімічного складу шлаку призводять до виникнення напружень, які можуть перевищувати межу міцності лиття на розтяг і призводити до утворення тріщин. Термічні напруги у виробах знімають у спеціальних печах для кристалізації та випалу.

Для зменшення напруги та ліквідації усадкових явищ у виливках створюють жорсткий каркас наповнювача, в якості якого використовують кускові шлаки. При відливанні невеликих плоских виробів кількість наповнювача становить 10–25% від об'єму, і він переважно розплавляється, акумулюючи тепло. У масивних виробах наповнювач складає до 40–60% від об'єму виробу і оплавляється лише частково, знижуючи усадку та покращуючи умови кристалізації шлаку. При цьому можна в широких межах змінювати середню щільність виробів, а також

покращувати умови роботи форм та значно скорочувати терміни охолодження виливків.

Великі вироби для зниження внутрішньої напруги армують сталеву арматурою. Оскільки коефіцієнт термічного розширення шлаку менше, ніж сталі, при охолодженні виробів сталева арматура щільно стягує виливок, перешкоджаючи утворенню тріщин. Армвані шлаколиті вироби можна застосовувати замість збірних залізобетонних; вони перевершують останні за показниками міцності. Однак недоліками цих виробів є деяке зниження міцності сталі за високої температури шлакового розплаву, а також порівняно висока трудомісткість виготовлення.

Для отримання пористого шлакового лиття виконують поризацію шлакового розплаву. З цією метою на дно форми насипають зволожену коксову дрібницю або обробляють розплав водою. З поризованого шлакового розплаву формують вироби різноманітних конфігурацій. Залежно від рівня поризації середня щільність литих виробів коливається в діапазоні 350–1500 кг/м³ при міцності на стиск 1,5–30,0 МПа.

Використання шлакового лиття. Зі шлаку відливають тубінги для водонепроникних кріплень гірських виробітків, жаростійкі блоки з температурою служби до 1100–1200 °С, хімічно стійкі вироби.

Ефективна лита бруківка для доріг та підлог промислових будівель. Термін служби автомобільних доріг із шлаколитію бруківки між капітальними ремонтами в 2 рази більший, а експлуатація дешевша, ніж асфальтових.

8.2.3 Шлакові стекла

Металургійні шлаки застосовують як основну сировину при отриманні шлакового скла, а також як добавки, що інтенсифікують процеси скловаріння. Відзначено сприятливий вплив добавок на освітлення скломаси завдяки наявності в них високодисперсних частинок сульфідів Натрію та Кальцію, які посилюють виділення газів. Сірчистий газ, що утворюється, активізує масообмін у шихті, яка проварюється, і тим самим сприяє найшвидшому силікатоутворенню за температури на 30–

35 °С нижче звичайної. Рекомендується використовувати до 9% добавки шлаку для листового скла. При цьому вироблювальні та експлуатаційні властивості скла не погіршуються. Відпрацьовано технології отримання шлакового скла для виготовлення декоративних плит та склокрихти.

Авантюринові стекла. Отримані авантюринові стекла на основі шлаків металургійних виробництв, декоративний ефект у яких досягнутий за рахунок оксидів Cu, Cr, Fe, Pb. Багато відомих складів авантюринового скла не знайшли широкого застосування через дорожнечу сировинних матеріалів, що застосовуються. Для масового виробництва підходять лише хромові авантюринові стекла.

Існує можливість здешевлення авантюринового скла за рахунок використання до 60% шлаку в шихті. Запропоновано авантюринове скло на основі високозалізистих шлаків. Воно має гарні декоративні та фізико-хімічні властивості:

- мікротвердість – 50–62 МПа,
- лугостійкість – 93,5–97,0%,
- температура розм'якшення – 620–650 °С,
- показник заломлення – 1,587–1,596.

Авантюринове шлакове скло є різновидом *марблиту* – облицювального матеріалу на основі глушеного скла, що виготовляється у вигляді плит безперервним прокатом. (*Скло глушене* – матове скло, що добре розсіює світло завдяки рівномірному розподілу в ньому частинок тальку, гіпсу, олова, фосфорних сполук, оксидів Арсену і т.д.). Марбліт можна отримувати різного забарвлення з використанням доменного, мідеплавильного та інших видів шлаку.

Сігран. Перспективним матеріалом є сігран – декоративно-оздоблювальний матеріал, що розроблений на основі металургійних шлаків (табл. 8.7).

Характерною особливістю сіграну, що має по всьому об'єму оранжево-коричневий колір, є включення в його масі полікристалічних агрегатів неправильної форми іншого кольору. На структуру сіграну впливає структура вихідного скла та режим його термообробки. Варіюючи кількість добавок та режим термообробки, можна отримувати сігран з різними розмірами агрегованих частинок (від 2 до 5 мм). При цьому змінюється структура цих частинок.

Властивості сігранна

Властивості	Розміри агрегованих частинок сігранна			Мармур	Граніт
	2 мм	5 мм	8 мм		
Щільність, кг/м ³	2900	2700	2600	2600–2800	2500–2900
Міцність при сгинанні, МПа	28,0	20,0	19,0	7,2	15,0
Твердість за Моосом	8	7	7	3	7
Опір стиранню, г/см ³	0,05	0,07	0,08	0,2–2,0	0,1–0,8

Шлакоситал – склокристалічний матеріал (сітал), що отримується керованою каталізованою кристалізацією стекол, зварених на основі металургійних, паливних та інших шлаків, мінеральної та синтетичної сировини.

Піношлакоситал – спінений шлакосітал з пористою структурою, що має малу гігроскопічність і незначне водопоглинання з робочою температурою до 750 °С.

Шлакоситали отримують з вогненно-рідких шлаків, в які вводять добавки, що коригують їх хімічний склад, і каталізатори кристалізації (модифікатори TiO₂, CaF₂, P₂O₅ та інші). Шлакоситали виготовляються у вигляді безперервної стрічки та пресованих плит. Автоматизоване виробництво шлакоситалу здійснюється методом безперервного прокату.

Властивості. Шлакоситали при щільності 2500–2650 кг/м³ мають високу міцність (при стисканні до 650 МПа, при згинанні до 120 МПа), низьке водопоглинання (близько до нуля). Особливо цінні якості шлакоситалів – висока хімічна та термічна стійкість, морозостійкість і мала стираність.

Використання шлакоситалів. Шлакоситали, що забарвлені в масі білий або сірий колір, можуть бути покриті кольоровими керамічними фарбами. Вироби із шлакоситалів недорогі та довговічні, застосовуються у будівництві, хімічній, гірничорудній та інших галузях промисловості для захисту будівельних конструкцій та обладнання від корозії та абразивного зносу.

Шлакоситали використовуються для мощення підлог, сходів, зовнішнього облицювання стін (у тому числі утеплення)

та внутрішніх перегородок (у тому числі для звукоізоляції), включаючи облицювання відповідальних частин гідроспоруд, як покрівельний матеріал та для інших цілей

У дорожньому будівництві застосовується як дорожні плити для покриття тротуарів і як бортові камені.

Завдання для самоконтролю

1. На які групи поділяють шлакові заповнювачі за насипною щільністю і за крупністю зерен?

2. Якими методами одержують шлаковий щебінь? Назвіть види металургійних шлаків, які доцільно для цього використовувати.

3. Перелічте умови отримання заповнювачів з металургійних шлаків. Які методи оцінки стійкості шлаків до силікатного розпаду існують? Як можна стабілізувати шлаки, що схильні до розпаду?

4. З якою метою використовують мінеральні порошки у складі асфальтобетону?

5. Охарактеризуйте технологічний процес отримання шлакової пемзи різними способами.

6. Вкажіть напрямки практичного використання шлакової пемзи. У чому полягають переваги використання гравієподібної шлакової пемзи?

7. Опишіть технологічний процес виготовлення шлакової вати, включаючи сировинну базу, критерії якості використовуваних шлаків та технологічні стадії.

8. Назвіть чинники, що впливають на якість виробів із шлакового лиття. Які відмінні механічні властивості шлакового лиття?

9. Як можна зняти внутрішні напруження та ліквідувати усадкові явища у шлакових виливках? Де використовують шлакове лиття?

10. Надайте характеристику складу і фізико-хімічним властивостям авантюриновим склам.

Розділ 9

Заповнювачі на основі золошлакових відходів ТЕС

9.1. Заповнювачі із шлаків ТЕС

9.1.1. Загальна характеристика заповнювачів із шлаків ТЕС

Паливні шлаки та продукти їх переробки можуть використовуватися як пористі заповнювачі для легких бетонів. Як вихідне паливо використовують антрацит, кам'яне і буре вугілля, торф, сланці.

Спосіб спалювання і вид палива визначають властивості паливних шлаків. Оптимальна пориста структура досягається при спалюванні:

- антрацитів і кам'яного вугілля у вигляді кусків;
- бурого вугілля у вигляді пилу.

Гранулометричний склад паливних шлаків включає фракції 0,14–30 мм, що дозволяє розглядати їх як суміш заповнювачів різного ступеня дисперсності. Як крупний заповнювач паливні шлаки використовують у бетонах при заміні щебеню у кількості 20–50%. Паливні шлаки в якості дрібного заповнювача поліпшують гранулометричний склад пісків.

Кислотно-основні властивості паливних шлаків. Шлаки після спалювання антрацитів найменш кислі. Шлаки бурого вугілля і сланців відносять до основних, так як в їх складі підвищений вміст оксидів Феруму і близько 40% CaO. Кислими є шлаки кам'яного вугілля.

Домішки у складі паливних шлаків уявляють собою сульфати, сульфіді і вільний кальцій оксид. Сульфурвмісні сполуки викликають руйнування бетону при використанні шлаків як заповнювачів бетону. Загальний вміст усіх сульфурвмісних сполук (перерахування на сульфур(VI) оксид SO₃) не повинен перевищувати 3%, з яких не більше 1% водорозчинних сульфатів і 1% сульфідів.

Вільний CaO може взаємодіяти з водою у порах бетону з утворенням Ca(OH)₂, що приводить до руйнування готових виробів.

Стійкість проти силікатного і залізного розпаду визначають аналогічно, як і для металургійних шлаків при втраті маси не більше 5% при випробуваннях: методом пропарювання і автоклавної обробки (визначення схильності до силікатного розпаду); 30-денним витримуванням у воді (визначення схильності до залізного розпаду).

З метою підвищення стійкості шлаків їх витримують у відвалах протягом 3–6 міс. За цей час весь СаО переходить до кальцій гідроксиду, розчинні сполуки вилугуюються, залишки незгорілого палива окислюються.

Якщо шлаки використовують як заповнювачі бетонов, то попередньо проводять їх збагачення з відсіюванням високодисперсних фракцій. Саме вони містять найбільшу кількість небезпечних для міцності бетону домішок і незгоріле паливо.

Фізико-механічні властивості паливних шлаків:

- густина, кг/м³
 - насипна – 600–1000;
 - середня густина зерен – 1500–2000;
- пористість – 40–60%;
- морозостійкість – не менше 50 циклів;
- міцність до 30 МПа.

Шлакові щебені практично не містять лещадних та голчастих зерен, шкідливих речовин, глинистих домішок, що відрізняє їх від щебенів з природного каменю. Оптимальну структуру і фізико-механічні властивості має шлак з антрациту. У меншому ступені використовують буровугільні шлаки.

9.1.2. Заповнювачі із гранульованих шлаків ТЕС

Хімічний склад гранульованих шлаків ТЕС залежить від способу видалення шлаків і виду вихідного палива.

Спосіб видалення шлаків. При спалюванні вугілля у топках при надлишку кисню утворюються сполуки Fe(III); якщо видаляють рідкий шлак, то в реакції ферум(III) оксиду з вуглецем відбувається його відновлення до Fe(II).

Вид вихідного палива як чинник, що визначає хімічний склад паливного шлаку, охарактеризован у таблиці 9.1.

Вплив виду палива на хімічний склад паливних шлаків

Вихідне паливо	Особливості хімічного складу паливних шлаків
Кам'яне вугілля	Повне згоряння органічних компонентів вугілля; присутність сполук Fe(II)
Буре вугілля	Підвищений вміст глинозему Al_2O_3 і вапна CaO; малий вміст оксидів Феруму
Сланці	Високий вміст Кальцію і сульфатів

Кислотність гранульованих шлаків більшості ТЕС висока при модулі основності

$$M_O = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \approx 0,05 - 0,07.$$

Вміст оксидів Силіцію і Алюмінію складає 70–85%.

Реакційна здатність шлаків. В гранульованих шлаках ТЕС не протікають силікатний і залізистий розпади.

Пуцоланова активність шлаків обумовлена присутністю аморфного SiO_2 і дорівнює 20–30 мг/г поглиненого CaO. Пуцоланова активність варіює при зміні кількості оксидів Кальцію і Феруму(III) у склофазі: збільшується при підвищенні вмісту CaO і зменшується при насиченні Fe_2O_3 . SiO_2 практично не реагує з оксидами Натрію і Калію.

