

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин

**РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ
ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ
И ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ**

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия для студентов,
обучающихся по направлению 270800 «Строительство» (магистратура)

Пенза 2013

УДК 691.544 (075.8)

ББК 38.3 я 73

Е78

*Учебное пособие подготовлено в рамках реализации проекта
«ПГУАС – региональный центр повышения качества подготовки
высококвалифицированных кадров строительной отрасли»
(конкурс Министерства образования и науки Российской Федерации –
«Кадры для регионов»)*

Рецензенты: директор ООО «Строительные материалы» (г. Пенза), кандидат технических наук, доцент А.С. Мишин; кандидат технических наук, доцент кафедры «Управление качеством и технология строительного производства», декан технологического факультета Пензенского ГУАС Р.В. Тарасов

Ерошкина Н.А.

Е78 Ресурсо- и энергосберегающие технологии строительных материалов на основе минерально-щелочных и геополимерных вяжущих: учеб. пособие / Н.А. Ерошкина, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 156 с.

Изложены научно-методические основы разработки и использования технологии минерально-щелочных и геополимерных вяжущих, которые являются новой разновидностью вяжущих щелочной активации. Рассмотрены различные аспекты разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий строительных материалов на основе этих вяжущих.

Целью учебного пособия является развитие у студентов способностей использовать углубленные теоретические и практические знания, которые находятся на передовом рубеже технологии строительных материалов. Кроме того, данное учебное пособие направлено на формирование у студентов способностей самостоятельно приобретать новые знания и умения в области своей деятельности, а также смежных с ней областях с помощью информационных технологий и использовать их в практической деятельности.

Учебное пособие подготовлено на кафедре «Технологии строительных материалов и деревообработки» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 270800 «Строительство» (магистратура).

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2013

© Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Создание предприятий, производящих строительные материалы, изделия и конструкции по энерго- и ресурсосберегающим технологиям, – ключевая задача модернизации строительной отрасли. С учетом того что строительная индустрия является одной из наиболее ресурсоемких отраслей, разработка технологий, позволяющих использовать промышленные отходы в качестве сырья для производства строительных материалов, – одна из наиболее важных задач развития инновационной экономики.

Большая часть современных технологий была создана в тот период формирования промышленности, когда человечество не испытывало острого дефицита природных ресурсов, а главной проблемой было наращивание объема производства. В истории развития промышленности можно найти много примеров, когда интенсивный рост производства наносил катастрофический вред не только природе, но и человеку, так как разрушал среду его обитания, отравляя воздух и воду.

Создание новых ресурсосберегающих технологий – сложная задача, для решения которой требуются значительные интеллектуальные и финансовые затраты. Наибольших успехов на этом пути добились промышленно развитые страны. Это связано со значительным научно-техническим потенциалом, имеющимся в этих государствах, истощением природных сырьевых ресурсов, колоссальными объемами различных отходов, а также тщательно продуманной государственной политикой в этой области. Для многих государств Западной Европы развитие ресурсосберегающих технологий является одной из приоритетных задач.

Наша страна пока отстает в области разработки и использования энерго- и ресурсосберегающих технологий. Это обусловлено многими причинами, и в первую очередь наличием достаточных запасов природных минерально-сырьевых ресурсов, что делает переработку отходов и производство на их основе строительных материалов не всегда рентабельным, а также общим снижением научно-технического потенциала российской экономики. Не многие предприятия могут вкладывать средства в проведение дорогостоящих научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, направленных на создание ресурсосберегающих технологий, особенно с учетом того, что не всегда эти работы заканчиваются успехом.

В настоящем учебном пособии рассмотрены научно-технические основы разработки энерго- и ресурсосберегающих технологий строительных материалов с использованием новой разновидности безобжиговых вяжущих – *минерально-щелочных* и *геополимерных*. Анализ динамики роста числа публикаций, посвященных созданию и опыту практического использования строительных материалов на основе этих вяжущих, позволяет сделать вывод о том, что это направление является в настоящее время наиболее перспективным для развития ресурсосберегающих технологий в строительной индустрии.

Задачи, решаемые при разработке новых и совершенствовании существующих технологий, сложны и разнообразны. Они включают в себя проведение исследовательских работ, разработку проектной и технологической документации, технических условий и стандартов на продукцию, подготовку последней к сертификации. Несомненно, что на практике, в условиях узкой специализации, ни один специалист не будет решать все эти задачи, однако иметь представление о всех этапах разработки новых технологий будет полезно будущим специалистам.

С учетом того, что в научно-технической и публицистической литературе трактовка некоторых терминов может быть различной, в состав учебного пособия включен глоссарий, в котором дается толкование терминов в соответствии с федеральным законом ФЗ-161 и государственными стандартами.

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся в магистратуре по направлению 270800.68 «Строительство». Авторы надеются, что книга будет полезна научным работникам и специалистам предприятий строительной индустрии, разрабатывающим и внедряющим ресурсосберегающие технологии на основе промышленных отходов.

ВВЕДЕНИЕ

Современный уровень развития цивилизации основан на промышленном производстве, которое использует колоссальные объемы минерально-сырьевых и энергетических ресурсов нашей планеты. Масштабы воздействия хозяйственной деятельности человека на окружающую среду сопоставимы с геологическими процессами.

В мире добывается более 100 млрд тонн сырья в год, из которых менее десятой части используется в качестве полезного продукта, а остальное накапливается в виде отходов на свалках, хранилищах, захоронениях, полигонах.

Изменения в природной среде, которые особенно заметны в городах, местах добычи полезных ископаемых и около крупных предприятий, а также вдоль транспортных путей, значительно ухудшили качество среды обитания человека. Этот фактор, а также исчерпание традиционных источников сырья и накопление отходов ставят под сомнение дальнейшее развитие нашей цивилизации.

Определенную надежду на изменение к лучшему дает сформированная в промышленно развитых странах концепция *жизнеподдерживающего развития* (sustainable development), которая ориентирует развитие нашей цивилизации без угрозы для обеспечения потребностей будущих поколений. Это возможно при максимальном использовании возобновляемых ресурсов, а также рециклинге промышленных и бытовых отходов. Распространение этой концепции на строительную отрасль привело к возникновению понятия *жизнеподдерживающего строительства* (sustainable construction). Такое строительство возможно, только если здания и сооружения не несут вреда окружающей среде. Здания, удовлетворяющие принципу жизнеподдерживающего строительства, должны иметь близкий

к нулевому уровню потребления энергии для отопления и кондиционирования, а после сноса их конструкции полностью перерабатываются для получения новых строительных материалов и изделий.

Ресурсосбережение в строительстве и промышленности строительных материалов развивается в настоящее время по следующим направлениям:

- замена природного сырья на промышленные отходы, в результате чего снижается потребление природных минерально-сырьевых ресурсов, при этом реализуется дополнительный экологический эффект – ликвидируются промышленные свалки;
- повышение технико-строительных характеристик продукции, например прочности строительных материалов или несущей способности конструкций, что позволяет снизить их материалоемкость;
- увеличение долговечности материалов, что обеспечивает повышение срока эксплуатации и затрат на ремонтно-восстановительные работы;
- проектирование зданий, сооружений и отдельных строительных конструкций с новыми возможностями для их модернизации, реконструкции и ремонта.

Энергосбережение является составной частью ресурсосбережения, однако это направление часто рассматривают самостоятельно. Обычно выделяют три направления энергосбережения:

- снижение потребления энергии в промышленности строительных материалов за счет применения *малоэнергоемких технологий* производства;
- использование при строительстве зданий эффективных теплоизоляционных материалов и конструкций, обеспечивающих снижение потерь тепла через ограждающие конструкции;
- проектирование и строительство зданий с эффективными системами отопления и вентиляции, позволяющими утилизировать тепловую энергию («умные дома»).

Решением разнообразных, но часто взаимосвязанных задач энергосбережения занимаются специалисты различных профилей, которые используют специфические методы. В промышленности строительных материалов наиболее перспективный путь снижения энергоемкости производства – это замена портландцемента на безобжиговые вяжущие щелочной активации. Развитие таких вяжущих началось еще в тридцатые годы двадцатого века, когда в условиях острого дефицита цемента велись поиски других, более дешевых вяжущих на основе промышленных отходов. Однако системные исследования безобжиговых вяжущих начались только в пятидесятые годы прошлого века, когда В.Д. Глуховский и его сотрудники создали сначала материалы под названием «грунтосиликат», а затем шлакощелочное вяжущее и бетоны.

Шлакощелочные вяжущие разрабатывались не как альтернатива портландцементу, а как дешевый материал, способный увеличить общий

объем производства строительных вяжущих. Однако в процессе практического применения было установлено, что шлакощелочное вяжущее по ряду характеристик превосходит портландцемент; в частности, при производстве бетона допускалось использование менее качественных заполнителей. Кроме того, возможно получение более прочных и жаропрочных бетонов.

Исследование и опытно-промышленное производство шлакощелочного и других безобжиговых вяжущих активно велись вплоть до начала девяностых годов прошлого века. После уменьшения объемов строительства, которое наблюдалось в период экономического кризиса 1990-х годов, интерес к безобжиговым ресурсосберегающим вяжущим и бетонам на их основе заметно снизился.

Новый этап в развитии безобжиговых вяжущих – создание и исследование с начала девяностых годов двадцатого века учеными Пензенского ГУАС под руководством В.И. Калашникова глиношлаковых вяжущих. Ими было установлено, что замещение до 40 % шлака измельченной глиной практически не приводит к снижению прочности комплексного вяжущего. Исследования показали, что количество щелочного активатора может быть уменьшено при условии снижения водовяжущего отношения, что обеспечивает достаточную концентрацию щелочи в жидкой фазе. Сокращение расхода воды приводило к ухудшению удобоукладываемости смеси, что ограничивало область применения малощелочных вяжущих при изготовлении жестких смесей для производства мелкоштучных изделий методами прессования или вибропрессования.

В результате дальнейших исследований были получены минерально-шлаковые вяжущие на основе карбонатных, гравелитовых и других осадочных горных пород, таких, как песчаник, глауконит, халцедон. В зависимости от содержания в вяжущем горных пород такие вяжущие классифицируются на минерально-шлаковые, геотшлаковые и геосинтетические.

В Казанском ГАСУ под руководством Р.З. Рахимова начиная с середины двухтысячных годов ведутся разработка и исследование шлакощелочных строительных материалов на основе доменных шлаков и кремнеземистых и алюмосиликатных минеральных добавок природного и техногенного происхождения. В состав этих вяжущих, названных композиционными шлакощелочными вяжущими, вводится до 20 % молотого кварцевого песка, боя керамического кирпича, отработанной формовочной смеси, цеолита и других природных и техногенных материалов.

Анализ структурообразования вяжущих щелочной активации позволил французскому исследователю Дж. Давидовицу в семидесятых годах двадцатого века создать новое направление в технологии безобжиговых вяжущих. Материал, разработанный этим ученым, обозначают термином «геополимер». Геополимеры, которые в настоящее время исследуют и

внедряют в промышленное производство большое число специалистов во всем мире, получают при обработке щелочами или кислотами природных или техногенных алюмосиликатных материалов – термически обработанных каолина, полевого шпата, а также шлаков, зол и др.

Строительные материалы на основе геополимеров имеют значительные преимущества в сравнении с традиционными материалами: они производятся на основе крупнотоннажных промышленных отходов по безобжиговой технологии, что позволяет значительно снизить себестоимость производства. Материалы на основе геополимерных вяжущих в ряде случаев имеют более высокую коррозионную стойкость и долговечность. Технология производства этих материалов во всем мире относится к перспективным ресурсо- и энергосберегающим технологиям в строительной индустрии.

Другой разновидностью безобжиговых вяжущих является разрабатываемое в последние годы минерально-щелочное вяжущее на основе отходов добычи и переработки магматических горных пород. Преимуществом этих вяжущих является прежде всего наличие больших объемов накопившихся за многие годы отходов в дисперсном виде, что существенно снижает затраты энергии на помол сырья. Развитие технологии этих материалов позволяет наладить производство недорогих строительных материалов и решить проблему хранения и использования отходов добычи и переработки магматических горных пород.

В нашей стране в настоящее время осуществляется постепенный переход от экономики, основанной на добыче и продаже полезных ископаемых, к высокотехнологичной экономике. В связи с этим разработка и внедрение ресурсо- и энергосберегающих технологий строительных материалов на основе вторичных ресурсов является особо актуальной задачей.

1. МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ И ЭНЕРГИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ресурсами называют источники удовлетворения потребностей общества. Современная промышленность потребляет большое количество ресурсов. В производственной сфере ресурсы подразделяют на материальные, энергетические, трудовые, информационные, финансовые и др. При разработке новых и совершенствовании существующих технологий особое внимание должно уделяться использованию невозобновляемых минерально-сырьевых ресурсов и замене их на возобновляемые или вторичные источники сырья (отходы производства).

При исчерпании богатых и переходе к бедным месторождениям полезных ископаемых расход сырьевых ресурсов для производства продукции и количество отходов значительно возрастают. В связи с этим повышается интерес к технологиям, использующим в качестве сырья промышленные отходы.

Для строительной отрасли минерально-сырьевые ресурсы имеют особо важное значение. Это связано с тем, что строительство – один из наиболее материалоемких видов деятельности человека. Ежегодно из природной среды, в основном из литосферы, извлекаются миллиарды тонн сырья, которое после переработки используется в качестве материалов для строительства жилых и производственных зданий, транспортных сооружений.

Ограниченность сырьевых ресурсов и необратимые изменения в природной среде в результате техногенного воздействия – две основные причины, определяющие необходимость разработки и внедрения в промышленность ресурсосберегающих технологий. Эти технологии активно развиваются в странах, имеющих высокий научно-технический и промышленный потенциал.

1.1. Современный уровень развития ресурсосбережения в промышленности строительных материалов

Производство строительных материалов относится к безотходным и малоотходным технологиям. Для получения одной тонны стали необходимо переработать 20 тонн сырья и затратить 32,2 ГДж энергии. При заводском производстве 1 м³ бетона затраты энергии составляют всего 2,0 ГДж/м³, а для монолитного бетона – 0,8 ГДж/м³. Кроме того, что производство бетона практически не дает отходов, его технология позволяет утилизировать некоторые отходы производства; в частности, значительная часть золы-уноса и металлургических шлаков в Германии

используется в технологии бетона в качестве заполнителя или компонентов цемента.

Несмотря на то что технология бетона, кирпича и многих других строительных материалов является практически безотходной, промышленность строительных материалов оказывает большое воздействие на окружающую среду. Уровень этого воздействия определяется колоссальными объемами производства материалов для строительства. В связи с этим даже частичная замена природного сырья на промышленные отходы даст большой экономический, ресурсосберегающий и природоохранный эффекты.

Проблема использования производственных отходов возникла одновременно с появлением промышленности. С ростом объемов производства росли размеры промышленных свалок, увеличивалось загрязнение атмосферного воздуха, грунтовых вод и водоемов.

В связи с этим на каждом предприятии необходимо контролировать количество и качество отходов, соотношение их с количеством и качеством выпускаемой продукции, а также проводить совершенствование производства с целью снижения образования отходов. Такой подход в терминах промышленной экологии и ресурсосбережения принято называть *концепцией «контроль на трубе»*. Основными методами реализации данной концепции являются:

- контроль качества окружающей среды непосредственно на предприятии и в его ближайшем окружении; мониторинг источников выбросов и мест хранения отходов;
- законодательное стимулирование уменьшения общего количества отходов за счет внедрения мало- и безотходных технологий;
- ликвидация токсичных отходов в пределах их создания, накопления и хранения.

Однако опыт реализации концепции «контроль на трубе» в промышленно развитых странах в 80-е годы двадцатого века показал, что, несмотря на положительные сдвиги в охране окружающей среды и развитии ресурсосберегающих технологий, эта концепция не позволяет решить всех проблем.

На идее применения промышленных отходов в качестве сырья для других технологий основывается *концепция «индустриального метаболизма»*. Эта концепция ориентирует технологическое развитие не на захоронение или уничтожение отходов, а на использование их в производстве. При этом вовлеченные в производство продукции отходы производства и потребления в рамках этой концепции необходимо оценивать по их влиянию на людей и окружающую среду на всех этапах *жизненного цикла* продукции. Конечный продукт разложения отходов производства и потребления должен прийти в физико-химическое

равновесие с окружающей средой, стать равновесной частью литосферы, гидросферы и атмосферы.

Современный уровень развития науки и техники не позволяет найти применение значительному числу отходов в какой-либо технологии. В связи с этим в странах Западной Европы становится популярной так называемая «датская концепция» обращения с отходами. Ее суть заключается в следующем:

- нельзя сжигать или уничтожать другим образом отходы, которые можно использовать в существующих или разрабатываемых технологиях;
- отходы, которые нельзя утилизировать, но можно сжечь или использовать как добавку к энергопроизводству, нельзя уничтожать (закапывать);
- уничтожать (закапывать и т.п.) можно только те отходы, которые не относятся к первым двум категориям.

Отсутствие рентабельных технологий по использованию вторичных ресурсов должно заставить производителей этих отходов их накапливать с соблюдением правил экологической безопасности за свой счет. Это является сильным стимулом для внедрения малоотходных технологий или технологий, потребляющих в качестве сырья отходы.

Разработка абсолютно новых технологий строительных материалов на основе промышленных отходов – сложная и при современном уровне развития науки и техники трудноразрешимая на практике задача. Промышленные отходы чаще применяются в технологии строительных материалов как дополнительный компонент в составе сырья при производстве традиционных материалов. В ряде случаев это позволяет улучшить свойства готовой продукции. Например, введение в цемент доменного гранулированного шлака значительно повышает сульфатостойкость, жаростойкость и прочность бетона при тепловлажностной обработке.

Производство разработанных более 50 лет назад шлакощелочных вяжущих и их современных разновидностей, а также бетонов на их основе не достигло объемов, сопоставимых с объемами производства традиционного портландцемента и строительных материалов, изготовленных с его применением. Это связано с нестабильностью состава шлаков, недостаточно большими объемами их производства (в сравнении с цементом), неравномерностью распределения металлургических производств на территории страны, а также повышенной опасностью концентрированных щелочей, применяющихся в производстве.

Намного более перспективным вяжущим, которое производится по ресурсо- и энергосберегающей технологии, является минерально-щелочное вяжущее на основе отходов переработки магматических горных пород: гранита, базальта, габбро, диабазы, сиенита и др. Объемы добычи этих пород сопоставимы с объемами производства бетона, а доля отходов – отсевов дробления – составляет 22...27 %, что обеспечивает строительную

индустрию достаточными объемами сырья для производства минерально-щелочного бетона. Недостатком этого материала является отсутствие достоверных сведений по его поведению в различных условиях эксплуатации, что пока не позволяет использовать его в ответственных конструкциях. Кроме того, районы добычи магматических пород неравномерно расположены на территории страны – в европейской части это Урал, Кавказ, Карелия, Ленинградская и Воронежская области.

Намного лучше исследованы геополимерные вяжущие, которые могут производиться на основе различного минерального сырья и отходов промышленности. Наиболее перспективным сырьем считается зола-унос ТЭС, объемы образования которой во всем мире составляют несколько сотен миллионов тонн.

Более детально механизмы структурообразования, технология и свойства геополимерного и минерально-щелочного вяжущих будут рассмотрены во втором разделе учебного пособия.

1.2. Виды и источники сырья

Строительные материалы по составу можно разделить на неорганические, органические и смешанные. Соответственно и сырье для их производства делится на такие же группы.

К органическим материалам относятся соединения углерода преимущественно полимерной структуры. В эту группу не входят карбонаты, которые составляют основу сырья для производства извести, цемента и некоторых других строительных материалов. К органическому сырью относятся материалы природного (нефть, древесина, костра и др.) и искусственного происхождения (пластмассы, смолы и др.).

К неорганическому сырью относятся горные породы, которые добывают из земной коры. К числу таких материалов, имеющих наибольшее значение в технологии строительных материалов, относят каменные горные породы (гранит, базальт, габбро, известняк, доломит), глины, пески, мел, мергель, гипсовый камень.

Основу современного строительства на сегодняшний день составляют неорганические строительные материалы, так как они, в сравнении с органическими, характеризуются более высокой прочностью и долговечностью.

1.2.1. Минеральное ископаемое сырье

Источником минерального сырья является поверхностный слой земной коры, состав которой представлен в основном семью оксидами: 60 % диоксида кремния, 15 % оксида алюминия, 6 % оксидов железа, 6 %

оксидов кальция, 4 % оксидов натрия, 3 % оксидов калия и 2,5 % оксидов магния. На долю всех остальных веществ приходится около 3,5 %. Для технологии строительных материалов наибольшее значение имеют горные породы, содержащие оксиды кремния, кальция и алюминия.

Земная кора сложена *горными породами*, которые образованы одним или несколькими *минералами*. Скопление в земной коре определенных горных пород, разработка которых представляет практический интерес, в частности для строительства, называется *месторождением*. Промышленное значение месторождения полезного ископаемого определяется его качественной и количественной характеристиками, а также запасами, географическим положением, условиями залегания, экономичностью эксплуатации и т.д. В состав месторождений могут входить горные породы, которые являются естественным строительным материалом либо сырьем для их производства. Все эти породы составляют так называемые *нерудные ископаемые*. По их происхождению горные породы классифицируются на три группы: *магматические* (изверженные), *осадочные* и *метаморфические*.

Магматические породы. Изверженные породы образовались в результате застывания и отвердения расплавленной магмы, которая представляет собой расплав с типичной температурой 1000...1300 °С. Состав магмы и образовавшихся из нее горных пород делится по содержанию SiO₂ на ультраосновные (<45 %), основные (45...52 %), средние (52...65 %), кислые (>65 %) (рис. 1.1). По суммарному содержанию щелочей (Na₂O и K₂O) магмы подразделяются на магмы нормального ряда, субщелочные и щелочные.

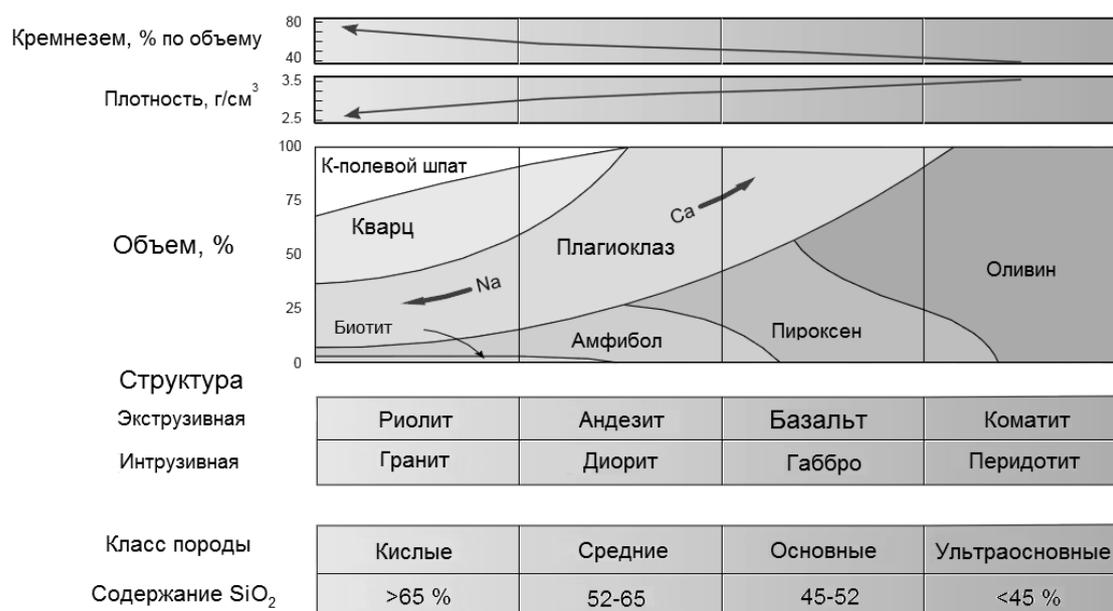


Рис. 1.1. Состав и классификация изверженных горных пород по содержанию SiO₂

Разделение магматических пород по содержанию SiO_2 имеет большое практическое значение. Так, с уменьшением доли этого оксида в глубинных породах возрастает плотность, понижается температура плавления, породы лучше поддаются полировке, окраска их становится темнее.

От условий охлаждения магмы зависит структура горных пород (см. рис. 1.1). При медленном охлаждении магмы на большой глубине, в условиях высокого давления, образуются *интрузивные* (глубинные) породы, для которых характерна поликристаллическая гранитная структура. При быстром охлаждении магмы, излившейся в виде лавы на поверхность земли или близко к ее поверхности, сформировались *эффузивные* (излившиеся) породы. В таких условиях образовались минералы со скрытокристаллической, порфировой (аморфной) структурой. Эти породы в зависимости от условий выхода лавы из глубины земли делятся на массивные и обломочные. К числу эффузивных горных пород относятся риолит, базальт, диабаз, андезит. Эти породы имеют аналоги среди интрузивных пород со сродным химическим составом, но с различным минералогическим составом (см. рис. 1.1).

За исключением экструзивных пород с пористой и пирокластической структурой, магматические горные породы, особенно глубинные, характеризуются высокой прочностью, морозостойкостью, стойкостью к истиранию, действию кислот, низкой пористостью. Они используются для получения щебня для высокопрочных и морозостойких бетонов, элементов дорожных покрытий, облицовки и архитектурных деталей. Базальт, диабаз применяются для получения минеральной ваты и каменного литья. Пористые излившиеся породы – пемза, вулканический туф – используются в качестве тепло- и звукоизоляционных строительных материалов. Эти породы наряду с вулканическим пеплом могут применяться как пуццолановые добавки для цемента и воздушной извести.

Осадочные породы. Выветривание магматических горных пород (постепенное разрушение под воздействием воды, колебаний температур и т.д.) приводит к их разрушению до обломков различных размеров, а затем до мельчайших частиц. Эти частицы переносятся ветром, водой, а затем отлагаются в виде рыхлых скоплений или осадков на дне рек, озер, морей, океанов и на поверхности суши. Из рыхлых осадков с течением времени формируются различные *осадочные породы*.

Осадочные породы слагают самые верхние слои земной коры, покрывая чехлом породы магматического и метаморфического происхождения. Осадочные породы покрывают 75 % поверхности Земли, хотя их доля в массе земной коры всего 5 %. Состав осадочных пород представлен как наиболее долговечными минералами магматических горных пород (кварц, полевой шпат, слюды), так и другими минералами, характерными только для осадочных пород (кальцит, каолинит, монтмориллонит и др.).

Для залегания осадочных пород характерна слоистость, которая сформировалась в результате периодического изменения условий накопления осадков. Толщина слоев (пластов) может колебаться в широком интервале – от миллиметров до десятков метров. Такой характер залегания осадочных пород оказывает влияние на технологию подготовки этих материалов в технологии строительных материалов. Для получения стабильного качества на складах сырья предусматривается усреднение сырья.

Осадочные породы, в зависимости от происхождения, делятся на три группы:

- обломочные (механические отложения);
- хемогенные;
- органогенные.

Обломочные породы могут быть рыхлыми или сцементированными. Рыхлые породы, в зависимости от размеров обломков, классифицируются на грубые (более 2 мм), песчаные (0,05...2 мм), пылевидные (0,005...0,05 мм), глинистые (менее 0,005 мм).

Рыхлые обломочные породы. Обломки могут иметь угловатую и окатанную форму. Последняя сформировалась в результате переноса обломков водой.

В состав грубообломочных пород могут входить угловатые (глыбы, щебень, дресва) и окатанные (валуны, галька, гравий) обломки различных горных пород. Наибольшее количество этих пород расположено в горных массивах, на морских побережьях, в речных долинах и районах ледниковых отложений. Грубообломочные породы используются в технологии бетона в качестве крупного заполнителя, а также для дорожного строительства.

Песчаные породы – рыхлые накопления, состоящие из обломков минералов с размерами от 2 до 0,05 мм (в строительстве песком считается материал с размерами частиц от 5 до 0,16 мм). В песках преобладает минерал, устойчивый к выветриванию, – кварц. Иногда встречаются полевошпатные пески. В песчаных породах может содержаться до 50 % примесей. Пески очень широко распространены. Значительное число их месторождений имеется во всех регионах. Однако крупные пески, пригодные для производства бетона, встречаются не везде. Это сырье используется для производства бетона, строительного раствора, силикатного кирпича и ячеистого бетона, а также в дорожном строительстве,

Глинистые породы (в состав которых входят частицы размером менее 0,005 мм) очень распространены. Глинистые частицы формируются в основном в процессе химического выветривания. Наличие этих частиц в породах в значительном количестве обуславливает коллоидное взаимодействие между частицами. Коллоидные связи являются следствием действия сил молекулярного и электростатического притяжения как непосредственно между самими частицами, так и между частицами и

молекулами воды, содержащейся в породе. Глинистые грунты обладают целым рядом свойств, значительно отличающих их от других грунтов. К числу наиболее характерных особенностей следует отнести изменение их свойств в зависимости от влажности. Так, с ростом влажности прочность их резко снижается, в сухом же состоянии эти породы способны выдерживать без разрушения значительную нагрузку.

Состав глинистых грунтов, структурно-текстурные особенности, а также строение слагаемых ими толщ определяются генезисом. Кроме того, ощутимое влияние на свойства глинистых грунтов оказывают их возраст и условия залегания. По гранулометрическому составу глинистые грунты можно разделить на глины, суглинки, супеси.

К глинам относят породы, у которых содержание глинистых частиц превышает 30 %. Как правило, в глинах содержится много коллоидных частиц. Глины имеют преимущественно полиминеральный состав. Содержание глинистых частиц у суглинков в пределах 10...30 %. Мономинеральных разностей среди суглинков не встречается. Супеси содержат от 3 до 10 % глинистых частиц, вследствие чего по своим свойствам они занимают промежуточное положение между глинистыми и песчаными грунтами. Глинистые породы составляют половину объема осадочных пород, в связи с чем они имеют большое значение для строительства, так как глинистые грунты часто являются основанием для зданий и сооружений. В промышленности строительных материалов глинистое сырье используется для производства стеновой керамики, черепицы, искусственных пористых заполнителей и других видов строительных материалов.

Цементированные обломочные породы. Рыхлые обломочные породы в природных условиях могут подвергаться цементации за счет веществ, выделяющихся из циркулирующих водных растворов; в поры может вноситься («вмываться») пылеватый и глинистый материал. Кроме того, в них могут выпадать из растворов в осадок гипс, кальцит, кремнекислота, гидроксиды железа и другие соединения. Появление этих веществ в толще нецементированных обломочных грунтов не только приводит к увеличению плотности последних, но и вызывает образование прочных кристаллизационных связей между отдельными частицами вследствие цементации межчастичного пространства. В итоге геологической «жизни» цементированные крупнообломочные породы и пески превращаются в конгломераты, брекчии, песчаники, т.е. в грунт с жесткими кристаллизационными связями. Обычно это происходит в зоне цементации, которая располагается в земной коре на некоторой глубине ниже зоны выветривания.

Цементирующие вещества по своему составу могут быть кремнеземистыми, железистыми, известковыми и глинистыми. Наиболее прочным является кремнеземистый цемент, наименее прочным – глинистый. Широко распространены следующие типы цементированных осадочных пород: конгломераты, брекчии, алевролиты и аргиллиты.

Конгломерат – горная порода, состоящая из окатанных обломков (галька, гравий) различного состава, сцементированных глиной, известью, кремнеземом и др.; образуется в результате размыва и переотложения более древних пород.

Брекчия – горная порода, состоящая из угловатых (неокатанных – щебень, дресва) сцементированных обломков осадочных или вулканических пород.

Алевролиты и аргиллиты образуются при «окаменении» песчано-пылевых и глинистых пород вследствие их уплотнения, повышения температуры и кристаллизации коллоидов. Алевролиты и аргиллиты редко имеют однородные тела значительных размеров. Чаще всего они залегают прослоями в толще песчаных или песчано-карбонатных пород. В зависимости от гранулометрического состава они могут быть песчаными, пылеватыми и глинистыми. Характеристика состава является определяющей в оценке формирования физико-механических свойств описываемых пород, но главнейшими факторами, сказывающимися на прочностных параметрах алевролитов и аргиллитов, являются тип и состав цемента. В зависимости от цемента алевролиты и аргиллиты образуют обширный ряд последовательных переходов от слабо прочных разностей, близких по своим свойствам к глинам, до окварцованных пород, среднее значение прочности которых превышает 100 МПа.

Описываемые породы практически всегда неморозостойкие, не выдерживают механического перемятия и размягчения, а также резких температурных колебаний. Эти породы быстро выветриваются, чему способствует слоистая структура.

Хемотропные горные породы образуются в результате выпадения из водных растворов химических осадков. К таким породам относятся различные известняки, известковый туф, доломит, ангидрит, гипс, каменная соль и др. Общими для этих пород особенностями являются их растворимость в воде и трещиноватость. Наиболее распространенные представители хемотропных пород – это известняки, которые по своему происхождению могут быть также обломочными, органогенными.

Органогенные (биохемотропные) горные породы образуются в результате накопления и преобразования остатков животного мира и растений, отличаются значительной пористостью, многие растворяются в воде; обладают большой сжимаемостью. К кремнистым органогенным породам относятся известняк-ракушечник, диатомит, трепелы, опока.

Кремнистые породы химического и биохимического происхождения встречаются среди самых разновозрастных отложений. Характерным представителем кремнистых пород являются опоки. Они встречаются в Среднем и Нижнем Поволжье, на восточном склоне Урала, в западной части Западно-Сибирской низменности и ряде других районов. Опоки сложены тонкозернистым опалом, содержание которого достигает 85...90 %.

Обычно в опоках полностью отсутствуют частицы крупнее 0,1 мм, а частиц, которые меньше этой величины, содержится более 70...80 %. Рядом промежуточных типов опоки связаны с глинистыми и песчаными породами. Типичные опоки имеют желто-серый и светло-серый цвет. Практически во всех разновидностях опок обнаруживается раковистый излом. Общими особенностями опок являются: высокая пористость; большая влагоемкость; сравнительно высокая прочность в сухом состоянии и значительное ее падение при водонасыщении; слабая морозоустойчивость.

Карбонатные осадочные породы. Среди карбонатных пород широко распространены известняки и доломиты, значительно реже встречается мел, хотя местами он образует значительные залежи. Помимо чистых разновидностей указанных пород описано большое число «смешанных» типов: мергелей, известковых песчаников и т.д.

Известняки, как правило, образуются в морских условиях и в зависимости от примесей (глинистых, битуминозных и др.), структуры и текстуры обладают значительно различающимися свойствами.

Наиболее прочными являются массивные мелкозернистые перекристаллизованные окварцованные известняки. Кристаллические известняки разнообразны по структуре: от мелкозернистых до крупнозернистых и даже брекчиевидных. Наличие кремнистого материала положительно сказывается на прочностных характеристиках известняков, в то время как примесь глинистого материала может сыграть отрицательную роль. Прочность массивов, сложенных карбонатными породами, в основном определяется их трещиноватостью различного происхождения. Наиболее стойкими к выветриванию являются массивные мелкозернистые окремневшие или окварцованные известняки.

Доломиты, наряду с известняками, являются широко распространенными породами карбонатного комплекса. Обычно это мелко- или среднекристаллические породы. Довольно часто доломиты содержат повышенное содержание кальцита, а в отдельных случаях отмечена примесь глинистого материала. Доломиты обычно имеют высокие показатели физико-механических свойств.

При фильтрации через доломиты сульфатных вод образуется вторичный кальцит, выщелачивание которого зачастую приводит к образованию доломитовой муки, которая состоит в основном из доломита (87...99 %) и кальцита (13...1 %). Физико-механические свойства доломитовой муки во многом сходны со свойствами тонкозернистых песчаных грунтов.

Среди карбонатных пород интересной с точки зрения технологии портландцемента является мергель. Это известково-глинистая порода, у которой глинистые частицы сцементированы карбонатным материалом. Распределение глинистого и карбонатного вещества в мергеле чаще всего равномерное. Содержание CaCO_3 в мергеле колеблется в пределах 25...30 %. При большем содержании CaCO_3 порода получает название

мергелистый известняк, а при меньшем – *глинистый мергель*. Мергель может использоваться в качестве природного сырья для производства цемента в качестве однокомпонентной сырьевой шихты.

Другой интересной карбонатной породой, применяющейся для производства извести и цемента карбонатного состава, является белый писчий мел. Мел является органохемогенной породой, сформировавшейся в условиях, когда одновременно с наличием известковых остатков организмов шло выделение из воды неорганического кальцита. Однородность мела очень высока, а содержание кальцита всегда больше 90 %. Мел характеризуется значительной пористостью и трещиноватостью. Прочность мела изменяется в широких пределах, в зависимости от его состава, пористости и влажности. Из-за слабой цементации и значительного водопоглощения мел имеет очень низкую морозоустойчивость и быстро выветривается. Мел легче, чем известняк, измельчается, и его применение для приготовления сырьевой шихты в технологии цемента позволяет снизить расход электроэнергии на помол сырья.

Гипс, как типичный представитель сульфатных отложений, часто встречается вместе с ангидритом. Ангидрит (CaSO_4) в соприкосновении с водой легко гидратируется и переходит в гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Этот переход сопровождается значительным увеличением объема, с которым часто связаны деформации гипсовых толщ. Некоторые разности ангидритов, особенно мелкокристаллические, характеризуют высокие показатели прочности. Гипсы и ангидриты являются ценными полезными ископаемыми, которые используются для производства воздушных вяжущих.

Метаморфические горные породы. Магматические и осадочные горные породы в процессе своего существования и в результате внутренней динамики Земли могут попасть в такие участки земной коры, где температура, давление и химизм среды резко отличаются от условий образования этих пород. В новых условиях многие минералы вступают в реакции, изменяющие первоначальный состав, строение и сложение пород. В целом под метаморфизмом горных пород понимают существенные изменения их минерального состава, структуры и текстуры, происходящие под воздействием эндогенных процессов в земной коре с сохранением твердого состояния породы, без расплавления или растворения.

Метаморфические породы по внешнему виду и условиям залегания занимают промежуточное положение между магматическими и осадочными породами. По минеральному составу они ближе к магматическим породам. Метаморфические породы, возникшие из глубинных магматических пород, сохраняют их первоначальную форму залегания. При метаморфизации осадочных пород слоистость сильно деформируется. В процессе движения земной коры метаморфические породы могут быть выведены на дневную поверхность и служить объектом инженерной деятельности человека. Эти породы чаще всего бывают трещиноватыми и

имеют различную прочность и стойкость к выветриванию во времени. Например, если кварциты в городских условиях начинают разрушаться через 200...400 лет, то мраморы – уже через 20...130 лет.

Для большинства метаморфических пород характерна анизотропность свойств, обусловленная их слоистостью и сланцеватостью. Прочность на сжатие, сопротивление сдвигу, модуль упругости значительно ниже вдоль сланцеватости, чем перпендикулярно ей. Сланцеватостью определяется и значительная выветриваемость этих пород, а также пониженная устойчивость на природных склонах и в бортах искусственных выработок. Многие метаморфические породы образуют тонкоплитчатые или листовые, весьма подвижные осыпи. Особенно ярко это проявляется у слабо-метаморфизированных пород, например у глинистых сланцев.

К породам, которые подверглись воздействию глубокого метаморфизма и получили широкое распространение, относятся гнейсы, кварциты, кристаллические сланцы. Несколько реже встречаются мраморы и мраморизованные известняки.

Наиболее прочными и устойчивыми метаморфическими породами являются кварциты. Кварциты – это массивные породы различной зернистости, обладающие очень высокой прочностью, сопротивлением истиранию, твердостью. Наличие жестких кристаллизационных связей между слагающими минеральными зёрнами, кроме того, приводит к исключительно высокой морозоустойчивости и слабой выветриваемости кварцитов.

Характерной карбонатной метаморфической породой является мрамор – перекристаллизованный известняк, в котором между кристаллическими зёрнами имеется непосредственная связь. Среднее значение прочности при сжатии этой породы – 100 МПа. Мрамор устойчив к выветриванию, однако в условиях антропогенного воздействия, особенно в городских условиях, скорость его выветривания значительно возрастает.

Горные породы соответствующего состава – основной источник минерального сырья в промышленности строительных материалов. Запасы этого сырья велики, но они исчерпаемы. В процессе технологической обработки минеральное сырьё подвергается механической, термической, физико-химической обработке. В ходе этих процессов с материалом происходят необратимые изменения, в связи с чем невозможно его использовать при рециклинге по тем же технологиям, что и были использованы для первичного производства материала. Чем глубже переработка первичного материала, тем значительнее в нем происходят изменения. В связи с этим для рециклинга необходима разработка производств, основанных на новых технологических принципах.

Другим направлением повторного использования материалов может быть разработка технологий, которые не приводят к существенным изменениям структуры материала. Примером такой технологии является производство и применение гипсовых вяжущих, которые предусматривают

обжиг гипсового камня при температуре 110...160 °С. В процессе обжига происходит переход двухводного сульфата кальция в полуводный, который является основой гипсового вяжущего. При производстве изделий и материалов на основе гипса полуводный сульфат кальция после затворения водой вновь переходит в двухводный сульфат кальция, из которого в ходе рециклинга вновь можно произвести вяжущее.

Еще одним примером эффективности неглубокой переработки сырья могут служить здания, построенные из кирпича-сырца в городе Шибам (Йемен). В этом городе здания 5...10 этажей строятся из необожженного кирпича (рис.1.2). В сухом климате аравийского полуострова эти здания эксплуатируются в течение 200...400 лет. Изредка выпадающие осадки и наводнения приводят к постепенному разрушению зданий. При обветшании здания разбираются и строятся новые. При этом отслуживший свое строительный материал может использоваться для вновь изготавливаемого кирпича. Этот город, который сегодня называют «Манхеттен пустыни», существует около 2000 лет, что свидетельствует о высокой эффективности такой технологии производства строительных материалов и возведения зданий.



Рис. 1.2. Многоэтажные здания в г. Шибам (Йемен)
из необожженного кирпича-сырца

Некоторые горные породы являются естественными строительными материалами, так как для их использования требуется лишь незначительная технологическая переработка, включающая преимущественно механические процессы (измельчение, шлифовка, промывка). К числу таких материалов относятся песок, гравий, песчано-гравийная смесь, щебень, отделочный и стеновой камень.

Другие горные породы подвергаются более глубокой переработке при химических и физико-химических процессах, например:

- известняк и глина в производстве цемента;
- известняк, предварительно обожженный в известь и песок в производстве силикатного кирпича и силикатного бетона.

Добыча нерудных полезных ископаемых в большинстве случаев ведется открытым способом из горных выработок. Совокупность горных выработок называют *карьером*.

После исчерпания полезного ископаемого необходима рекультивация горных выработок. Эта работа включает в себя два этапа – горнотехническую рекультивацию и биологическую рекультивацию. На первом этапе производятся засыпка горных выработок вскрышными породами, подготовка к восстановлению ландшафта, плодородия. Затем возможно несколько видов биологической рекультивации – сельскохозяйственная, лесохозяйственная, водохозяйственная, рекреационная, природоохранная, строительная. Эти работы требуют значительных материальных и финансовых ресурсов, что существенно повышает себестоимость природного сырья.

1.2.2. Сырье растительного и животного происхождения

Сырье растительного и животного происхождения имеет намного меньшее значение в современном строительстве, чем минеральные материалы. Однако во многих регионах, где преобладает традиционное строительство, это сырье сохраняет иногда доминирующее положение.

Среди используемых сегодня строительных материалов на основе растительного сырья наибольшее значение имеет древесина – твердый и прочный волокнистый материал, скрытая корой основная часть стволов деревьев. Древесина применяется в строительстве в виде пиломатериалов прямоугольного сечения (брус, доски), древесных плит (фанера, древесноволокнистые плиты, древесно-стружечные плиты, цементно-стружечные плиты, ориентированно-стружечные плиты), шпона, столбов, свай, стоек. Из древесины изготавливают паркет, половую доску, плинтуса, поручни для перил, подоконные доски, окна и двери, мебель.