Фазовий склад гранульованих шлаків залежить від режиму та умов охолодження шлакового розплаву: при водному охолодженні шлак практично повністю складається із скла; при охолодженні на повітрі утворюється кристалічна структура.

Якщо вихідне вугілля було низькокальцієвим, то утворюються оскловані шлаки залізистоалюмосилікатного складу, що мають не більше 10–15% кристалічної складової.

Фізико-механічні властивості гранульованих шлаків як заповнювачів бетонів:

- висока міцність шлакових зерен;
- істинна щільність шлаків у межах 2,3–2,7 г/см³;

- підвищена мікро- та макропористість. Присутні відкриті або закриті пори діаметром до 1–3 мм, а також поверхневі раковини;

- високорозвинена поверхня шлакових зерен з кубічним, призматичним або гострокутним мікрорельєфом;

- підвищена водопотреба шлаків;

- висока морозостійкість шлаків;

- відсутність глинистих, мулистих компонентів і шкідливих домішок, що можуть зменшити захисні властивості бетону по відношенню до металевої арматури.

Дані властивості шлакових зерен, поряд з гідравлічною активністю, сприяють зростанню його адгезії з цементним каменем.

Властивості шлакобетонів.

Гранульований шлак забезпечує *високі технологічні та реологічні властивості* шлакобетонів, їх *легкоукладальність* вище, ніж у бетонів з природними заповнювачами. Тому шлакобетони з високою життєздатністю можна рекомендувати для транспортування бетононасосами. Недоліком є низька водоутримувальна здатність шлакової поверхні (3–4%), що викликає відокремлення води навіть при високому вмісті цементу.

Структура шлакобетонів щільніше за структуру бетонів на природних заповнювачах. *Міцність та деформативність* шлакобетону забезпечена його щільністю і добрим зчепленням заповнювача з цементним каменем. Зчеплення у системі «шлак – цементний камінь» обумовлено великою площею поверхні гранульованого шлаку, його високою адгезією з розчиновим компонентом за рахунок мікрорельєфу і хімічною взаємодією заповнювача з цементним каменем. При цьому реагуванні на поверхні зерен шлаку утворюються плівкові новоутворення низькоосновних кальцій гідросилікатів, що обволікають зерна і сприяють підвищенню стійкості бетону під дією зовнішніх чинників. Однорідність структури бетону і добре зчеплення його компонентів підтверджується руйнуванням шлакобетону при випробуваннях як по шлаку, так і по розчиновій частині. Бетон з природними заповнювачами руйнується по заповнювачу.

Тепловолога обробка пришвидчує взаємодію шлаку з цементним каменем. Одразу після обробки в автоклаві міцність шлакобену складає 80% від марочної, а після 28 діб – 100–115% від міцності бетону нормального твердіння.

Використання паливних гранульованих шлаків замість природних заповнювачів знижує витрати цементу на 4–6% на 1 м³ бетону.

9.2. Заповнювачі на основі зол ТЕС

Вимоги до зол ТЕС. Золи ТЕС можуть повністю замінити пісок як дрібний заповнювач при виготовленні бетонів, якщо вони задовільняють вимогам:

- насипна щільність не більше 1100 кг/м³;
- вміст зольних зерен розміром менше 0,16 мм не більше 90%;
- вміст незгорілого вугілля при спалюванні:
 - кам'яного вугілля та антрациту – не більше 12%;
 - бурого вугілля – не більше 15%.

Хімічні та гранулометричні показники зол ТЕС, що впливають на властивості золобетонів.

Вміст паливних залишків і вологість зол. Вплив залишків незгорілого палива на довговічність бетону визначається мінералогічним складом спалюваного вугілля. Найчастіше утворюються кокс або напівкокс, що стійкі до впливу кисню повітря. Вони не піддаються об'ємним змінам, так як поглинають мало води. Таким чином, кокс і напівкокс практично не впливають на цикли бетону «зволоження – висушування» і «заморожування – відтавання».

Вміст сульфурвмісних сполук:

- у вигляді сульфідів і сульфатів не повинен перевищувати 3% у перерахунку на SO₃;
- для сульфідів не більше 1% у перерахунку на SO₃.

Вміст глинистих частинок повинен бути зниженим, *вміст склофази* підвищений до 50–60%. Дотримання цих умов дозволяє забезпечити довговічність золобетону для армованих легкобетонних конструкцій.

Оптимальний гранулометричний склад зол, що визначається співвідношенням «Крупна фракція (>0,3 мм) : дрібна фракція (<0,08 мм)» = 1 : 2,5 при вмісті середньої фракції 50%.

Використання зол ТЕС у виробництві золобетонів. При використанні золи винесення потрібно враховувати вплив золи на водопотребу бетону. Внесення у бетонну суміш золи дисперсністю 300–450 м²/кг в інтервалі кількості:

- 50–90 кг/м³ – водопотреба бетонної суміші практично не змінюється;
- до 300 кг/м³ – водопотреба бетону збільшується на 5–6% на кожні 50 кг золи.

Властивості золобетонів. При використанні зол ТЕС одержуть як легкі ($\rho < 1000$ кг/м³), так і важкі золобетони ($\rho = 1800$ – 2000 кг/м³). Використовують в'язучі речовини: портландцемент або безклінкерні в'язучі. Проводять твердіння в умовах: звичайних або автоклавних. При автоклавуванні у 1,5–2 рази знижуються витрати в'язучої речовини, також можлива повна заміна цементу вапном.

У таблиці 9.2 наведено основні показники щільних золобетонів. Вони характеризуються високими міцністю при згині та деформаційними показниками.

Таблиця 9.2

Показники пружності золобетонів різних класів

Міцність при стисненні, МПа	Середня щільність, кг/м ³	Модуль пружності, МПа
1,5	1150–1500	–
2,5	1200–1550	$3,0 \cdot 10^3$
3,5	1250–1600	$3,5 \cdot 10^3$
5	1350–1700	$5,5 \cdot 10^3$
7,5	1450–1800	$7,0 \cdot 10^3$
12,5	1650–1900	$9,0 \cdot 10^3$
15	1850–2000	$1,0 \cdot 10^4$

Недоліки щільних бетонів:

- значне водопоглинання, для зменшення якого вводять у суміш тонкомелені добавки (гранульований шлак), що зменшують пористість золобетону;

- усадка, що складає 2–3 мм/м. Для зменшення усадки використовують автоклавну обробку та введення в суміш до 30% крупних пористих заповнювачів або піску.

Використання зол ТЕС у виробництві керамзитобетонів як дрібного заповнювача. У зв'язку з дефіцитом керамзитового піску та його заміною звичайним кварцовим піском зростає щільність керамзитобетонів до 1600 кг/м³ і знижуються теплоізолюючі властивості матеріалу. Для поліпшення ситуації до керамзитобетонів додають золи ТЕС у кількості 180–200 кг/м³.

9.3. Заповнювачі на основі зол і золошлакових сумішей відвалів ТЕС

9.3.1. Заповнювачі на основі золошлакових сумішей відвалів ТЕС

Відвальні золошлакові суміші ТЕС використовують як *в якості крупного заповнювача* при заміні щебенів на 20–50%, так і *в якості дрібного заповнювача* при заміні піску в кількості 40–100%. Зольний пил як активний наповнювач поліпшує легкоукладальність бетонної суміші і властивості золобетонів. Ще одним напрямком використання золошлакових сумішей є поліпшення гранулометрії дрібних пісків. Загальний вміст золошлакової суміші у бетонах складає 230–330 кг/м³.

Золошлакові суміші ТЕС *класифікують за зерновим складом*, що пов'язаний з розмірами частинок, мм:

- золи і шлаку – <0,315;
- шлакового піску – 0,315–5;
- щебеню – 5–20.

Золошлакові суміші поділять на три групи (табл. 9.3).

Класифікація золошлакових сумішей за видом шлакового компоненту:

- зі щільними шлаками ($\rho_{\text{середня}} > 2,0 \text{ г/см}^3$), що утворюються в топках з рідким шлаковидаленням;
- з пористими шлаками ($\rho_{\text{середня}} < 2,0 \text{ г/см}^3$), що утворюються в топках з твердим шлаковидаленням.

**Гранулометричний склад відвальних золошлакових сумішей
ТЕС**

Класифікаційна група золошлакових сумішей за дисперсністю	Максимальний розмір частинок шлаку, мм	Вміст шлакової складової, %	Використання у бетонах	
			важких	легких
Дрібнодисперсні суміші Д	5	<10	Для часткової заміни дрібного заповнювача та цементу	Для повної або часткової заміни дрібного заповнювача в складі бетонів, для часткової заміни цементу
Середньодисперсні суміші С	20	10–50	Для часткової заміни заповнювачів та цементу	Як дрібний заповнювач для теплоізоляційних бетонів
Крупнодисперсні суміші К	40	50–90	З щільною шлаковою складовою для повної або часткової заміни дрібного та крупного заповнювача	З пористою шлаковою складовою для шлакобетонів

Вимоги до складу відвальних золошлакових сумішей, %:

- невивалені частинки – 3–25;
- СаО – <10;
- MgO – <5;
- сульфурвмісні сполуки – <3;

- лужні оксиди Натрію і Калію (у перерахунку на Na_2O) – <3.

9.3.2. Зольний гравій

Зольний гравій класифікують на випалений та невивпалений.

Невивпалений зольний гравій. Технологія виготовлення полягає у формування гранул із суміші зволоженої золи з в'язучою речовиною.

Сировиною є золи ТЕС сухого відбору (циклонів та електрофільтрів), висушені золи з відвалів ТЕС і золошлакові суміші гідровидалення. Вміст окремих компонентів у сировинних матеріалах:

- залишковий вуглець у золі при спалюванні кам'яного вугілля – не більше 25%;
- залишковий вуглець у золі при спалюванні бурого вугілля – не більше 5%;
- вільний CaO – не більше 10%;
- сульфіди – не більше 1%;
- загальний вміст Сульфуру (перерахунок на SO_3) – не більше 5%;
- вологість компонентів із відвалів ТЕС – не більше 3%;
- питома поверхня золи – не менше 2500 cm^2/g .

В'язучі матеріали, що використовують при виробництві невивпаленого зольного гравію: ПЦ, вапно, гіпсові та гіпсоцементнопуцоланові в'язучі. Вид в'язучого визначає умови твердіння: на повітрі, у пропарювальних камерах, в автоклавах.

Фізико-механічні характеристики невивпаленого зольного гравію:

- насипна густина – 700–950 kg/m^3 ;
- водопоглинання – 17–25%;
- морозостійкість (втрати маси після 15 циклів «заморожування – відтавання» – 0,5–10%;
- вихідна міцність при стисненні – 0,6–0,8 МПа;

- міцність при стисненні на 28-му добу – 5–6 МПа. Причому міцність гравію продовжує зростати і в бетоні під час тепловологісної обробки.

Використання невипаленого зольного гравію: крупний заповнювач для конструкційних і конструкційно-теплоізоляційних легких бетонів.

Випалений зольний гравій. Технологія виготовлення полягає у сушінні і помелі золи, обкатуванні золи у гранули розміром 15 мм. При грануляції використовують розчин технічних лігносульфонатів (ЛСТ) або глину. Гранули підсушують і випалюють у печах, причому їх подають у високотемпературну зону печі (~1200 °С). З метою збільшення пористості зольного гравію додають деревну тирсу.

Сировина. Зольний компонент аналогічний золам при виготовленні невипаленого зольного гравію. Вміст окремих компонентів у зольних сировинних матеріалах:

- залишковий вуглець у золі при спалюванні кам'яного вугілля – не більше 6%;
- ферум(III) оксид – не більше 65%;
- (CaO + MgO) – не більше 8%.

Глину додають у кількості 10–20%. Вимоги до глиняного компоненту:

- вогнетривкість – не більше 1320 °С;
- відношення $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O})$ – 3,5–10;
- число пластичності – не менше 7.

Фізико-механічні характеристики випаленого зольного гравію:

- вимоги до гранул: кулькоподібні з оплавленою поверхнею, пористою структурою, розмір гранул 5–40 мм;
- насипна густина – 300–800 кг/м³;
- водопоглинання – 3–13%;
- морозостійкість (втрати маси після 15 циклів «заморожування – відтавання» – не більше 10%;
- міцність при стисненні – 0,5–10 МПа;
- розколоті зерна – не більше 5%.

Використання випаленого зольного гравію: компонент конструкційно-теплоізоляційних бетонів і конструкційних легких бетонів.

Завдання для самоконтролю

1. Перелічить загальні вимоги до паливних шлаків як сировини у виробництві заповнювачів.
2. Як впливають спосіб видалення шлаків і вид вихідного палива на хімічний і гранулометричний склад шлаків ТЕС?
3. Присутністю яких компонентів обумовлена пуцоланова активність гранульованих паливних шлаків?
4. Надайте характеристику властивостям шлакобетонів з використанням гранульованих паливних шлаків.
5. Вкажіть основні хімічні і гранулометричні показники зол ТЕС, що впливають на властивості золобетонів.
6. Охарактеризуйте переваги та недоліки золобетонів.
7. Вкажіть напрямки використання відвальних золошлакових сумішей різної дисперсності у виробництві бетонів.
8. У чому полягає різниця в сировинних матеріалах і технології виготовлення випаленого і невипаленого зольного гравію?

Розділ 10

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ВИКОРИСТАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ У ВИРОБНИЦТВІ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН

10.1. Основи фізико-хімічної взаємодії складових частин відходів промисловості

Взаємодію всіх складових частин відходів виробництва можна розглядати за такими напрямками:

1) Взаємодія мінеральних складових (за нормальних температур та тиску; за підвищених температур та тиску; за високих температур).

2) Взаємодія органічних складових (за нормальних температур та тиску; за підвищених температур та тиску; за підвищених температур; за підвищеного тиску).

3) Взаємодія мінеральних та органічних складових (за нормальних температур та тиску; за підвищених температур та тиску; за підвищених температур).

Прояв в'язучих властивостей матеріалів залежно від M_o . При нормальному твердінні поява в'язучих властивостей фіксується у матеріалів з $M_o > 1,5$, причому збільшення M_o в такому матеріалі викликає планомірне підвищення активності (в'язучих властивостей).

За величиною M_o всі попутні продукти можна розбити на кілька класифікаційних груп:

$M_o < 0$ – ультракислі;

$M_o = 0-0,8$ – кислі (в'язучих властивостей не виявляють; придатні як заповнювачі в бетонах і розчинах, а також як кислий компонент сировинної суміші різних виробництв технології силікатів);

$M_o = 0,8-1,2$ – нейтральні (в'язучі властивості виражені слабо, придатні для скляної, керамічної та автоклавної технології; використовуються як заповнювачі в бетонах і розчинах);

$M_o = 1,2-3,0$ – основні (мають в'язучі властивості; придатні як основний компонент сировинної суміші);

$M_o > 3$ – ультраосновні (вапно та його аналоги).

При точній оцінці модуля основності дуже важливо враховувати вплив на його абсолютну величину як відходоутворюючих компонентів, так й вмісту мікродомішок, а також органічних речовин.

Для кожної пари речовин існує область рН, яка є оптимальною при утворенні максимальної кількості зв'язок і нових фаз. Інтервал, або область рН_{опт} для двох речовин, що входять до складу відходів промисловості, можна регулювати кількістю третіх речовин, що мають різні кислотно-основні властивості.

При створенні нових будівельних матеріалів із техногенної сировини необхідно враховувати мікрокількість рідкісних елементів, що каталізують процеси утворення нових фаз, так званий ефект «легування». Наприклад, ефект міграційного впливу фториду при синтезі керамічних виробів, що знижує температуру утворення склофази; кислих солей фосфатів, активних кремнієвих сполук та кислих вуглекислих солей, що беруть участь в утворенні таумасіту та біруніту при певних інтервалах рН суспензій; ванадатів, молібдатів, що підвищують міцність нових матеріалів.

Визначальними факторами при утворенні нових фаз у процесі отримання нових ефективних будівельних матеріалів та виробів з техногенної сировини виступають кислотно-основні властивості складових його речовин та оптимальний рН їхньої взаємодії, що залежить від природи компонентів та мікродомішок.

10.2. Взаємодія відходів з водою

Ступінь гідратаційної активності шлаків і зол залежить від їх фазового складу, кристалічної структури, дисперсності, виду та кількості супутніх мінералів та змінюється в широких межах.

Повністю закристалізовані основні і кислі доменні шлаки мають дуже незначні в'язучі властивості або зовсім позбавлені їх. Обумовлюється це тим, що більшість мінералів, що входять

до складу шлаку, дуже повільно взаємодіють з водою, при цьому виходить лише невелика кількість гелеподібних продуктів (переважно гелю силікатної кислоти). Гідравлічно активний β - C_2S , присутній у шлаках у незначній кількості, також відрізняється повільним твердінням і, отже, не може сприяти зростанню міцності виробів із шлаку або золи у початкові терміни.

Швидкість взаємодії кристалічних мінералів шлаку з водою збільшується у присутності надлишкових іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-}

За підвищених температур (368–523 K) у присутності CaO *геленіт* гідратується в гідрогеленіт $C_2SA \cdot nH_2O$ і утворює гідрогранати в ряду $C_3AH_6 - C_3AS_3$ (типу $C_3AS_{0,8}H_{4,4}$; $C_3AS_{1,2}H_{3,6}$ та ін).

Кристалічний *окерманіт* C_2MS_2 за звичайних температур не взаємодіє з чистою водою, а у вапняній і вапняно-гіпсовій воді активізується, утворюючи гелеподібні кальцій гідросилікати. За підвищених температури у присутності CaO окерманіт розкладається з утворенням гіллебрандиту C_2SH та магній гідросилікатів $M_3S_2H_2$.

Мінерали *монтичелліт* CMS , *воластоніт* CS , *анортит* CAS_2 , *діопсид* CMS_2 , *перовськіт* $CaO \cdot TiO_2$ за нормальних температур слабо взаємодіють з водою: кристали цих мінералів після тривалого перебування у воді покриваються лише тонкою (< 1 мкм) плівкою гелеподібної маси. У присутності іонів Ca^{2+} та SO_4^{2-} зазначені мінерали (за винятком $CaO \cdot TiO_2$) незначно активізуються.

Марганцевмісні мінерали – родоніт, тефроїт, марганцевиста шпінель – виявляють слабку гідравлічну активність.

Мінерали CA , C_5A_3 , C_4AF твердіють у складі шлаків інтенсивно, тому високоглиноземисті кристалічні шлаки характеризуються високою гідратаційною активністю.

З помітною швидкістю взаємодіє з водою і кристалічний *мервініт* C_3MS_2 , гідратуючись до афвіліту, $C_3S_2H_3$ і магній гідросилікатів.

Гранульовані шлаки вступають у реакцію з водою активніше, ніж кристалічні. Зумовлено це тим, що за нормальних температур скло є нестійкою фазою і під впливом води прагне перейти в стабільну кристалічну фазу. Висока

внутрішня хімічна енергія скла забезпечує підвищену розчинність. Особливо активно розчиняються мікрогетерогенні структури скла. Реакція розчинення призводить одночасно і до утворення на поверхні частинок скла плівки з колоїдних частинок переважно $\text{Si}(\text{OH})_4$ та $\text{Al}(\text{OH})_3$, яка ускладнює доступ молекул H_2O до негідратованої поверхні зерен. Разом з тим гідрати, що утворюються, викликають повільне твердіння зразків з гранульованого шлаку.

Кристалічні та склоподібні модифікації по-різному гідратуються. Так, склоподібні окерманіт та геленіт гідратуються навіть у чистій воді з утворенням відповідно кальцій гідросилікатів типу CSH та гідрогеленіту. З підвищенням температури інтенсивність гідратації мінералів у склоподібному стані зростає і серед продуктів твердіння з'являються гідрогранати. Швидкість гідратації та твердіння склоподібних та кристалічних шлаків зростає в присутності вапна та гіпсу. Склоподібні монтичелліт, діопсид, мервініт у присутності Ca^{2+} і SO_4^{2-} гідратуються з помітною швидкістю; зростає також швидкість гідратації у вапняно-сульфатних водах й склоподібних геленіту, окерманіту та мелілітів. Продуктами їх гідратації в інтервалі температур від 268 до 523 К є CSH , C_2SH , $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}$, гідрогеленіт, гідрогранати, відзначалося і утворення гідросульфогелініту $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{CaSO}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$.

Прискорення процесу гідратації склоподібних шлаків у присутності у воді замішування іонів Ca^{2+} викликано руйнуванням оболонки з $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{Si}(\text{OH})_4$ на гідратованих зернах скла в результаті взаємодії гідроксидів з кальцієм до утворення кристалів низькоосновних гідросилікатів та гідроалюмінатів кальцію (рис. 10.1). Кристалізація оболонки супроводжується утворенням у ній мережі капілярів, якими молекули води досягають негідратованих глибинних частинок. До тих пір, поки у водному розчині є вільні іони Ca^{2+} , нові суцільні оболонки на частинках не з'являються, що забезпечує повільний, але безперервний перебіг реакції гідратації.

Прискорюючи гідратацію малоактивних мінералів, іони Ca^{2+} можуть загальмовувати взаємодію мінералів C_2S , CA , C_5A_3 , C_4AF з водою.

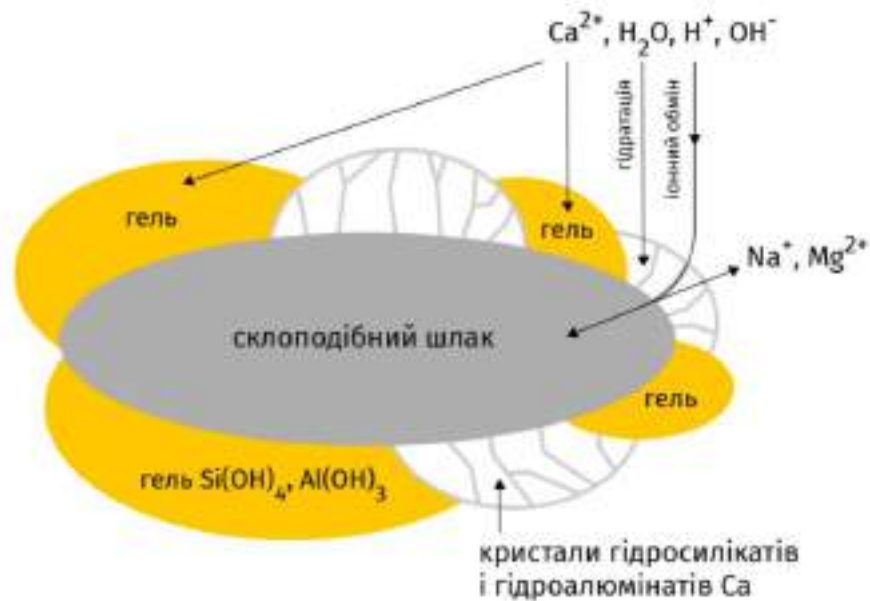


Рис. 10.1. Руйнування захисних оболонок на зернах шлаків у присутності іонів Ca^{2+}

При використанні як інтенсифікаторів процесу твердіння шлаків сполук Натрію на поверхні їх частинок утворюються спочатку натрій гідросилікати, які поступово перекристалізуються у кальцій гідроксидат.

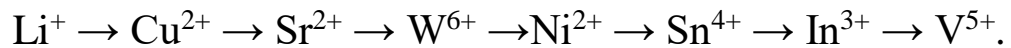
Основні та нейтральні шлаки за нормальних умов твердіння найбільш помітно активізуються в присутності підвищеної кількості іонів SO_4^{2-} . При термовологій обробці, навпаки, корисніше введення у систему переважно іонів Ca^{2+} . Кислі шлаки завжди активніше взаємодіють із водою у присутності одночасно двох іонів: SO_4^{2-} і Ca^{2+} . Шлаки ферохрому та феррованадія також активізуються у присутності сульфатно-кальцієвого збудника твердіння.

У практичних умовах як лужні прискорювачі твердіння шлаку застосовуються $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і портландцемент, при гідратації якого виділяється кальцій гідроксид, сода, рідке скло та ін., а як сульфатні прискорювачі – двоводний або напівводний гіпс, ангідрит, натрій сульфат.

У самих шлаках джерелом вапна і, отже, інтенсифікатором твердіння є кальцій сульфід. Кальцій гідроксид утворюється при взаємодії CaS з водою, реакція протікає за схемою:



Залежність гідратаційної активності склоподібних шлаків від наявності домішок. Активність взаємодії з водою підвищується при введенні до їх складу MgO (не більше 5%), BaO, TiO₂. Мікродомішки в склі (0,05–0,30%), як правило, також підвищують його гідратаційну здатність. Ефективність їх впливу залежить від характеру змін, що відбуваються в решітці скла: чим менша сила зв'язку мікроелемента в структурі скла і чим більше він сприяє розукрупненню складних комплексів, тим вище гідратаційна активність останнього. Різні мікроелементи можна розташувати в порядку зменшення ефективності їх впливу на розчинність склоподібного шлаку у воді:



Сприяє зростанню гідратаційної активності шлаків *ефективний режим охолодження*, що дозволяє отримати:

по-перше, оптимальне співвідношення скла (80–95%) і кристалів (5–20%):

по-друге, активний стан скла та кристалів.

Активність скла зростає, якщо в ньому почалися мікроліквіації (неоднорідність структури) або кристалізації. У цей час склоподібна фаза відчуває перебудову структури, решітка матриці деформується, нова фаза ще належним чином не сформувалася, тобто матеріал перебуває у стані, що умовно можна назвати «безструктурним». Стабілізація цього стану у склі позитивно позначається на гідратаційній активності шлаків. У цьому надзвичайно важливо підібрати найбільш точно температуру розплаву перед його охолодженням (близько 1673–1733 К). Вирішення цього завдання полегшується при грануляції шлакових розплавів.