Древесина состоит из отмерших одревесневших клеточных элементов с толстой оболочкой из целлюлозы, которые склеены между собой веществами под общим названием «лигнин». В неблагоприятных условиях древесина многих видов склонна к гниению. В связи с чем ее обрабатывают различными веществами – антисептиками, которые предотвращают развитие гнилостных бактерий, плесени, грибов, насекомых.

Древесина считается одним из наиболее экологически безопасных материалов, однако деревоперерабатывающее производство дает большое количество отходов. Для производства 1 м³ пиломатериалов необходимо

затратить 1,5 м³ деловой древесины, для производства фанеры – 2,5 м³ сырья, а на 1 м³ столярных изделий затрачивается 9...10 м³ древесины. В связи с большим количеством отходов деревоперерабатывающее производство нельзя считать «экологически чистым». Хотя изделия и конструкции из древесины относятся к числу благоприятных для человека материалов с точки зрения санитарно-гигиенических требований.

Сырье животного происхождения, в частности шкуры животных, войлок, широко используется кочевыми народами для строительства перемещаемого традиционного жилья – юрт, чумов, тили, яранг. Однако в современном строительстве эти материалы не применяются.

Отходы переработки животного сырья в настоящее время используются для производства белковых пенообразователей, применяемых в технологии ячеистых бетонов. По ряду показателей белковые пенообразователи превосходят синтетические.

1.2.3. Отходы и побочные продукты промышленности

Кроме сырья, извлекаемого из природной среды, в промышленности могут применяться различные отходы. Доля использования этих материалов в различных странах и отраслях промышленности зависит от уровня развития в них науки и техники. Традиционно считается, что строительство и строительная индустрия обладают наибольшим потенциалом с точки зрения возможности использования вторичного сырья.

Анализ структуры отходов (рис. 1.3) в странах Западной Европы показывает, что эти материалы в большинстве своем потенциально могут быть использованы в технологии строительных материалов. Опыт европейских стран показывает, что для рентабельного применения этих материалов необходимо сформировать индустрию сортировки и переработки отходов на различных стадиях их сбора и утилизации.

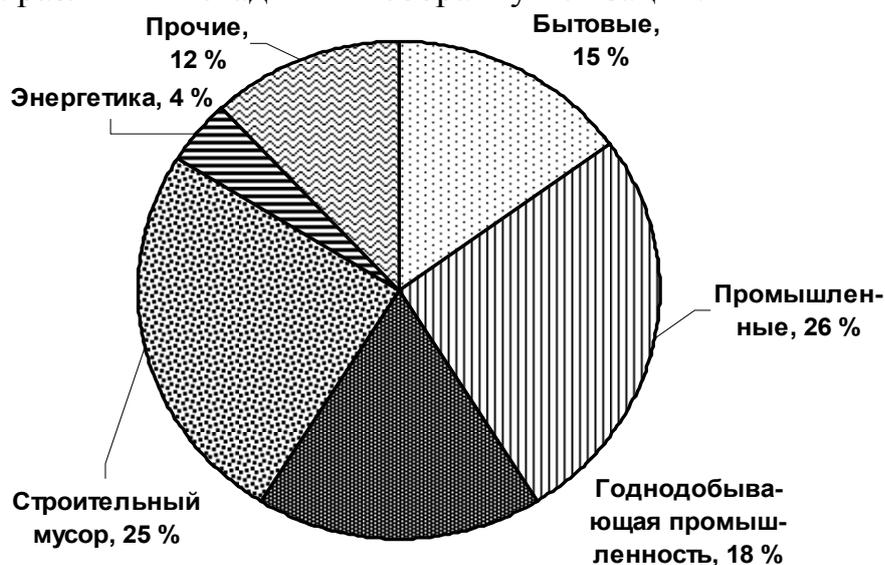


Рис. 1.3. Распределение отходов по секторам в странах Европейского Союза

Наиболее перспективными для строительной индустрии являются отходы металлургической, энергетической, горнодобывающей и химической отраслей промышленности.

Отходы металлургической промышленности. Основной вид отходов металлургического производства – шлаки. Ежегодно образуется несколько десятков миллионов тонн металлургических шлаков, а количество накопившихся в отвалах исчисляется сотнями миллионов тонн.

Термином «шлак» обозначают отходы, получаемые при плавке различных металлов и при сжигании минерального топлива. Эти материалы делят на две группы: металлургические и топливные. Последние образуются при сжигании твердого топлива на электростанциях и в котельных. Топливные шлаки не являются металлургическими отходами, но их свойства схожи с некоторыми видами металлургических шлаков, в связи с чем области их применения в строительной индустрии совпадают.

Шлаки различаются химическим и минералогическим составом, кристаллической структурой, вследствие чего их химические, физические и, следовательно, технические свойства имеют свои особенности.

Металлургические шлаки – это продукты высокотемпературного взаимодействия топлива, руды, плавней и газовой среды. Свойства шлаков зависят не только от их состава и температуры. Большое влияние на их структуру оказывает скорость охлаждения: при медленном охлаждении формируется плотнокристаллическая структура (отвальные шлаки), а при быстром – стекловидная (гранулированные шлаки, поризованные шлаки). Наиболее реакционноспособными материалами, используемыми в качестве активных минеральных добавок для цементов или в качестве самостоятельно твердеющих вяжущих, являются гранулированные шлаки и золы ТЭЦ, отвальные шлаки применяются в качестве инертных материалов (заполнителей) в технологии бетонов.

Существуют две разновидности металлургических шлаков – шлаки черной и цветной металлургии. Шлаки черной металлургии классифицируются по видам металлургических процессов:

- доменные;
- сталеплавильные (мартеновские, конверторные, электросталеплавильные);
- ферросплавные.

Объемы образующихся в ходе этих процессов шлаков зависят от вида сырья. Наибольший выход шлака в доменном процессе – в среднем 0,6...0,7 т. При выплавке стали шлака образуется значительно меньше – 0,2...0,3 т при мартеновском, 0,1...0,04 т – при использовании вагранок и электропечей. Количество шлака на различных металлургических комбинациях зависит от содержания в коксе серы, извести, применяемой для шихтовки, а также уровня используемой технологии.

Шлаки цветной металлургии классифицируются по виду металла, при получении которого образуется этот отход производства. Различают шлаки, полученные при выплавке меди, свинца, никеля, цинка, олова и др. В таких шлаках содержится не более 0,5 % меди, 0,15 % никеля, 0,03 % кобальта, 1,0...1,5 % цинка и 0,1 % свинца. Соотношение шлака и готового продукта в цветной металлургии намного выше, чем в черной. При выплавке 1 т чугуна получают не более 1 т шлака, а при выплавке 1 т меди или никеля образуется до 30 и 150 т шлака, соответственно.

На состав и свойства шлаков влияют следующие факторы:

1. Химический и минералогический состав компонентов шихты для выплавки металла.
2. Технология получения металла (вид печи, режим и температура).
3. Технология и скорость охлаждения расплава (грануляция, медленное охлаждение в отвалах).
4. Химико-минералогический состав и структура синтезированных новообразований.

Широкое распространение в технологии строительных материалов получили доменные гранулированные шлаки.

Доменные шлаки образуются в результате соединения пустой породы руд, золы топлива и флюсов в процессе выплавки чугуна. Железные руды, наряду с оксидами железа, содержат то или иное количество примесей (кварцевый песок, глина, карбонаты кальция и магния, соединения фосфора и серы и др.), называемых в совокупности пустой породой. Некоторые из них (соединения фосфора и серы) вредно отражаются на качестве чугуна. Неорганические примеси есть и в топливе, загружаемом в домну для плавления руды. Поэтому в процессе доменного производства необходимо не только восстановить железо из оксидов, но и освободить его от примесей, вносимых с рудой и топливом.

Пустая порода в руде редко бывает легкоплавкой, поэтому для снижения температуры ее плавления в сырьевую шихту вводят специальные добавки – плавни (флюсы), способные образовывать с пустой породой легкоплавкие соединения. В качестве плавней применяют обычно карбонатные породы – известняк, доломит и т.п.

В процессе плавки карбонаты вступают в химическое взаимодействие с компонентами пустой породы и минеральной части топлива, образуя легкоплавкие силикаты и алюмосиликаты кальция и магния. При температуре 1400...1500 °С эти соединения плавятся и в виде шлакового расплава, скапливающегося благодаря меньшей плотности над слоем чугуна, выпускаются из доменной печи.

Состав и физические свойства доменных шлаков зависят от состава сырья и топлива, а также марки чугуна. Химический состав доменных шлаков достаточно сложен, в них встречается до 30 различных химических элементов, влияние которых на свойства шлака зависит от количества

оксида в продукте. Преобладающими оксидами в шлаке являются SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , MnO , FeO и SO_3 . По содержанию главных оксидов доменный шлак сходен с портландцементом и золой-уносом (рис. 1.4).

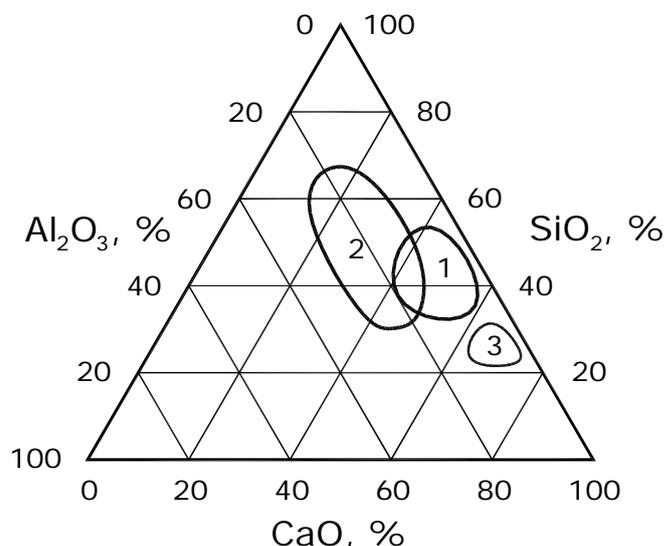


Рис. 1.4. Химический состав шлака (1), золы-уноса (2) и портландцемента (3) на диаграмме $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$

По химическому составу и свойствам доменные шлаки подразделяются на кислые (с преобладанием SiO_2 и Al_2O_3), основные (с преобладанием CaO и MgO) и нейтральные (с содержанием примерно равного количества кислотных и основных оксидов), что оценивается модулем основности M_o , %, по формуле

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

где Ca , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 – процентное содержание в шлаке оксидов кальция, магния, кремния и алюминия, соответственно.

В результате анализа причин проявления вяжущих свойств у различных материалов и последовательности процессов минералообразования в твердой фазе П.И. Боженковым в качестве главной химической характеристики силикатов предложено использовать эмпирический коэффициент основности $K_{\text{осн}}$:

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

где числитель показывает количество условно свободного CaO , необходимого для образования силикатов кальция, а знаменатель – количество CaO для связывания SiO_2 в моносиликат кальция.

Нейтральные шлаки содержат 42...48 % CaO . К ним относятся доменные шлаки металлургических заводов европейской части России. Изме-

ние технологии в черной металлургии приводит к повышению основности шлаков из-за увеличения содержания в них оксидов MgO, Fe₃O₄, TiO₂, CaO.

Оценка гидравлических свойств доменных гранулированных шлаков производится с помощью коэффициента качества (*K*), который рассчитывается по формулам:

- при содержании MgO до 10 %

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2};$$

- при содержании MgO более 10 %

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + (\text{MgO} - 10)},$$

где CaO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO – процентное содержание в шлаке оксидов кальция, алюминия, кремния, титана и магния, соответственно.

В зависимости от коэффициента качества и химического состава доменные гранулированные шлаки подразделяются на три сорта (табл. 1.1).

Т а б л и ц а 1.1

Требования к химическому составу шлака

Наименование показателей	Показатели для сортов		
	I	II	III
Коэффициент качества, не менее	1,65	1,45	1,20
Содержание оксида алюминия, %, не менее	8,0	7,5	Не нормируется
Содержание оксида магния, %, не более	15,0	15,0	15,0
Содержание двуоксида титана, %, не более	4,0	4,0	4,0
Содержание закиси марганца, %, не более	2,0	3,0	4,0

В зависимости от скорости охлаждения огненно-жидких шлаков может образовываться стекловидная или плотнокристаллическая структура, представляющая собой сложную минеральную систему. В шлаках преобладают силикаты, алюминаты, алюмосиликаты и сульфиды.

Силикатную группу составляют минералы:

- метасиликат кальция (CaO·SiO₂);
- ортосиликат кальция (2CaO·SiO₂);
- ранкинит (3CaO·2SiO₂);
- монтчеллит (CaO·MgO·2SiO₂);
- клиноэнстатит MgO·SiO₂ (MgO·SiO₂);
- окерманит (2CaO·MgO·SiO₂).

Алюмосиликатные фазы представлены минералами:

- геленит ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$);
- анортит ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$);
- силиманит ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$);
- муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$).

Алюминаты кальция присутствуют в доменном шлаке в виде:

- $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$;
- $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$;
- $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$;
- геденбергит ($\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$);
- ольдгамит CaS (CaS).

В процессе охлаждения шлаков образуются также изоморфные смеси и стекловидная фаза. Примером изоморфизма является образование $\alpha\text{C}_2\text{S}$ и $\beta\text{C}_2\text{S}$ (псевдоволластонит, волластонит). Полиморфизм C_2S имеет 5 различных модификаций. Из них наиболее изучены $\alpha\text{C}_2\text{S}$ (ларнит), $\beta\text{C}_2\text{S}$ и $\gamma\text{C}_2\text{S}$.

В каждой группе шлаков (основные, кислые, нейтральные) присутствуют наиболее характерные для нее минералы.

Наличие силикатной и алюминатных фаз в шлаках характеризует их как материал, близкий по составу к цементному клинкеру и, следовательно, способный обладать вяжущими свойствами.

На активность и свойства шлаков влияет способ их охлаждения, определяющий разную степень кристаллизации расплава. По скорости охлаждения доменные шлаки делятся на медленноохлажденные (отвальные с кристаллической структурой) и быстроохлажденные (гранулированные со стекловидной структурой). Основные шлаки при медленном охлаждении представляют собой плотную, хорошо закристаллизованную структуру. В процессе охлаждения высокоосновных шлаков часто наблюдается явление полиморфизма, сопровождающееся рассыпанием шлака в тонкий порошок, причиной чего является переход $\beta\text{C}_2\text{S}$ в γ -модификацию (так называемый силикатный распад).

Быстрое охлаждение расплава шлака при воздействии на него водой или струей воздуха или пара приводит к дроблению материала под воздействием резкого охлаждения. Этот процесс называется грануляцией. В результате грануляции шлак приобретает стекловидную структуру, находится в неустойчивом состоянии и при активации проявляет вяжущие свойства.

Вяжущие свойства доменных шлаков связаны с химическим и минералогическим составами, определяющими их структурные особенности. В шлаках с $M_0 = 1$ содержится примерно 50...70 % кристаллитов, а высокоосновные шлаки с $M_0 = 1,3$ вообще нельзя получить в стекловидном состоянии. И наоборот, в кислых шлаках со значительным количе-

ством глинозема, имеющих высокую вязкость расплава, даже при медленном охлаждении фиксируется главным образом стекловидная структура.

По современным представлениям, шлаковое стекло не является аморфным, полностью изотропным веществом, как полагали раньше, представляя его в виде затвердевшей бесструктурной жидкости. В действительности стекло характеризуется микронеоднородностью.

В соответствии с ионной теорией, жидкий шлак – это микронеоднородный расплав, состоящий из простых катионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} и другие катионы-модификаторы), анионов кислорода и серы, а также устойчивых комплексных анионов. Последние возникают при взаимодействии атомов кремния, алюминия, фосфора и других, так называемых стеклообразующих катионов с атомами кислорода, которые связываются с первыми ковалентными связями.

Комплексные анионы вида $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и т.д. представляют собой тетраэдр, в углах которого находятся центры атомов кислорода. В центре же тетраэдра между четырьмя атомами кислорода расположен атом кремния или алюминия. Своими свободными кислородными связями комплексные анионы могут взаимодействовать как друг с другом, так и с катионами-модификаторами. Например, тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ могут образовывать политетраэдрические цепи типа $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$, $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_n$ и т.п. В них кремнекислородные тетраэдры могут замещаться тетраэдрами $(\text{AlO}_4)^{5-}$ и др. Катионы-модификаторы и комплексные силикатные анионы общей формулой $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{z-}$ образуют группировки, встречающиеся в расплавах. Эти сложные образования по своему строению приближаются к соответствующим кристаллическим веществам, например к Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 и др.

Наибольшей активностью характеризуются группы, состоящие из простейших анионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$, разобщенных катионами кальция, как в структуре ортосиликата. Образованию ортосиликатовой структуры способствует присутствие в расплаве магния. Нарушает эту структуру, снижая активность групп, наличие марганца.

С повышением температуры расплава происходит разрыв связей, группировки ионов становятся более мелкими и менее упорядоченными по строению и вместе с тем более реакционноспособными вследствие термодинамической неустойчивости. Подобные микронеоднородные ионные группы в шлаковых расплавах при быстром охлаждении могут быть в той или иной степени зафиксированы в шлаковом стекле (гранулированные шлаки), а при достаточно медленном охлаждении из этих групп могут путем некоторой перегруппировки и агрегации образоваться кристаллические фазы затвердевшего шлака.

В стеклах химический состав смежных полимерно-кристаллитных областей подвержен колебаниям. Так, в шлаковых стеклах с $M_{\text{O}} > 1$ содержание упорядоченных участков (кристаллитов) достигает 50...70 %. Между этими участками размещаются собственно аморфные прослойки.

Шлаковые стекла, как и всякое стекло, не имеют определенной температуры плавления; при нагревании они постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние. Находясь в термодинамически неустойчивом состоянии, они проявляют способность кристаллизоваться. Однако кристаллизация тормозится высокой вязкостью при обычных температурах и малой подвижностью крупных анионных радикалов; поэтому при обычной температуре шлаковые стекла сохраняются в термодинамически неустойчивом состоянии неопределенно долгое время.

Некоторые основные доменные шлаки обладают самостоятельными гидравлическими свойствами, но медленно твердеют в обычных условиях. Большинство же шлаков даже при самом благоприятном химическом составе (ни быстроохлажденные остеклованные, ни тем более медленноохлажденные закристаллизованные шлаки) при температуре до 15...25 °С почти не проявляют активности во взаимодействии с водой и, следовательно, не твердеют.

Однако в доменных шлаках как в кристаллической, так и в стекловидной фазе имеются составляющие, способные при раздельном или совместном воздействии на них механических, химических и тепловых факторов к взаимодействию с водой и гидравлическому твердению, которое обусловлено образованием новых нерастворимых в воде веществ.

Многочисленными исследованиями доказана возможность резко активизировать гидравлические свойства шлаков путем введения различных добавок – активаторов и использования интенсивной тепловлажной обработки.

Явная или потенциальная гидравлическая активность шлаковых фаз убывает в ряду минералов:

- алюмоферриты кальция;
- β -2CaO·SiO₂;
- основное шлаковое стекло;
- мелилит;
- γ -2CaO·SiO₂;
- мервинит;
- монтичеллит;
- низкоосновные алюмосиликаты и силикаты кальция:
- анортит;
- ранкинит;
- псевдоволластонит;
- фаялит;
- пироксены.

Поэтому ценность шлака (или золы) тем выше, чем больше в нем гидравлически активных фаз. Поскольку у стекловидных шлаков гидравлическая активность повышена, доменные шлаки, предназначенные для

изготовления вязущих веществ, гранулируют путем быстрого охлаждения их водой, паром или воздухом.

Грануляция шлака производится мокрым, полусухим или сухим способом. При мокром способе шлак из шлаковозного ковша тонкой струей по желобу выливается в бассейн, наполненный водой. Здесь шлак быстро охлаждается и застывает в виде зерен, которые имеют пористое строение, получающееся в результате действия пара. Для более сильной грануляции шлака, т.е. образования возможно более мелких зерен, иногда параллельно струе расплавленного шлака в желоб подают под давлением струю холодной воды. В бассейне, где происходит охлаждение шлака, вода непрерывно обменивается насосами. При полусухом способе грануляции в желоб, по которому стекает шлак, подается под давлением 4...5 атм небольшое количество воды. В процессе охлаждения шлака вода превращается в пар, вспучивающий шлак. Полуостывшая, но еще вязкая шлаковая масса из желоба стекает на вращающийся барабан с лопастями, которые дробят эту полурасплавленную массу и отбрасывают ее частицы на расстояние 20...25 м. В воздухе частицы шлака охлаждаются (рис. 1.5). При сухом способе грануляции струю шлака раздробляют сжатым воздухом.

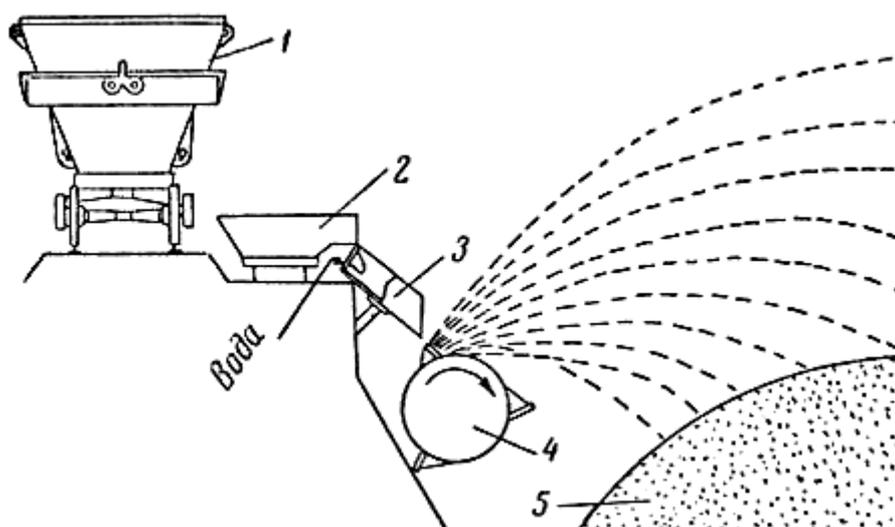


Рис. 1.5. Барабанная установка для полусухой грануляции шлака:
1 – шлаковозный ковш, 2 – приемная ванна, 3 – желоб,
4 – вращающийся барабан, 5 – гранулированный шлак

На металлургических заводах применяют два способа грануляции шлаков – мокрый и полусухой. При мокром способе грануляции огненно-жидкие шлаки сливают из шлаковозных ковшей в бассейн с водой. Бассейные установки – прямоугольные бетонные резервуары объемом 450...800 м³ – размещают вблизи доменных печей. При соприкосновении струи расплавленного шлака с водой происходит мгновенное его охлаждение, причем под воздействием образующегося пара и выделяющихся из

шлака растворенных газов масса распадается на мелкие зерна-гранулы размером до 5...10 мм. При мокрой грануляции на 1 т шлака расходуется 2,0...2,5 м³ воды. Из бассейнов шлак подают в вагоны и другие транспортные средства с помощью грейферных мостовых или порталных кранов, экскаваторов, скреперных лебедок и т.п.

Существенным недостатком мокрого способа получения шлака является его высокая влажность (20...30 %), вследствие чего существенно увеличиваются топливные затраты на процесс сушки (до 82 кг условного топлива на 1 т сухого шлака) и снижается производительность при работе со шлаком.

Наиболее эффективным способом грануляции шлака является сухой способ. Его осуществляют в барабанных, гидроударных, гидрожелобных и других установках. Наиболее эффективны гидрожелобные установки. Их преимущественно применяют при грануляции шлаков вне доменного цеха.

Для снижения количества воды используют водовоздушную грануляцию: к гидрожелобу через сопло вентилятором высокого давления подают воздух. Расход воды на таких установках около 1,5 м³ на 1 т шлака; влажность гранулированного шлака 5...7 %.

Доменные шлаки являются хорошим сырьем для производства различных изоляционных и строительных материалов, в том числе цемента. В связи с этим они подвергаются грануляции, способы которой разделяются на сухой, воздушный, полусухой и мокрый. По месту производства она может быть внедоменной и припечной. Припечная грануляция шлака получила развитие в отечественном производстве при строительстве мощных доменных печей и считается в настоящее время наиболее рациональным видом переработки шлака. Она исключает из эксплуатации парк шлаковозных ковшей, что значительно упрощает организацию и удешевляет производство. В настоящее время внедоменная грануляция сохраняется только для печей постройки 1930–60-х годов. Широко применяют водоструйную грануляцию путем рыхления шлака струями воды в желобах через специальные насадки с давлением 7-8 атм и расходом воды до 3 м³/т шлака. Желоба делают длиной до 10 и шириной примерно 0,8 м с уклоном 3°. Пропускная способность до 3,5 т/мин. Современные доменные печи с круглыми литейными дворами оборудуют двумя гранустанками, по одной на каждые две чугунные летки. Установки обслуживают общей воздуходувной станцией, системой конвейеров и складским хозяйством. Каждая установка имеет две технологические линии, из которых одна – резервная. Схема установки приведена на рис. 1.6. Шлак из доменной печи, стекая по желобу 4 на поток воды гранулятора 3, дробится и, попадая в бункер-отстойник 2, охлаждается. Образующийся при этом пар отводится по трубе 7. Уровень воды в бункере 2 постоянный, так как излишек отводится в камеру оборотной воды 1, откуда эрлифтом 5, состоящим из воздуховода,

воздушной насадки, подъемной трубы, сепаратора, напорного бака и трубы для сброса отработанного воздуха и излишков воды, подается вновь на грануляцию. Под действием воздуха, который поступает по трубе 12, шлак из колодца 14 эрлифтом 13 перекачивается (при отношении твердого к жидкому 1:2) в сепаратор и далее самотеком поступает в обезвоживатель 8 карусельного типа, состоящий из 16 секций с сетчатыми днищами. Обезвоживатель вращается, и каждая секция последовательно заполняется пульпой, вода из которой отфильтровывается через сетчатое днище, после чего шлак разгружается в бункер сушки 9. Отфильтрованная вода переливается в кольцевой водосборник 10, откуда поступает в отстойник 2. Шлак в бункере 9 имеет температуру около 90 °С. Дополнительное снижение влажности и температуры достигается продувкой шлака в бункере воздухом, после чего обезвоженный и охлажденный шлак выгружается на транспортер 11 и подается на склад или загружается в вагоны. Отработанный в эрлифте и бункере сушки воздух удаляется через трубу в атмосферу.

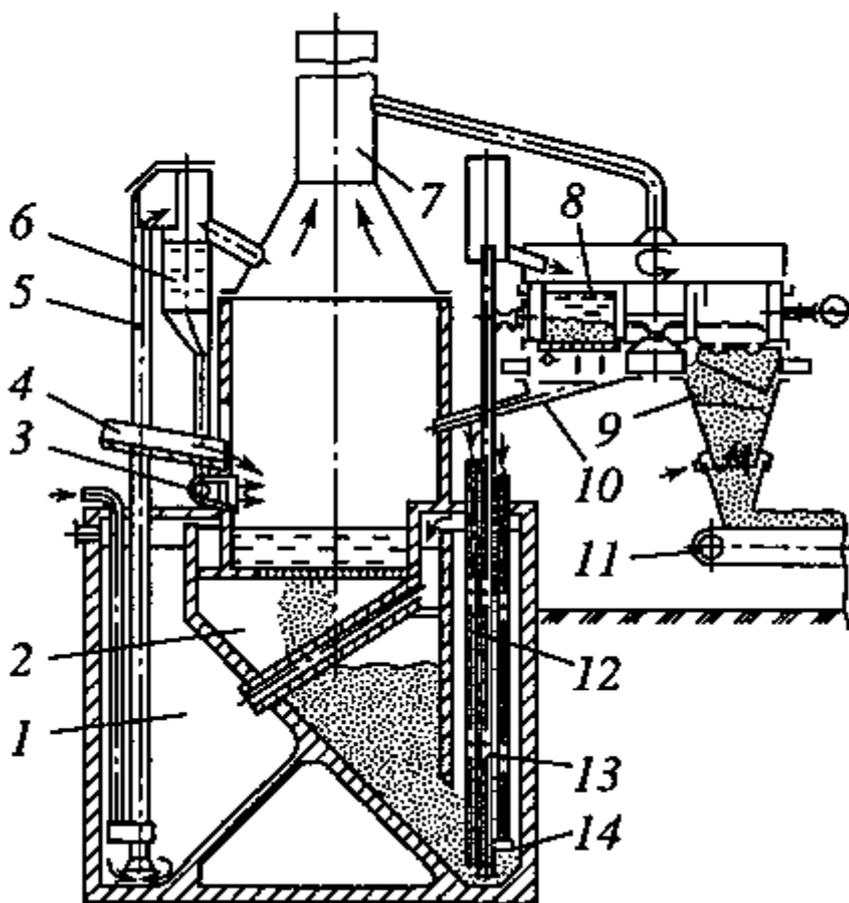


Рис. 1.6. Технологическая схема припечной грануляции шлака

В 1994 г. введена в эксплуатацию первая в России малогабаритная установка придоменной грануляции шлака (МГУПГШ), построенная по проекту ОАО «Гипромет» для доменной печи № 3 АК «Тулачермет».

МГУПГШ в составе двух независимых технологических линий (одна – рабочая, другая – резервная) занимает в плане площадь 24×16,5 м. Данная установка примерно в 3 раза меньше, чем построенные и эксплуатируемые в настоящее время установки на доменных печах НЛМК, Северсталь, Криворожсталь, а также на заводах в Дунгапуре (Индия) и Бокоро (Китай). Этой установке не требуется заглубление для бассейна с водой, достигающее 15 м на типовых установках. За счет высокого давления воды и других новых конструктивных элементов МГУПГШ позволяет перейти на 100 % придоменную переработку шлака практически любого состава. Это полностью исключает вывоз шлака в отвалы и позволяет отказаться от парка шлаковозных ковшей. В 1998 г. введен в эксплуатацию комплекс с тремя МГУПГШ на доменной печи № 3 объемом 2560 м³ Тянь-Шаньского металлургического комбината (Китай). В настоящее время весь шлак этой печи полностью гранулируется на МГУПГШ без использования шлаковозных ковшей. Придоменная установка шлака позволяет сократить неорганизованные выбросы в атмосферу соединений серы.

Основные направления применения доменных шлаков в области производства вяжущих веществ:

- добавки к клинкеру при производстве шлакопортландцемента;
- в качестве компонента сырья для производства портландцемента;
- при производстве шлаковых вяжущих с добавкой активаторов;
- при изготовлении вяжущих веществ автоклавного твердения;
- при получении шлакощелочных вяжущих;
- в качестве компонента минерально-щелочных и геополлимерных вяжущих.

Основной потребитель шлаков – цементная промышленность, которая использует значительные объемы гранулированных доменных шлаков для производства шлакопортландцемента – разновидности цемента, в состав которого входит от 21 до 60 % шлака. Доменный шлак может использоваться в производстве гипсошлаковых блоков для малоэтажного строительства, а также при изготовлении быстротвердеющего шлакопортландцемента, обладающего повышенной антикоррозионной стойкостью, прочностью. За рубежом шлак наряду с золой-уносом широко применяется для опытно-промышленного производства геополлимерных вяжущих и бетонов на их основе.

Сталеплавильные шлаки образуются в процессе переработки чугуна в сталь. Объемы получения этих отходов сравнительно невелики, так как количество шлаков не превышает 10 % от массы выплавленной стали. К сталеплавильным относятся ваграночные, мартеновские и конверторные шлаки, которые подразделяются на основные и кислые, а также на первичные и конечные (вторичные).

В России сталь плавят главным образом мартеновским способом, при котором побочным продуктом являются мартеновские шлаки. Эти шлаки

не гранулируются, а сливаются в отвалы, где они медленно остывают и практически полностью кристаллизуются, при этом почти не содержат стекла. Фазовый состав мартеновских шлаков очень сложен, что обусловлено большим разнообразием сырьевых материалов, включающих легирующие добавки, раскислители и т.д. Химический состав сталеплавильных шлаков некоторых предприятий представлен в прил. А, табл. 2.

Сталеплавильные шлаки характеризуются повышенным содержанием СаО, так как при переработке чугуна в сталь в состав шихты добавляется известь, которая в процессе обжига переходит в шлак, синтезируя новообразования. Это является причиной более высокой основности мартеновских шлаков в сравнении с доменными.

Благодаря высокой прочности, низким значениям пористости и водопоглощения, инертности, мартеновские шлаки обычно используют в виде щебня и песка при изготовлении высокопрочных тяжелых бетонов и при строительстве дорог.

Минералогический состав конверторных шлаков сложен и включает: белит β - C_2S , монтичеллит $CaO \cdot RO \cdot SiO_2$ (где R – Fe, Mg, Mn), периклаз (MgO), ферриты кальция $2CaO \cdot Fe_2O_3$, алюмоферриты кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, силикокарнитит $5CaO_xP_2O_5 \cdot 2CaO \cdot SiO_2$, фторапатит $3(CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaF_2$, магнезиальная шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$, ольдгалит CaS, троилит FeS. Из них преобладают фазы: мервинита – 42, белита – 12 и шпинели – 1...2 %. Первичные мартеновские шлаки имеют $M_o = 1...2$, а конечные – 2...4.

В конверторных шлаках за счет повышенной основности ($C:S=3$) может содержаться до 10 % $3CaO \cdot SiO_2$ и до 30 % $2CaO \cdot SiO_2$, 35 % ферритной фазы и 22 % оксидов MgO, MnO и FeO, свободная известь. Минералогический состав сталеплавильных шлаков близок к составу минералов портландцементного клинкера; поэтому сами шлаки при определенных условиях обладают вяжущими свойствами и могут служить сырьем для производства различных вяжущих веществ.

Шлаки ферросплавных производств, несмотря на возможность широкого применения, пока не получили широкого распространения.

Наибольшее количество производимых ферросплавов приходится на долю ферросилиция, ферромарганца, феррохрома и ферроникеля. Выход шлаков для этого производства составляет 6...10 % от массы ферросплава. Так, только на Актюбинском комбинате ферросплавов направляется в отвалы около 360 тыс. т шлаков в год, из них 210 тыс. т отходов производства рафинированного феррохрома, представляющих собой пылевидные, саморассыпающиеся материалы. Феррохромовые шлаки состоят в основном из C_2S β - и γ -модификации, имеют до 10 % железохромовой шпинели, незначительное количество мервинита, периклаза и хромита кальция.

Химический состав некоторых видов ферросплавных шлаков приведен в прил. А, табл. 7.

Некоторые ферросплавные шлаки содержат большое количество ценных сплавов и оксидов (например, MnO до 18 %, Cr до 15 %), и поэтому их целесообразно применять как оборотный продукт для переплавки и доизвлечения ценных металлов.

Многие шлаки по химико-минералогическому составу близки к портландцементному и глиноземистому клинкеру и обладают вяжущими свойствами.

Благодаря высокому содержанию CaO в некоторых ферросплавных шлаках обнаруживается C_2S в β - и γ -форме; шлак подвержен силикатному распаду, при этом образуется тонкодисперсный порошок γC_2S с удельной поверхностью до $200 \text{ м}^2/\text{кг}$. Подобные шлаки активны и проявляют вяжущие свойства в процессе тепловлажностной обработки, что позволяет считать их сырьем для производства безобжиговых вяжущих веществ автоклавного твердения. Так, известно использование шлаков производства рафинированного феррохрома в качестве минерального порошка – заполнителя битумных замазок, мастик, асфальтобетона и силикатных автоклавных изделий.

Шлаки цветной металлургии. Ежегодно в цветной металлургии образуется до 10 млн т шлаков, уровень использования которых не превышает 15 %. В значительной мере это объясняется тем, что в шлаках цветной металлургии содержатся ценные компоненты, извлечение которых в настоящее время пока не рентабельно, но в будущем, когда будут разработаны более совершенные металлургические технологии, из некоторых шлаков возможно выделение редких металлов.

В общем выходе шлаков цветной металлургии примерно половину составляют гранулированные шлаки никелевого производства, третью часть – отвальные медеплавильные, а остальные шлаки представлены гранулированными медеплавильными и полиметаллическими, а также отвальными полиметаллическими.

По составу и свойствам шлаки цветной металлургии существенно отличаются от шлаков черной металлургии. Для производства многих цветных металлов основным сырьем служат сульфидные руды, содержащие значительное количество железа. В них сравнительно мало оксидов кальция и магния, зато часто присутствуют примеси серы, цинка, свинца, никеля, кобальта и некоторых редких металлов.

По химическому составу эти шлаки отвечают поликомпонентной силикатной системе $CaO - MgO - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ с примесями TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO, Na_2O , K_2O , составляющими в сумме до 25 %. Общим для них является высокое содержание кремнезема, оксидов железа и магния. Минералогический состав шлаков представлен преимущественно соединениями пироксенового (диопсидового) состава.

Оценка гидравлических свойств гранулированных шлаков цветной металлургии производится с помощью критерия качества K_k , %, который определяют по формуле

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

В зависимости от критерия качества и химического состава шлаки цветной металлургии подразделяются на сорта, приведенные в табл. 1.2.

Т а б л и ц а 1.2

Технические требования к гранулированным шлакам цветной металлургии

Показатели	Нормы сорта		
	I	II	III
Критерий качества	>1	0,7...1	0,7
Массовая доля, %			
SiO ₂	26...32	33...52	33...52
CaO+MgO, не менее	20	17	8
FeO, не более	30	30	35

В промышленно развитых странах шлаки обычно используются в технологии строительных материалов после извлечения из них редких металлов. Наиболее перспективны шлаки никелевого производства, которые не содержат этих элементов в достаточных количествах.

Никелевые шлаки по химико-минералогическому составу представляют особую группу. Особенности минералообразования в никелевых шлаках состоят в выделении разновидности магнезиально-железистых пироксенов – клиноферросимита (богатого FeSiO₃) твердого раствора ряда MgSiO₃ – FeSiO₃. Кроме пироксенов в шлаках встречаются сульфиды (в основном пирротин Fe_{1-x}F), периклаз MgO, магнетит FeO·Fe₂O₃, хромовая шпинель (Fe⁺², Mg)·(Fe⁺³, Cr, Al)₂O₃. Суммарное содержание минералов в шлаке не превышает 5...6 %, преобладающей фазой является стекло магнезиально-железистого состава (90...95 %). Эти шлаки относятся к категории кислых с низким модулем основности (от 0,14 до 0,45) и содержат 20...40 % оксидов железа, что определяет их свойства и ограничивает применение в качестве вяжущих веществ.

Химический состав некоторых видов никелевых шлаков представлен в прил. А, табл. 4 .

Кислый характер шлаков требует обогащения их недостающими компонентами, главным образом СаО, в результате чего усиливается возможность образования силикатной фазы за счет взаимодействия СаО с кремнеземом шлака. Таким образом, никелевые шлаки являются сырьем для производства смешанных вяжущих веществ (автоклавно-твердения), а также могут быть использованы в качестве заполнителей для бетонов (дробленые отвалы и гранулированные шлаки).

Никелевый шлак с размером частиц 0,1...3,5 мм используется для абразивоструйной очистки. Такой абразив имеет ряд преимуществ в сравнении с кварцевым песком. Дисперсный шлак применяется в качестве шлифовального порошка.

Медеплавильные шлаки относятся к категории высокожелезистых с низким содержанием основных оксидов. Эти шлаки бывают как гранулированными, так и отвальными. Отвальные шлаки представлены минералами группы пироксенов (диопсидгеденбергит), фаялитом. Около 30 % этих минералов находится в стекловидной фазе. В гранулированных шлаках преобладает шлаковое стекло, а кристаллические фазы (пироксены, фаялит) занимают второстепенное положение.

Все шлаки медеплавильных производств относятся к категории кислых с низким M_O (прил. А, табл. 5), самостоятельными вяжущими свойствами не обладают, но могут служить сырьем для вяжущих веществ автоклавного твердения при введении в них соответствующего активатора.

Медеплавильный шлак, как и никелевый, применяется в качестве абразива для различных видов абразивной обработки поверхностей.

Микрокремнезем. При производстве кристаллического кремния, ферросилиция, ферросиликохрома, силикомарганца, феррохрома и других кремнистых сплавов образуются пылевидные отходы. Количество пыли, улавливаемой от печи средней мощности, достигает в среднем 1 т/ч. Эта пыль, собранная в электрофильтрах и характеризующаяся высоким содержанием SiO_2 (как правило, 84...98 %), называется «микрокремнезем». В России, Казахстане и Украине заводы по производству ферросплавов и кристаллического кремния ежегодно дают около 100...120 тыс. т микрокремнезема, что составляет примерно четверть объема, улавливаемого системами газоочистки на всех аналогичных производствах в мире.

Микрокремнезем – тончайшая пыль от светло-серого до темно-серого цвета, состоящая из рыхлых агломератов. Это супердисперсный (средний размер частиц составляет 0,1...0,2 мкм) материал с $S_{уд} = 2\ 500...3\ 500\ м^2/кг$, с весьма малой насыпной плотностью (125...450 кг/м³). Частицы микрокремнезема имеют гладкую поверхность и сферическую форму. Основным компонентом отхода является диоксид кремния в аморфной форме.

В табл. 1.3 представлены основные физические характеристики микрокремнезема, а в табл. 1.4 – его химический состав на различных металлургических предприятиях России.

Уникальные свойства микрокремнезема позволяют активно применять его при изготовлении самых различных строительных материалов. Сегодня во всем мире с использованием этого отхода производятся сухие строительные смеси, пенобетон, тяжелый бетон, резина, керамика, пластмассы, красители, стекло, облицовочные материалы и черепица, огнеупорные массы и жидкое стекло.

Т а б л и ц а 1.3

Основные физические свойства микрокремнезема

Предприятие	Свойства микрокремнезема				
	$S_{уд},$ м ² /г	Средний размер частиц, мкм	$\rho_{нас},$ т/м ³	$\rho_{ист},$ т/м ³	Водопотреб- ность, %
Кузнецкие ферросплавы	20,2	0,25	0,26	2,22	40
Челябинский элект- рометаллургический комбинат	24,6	0,30	0,24	2,20	61
Ермаковский завод ферросплавов	44,9	0,17	0,16	2,07	137
Братский алюминиевый завод	25,0	0,20	0,15	2,16	42

Т а б л и ц а 1.4

Химический состав микрокремнезема

Предприятие	Содержание, %, по массе							
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	п.п.п
Кузнецкие ферросплавы	90,1	2,1	1,7	2,3	0,8	1,9	0,6	1,6
Челябинский электрометаллургический комбинат	89,2	0,4	1,7	2,1	1,7	1,4	0,5	1,8
Ермаковский завод ферросплавов	70,1	3,4	2,0	11,4	0,1	0,9	0,4	11,7
Братский алюминиевый завод	91,7	0,4	0,5	1,2	-	-	-	2,0

Микрокремнезем находит применение в мостостроении, дорожном строительстве, при возведении жилых и производственных объектов, плотин и дамб, буровых платформ и скважин, коллекторных трасс и т.д.

Топливные шлаки и золы. Одним из наиболее перспективных отходов с точки зрения использования в технологии строительных материалов являются золы и шлаки, образующиеся при сжигании твердого топлива: каменного и бурого угля, горючих сланцев и др. Эти виды топлива состоят из органического и минерального вещества, при их сжигании остается не только минеральный компонент. В условиях непродолжительного процесса горения в топливе иногда остается значительное количество органического вещества в виде закоксованных включений.

Ежегодно на угольных электростанциях образуется несколько десятков миллионов тонн золошлаковых отходов в год. С учетом того что доля

электроэнергии, выработанной за счет сжигания угля, будет увеличиваться, производство этого побочного продукта будет возрастать.