Вплив TiO₂ на активність шлакового скла. При вмісті TiO₂ у шлаку до 4% іон Ti⁴⁺ виступає як катіон-модифікатор і має координаційне число 6, при більшій кількості титану у склі утворюються переважно аніони TiO₄⁴⁻. Відзначається підвищена активність шлаків при 4% TiO₂, що пояснюється зміною структури скла внаслідок зазначеного катіонно-аніонного перетворення титану. Зі збільшенням кількості TiO₂ зростає кількість складних кремне-титаноокисневих комплексів, що супроводжується зниженням гідратаційної активності шлаку.

Вплив MgO на гідратаційну активність склоподібних шлаків залежить від кількості в них Al_2O_3 :

- при вмісті 5% Al_2O_3 та більше 10% MgO знижується гідратаційна активність системи;
- при вмісті 10–15% Al_2O_3 швидкість взаємодії скла з водою не змінюється, якщо в них розчинено навіть до 20% MgO.

Подібний змінний характер впливу MgO пояснюється можливістю знаходження Mg^{2+} у різних координаційних станах: MgO_4^{6-} і MgO_6^{10-} . Гідратаційна активність шлаків залишається високою, коли магній утворює угруповання MgO_4^{6-} .

Оксиди MnO, FeO та SO₃ при вмісті їх у шлаках у підвищеній кількості негативно впливають на гідратаційну активність системи.

Гідратація сумішей «золошлаковий відхід-клінкер». Гідратаційна активність шлаків і золи у більшості випадків випробовується в суміші з тією чи іншою кількістю портландцементного клінкеру як збудника їх твердіння.

Активність шлакового скла у суміші з портландцементом змінюється за дуже складним законом залежно від співвідношення у склі угруповань AlO_6^{9-} і MgO_6^{10-} з одного боку та AlO_4^{5-} і MgO_4^{6-} – з іншого боку. Зміна співвідношення $MeO_6/MeO_4=0,2-0,35$ сприяє зростанню активності золошлакових відходів, збільшення ж цього відношення понад 0,4 викликає різке падіння активності системи. Це пов'язано з характером порушення кислотно-основного рівноваги у склі.

Активація шлаків залежно від їхньої основності та умов процесу. Цінність шлаку чи золи тим вища, чим більше у них гідралічно активних фаз. При цьому наявність певної кількості самостійно твердіючих фаз (C_3S , кальцій алюмоферитів, β - C_2S або основного шлакового скла) зумовлює можливість використовувати такі відходи для виготовлення бетонів, що твердіють у нормальних повітряно-вологих умовах. Якщо цих фаз немає або вони спостерігаються в невеликій кількості, то необхідно вводити активатори твердіння. Введення в склоподібні шлаки (золи або шлами) невеликої кількості лугів та сульфатів як би активізує (збуджує) їх приховані гідралічні властивості. Відповідно до виду добавки, що вводиться

розрізняють лужну, сульфатну і комбіновану активізацію золошлакових відходів.

Лужна активація. Зазвичай як лужні активатори застосовують вапно і портландцемент, що виділяє при взаємодії з водою $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а як сульфатні – гіпс у різних модифікаціях та ангідрит CaSO_4 . При комбінованому збудженні ці активатори вводять одночасно.

Підвищеної інтенсифікації гідратації шлакового скла сприяє лужне середовище з $\text{pH} \approx 14$. У цьому випадку особливо ефективно зачиняти вапняно-шлакові суміші водними розчинами лугів, що створюють високу концентрацію гідроксильних іонів. Останні, характеризуючись малим іонним радіусом ($0,96 \cdot 10^{-3}$ мкм), відносно легко проникають у структуру склоподібного шлаку та сприяють його гідратації.

Основні доменні шлаки містять зазвичай 44–48% кальцій оксиду, 35–38% кремнезему і 5–10% глинозему. При введенні 5–10% вапна (або портландцементу) вони піддаються лужній активації. Гідратація таких шлаків (не кажучи вже про кислі) за звичайних температур може призвести до утворення лише низькоосновних волокнистих кальцій гідросилікатів складу $(0,8-1,35) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, а також двокальцієвого гексагонального метастабільного гідроалюмінату $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ або, швидше, гідрогеленіту $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Сульфатна активація шлаків відрізняється від лужної тим, що кальцій сульфат безпосередньо взаємодіє з глиноземом, кальцій гідроксидом і водою з утворенням кальцій гідросульфоалюмінатів $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$ і $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, що, поряд з іншими новоутвореннями, сприяють твердінню шлакових цементів.

Прихована здатність до гідравлічного твердіння, що виявляється під впливом невеликих добавок активаторів, відрізняє деякі види золошлакових та шламових відходів від кислих активних (гідравлічних) добавок. Останні не мають самостійних в'язучих властивостей. Цементуючі новоутворення в них виникають тільки внаслідок прямої взаємодії кальцій гідроксиду з активним кремнеземом та глиноземом добавок.

Завдання для самоконтролю

1. Зв'яжіть прояв в'язучих властивостей матеріалами з їх кислото-основними властивостями. Пояснити зміну гідравлічної активності шлакових відходів при зростанні модуля основності.

2. Яким чином можна регулювати оптимальне значення рН середовища, при якому між двома речовинами, що реагують, у процесі твердіння, утворюється максимальна кількість нових фаз?

3. Поясніть сутність «легування» з боку домішок рідкісних елементів при формуванні новоутворень. Наведіть практичні приклади «легування» та його кінцеві ефекти.

4. Надайте характеристику гідравлічним властивостям алюсилікатних мінералів шлаків. У чому полягає різниця у гідратації кристалічних та склоподібних модифікацій мінералів та як можна прискорити гідrataцію?

5. Опишіть вплив іонів Ca^{2+} , Na^+ і SO_4^{2-} на гідrataцію мінералів доменних шлаків. Якими явищами викликано прискорення процесу гідrataції склоподібних шлаків у присутності у воді замішування іонів Ca^{2+} ?

6. Висловіть свою думку щодо механізму впливу мікроелементів на гідrataційну активність мінералів склоподібних шлаків.

7. Підкресліть відмінності лужної та сульфатної активації шлаків за кислотністю середовища, реагентним складом, протікаючими процесами та продуктами активації, що утворюються.

Розділ 11

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 золотужні в'язучі речовини, використовуючи шлаки чорної та кольорової металургії, золи ТЕЦ, мікрокремнезем, білітові шлами та інші багатотоннажні відходи промисловості.

11.1. 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 сировинний компонент. 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 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_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 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.

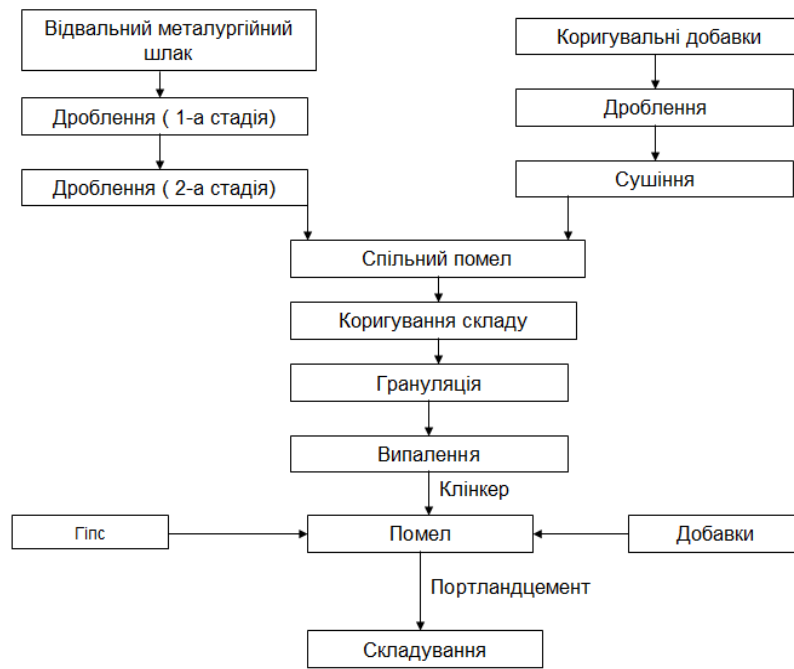
Техногенна сировина може бути представлена у вигляді щільної закристалізованої маси (відвальні доменні шлаки), гранул після мокрої, напівсухої або сухої грануляції з різною вологістю (гранульовані доменні шлаки), сталеплавильних шлаків або у вигляді піску (шлами, відходи ГЗК).

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.

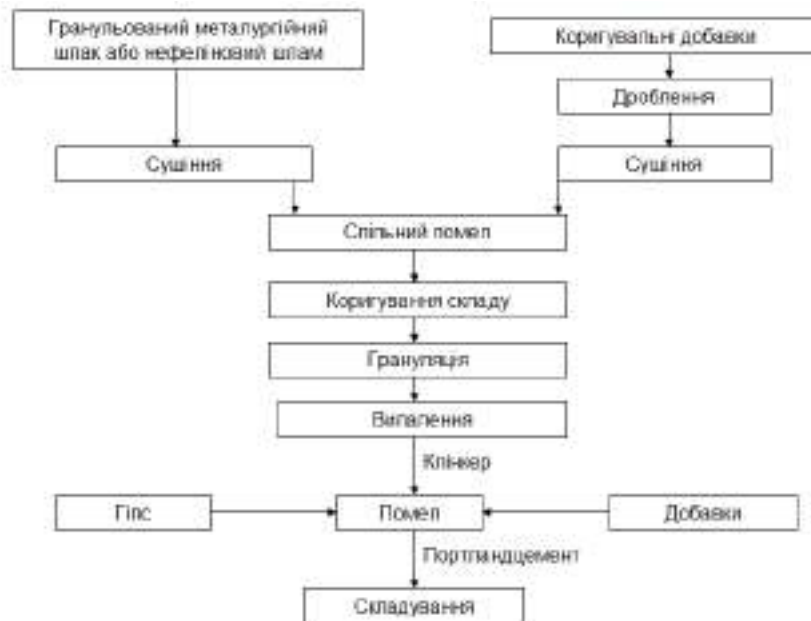
Для заводів сухого способу виробництва ПЦ, що експлуатують пічні агрегати з циклонними теплообмінними пристроями, найбільш раціональним є використання шлаків як компонент сировинної суміші з організацією спільного подрібнення всіх вихідних матеріалів (рис. 11.1).

Практикою доведено ефективність використання шлаків у складі сировинної суміші та при мокрому способі виробництва ПЦ (рис. 11.2). 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. 11.1. Технологічні схеми виробництва ПЦ сухим способом на основі:
а – отвального металургійного шлаку; б – гранульованого металургійного
шлаку або нефелінового шламу

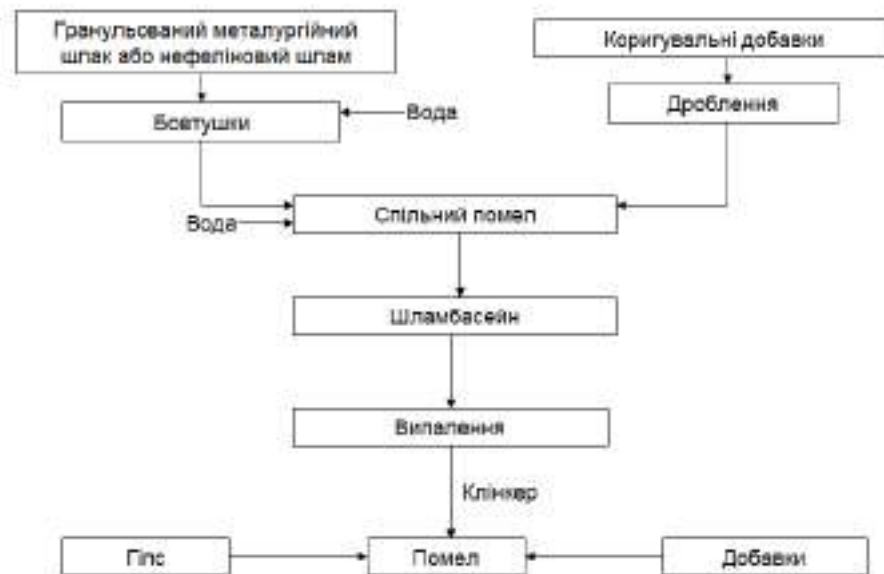


Рис. 11.2. Технологічна схема виробництва ПЦ мокрим способом на основі гранульованого металургійного шлаку або нефелінового шламу

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 віднесення 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 паливо, що не згоріло.

- 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).

11.2. Безвипалювальні в'язучі речовини

11.2.1. 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. 11.3. 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 3000–4000 см²/г (рис. 11.4). Для полегшення помелу можна вводити поверхнево-активні речовини (до 1% від маси цементу).



а) I схема



б) II схема

Рис. 11.3. Технологічні схеми виробництва ШПЦ

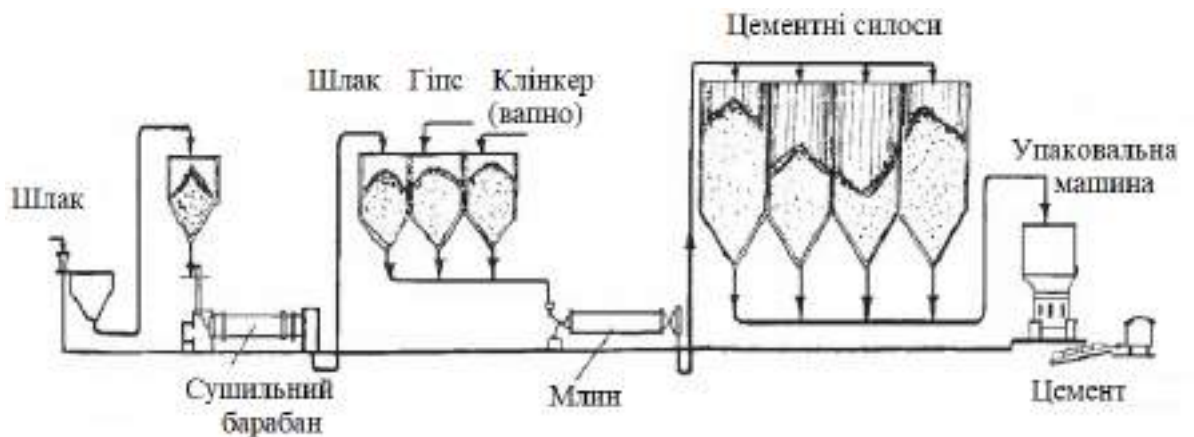


Рис. 11.4. Послідовність стадій технологічного процесу виробництва ШПЦ

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. Гідравлічна 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 $Ca(OH)_2$, 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. 11.5.

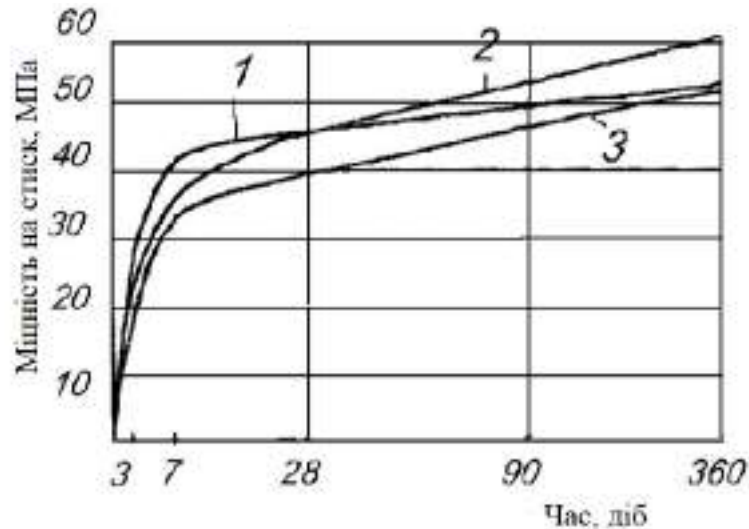


Рис. 11.5. Влияние количества шлака на твердение цемента: 1– ПЦ – 100%; 2 – ПЦ–70%; Шлак – 30%; 3– ПЦ –50%; Шлак – 50%

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/см³ 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 гідропорах 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 $\text{м}^2/\text{кг}$ (при цьому має забезпечуватися значно тонше подрібнення клінкеру порівняно зі шлаком);
- Кількість частинок розміром менше 30 $\mu\text{м}$ 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 м²/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 м²/кг.

Активність цементу підвищується зі збільшенням вмісту в шлаку 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 м²/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% Al₂O₃, 27–32% SiO₂. ШПЦ, який містить до 70% таких шлаків і 30% звичайного портландцементного клінкеру, показує міцність, рівну 85–94% міцності вихідного портландцементу.

11.2.2. 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 шлаколужних 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 (шлаколужні 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 активізатора (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 CaCO_3 , а кислих – за температури 1000–1100 °С до повної дисоціації 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'яжучих (4000–5000 см²/г) досягається за допомогою мокрому помелу. При високій тонкощі подрібнення та раціональному складі міцність цих цементів не поступається міцності портландцементу.

Як і інші шлакові в'яжучі, 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'яжучі твердіють порівняно повільно. Їхні марки – М150–М300. Протягом перших 2–3 тижнів твердіння бетони на цих в'яжучих необхідно оберігати від висихання. В іншому випадку поверхневий шар конструкцій стає недостатньо міцним.

Арматура в бетонах на сульфатно-шлакових в'яжучих 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);
- белітовими 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 11.1).

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 11.1

Основні характеристики лужних відходів

Група відходів		Орієнтовна кількість відходів, тис. т	Можливий об'єм бетону, що випускається, тис. м ³
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 шламів; вимагають сушіння	169,5	22
IV	Тверді; вимагають переробки	Не визначено	–

сполуками лужних металів або шляхом змішування 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. 11.6.

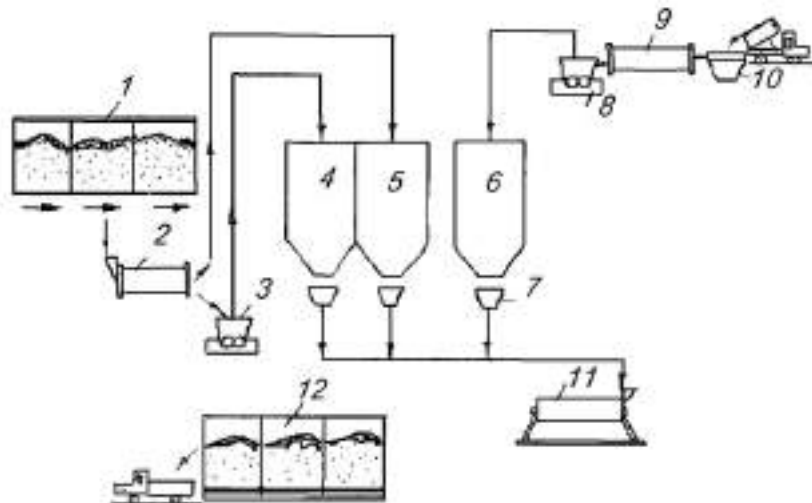


Рис. 11.6. Технологічна схема виробництва ШЛВ: 1 – склад шлаку та добавок; 2 – сушильний барабан; 3 – вальці; 4, 5 – видаткові бункери; 6 – бункер лужного компонента; 7 – дозатори; 8 – вальці; 9 – сушильний барабан; 10 – лужний компонент; 11 – кульовий млин; 12 – склад в'язучого

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 змішування. Масова частка лужного компонента у в'язучому повинна бути при перерахуванні на Na_2O 2–5, при перерахуванні на K_2O 3–15%. Зазвичай соду і содолужний сплав використовують у вигляді

15%-них водних розчинів щільністю 1,14–1,16 г/см³ (по ареометру), а рідке скло – з щільністю більше 1,25 г/см³.

Твердіння ШЛВ відрізняється від твердіння ПЦ тим, що луги R₂O (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 СаСО₃ 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 багатопрфільних 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 см²/г, при вмісті лужного компонента в перерахунку на Na₂O – 3%, в тесті нормальної густоти змінюється в межах 50–130 МПа;
- Економічна ефективність.

Вплив лужних компонентів та умов твердіння показано на рис. 11.7.

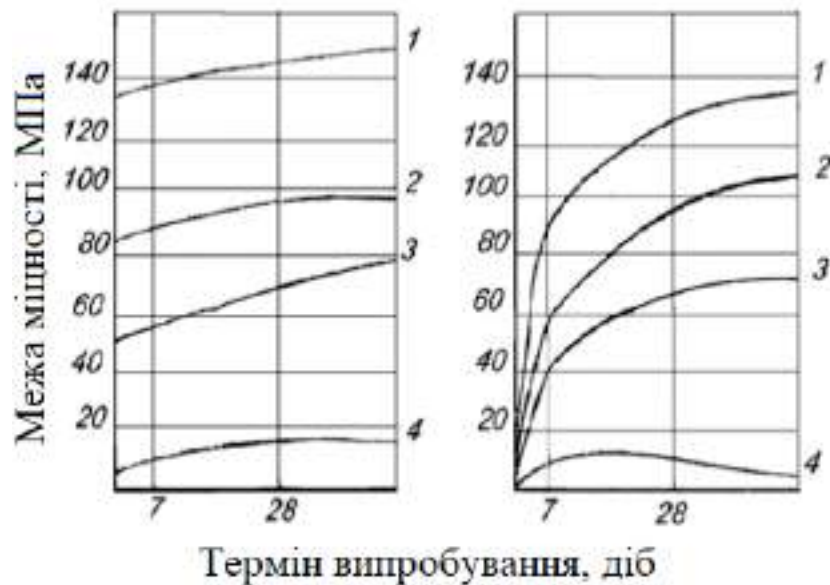


Рис. 11.7. Вплив лужних компонентів на міцність пропарених (на рисунку зліва) і тих, що твердіють у нормальних умовах (на рисунку праворуч) ШЛВ, що містять 3% лужних компонентів у перерахунку на Na₂O: 1 – Na₂O·1,5SiO₂; 2 – Na₂CO₃; 3 – NaOH; 4 – на воді (без лужного компонента)

Міцні показники ШЛВ на основі розчинного скла наведені в табл. 11.2.

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.

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 швидкогідратууючої 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 теплоступнів;
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 загушення 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.

11.2.3. 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, мінаючи 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 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 парою. 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. 11.8.

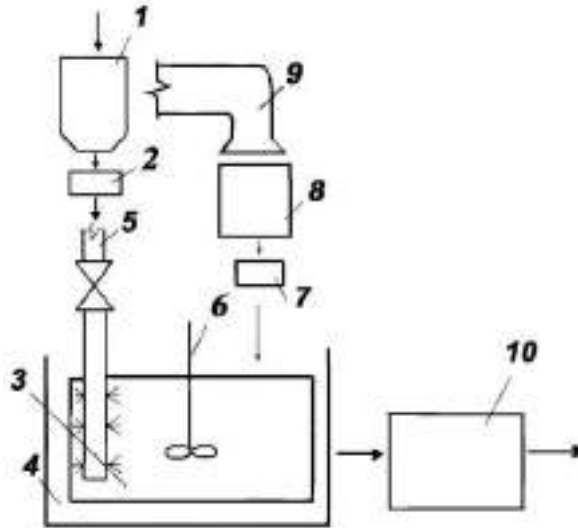


Рис. 11.8. Технологічна схема отримання рідкого скла із мікрокремнезему: 1 – збірний бункер мікрокремнезему з-під фільтрів; 2 – дозатор мікрокремнезему; 3 – апарат-нагрівач; 4 – парова сорочка; 5 – труба для подачі пари; 6 – пристрій, що перемішує; 7 – дозатор NaOH; 8 – ємність NaOH; 9 – аспіраційний 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/см³;
- 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. 11.9);



Рис. 11.9. Застосування рідкого скла як самостійного повітряного в'язучого у складі композиційних матеріалів, силікатних клеїв та силікатних покриттів

2) як лужний компонент гідравлічних в'язучих речовин: шлако-, золо- та золошлаколуужних в'язучих речовин. Цей напрямок зумовлений високою лужністю рідкого скла (рис. 11.10).

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 11.3.