В промышленно развитых странах золошлаковые отходы используются на 70...90 %. В России доля утилизируемых отходов от сжигания угля не превышает 6...8 %. Это привело к тому, что сейчас в золоотвалах накопилось около 1,5 млрд тонн отходов. Эти отходы образуются в результате сжигания твердого топлива в дисперсном виде. Уголь на тепловых электростанциях измельчают в шаровых мельницах и в виде водной суспензии подают в топку (факельное сжигание). При сгорании частиц топлива во взвешенном состоянии образуются сферические частицы золы-уноса, которые выносятся из топки и осаждаются в системе золоулавливания. При высоких температурах (1200...1600 °С) органическая часть угля в основном сгорает, переходя в газообразное состояние. Минеральная часть, содержание которой с углем может достигать 40 % и более, образует золу и шлак. При высокой температуре происходит оплавление частиц золы, в результате они слипаются, оседают на дно топки и образуют шлак.

Минеральная часть твердого топлива обычно включает глинистые минералы, слюды, кварц, полевые шпаты, сульфиды железа, оксиды и гидроксиды железа, карбонаты кальция, магния и др. При обжиге минеральной части топлива дегидратируется глинистое вещество и образуются низкоосновные алюминаты и силикаты кальция.

Зерна кварца, находящегося в топливе, при сжигании почти не изменяются. Происходит лишь их растрескивание и оплавление. Значительно сильнее оплавляются зерна полевых шпатов. Карбонаты кальция и магния разлагаются на CO_2 и CaO или MgO и т.д. При характерных условиях для сжигания угля в топках электростанций образуются формы CaO и MgO , которые очень медленно взаимодействуют с водой, что может привести к снижению прочности вяжущих с добавкой золы.

Объемы образования зол-уноса и шлаков на некоторых электростанциях достигают нескольких миллионов тонн в год. За год на электростанциях России образуется более 40 млн т этих отходов.

Золошлаковые отходы обычно удаляются с электростанций системой гидрозолоудаления и в виде пульпы перекачиваются в золоотвалы. В настоящее время в золоотвалах накоплены колоссальные объемы отходов, которые не находят применения. Большинство золоотвалов создают определенные экологические проблемы, которые связаны с высокой дисперсностью золы: при высыхании они пылят, а при воздействии на них атмосферных осадков и грунтовых вод из золы могут вымываться опасные для окружающей среды вещества, включая соединения тяжелых металлов.

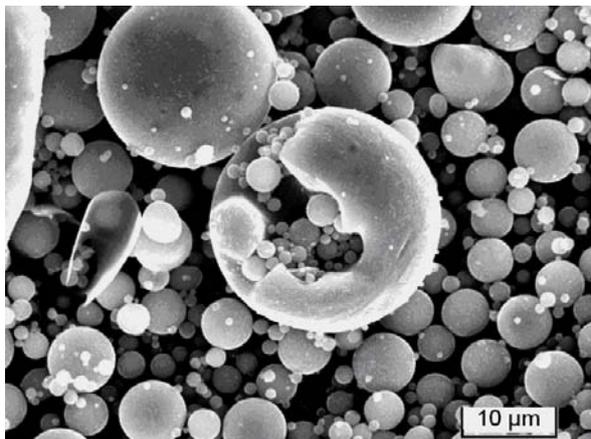
В нашей стране используется лишь небольшая часть образующихся золошлаковых отходов. Более 98 % от утилизируемых отходов используется в строительной индустрии. Однако, как показывает опыт западноев-

ропейских стран, большая часть золы и шлака может быть использована в качестве сырья в различных технологиях, основными из которых являются строительство дорог, производство различных видов вяжущих и бетонов.

Зола – это уникальный материал, перспективность применения которого в производстве строительных материалов определяется следующими факторами:

- после высокотемпературного воздействия материалы золы могут проявлять вяжущие или пуццоланические свойства;
- высокая дисперсность золы обеспечивает ее высокую реакционную способность;
- частицы золы имеют сферическую форму (рис. 1.7а), что снижает водопотребность золы;
- затраты энергии на доизмельчение золы ниже по сравнению с цементом или шлаком, что обусловлено пустотной или пористой структурой зерен золы (рис. 1.7).

а



б

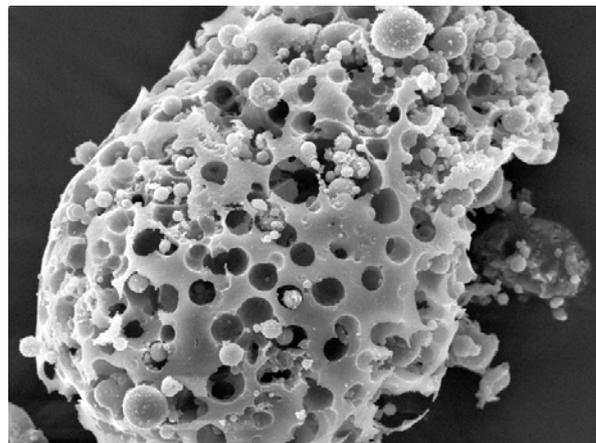


Рис. 1.7. Изображение частиц золы-уноса, полученное с помощью электронного микроскопа

Зола-унос представляет собой частицы преимущественно аморфного стекловидного состава. Обычно частицы золы имеют сферическую форму с пустотами внутри (рис. 1.7б). Диаметр этих частиц находится в интервале от 5 до 200 мкм.

Для извлечения золы из дымовых газов на электростанциях применяют различные золоуловители: циклоны, мокрые золоуловители (скрубберы), электрофильтры.

В циклонах используется центробежная сила, развивающаяся при вращательно-поступательном движении газового потока. Под действием центробежной силы частицы золы отбрасываются к стенке циклона, теряют кинетическую энергию и выпадают в бункер. Циклоны хорошо задерживают крупные фракции золы, а мельчайшие – плохо. Они улав-

ливают 50...80 % золы. Для повышения эффективности очистки газов циклонные элементы уменьшают в диаметре и объединяют в батарейные циклоны.

Степень улавливания золы в скрубберах составляет 80...95 %. Дымовые газы подводятся к ним так же тангенциально, как и к циклонам. Внутренние стенки скруббера омываются водой. Частицы золы, отбрасываемые к стенкам центробежной силой, стекают вместе с водой вниз в систему гидрозолоудаления.

Высокую степень очистки газов от золы (99...99,5 %) обеспечивают электрофилтры, работающие на постоянном электрическом токе высокого напряжения (40...70 кВ). В камере электрофилтра на строго определенном расстоянии друг от друга установлены осадительные и коронирующие электроды. При подаче на них высокого напряжения возникает коронный разряд. Частицы золы заряжаются и оседают на электродах, а очищенный газ выводится наружу. Осевшая на электродах зола непрерывно или периодически стряхивается и попадает в бункер электрофилтра. Для повышения эффективности очистки газа устанавливают несколько ячеек (полей) из электродов.

Из бункеров золоуловителей золу удаляют двумя основными способами: гидравлическим; пневматическим. Простой и надежный гидравлический способ используют на подавляющем большинстве электростанций. Он позволяет перемещать золошлаковые отходы на расстояние 5...10 км от электростанции и совмещать гидротранспортирование и грануляцию шлака. Недостаток этого способа – большой расход воды.

На ТЭС в основном используется совместное гидротранспортирование, при котором удаляемая из котельных помещений золошлаковая смесь гидравлическим способом направляется в золоотвалы. Выбрасываемая из жерла трубопровода шлакозольная пульпа распределяется по площади отвала неравномерно: более крупные частицы оседают ближе к месту выброса, а более мелкие уносятся дальше, образуя зольную зону отвала. Таким образом, наблюдается различный гранулометрический (зерновой) состав золошлаковой смеси по площади отвала. Неоднородность по зерновому составу вызывает и некоторую неоднородность химического состава, что ухудшает свойства золошлаковых отходов как сырья для производства строительных материалов и затрудняет их использование.

Реже зола удаляется пневматическим способом (рис. 1.8). Золу, полученную таким способом, проще использовать в производстве строительных материалов. Этот способ более экономичен: капитальные затраты на удаление и складирование 1 т золошлаковых отходов почти в два раза меньше по сравнению с гидравлическим способом. Однако в нашей стране этот способ не получил широкого распространения.

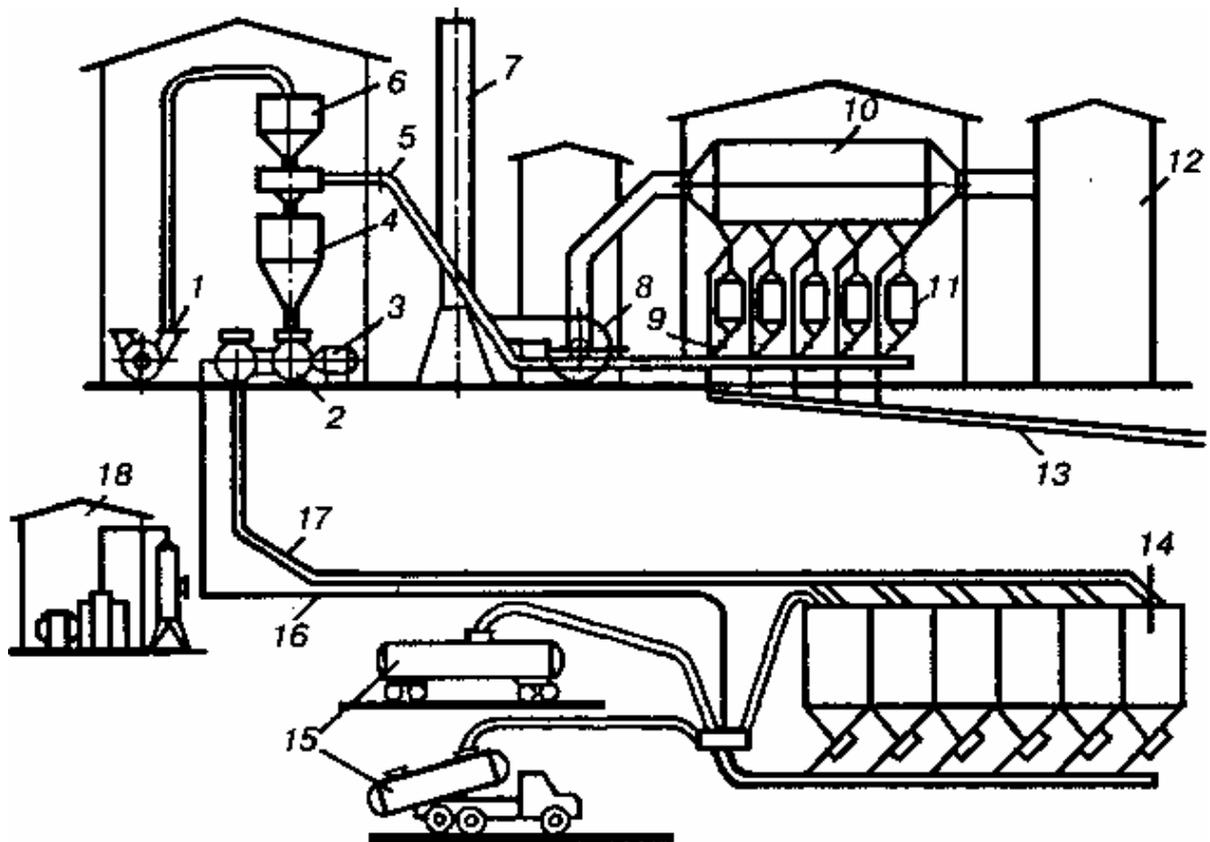


Рис. 1.8. Схема установки сухого отбора золы:

- 1 – вакуум-насос; 2 – пневмовинтовой насос; 3 – электродвигатель;
 4 – бункер-накопитель; 5 – водопровод вакуумный; 6 – осадительная камера;
 7 – дымовая труба; 8 – дымосос; 9 – пневматические задвижки;
 10 – электрофильтры; 11 – золосорбники; 12 – котел ТЭС; 13 – шламопровод
 на отвал золы и шлама; 14 – силосный склад золы; 15 – отгрузка золы
 на железнодорожном и автотранспорте; 16 – трубопровод сжатого
 воздуха; 17 – водопровод напорный; 18 – компрессорная

Классификация золошлаковых отходов. С целью более рационального использования золошлаковых материалов их классифицируют по различным признакам. Из-за непостоянства состава и свойств этих материалов еще не создано единой их классификации, которая охватывала бы все признаки. Поэтому ниже будет рассмотрено несколько классификаций, применяемых в строительстве.

По физическому состоянию все золошлаковые материалы могут быть представлены:

а) шлаком – продуктом спекания и оплавления наиболее легкоплавкой части золы с размером кусков до 15...25 см. В большинстве случаев шлак имеет малопористую стекловидную структуру. При сжигании бурых и смешанных каменных углей образуются пористые шлаки ячеистой структуры;

б) золой – техногенным отходом, образующимся на тепловых электростанциях в результате сжигания углей в пылевидном состоянии, с частицами размером менее 0,315 мм пористой структуры. Это тонкодисперсная масса с удельной поверхностью от 80 до 500 м²/кг;

в) золошлаковыми смесями (ЗШС) – техногенными отходами, образующимися при совместном гидроудалении золы и шлака.

В зависимости от места осаждения и отбора золы классифицируются следующим образом (рис. 1.9). Зола-провал, выпадающая из турбулентных потоков газов в бункер подтопочного пространства, имеет крупные частицы с наибольшей истинной плотностью. Зола-унос, выносимая из зоны сгорания топлива дымовыми газами и улавливаемая в аппаратах очистки, высокодисперсна. Чем больше ступеней очистки проходят отходящие газы, тем мельче выпадающие из них частицы золы. Мелкие и мельчайшие фракции золы содержат наибольшее количество шарообразных частиц и мало несгоревших органических остатков.

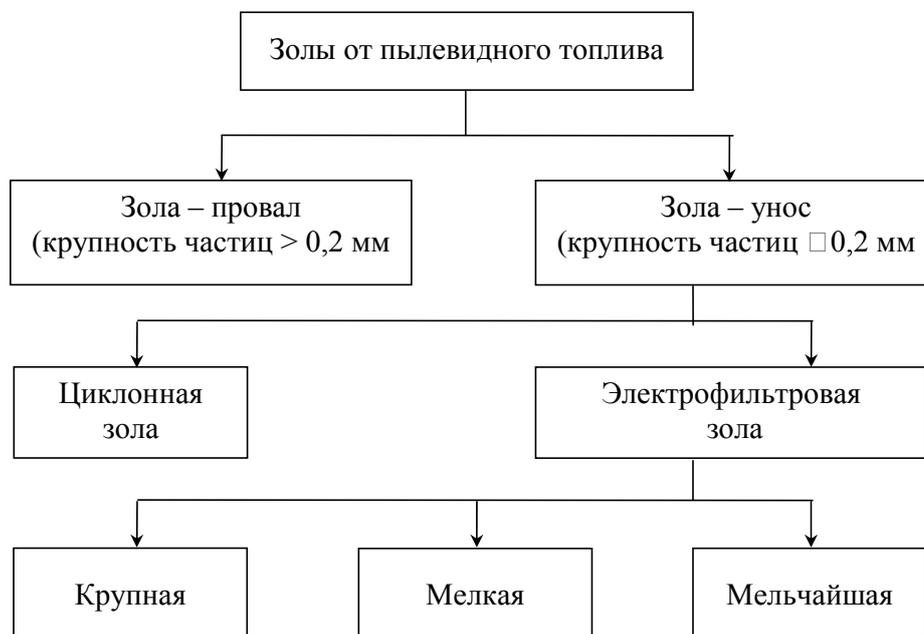


Рис. 1.9. Классификация зол в зависимости от места осаждения и отбора

По виду сжигаемого топлива все золошлаковые отходы подразделяют на:

- антрацитовые, образующиеся при сжигании антрацита, полуантрацита и тощего каменного угля (А);
- каменноугольные, образующиеся при сжигании каменного, кроме тощего, угля (КУ);
- буроугольные, образующиеся при сжигании бурого угля (Б).

Существует ряд классификаций золошлаковых отходов по химическому составу. В их основу положено содержание различных оксидов: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO . В зависимости от их соотношения золы делят на два класса:

I – золы, затвердевающие в камневидное тело после смешения с водой;

II – золы, затвердевающие лишь после смешения с водой и известью, т.е. обладающие пуццолановыми свойствами.

Класс золы определяется значением модуля основности

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

Золы и шлаки с высоким содержанием $\text{CaO} + \text{MgO}$ целесообразно использовать в качестве сырья для производства вяжущих веществ, а низкокальциевые – в качестве активных заполнителей в ячеистых бетонах, активных минеральных добавок к цементам и бетонам, в производстве кирпича, искусственных пористых заполнителей и т.д.

Классификация зол и шлаков ТЭС по фазовому составу учитывает три возможные фазовые составляющие:

- стекло, возникающее при быстром охлаждении расплавленных компонентов топлива;
- частично закристаллизованная фаза, образующаяся при медленном охлаждении шлакового расплава;
- аморфизированное вещество неорганической части топлива.

Наиболее активная составляющая зол и шлаков – стекло. Аморфизированное глинистое вещество также является активной составляющей. Частично закристаллизованная фаза обладает пониженной активностью. От соотношения трех указанных фазовых составляющих и их индивидуальных особенностей зависит гидравлическая активность зол и шлаков, а следовательно, и возможные направления их использования.

В зависимости от химического состава золы могут быть двух типов:

- 1) кислые (К) – антрацитовые, каменноугольные и бурогольные, содержащие оксид кальция до 10 %;
- 2) основные (О) – бурогольные, содержащие оксид кальция более 10 % по массе.

По этому же стандарту золы в зависимости от качественных показателей подразделяют на 4 вида:

I – для железобетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетонов;

II – для бетонных конструкций и изделий из тяжелого и легкого бетонов, строительных растворов;

III – для изделий и конструкций из ячеистого бетона;

IV – для бетонных и железобетонных изделий и конструкций, работающих в особо тяжелых условиях (гидротехнические сооружения, дороги, аэродромы и др.).

В соответствии с классификацией, принятой во многих зарубежных странах, зола делится на два класса: F и C. В золе класса F содержание трех наиболее важных оксидов — SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 – превышает 70 %, а содержание CaO составляет менее 5 %. Этот тип золы называется низкокальциевой золой. В золе класса C содержание CaO более 20 %, поэтому она называется высококальциевой золой.

Состав и свойства золошлаковых отходов. На свойства и минералогический состав зол и шлаков влияет не только химический состав минеральной части топлива, который может изменяться в широких пределах. Условия сжигания топлива, способ улавливания и удаления золы и шлака, место их отбора во многом определяют минералогический и гранулометрический составы золошлаковых отходов. В связи с этим они имеют сложный, часто нестабильный состав.

Содержание основных оксидов в минеральном твердом топливе различных месторождений колеблется в широких интервалах (в %):

SiO_2 – от 10 до 80;

Al_2O_3 – от 1 до 45;

$\text{CaO} + \text{MgO}$ – от 1 до 50;

Fe_2O_3 – от 2 до 40.

В процессе сжигания топлива происходит образование новых фаз. В зависимости от температуры реакции могут протекать в различных условиях: в твердой фазе; в условиях частичного образования расплава; при полном расплавлении компонентов.

Для наиболее типичных золошлаковых отходов сжигания каменных углей химический состав представлен в основном оксидами кремния и алюминия, а содержание оксида кальция не превышает 5 %. Обычно содержание оксидов в золах находится в таких интервалах:

SiO_2 – 40...58 %;

Al_2O_3 – 21...27 %;

CaO – 4...6 %;

Fe_2O_3 – 4...17 %;

Na_2O – 0,4...1,4 %;

K_2O – 0,4...4,7 %.

Кроме того, в золе могут содержаться SO_3 , MgO , TiO_2 и др. Содержание в золе SO_3 не должно превышать 3 %, чтобы строительный материал на ее основе отличался сульфатостойкостью. Для обеспечения равномерности изменения объема при твердении вяжущего с золой содержание свободного CaO и MgO не должно превышать 2...5 %, в зависимости от вида золы. Для предотвращения растрескивания и неравномерного изменения объема бетона в результате реакции щелочей с активным кремнеземом заполнителя суммарное содержание Na_2O и K_2O в золах не должно превышать 1 %.

Различные стандарты ограничивают также нижний предел содержания SiO_2 – 40 %, либо $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 50...70 % (в зависимости от вида золы), от чего в значительной степени зависит активность золы.

Высококальциевые золы и шлаки образуются при сжигании углей Канско-Ачинского бассейна (CaO – 20...40 %), бурых углей месторождений Украины и Урала, каменных углей некоторых месторождений Средней Азии и Дальнего Востока ($\text{CaO} \geq 10$ %), а также горючих сланцев (CaO до 45 %).

В зависимости от вида углей и условий их сжигания в золах может содержаться 0,5...20,0 % и более несгоревших органических частиц топлива. Они считаются вредными примесями, ухудшающими важнейшие технические свойства бетонов, имеющих в составе золу. Содержание остатков топлива оценивается по потерям в условиях прокаливании пробы золы при $T = 1000$ °С. Стандарты устанавливают допустимое содержание органических остатков в золах в зависимости от вида исходного угля (антрацит, каменный или бурый уголь), вида бетона (тяжелый, легкий), вида бетонной конструкции (армированная, неармированная). По этим признакам допустимое содержание органических остатков колеблется: в буроугольных золах – в пределах 2...5 %, в каменноугольных – 3...10 %, в антрацитовых – 5...20 %.

Разнообразие химического состава зол и шлаков, образующихся при сжигании твердого топлива, требует для каждого месторождения поиска рационального пути их переработки и использования в строительстве.

Оценку качества этих побочных продуктов проводят по двум параметрам, которые определяют технологию их применения:

- химико-минералогический состав;
- гранулометрический состав.

Для предварительной оценки пригодности использования золы в качестве сырья для производства вяжущих веществ используется модуль основности (M_o).

По аналогии с металлургическими шлаками топливные золошлаковые отходы подразделяют на:

- кислые;
- нейтральные;
- основные.

Большинство топливных отходов являются кислыми. К основным шлакам и золам, содержащим повышенное количество закиси железа и до 40 % оксида кальция, относятся топливные отходы от сгорания бурых углей (некоторых месторождений) и сланцев.

Модуль основности топливных отходов колеблется в широком диапазоне от 0,06 до 1,5, а потери при прокаливании (10...30 %) говорят о неполном сгорании топлива, что является существенным недостатком.

Остаток топлива в отходах от сгорания антрацитовых углей, представляющий собой высокотемпературный органический комплекс, близкий по свойствам к коксу, содержит 92...98 % элементного углерода, по данным термического анализа, неустойчив при температурах выше 400 °С, нерастворим в щелочах. Основная часть этого топлива находится внутри зерен аморфизированного глинистого вещества, снаружи нередко остеклованных. Крупные частицы топлива сохраняют структуру угля.

Независимо от условий образования все топливные шлаки и золы делятся на 4 группы:

- 1) высококальциевые ($\text{CaO} > 45 \%$);
- 2) среднекальциевые ($\text{CaO} = 20 \dots 45 \%$);
- 3) низкокальциевые ($\text{CaO} = 10 \dots 20 \%$);
- 4) сверхкислые ($\text{CaO} < 10 \%$).

Высококальциевые и среднекальциевые шлаки и золы целесообразно использовать в качестве сырья для производства вяжущих веществ, а низкокальциевые и сверхкислые – в качестве активных добавок к цементам и заполнителей в тяжелых и ячеистых бетонах.

1-я и 2-я группы отходов могут обладать самостоятельными вяжущими свойствами либо требуют небольшого введения добавки – активизатора для усиления вяжущих свойств золы или шлака.

3-я и 4-я группы отходов могут служить основой для производства вяжущих веществ автоклавного твердения и использоваться как кремнеземистый компонент. Некоторые виды кислых шлаков обогащаются в процессе сгорания бурых углей путем добавки к углю известняка, что повышает их основность и соответственно вяжущие свойства.

Гидравлическая активность золошлаковых отходов может также оцениваться по модулю активности (M_a):

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

При повышении M_o и M_a гидравлическая активность шлаков и зол возрастает.

Компоненты, слагающие топливные отходы, имеют различную реакционную способность. В случае кристаллизации двойных или тройных соединений, например волластонита, анортита, муллита, золошлаковый отход можно считать реакционноспособным. Кристаллизация одинарного соединения, например кристобалита, – признак недостаточной реакционной способности золы или шлака. Состав таких отходов необходимо корректировать добавками.

Стекло в золах может быть силикатного, алюмосиликатного, а иногда железистоалюмосиликатного состава. В зависимости от состава стекло бывает бесцветным, желтым, бурым и даже черным.

Вид аморфной фазы (метакаолинит, слабоспекшееся аморфизированное глинистое вещество, спекшееся и частично остеклованное стекло) определяет химическую активность золы, форму и характер поверхности зольных частиц.

Использование золошлаковых отходов в технологии строительных материалов. С применением топливных зол и шлаков могут быть изготовлены многие виды строительных материалов, изделий и конструкций (рис 1.10), необходимых при возведении жилых и производственных зданий, дорожных и гидротехнических сооружений и т.п.

В некоторых технологиях золы и шлаки заменяют традиционное сырье. Эта замена практически не отражается на технологии и свойствах продукции. К числу таких технологий можно отнести автоклавный ячеистый бетон, использование золы в качестве отощающе-выгорающей добавки для производства керамического кирпича. Другие технологии разработаны с учетом специфических свойств золошлаковых отходов, например: зольный и глинозольный гравий может производиться только при использовании золы-уноса.

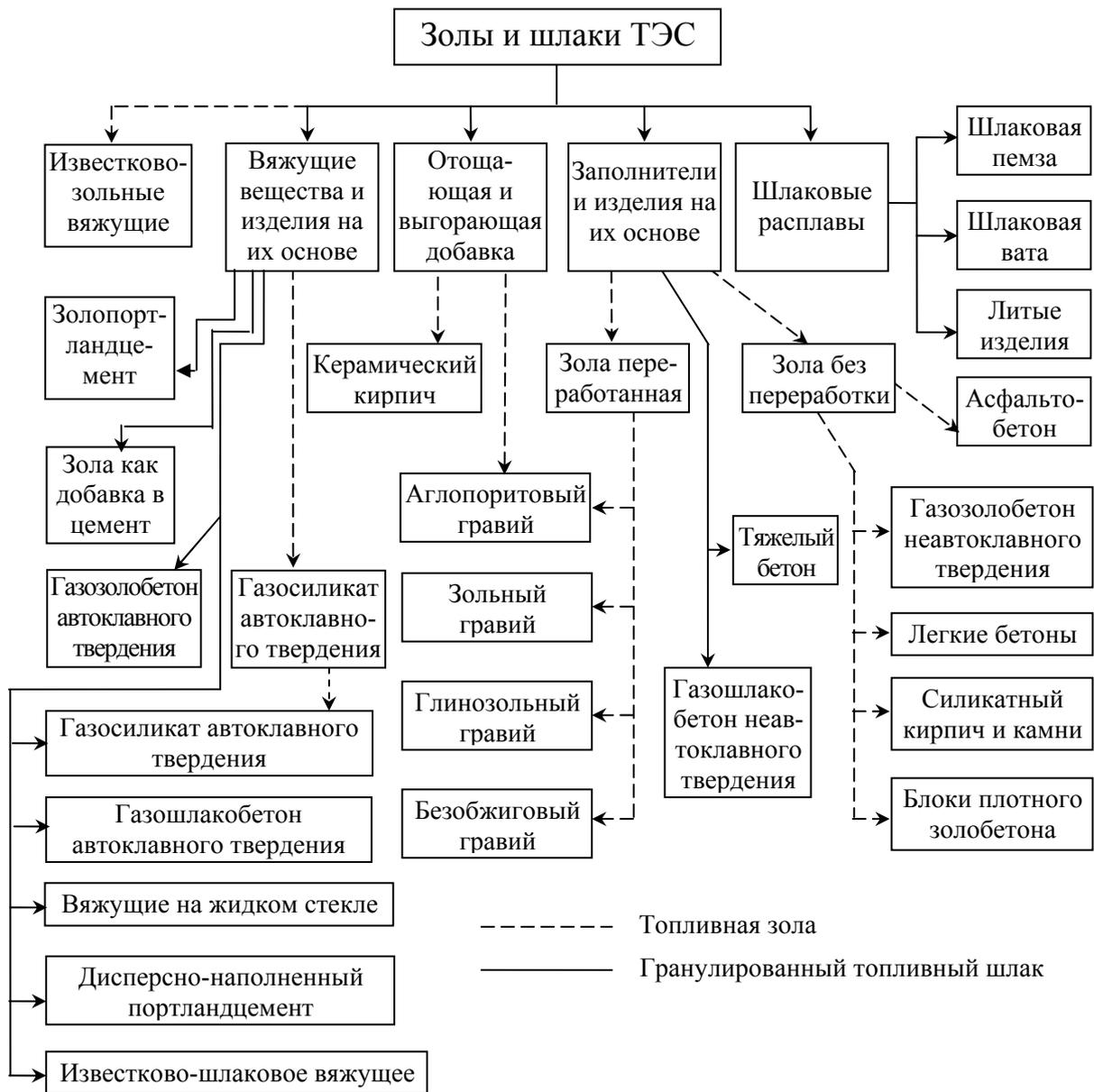


Рис. 1.10. Существующие направления использования зол и шлаков в промышленности строительных материалов

Возможность замены на действующих производствах традиционного сырья на золошлаковые отходы зависит от технологических особенностей их приемки и хранения. В тех случаях, когда зола и шлак не полностью, а лишь частично заменяют используемое сырье, необходимо увеличивать число складских и расходных емкостей, дозаторов, которые обеспечивают бесперебойную работу смесительных отделений при увеличении числа компонентов смесей.

Технология и оборудование, необходимое для приема и подготовки зол и золошлаковых смесей на заводах, определяются системами золоулавливания и удаления зол от котельных агрегатов. При сухом способе золоудаления золу хранят на ТЭС в емкостях, оборудованных устройствами для ее загрузки в автоцистерны или железнодорожные вагоны для транспортирования на заводы железобетонных изделий.

На заводах прием, хранение, подачу к бетоносмесительным агрегатам, дозирование золы осуществляют аналогично использованию цемента. Емкости для хранения золы оборудуют пневмоустройствами для усреднения и предотвращения слеживания материала.

Новым перспективным направлением развития ресурсо- и энерго-сберегающих производств строительных материалов с использованием золы является разработка технологий, основанных на концепции геополимеров. Подробно это направление рассмотрено во втором разделе учебного пособия.

Отходы добычи и переработки нерудных полезных ископаемых. При добыче каменных горных пород и производстве на их основе крупного заполнителя для бетона образуется 22...28 % отходов в виде отсевов дробления фр. 0-5 мм. Для выделения крупной фракции из этого отхода используются промывочные машины, которые позволяют извлечь пылевидную фракцию с размером частиц менее 0,3 мм. Эта фракция в виде пульпы перекачивается в пруд-осадитель.

Для интенсификации процесса выделения тонкой фракции из отсевов дробления предлагается использовать технологические линии, в которых реализован гидро- или аэродинамический метод (рис.1.11, 1.12).

Полученные при гидро- или аэродинамической сепарации дисперсные фракции отсевов дробления предлагается использовать в качестве минерального наполнителя для цемента или компонента сырьевой шихты, а фракции с наноразмерностью – для модификации структуры цементного камня.

Перспективной технологией для применения дисперсных отходов дробления щебня является производство геополимерных материалов на основе измельченных магматических горных пород, которые являются основным компонентом вяжущего. Кроме основного компонента в состав этих вяжущих входит добавка доменного гранулированного шлака в количестве 15...25 %.

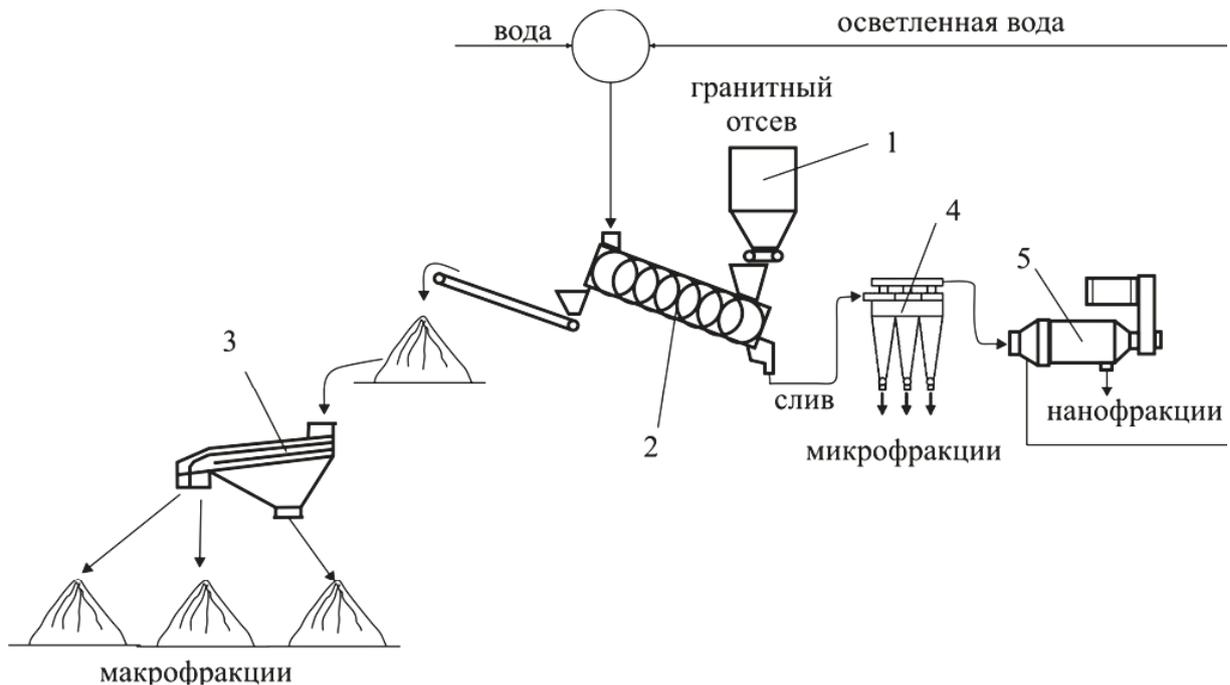


Рис. 1.11. Принципиальная схема гидродинамического способа сепарации гранитных отсевов:
 1 – расходный бункер исходного отсева; 2 – спиральный классификатор;
 3 – инерционный виброгрохот; 4 – батарея центробежных гидрокласификаторов; 5 – декандер

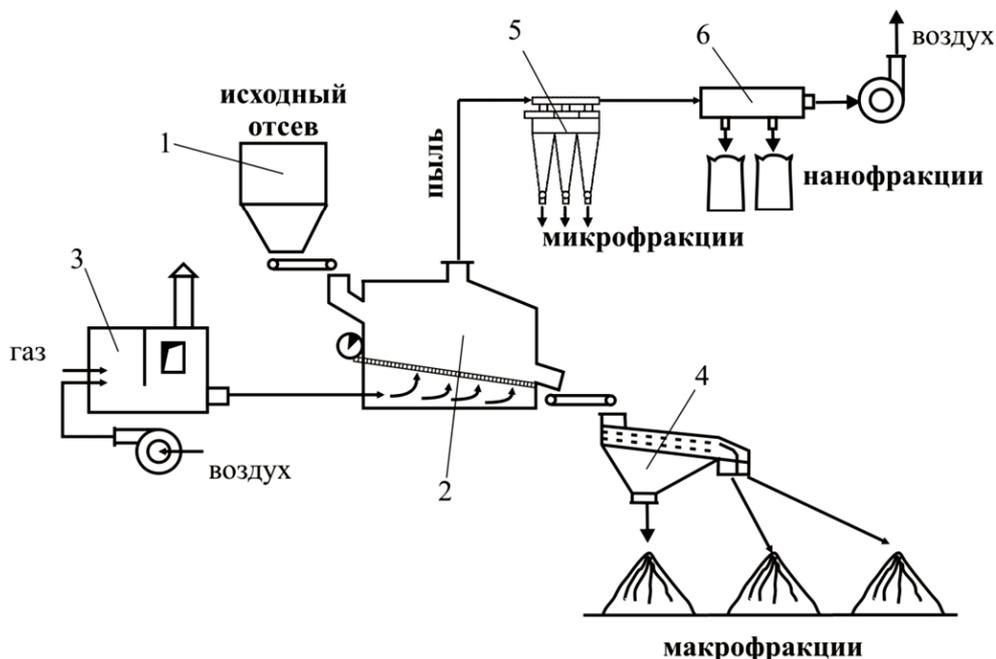


Рис. 1.12. Принципиальная схема сепарации отсевов дробления гранитного щебня аэродинамическим методом:
 1 – расходный бункер отсева; 2 – аппарат виброкипящего слоя;
 3 – топка; 4 – инерционный виброгрохот; 5 – батарея циклонов;
 6 – электромасс-классификатор

Отходы добычи и обогащения руд. На многочисленных горно-обогатительных комбинатах (ГОК) накопилось огромное количество отходов. Эти отходы можно разделить на два вида – вскрышные породы, которые не содержат полезных элементов, и отходы обогащения руды – хвосты.

Использование вскрышных пород не превышает 20 %, что приводит к накоплению этих отходов в отвалах. В настоящее время объемы отходов добычи и переработки руд превышают 36 млрд т.

Многие горно-промышленные отходы могут применяться в строительной индустрии. Грубозернистые и мелкозернистые фракции каменных вскрышных пород целесообразно использовать как заполнитель для бетона, а тонкодисперсные – в качестве кремнеземистого компонента в силикатных тяжелых и ячеистых бетонах.

На рис. 1.13 приведена схема производства фракционированного крупного заполнителя из отходов ГОК.

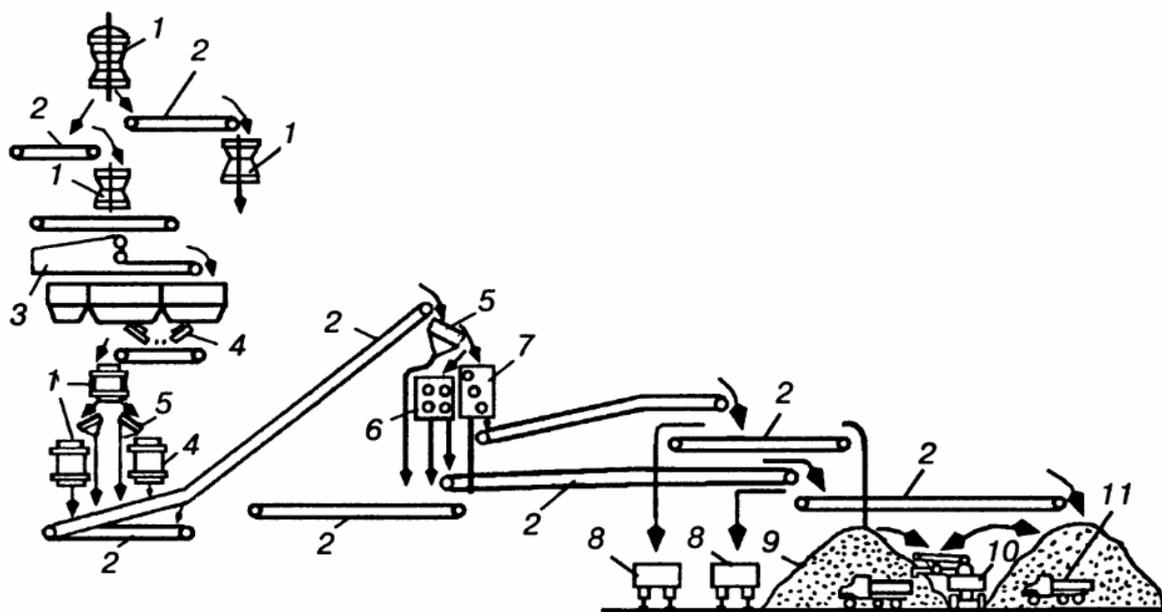


Рис. 1.13. Схема производства строительного щебня из отходов горно-обогатительных комбинатов:

- 1 – конусная дробилка; 2 – пластинчатый питатель; 3 – ленточный конвейер;
 4 – электровибропитатель; 5 – грохот; 6 – сепаратор; 7 – трехбарабанный сепаратор; 8 – железнодорожный вагон; 9 – склад щебня;
 10 – экскаватор; 11 – автосамосвал

Почти половина общей массы железной руды при обогащении образует отходы (хвосты), представляющие собой кварцевожелезистый песок, состоящий из частиц размером 0,1...0,5 мм. Минералогическая их часть состоит главным образом из кварца, полевого шпата, кальцита, слюды, каолина. Химический состав отходов обогащения руд цветных металлов представлен в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Химический состав отходов ГОК

Побочный продукт	Содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	п.п.п
Отходы обогащения медных руд	75...80	2...3	10...12	2...4	0,5...0,8	0,7...2,0	1...4	2-4
Отходы обогащения ванадиевых руд	79,0	4,8	5,1	0,5	0,4	1,4	2,4	4,8
Хвосты флюоритовой руды	72,5	5,45	1,08	4,13	0,53	–	2,3	3,2
Хвосты титано-магнетитовой сепарации	47,8	7,32	9,15	20,2	13,5	0,25	–	0,86
Отходы обогащения молибденовых руд	55,6	13,31	8,16	6,83	3,78	0,24	5,62	–

Разработаны технологии обогащения шламовых отходов ГОК, позволяющие получать искусственные пески, однородные по химико-минералогическому составу и качеству. Обогащенные и фракционированные отходы получают отделением глинистых и пылевидных частиц и зерен крупностью менее 0,14 мм и разделением на фракции (рис. 1.14). Они должны содержать не менее 55 % кремнезема и не более 15 % соединений железа.

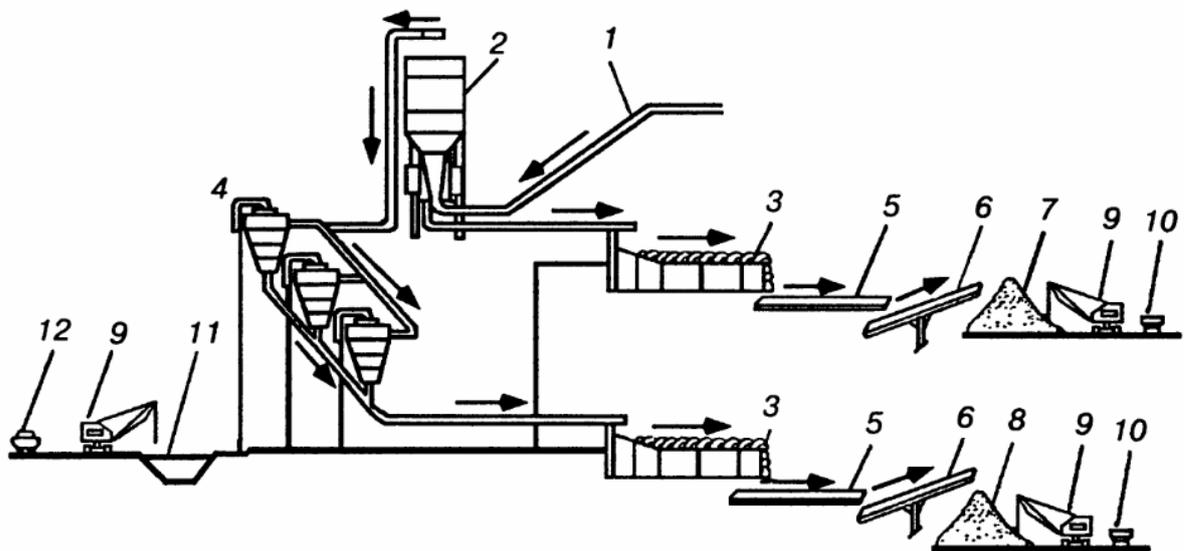


Рис. 1.14. Схема фракционирования отходов обогащения горно-обогатительных комбинатов:

- 1 – пульповод; 2 – гидрокласификатор; 3 – спиральный классификатор; 4 – центробежный классификатор; 5 – ленточный конвейер; 6 – поворотный-консольный конвейер; 7, 8 – фракции соответственно 0,6-5 и 0,14-0,6 мм; 9 – экскаватор; 10 – железнодорожный состав; 11 – шламохранилище; 12 – автомашины

Магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 , содержащиеся в железистых кварцитах, относятся к потенциально реакционноспособным. Поэтому возможность применения в качестве заполнителей материалов, содержащих такие минералы, должна быть установлена специальными исследованиями.