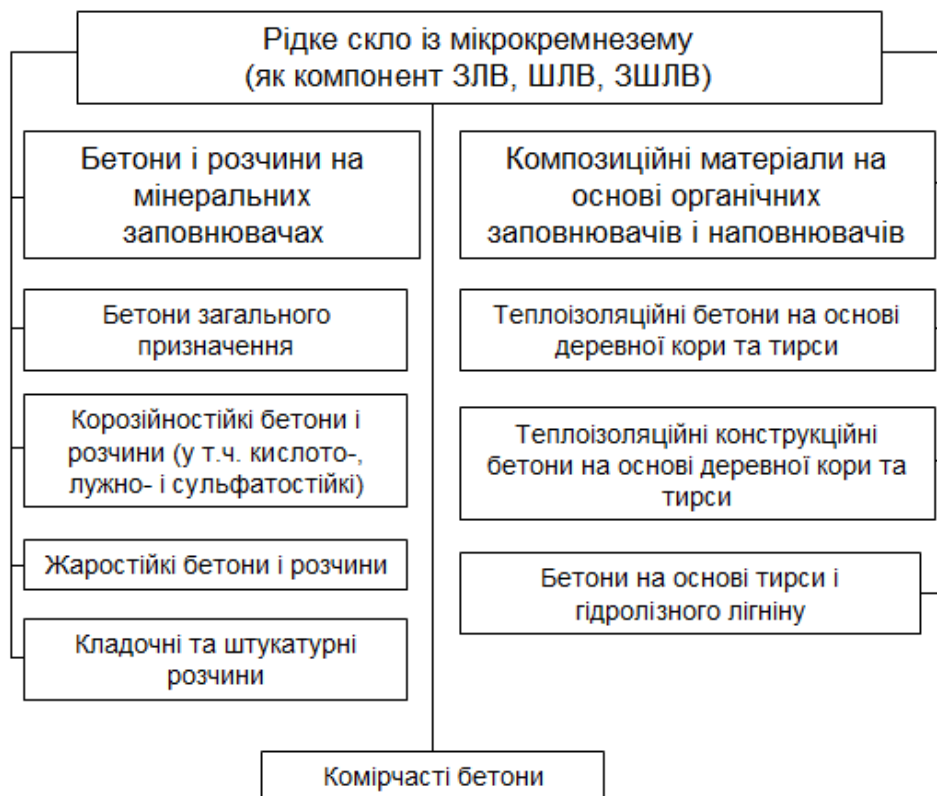


Рис. 11.10 Застосування рідкого скла як лужного компонента гідралічних в'язучих речовин: шлако-, золо- та золошлалужних в'язучих речовин, що обумовлено високою лужністю рідкого скла

Таблиця 11.3

Властивості ЗЛВ і ШЛВ на рідкому склі з мікрокремнезему

Алюмосилікатний компонент в'язучого	Питома поверхня, см ² /г	Властивості рідкого скла		Міцність при стисканні зразків в'язучого після термовологої обробки, МПа
		Силікатний модуль	Щільність, г/см ³	
Ваграночий шлак (M _o = 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 _o = 0,78)	5313	1	1,28	67,1
		3	1,37	59,0
Зола віднесення (M _o = 0,44)	5234	1	1,36	49,1

11.2.4. 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. 11.11) 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.

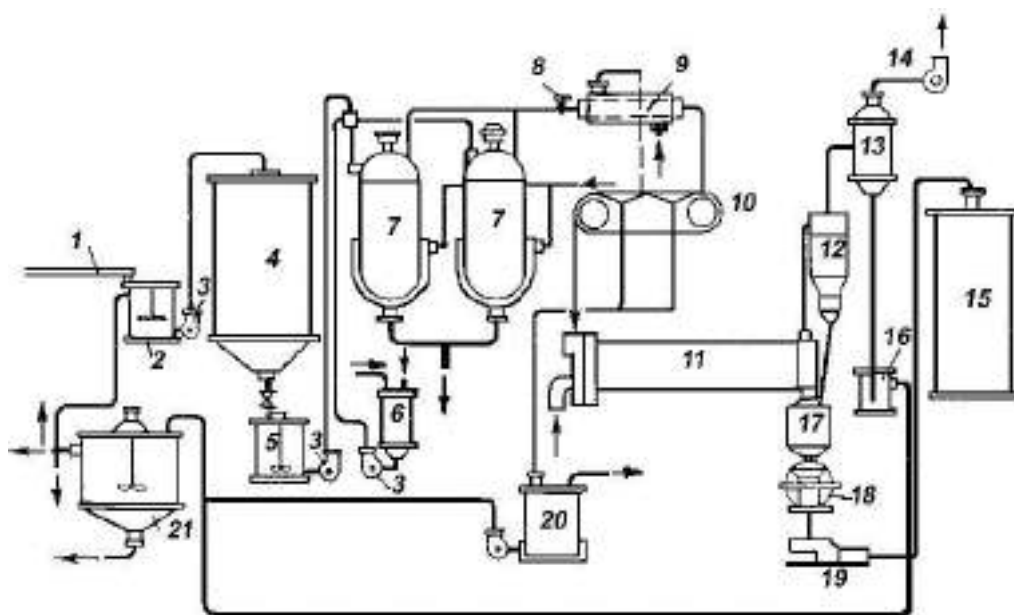


Рис. 11.11. Принципова технологічна схема переробки фосфогіпсу в α -напівгідрат кальцій сульфату

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 α -напівгідрат кальцій сульфату. Дегідратація фосфогіпсу і подальша кристалізація α -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 α -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 α -напівгідрату від водного розчину. Суспензію α -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 α -напівгідрат пневмонасосом 19 подають на склад готової продукції 15.

Міцність гіпсового в'язучого, отриманого з фосфогіпсу, досягає 40–50 МПа; водопотреба становить 30–36%.

11.3. 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. 11.12 та 11.12 представлені принципові технологічні схеми отримання змішаної в'язучої речовини та виготовлення виробів на її основі.



Рис. 11.12. Принципова технологічна схема отримання змішаної в'язучої речовини



Рис. 11.13. 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 СаО, 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 ($\text{СаО} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O}$) показує загальний вміст «умовного» СаО, 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 СаО 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» СаО_{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, P_2O_5 вводиться у другий член чисельника зі знаком «мінус».

FeO вводиться у знаменник із знаком «мінус», т.я. взаємодіє з кремнеземом, знижуючи його кількість для реакції з 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. 11.14 представлено розчинність різних речовин в умовах гідротермальної обробки.

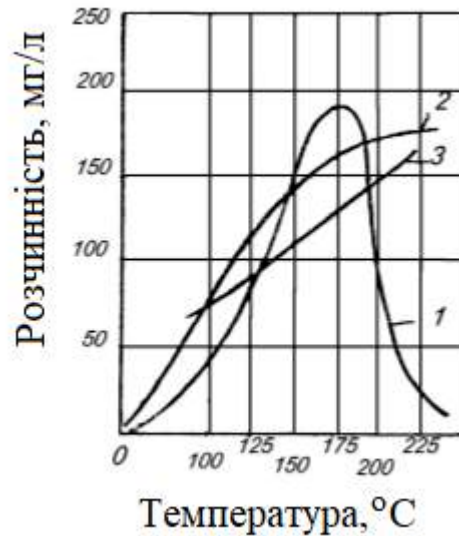


Рис. 11.14. Розчинність оксидів в залежності від температури:
1 – CaO; 2 – SiO₂; 3 – Al₂O₃

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. 11.15).

Кількість тепла, необхідного для отримання 1 кг пари (табл. 11.4), залежить від величини тиску та розраховується за формулою

$$p = q + 0,98r ,$$

де λ_p – витрати тепла на перетворення 1 кг води на пару, кДж; r – теплота пароутворення; q – питомий потік теплоти.

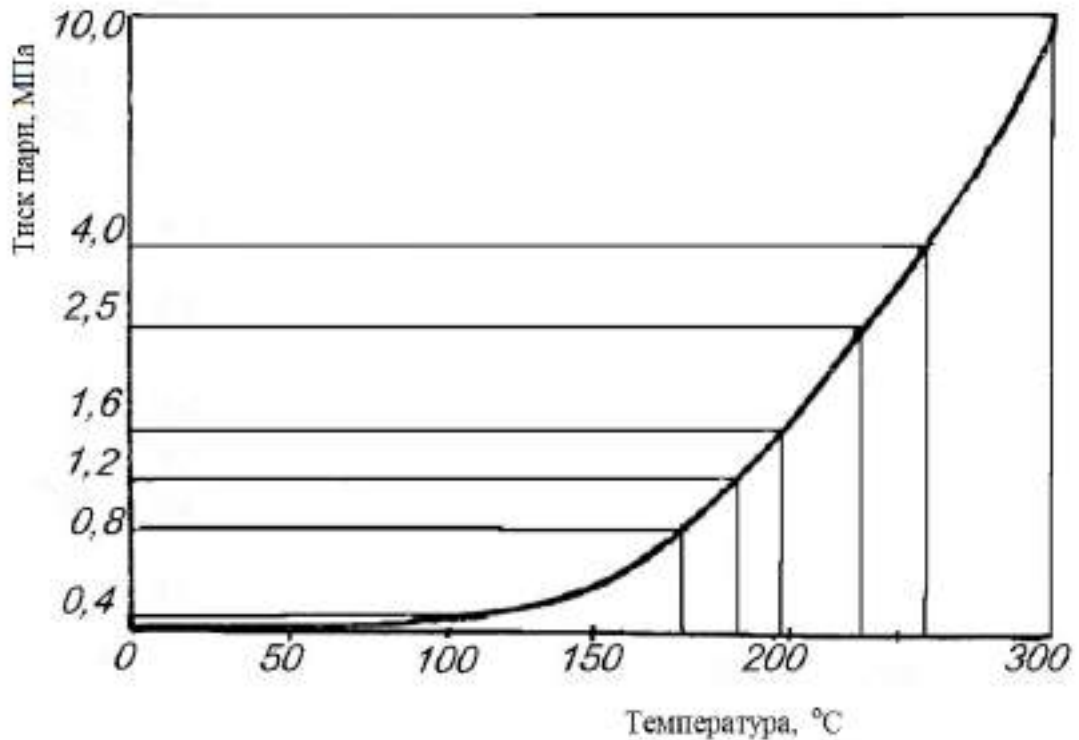


Рис. 11.15. Залежність тиску водяної пари від її температури

Таблиця 11.3

Витрати тепла на перетворення 1 кг води на пару

Тиск, МПа	Температура, °C	λ_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 11.4 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. 11.16).

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 CaO та SiO_2);
- змішані шлакові в'язучі речовини;
- сланцезольні в'язучі речовини;

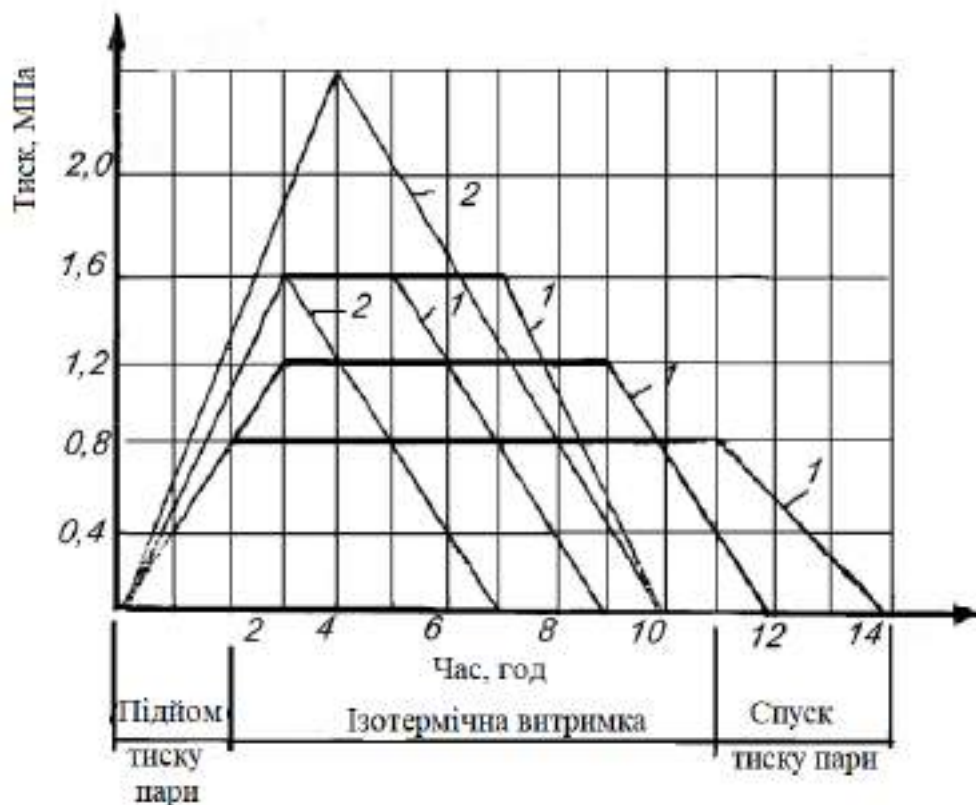


Рис. 11.16. Залежність режимів автоклавної обробки від величини тиску пари: 1 – скорочені режими; 2 – «пікові» режими

- 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.

11.3.1. 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 SiO₂, 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 SiO₂;
- 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 (Al₂O₃ і Fe₂O₃) 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 H₂SiO₃ 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 (MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_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 11.5 представлені кальцій гідросилікати, що найбільш часто зустрічаються в природі, та синтезовані.

Спочатку утворюються більш високоосновні гідросилікати (типу C_2SH), 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 α -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 11.6.

У таблицях 11.7 та 11.8 відображено вплив параметрів автоклавної обробки та співвідношення компонентів силікатних складів на характеристики міцності штучного каменю.

Таблиця 11.6

Властивості силікатних матеріалів

Вид матеріалу	Щільність, кг/м ³	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 11.7

Вплив технологічних чинників на міцні показники автоклавних матеріалів

Тиск, МПа	Міцність при стисканні, МПа, при питомій поверхні кремнеземистого компоненту, см ² /г		
	800	4 900	7 400
0,8	13	47	32
1,6	33	77	64
2,5	51	69	65

Таблиця 11.8

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

11.3.2. 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 11.9.

Таблиця 11.9

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.

11.3.3. 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'яжучих речовин автоклавного твердіння, а третю і четверту – як активні заповнювачі, що містять SiO₂, і гідравлічні добавки.