Отходы обогащения железистых кварцитов горно-обогатительных комбинатов, выделяемые в виде тонких фракций, представляют собой потенциальное кремнеземсодержащее сырье для производства различных строительных материалов. Суммарная производительность горно-обогатительных комбинатов Курской магнитной аномалии составляет 60...80 млн т отходов ежегодно. Эти отходы могут быть использованы прежде всего как заполнитель для бетонов и строительных растворов, а также в качестве активного кремнеземистого компонента бесклинкерных и малоклинкерных вяжущих автоклавного твердения.

Химико-минералогический состав (табл. 1.6) и дисперсность отходов позволяют использовать их для производства средне- и высокомарочных автоклавных бетонов.

Т а б л и ц а 1.6

Химический состав отходов

ГОК	Содержание, % по массе										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п
Криворожский	75	0,22	12	1,02	2,82	3,9	0,93	0,12	0,83	1,56	—
Лебединский	75,06	0,02	3,12	10,3	2,8	1,12	1,18	0,17	0,75	1,82	3,17
Сорский молибденовый комбинат (M ₀ =3,5·10–2%)	63,52	15,13	2,29	2,01	3,14	1,74	0,57	сл.	3,84	4,56	2,17

В составе отходов преобладает кварц (63...65 %), в значительном количестве присутствуют гематит (около 10 %), железистые хлориты (10...11 %), щелочные амфиболы (8...10 %), примеси сидерита и биотита (в сумме до 5 %), и имеются единичные включения пирита.

Состав отходов обогащения железистых кварцитов позволяет рассматривать их в качестве материала, способного заменить при производстве портландцемента пиритные огарки. Особый интерес представляют отходы мокрой магнитной сепарации, содержащие 20...45 % оксида железа (из них до 35 % железа в закисной форме), что усиливает спекаемость цементных сырьевых смесей, снижает вязкость жидкой фазы клинкерного расплава.

Наиболее кондиционные из хвостов обогащения железистых кварцитов характеризуются удельной поверхностью до 200...250 м²/кг, а содержание общего железа (Fe_{общ}) в них составляет не менее 20...25 %.

Лабораторными и промышленными испытаниями доказано, что замена пиритных огарков на железосодержащие кремнеземистые хвосты позволяет получить цемент марки 500.

Отходы химической, нефтехимической и микробиологической промышленности. На предприятиях химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности образуется большое количество твердых и жидких отходов. Значительную их часть не используют, собирают в накопителях, выводят в отвалы, что приводит к загрязнению окружающей среды. Однако утилизация этих материалов может существенно улучшить технико-экономические показатели технологических процессов строительной индустрии, повысить качество продукции.

К отходам химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, представляющим собой перспективное сырье для строительной индустрии, относятся фосфогипс, пиритные огарки, электро-термофосфорный шлак, отработанные нефтепродукты и растворители, кислые гудроны, нефтяные шламы, активный ил биологических очистных сооружений и осадки сточных вод, кубовые остатки и различные некондиционные жидкие продукты.

Из отходов химических производств можно назвать щелочной сток производства капролактама (ЩСПК), в котором адипинат натрия обеспечивает хорошее пластифицирующее действие в сочетании с воздухововлечением в бетонную смесь.

Бетоны с солевыми стоками, используемые как при положительных, так и при отрицательных температурах, прогревные и беспрогревные, характеризуются физико-механическими свойствами и долговечностью, удовлетворяющими требованиям ГОСТ на соответствующие изделия.

Получили распространение попутные продукты нефтехимического и химического производства типа нейтрализованных черных контактов (НЧК, КНМР), которые могут применяться как пластификаторы и микропенообразователи: белковый гидролизат, сахарная патока, молочная сыворотка, формиат технический пентаэритрита (ФТП) и др.

Нефтесодержащие осадки некоторых промышленных предприятий могут быть успешно использованы при производстве кирпича и керамзита.

Нефтеотходы широко применяют в производстве керамзита. Введение в состав сырьевой шихты на слабовспучивающихся глинах отработанных масел позволяет значительно улучшить характеристики керамзита.

В целом отходы различных производств, которые могут использоваться в качестве химических добавок в технологии бетонов, способны конкурировать со специально синтезируемыми веществами.

Отходы микробиологической промышленности. Побочными продуктами микробиологического производства является сложный комплекс различных органических и неорганических соединений. Некоторые из этих отходов используются в индивидуальном виде, а некоторые в качестве компонентов воздухововлекающих, пластифицирующих, ускоряющих и других видов добавок в производстве бетонов и строительных растворов.

Побочными продуктами микробиологического производства антибиотиков являются отработанные нативные растворы (и мицелиальные остатки). Как показали исследования, проведенные в Пензенском ГАСУ, отработанные нативные растворы, содержащие белки, аминокислоты, липиды, могут быть использованы для получения недорогих добавок пластифицирующей группы для цементов и бетонов.

Мицелий содержит ряд органических веществ, в состав которых входят липиды, углеводы, белки, аминокислоты и т.д. Неорганическая часть представлена соединениями кальция, натрия, магния, железа, кремния и др. Мицелиальные остатки хорошо поддаются гидролизу, что дает возможность получения ПАВ со свойствами пластификатора цементосодержащих смесей. В Саранском государственном университете на основе мицелиальных остатков получен сухой порошок БиоПАВ в результате кислотного гидролиза мицелия. Предлагаемый БиоПАВ в равной мере эффективен при использовании как в тощих, так и в жирных смесях, пластифицирующий эффект зависит только от соотношения добавки к цементу.

Отходы переработки древесины. Отходами производства лесной и деревообрабатывающей промышленности являются кора, пни, корни кусковые и мягкие отходы лесопиления и деревообработки, мебельного и фанерного производства и др.

В настоящее время при переработке древесины образуется значительное количество отходов. Для производства 1 м^3 пиломатериалов необходимо затратить около $1,5 \text{ м}^3$ деловой древесины, в технологии 1 м^3 клееной фанеры расходуется до $2,5 \text{ м}^3$ сырья, а для производства 1 м^3 столярных изделий затрачивается $9...10 \text{ м}^3$ древесины. В связи с этим на предприятиях скапливается значительное количество отходов.

Зарубежный опыт показывает, что кусковые отходы от деревообработки, лесопиления и лесозаготовок, стружка, опилки, кора, а также некоторые отходы производства лесохимической промышленности могут быть использованы в качестве сырья для изготовления различных конструктивно-теплоизоляционных и отделочных строительных материалов и изделий для стен, перекрытий, полов, кровли, а также для производства строительных конструкций и в мебельной промышленности.

В настоящее время только незначительная часть указанных отходов расходуется на технологические нужды, главным образом в гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности, при производстве древесно-волокнистых и древесно-стружечных плит, а также некоторых видов строительных материалов и изделий. Остальные отходы используются в качестве топлива.

Брикетирование древесных отходов улучшает их теплоту сгорания. Брикеты применяют в качестве заводского топлива, а также для снабжения местного населения твердым топливом. Теплота сгорания хвойной древесины влажностью 37 % при брикетировании составляет 10000 кДж/кг ,

влажностью 20-22 % – 13800 кДж/кг, опилок и стружки при 15 % влажности – 15000 кДж/кг, опилок при 12 % влажности – 15500 кДж/кг.

Технологические процессы лесохимической промышленности также дают большое количество отходов. Многие из этих отходов содержат поверхностно-активные вещества, благодаря чему они могут быть использованы для получения пластифицирующих, воздухововлекающих или пеногасящих добавок для бетонов и строительных растворов.

Значительный объем химических добавок получают из отходов сульфатно-целлюлозного производства. К ним относятся лигносульфонаты технические (ЛСТ) разных модификаций, применяемые в качестве пластифицирующих добавок. Использование этих добавок в технологии бетонов началось еще в пятидесятые годы прошлого века. Несмотря на то что за прошедшие десятилетия было налажено производство значительного числа новых высокоэффективных пластификаторов и суперпластификаторов, ЛСТ не потерял своего значения благодаря низкой стоимости и достаточно высокому пластифицирующему эффекту. Важным преимуществом ЛСТ и его модификаций является его эффективность в шлакощелочных вяжущих.

При получении кормовых дрожжей из древесины в качестве попутного продукта производят так называемую «карамель» и шлам холодного отстоя, применяемые в качестве ПАВ. Из отходов производства таловых продуктов изготавливают таловый пек, сульфатно-таловый лигнин, на основе которых получают пастообразный модификатор – лигнин таловый омыленный и эмульгированный таловый пек. Отходы сульфатного скипидара идут на изготовление полимерного остатка – нерастворимой в воде гидрофобной жидкости, используемой как пеногаситель.

Исследования, проведенные в Пензенском ГАСУ, позволили разработать добавку для бетона на базе последрожжевого отхода производства кормовых дрожжей на основе продуктов гидролизной переработки древесины. Введение в состав этого отхода ускорителя твердения позволяет производить пластифицирующую добавку без эффекта замедления твердения бетона.

Контрольные вопросы

1. На каком принципе основана концепция развития «промышленного метаболизма»?
2. Что является основными источниками сырья для строительной индустрии?
3. В чем различия условий образования магматических, осадочных и метаморфических горных пород?
4. Как классифицируются магматические горные породы по содержанию SiO_2 ?

5. Перечислите основные виды побочных продуктов промышленности и отходов.

6. Охарактеризуйте условия образования различных видов металлургических шлаков.

7. Почему в качестве основного компонента или добавки вяжущего используется только гранулированный шлак?

8. Каковы условия образования микрокремнезема, его свойства и применение.

9. Опишите условия образования золошлаковых отходов ТЭС.

10. Какие виды золы-уноса Вы знаете и в каких технологиях они используются?

2. ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ И ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ

2.1. Этапы развития вяжущих щелочной активации

Появление бесклинкерных вяжущих взамен цемента было очень актуально в 30-60-е годы двадцатого века, когда в период интенсивного индустриального развития Советского Союза в строительной отрасли отмечался острый дефицит строительных материалов. В этих условиях различными исследователями велся поиск возможности производства недорогих вяжущих на основе промышленных отходов. Создание технологии таких вяжущих рассматривалось в те годы как возможность повышения общего объема производства строительных вяжущих, а не как поиск альтернативы экологически «грязному» производству портландцемента.

Первые бесклинкерные вяжущие строительного назначения были получены советскими исследователями в тридцатые годы прошлого века в результате щелочной активации металлургических шлаков. В качестве активаторов использовались щелочи, сода, известь, гипс, жидкое стекло. Такие вяжущие нашли применение в малоэтажном жилищном и хозяйственном строительстве тех лет. Из них изготавливались трамбованием или прессованием стеновые блоки – шлакоблоки, которые использовались в качестве дешевой альтернативы керамического кирпича. Однако полученные в 30-е годы прошлого столетия материалы были малоустойчивы и применения в практике не нашли.

Впоследствии для ускорения твердения и повышения водостойкости в состав таких вяжущих А.И. Жилиным было предложено вводить доменный гранулированный шлак и перемешивать смесь на бегунах. Полученный плиточный материал из смеси пылевидного кварца, кварцевого песка, опилок, добавки гранулированного шлака и жидкого стекла отличался низкой прочностью – не более 33 МПа. Снижению прочности отчасти способствовала сушка изделий, в результате которой испарялась вода, содержащаяся в смеси, предназначенной для твердения.

Существенным недостатком материала, затрудняющим возможность его промышленного применения, являлось быстрое схватывание смеси вследствие наличия в составе вяжущего жидкого стекла, а также потеря прочности смеси. Отсутствие комплексных исследований в области синтеза вяжущих с активатором – жидким стеклом – и нестабильность технологических свойств вяжущих явились причинами отказа от таких вяжущих.

Активная работа по совершенствованию бесклинкерных вяжущих велась в послевоенный период. Развитию технологий бесклинкерных вяжущих в этот период способствовали увеличение объемов производства

металлургических шлаков, постоянный дефицит традиционных строительных материалов и развитие инженерной науки. Именно в это период В.Д. Глуховским и его сотрудниками путем щелочной активации были получены сначала грунтосиликаты, а затем и шлакощелочные вяжущие.

2.1.1. Строительные материалы на основе грунтосиликатов

Глуховский В.Д. и его сотрудники, изучив свойства жидкого стекла, в том числе взаимодействие с инертными материалами, а также работы по силикатированию грунтов жидким стеклом и опыт предшественников, получили новую разновидность строительных материалов – грунтосиликаты на основе рыхлых грунтов, отходов производства и жидкостеклового вяжущего.

Грунтосиликаты – это вяжущие вещества, производимые на основе рыхлых или измельченных горных пород, а также промышленных отходов, затворенных щелочными активаторами и приобретающие в процессе затвердевания камнеподобное состояние. В качестве сырья для получения грунтосиликатов в разные годы применялись молотые пески, супеси, лессы, глины, суглинки, чернозем, золы и другие инертные материалы. Технология получения таких материалов сводилась к смешиванию компонентов с активатором и последующему уплотнению – трамбованию или пластическому формованию. Для ускорения твердения нередко применялась термообработка при 50...200 °С. С целью ускорения твердения в состав вводился кремнефторид натрия в количестве 1-2 %.

Глуховский В.Д. классифицирует грунтосиликаты на собственно грунтосиликаты, полученные из плотных трамбованных масс, и пеногрунтосиликаты, изготовленные из вспененных масс. Для получения таких материалов в качестве рыхлых грунтов применялись пески, супеси, лессы, глины, суглинки, чернозем, золы и т.д. Для связывания между собой тонких и грубых частиц заполнителя в качестве связующего использовалось растворимое стекло, которое по клеящей способности в три-пять и более раз превосходит силикатные цементы и другие строительные вяжущие. В некоторых случаях в качестве связующего применялись щелочные силикаты в виде тонкомолотых порошков силиката-глыбы и силиката-гранулята без предварительного растворения их в воде.

Полученные грунтосиликаты обладали прочностью при сжатии от 5 до 45 МПа, пеногрунтосиликаты – 1,5...21 МПа и характеризовались небольшой водостойкостью и низкой коррозионной стойкостью при плотности 700...1400 кг/м³. Для увеличения водостойкости в составы грунтосиликатов вводился доменный гранулированный шлак, а для повышения коррозионной стойкости железобетона применялась пропитка изделий в растворе CaCl₂.

Дальнейшая работа В.Д. Глуховского и его сотрудников была посвящена улучшению свойств грунтосиликатов и пеногрунтосиликатов путем введения в их составы в небольшом количестве тонкоизмельченных горных пород. Впоследствии такие материалы стали называть грунтоцементами. Наилучшие показатели по прочностным свойствам и водостойкости имели грунтоцементы, которые содержали добавку шлака и были использованы для изготовления несущих и ограждающих конструкций зданий.

Грунтосиликаты не нашли широкого применения в строительстве из-за невысокой прочности и водостойкости, значительной стоимости и небольших объемов производства жидкого стекла, быстрой потери удобоукладываемости смесей, ограниченной области их использования (производство внутренних стеновых конструкций).

Несмотря на то что грунтосиликаты были внедрены в строительную практику только в порядке опытно-промышленного применения, эти материалы оказали влияние на дальнейшее развитие вяжущих щелочного твердения. В процессе исследования этих вяжущих было установлено, что наиболее перспективным сырьем для бесклинкерных вяжущих является доменный гранулированный шлак, твердение которого активируется растворами щелочей, соды или жидкого стекла.

2.1.2. Шлакощелочные вяжущие и бетоны

Вяжущие на основе активированного доменного шлака были впервые исследованы в конце тридцатых годов прошлого века английским ученым Пурдоном. В Советском Союзе в 1950-80-е годы В.Д. Глуховским совместно с сотрудниками его научной школы – Р.Ф. Руновой, П.В. Кривенко, Е.К. Пушкаревой, В.И. Гончаром, Г.С. Ростовской, А.Г. Гелевер и др. – были проведены крупномасштабные системные исследования вяжущих на основе доменных гранулированных шлаков, активированных щелочами. Результатом этих исследований было получение на основе таких вяжущих высокопрочных, быстротвердеющих, коррозионно-стойких, жаростойких бетонов. Щлакощелочные вяжущие и бетоны на их основе характеризуются высокой прочностью в сухих и во влажных условиях. Наряду с самостоятельным твердением они способны вступать в химическое взаимодействие с минералами глин и другими алюмосиликатами, присутствующими в заполнителях, что значительно расширяет сырьевую базу бетонов на основе шлакощелочных вяжущих.

В качестве активаторов твердения шлаков возможно использование 6 групп химических соединений: гидроксиды щелочного металла (MOH), слабые соли кислот (M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF), силикаты ($\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_3$), алюминаты ($\text{M}_2\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$), алюмосиликаты ($\text{M}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot (2-6)\text{SiO}_2$), сильные соли кислот (M_2SO_4). Наряду с силикатами щелочных металлов могут

также применяются карбонаты натрия и калия, фтористый натрий и другие соли щелочных металлов, дающие щелочную реакцию и способные реагировать с стеклофазой, которая является активным компонентом гранулированного шлака.

К настоящему времени разработаны шлакощелочные вяжущие, обладающие, в зависимости от вида щелочного активизатора, дисперсности шлака, условий твердения, прочностью от 40 до 150 МПа, морозостойкостью – от 250 до 1000 циклов.

Преимуществами бетона на шлакощелочном вяжущем являются его высокая паро- и водонепроницаемость, жаростойкость, устойчивость к действию агрессивных сред, незначительные энергозатраты, низкая стоимость сырьевых компонентов, их широкое распространение, а также возможность использования для производства бетона менее качественного заполнителя с повышенным содержанием глинистых и пылеватых частиц.

Повышение долговечности вяжущих и бетонов связано с образованием в структуре материала низкоосновных гидросиликатов кальция и цеолитоподобных новообразований щелочного и щелочно-земельного состава.

Учеными научной школы В.Д. Глуховского установлено, что водонепроницаемость бетона возрастает за счет уплотнения его структуры с увеличением времени эксплуатации изделий, а также с повышением дисперсности шлака и с введением в состав шлакощелочного вяжущего добавки глины. Увеличение тонкости помола шлака с 300 до 700 м²/кг также способствует повышению прочности бетона на 40...100 % и снижению коэффициента фильтрации в 6...9 раз по сравнению с бетонами на грубомолотом шлаке (230 м²/кг). Водонепроницаемость бетона зависит от вида активатора твердения. Наибольшей водонепроницаемостью обладают бетоны, которые изготовлены с применением жидкого стекла и при твердении которых образуется большое количество гелевидной составляющей, а прочность таких бетонов может достигать 120 МПа.

Известным способом увеличения активности и гидравличности шлакощелочных вяжущих является уменьшение силикатного модуля стекла или повышение концентрации щелочного активатора.

Значительно улучшить свойства шлакощелочных вяжущих позволяет введение в их состав высококонцентрированной керамической вяжущей суспензии кварцевого песка. Эта добавка ускоряет твердение шлакощелочного вяжущего, что обеспечивает стабилизацию структуры материала сразу после формования изделия, что особенно важно при получении ячеистых бетонов, а также производстве изделий из бетона на поточных линиях. Применение суспензии кварцевого песка обеспечивает существенный рост прочности вяжущих при повышенных температурах.

К числу существенных недостатков шлакощелочных вяжущих относят высокую усадку и склонность к усадочному терщинообразованию. Для

снижения этих явлений предлагается вводить в состав вяжущего расширяющуюся добавку на основе фосфогипса.

При использовании едких щелочей и содопоташных активаторов получают бетоны, которые уступают по водонепроницаемости и прочности бетонам, изготовленным на жидком стекле. Водонепроницаемость таких бетонов находится в пределах W6...W32, а прочность 54,0...65,0 МПа при расходе шлака, равном 400...600 кг/м³.

Увеличение продолжительности твердения способствует повышению прочности и плотности шлакощелочных бетонов независимо от условий хранения. Наиболее интенсивный прирост прочности наблюдается при твердении в воде и во влажных условиях. Такие бетоны характеризуются низким водопоглощением – всего 2...5 %.

На основе шлакощелочных вяжущих разработаны составы жаростойких щелочных алюмосиликатных вяжущих из шлаков и зол, обладающие высокими показателями жаростойкости, модуля упругости, низкой плотностью, высоким коэффициентом теплопроводности.

Шлакощелочные вяжущие на основе доменного шлака, золы-уноса, боя керамического кирпича (шамота), отвердителя – жидкого натриевого стекла и газообразователей (ферросилиций и пылевидный кремний) были использованы для приготовления жаростойких газобетонов плотностью 300...450 кг/м³, с температурой эксплуатации до 800 °С, коэффициентом теплопроводности 0,09...0,13 Вт/(м·°С), термической стойкостью более 30 теплосмен.

В результате исследований ученых Казанского государственного строительного университета под руководством Р.З. Рахимова были получены композиционные шлакощелочные вяжущие на основе отходов боя керамического кирпича, отработанной формовочной смеси, золы-уноса ТЭС, микрокремнезема рядовых марок по прочности, а также высокопрочные бетоны с прочностью до 110 МПа, нормально-, быстро- и особо-быстротвердеющие, а также бетоны классов по прочности до В80 с морозостойкостью до F800 и водонепроницаемостью до W25.

Шлакощелочные вяжущие могут использоваться для иммобилизации радиоактивных отходов. Для этого в качестве сырья применяются магнезиально-железистые шлаки цветной металлургии. При твердении таких вяжущих образуется твердотельный продукт – железосодержащие слоистые гидроалюмосиликаты (нонтронит, лимонит), а также гидротермические гранаты. Наличие водостойких породообразующих силикатных минералов обеспечивает долговечность шлакощелочного камня.

Достоинством шлакощелочных вяжущих и бетонных изделий на их основе, как отмечается в научно-технической литературе, является отсутствие существенных деструктивных изменений при длительной эксплуатации. В частности, в конструкциях рельсовых шпал и брусев,

изготовленных из шлакощелочного бетона, после десяти лет эксплуатации не было замечено признаков разрушения.

В последние годы интерес к шлаковым цементам как разновидности бесклинкерных вяжущих вновь начал возрастать. Это связано с более высокой долговечностью бетонов, изготовленных с применением этого вяжущего. Преимуществом шлакощелочного вяжущего является экологический аспект его использования – замена 1 тонны портландцемента на шлаковый цемент позволяет предотвратить выброс в атмосферу 1 тонны углекислого газа.

Однако, несмотря на существенные преимущества – более высокую прочность и темпы ее набора, особенно в условиях тепловлажностной обработки при заводском производстве сборных железобетонных конструкций, а также высокую пожаро- и жаростойкость, – шлакощелочные вяжущие и бетоны не получили широкого распространения. Это связано как с организационными причинами (недостаточная проработанность нормативных документов, отсутствие гарантий в стабильности свойств шлака), так и с недостатками самих вяжущих.

Исследуя возможности расширения сырьевой базы вяжущих щелочной активации, В.Д. Глуховский и его коллеги, а также А.В. Волженский и его сотрудники пришли к заключению, что в качестве алюмосиликатного компонента щелочных вяжущих возможно использование дисперсных золуноса. Эти работы опередили на несколько десятилетий современные исследования в области геополимерных материалов.

На основе щелочных компонентов — едких натра и калия – в то время были получены вяжущие активностью до 50 МПа. Высокая стоимость и дефицитность технических едких щелочей препятствовали внедрению этих вяжущих в производство. Для получения золощелочных вяжущих на более доступных щелочных компонентах (сода, содовый плав, жидкие стекла) П.В. Кривенко, Р.Ф. Руновой, Е.К. Пушкаревой были предложены способы, включающие совместный помол зол или золошлаковых смесей с известью или металлургическими шлаками и портландцементным клинкером. При затворении раствором щелочного компонента эти добавки образуют едкий натр, обеспечивающий гидратацию и твердение золы.

2.1.3. Минерально-шлаковые вяжущие и бетоны

Существенными недостатками шлакощелочных вяжущих, как было отмечено, являются значительные усадочные деформации, склонность к трещинообразованию, возможное образование высолов. Исследования, выполненные в Пензенском ГАСУ, показали, что снизить эти негативные явления можно за счет сокращения расхода щелочных активаторов с помощью различных технологических приемов, направленных на умень-

шение количества воды затворения при неизменной концентрации щелочного раствора, а также механогидрохимической активации.

В работах В.И. Калашникова и В.Ю. Нестерова приводятся результаты по механогидрохимической активации и замещению 40...60 % шлака глинистыми горными породами, что позволило им получить глиношлаковое вяжущее с расходом щелочного активатора 2...4 %. Такое уменьшение расхода активатора достигалось за счет сокращения расхода воды при неизменной концентрации щелочи.

В результате проведенных исследований было установлено, что повышение прочности и улучшение других характеристик вяжущих достигается вследствие образования продуктов гидросиликаткальциевого и гидроалюминаткальциевого составов. Существенным недостатком таких вяжущих является жесткая консистенция смеси, из-за чего изделия на основе глиношлакового вяжущего можно формовать только прессованием или вибропрессованием. Кроме того, таким вяжущим свойственна низкая водостойкость.

Впоследствии на основе глиношлакового вяжущего были получены жаростойкие бетоны с прочностью 20...65 МПа и термостойкостью 6...9 циклов, реотехнологические свойства которых также не позволяли формовать из них изделия при виброуплотнении.

При замещении шлака высококальциевой золой и глиной в соотношении 50...35:50...65 было получено бесклинкерное глинозольное вяжущее. Вяжущее, изготовленное полусухим прессованием, обладало после ТВО прочностью при сжатии 30...35 МПа, коэффициентом размягчения не более 0,82.

Развитием исследований по минерально-шлаковым вяжущим были работы В.И. Калашникова и О.Л. Викторовой, которые использовали в качестве компонентов вяжущего карбонатные горные породы и установили, что бетоны, полученные на основе карбонатно-шлаковых вяжущих, характеризуются стойкостью к воздействию агрессивных сред и обладают прочностью от 40 до 80 МПа.

Следующим этапом совершенствования минерально-шлаковых вяжущих стало получение гравелито- и глауконитошлаковых вяжущих при соотношении шлак:порода 40...60:40...60 %. По данным исследований, выполненных под руководством В.И. Калашникова, именно такое соотношение шлака и горной породы позволит повысить прочность и водостойкость вяжущего. Прогрев таких вяжущих при температуре 150...330 °С позволяет получить водостойкие вяжущие прочностью до 200 МПа и при более низком расходе шлака. Твердение таких вяжущих происходит по ионно-диффузионному сквозьрастворному механизму массопереноса продуктов гидратации шлака и образовавшейся щелочи в ионной форме и цементирования частиц малоактивных горных пород; при использовании высокоактивных горных пород – силицитов, гравелитов –

цементирование осуществляется более сложными продуктами совместного взаимодействия шлака и горных пород.

Эффективность замены щелочи на более безопасные содово-щелочные активаторы в минерально-шлаковых вяжущих была доказана исследованиями, выполненными под руководством В.И. Калашникова. Механизм действия этих активаторов основан на взаимодействии гидролизной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которая образуется при гидратации вяжущего с кальцинированной содой Na_2CO_3 . В результате этой реакции образуются щелочь NaOH , активирующая твердение шлака, а также кальцит CaCO_3 , который кристаллизуется на поверхности частиц исходной карбонатной породы и упрочняет ее. При воздействии щелочной среды на кремнезем образуется гель кремниевой кислоты, способствующий цементации системы. Прочность каустифицированных силицито- и гравелитошлаковых вяжущих после 28 суток твердения находится в пределах 39...63 МПа. Благодаря этим исследованиям была разработана технология каустифицированных минерально-шлаковых вяжущих.

Развитие представлений о роли минеральных компонентов шлакощелочных вяжущих позволило В.И. Калашникову разработать новую концепцию минерально-шлаковых вяжущих. В соответствии с этой концепцией вяжущие классифицируются на:

- минерально-шлаковые с расходом шлака до 60 %,
- геошлаковые с расходом шлака до 30 %
- геосинтетические с расходом шлака менее 30 %.

Для получения геосинтетических материалов используются тонкоизмельченные осадочные силицитовые горные породы, как правило, песчаники, запасы которых в земной коре весьма ограничены. Вещественный состав силицитовых пород представлен в основном оксидом кремния, который находится в аморфном состоянии и легко вступает в реакцию со щелочами. Вяжущие изготавливаются из сверхжестких смесей (В/Т до 0,14), синтез которых осуществляется по двух- и трехстадийной термической обработке при температуре 80...330 °С. Существенным недостатком таких вяжущих, как и глиношлаковых вяжущих, является низкая водостойкость. Для решения проблемы повышения водостойкости разработчики этой технологии предлагают использовать гидроксид алюминия в количестве до 5 %. Увеличение водостойкости вяжущих таким способом позволило повысить коэффициент их размягчения до 0,8...0,9, однако прочность вяжущего при введении в его состав гидроксида алюминия может снижаться в 2-3 раза.

Значительно повысить водостойкость минерально-шлаковых, геошлаковых вяжущих, как показали исследования В.И. Калашникова и М.Н. Мороз, можно с помощью металлоорганических соединений: стеаратов и олеатов кальция, марганца, магния, цинка.

В настоящее время строительные материалы на основе минерально-шлаковых, геошлаковых и геосинтетических вяжущих не производятся. Одной из причин не востребоваемости таких материалов является жесткая консистенция смеси, из-за чего производство изделий возможно только по технологии прессования или вибропрессования. Таким образом, область применения изделий ограничивается только изготовлением стеновых камней, тротуарной плитки и других мелкоштучных изделий. Производство минерально-шлаковых вяжущих сдерживает также отсутствие сырьевых материалов необходимого качества.

2.1.4. Геополимерные материалы

Изучив опыт различных исследователей, включая В.Д. Глуховского и его сотрудников, по созданию и использованию вяжущих, активированных щелочами французский ученый Дж. Давидовиц разработал новую разновидность таких материалов, для которых он предложил использовать термин *геополимер*. Обоснованность применения этого термина основано на том, что технология геополимерных вяжущих предусматривает синтез полимерной структуры таких материалов из мономерных силикатных и алюминатных групп. Эти группы способны образовываться при разрушении в щелочных растворах первичной структуры горных пород или промышленных отходов алюмосиликатного состава.

Дж. Давидовиц получил в 1972 г. геополимерные вяжущие на основе каолина, обработанного при температуре 750 °С. В дальнейшем были разработаны технологии нескольких разновидностей геополимеров на основе различных термически обработанных алюмосиликатов природного и промышленного происхождения – полевошпатовых горных пород, шлака, золы и др. Эти вяжущие способны твердеть и набирать прочность как при тепловлажностной обработке, так и в нормальных условиях.

В качестве сырья для получения геополимеров использовались алюмосиликатные материалы, которые подвергались термической обработке при температуре 750...850 °С. Это позволило, в сравнении с портландцементом, снизить на 70...90 % расход энергии и выбросы углекислого газа при производстве вяжущего. Еще менее энергозатратны технологии геополимерных материалов на основе золы-уноса и доменного гранулированного шлака, так как эти промышленные отходы в процессе образования уже прошли термическую обработку.

Геополимерные вяжущие и материалы на их основе – активно развивающееся в последние годы направление в создании ресурсо- и энерго-сберегающих технологий строительных материалов.

2.1.5. Минерально-щелочные вяжущие

Одной из разновидностей геополимерных вяжущих являются вяжущие на основе горных пород. В нашей стране такие вяжущие называются минерально-щелочными. В качестве сырья для производства таких вяжущих щелочной активации могут быть использованы измельченные магматические горные породы. Некоторые исследователи считают перспективными для получения вяжущих более активные при взаимодействии с щелочными активаторами излившиеся (вулканические) породы, однако на основе глубинных пород также были получены вяжущие с достаточно высокими характеристиками.

Измельченные горные породы твердеют при активации комплексным активатором, состоящим из жидкого стекла и щелочи. При введении в состав вяжущего добавки доменного гранулированного шлака оно твердеет как при тепловлажностной обработке, так и в нормальных условиях. Без добавки шлака твердение происходит только в результате прогрева при температуре 60 °С и выше. Существенным недостатком этих вяжущих без добавки шлака является их низкая водостойкость – при длительном насыщении водой их прочность снижается на 65...85 %, что не позволяет использовать такие вяжущие во влажных условиях.

Твердение геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород с модифицирующей добавкой – доменным гранулированным шлаком – может происходить под действием комплексного активатора, включающего метасиликат и гидроксид натрия.

Существенным преимуществом минерально-щелочных вяжущих на основе магматических горных пород в сравнении с минерально-шлаковыми, геотлаковыми и геосинтетическими вяжущими на основе осадочных пород является возможность приготовления жестких и малопластичных бетонных смесей, пригодных для формования с помощью виброуплотнения сборных железобетонных конструкций в условиях заводского производства. При этом такие бетоны являются водостойкими в отличие от изделий на основе геотлаковых и геосинтетических вяжущих.

2.2. Научно-теоретические основы структурообразования минерально-щелочных и геополимерных вяжущих

Несмотря на достаточно продолжительный период исследования бесклинкерных вяжущих щелочной активации, механизм их структурообразования исследован недостаточно. Это утверждение будет справедливым, хотя и в меньшей степени, и для портландцемента, структурообразованию которого посвящены сотни научных исследований. Сложность исследования механизма твердения вяжущих щелочной активации заключается в следующем:

- для получения вяжущего используются отходы производства, такие, как шлаки, золы, состав и свойства которых непостоянны, так как они являются побочными, а не основными продуктами промышленности;
- шлаки и продукты их реакции со щелочами, а также все новообразования в геополимерах – преимущественно аморфные вещества, состав и структуру которых сложно исследовать методами рентгеновской спектроскопии.

Некоторые ученые отмечают схожесть состава различных вяжущих и некоторых механизмов твердения, в связи с чем трудно провести четкую границу между различными щелочными вяжущими (рис. 2.1).

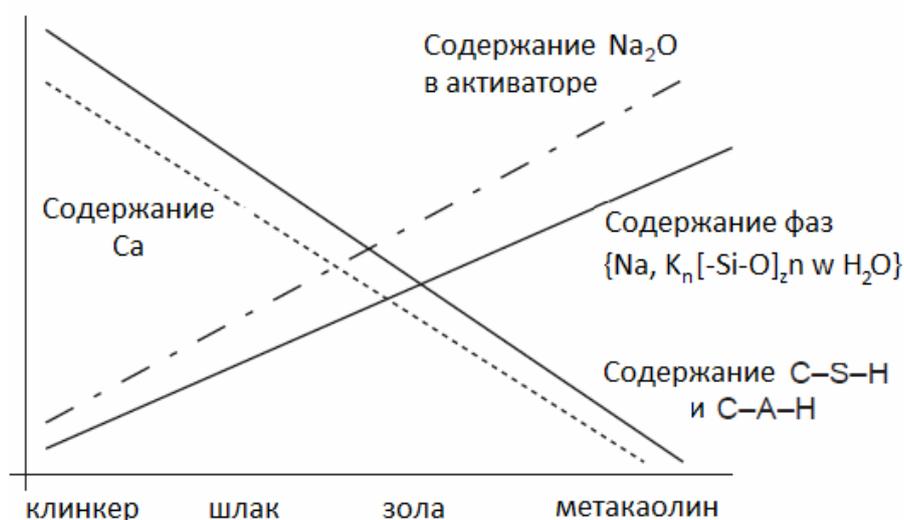


Рис. 2.1. Состав различных материалов, активированных щелочью

Наиболее изучено структурообразование шлакощелочного вяжущего на основе доменного гранулированного шлака. Отмечается, что в высококонцентрированном щелочном растворе соединения Si–O–Si и Al–O–Si разрушаются, а затем переходят в коллоидное состояние. После возрастания количества коллоидных частиц происходит их уплотнение и упрочнение.

Продукты гидратации шлакощелочного вяжущего образуются в результате взаимодействия гидросиликатов кальция и гидроалюмосиликатов натрия; кроме того, при наличии в вяжущем глинистых минералов при их взаимодействии со щелочами синтезируются гидроалюмосиликаты (цеолиты).

Исследования показали, что продуктами гидратации шлакощелочного вяжущего являются гидросиликаты кальция и ксонолит. Рентгеноструктурный и дифференциально-термический анализ, растровая электронная микроскопия в сочетании с рентгеновским микроанализом подтвердили, что продуктом гидратации шлакощелочного вяжущего на основе домен-

ного шлака является гель гидросиликата кальция при низком C/S-отношении. При использовании гидроксида натрия или жидкого стекла с гидроксидом натрия образуется также гидротальцит. В то же время в продуктах гидратации таких вяжущих не обнаружено гидратов цеолитовой группы.

Предполагают, что цеолитовые фазы (тоберморит, гидроксосодалит) и кристаллические соединения $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ образуются только при высоком водовязущем отношении.

Методом рентгенодифракционного анализа обнаружено, что при высокой скорости гидратации шлака образуется гель CSH ($n\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$), а на более поздних стадиях гидратации – гидротальцит. При использовании этого же метода было показано, что в продуктах гидратации шлака, активированного щелочью, отсутствуют кристаллические продукты реакции, в то время как электронно-микроскопическим анализом через месяц после начала гидратации был обнаружен гидротальцит.

Установлено, что при активизации доменного шлака раствором гидроксида натрия образуются гидротальцит ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3\cdot(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), кальцит (CaCO_3) и гидросиликат кальция. При использовании в качестве активизатора гидроксида натрия по сравнению с активизатором на основе смеси жидкого стекла и гидроксида натрия образуются продукты гидратации с более высоким молярным отношением Al/Si. Это можно объяснить произошедшей заменой атомов кремния на атомы алюминия в силикатной цепи, образованной тетраэдрами.

Как уже отмечалось, первым материалом, на основе которого получили геополимер, был термически обработанный каолин, который под воздействием щелочи твердел. Дж. Давидовиц предложил схему процесса поликонденсации, который протекает при твердении геополимера (рис. 2.2).

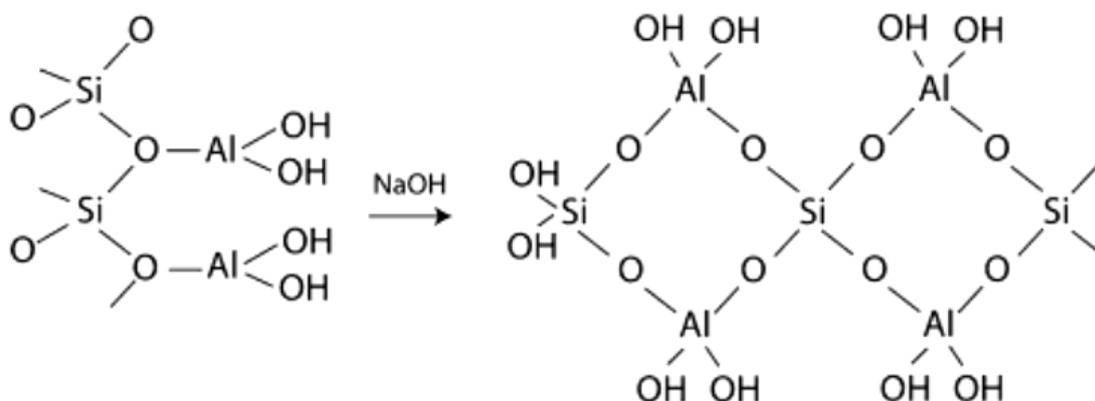


Рис. 2.2. Схема поликонденсации каолинита $\text{SiO}_2, \text{Al}_2(\text{OH})_4$ в щелочной среде

В соответствии с этими представлениями, геополимеры – искусственно синтезированные полимерные материалы. Они имеют структуру с повторяющимися в цепях атомами кремния и алюминия. В зависимости от чередования атомов кремния и алюминия геополимеры подразделяются на полисилаты, полисилатосилоксы, полисилатосилоксо-(дисилоксо) (рис.2.3).

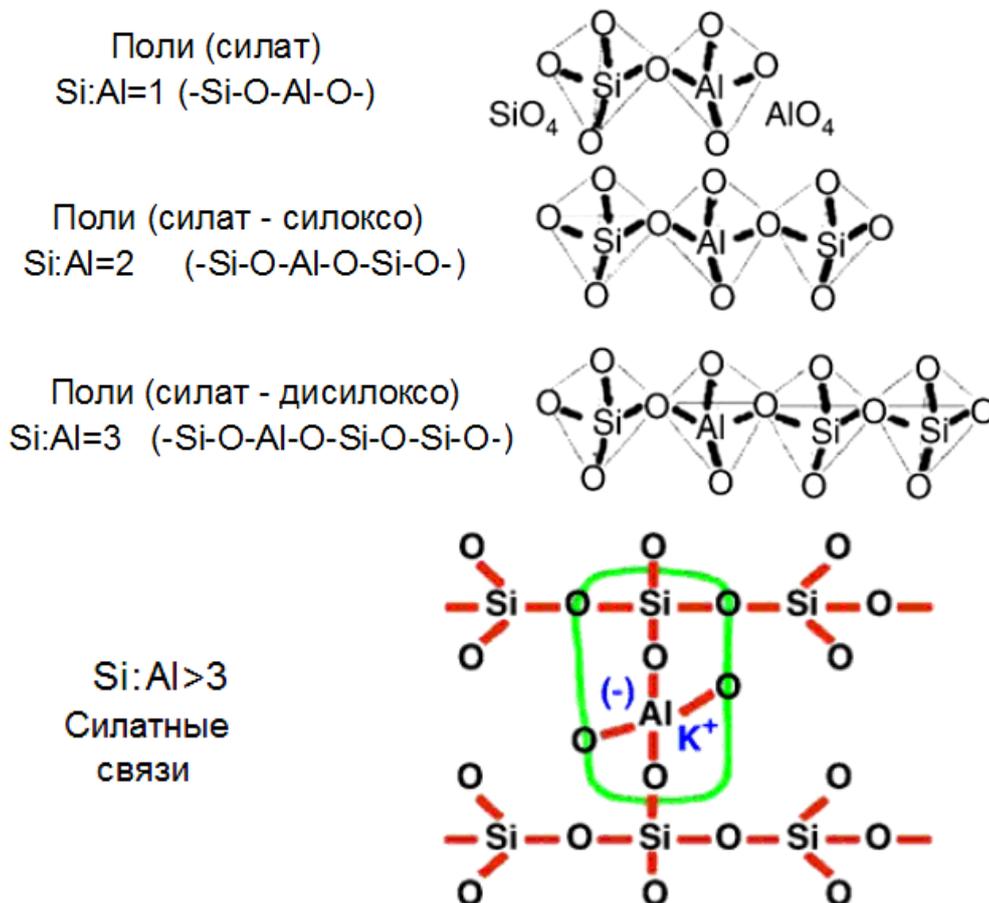


Рис. 2.3. Структурная схема геополимерных соединений

Структурные элементы силатов имеют форму тетраэдров, в основании которых лежат атомы кремния и алюминия, связанные с четырьмя атомами кислорода. Эти элементы способны образовывать двух- и трехмерные структуры. При синтезе атомы кремния и алюминия образуют прочные разветвленные цепи Si–O–Al–O, благодаря которым геополимеры не уступают по физико-механическим свойствам горным породам.