III етап. Технологія виробництва змішаних шлакових та зольних в'яжучих 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. 11.17 і 11.18 представлені технологічні схеми, за якими виробляють змішані шлакові та зольні в'яжучі.

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·SiO₂ з однієї форми в іншу.



Рис. 11.17. Технологічні схеми виробництва змішаних шлакових в'язучих речовин: а – I схема (сировина – відвальні шлаки); б – II схема (сировина – гранульовані шлаки)

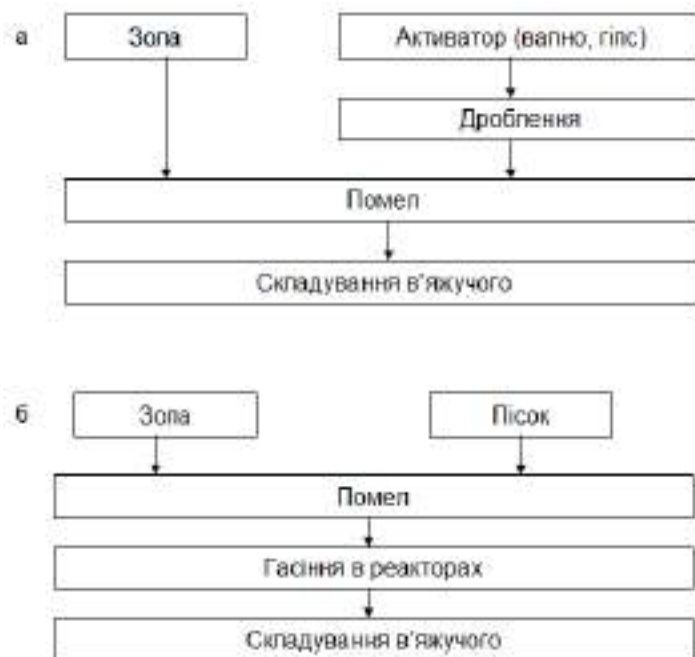


Рис. 11.18. Технологічні схеми виробництва змішаних зольних в'язучих речовин (початок): а – III схема (сировина – кислі золи ТЕЦ); б – IV схема (сировина – основні золи)

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 11.10

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)
Гранульовані шлаки					
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
Пилоподібні золи					
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).

11.3.4. 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. 11.19).



Рис. 11.19. 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 11.11.

Таблиця 11.11

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 12

ПИЛОВЕ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ

12.1. 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 обеспилування 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. 12.1). 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 SiO_2 .



Рис. 12.1. Класифікація пилу за хімічним складом

Пили з меншим вмістом 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 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, нітрону, капрону). Біологічна дія пилу полімерів обумовлена вмістом у них залишкових мономерів (для капрону – капролактаму, для нітрону – акрилонітрилу і т. д.).

За ступенем дисперсності атмосферні забруднення поділяють на аеродисперсії та гази. Аеродисперсії – це системи, у яких роздроблена тверда або рідка речовина (фаза) розподілена в газовому (повітряному) середовищі (рис. 12.2).

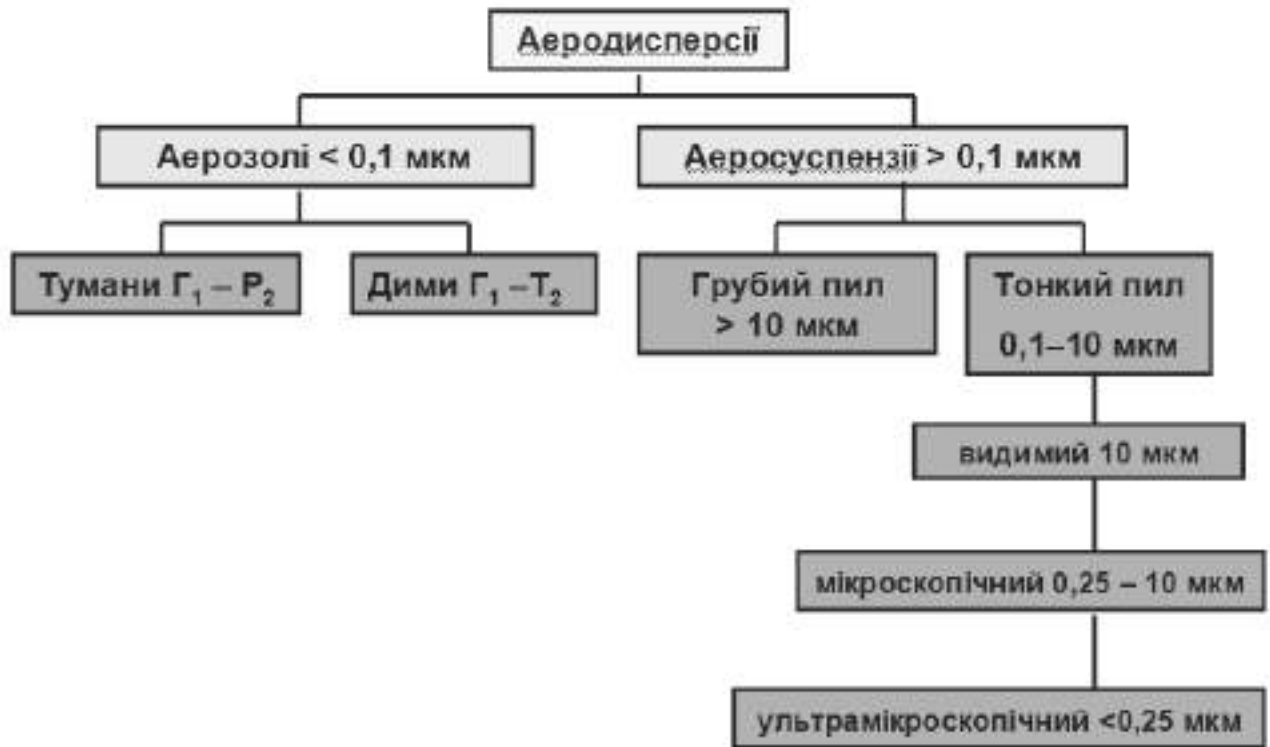


Рис. 12.2. Класифікація аерозолів

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. 12.3) 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

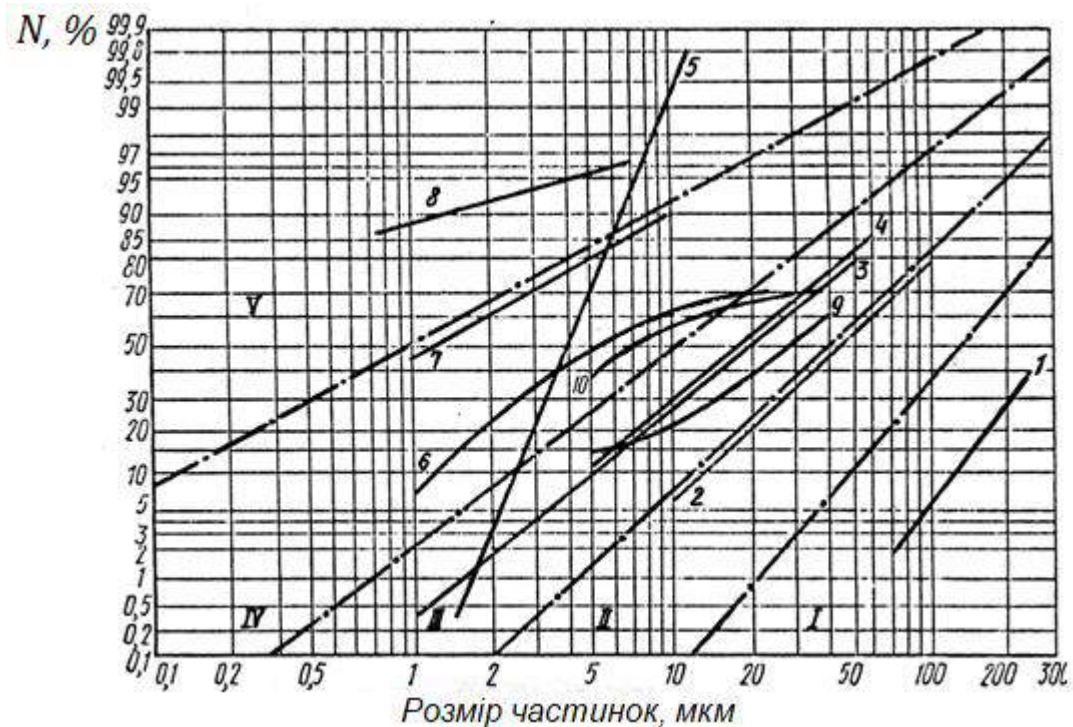


Рис. 12.3. Класифікаційна номограма пилів по їхній дисперсності: I–V – класифікаційні групи пилів по їхній дисперсності: 1 – вугілля, подрібнене у кульовому млині; 2 – дрібнозернистий кварцовий пісок; 3 – пилоподібний кварц; 4 – цемент; 5, 6 – пили, застосовувані при випробуваннях лабораторією ЦНДІПромбуд; 7 – дим мартенівських печей; 8 – атмосферний пил; 9, 10 – стандартний пил

або іншій зоні номограми означає приналежність даного пилу до відповідної класифікаційної групи.

12.2. 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/м³) визначають розрахунковим методом для різних об'ємних витрат повітря:

1) при об'ємній витраті повітря більше 15000 м³/год

$$C_B = 100 \cdot K_2;$$

(1)

2) при об'ємній витраті повітря 15000 м³/год і менш

$$C_B = (160 - 4Q_v)K_2,$$

(2)

де Q_v – об'ємна витрата повітря, тис. м³/год; K_2 – коефіцієнт, який приймається залежно від ГДК пилу в повітрі робочої зони:

ГДК, мг/м ³	< 2	2–4	4–6	> 6
K_2	0,3	0,6	0,8	1,0.

12.3. Чинники, що впливають на розсіювання пилових викидів в атмосфері

Величина забруднення повітря золюю 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. 12.4). 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

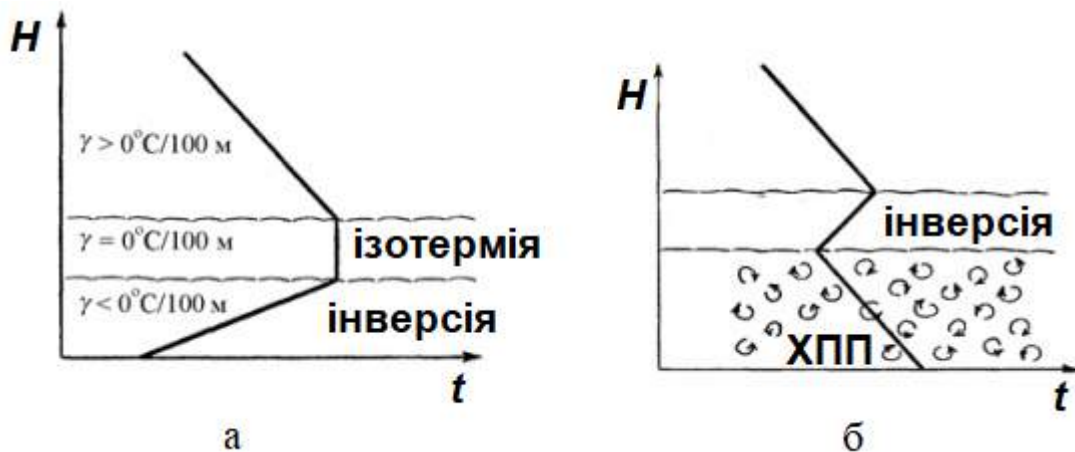


Рис. 12.4. Види температурних інверсій: а – радіаційні; б – адвективні

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 струмінь 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. 12.5). Це дозволяє визначити три зони забруднення атмосфери: зону перекидання факела викидів, що характеризується

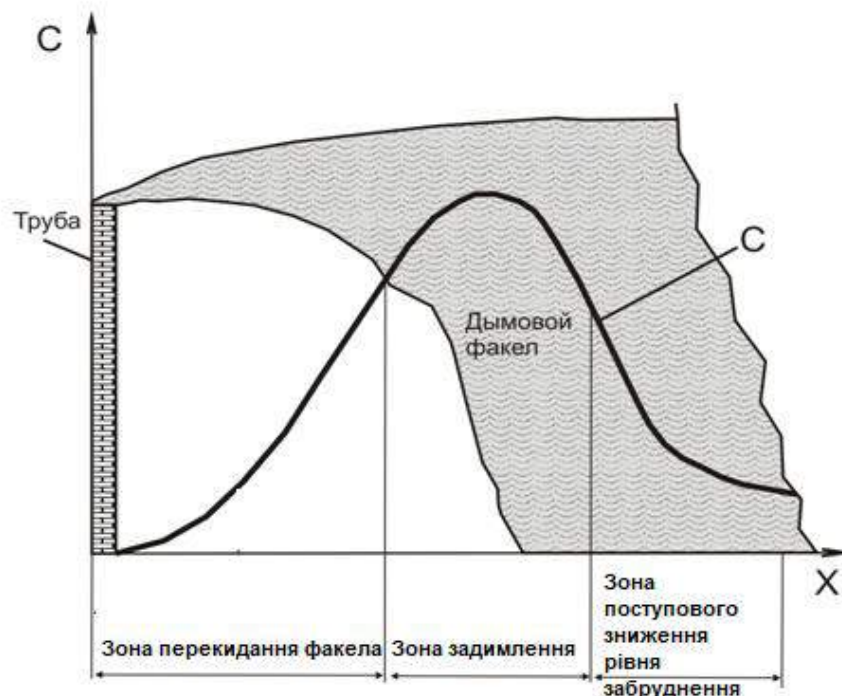


Рис. 12.5. Розподіл концентрації шкідливих речовин від високого організованого джерела викидів

відносно невисоким вмістом шкідливих речовин; зону задимлення – зону максимального вмісту шкідливих речовин і зону поступового зниження рівня забруднення.