Геополимерные материалы образуются в ходе реакций геополимеризации алюмосиликатных соединений в сильнощелочной среде (рис. 2.4). Дж. Давидовиц считает, что реакция получения геополимеров протекает в три стадии:

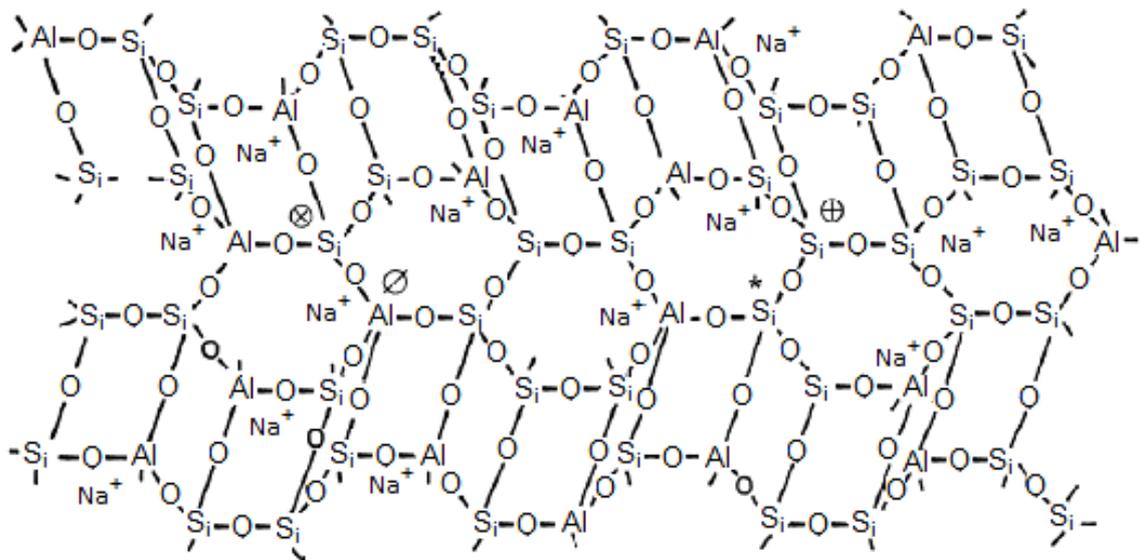


Рис. 2.5. Структура геополимеров, по данным Дж. Давидовица

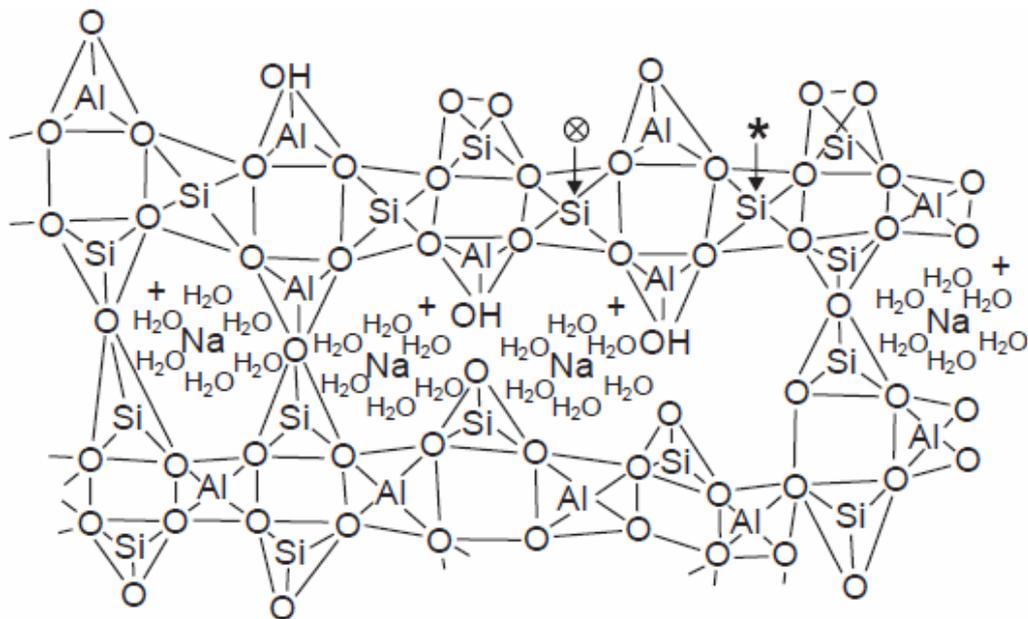


Рис.2.6. Модель структуры геополимеров, предложенная В.Ф. Барбоса

В порах геополимера содержатся вода и катионы натрия или калия, которые химически с ним не связаны, при высушивании мигрируют на поверхность материала и подвергаются атмосферной карбонизации, что приводит к образованию высолов на поверхности изделий.

Первым этапом структурообразования геополимеров является растворение алюмосиликатного сырья. По данным П. Дуксона растворение стекловидного алюмосиликата происходит следующим образом (рис. 2.7): вначале идет обмен ионов H^+ на Ca^{2+} и Na^+ (а), затем гидролиз алюмосиликатных соединений (б), разрушение деполимеризованной стекловидной

структуры (в) и расщепление соединений Si и Al на мономерные структуры.

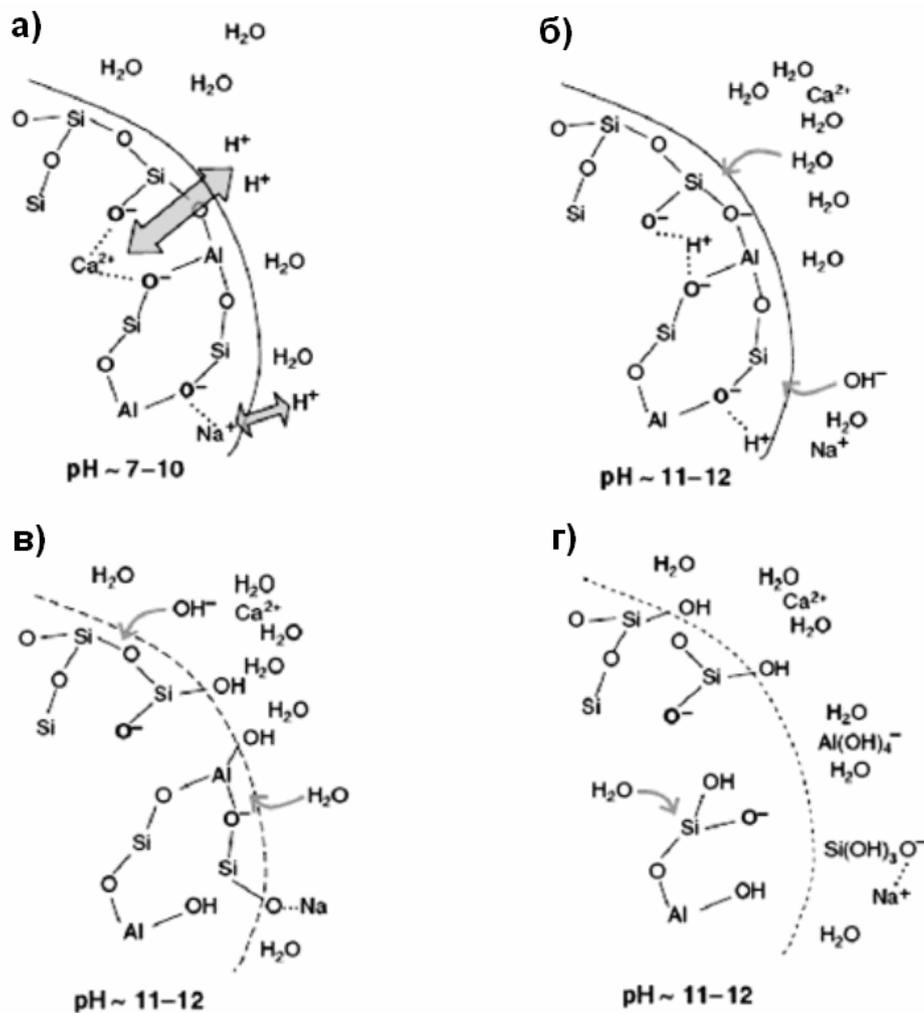


Рис. 2.7. Механизм растворения стекловидного алюмосиликата на ранней стадии реакции согласно П. Дуксону и др. (Элементы Si и Al представлены тетраэдрами, соединенными между собой с помощью атомов кислорода)

Согласно упрощенной модели, предложенной П. Дуксоном (рис. 2.8), процесс геополимеризации начинается с растворения тонкоизмельченного, термически обработанного алюмосиликатного сырья в щелочной среде. При этом на степень растворения алюмосиликатного сырья влияют его дисперсность и реакционная способность алюминия в сырье. Растворение алюмосиликатного сырья путем щелочного гидролиза происходит при достаточном количестве воды и сопровождается разрушением соединений алюминия и кремния, которые переходят в раствор и накапливаются в виде отдельных частиц на поверхности (в мономерной форме). По мере накопления твердых частиц в растворе происходит его полимеризация, так называемая геополимеризация.

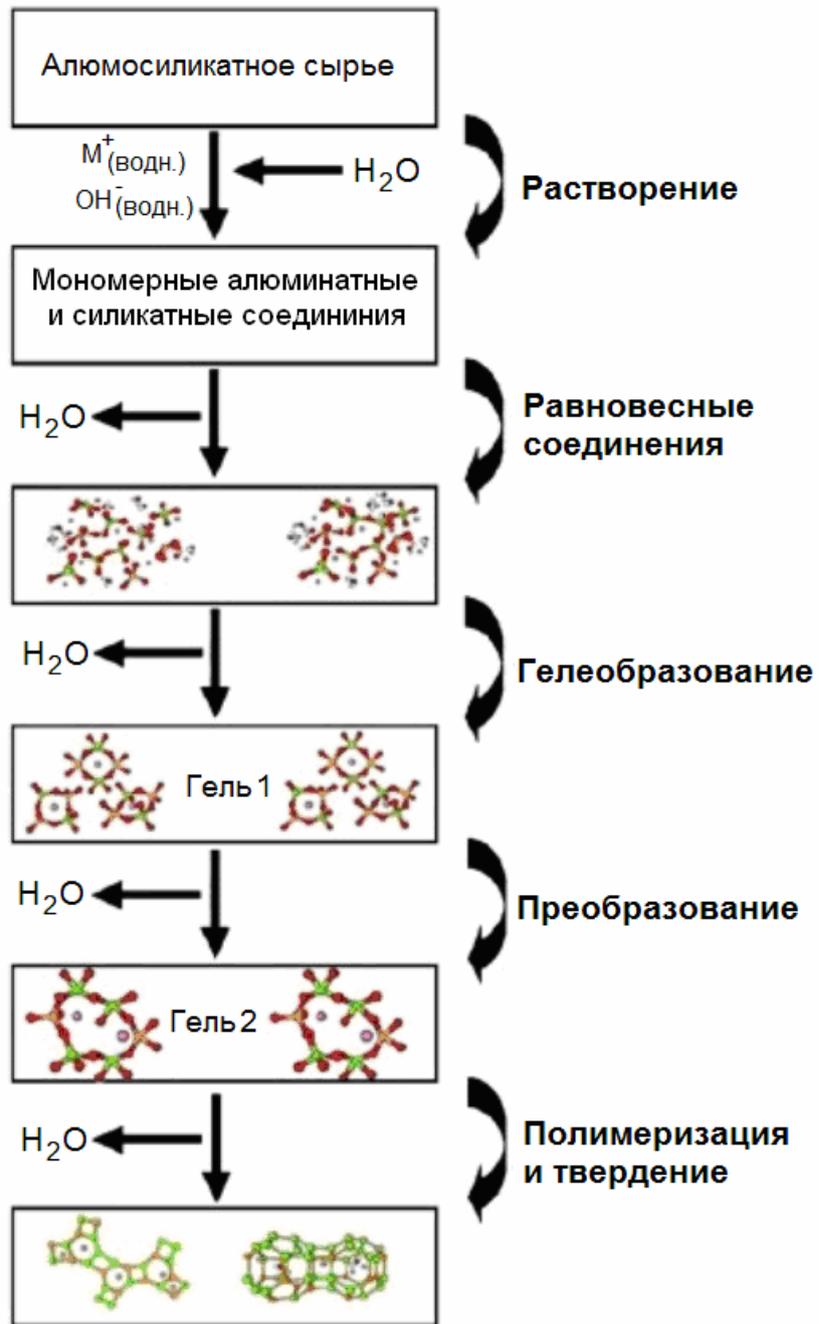


Рис. 2.8. Концептуальная модель щелочной активации алюмосиликатного сырья

Дж. Л. Провис и его сотрудники предлагают более сложную модель химических процессов твердения геополимера. Они считают, что после нескольких стадий превращений из силикатного и алюминатного мономеров образуются аморфный алюмосиликатный гель и цеолитная фаза (рис. 2.9). То есть при гидратации с увеличением растворимости алюминия (K/Al) в щелочном растворе происходит уменьшение отношения Si/Al.

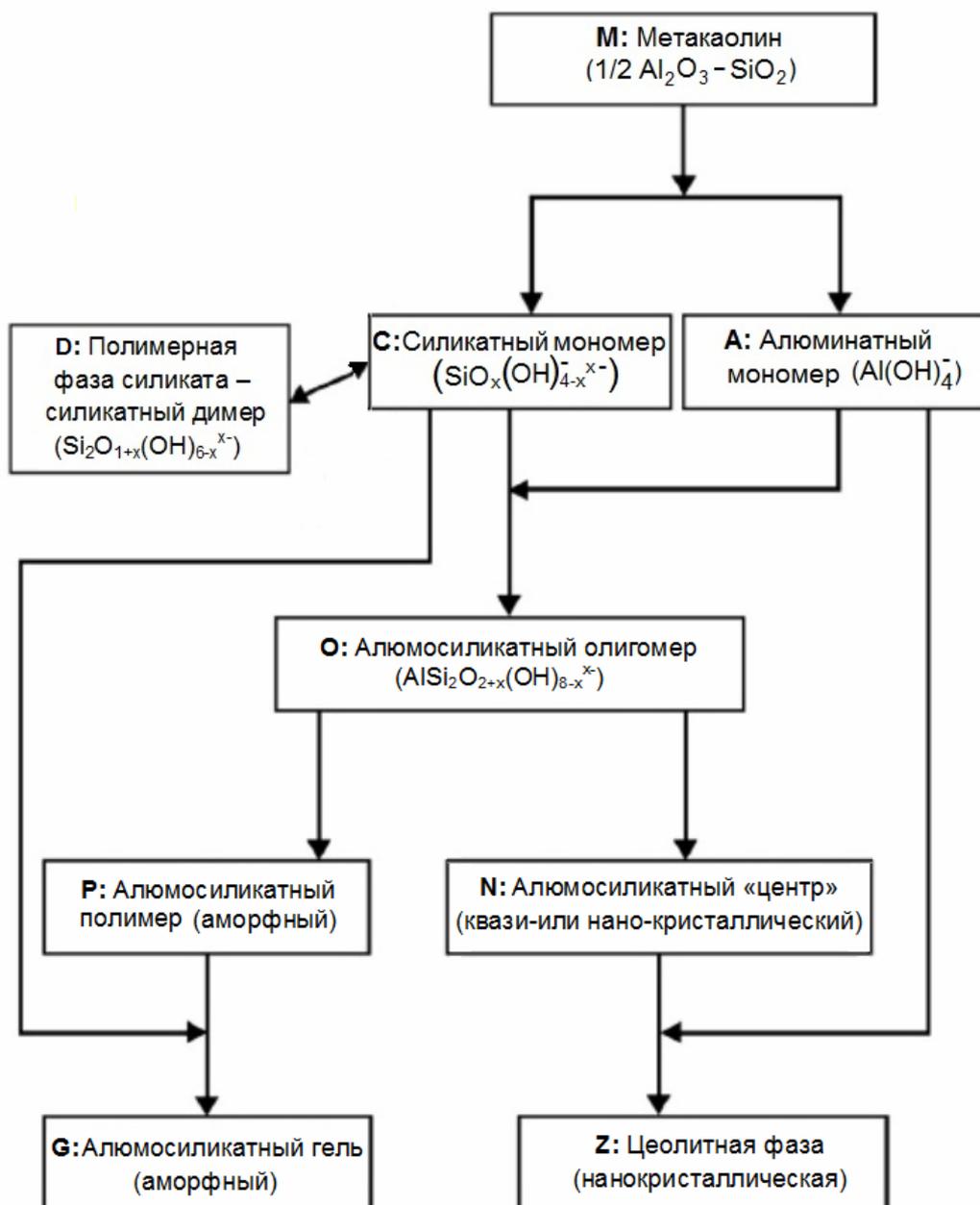


Рис. 2.9. Стадии процесса геополимеризации в соответствии с Дж. Л. Провис и др.

Синтез геополимеров на основе алюмосиликатного сырья с высоким содержанием наночастиц Al_2O_3 , активированного щелочным гидроксидом, происходит через поверхностное разделение фаз без прохождения индукционного периода, присущего вяжущим с таким активатором. На начальной стадии реакции геополимерный гель преобладает над силикатным гелем. По мере затвердевания смеси образуется цеолитная фаза, которая содержит кристаллический фюзит, и структура Na–F геополимера становится типа эдингтонита.

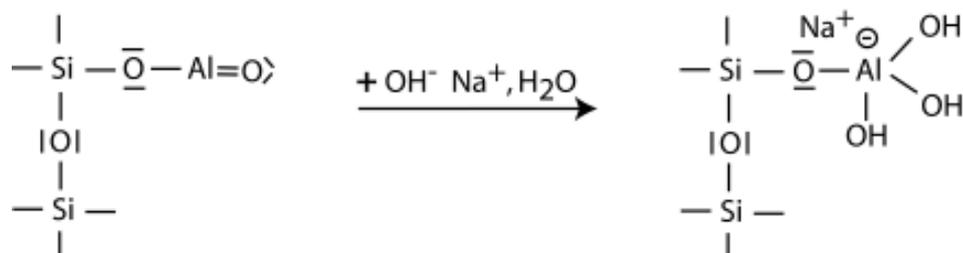
Впоследствии такое объяснение механизма геополимеризации через щелочное растворение получило широкое распространение в научной

литературе. При синтезе геополимеров процесс преобразования твердых частиц в гель происходит не в сильнощелочной среде, а в плохо сольватированных условиях.

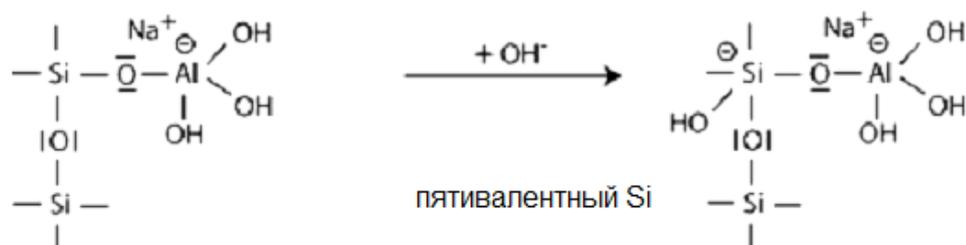
Если на первом этапе создания геополимеров к ним относили только материалы, полученные на основе метакаолина, то затем при исследовании щелочных вяжущих пришли к выводу о том, что сходные механизмы твердения характерны и для аналогичных материалов на основе золы, шлака, термически обработанных полевошпатных горных пород и других горных пород и техногенных продуктов алюмосиликатного состава.

Проанализировав результаты исследований твердения геополимеров, Дж. Давидовиц предложил описывать механизм химических реакций, проходящих при их структурообразовании через взаимодействие с NaOH или KOH, в 7 стадий:

- на первой стадии при начальном взаимодействии со щелочью образуется четырехвалентный Al в боковой группе силатов $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3-\text{Na}^+$:



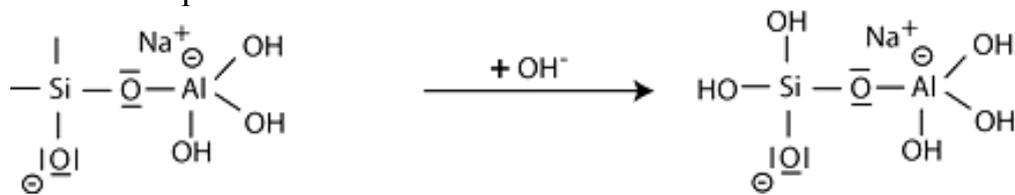
- на второй стадии начинается растворение щелочи с добавлением к атомам кремния гидроксильных групп OH^- , в результате чего увеличивается валентность электронов до пятиковалентного состояния:



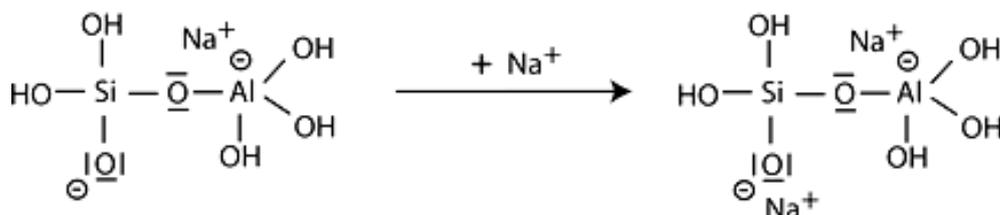
- на третьей стадии происходит отщепление кислорода, содержащегося в силосане $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, путем передачи электрона от Si к O с образованием, с одной стороны, промежуточных силановых групп $-\text{Si}-\text{OH}$ и, с другой – основных силосогрупп $\text{Si}-\text{O}-$:



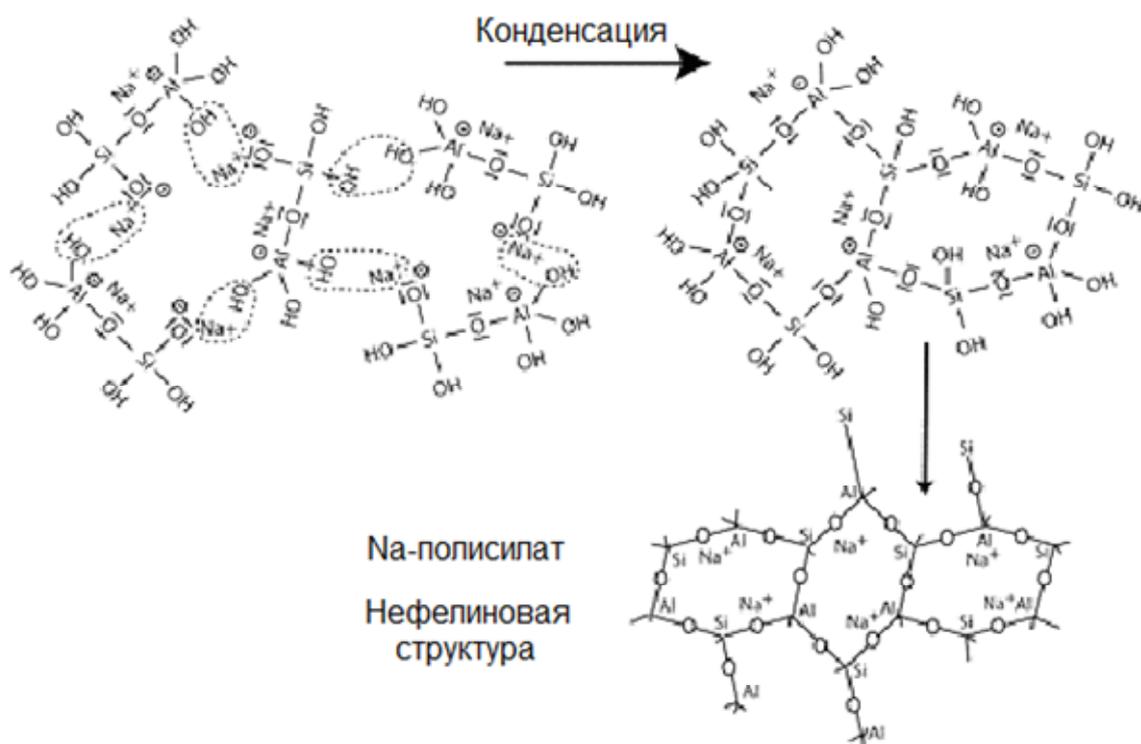
- на четвертой стадии продолжается образование силиановых групп Si–OH, образуются ортосилаты, которые являются первичными зародышами геополимеров:



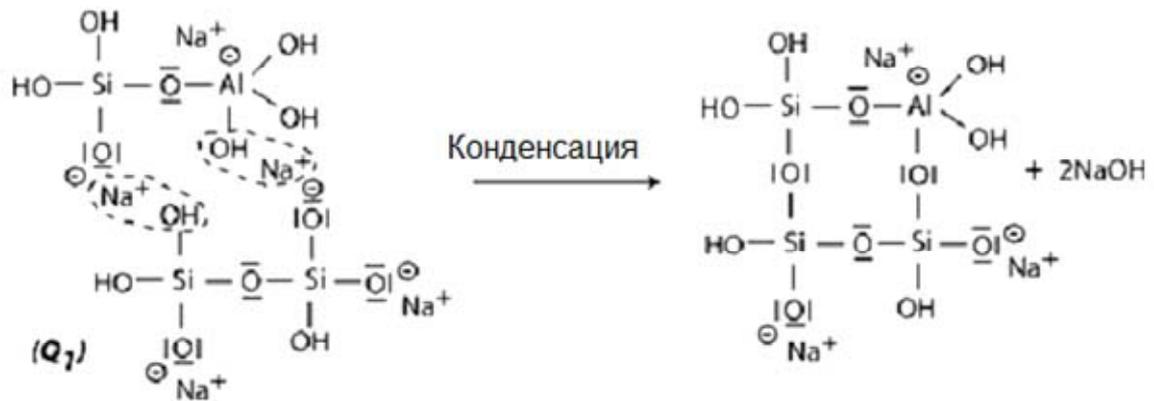
- на пятой стадии основные соединения Si–O⁻ вступают во взаимодействие с катионами натрия Na⁺, в результате чего образуются простые (концевые) связи Si–O–Na:



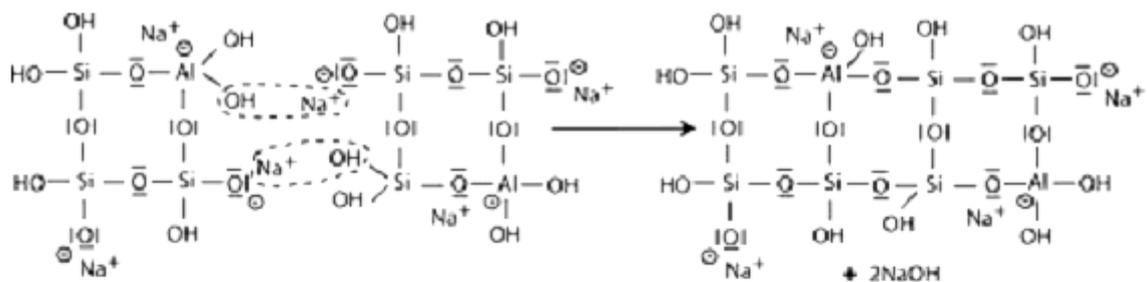
- при использовании в качестве активатора NaOH на шестой стадии происходит конденсация между ортосилатными молекулами, реакционноактивными группами Si–ONa и гидроксоалюминатными группами OH–Al с получением NaOH и образованием циклотрисилатных структур, в результате чего щелочь NaOH высвобождается и снова вступает в реакцию поликонденсации с образованием натрий-полисилатных нефелиновых структур:



- в присутствии жидкого стекла (растворимый Na-полисиликат) на шестой стадии при конденсации молекул дисиликата и ортосиликата, реакционноактивных групп Si-ONa, Si-OH и гидроксоалюминатных групп OH-Al- образуется ортосилатно-дисилоксовая циклическая структура, где щелочь NaOH выделяется и реагирует снова:



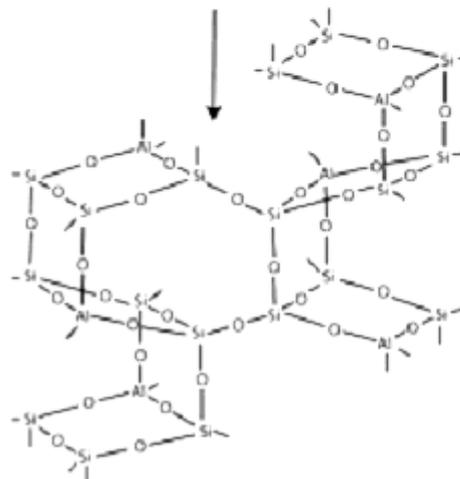
- на седьмой стадии продолжается поликонденсация альбитной структуры натриевого полисилат-дисилоксо с образованием типичных полевошпатных цепочных структур



Na-полисилат-дисилоксо

Альбит

Полевошпатная цепь



Свойства геополимеров, структура и области их применения зависят от соотношения Si/Al:

- Si/Al = 1 – материалы для изготовления кирпича, керамики и других огнестойких изделий;
- Si/Al = 2 – материалы для получения вяжущих, бетона с низким выделением углекислого газа при производстве, а также материалы для капсулирования ядовитых и токсичных отходов;
- Si/Al = 3 – материалы для выпуска оборудования для литейного производства, стекловолокна;
- Si/Al > 3 – материалы для создания герметизирующих покрытий;
- $20 < \text{Si/Al} < 35$ – материалы для изготовления огнестойких и стойких к воздействию высоких температур фиброматериалов.

Несмотря на то что процессы структурообразования геополимерных и других вяжущих исследованы еще недостаточно хорошо, эти вяжущие рассматриваются как перспективная ресурсосберегающая альтернатива портландцементу. Достоинства геополимеров – их высокая прочность, плотность, водостойкость, тепло- и термостойкость, коррозионная стойкость. Однако на сегодняшний день наиболее значимым преимуществом таких вяжущих является возможность использования многотоннажных промышленных отходов, что является основой ресурсосбережения в их производстве и применении.

2.3. Сырьевые материалы для геополимерных и минерально-щелочных вяжущих

В качестве сырьевых материалов для различных видов геополимерных материалов используют природные и искусственные материалы алюмосиликатного состава, способные растворяться в концентрированных щелочных растворах, образуя пластичное тесто, которое затем набирает прочность в несколько десятков МПа.

2.3.1. Сырьевые материалы для получения геополимеров на основе шлаков (шлакощелочных вяжущих)

Среди всего многообразия металлургических и других видов шлаков практическое значение для получения вяжущих имеет доменный шлак. Этот отход выплавки чугуна обладает сходным с портландцементом химическим составом, но в нем меньше содержится CaO и больше SiO₂. Минеральный состав шлаков зависит не только от валового содержания оксидов. На образование минералов значительное влияние оказывает скорость охлаждения шлака. При медленном охлаждении образуются так называемые отвальные шлаки, а при быстром – гранулированные.

Доменный шлак используется для получения бесклинкерных вяжущих щелочной активации. Кроме того, он применяется в качестве модифицирующей добавки в геополимерных вяжущих на основе золы ТЭЦ и минерально-щелочных вяжущих.

По ГОСТ 3476–74, в доменном гранулированном шлаке допускается не менее 7,5...8 % Al_2O_3 , не более 15 % MgO , не более 4 % TiO_2 , не более 2...4 % MnO при коэффициенте качества шлака $K=1,2...1,65$.

Гидравлическая активность доменных шлаков под воздействием щелочей возрастает с увеличением модуля основности и особенно модуля активности. В доменных медленноохлаждаемых закристаллизованных шлаках, как правило, CaO полностью связан с кремнеземом и глиноземом в соединениях меньшей основности, чем в цементном клинкере, с образованием преимущественно двухкальциевого силиката $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ранкитита $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, псевдоволластонита $\alpha\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и мелилита (твердые растворы геленита $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и окерманита $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$). Если оксида кальция больше 44...46 %, то закристаллизованные шлаки приобретают склонность к силикатному распаду: куски и зерна шлака со временем самопроизвольно превращаются в порошок. Это явление обусловлено полиморфным превращением моноклинического двухкальциевого силиката $\beta 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ в ромбический $\gamma 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, происходящим при температуре ниже 525 °С и сопровождающимся уменьшением плотности.

Оксид магния в шлаках связывается преимущественно в устойчивые соединения (окерманит и др.) и поэтому не может вызывать неравномерных объемных изменений, что происходит иногда при твердении портландцемента из природного магнезиального сырья, содержащего, как правило, после обжига MgO в виде периклаза. Оксид магния при обычном содержании его в шлаке (до 8...10 %) является в известной мере заменителем CaO и благоприятно влияет на гидравлическую активность шлаков. Ряд исследований свидетельствует о возможности использования доменных шлаков, содержащих до 15...20 % MgO , в производстве шлакопортландцемента, но с увеличением его содержания активность вяжущих снижается. Есть данные и о том, что с увеличением содержания MgO в шлаке уменьшается стойкость шлакопортландцементов по отношению к действию растворов MgSO_4 , Al_2O_3 , в результате чего повышается гидравлическая активность, особенно при одновременном значительном содержании CaO .

Кремнезема в шлаках всегда больше, чем в портландцементном клинкере. Шлаки с большим содержанием SiO_2 при охлаждении почти не кристаллизуются и застывают в виде стекла.

Расплавы кислых шлаков даже при медленном охлаждении из-за быстрого возрастания их вязкости кристаллизуются в незначительной мере и после отверждения представляют собой вещество со стекловидной структурой. При быстром охлаждении водой, водяным паром или возду-

хом расплавы основных шлаков кристаллизуются не полностью и имеют смешанную структуру.

В закристаллизованных доменных шлаках, содержащих до 4...6 % MgO и до 5...10 % Al₂O₃, обнаруживают обычно двухкальциевый силикат ($\beta\text{C}_2\text{S}$, $\gamma\text{C}_2\text{S}$), раикинит и мелилит с преобладающим содержанием гелевидной составляющей.

Главными фазами в шлаках, содержащих 6...8 % MgO и 15...20 % Al₂O₃ (шлаки уральских металлургических заводов), являются преимущественно мелилит с преобладанием окерманитовой составляющей, а также ларнит C₂S и анортит CaO·Al₂O₃·SiO₂. Кроме того, в шлаках встречаются псевдоволластонит $\alpha\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, мервинит 3CaO·MgO·2SiO₂, монтичеллит CaO·MgO·SiO₂, CaS, MnS.

В основных шлаках преобладают более основные соединения - 2CaO·SiO₂, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ и др., а в кислых – менее основные, например псевдоволластонит $\alpha\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, анортит и др.

В шлаках, богатых MgO, присутствуют также форстерит 2MgO·SiO₂ и магнезиальная шпинель MgO·Al₂O₃.

В высокоглиноземистых шлаках специальных сортов чугунов содержатся алюминаты 5CaO·3Al₂O₃ или 12CaO·7Al₂O₃, CaO·Al₂O₃ и CaO·2Al₂O₃.

По современным представлениям, стекло, в том числе и шлаковое, не является аморфным, полностью изотропным веществом, как полагали раньше, представляя его в виде затвердевшей бесструктурной жидкости. В действительности, как показывают исследования, стекло характеризуется микронеоднородностью.

В соответствии с ионной теорией, жидкий шлак – это микронеоднородный расплав, состоящий из простых катионов (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, Mn²⁺ и других катионов-модификаторов), анионов кислорода и серы, а также устойчивых комплексных анионов. Последние возникают при взаимодействии атомов кремния, алюминия, фосфора и других, так называемых стеклообразующих катионов с атомами кислорода, которые связываются с первыми ковалентными связями.

Комплексные анионы вида (SiO₄)⁴⁻, (AlO₄)³⁻ и т.д. представляют собой тетраэдр, в углах которого находятся центры атомов кислорода. В центре же тетраэдра между четырьмя атомами кислорода располагается атом кремния или алюминия. Своими свободными кислородными связями комплексные анионы могут взаимодействовать как друг с другом, так и с катионами-модификаторами. Например, тетраэдры (SiO₄)⁴⁻ могут образовывать политетраэдрические цепи типа [(SiO₃)²⁻]_n, [(Si²O⁵)²⁻]₂ и т.п. В них кремнекислородные тетраэдры могут замещаться тетраэдрами (AlO₄)⁵⁺ и др. Катионы-модификаторы и комплексные силикатные анионы с общей формулой (Si_xO_w)^{z-} образуют группировки, встречающиеся в

расплавах. Эти сложные образования по своему строению приближаются к соответствующим кристаллическим веществам, например к Ca_2SiO_4 , CaSiO_3 и др.

Наибольшей активностью характеризуются группы, состоящие из простейших анионов $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{6-}$, разобщенных катионами кальция, как в структуре ортосиликата. Образованию ортосиликатной структуры способствует присутствие в расплаве магния. Наличие марганца, снижающее активность групп, нарушает эту структуру.

С повышением температуры расплава происходит разрыв связей, группировки ионов становятся более мелкими и менее упорядоченными по строению и вместе с тем более реакционноспособными вследствие термодинамической неустойчивости. Подобные микронеоднородные ионные группы в шлаковых расплавах при быстром охлаждении могут быть в той или иной степени зафиксированы в шлаковом стекле (гранулированные шлаки), а при достаточно медленном охлаждении из этих групп могут путем некоторой перегруппировки и агрегации образоваться кристаллические фазы затвердевшего шлака.

Шлаковые стекла, как и всякое стекло, не имеют определенной температуры плавления; при нагревании они постепенно размягчаются и переходят в жидкое состояние. Находясь в термодинамически неустойчивом состоянии, они проявляют способность кристаллизоваться. Однако кристаллизация тормозится высокой вязкостью при обычных температурах и малой подвижностью крупных анионных радикалов; поэтому при обычной температуре шлаковые стекла сохраняются в термодинамически неустойчивом состоянии неопределенно долгое время.

Способность шлаков при затворении водой схватываться и твердеть зависит от их химического и фазового состава. При обычной температуре и без активизирующих добавок измельченные шлаки практически не обладают способностью твердеть, что объясняется отсутствием или низким содержанием в них в данных условиях достаточно активных фаз. Практически единственным кристаллическим компонентом шлаков, способным медленно твердеть при нормальной температуре, является двухкальциевый силикат. Другие минералы приобретают гидравлические свойства лишь в условиях повышенной температуры и давления, наличия водяного пара и присутствия активизаторов. Значительно интенсивнее, чем кристаллы минералов, с водой взаимодействуют шлаковые стекла вследствие их повышенной растворимости в щелочи и кристаллизации с образованием камнеподобного материала.

При обычных условиях гидратации шлака препятствуют пленки гидратированного кремнезема. Разрушению этих пленок и обнажению новых поверхностей шлаковых зерен способствует введение в водный раствор щелочных соединений Na_2O , K_2O и сульфатов, содержащих ионы Ca_2^+ , $(\text{OH})^-$ и $(\text{SO}_4)_2$, которые и обеспечивают твердение шлака. При

щелочной активизации гидратированный кремнезем связывается в гидросиликаты и гидроалюмосиликаты кальция, при сульфатной – сульфат кальция непосредственно взаимодействует с глиноземом, гидроксидом кальция и водой с образованием гидросульфалюминатов.

Росту активности шлака способствует и повышение его основности, а также введение силикатов щелочных металлов.

Значительно увеличить гидравлическую активность шлаков позволяет их тонкое измельчение, в результате которого повышается реакционная активность зерен шлака. При этом особенно сильно действуют на проявление вяжущих свойств шлаков химическая активизация и тепловая обработка.

2.3.2 Сырьевые материалы для геополимерных материалов на основе зол-уноса ТЭС

Как уже отмечалось в подразд. 1.1.3, золы ТЭС представляют собой дисперсные частицы минеральной части угля или горючего сланца, прошедшей в процессе сжигания топлива кратковременную тепловую обработку при температуре 1200...1600 °С. При быстром охлаждении золы в ней образуется значительная доля стекловидных фаз, что наряду с высокой удельной поверхностью этого материала – 200...600 м²/кг – является причиной проявления вяжущих свойств золы.

Зола обладает определенной гидравлической активностью, т.е. она способна при нормальной температуре связывать оксид кальция. Активность золы сказывается в наиболее тонких фракциях и возрастает при увеличении содержания стекловидной фазы. Стекло в щелочной и сульфатной средах легче гидратируется при повышении содержания глинозема. Пониженной гидравлической активностью характеризуются кислые золы и шлаки. Активность зол, как и шлаков, резко возрастает при гидротермальной обработке.

Зола на протяжении нескольких десятилетий использовалась в качестве минеральной добавки к цементу или компонента известково-зольного вяжущего автоклавного твердения. Применение золы в технологии геополимерных вяжущих позволяет значительно увеличить сырьевую базу их производства.

Важным показателем качества зол является содержание реакционноспособного оксида кальция. По этому показателю золы делятся на основные с содержанием реакционноспособного оксида кальция не менее 10 % и кремнистые (кислые) с содержанием оксида кальция менее 10 %. Золы должны содержать не менее 25 % реакционного SiO₂.

В зарубежной практике золы делятся на два класса – F и C. Содержание в них оксида кальция менее и более 10 % соответственно.

По данным Американского общества по испытанию материалов, предпочтительна низкокальциевая зола-унос класса F. Установлено, что зола-унос с высоким содержанием оксида кальция затрудняет протекание реакций полимеризации, ухудшает удобоукладываемость смеси и микроструктурные характеристики.

Для производства геополимерного бетона обычно используется низкокальциевая зола-унос, содержащая до 80 % алюмосиликатных оксидов, при соотношении Si/Al, равном 2. В такой золе обычно содержится около 10...20 % оксида железа, менее 5 % оксида кальция. Содержание несгоревшего топлива, определяемое по потере при прокаливании, в золе-уносе составляет менее 2 %.

Имеются экспериментальные данные, не подтверждающие сложившегося мнения о высокой активности вяжущего на основе низкокальциевой золы-уноса. Установлено, что зола-унос с высоким содержанием CaO обладает высокой прочностью в ранние сроки твердения, потому что образовались гидроалюминаты кальция.

В ходе одного из исследований, проведенного на двух видах зол-уноса, с высоким содержанием CaO, было обнаружено, что высокое содержание этого компонента позволило уменьшить микроструктурную пористость и увеличить прочность вяжущего.

Содержание несгоревшего угольного остатка является важным фактором, влияющим на механические свойства вяжущего. Однако требования к содержанию этого снижающего качества золы компонента для производства геополимера менее жесткие, чем при использовании золы в качестве компонента композиционного вяжущего на основе портландцемента.

Европейские стандарты EN 206-1 и EN 206-2 ограничивают содержание в золе-уносе несгоревшего угольного остатка (потери при прокаливании) до 2...5 %. Результаты испытания золы, содержащей до 80 % аморфного алюмосиликата (до 80 %) и 23 % несгоревшего угля, показали, ее нельзя применять в производстве армированного бетона. Однако эта зола была с успехом использована для синтеза геополимера.

В связи с тем, что одни и те же минерально-сырьевые компоненты имеют непостоянный минеральный и химический состав, не всегда можно обеспечить получение прогнозируемых свойств вяжущих; поэтому требования, предъявляемые к исходному сырью, носят рекомендательный характер.

Эффективным приемом повышения активности вяжущего на основе золы является увеличение ее дисперсности. В наибольшей мере повышение удельной поверхности сказывается при использовании высококальциевых стекловидных зол и шлаков. Повышение удельной поверхности от 1800...2000 до 3100...3500 см²/г для вяжущих из такого сырья приводит к увеличению их прочности в два раза.

Для производства геополимерного вяжущего и бетона на его основе авторы применяли золу-унос, содержащую около 80 % частиц с размером менее 50 мкм.

Известно, что для изготовления вяжущих на основе золы могут использоваться и сланцевые золы, характеризующиеся нестабильными качественными характеристиками; поэтому их целесообразно сепарировать на отдельные фракции. Для производства местных сланцезольных вяжущих применяют мелкие и мельчайшие фракции, размер зерен которых не превышает 30 мкм. Удельная поверхность мелких фракций достигает $250 \text{ см}^2/\text{кг}$, а мельчайших – до $500 \text{ см}^2/\text{кг}$. С повышением дисперсности в золе уменьшается содержание свободного оксида кальция, снижается водопотребность и растет гидравлическая активность.

Активность сланцевой золы зависит также от содержания и состава стекловидной фазы, образовавшейся из расплава при сжигании сланца. Активность выше у зол с большим содержанием глинозема и кремнезема в стекловидной фазе. При обычных температурах сланцезольные вяжущие твердеют медленно и соотношение 7-суточной прочности к 28-суточной у них составляет всего 0,15...0,3. Ускорить процесс твердения можно повышением температуры среды и введением добавки цементного клинкера. При значительном содержании в сланцевой золе свободного СаО повышения активности и устранения неравномерности изменения объема можно достичь введением в золу до 20 % кислых гидравлических добавок.

Для производства геополимерного вяжущего на основе золы в качестве модифицирующего компонента возможно использование доменного гранулированного шлака, доля которого в вяжущем может достигать 50 % и более. При таком высоком содержании этого компонента вяжущее можно считать гибридным. Шлак целесообразно вводить в состав вяжущего при использовании высококальциевой золы и активации твердения гидроксидом натрия. Применение добавки шлака позволяет повысить прочность вяжущего и темпы ее набора, а также снизить усадочные деформации.

Положительная роль шлака была установлена отечественными учеными при производстве золошлаковых вяжущих. По данным К.В. Гладких, совместный помол зол и шлаков с активизирующими добавками повышает активность вяжущих веществ и увеличивает прочность изделий. При использовании в качестве активатора извести шлакозольные вяжущие твердеют при нормальных условиях

Важную роль в процессе полимеризации играет вид щелочного активатора. В качестве щелочного активатора используются растворы, содержащие гидроксид натрия NaOH или гидроксид калия KOH, а также и силикат натрия или силикат калия. Для активации твердения некоторых геополимеров с успехом использовали карбонат калия и лимонную кислоту. Скорость протекания геополимерных реакций выше, если щелочным активатором служит раствор гидроксида щелочного металла,

силиката натрия или силиката калия, в сравнении со скоростью реакций при использовании только гидроксида щелочного металла.

2.3.3. Сырьевые материалы для получения геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород

Основным компонентом геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород (минерально-щелочного вяжущего) являются измельченные магматические горные породы алюмосиликатного состава, твердение которых активируется щелочными материалами. В зависимости от реакционной активности магматических пород будет варьироваться активность вяжущего.

При работе предприятий современной горной промышленности образуется большое количество отходов в виде горных пород различного состава. Так, при добыче и переработке только нерудных полезных ископаемых в отвалы ежегодно складывается 12...15 млн м³ магматических горных пород различной дисперсности, имеющих большие перспективы по использованию в качестве сырья для производства минерально-щелочных вяжущих веществ. Еще большие объемы отходов образуются при сухом и мокром обогащении руд.

Наиболее подходящими по химическому составу для производства минерально-щелочных вяжущих являются изверженные горные породы, содержащие в своем составе соединения кремния и алюминия в необходимых соотношениях. В изверженных горных породах преобладают силикатные минералы с высоким содержанием кремниевой кислоты. По содержанию SiO₂ они делятся на кислые (>65 %), средние (55...65 %), основные (<55 %) и ультраосновные (<45 %) (рис. 2.5). Эти горные породы по происхождению подразделяются на глубинные (интрузивные), образование которых произошло при медленном остывании магмы и высоком давлении, и на излившиеся (эффузивные), образовавшиеся на поверхности земли при быстром извержении магмы (рис. 2.5).

Глубинные интрузивные породы характеризуются поликристаллической гранитной структурой (рис. 2.6), в которой минералы соединены между собой без промежуточного цементирующего вещества. Эти породы отличаются высокой прочностью, большой поверхностной твердостью, химической стойкостью. Типичными представителями интрузивных пород являются граниты, сиениты, габбро, диориты.

В зависимости от скорости охлаждения лавы на поверхности или близко к поверхности может образовываться порфировая, афанитная, пирокластическая или стеклянная структура излившихся пород (рис. 2.6).

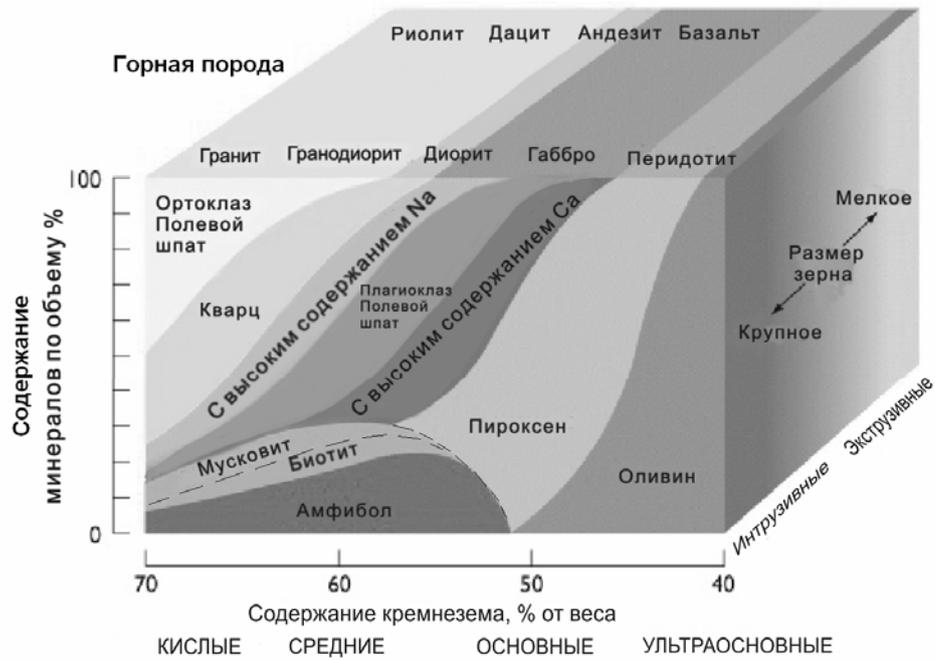


Рис. 2.5. Содержание в типичных глубинных и излившихся породах минералов и кремнезема

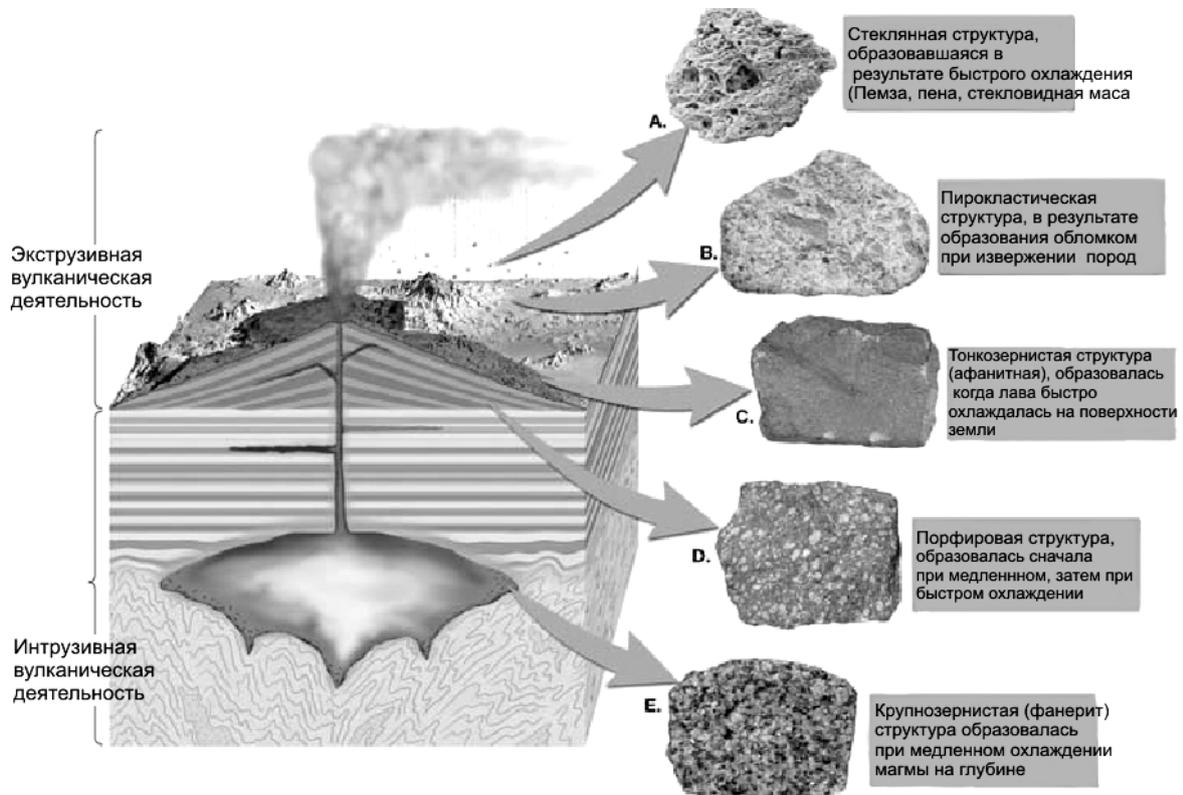


Рис. 2.6. Влияние условий образования на структуру экструзивных и интрузивных магматических горных

Минералы, входящие в состав магматических горных пород, характеризуются различной химической активностью по отношению к щелочам. С точки зрения взаимодействия со щелочным раствором эффузивные горные породы с аморфной структурой обладают большим потенциалом, чем их аналоги среди кристаллических интрузивных пород. В связи с более высокой химической активностью таких минералов можно предположить, что на основе излившихся пород можно получить вяжущее с более высокой активностью.

В качестве сырья для получения минерально-щелочных вяжущих подходят граниты различных месторождений (Павловского и Хребетского месторождений, розовый, гранит с роговой обманкой, гранит биотитовый, гранит плагиоклазовый), перидотит, базальт, гранит, габбро-диабаз и дацит. Для получения вяжущего магматические горные породы измельчаются до дисперсности не менее $350 \text{ м}^2/\text{кг}$, затем затворяются раствором щелочного активатора.

Согласно графикам, приведенным на рис. 2.7, с увеличением в горных породах содержания кварца, плагиоклаза повышается прочность вяжущих, ортоклаз снижает их прочность. Содержание в породах пироксена в количестве 20...40 % меньше всего отражается на изменении прочности вяжущего. Таким образом, уменьшение кислотности горных пород способствует повышению активности вяжущих.

Для активизации процессов твердения геополимерных вяжущих на основе магматических горных пород применяются гидроксид натрия технический, гидроксид калия, натриевое, калиевое, калий-натриевое жидкое стекло, кальцинированная сода.

В соответствии с ГОСТ 2263–79 едкий натр (гидроксид натрия) представляет собой твердые чешуирированные или плавленые частицы или раствор гидроксида натрия. При использовании гидроксида натрия в твердом состоянии в нем должно содержаться чистого гидроксида натрия 94...98,5 %. Содержание остальных веществ, а именно углекислого натрия, хлористого натрия, Fe_2O_3 , окислов железа и алюминия, кремниевой кислоты, сульфата натрия, не более, %: 0,8...1; 0,05...3,5; 0,004...0,03; 0,02; 0,02; 0,03...0,4; 0,035...0,06 соответственно. При использовании гидроксида натрия в виде раствора в нем должно содержаться не менее 42...46 % гидроксида натрия, 0,5...2,0 % углекислого натрия, 0,05...3,8 % хлористого натрия, 0,0015...0,2 % Fe_2O_3 , 0,02...0,05 % окислов железа и алюминия, 0,008...0,5 % кремниевой кислоты, 0,003 % сульфата натрия.

При использовании гидроксида калия необходимо, чтобы он удовлетворял требованиям ГОСТ 9285–78 и был в виде твердых чешуирированных или оплавленных частиц с содержанием чистого гидроксида калия не менее 95 %, а также в виде раствора гидроксида с содержанием гидроксида калия не менее 54 %. Количество остальных примесей в гидроксиде калия

должно быть не более, %: калия углекислого – 0,4...1,5, хлоридов – 0,7...0,8, натрия по NaOH – 1,5...2 и др. – 0,1...0,3.

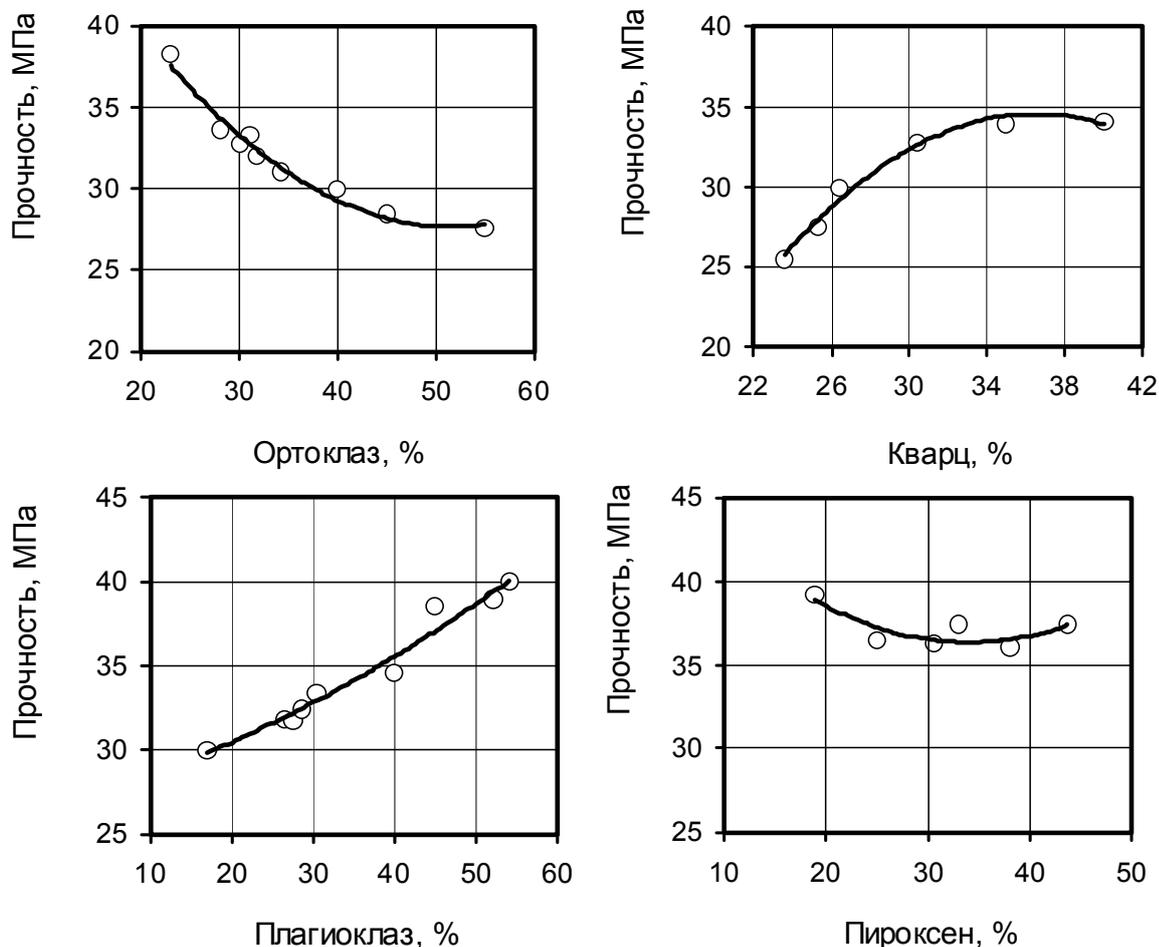


Рис. 2.7. Прочность вяжущего в зависимости от содержания основных породообразующих минералов

Для активации процесса твердения минерально-щелочных вяжущих применяется жидкое стекло на натриевой или калиевой основе, изготовленное путем обжига смеси при температуре 1300...1400°C, состоящей из кварцевого песка и соды или поташа. Полученное стекло после дробления растворяют в воде запариванием в автоклавах при давлении 0,8...1,2 МПа и температуре 150...180 °С.

При изучении геополимеров, полученных из различных горных пород, обнаружили, что при использовании щелочного активизатора NaOH горные породы обладают лучшей растворимостью, чем при использовании активизатора КОН.

Жидкое стекло на натриевой основе, соответствующее требованиям ГОСТ 13078–81, представляет собой густой раствор желтого или серого цвета без механических включений и имеет следующие характеристики: массовая доля оксида двуокиси кремния – 22,7...36,7 %; массовая доля оксида натрия – 7,9...13,8 %, массовая доля нерастворимого в воде остатка

– не более 1,8 %; силикатный модуль – 2,3...3,6; плотность при 20°C – 1,45...1,5 г/см³.

Жидкое стекло на калиевой основе в соответствии с ГОСТ 18958–73 характеризуется следующими показателями: массовая доля двуокиси кремния – 20...26 %; массовая доля оксида калия – 10,2...12,5 %, массовая доля нерастворимого в воде остатка – не более 1,8 %; силикатный модуль – 2,5...4,0; плотность при 20 °C – 1,3...1,4 г/см³.

В связи с тем, что стоимость жидкого стекла на натриевой основе в 3-4 раза ниже стоимости калиевого жидкого стекла, оно с экономической точки зрения более предпочтительно.

Реализуемое промышленностью жидкое стекло имеет высокий силикатный модуль, а многочисленными исследованиями было установлено, что в вяжущих щелочной активации предпочтительно применение низкомодульного жидкого стекла. В связи с этим более простым и недорогим способом снижения силикатного модуля жидкого стекла, без использования энергоемкого запаривания в автоклавах, является разбавление обычного жидкого стекла раствором щелочного гидроксида до требуемого силикатного модуля. В этом случае подходит применение раствора гидроксида. Как правило, в технологии геополимеров и минерально-щелочных вяжущих силикатный модуль жидкого стекла составляет до $M_c=1,1...1,4$.

В качестве активатора вяжущего может использоваться кальцинированная сода в соответствии с ГОСТ 10689, которая в зависимости от сорта содержит не менее 87...96,5 % углекислого натрия, остальные примеси составляют 3,6...13,2 %.

Роль добавок-модификаторов выполняют доменный шлак, каолин, метаксаолин и гидроксид алюминия $Al(OH)_3$.

В производстве минерально-щелочных вяжущих, как и шлакощелочного вяжущего, необходимо применять быстроохлажденные гранулированные шлаки, а не медленноохлажденные отвальные. При быстром охлаждении шлаков преимущественно образуются стекловидные фазы и значительно меньше кристаллические фазы. Гранулированные шлаки вследствие их аморфного состояния более реакционноактивны по отношению к щелочным затворителям.

2.4. Основы промышленной технологии безобжиговых вяжущих

2.4.1. Производство шлакощелочных вяжущих и бетонов

В отличие от технологии получения портландцемента, в производстве шлакощелочного вяжущего отсутствует наиболее энергоемкая операция традиционных вяжущих – обжиг, что является важным преимуществом. Благодаря исключению этого технологического передела снижаются не

только производственные издержки, но и капиталовложения при организации производства вяжущего. Это связано с тем, что обжиговые агрегаты – это крупные инженерные сооружения, эффективность которых повышается при увеличении их размеров. Поэтому исключение обжига из технологии позволяет значительно снизить издержки. При этом технологические линии по производству шлакощелочного вяжущего могут иметь различную производительность – от несколько десятков до миллиона тонн в год. Эта особенность технологии позволяет создавать конкурентоспособные предприятия различных размеров: малые инновационные предприятия, средние – для снабжения строительства изделиями и конструкциями в отдельном городе или районе, а также крупные предприятия для обеспечения нескольких крупных строек или региона широкой номенклатурой продукции строительного назначения.

Шлакощелочные вяжущие и бетоны могут применяться при изготовлении армированных и неармированных конструкций. Использование этого материала имеет существенные преимущества в производстве и при эксплуатации в сравнении с портландцементным бетоном.

Во-первых, к заполнителям шлакощелочных бетонов предъявляются менее жесткие требования, что позволяет использовать в производстве некондиционный щебень, мелкий песок, супеси и легкие суглинки. Причиной возможности применения заполнителей с повышенным содержанием глинистых частиц является реакционная активность глинистых минералов по отношению к продуктам взаимодействия щелочи и шлака. На использовании этого эффекта основано получение глиношлакового вяжущего с пониженным расходом щелочи. Однако значительное повышение содержания глины в этих вяжущих существенно снижает их водостойкость.

Во-вторых, прочность бетонов на основе шлакощелочных вяжущих в 2...3 раза выше прочности аналогичных по технологическим свойствам, но более дорогих портландцементных бетонов. Шлакощелочные вяжущие быстрее набирают прочность. Для их твердения на морозе не требуется противоморозных добавок. В условиях заводского производства повышение температуры выше 80...85 °С положительно сказывается на прочности шлакощелочного бетона в отличие от портландцементного бетона.

В-третьих, шлакопортландцемент имеет большую жаростойкость и может быть использован для производства конструкций, эксплуатирующихся при повышенных температурах. Благодаря более надежному поведению в условиях пожара конструкции, изготовленные с применением шлакощелочного вяжущего, имеют большие перспективы при строительстве жилых и общественных зданий повышенной этажности.

В 1980-е годы были разработаны нормативные требования к сырьевым компонентам, составам и свойствам шлакощелочных вяжущих, бетонов, бетонных и железобетонных изделий, технологии их производства и

применения. В соответствии с рекомендациями Госстроя СССР по выпуску шлакощелочных изделий и конструкций был определен перечень (№ИИ-4191-15 от 28 августа 1984г.) сборных железобетонных конструкций, в который вошла следующая номенклатура изделий:

✓ плиты: ленточных фундаментов железобетонные; парапетные для производственных зданий; железобетонные для сборных покрытий временных автомобильных дорог промышленных предприятий; дорожные и тротуарные (бетонные и железобетонные);

✓ панели: отапливаемых производственных зданий с шагом колонн 6 м; стеновые неотапливаемых производственных зданий с шагом колонн 6 м; стеновые железобетонные с эффективным утеплителем для зданий с отрицательными температурами; цокольные для сельскохозяйственных зданий; внутренних продольных и поперечных стен жилых зданий с шагом поперечных стен 2,4...3,6 м и высотой этажа 2,8...3 м;

✓ сваи: для строительства в вечномерзлых грунтах; забивные железобетонные составные квадратного сечения; железобетонные квадратного сечения с круглой полостью; полые круглого сечения и сваи-оболочки цельные; полые круглого сечения и сваи-оболочки составные;

✓ свайные фундаменты: под отдельно стоящие опоры одноярусных эстакад, под технологические трубопроводы и опоры; под типовые колонны многоэтажных и одноэтажных производственных зданий;

✓ фундаменты: железобетонные сборные стаканного типа под колонны общественных зданий; под насосы с электродвигателями; под трехшарнирные железобетонные рамы для однопролетных сельскохозяйственных зданий, железобетонные под колонны сельскохозяйственных зданий;

✓ блоки: цокольные для наружных стен; бетонные для стен подвалов; для внутренних стен чердака; парапета для крупноблочных жилых зданий толщиной 40, 50, 60 см; вентиляционные жилых зданий; цокольные для крупноблочных жилых зданий толщиной 35, 40, 45 и 55 см;

✓ конструкции и изделия: бетонные и железобетонные для оросительных систем; для укрепления русел, конусов и откосов насыпей у малых и средних мостов;

✓ конструкции: для подземных помещений производственного назначения; временных автокрановых дорог и искусственных сооружений для строительства линий электропередач; типовые для железной дороги узкой колеи;

✓ изделия железобетонные для смотровых колодцев водопроводных и канализационных сетей;

✓ лотки открытого типа для лесохозяйственных автомобильных дорог; перегородки для одноэтажных и многоэтажных производственных зданий; сборные обвязочные балки и перемычки для производственных зданий; сборные подпорные стенки (межотраслевого применения);

✓ сборные междушпальные лотки на железнодорожных путях промышленных предприятий, снегозащитные сооружения стационарного типа; трубы бетонные и железобетонные безнапорные; ступени железобетонные и бетонные;

✓ лестничные марши и площадки жилых, общественных и промышленных зданий; перемычки, карнизы, парапеты и козырьки жилых и общественных зданий; железобетонные фундаментные балки для стен производственных зданий; шахты лифтов из объемных железобетонных блоков; санитарно-технические кабины полносборного заводского изготовления; объемные элементы мусоропроводов, камни бортовые бетонные и железобетонные;

✓ предварительно напряженные сборные железобетонные конструкции:

а) сборные железобетонные конструкции для покрытий производственных зданий с сильно агрессивной средой. Плиты покрытий размером 1,5×6 м;

б) сборные железобетонные плиты для покрытий производственных зданий размером 3×6 и 1 5×6 м со стержневой арматурой.

Монолитные бетонные и железобетонные конструкции:

а) железобетонные фундаменты под типовые колонны одноэтажных и многоэтажных производственных зданий;

б) полы одноэтажных и многоэтажных промышленных и сельскохозяйственных зданий;

в) железобетонные закрома высотой 3,6, 4,8 и 6 м с размерами ячеек в плане 6×6, 6×9 и 9×9 м для хранения сыпучих и металлических шихтовых материалов;

г) фундаменты железобетонные под типовые конструкции эстакад и отдельно стоящих опор технологических трубопроводов;

д) железобетонные плиты для крепления каналов, откосов плотин и берегоукрепительных сооружений.

При организации производства изделий и конструкций с применением шлакощелочного и любого другого вяжущего необходимо учитывать не только преимущества, но и недостатки технологии и особенности применения этих материалов. Важным недостатком шлаков является их нестабильный состав, что может без должного входного контроля привести к выпуску брака. Кроме того, использование концентрированных щелочных растворов является источником повышенной опасности для рабочих, так как при попадании на кожу или в глаза они вызывают химический ожог. Эксплуатационные свойства шлакощелочного бетона также имеют ряд негативных особенностей, к числу которых относится склонность к образованию усадочных трещин, пониженная трещиностойкость под действием нагрузок. Однако при правильной организации

технологического процесса и проектирования шлакощелочных конструкций значение недостатков можно минимизировать.

Производство шлакощелочного вяжущего. Вяжущие на основе шлаков пока не производятся в виде товарных продуктов. Это связано с тем, что производители шлаков не могут гарантировать постоянство их характеристик, так как доменный процесс ориентирован на оптимизацию качества основного продукта – чугуна. Шлак в этом производстве является побочным продуктом, и его химико-минералогический состав может значительно варьироваться.

В связи с тем, что шлак поставляется с металлургических предприятий в гранулированном виде, его помол осуществляют сами потребители. Поэтому процесс изготовления изделий и конструкций из шлакощелочного вяжущего состоит из двух основных этапов: получения шлакощелочного вяжущего и изготовления бетонных конструкций.

Организация производства изделий на шлакощелочных вяжущих возможна на предприятиях, занимающихся производством сборного железобетона на основе портландцемента и оснащенных отделением помола шлака.

Процесс изготовления вяжущего включает операцию сушки шлака до остаточной влажности 0-1 % и совместный помол компонентов. Технологическая схема получения шлакощелочного вяжущего приведена на рис. 2.8.

Для изготовления шлакощелочного вяжущего шлак и активная минеральная добавка со склада 1 поступают в сушильный барабан 2. Добавка после сушки измельчается на вальцах 3. Подсушенные силикатные компоненты загружают в расходные бункера 4, 5. Щелочь является гигроскопичным материалом, поэтому ее вводят в бетонную смесь с водой затворения. Если в качестве активатора используется кальцинированная сода или содосодержащие отходы производства, то целесообразно их измельчить совместно со шлаком. В этом случае активатор со склада 10 поступает в сушильный барабан 9 и измельчается на вальцах 8, после чего загружается в бункер 6. Из расходных бункеров отдозированные компоненты через дозаторы 7 загружают в мельницу 11, где их измельчают до удельной поверхности 3000...3500 см²/г. Изготовленное вяжущее поступает на склад 12.

При использовании гигроскопичного щелочного компонента, растворимого стекла они вводятся с водой затворения непосредственно в бетономешалку при приготовлении бетонной смеси. Плотность раствора в зависимости от вида щелочного компонента находится в пределах 1,15...1,3 г/см³. В данном случае помолу подвергается только шлак или шлак с алюмосиликатными добавками.

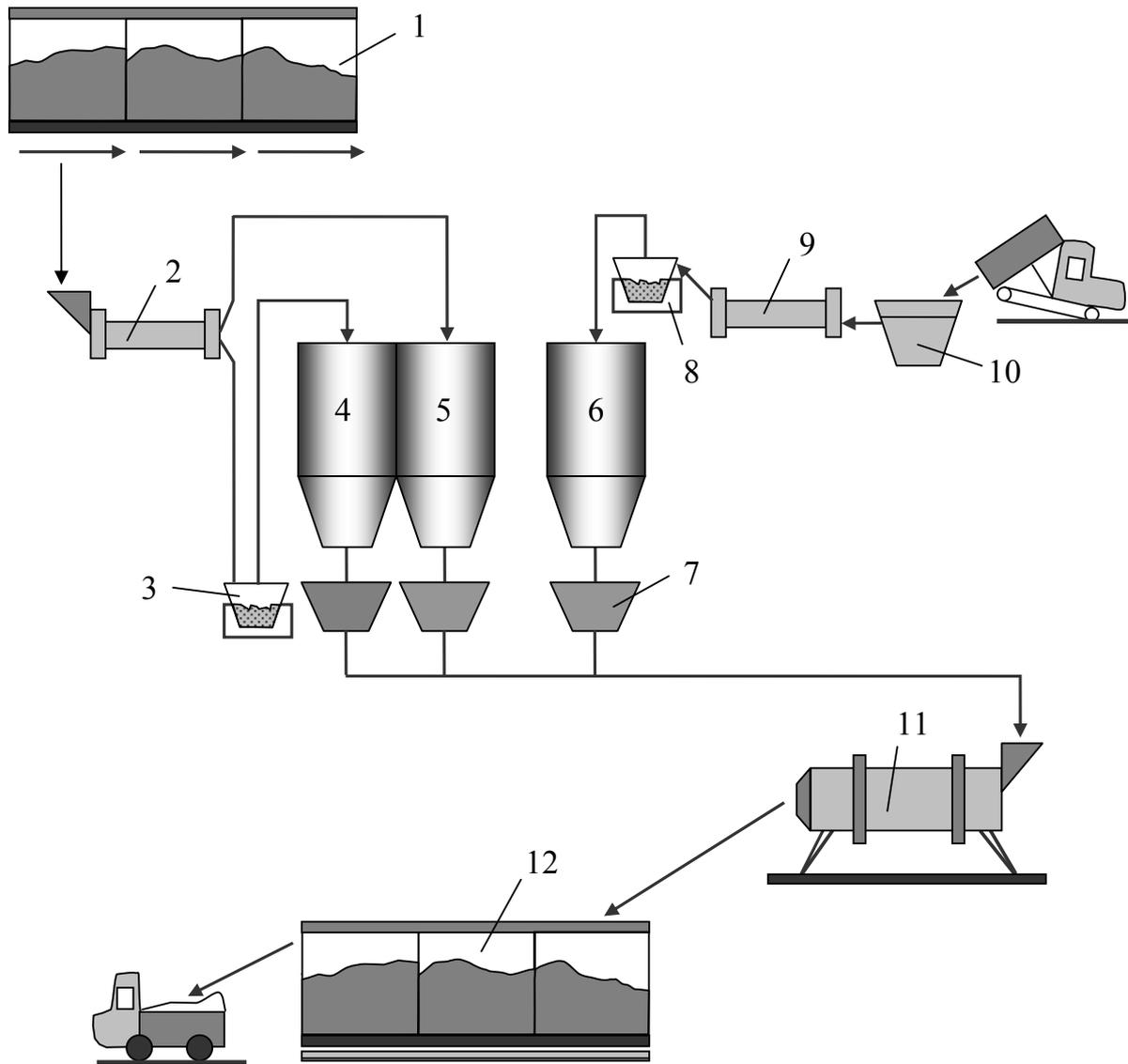


Рис.2.8. Технологическая схема получения шлакощелочного вяжущего

Изготовление конструкций из шлакощелочного бетона. Технология изготовления конструкций из шлакощелочных бетонов состоит из таких операций, как приготовление бетонной смеси, подготовка формы (чистка, смазка, армирование), формование изделия и тепловлажностная обработка (рис 2.9).

При использовании готового шлакощелочного цемента возможны два варианта приготовления бетонной смеси:

1) одноступенчатый, при котором все компоненты смеси загружают и перемешивают в смесителе;

2) двухступенчатый, при котором для улучшения условий растворения щелочного компонента шлакощелочной цемент предварительно затворяют в специальном смесителе горячей водой, перемешивают в течение 5 мин,

затем подают в бетономешалку принудительного действия, где он перемешивается с заполнителем. При помоле шлака без щелочного компонента приготовление бетонной смеси также осуществляется двухступенчатым способом: щелочной компонент в специальном смесителе затворяют водой и перемешивают до полного растворения, затем раствор подают в бетономешалку и перемешивают с заполнителями.

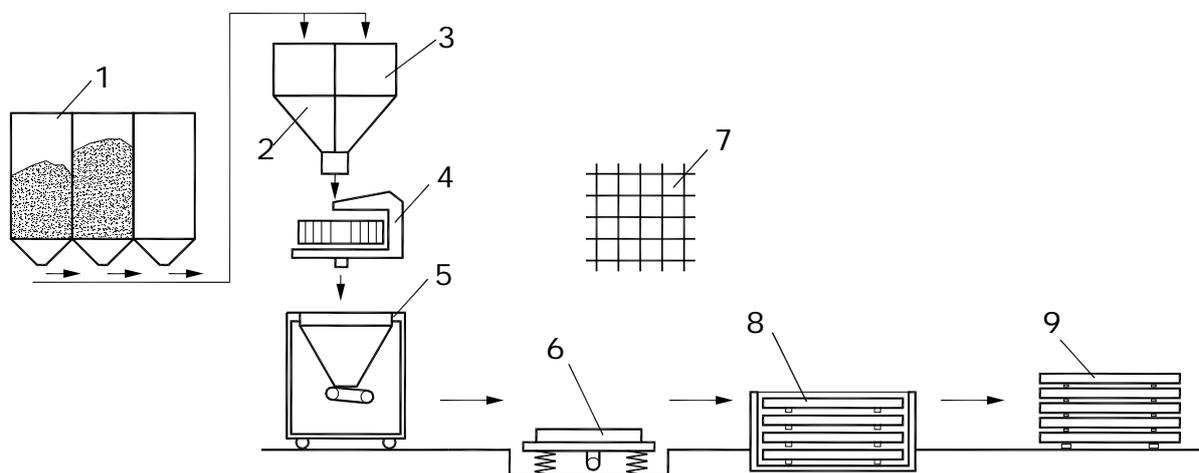


Рис. 2.9. Технологическая схема производства изделий и конструкций из шлакощелочных бетонов:
 1 – склад заполнителя и шлакощелочного вяжущего,
 2, 3 – расходные бункера, 4 – бетоносмеситель, 5 – бетоноукладчик,
 6 – виброустановка, 7 – арматурный цех, 8 – термообработка,
 9 – склад изделий и конструкций

Процессы подготовки опалубки и оснащение ее арматурой не отличаются от аналогичных операций при производстве армированных изделий на других вяжущих.

Бетонную смесь приготавливают в смесительных агрегатах 4, куда со склада 1 через расходные бункера 2, 3 подают сырьевые компоненты. Увлажненную и перемешанную смесь выгружают в бетоноукладчик 5, с помощью которого транспортируют к месту укладки.

При использовании дисперсных заполнителей для приготовления шлакощелочных бетонов перемешивание необходимо производить в бетоносмесителях, обеспечивающих высокую гомогенизацию бетонной смеси. В этих случаях целесообразно применять двухстадийное перемешивание и последовательное введение компонентов в смесь. На первой стадии готовится вяжущее тесто: в воду затворения с растворенным в ней активатором твердения вводится последовательно вяжущее, а затем дисперсный наполнитель. Для повышения производительности на этом этапе вяжущее и наполнитель могут вводиться совместно в виде заранее приготовленной смеси. Однако целесообразность такой процедуры перемешивания должна быть предварительно проверена с точки зрения возможного снижения прочностных характеристик бетона. На второй

стадии полученное вяжущее тесто перемешивается с мелким и крупным заполнителем.

Бетонные смеси с высоким содержанием дисперсного наполнителя или минеральной добавки характеризуются низкой пластичностью. Такие смеси могут формироваться при интенсивном вибрационном уплотнении, а также виброуплотнении с пригрузом, а особо жесткие смеси – при вибропрессовании или прессовании.

В целом технология шлакощелочных бетонов сходна с традиционными технологиями цементного бетона. Это позволяет без значительных затрат на техническое перевооружение перевести производство железобетонных конструкций и бетонных изделий на основе портландцемента на аналогичные изделия из шлакощелочного бетона или бетона на основе других видов вяжущих щелочной активации, а именно минерально-щелочных, геотрашковых, геосинтетических, геополлимерных и др.

Расчеты Л.И. Дворкина затрат на производство шлакощелочных вяжущих марок 600...1200 и портландцемента марки 600 показывают, что у шлакощелочных вяжущих по сравнению с портландцементом ниже: себестоимость – в 1,7...1,9 раза, удельный расход топлива – в 3...5 раз, электроэнергии – в 2 раза, приведенные затраты – до 2...2,5 раза.

2.4.2. Технология производства минерально-шлаковых материалов

Технология получения минерально-шлаковых строительных материалов была предложена учеными Пензенского ГУАС под руководством В.И. Калашникова и В.Л. Хвастунова. Важным отличием данной технологии от технологии шлакощелочных вяжущих является снижение расхода щелочного активатора за счет уменьшения водовяжущего отношения и использования в составе до 40 % глинистого, карбонатного и другого сырья на основе осадочных горных пород – опок, глауконитовых песчаников, халцедонов и т.д.

Производство минерально-шлаковых материалов осуществляется по технологической схеме (рис. 2.10), основные этапы которой включают: доставку исходных компонентов, в некоторых случаях подсушку, дозировку, измельчение, перемешивание, дополнительную обработку, формирование и твердение во влажных условиях при температуре 45...55 °С, складирование готовой продукции.

В качестве сырья для изготовления минерально-шлаковых изделий могут использоваться: гранулированные металлургические шлаки, отходы камнедробления горных пород (карбонатных, силицитовых), гравелиты (отсевы ПГС фракции 5...40 мм), мелкие наполнители – кварцевый песок, фракционированные отходы камнедробления горных пород, отвалы доменные шлаки и т.д., щелочные отходы или товарные щелочи.

На рис. 2.11 представлена технологическая схема производства опочно- и карбонатно-шлаковых строительных материалов и изделий.

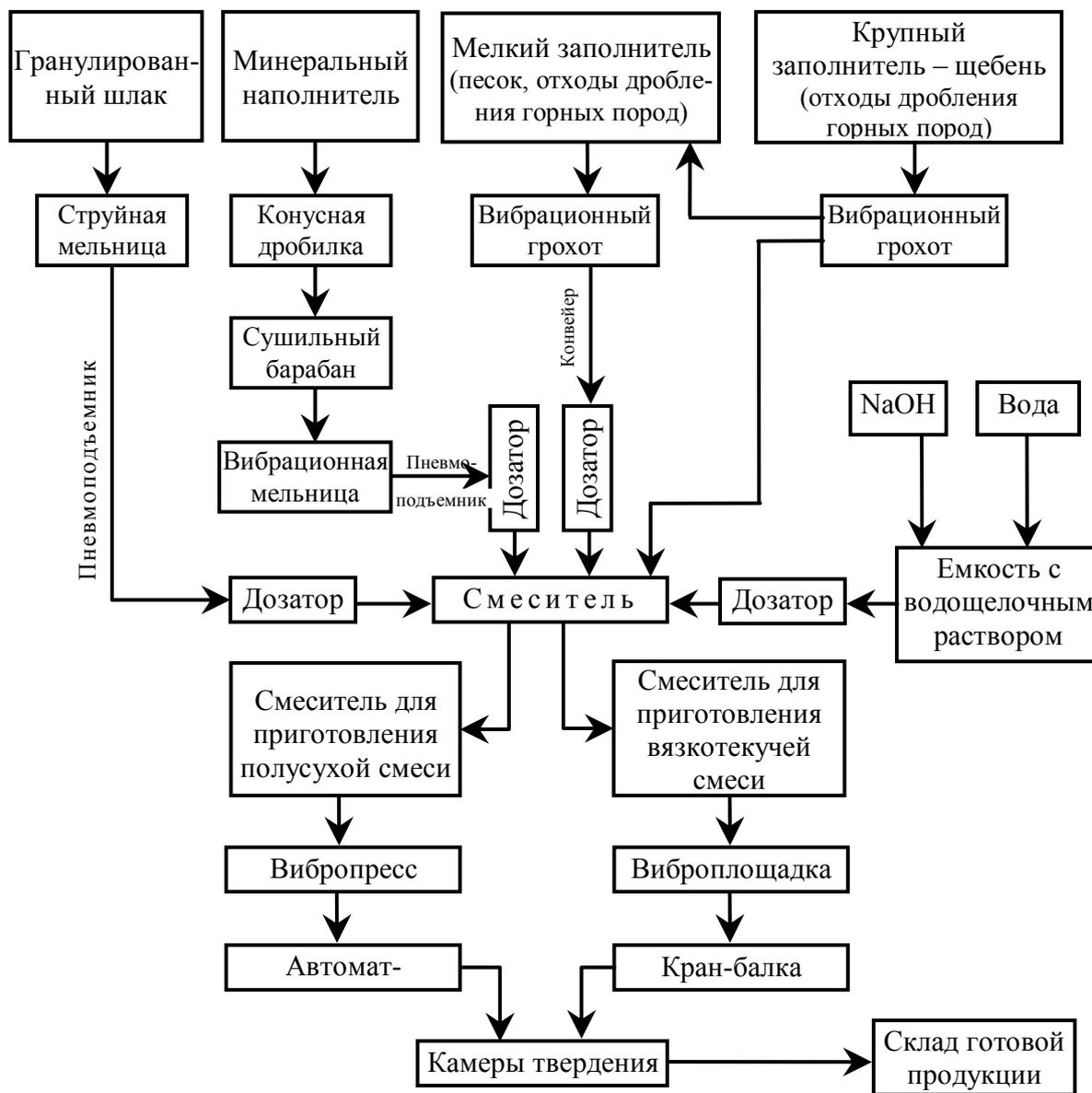


Рис. 2.10. Технологическая схема производства минерально-шлаковых строительных материалов

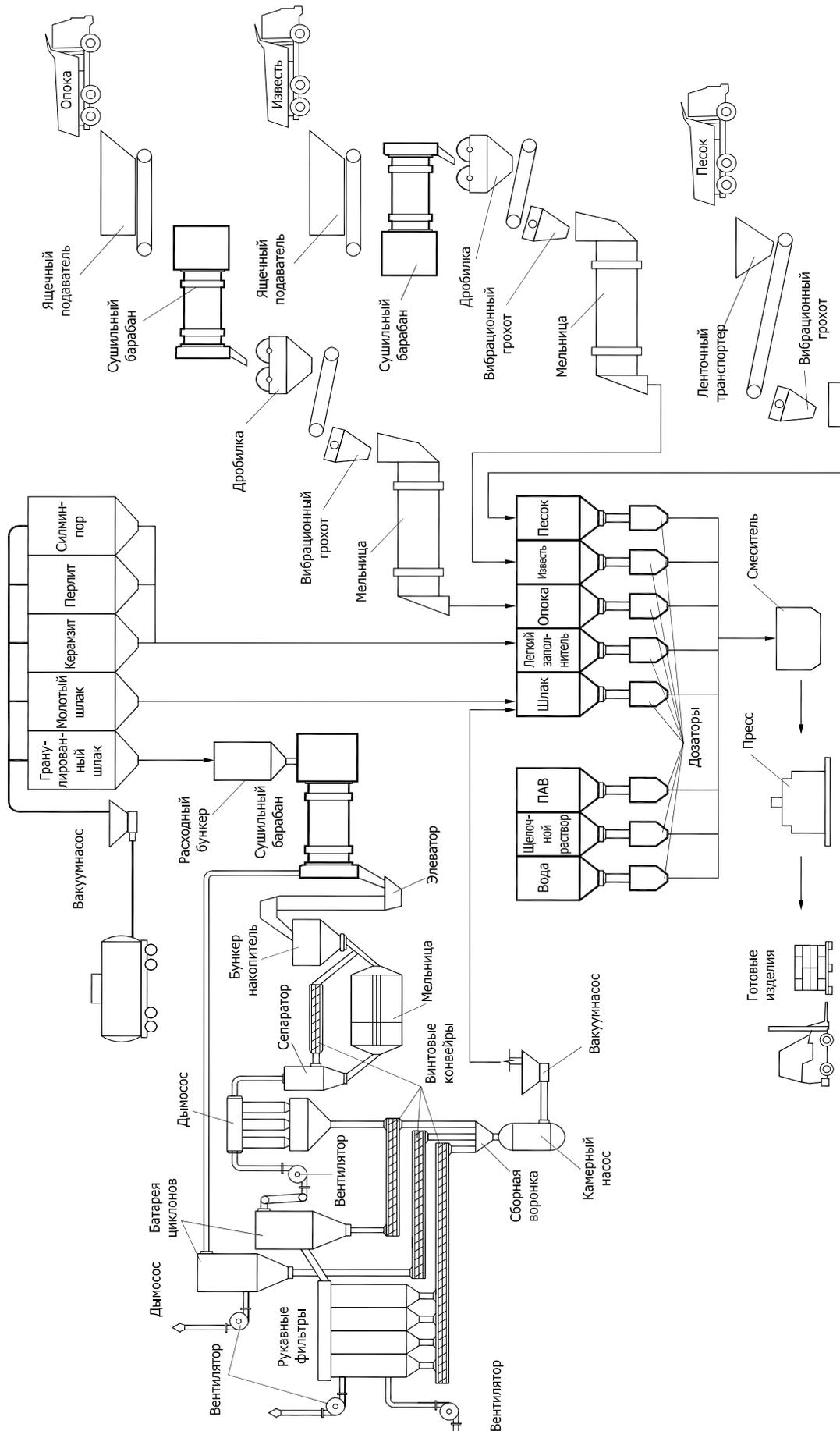


Рис. 2.11. Технологическая схема изготовления безобжиговых опочно- и карбонатно-шлаковых строительных материалов и изделий

На стадии обработки исходных материалов сырье (шлак, минеральные наполнители и заполнители, добавки) по системе конвейеров поступает в бункера-накопители, находящиеся в цехе. Гранулированный металлургический шлак из бункера-накопителя через дозатор-питатель подается по ленточному конвейеру в струйную мельницу, где происходит помол его до удельной поверхности $S_{уд}=300...350 \text{ м}^2/\text{кг}$. Кроме того, в струйной мельнице осуществляется процесс сушки материалов. После этого шлак с помощью пневматического подъемника по системе трубопроводов направляется через циклон в бункер, предназначенный для накопления и загрузки в смеситель.