12.4. 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 СО 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, метилтіооксигрупу $-\text{O}-\text{SO}_3\text{CH}_2$, озон 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 злоякісне 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/м³ до 1 км при концентрації 1 мг/м³.

Зменшення прозорості атмосфери при концентрації пилу до 0,15 мг/м³ 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 настає хвиля запалення в результаті контакту частинок, що запалилися, із сусідніми. Нарешті, настає 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.

12.5. 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. Частинок неоднакового розміру осідають у різних відділах дихального тракту. Частинок 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. 12.6).

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.

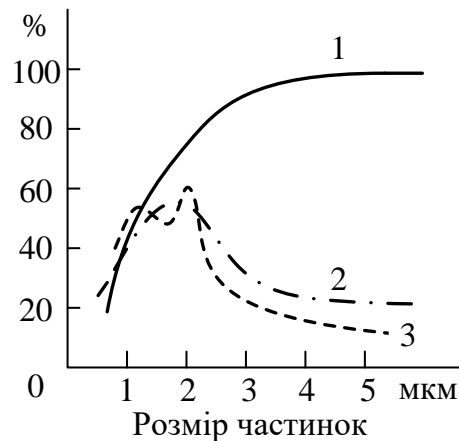


Рис. 12.6. Затримка аерозолів у дихальних шляхах: 1 – загальна затримка в органах дихання; 2, 3 – затримка в нижньому відділі дихальних шляхів

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.

Відсоток затримки в дихальній системі в цілому падає зі зменшенням розміру частинок від 5 мкм до розмірів трохи менших 1 мкм (рис. 12.6). 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 12.1).

12.6. Аерозолі фіброгенної дії

Фізіологічний механізм пилового впливу SiO₂. При проходженні запиленого повітря по дихальних шляхах за час вдиху й видиху він звільняється від зважених частинок у результаті інерційного

Таблиця 12.1

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)

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.

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 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. 12.7).



Рис. 12.7. Модифікації вільного силіцій (IV) оксиду

ГДК пилу кристалічного SiO_2 дорівнює 1 мг/м^3 . Залежно від вмісту в пилу вільного SiO_2 виділяються кілька градацій ГДК (таблиця 12.2).

Наприклад, пил, що містить 65% й 15% вільного SiO_2 і викликають різко різні фіброзні зміни в легенях, мають ту саму ГДК рівну 2 мг/м^3 .

Таблиця 12.2
Градації ГДК пилу залежно від вмісту SiO_2

ГДК, мг/м^3	Вміст вільного SiO_2 , %
1	> 70
2	70–10
3	< 10

В біологічному відношенні аерозолі конденсації SiO_2 з газового середовища характеризуються значно більшою активністю, їх ГДК дорівнює 1 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 SiO_2 більш фіброгенний, чим аморфні різновиди. Однак, кристалічна модифікація 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 тому, 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 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 SiO_2 в кількості більше 5–10%. Однак захворювання силікозом можуть виникати й при більш низькому вмісті 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 межучотного 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 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 тінь 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 у край 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, зупинимося 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 ХХ 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 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 SiO₂. Фіброгенність SiO₂ 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(CH₂)₂CH(NH₂)COOH (Макрофаг – великі клітини, здатні до захоплювання й переварювання сторонніх організму частинок, у тому числі мікробів й інших збудників хвороби). При введенні в організм людини зазначених сполук зменшується затримка SiO₂ 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 SiO₂ 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 наповнюванням повітрям просторів нижче бронхіол, деструкцією альвеолярних перегородок, яка зменшує поверхню капілярного русла, приводячи надалі до розвитку дихальної недостатності, задишки (рис. 12.8). 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

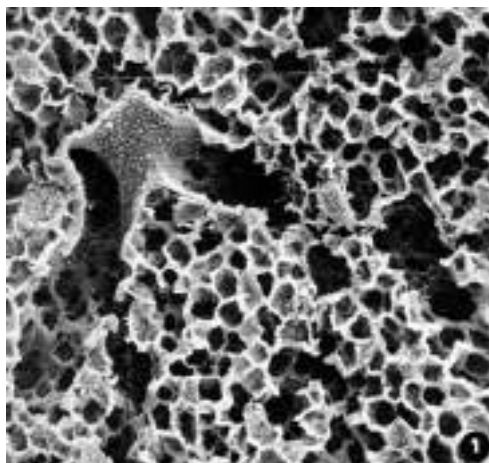


Рис. 12.8. Емфізема легенів (електронна мікрофотографія)

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 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.

12.7. 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 12.3) є основною при здійсненні попереджувального і поточного санітарного нагляду.

Таблиця 12.3

Гранично допустимі концентрації аерозолів переважно фіброгенної дії

Найменування речовини	ГДК, мг/м ³	Клас небезпеки
1	2	3
SiO ₂ 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 ₂ аморфний у вигляді аерозолу 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 ₂ до 5 %	10	4
Металів пил:		
а) алюміній і його сплави (у перерахуванні на алюміній)	2	4
б) алюміній оксид з домішкою SiO ₂ у вигляді аерозолу конденсації	2	4
в) алюміній оксид у вигляді аерозолу 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 ₂)	4	4
б) борошняна, бавовняна, деревна й ін. з домішкою SiO ₂ менше 2 %	6	4

в) бавовняна, лляна, вовняна, пухова й ін. з домішкою SiO ₂ більше 10 %	2	4
г) з домішкою SiO ₂ від 2 до 10 %	4	4

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.

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 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 SiO_2 , а об'ємні витрати повітря складають $4000 \text{ м}^3/\text{год}$.

12. Визначте допустимий вміст пилу у викидах підприємства, якщо виробничий пил містить 73% вільного SiO_2 , а об'ємні витрати повітря складають $16700 \text{ м}^3/\text{год}$.

Література

1. Дворкін Л.Й., Мироненко А.В. Будівельні матеріали та вироби 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. УМОВИ РОЗМІЩЕННЯ ШЛАКІВ ЧОРНОЇ		
МЕТАЛУРГІЇ У НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ.....		
5.1	Майданчики тимчасового складування шлаків чорної металургії.....	76
5.2	Розміщення відходів чорної металургії на полігонах.....	82
	5.2.1. Загальні умови розміщення шлаків на полігонах.....	82
	5.2.2. Складування відходів на робочій карті.....	83
	5.2.3. Контроль дотримання вимог охорони навколишнього середовища.....	85
	5.2.4. Дренажна система збору та відведення фільтрату.....	86
5.3	Вплив шлаків на компоненти навколишнього природного середовища.....	88
	5.3.1. Екологічна характеристика технологічних металургійних процесів.....	88
	5.3.2. Вплив металургійного виробництва на атмосферне повітря.....	91
	5.3.3. Вплив металургійного виробництва на ґрунт та рослинність.....	93
	5.3.4. Вплив металургійного виробництва на водні об'єкти	96
	Завдання для самоконтролю.....	98
Розділ 6. АЛЮМОСИЛКАТНІ ПОБІЧНІ ПРОДУКТИ ВИРОБНИЦТВА СКЛАДНОГО СКЛАДУ. ШЛАКИ ГІРНИЧОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ ТА ПАЛИВНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ.....		
6.1	Відходи гірничої промисловості та збагачення руд.....	100
	6.1.1. Відвальні породи вуглевидобутку як вторинна сировина.....	100
	6.1.2. Використання порід вуглевидобутку для виробництва будівельних матеріалів.....	106
6.2	Паливні золи та шлаки.....	108
	6.2.1. Процеси, що відбуваються під час спалювання твердого палива.....	109
	6.2.2. Способи відбору золи та шлаку.....	111
	6.2.3. Класифікація золошлакових відходів.....	116
	6.2.4. Склад, будова та властивості золошлакових відходів	121

6.2.5. Вплив токсичних компонентів золошлакових відвалів на навколишнє природне середовище.....	134
Завдання для самоконтролю.....	140
Розділ 7. ВІДХОДИ РІЗНИХ ГАЛУЗЕЙ ПРОМІСЛОВОСТІ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ЯКОСТІ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	142
7.1 Кремнеземісні відходи промисловості.....	142
7.1.1. Відходи збагачення залізистих кварцитів.....	142
7.1.2. Відходи ливарного виробництва.....	143
7.1.3. Склобій.....	143
7.1.4. Мікрокремнезем.....	144
7.1.5. Кремнегель.....	144
7.1.6. Сіштоф.....	145
7.1.7. Сігран.....	147
7.2 Ферумвмісні відходи	148
7.2.1. Ферумвмісні відходи збагачення залізистих кварцитів.....	148
7.2.2. Піритні недогарки.....	149
7.3 Сірковмісні відходи.....	151
7.4 Відходи целюлозно-паперового виробництва.....	152
7.5 Добавки електролітів на основі відходів хімічних виробництв.....	156
7.6 Добавки поверхнево-активних речовин.....	159
Завдання для самоконтролю.....	166
Розділ 8. ЗАПОВНЮВАЧІ ІЗ МЕТАЛУРГІЙНИХ ШЛАКІВ. МАТЕРІАЛИ ІЗ ШЛАКОВИХ РОЗПЛАВІВ.....	168
8.1 Заповнювачі із металургійних шлаків.....	168
8.1.1 Шлаковий щебінь.....	168
8.1.2. Мінеральний порошок.....	174
8.1.3. Цементний камінь.....	175
8.1.4. Шлакова пемза.....	176
8.2 Матеріали із шлакових розплавів.....	181
8.2.1. Шлакова вата.....	181
8.2.2. Шлакове лиття.....	185
8.2.3 Шлакові стекла.....	187
Завдання для самоконтролю.....	190
Розділ 9. Заповнювачі на основі золошлакових відходів ТЕС.....	191
9.1 Заповнювачі із шлаків ТЕС.....	191

9.1.1. Загальна характеристика заповнювачів із шлаків ТЕС.....	191
9.1.2. Заповнювачі із гранульованих шлаків ТЕС.....	192
9.2. Заповнювачі на основі зол ТЕС.....	195
9.3. Заповнювачі на основі зол і золошлакових сумішей відвалів ТЕС.....	197
9.3.1. Заповнювачі на основі золошлакових сумішей відвалів ТЕС.....	197
9.3.2. Зольний гравій.....	199
Завдання для самоконтролю.....	201
Розділ 10. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ВИКОРИСТАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ У ВИРОБНИЦТВІ МІНЕРАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН.....	202
10.1 Основи фізико-хімічної взаємодії складових частин відходів промисловості.....	202
10.2 Взаємодія відходів з водою.....	203
Завдання для самоконтролю.....	210
Розділ 11. ВИКОРИСТАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ВІДХОДІВ У ВИРОБНИЦІ В'ЯЖУЧИХ РЕЧОВИН.....	211
11.1 Випалювальні в'яжучі речовини. Портландцемент.....	211
11.2 Безвипалювальні в'яжучі речовини.....	215
11.2.1. Шлакопортландцемент.....	215
11.2.2. Безклінкерні шлакові в'яжучі.....	221
11.2.3. Рідке скло.....	233
11.2.4. Будівельний гіпс із фосфогіпсу.....	238
11.3 В'яжучі речовини автоклавного твердіння.....	239
11.3.1. Вапняно-кварцові в'яжучі.....	246
11.3.2. Змішані в'яжучі на основі портландцементу.....	250
11.3.3. Змішані шлакові та зольні в'яжучі.....	252
11.3.4. Нефелінові в'яжучі.....	256
Завдання для самоконтролю.....	258
Розділ 12. ПИЛОВЕ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ.....	260
12.1 Оцінка шкідливості пилу.....	260
12.2 ГДК пилу та його допустимий вміст.....	263
12.3 Чинники, що впливають на розсіювання пилових викидів в атмосфері.....	264
12.4 Властивості пилу.....	268

12.5	Проникнення й затримка пилових частинок у дихальних шляхах.....	271
12.6	Аерозолі фіброгенної дії.....	274
12.7	Міри профілактики пилових захворювань.....	283
	Завдання для самоконтролю.....	286
	ЛІТЕРАТУРА.....	288