Параллельно обрабатывается минеральный наполнитель, который из бункера-накопителя через дозатор поступает на первичную обработку, где происходит дробление, а затем в сушильный барабан, откуда по конвейеру – в вибрационную мельницу. После этого молотый наполнитель с удельной поверхностью $S_{уд}=300...350 \text{ м}^2/\text{кг}$ с помощью пневматического подъемника через циклон поступает в бункер, откуда он дозируется в смеситель.

Мелкозернистые наполнители из бункера-накопителя через дозатор подаются в смеситель, где происходит их предварительное перемешивание с другими компонентами смеси. В смесителе, куда поступают все материалы, происходит предварительное смешивание в сухом состоянии.

В технологической схеме предусмотрены два винтовых конвейера. Один конвейер подает смесь в смеситель для изготовления крупногабаритных изделий посредством виброуплотнения, другой конвейер подает смесь для изготовления мелкоштучных вибропрессованных изделий. В смесителе происходит перемешивание сухих компонентов с водощелочным раствором. Водощелочной раствор дозируется из расходного бака по системе трубопроводов. Приготовленная смесь через бункер и дозаторы поступает в формующие агрегаты, где происходит непосредственное формование изделий.

При изготовлении мелкоштучных изделий смесь подается в бункер и через дозаторы поступает в вибропрессующие агрегаты или прессы полусухого прессования. Удельное давление прессования находится в пределах 20...30 МПа. Готовые изделия автоматом-укладчиком укладываются на вагонетки. При производстве крупногабаритных изделий методом виброуплотнения предварительно подготовленная смесь подается в смеситель, куда также подается щелочной активатор, и она тщательно перемешивается. Далее смесь укладывается в подготовленную форму, которая затем перемещается на виброплощадку. Отформованные изделия подвергаются выдержке, а затем подаются в камеры твердения, в которых поддерживается температура 50...55 °С. После 6 часов выдержки изделия выгружают из камеры и транспортируют автопогрузчиком на склад готовой продукции.

2.4.3. Технологии композиционных шлакощелочных вяжущих

В Казанском ГАСУ в 2007 году была разработана технология получения композиционных шлакощелочных вяжущих и бетонов. Существенным отличием данной технологии от технологии традиционных шлакощелочных вяжущих является замещение части шлака цеолитсодержащими минеральными добавками (до 30 %). Кроме того, предложена технология производства жидкого стекла из цеолитсодержащих пород и его применения в технологии композиционных шлакощелочных вяжущих.

Технологическая схема по производству композиционных шлакощелочных вяжущих с добавкой отработанной формовочной смеси представлена на рис. 2.12.

В технологической схеме получения композиционных шлакощелочных бетонов согласно ТУ-574440-001-46140373–2007 «Композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолитсодержащими добавками затворителями из водных растворов соды, сульфата натрия, жидкого стекла из силикат-глыбы, жидкого стекла из цеолитсодержащей породы. Технические условия» предусмотрены следующие стадии: подготовка компонентов смеси (дробление, измельчение сырья, дозирование), приготовление раствора активатора, смешивание активатора с компонентами бетонной смеси, тепловая обработка изделий.

В помольном отделении доменный шлак измельчается в шаровой мельнице до дисперсности 300 м²/кг, загружается в мешки или отправляется в бетоносмесительное отделение. Таким же способом измельчается до дисперсности 200...800 м²/кг цеолитсодержащая добавка. После измельчения минеральная добавка также упаковывается в мешки или подается в бетоносмесительное отделение. Технологией предусматривается также возможность совместного измельчения доменного гранулированного шлака и минеральной добавки.

На подготовительном этапе приготавливают раствор щелочного активатора с концентрацией 10...20 % для соды кальцинированной и сульфата натрия и 10...30 % для жидкого стекла.

Для приготовления бетонной смеси в бетоносмесительный цех из расходных бункеров бетоносмесительного узла подаются щебень и песок, отвешенные на весовых автоматических дозаторах АД-1600-2БЦ для щебня и марки АД-800-2БП для песка. В бетоносмесителе принудительного действия в течение 2 минут щебень и песок перемешиваются. Затем из расходных бункеров в бетоносмеситель поступают отдозированные сухие компоненты вяжущего – шлак, регулятор схватывания (тетраборат натрия) и минеральная добавка, которые перемешиваются совместно с мелким и крупным заполнителем в бетоносмесителе в течение 5 минут. Затем в бетоносмеситель из бункера со щелочным активатором заливается раствор щелочного активатора, и смесь перемешивается в течение 3-5 минут. Из бетоносмесителя смесь поступает в формовочное отделение для

производства изделий. Заформованные изделия в формах подаются в пропарочную камеру для ускорения набора прочности, а после набора отпускной прочности поступают на склад готовой продукции.

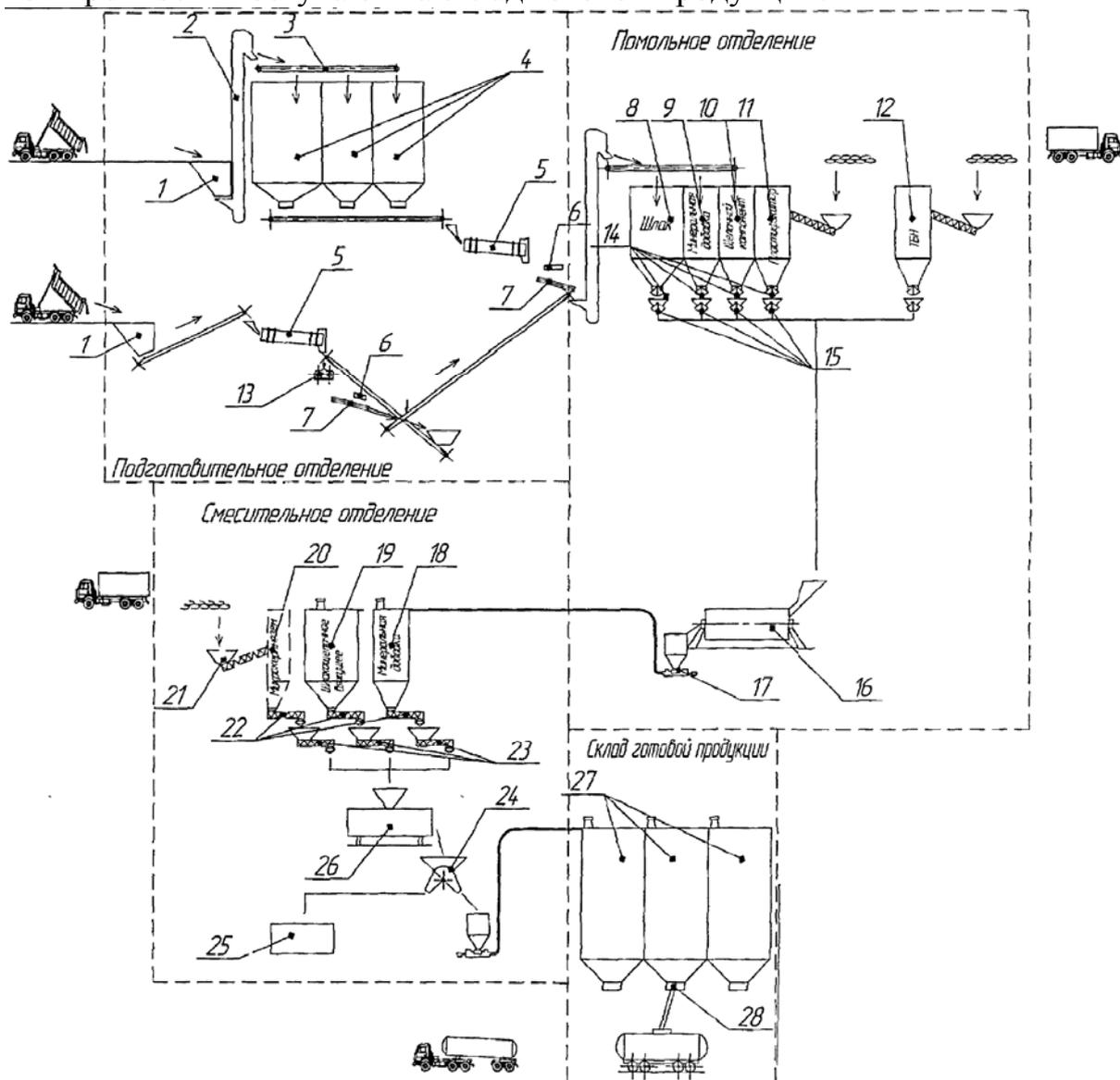


Рис. 2.12. Технологическая схема по производству композиционных шлакощелочных вяжущих с добавкой отработанной формовочной смеси:
 1 – приемный бункер сырья; 2 – элеватор; 3 – ленточный конвейер; 4 – склад сырья; 5 – сушильный барабан; 6 – магнитный сепаратор; 7 – сито-грохот;
 8 – расходный бункер шлака; 9 – расходный бункер минеральной добавки;
 10 – расходный бункер щелочного компонента; 11 – расходный бункер пластификатора; 12 – расходный бункер регулятора схватывания;
 13 – вальцы для измельчения; 14 – затворы; 15 – весовой дозатор;
 16 – мельница; 17 – пневмотранспорт; 18 – расходный бункер минеральной добавки; 19 – расходный бункер шлакощелочного вяжущего; 20 – расходный бункер микрокремнезема;
 21 – приемное устройство; 22 – шнек; 23 – дозатор весовой и шнек; 24 – воронка поворотная; 25 – упаковочная машина; 26 – смеситель; 27 – склады силосного типа; 28 – пневморазгрузатель

2.4.4. Технология получения геополимерных материалов

Производство геополимерных материалов строительного назначения – одно из наиболее перспективных направлений развития энерго- и ресурсосберегающих технологий.

На первых стадиях развития геополимеров для их получения на базе природного алюмосиликатного сырья предусматривались предварительное измельчение сырья до удельной $300...320 \text{ м}^2/\text{кг}$ и последующий обжиг при температуре $700...750 \text{ }^\circ\text{C}$. После этого полученное вяжущее перемешивалось с заранее приготовленным щелочным раствором и формовались бетонные изделия. В качестве природного алюмосиликатного сырья использовались каолины или полевошпатовые горные породы (рис.2.13).

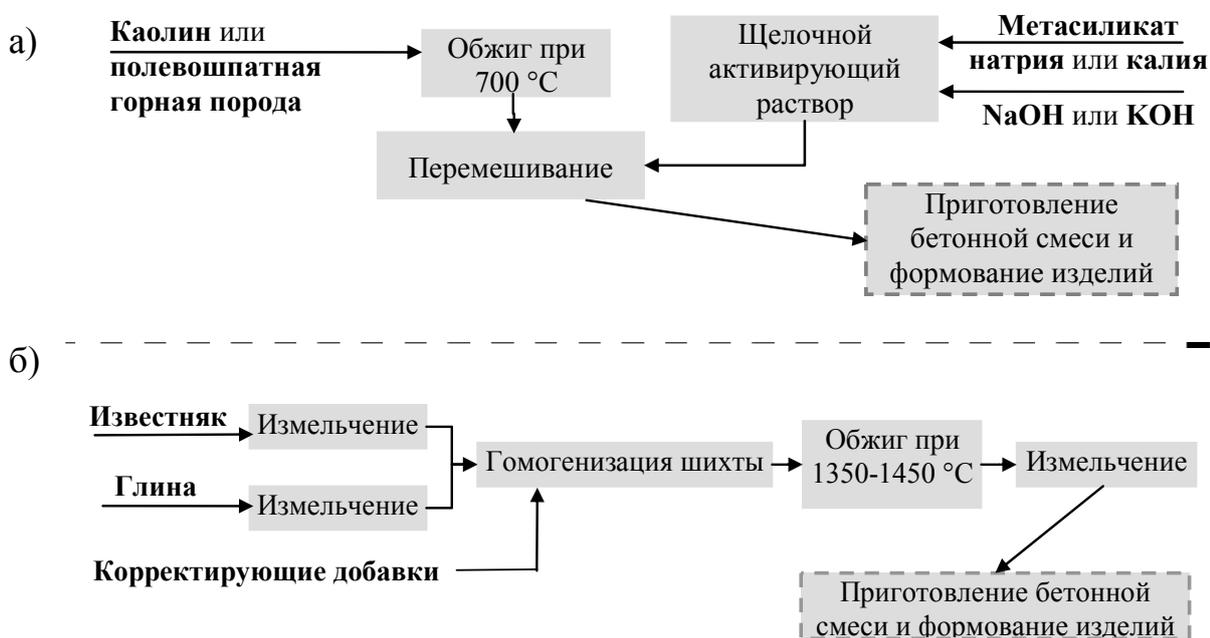


Рис.2.13. Схемы получения различных вяжущих: геополимерного на начальных этапах развития технологии (а) и портландцемента (б)

Сопоставление энергетических затрат показывает, что для получения геополимерных вяжущих требуется затратить в два раза меньше энергии (рис.2.14). Наибольшая доля энергетических затрат при производстве геополимеров приходится на получение активатора твердения, в состав которого входит метасиликат натрия или калия (растворимое стекло). Этот компонент вяжущего получают на специализированных предприятиях в процессе высокотемпературной варки. Получение метасиликата непосредственно не входит в технологию производства геополимерного вяжущего,

но в связи с тем, что этот процесс является энергоемким, в расчетах энергозатраты на получение метасиликатов щелочных металлов были учтены.

Замещение портландцемента геополимерными вяжущими позволяет достичь ресурсосберегающего эффекта за счет замены карбонатного сырья, которое при обжиге теряет почти половину своей массы в результате выделения углекислого газа (рис. 2.14, б). С учетом этого ресурсозатраты при получении 1 тонны геополимерного вяжущего составляют примерно 1,1 тонны, что в 1,7 раза меньше, чем при производстве портландцемента.

Технология получения геополимерных материалов относится к ресурсосберегающим технологиям. При производстве геополимерных вяжущих выбросы углекислого газа в атмосферу в 3...4,5 раза ниже, чем при производстве портландцемента (рис.2.14, в).

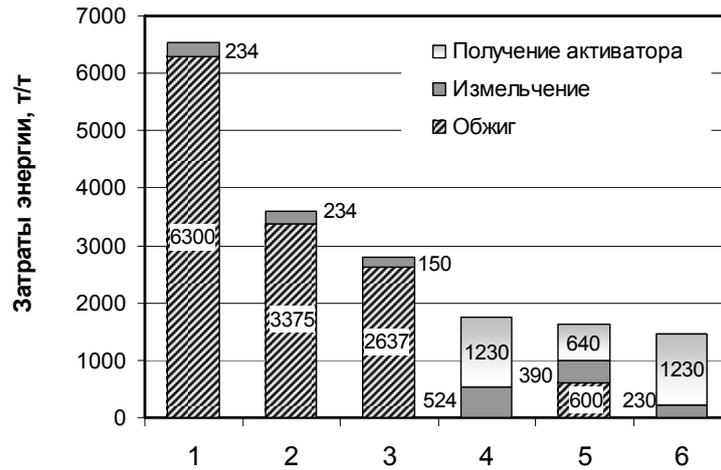
Геополимерные материалы по исходному сырью классифицируются на следующие виды:

- метакаолиновые;
- зольные;
- шлаковые;
- на основе горных пород.

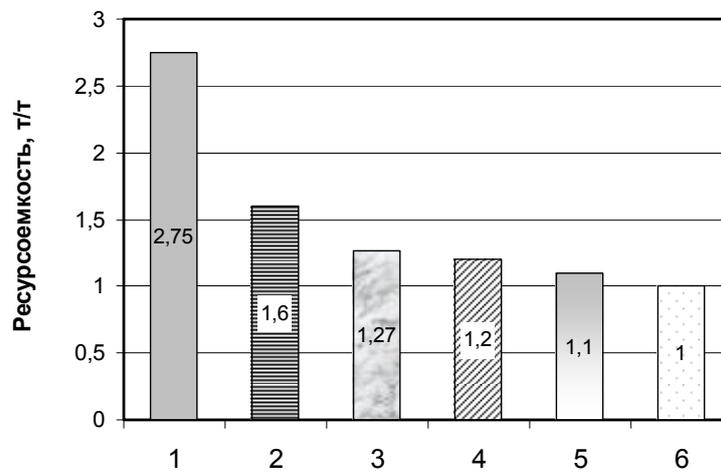
В нашей стране развитие вяжущих на основе активированных шлаков и зол ведется уже несколько десятилетий. Наиболее часто эти материалы активируются добавками извести, гипса, портландцемента, а также щелочей и жидких стекол.

Большой объем исследований магматических горных пород в качестве основного компонента вяжущего, выполненных в Пензенском ГУАС, позволил разработать основы их технологии. Для обозначения этих материалов используется термин «минерально-щелочное вяжущее». Зарубежными исследователями также ведутся исследования в этом направлении. В научно-технических публикациях за рубежом для таких вяжущих используется термин «геополимер на основе горных пород» (Rock Based Geopolymer).

а)



б)



в)

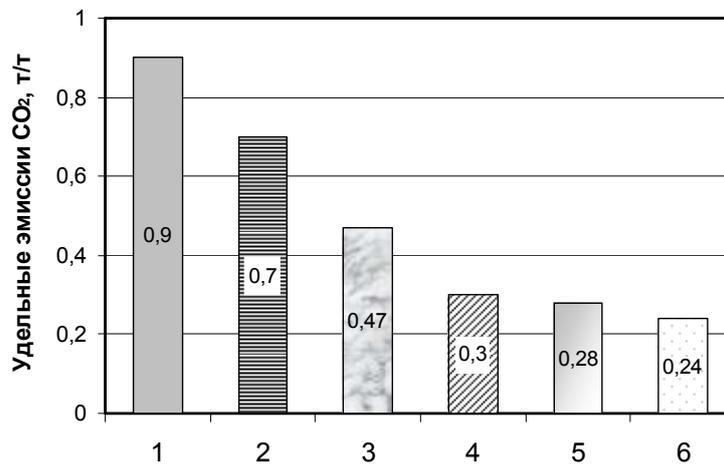


Рис. 2.14. Затраты энергии (а) и сырья (б), а также эмиссия углекислого газа (в) при получении различных видов строительных материалов:
 1 – портландцемент (мокрый способ); 2 – портландцемент (сухой способ);
 3 – кирпич; 4 – шлакощелочное вяжущее; 5 – геополимерное вяжущее, полученное по традиционной технологии; 6 – минерально-щелочное геополимерное вяжущее

Технология получения минерально-щелочного вяжущего и бетона.
 Технология производства бетонных изделий на минерально-щелочном вяжущем состоит из двух этапов: на первом этапе осуществляется измельчение компонентов минерально-сырьевой смеси, на втором – смешивание измельченных компонентов вяжущего с активирующим раствором и заполнителем. Технологическая схема производства бетона на основе такого вяжущего приведена на рис. 2.15.

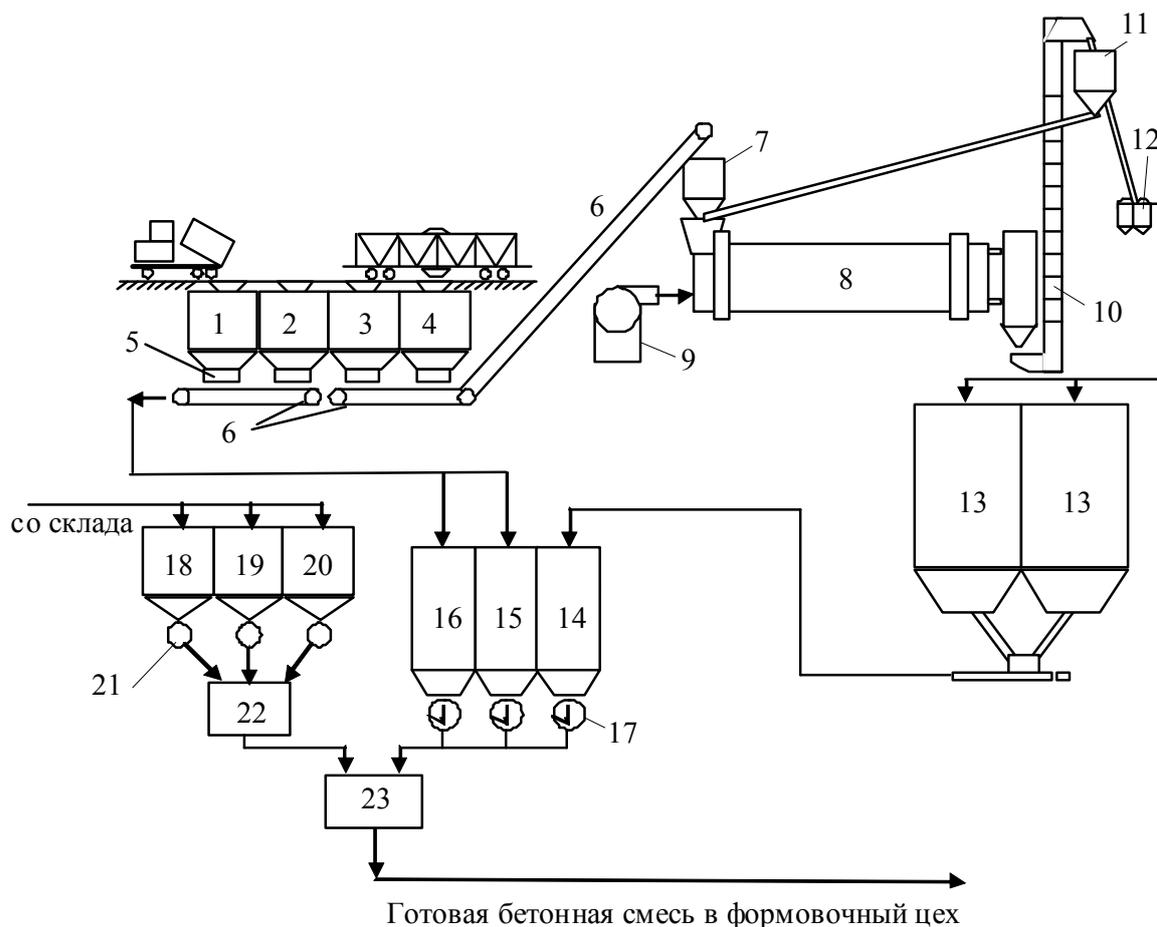


Рис. 2.15. Технологическая схема производства бетона на основе минерально-щелочного вяжущего:

- 1, 2, 3, 4 – приемные бункера гранитного щебня, отсеков камнедробления и шлака, соответственно; 5 – дозаторы, 6 – ленточный конвейер; 7 – расходный бункер над мельницей; 8 – шаровая мельница замкнутого цикла; 9 – топка; 10 – элеватор; 11 – центробежный сепаратор; 12 – пневмокамерный насос;
- 13 – силосы измельченного минерально-шлакового порошка;
- 14, 15, 16 – расходные бункера вяжущего, мелкого и крупного заполнителя; 17 – дозаторы сухих компонентов состава бетона;
- 18, 19, 20 – расходные бункера жидкого стекла, раствора щелочи и воды; 21 – дозаторы компонентов растворов и воды;
- 22 – смеситель компонентов активатора; 23 – бетоносмеситель

В качестве основного компонента минерально-щелочного вяжущего используются измельченные горные породы магматического происхождения (см. подразд. 2.2.3). Для снижения затрат на поиск, разведку и разработку этих полезных ископаемых необходимо использовать огромные запасы добычи и переработки этих пород. Только при дроблении щебня ежегодно образуется несколько миллионов тонн дисперсных отходов, которые практически не используются и накапливаются в отвалах. За многие годы добычи щебня вблизи карьеров скопились десятки миллионов тонн отходов дробления. Применение этих отходов в производстве минерально-щелочных вяжущих не только обеспечит предприятия дешевым сырьем, но и позволит решить одну из экологических проблем, связанных с добычей полезных ископаемых.

Другим источником сырья для минерально-щелочного вяжущего являются отходы обогащения руд – хвосты. Эти материалы также находятся в измельченном состоянии, что позволяет значительно сократить расходы энергии на их помол. Объемы накопившихся хвостов составляют сотни миллионов тонн.

Кроме горных пород в состав безобжигового вяжущего входит доменный гранулированный шлак в количестве 10...25 % от массы вяжущего. Добавка шлака является важным компонентом вяжущего, так как она обеспечивает повышение прочности; кроме того, вяжущее без этой добавки твердеет только в условиях тепловой обработки. Но самое главное, введение в состав шлаков позволяет получить водостойкое вяжущее. Без добавки шлака коэффициент размягчения находится в интервале от 0,1 до 0,5, в зависимости от горной породы, а при введении его в оптимальном количестве вяжущее после продолжительного насыщения водой не теряет прочности.

Для снижения транспортных затрат при выборе места размещения производства минерально-щелочного вяжущего необходимо учитывать расстояние до предприятий по добыче щебня или обогащения руды, металлургических комбинатов-поставщиков шлаков и потребителей вяжущих и бетонных изделий на их основе.

В качестве активатора твердения минерально-щелочного вяжущего используется натриевое жидкое стекло с силикатным модулем 1,3...1,6. Жидкое стекло с таким низким модулем получают из товарного стекла с модулем 2,2...3 путем введения в его состав необходимого количества NaOH. Расход активатора в пересчете на сухое вещество составляет 10...13 %.

Твердые компоненты вяжущего и бетона поступают на предприятие по производству минерально-щелочного вяжущего и бетона автомобильным (обычно это песок) и железнодорожным транспортом (крупный заполнитель, отсев камнедробления, шлак) и выгружаются в соответствующие приемные бункера 1-4 (см. рис. 2.15).

Гранулированный доменный шлак и отходы добычи гранита, находящиеся на складе в бункерах 3, 4, дозируются 5 и подаются ленточным конвейером 6 в расходный бункер 7 шаровой мельницы 8. После измельчения в шаровой мельнице одновременного помола и сушки топочными газами из подтопка 9 сырьевые компоненты поступают в элеватор 10, подающий порошок в центробежный сепаратор 11. Тонкие частицы транспортируются пневмокамерным насосом 12 в силосы 13, грубые частицы возвращаются на домол. Тонкоизмельченный минерально-шлаковый порошок из силосов транспортируется пневмовинтовым насосом в расходный бункер 14 бетоносмесительного узла, в котором также размещаются расходные бункера песка 15 и щебня 16. Находящиеся в расходных бункерах 18, 19, 20 жидкое стекло, щелочь и вода дозируются дозатором 21, подаются в смеситель активатора 22, где они перемешиваются. Приготовленный активатор поступает в бетоносмеситель 23, в который сначала подается минерально-шлаковый порошок из расходного бункера 14, отвешенный дозатором 17, а затем из расходных бункеров 15, 16 поступает мелкий и крупный заполнитель. Готовая бетонная смесь направляется в бетоносмесительный цех или отгружается стороннему потребителю.

Экономическая эффективность производства строительных материалов на минерально-щелочном вяжущем. Строительство нуждается в относительно дешевых и в то же время качественных и долговечных материалах. Промышленность строительных материалов является отраслью, для которой вопросы ресурсосбережения и энергосбережения особенно актуальны. Доля затрат на сырье и энергию в себестоимости готовой продукции составляет 30...40 %. Особенно велики затраты на каждую дополнительно произведенную тонну сырья. В этих условиях привлечение в качестве сырья для производства строительных материалов многотоннажных промышленных отходов может принести значительный экономический эффект.

Экономический эффект, получаемый от утилизации отходов в производстве строительных материалов, складывается из многих факторов. Наиболее значимым из них является стоимость сырьевых материалов. Минерально-щелочное вяжущее изготавливается на основе отходов производства; поэтому эффективность производства на его основе строительных материалов обуславливается двумя факторами: стоимостью материала и платой за утилизацию отходов.

Замена цемента на минерально-щелочное вяжущее не приводит к значительным изменениям технологии производства железобетонных конструкций; поэтому основной экономический эффект может быть получен за счёт снижения стоимости вяжущего. Далее рассмотрим расчет стоимости минерально-щелочного вяжущего и калькуляцию расчета стоимости бетона на основе минерально-щелочного вяжущего (табл. 2.1) в

сравнении с калькуляцией стоимости бетона на основе портландцемента (табл. 2.2).

Т а б л и ц а 2.1

Калькуляция полной себестоимости 1 м³ бетона В30
на основе минерально-щелочного вяжущего

№ п/п	Наименование компонентов	Единица измерения	Цена за единицу измерения	Норма расхода, кг	Затраты на 1 м ³
Вяжущее					
	Отход добычи гранита	т	320*	0,621*	401,3*
	Шлак	т	400	0,196	191,3
	Жидкое стекло	т	10000	0,163	1630,0
	NaOH	т	22000	0,02	440,0
	Σ				2662,6
Бетон					
1	Щебень гранитный	м ³	1700	1166	1321,5
	Песок сурский	м ³	400	672	179,2
	Гранит молотый	т	646,4	311	201,0
	Шлак молотый	т	672	98	65,9
	ЖС	т	10000	78	780
	NaOH	т	22000	15,7	345,4
	Вода	м ³	24	100	2,4
	Итого				2895,4
2	Электроэнергия	кВт·ч	4,8	20	96
3	Основная заработная плата	руб.			445,5
4	Дополнительная заработная плата (10 % от п.3)	руб.			44,55
5	Социальное страхование (26 % от (п.3+п.4))	руб.			127,4
6	Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования (70 % от п.3)	руб.			311,9
7	Цеховые расходы (60 % от п.3)	руб.			267,3
8	Общезаводские расходы (80 % от п.3)	руб.			356,4
9	Прочие расходы (1,2 % от Σп.1+...+п.8)	руб.			54,5
10	Итого заводская себестоимость (Σп.1+...+п.9)	руб.			4598,9
11	Внепроизводственные расходы 1,5 %	руб.			69,0
12	Полная себестоимость (п.10+п.11)	руб.			4667,9

* Расход компонентов и их стоимость на 1 тонну вяжущего.

Таблица 2.2

Калькуляция полной себестоимости 1 м³ бетона В30
на основе ПЦ по ОНТП 07–85

№ п/п	Наименование расходов	Единица измерения	Цена за единицу измерения	Норма расхода, кг	Затраты на 1 м ³
1	Щебень гранитный	м ³	1700	1350	1530
	Песок сурский	м ³	400	675	180
	Цемент М500	т	4200	400	1680
	Вода	м ³	24	200	4,8
	Итого				
2	Электроэнергия	кВт·ч	4,8	20	96
3	Основная заработная плата	руб.			445,5
4	Дополнительная заработная плата (10 % от п.3)	руб.			44,6
5	Социальное страхование (26 % от (п.3+п.4))	руб.			127,4
6	Затраты на содержание и эксплуатацию оборудования (70 % от п.3)	руб.			311,6
7	Цеховые расходы (60 % от п.3)	руб.			267,3
8	Общезаводские расходы (80 % от п.3)	руб.			356,4
9	Прочие расходы (1,2 % от Σп.1+...+п.8)	руб.			60,5
10	Итого заводская себестоимость (Σп.1+...+п.9)	руб.			5104,3
11	Внепроизводственные расходы 1,5 %	руб.			76,6
12	Полная себестоимость (п.10+п.11)	руб.			5180,9

Фонд заработной платы складывается из основной заработной платы, дополнительной заработной платы, отчислений на социальное страхование. Основная заработная плата включает тарифную часть заработной платы и доплаты. Дополнительная заработная плата составляет 10 % от основной заработной платы. Отчисления на социальное страхование равняются 26 % от суммы основной и дополнительной заработной платы.

Расчет заработной платы на изготовление 1 м³ бетона:

$$T_{\text{ф}} = 95,19 \cdot 2,6 = 247,5 \text{ руб./м}^3,$$

$$D_{\text{опл}} = 247,5 \cdot 0,8 = 198 \text{ руб./м}^3,$$

$$\text{Осн ЗП} = 247,5 + 198 = 445,5 \text{ руб./м}^3,$$

$$\text{Доп ЗП} = 445,5 \cdot 0,1 = 44,55 \text{ руб./м}^3,$$

$$\text{Соцстрах} = (445,5 + 44,55) \cdot 0,26 = 127,4 \text{ руб./м}^3.$$

Калькуляция себестоимости бетонов класса В 20 на основе портландцемента и минерально-щелочного вяжущего приведена в табл. 2.2.

Экономическая эффективность производства бетона на основе минерально-щелочного вяжущего по сравнению с бетоном на основе портландцемента рассчитывается по формуле

$$\mathcal{E} = C_1 - C_2,$$

где \mathcal{E} – эффективность;

C_1 – себестоимость портландцементного бетона;

C_2 – стоимость бетона на минерально-щелочном вяжущем.

Таким образом, себестоимость 1 м³ бетона на основе минерально-щелочного вяжущего по сравнению с бетоном на портландцементе уменьшилась на 512 руб., т.е. на 10 %. Себестоимость бетона на основе минерально-щелочного вяжущего может быть существенно понижена, если изготавливать бетон из отсевов камнедробления фракции 0-10 мм. В этом случае исключается потребление фракционированного щебня. В целом снижение себестоимости бетонов классов В20, В30 составляет 8...12 %.

Оценка экологической эффективности производства минерально-щелочного вяжущего. В настоящее время на карьерах нерудной промышленности России накопились колоссальные объемы отсевов камнедробления. На каждую тонну кондиционного щебня приходится 0,23...0,28 т отсевов камнедробления фракции 0-5 мм. Доля потребления их в производстве строительных материалов ничтожно мала. Использование отходов на рекультивацию также незначительно.

Экологическую эффективность материалов, полученных с использованием минерально-щелочного вяжущего, по сравнению с материалами на основе портландцемента подтверждают также данные (табл. 2.3) по расходу энергии, потребляющейся на их изготовление.

Т а б л и ц а 2.3

Расход энергетических затрат при производстве 1 тонны
минерально-щелочного вяжущего марки М500

Технологические операции	Расход сырья на 1 тонну вяжущего		Потребность в энергии		
	Сырье	Потребность, тонны	кВт·ч/т	кВт·ч	ГДж
Помол в шаровой мельнице	Гранит	0,621	59,4	36,9	0,13
	Шлак	0,196	104,9	20,6	0,07
Получение активатора	Жидкое стекло	0,163	1785,2	291	1,05
	NaOH	0,02	2850,1	57	0,21
	Σ	1	4799,6	405,5	1,46

Статьи расхода энергии на получение жидкого стекла, гидроксида натрия, измельчение шлака и гранита принимаются из литературных источников.

Согласно данным, приведенным в табл. 2.3, на производство 1 тонны минерально-щелочного вяжущего затрачивается 405 кВт·ч энергии, при этом более половины этих затрат приходится на приготовление жидкого стекла.

При выработке 1 кВт·ч электроэнергии в окружающую среду выбрасывается примерно 0,61 кг углекислого газа. Значит, при производстве 1 тонны минерально-щелочного вяжущего в атмосферу выделяется $405,5 \times 0,61 = 247,4$ кг, или 0,247 тонны CO_2 , что сопоставимо с количеством углекислого газа, образующегося при производстве геополимерного цемента, и приблизительно в 3-4 раза меньше, чем при получении портландцемента.

В центральной части России основным поставщиком щебня для строительства является ОАО «Павловскгранит» (Воронежская область), которое ежегодно производит порядка 15 млн тонн горных пород. При добыче и переработке щебня примерно четвертая часть идет в отходы. Результаты наших исследований убедительно доказали, что магматические горные породы, а также отходы их добычи могут использоваться для получения минерально-щелочных вяжущих.

По существующим нормативным документам (Инструктивно-методические указания по взиманию платы за загрязнение окружающей природной среды в ред. Приказа Госкомэкологии РФ от 15.02.2000, №77), размеры платы за размещение отходов в пределах установленных природопользователю лимитов определяются путем умножения количества отходов на коэффициенты ставок, учитывающих класс опасности отхода, уровень инфляции и уровень экологичности региона. Размер платы за размещение отходов рассчитывается по формуле

$$P_{\text{отх}} = K_{\text{экол}} \times M_{\text{факт}} \times H_{\text{баз}} \times K_{\text{инф}} \times K_{\text{пл}},$$

где $P_{\text{отх}}$ – размер платы за отход (руб.);

$K_{\text{экол}}$ – коэффициент экологической ситуации в области

$K_{\text{экол}} = 2$ (Постановление Совета Министров РСФСР от 9.01.1991, №13), принят для Центрального района, в котором находится Воронежская область;

$M_{\text{факт}}$ – фактическое количество размещенного отхода, принимаем $M_{\text{факт}} = 1000$ тонн;

$K_{\text{инф}}$ – коэффициент инфляции в зависимости от класса опасности отходов, $K_{\text{инф}} = 1,46$ руб. (в ценах 2010 года) для отходов добычи нерудных полезных ископаемых 5-го класса опасности;

$K_{\text{пл}}$ – коэффициент платы за размещение отходов, принимаем $K_{\text{пл}} = 1$, так как отходы вывозятся на свалку или складироваться;

$N_{\text{баз}}$ – базовый норматив платы за 1 тонну (кубометр) отходов 5-го класса опасности, принимаем $N_{\text{баз}}=8$ руб./тонн, так как отходы относятся к 5-му классу опасности.

Тогда размер платы за размещение на территории Воронежской области отходов, образуемых при добыче и переработке щебня, составляет:

$$P_{\text{отх}} = 2 \cdot 1000 \cdot 8 \cdot 1,46 \cdot 1 = 23360 \text{ руб./1000 тонн отходов.}$$

Вовлечение в хозяйственный оборот многотоннажных отходов горных пород для получения минерально-щелочных вяжущих позволит карьерам и горно-обогатительным комбинатам сократить площади, занятые отвалами, или вовсе отказаться от размещения отходов и тем самым существенно снизить издержки производства.

2.4.5. Перспективные направления использования зол и шлаков в строительной индустрии

Золы ТЭС и металлургические шлаки по химическому составу близки к портландцементу; они, как и цемент, прошли высокотемпературную обработку, но, несмотря на близкий химический состав, по минералогическому составу от него значительно отличаются. В отличие от портландцемента золы и шлаки самостоятельно не твердеют, но при активации они проявляют вяжущие или пуццоланические свойства.

Золы и шлаки являются перспективным сырьем для модернизации технологии различных материалов. Основное направление использования сталеплавильных шлаков – получение заполнителей бетона, а доменных – производство шлакопортландцемента и различных видов вяжущих щелочной активации. Золы, в зависимости от химико-минералогического состава, используются по трем основным направлениям: в качестве минеральной добавки при производстве портландцемента, как компонент вяжущего автоклавного твердения и добавки в сырьевую шихту при производстве искусственных пористых заполнителей.

Технологии получения газосиликатных изделий. Перспективным направлением утилизации золошлаковых отходов ТЭС считается их применение в производстве ячеистых бетонов автоклавного твердения. Основной фазой, определяющей состав золы, является стекловидное вещество, а не кристаллический кварц, как в песке; ее активность в безавтоклавных ячеистых бетонах выше, чем у песка.

В технологии заводского производства изделий из ячеистого золобетона известны три направления, отличающиеся способом ухода за бетоном после формования.

Безавтоклавный способ характеризуется электропрогревом или влажностной обработкой на тепловых стендах и в пропарочных камерах.

При двухстадийном твердении газобетонные изделия в формах выдерживают в пропарочной камере, пока они не достигнут распалубочной прочности; затем их подают в автоклав.

При одностадийном процессе автоклавного твердения бетон выдерживают в автоклаве при температуре 174...180 °С и давлении 8...12 Па, что значительно сокращает время технологического процесса.

На рис. 2.16 представлена технологическая схема производства газосиликатных изделий – автоклавных газозолобетонных панелей на базе золы сухого отбора.

В соответствии со схемой, представленной на рис. 2.16, технология изготовления газосиликатных изделий следующая: из подаваемой пневмотранспортом в бункера золы треть идет на изготовление вяжущего. С этой целью ее совместно с дробленой известью подвергают помолу в шаровой мельнице. Полученное вяжущее смешивают с немолотой золой в соотношении 1:1 по массе в гомогенизаторах.

Широкое распространение технология газосиликатных изделий на основе бесцементного зольного вяжущего из золы ТЭЦ-17 получила в 70-80-е годы прошлого столетия, когда в Московской области на Ступинском заводе ячеистых бетонов велось серийное изготовление газосиликатных изделий. Строительство школьных зданий, детских садов и яслей в Московской области осуществлялось с использованием наружных стеновых панелей из армированного газосиликата. Эти конструкции применялись при строительстве ряда крупных промышленных объектов, в частности зданий аэропорта Домодедово и др. Надежность ограждающих конструкций из ячеистого золобетона прошла широкую производственную проверку на многих ответственных объектах.

Технология получения зольного керамзита. Глинозольный керамзит – это продукт вспучивания и спекания во вращающейся печи гранул, сформованных из смеси глин и зол ТЭС, где зола составляет 10...80 % всей массы сырья. Для производства глинозольного керамзита можно использовать золу, добываемую в золоотвалах от пылевидного сжигания торфа, бурого и каменных углей, и легкоплавкие глинистые породы. Производство глинозольного керамзита может осуществляться на действующих керамзитовых предприятиях при различных способах подготовки шихты. Для того чтобы производить глинозольный керамзит, на предприятии должно быть проведено техническое перевооружение: необходимо дополнительно оборудовать закрытый склад с отдельным хранением золы и глины; установить дозирующие устройства для золы, глины и добавок, а также оборудование для качественной гомогенизации двухкомпонентной, а при использовании добавок – многокомпонентной шихты.

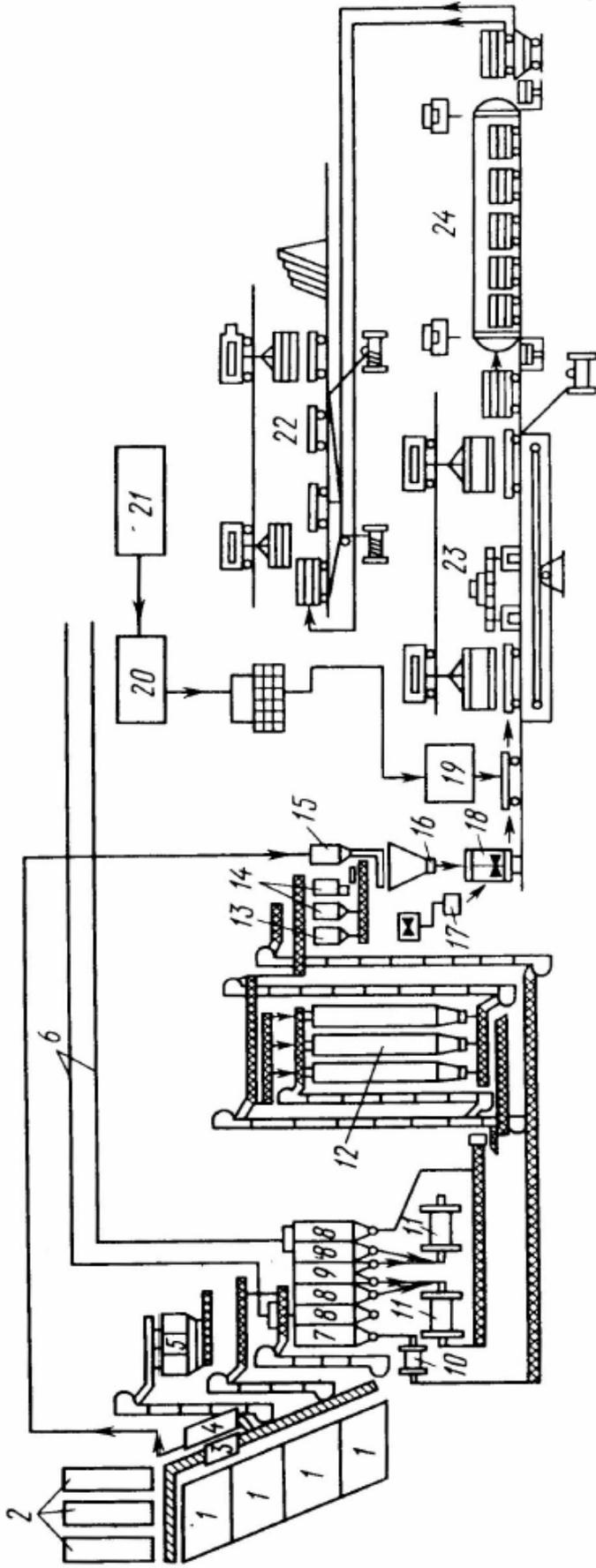


Рис. 2.16. Технологическая схема производства газосиликатных изделий:

- 1 – открытый склад известнякового, гипсового камня, угля и аглопорита; 2 – дробилка для комовой извести и гипсового камня; 4 – сушильный барабан для гипсового камня; 5 – силосы для хранения негашеной извести; 6 – золопровод с ТЭС; 7 – расходный бункер гипсового камня; 8 – бункера для золы; 9 – расходный бункер негашеной извести; 10 – шаровая мельница для гипса; 11 – шаровые мельницы совместного помола извести и золы; 12 – гомогенизаторы; 13 – бункер молотого гипсового камня; 14 – бункера известково-золевой смеси; 15 – бункер для аглопорита; 16 – весовой дозатор; 17 – установка для приготовления водно-алюминиевой суспензии; 18 – самоходная газобетонемешалка; 19 – пост очистки, смазки, укладки фактурного слоя и арматурных каркасов в формы крупногабаритных изделий; 20 – отделение антикоррозийной защиты закладных деталей и арматурных каркасов; 21 – арматурное отделение; 22 – распалубочное отделение и склад готовой продукции; 23 – резательная машина; 24 – автоклавы

При использовании золы в качестве добавки к глине увеличивается количество органических примесей в сырье и повышается его вспучиваемость. Если запасы вспучиваемого глинистого сырья ограничены, а золоотвалы находятся в непосредственной близости от заводов, то золу ТЭС целесообразно использовать в качестве основного компонента керамзитовой сырьевой смеси. Свойства глинозольного керамзита зависят от вида и соотношения в шихте глинистого и зольного компонентов.

Технология подготовки гранул глинозольного керамзита для обжига состоит из следующих переделов (рис.2.17):

- комовую глину фракции 80...100 мм грейферным краном загружают в приемный бункер дисковой дробилки, где измельчают до 40...60 мм и далее направляют на вальцы грубого помола, а затем на вальцы тонкого помола;
- измельченная до крупности 2...3 мм глина поступает на ленточный конвейер, на который с ленточного питателя поступает из бункера зола;
- молотая глина и зола перемешиваются в глиномешалке с пароувлажнением и еще раз в глиномешалке открытого типа;
- на барабанном грохоте золошлаковую смесь рассеивают для удаления посторонних примесей;
- на дырчатых вальцах формируют цилиндрические гранулы диаметром 14 и длиной 20 мм;
- гранулы опудривают мелким кварцевым песком при движении по наклонному конвейеру;
- гранулы подсушивают перед обжигом для предотвращения их растрескивания.

В описанной технологии сушильный барабан отсутствует, вследствие чего количество мелочи, получившейся при разрушении гранул, достигает 30 %, что снижает качество заполнителя.

Вспучивание гранул происходит в обжиговой вращающейся печи в интервале 1080...1150 °С при следующих режимах: медленный нагрев до 500...600 °С, затем быстрый подъем температуры до 950...1150 °С. Обожженные гранулы охлаждают в барабанном холодильнике и затем сортируют на фракции. Насыпная плотность глинозольного керамзита – 700 кг/м³, прочность при сдавливании в цилиндре – 3,5...4,5 МПа. Изготовление глинозольного керамзита вместо обычного глиняного позволяет достигнуть: более высоких технико-экономических показателей, например экономии топлива на 25...30 %; уменьшения территории, отводимой под карьеры глины; утилизации дешевого, загрязняющего окружающую среду сырья.

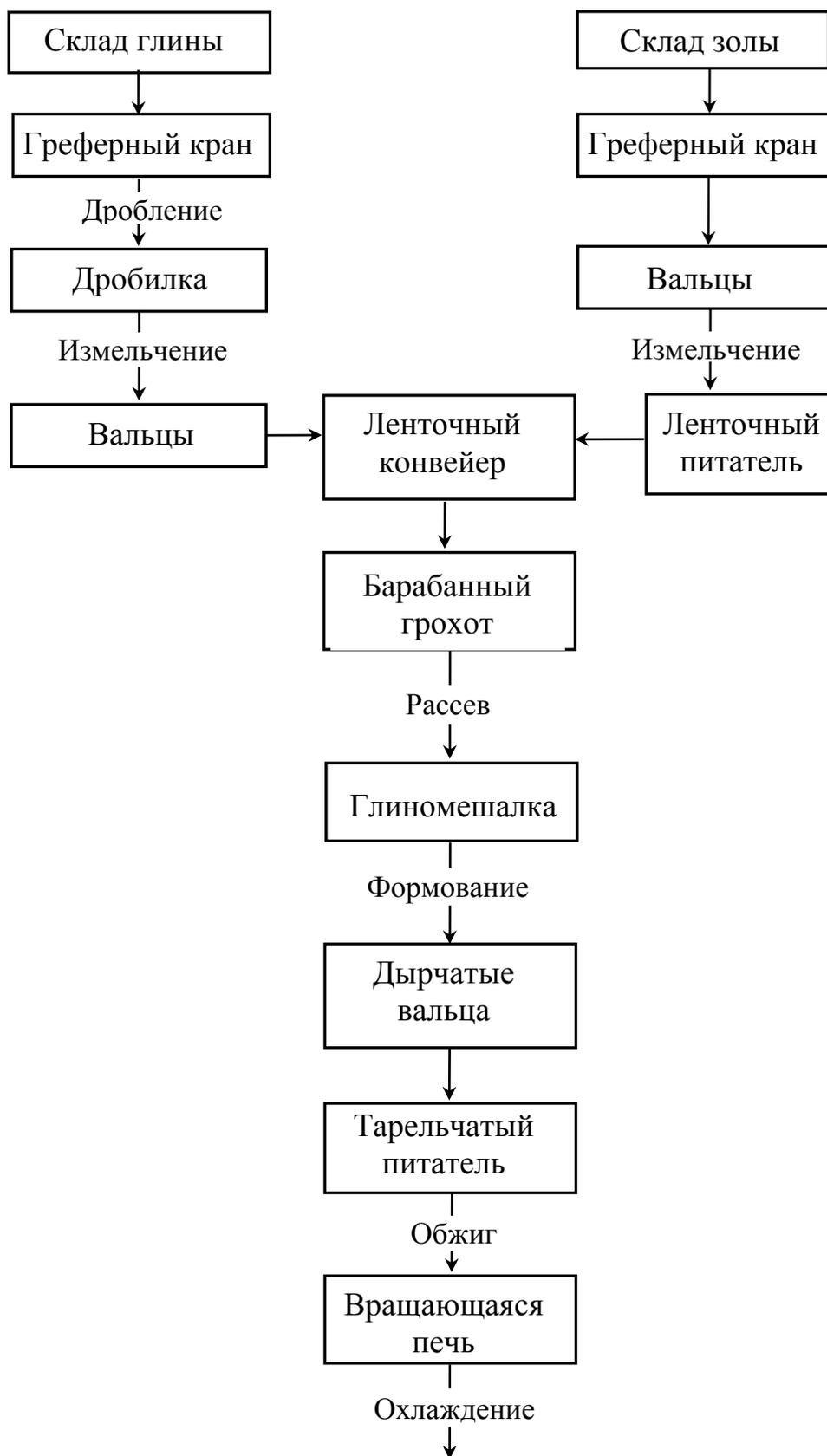


Рис. 2.17. Технологическая схема производства глинозольного керамзита

Технологии получения зольного гравия. Зольный гравий, как и керамзит, получают обжигом во вращающейся печи. Однако при производстве зольного гравия длина обжиговой печи значительно (в 2 раза) меньше длины печи для обжига керамзита и составляет около 20 м. Золосодержание зольного гравия еще выше, чем аглопоритового, так как он производится только из золы без добавок глины. Для производства зольного гравия пригодны зола-унос и золошлаковые смеси гидроудаления. Наличие частиц шлака оказывает положительное влияние на обжиг гранул, облегчая переход зольной массы в размягченное состояние и способствуя их вспучиванию. Производство зольного гравия состоит из четырех этапов: сушки, помола, гранулирования и обжига. В случае применения золы сухого отбора технологическая схема упрощается, поскольку сушка и в большинстве случаев помол могут не производиться.

Основные требования, предъявляемые к золе как к сырью для получения зольного гравия, следующие: дисперсность, характеризуемая удельной поверхностью, не менее $3000 \text{ см}^2/\text{г}$; влажность золы по массе не более 2...4 %; температура размягчения, при которой зола переходит в пиропластическое состояние, не более $1300 \text{ }^\circ\text{C}$; интервал плавкости около $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; содержание $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 - 70...87 \%$, $\text{CaO} -$ не более 8 %, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 7...15 \%$; содержание остатков несгоревшего топлива не более 3 %. Если содержание топливных частиц превышает указанную норму, однородность и прочность гравия ухудшаются. Анализ приведенных требований к золом позволяет сделать вывод о том, что лишь весьма ограниченное их количество может быть рекомендовано для производства обжигового зольного гравия.

Технология производства зольного гравия приведена на рис. 2.18.

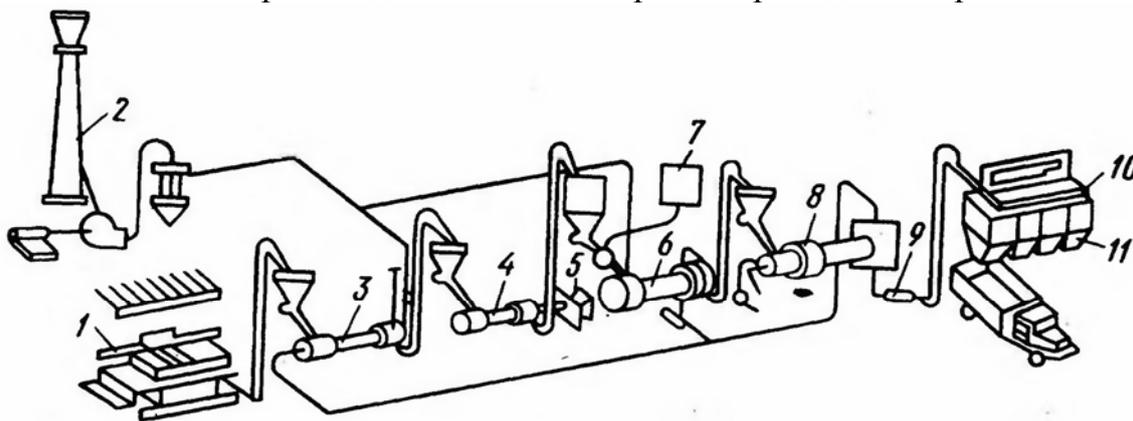


Рис. 2.18. Технологическая схема производства зольного гравия:
 1 – ящичный подаватель; 2 – дымосос; 3, 6 – сушильные барабаны;
 4 – шаровая мельница; 5 – тарельчатый гранулятор; 7 – узел приготовления ЛСТ; 8 – обжиговая печь; 9 – холодильник; 10 – классификатор;
 11 – бункер готовой продукции

Зола из отвала поступает в сушильный барабан 3. После кратковременной сушки отходящими из печи горячими газами зола транспортируется в бункер сухой золы, а из него – в шаровую мельницу 4, где измельчается до удельной поверхности $300 \text{ м}^2/\text{кг}$. Подсушенная зола из бункера питателем дозируется на тарельчатый гранулятор 5, где она увлажняется водным раствором ЛСТ и окатывается в гранулы. ЛСТ является хорошей связкой при грануляции. Количество ЛСТ составляет 0,3 % от массы золы. Для упрочнения сырые гранулы подсушивают во втором сушильном барабане 6, после чего подают во вращающуюся прямооточную печь 8, где обжигают при температуре $1050\text{...}1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Гранулы охлаждают до $50\text{...}100 \text{ }^\circ\text{C}$ в холодильнике 9, затем направляют на фракционирование и на склад. Такая технология позволяет получать заполнитель размером $10\text{...}40 \text{ мм}$. Зольный гравий выпускают в основном марок $350\text{...}450$ с пределом прочности на сжатие в цилиндре $1\text{...}1,5 \text{ МПа}$.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные этапы развития безобжиговых вяжущих.
2. В чем основные преимущества бесклинкерных вяжущих?
3. Что являлось мотивацией для использования безобжиговых вяжущих на начальных этапах их развития и какие факторы определяют развитие технологии этих материалов в настоящее время?
4. Какие вещества используются в качестве активаторов твердения большинства безобжиговых технологий?
5. В чем преимущества и недостатки грунтосиликатов? Почему эта технология не получила широкого распространения?
6. Что служит сырьем и каковы основные технологические этапы производства шлакощелочных вяжущих и бетонов?
7. Назовите сырье, особенности технологии, а также достоинства и недостатки минерально-шлаковых вяжущих и бетонов.
8. Назовите сырье, особенности технологии, а также достоинства и недостатки геополлимерных материалов.
9. В чем особенность технологии минерально-щелочного вяжущего?
10. Изложите основные этапы производства глинозольного и зольного керамзита.

3. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ И РЕАЛИЗАЦИИ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

3.1. Инновационная деятельность в промышленности строительных материалов

Инновационной деятельностью называют модернизацию существующих или разработку новых высокоэффективных технологий. Развитие промышленности не может идти по пути тиражирования существующих технологий, так как это ведет к снижению конкурентоспособности отдельных предприятий и целых стран. Целью инновационной деятельности является создание, доведение научно-технических идей, изобретений, разработок до результата, который можно практически использовать и распространять.

Процесс инновации в строительной индустрии не оказывает такого значительного влияния на ее развитие, как в электронике, машиностроении, связи и других динамично развивающихся отраслях. Особенностью строительной отрасли является то, что новшества внедряются медленно и не приводят к изменению технологического уклада. Эти изменения мало сказываются на снижении стоимости строительства и эксплуатации жилья, сокращении сроков строительства, повышении его качества.

Последние значительные изменения произошли в строительной отрасли более пятидесяти лет назад. Они были связаны с широким внедрением таких технологий, как сборно-монолитное и каркасное домостроение, использование технологии несъемной опалубки, повышение качества бетона за счет различного рода добавок, улучшающих его конструкционные свойства, разработка различных новых материалов – поризованного кирпича, композиционных материалов, пластиков и пр. Производство строительных материалов, в первую очередь бетона, отделочные работы в значительной степени были перенесены со строительной площадки в цеха высококомбинированных и автоматизированных заводов.

В настоящее время много внимания уделяется комплексному решению вопросов энергосбережения в жилых зданиях, внедрению эффективных способов утилизации мусора и очистки сточных вод.

Наиболее приоритетными инновациями в технологии строительных материалов являются технологии, связанные с энергосбережением, использованием вторичного сырья и техногенных отходов.

Среди всего многообразия техногенных отходов, которые в больших количествах сбрасываются в отвалы, значительная часть приходится на отходы добычи горных пород. Уже сейчас понятно, что они являются перспективным сырьем для строительной индустрии. Но сегодня разра-

ботка технологий, в которых используются отходы и побочные продукты промышленности, сталкивается с объективными трудностями. Однако, как показывает практика развитых стран, внесение соответствующих изменений в законодательство, регулирующее правила обращения с отходами, в короткие сроки может многое изменить.

Для успешного внедрения инноваций в сфере строительства необходимы: создание и функционирование рычагов управления на уровне государственных и местных органов управления, поддерживающих развитие новых технологий и материалов; разработка мероприятий, позволяющих отслеживать перспективные нововведения и осуществлять своевременную защиту изобретений, привлечение инвестиций и льготное кредитование.

Инновация возникает в результате научно-исследовательской работы. Научно-исследовательская работа включает комплекс теоретических и (или) экспериментальных исследований, проводимых с целью получения обоснованных исходных данных, изыскания принципов и путей создания (модернизации) продукции.

3.2. Общие вопросы организации научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа включает: фундаментальные исследования, направленные на расширение теоретических знаний, и получение новых научных данных о процессах, явлениях, закономерностях в исследуемой области, создание методической базы исследований. Поисковые исследования направлены на:

- осмысление полученных знаний, прогнозирование развития науки и техники;
- открытие возможностей применения новых явлений и закономерностей;
- решение научных проблем по разработке новых материалов и методики их изготовления.

Фундаментальные и поисковые работы в жизненный цикл изделия, как правило, не включаются. Однако на их основе осуществляется генерация идей, которые могут трансформироваться в проекты НИОКР.

Прикладные НИР являются одной из стадий жизненного цикла изделия. Их задача – дать ответ на вопрос: возможно ли создание нового вида продукции и с какими характеристиками? Порядок проведения НИР регламентируется ГОСТ 15.101–80. Конкретный состав этапов и характер выполняемых в их рамках работ определяются спецификой НИР.

Научно-исследовательскую работу необходимо правильно организовать, спланировать и выполнить с учетом намеченного плана. План и по-

следовательность действий зависят от вида, объекта и целей научного исследования. Научно-исследовательскую работу по созданию новых строительных материалов и технологий можно разбить на следующие этапы:

- 1) разработка технического задания на НИР;
- 2) выбор направлений исследования;
- 3) теоретические и экспериментальные исследования;
- 4) обобщение и оценка результатов исследований.

На первом этапе разрабатывается предплановый документ – технико-экономическое обоснование и техническое задание. На этом этапе проводится научное прогнозирование, включающее анализ результатов фундаментальных и поисковых исследований, изучение патентной документации, учет требований, предъявляемых к аналогичным материалам.

На втором этапе формулируются тема и цели научного исследования, а также обосновываются задачи решения проблемы. Выбор оптимального направления исследований осуществляют на основе анализа состояния исследуемой проблемы, в том числе результатов патентных исследований, и сравнительной оценки вариантов возможных решений с учетом результатов прогнозных исследований, проводившихся по аналогичным проблемам. Разрабатывается методика исследования. Подготавливаются средства НИР – пробы материалов с анализом их состава, оборудование, нормативная документация, проводятся предварительные исследования.

На третьем этапе проводятся теоретические и экспериментальные лабораторные исследования в соответствии с задачами НИР, выявляются закономерности, объясняющие новые научные явления, формулируются основные положения, выводы и даются рекомендации по проектированию составов материалов.

На четвертом этапе производятся апробирование лабораторной технологии изготовления материалов на действующих заводах, обобщение и оценка результатов исследований, выпуск отчетной научно-технической документации по НИР, оценка эффективности полученных результатов в сравнении с современным научно-техническим уровнем (в том числе оценка создания конкурентоспособной продукции и услуг), разрабатываются технологический регламент на новую продукцию, рекомендации по применению этой продукции, а также по проектированию технологических линий.

3.3. Поиск информации в научной и патентной литературе

Важным шагом на первом этапе научно-исследовательской работы является обзор патентной и научно-технической документации. Обзор патентной документации можно осуществить, воспользовавшись поисковой системой Федерального института промышленной собственности. Для

этого необходимо войти на сайт этой организации (www1.fips.ru) и на вкладке *информационные ресурсы*, выбрать строку *информационная система*. При этом откроется окно с базой данных по разновидностям документов, по которым может производиться поиск (рис. 3.1).

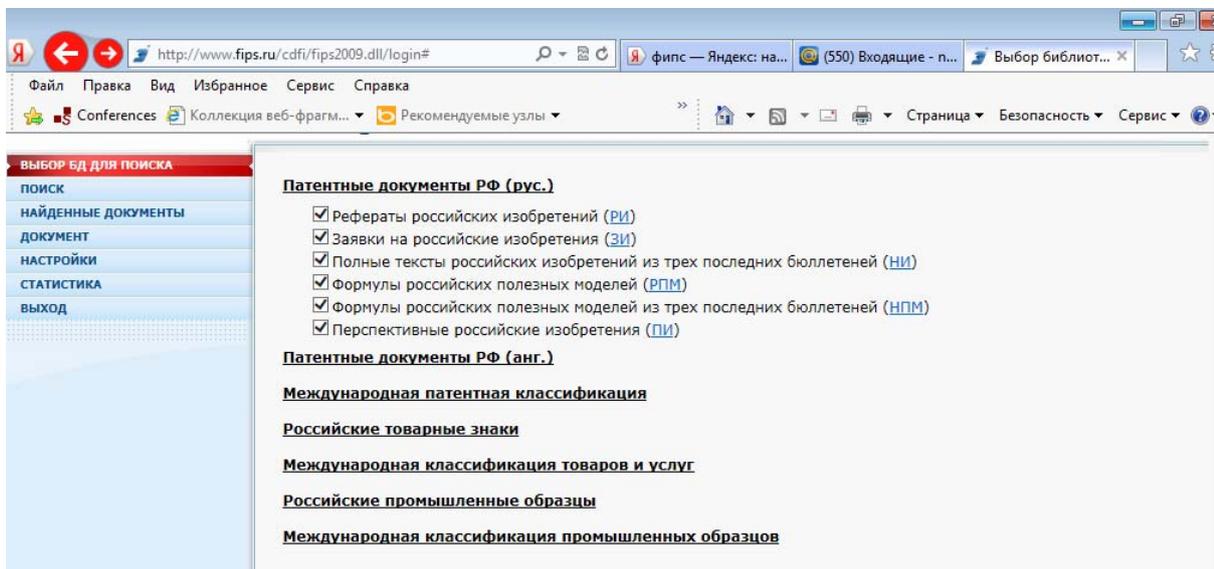


Рис.3.1. База данных для поиска на платформе ФИПС

Выбрав необходимую группу документов, ставим на них галочки и на левой стороне пунктов меню выбираем «поиск», после чего открывается окно (рис. 3.2) с критериями поиска, включающими область запроса, название, номер документа, автора и т.д.

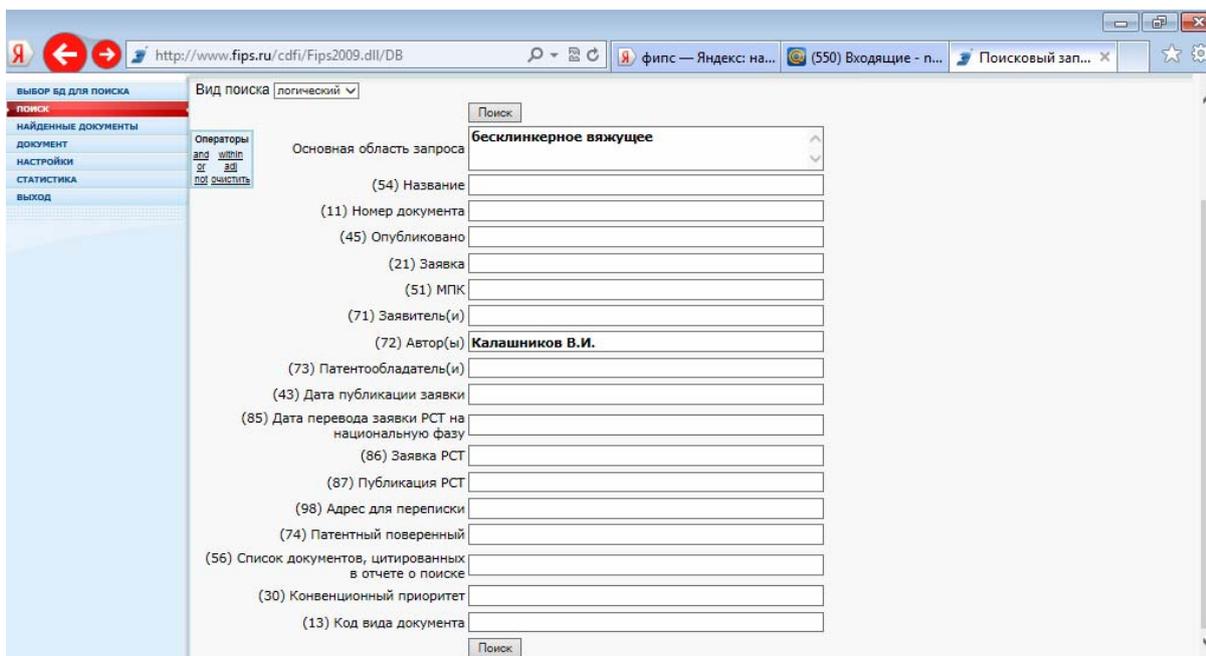


Рис. 3.2. Окно с критериями поиска документа

Выбрав несколько известных критериев, как правило, это область запроса и примерное название, можно увидеть все найденные документы, имеющиеся в системе (рис. 3.3).

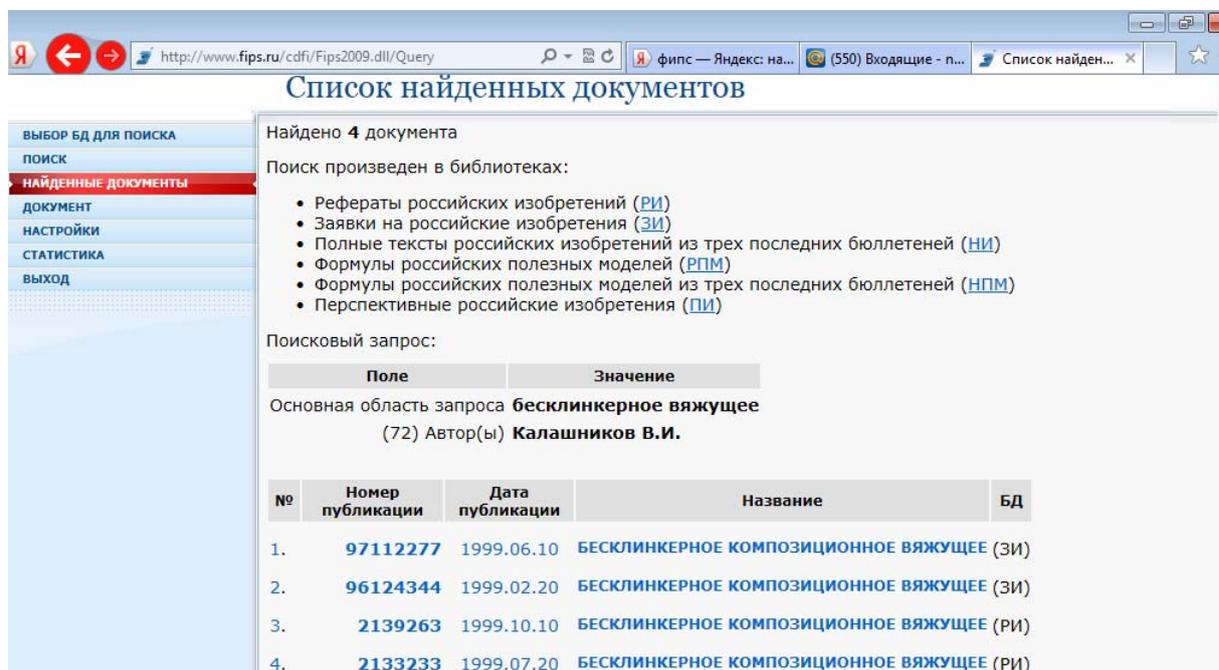


Рис.3.3. Перечень найденных документов в базе данных ФИПС

Выбрав один из документов, можно его загрузить и просмотреть его содержание (рис. 3.4).

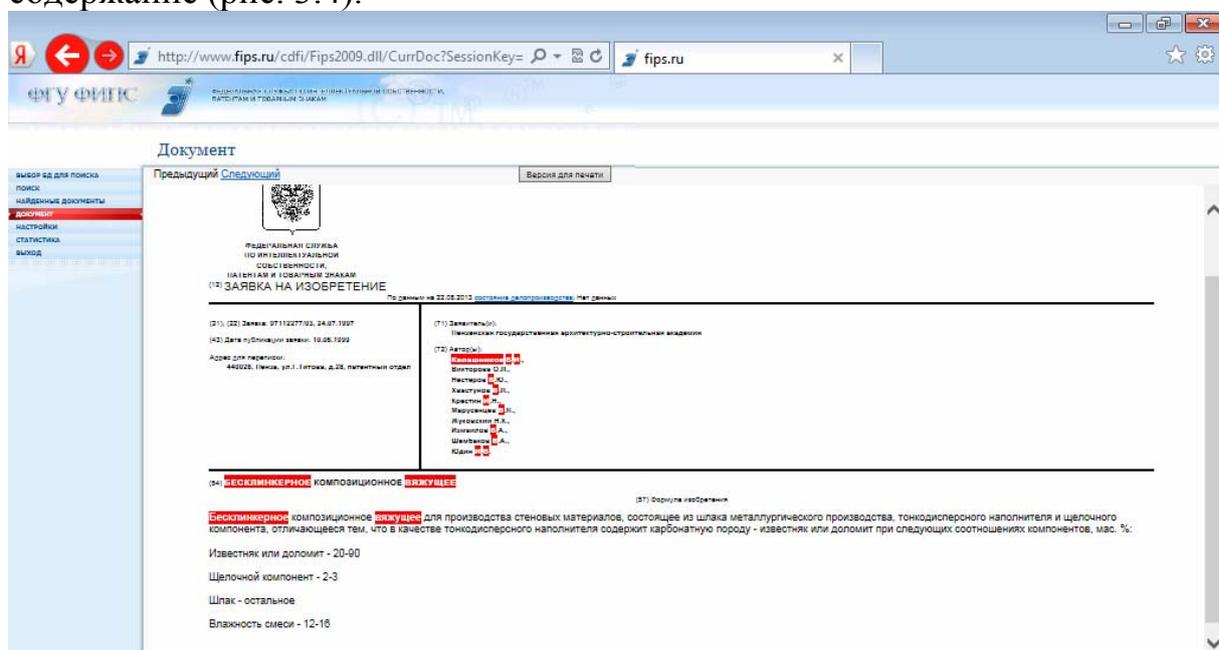


Рис. 3.4. Окно с загруженным документом (патентом)

Кроме того, при изучении вопроса мирового уровня состояния исследований в области технологий получения материалов можно воспользоваться зарубежной базой данных, ссылка на которую есть в

ресурсе ФИПС. Для этого необходимо войти в главное меню ФИПС и выбрать вкладку «Ссылки» (рис. 3.5); пройдя по ней, можно перейти к патентным базам данных Японии, США и стран Европы (рис. 3.6).

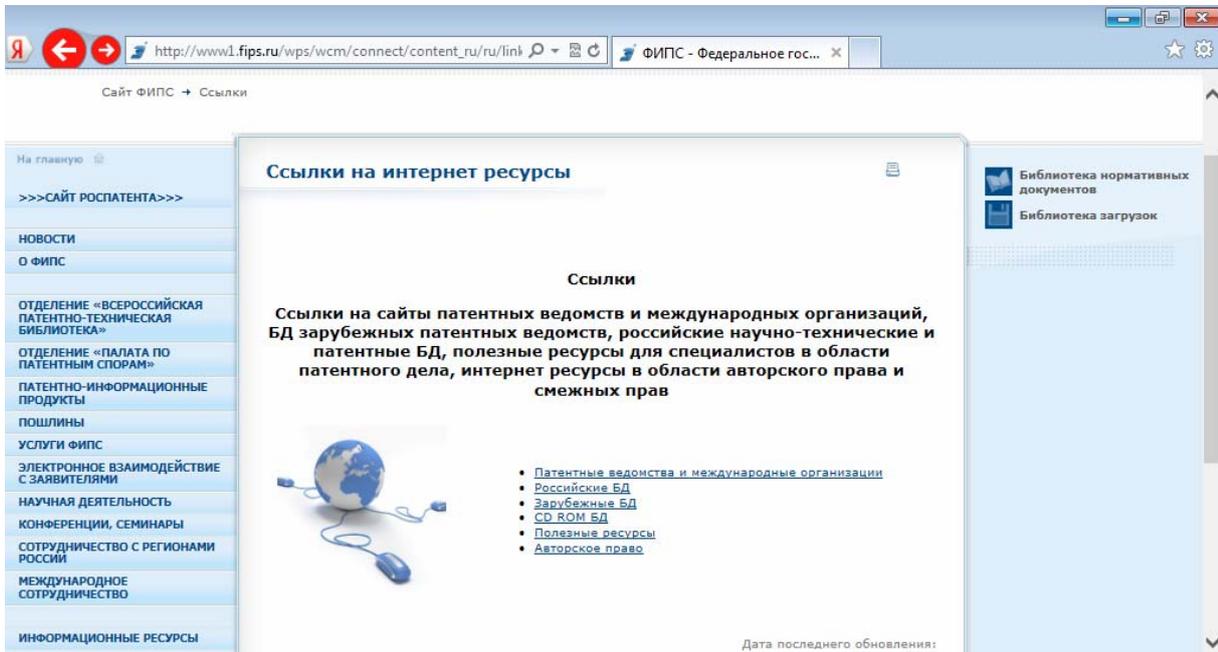


Рис. 3.5. Ссылки на сайты патентных ведомств, международных организаций, зарубежных баз данных, размещенные на платформе ФИПС

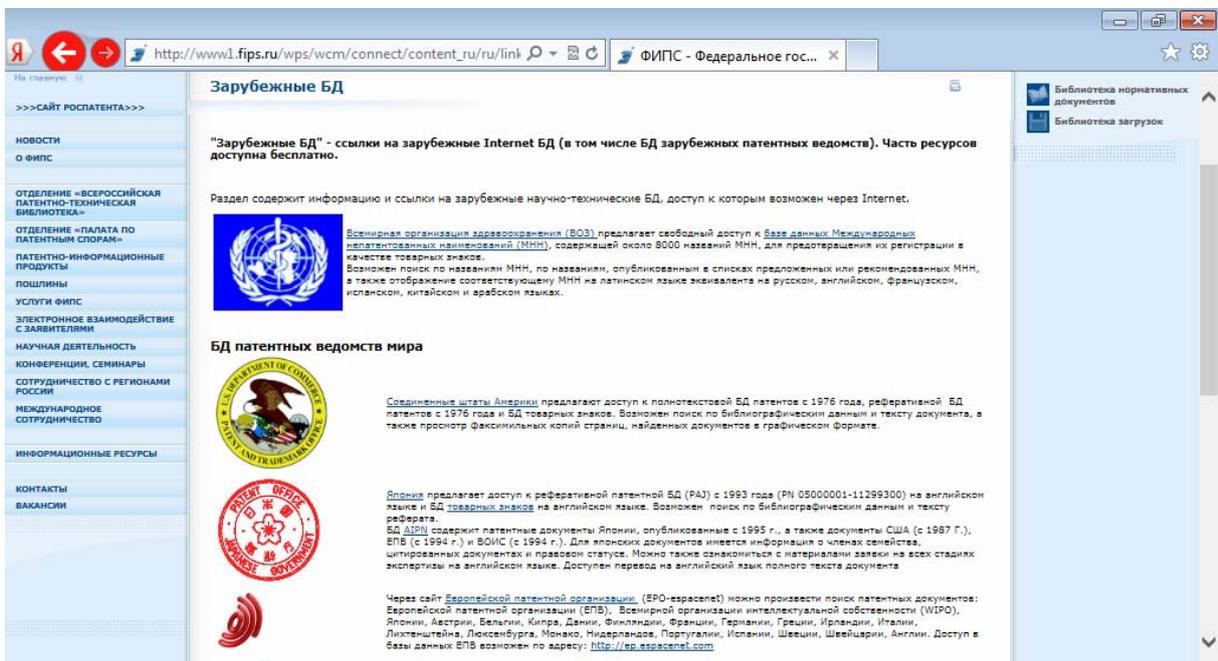


Рис. 3.6. Перечень сайтов зарубежных патентных баз данных

Для обзора научно-технической документации по строительным материалам и технологиям можно воспользоваться российским информационным порталом в области науки, технологии, медицины и образования –

научной электронной библиотекой eLIBRARY.RU (<http://elibrary.ru/>). На платформе eLIBRARY.RU содержатся рефераты и полные тексты более 14 млн научных статей и публикаций, доступны электронные версии более 2500 российских научно-технических журналов, в том числе более 1300 журналов в открытом доступе.

Также информация по строительным материалам и технологиям содержится в статьях, публикуемых в журналах «Строительные материалы» (<http://www.rifsm.ru/>), «Бетон и железобетон» (<http://www.vlib.ustu.ru/beton/>), «Цемент и его применение» (<http://www.cemcom.ru/journal>), «Известия вузов. Строительство» (<http://izvuzstr.sibstrin.ru/>), «Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века» (<http://www.stroyamat21.ru/>), «Технологии бетонов» (<http://www.tehnobeton.ru/>).

3.4. Организация проведения эксперимента

Этап проведения экспериментальных исследований является чрезвычайно важными при выполнении научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ. Для строительного материаловедения теоретические исследования не имеют большого практического значения, так как они обычно используются для объяснения ранее полученных эмпирическим путем данных и закономерностей.

В технологии строительных материалов принято описывать зависимости состав – технология – свойства с помощью многофакторных математических моделей. Для построения таких моделей применяются методы планирования эксперимента и их статистическая обработка. Полученные модели подбора используются для рецептов составов и проектирования технологических режимов, а также для оценки влияния факторов на контролируемые свойства.

При этом на процесс исследования всегда накладываются ограничения, определяемые возможностями аппаратуры, стремлением к снижению затрат времени на постановку опытов, стоимостью материалов и т.д. Эти ограничения приводят к тому, что в своей практической деятельности исследователь всегда располагает относительно небольшим объемом экспериментальных данных, на основании которых он должен делать выводы, касающиеся свойств и поведения изучаемого объекта. Положение осложняется еще и тем, что на результаты опытов влияет большое число факторов, значение которых меняется случайным образом. Поэтому при экспериментальном исследовании необходимо рассматривать не только оценку результатов, но и их точность, т.е. проводить статистическую обработку опытных данных. В простейших случаях статистическая обработка сводится к оценке ошибки воспроизводимости эксперимента, в

более сложных – к опытной проверке выдвигаемых в ходе исследования гипотез или к получению математического описания процесса на фоне ошибки воспроизводимости.

Планирование эксперимента направлено на разработку оптимальной стратегии исследования исходя из задач, поставленных перед экспериментатором.

В области строительного материаловедения, в частности при производстве новых вяжущих и бетонов, основными задачами являются:

1. Определение параметров состава вяжущих и бетонов, оптимальных режимов твердения.

2. Изучение механизма процесса структурообразования.

3. Математическое описание физико-механических, упругопластических свойств вяжущих и бетонов, эксплуатационных свойств и систем.

4. Построение математических моделей для использования их в автоматизированных системах управления технологическими процессами.

Необходимая для планирования эксперимента информация зависит от целей исследования. Так, для решения первой задачи следует знать число факторов, подлежащих изучению, и целесообразные интервалы их изменения; число и характер (количественный или качественный) параметров оптимизации; экономические и временные ограничения и ряд других более второстепенных сведений. Для решения второй задачи надо дополнительно выдвинуть одну или несколько гипотез о механизме процесса. Аналогичным образом можно сформулировать исходную необходимую информацию и в остальных случаях.

Оптимальные точки в факторном пространстве выбираются исходя из задач регрессионного анализа и повышения информативности каждой экспериментальной точки.

Для интенсификации научных исследований используются экономные планы с информативными отдельными точками.

Центральные композиционные планы представляют собой наборы точек, расположенные симметрично относительно центра изучаемой области факторного пространства.

Все расчеты, начиная от вычисления коэффициентов регрессии и кончая исследованием уравнений, проводятся в безразмерной системе координат, так называемой кодированной системе. Переход от натуральной системы к кодированной осуществляется посредством переноса начала координат в центр изучаемой области с последующим изменением масштаба.

Планы первого порядка. План эксперимента, позволяющий вычислить коэффициенты линейного уравнения регрессии, называют планом первого порядка.

Построение плана первого порядка начинается с выбора области эксперимента, выбора основного уровня и выбора интервалов изменения факторов. При выборе области эксперимента необходимо оценить границы

областей определения факторов. При этом учитываются ограничения трех типов:

- принципиальные ограничения (невозможные значения факторов, например: с точки зрения возможности уплотнения смеси водоцементное отношение не может быть ниже допустимого значения);

- технико-экономические (стоимость сырья, дефицит компонентов, время);

- конкретные условия (определяются имеющиеся в наличии оборудование, технологии и т.п.).

Выбор основного уровня осуществляется в зависимости от поставленной задачи. Если определяется оптимальный режим, то в качестве основного уровня выбираются наилучшие условия из априорной информации. Построение плана эксперимента сводится к выбору экспериментальных точек, симметричных относительно основного (нулевого) уровня.

Выбор интервалов изменения: для получения линейной модели необходимо каждый фактор варьировать на двух уровнях. Интервал варьирования — это расстояние на координатной оси между основным и верхним/нижним уровнем.

Для упрощения записи условий эксперимента и обработки экспериментальных данных масштабы по осям выбираются так, чтобы верхний уровень соответствовал $+1$, нижний -1 , а основной — нулю.

При составлении плана первого порядка факторы варьируют на двух уровнях, и в этом случае $z_{j\max}=z_{+1j}$ $z_{j\min}=z_{-1j}$. При этом изучаемые точки оказываются в углах изучаемой области натурального факторного пространства. В кодированной системе эти точки будут расположены в углах квадрата с координатами, представляющими собой различные комбинации из $+1$ и -1 , или в вершинах гиперкуба в случае многофакторного пространства.

В связи со сложностью процедуры планирования эксперимента и большим объемом вычислений при статистической обработке его результатов для решения этих задач целесообразно использовать специальные компьютерные программы. Примером такой программы является «Градиент». Пример планирования эксперимента и обработки его результатов приводится на рис. 3.7.

Программа «Градиент» используется в два этапа. На первом следует выбрать оптимальный план эксперимента, рассчитать значения факторов в опытах в натуральном и кодовом выражении. На втором этапе после проведения эксперимента выполняется статистическая обработка результатов и вычисляются коэффициенты уравнения, описывающего зависимость свойств от выбранных факторов. Полученные математические зависимости используются для оптимизации составов или для управления технологическим режимом.

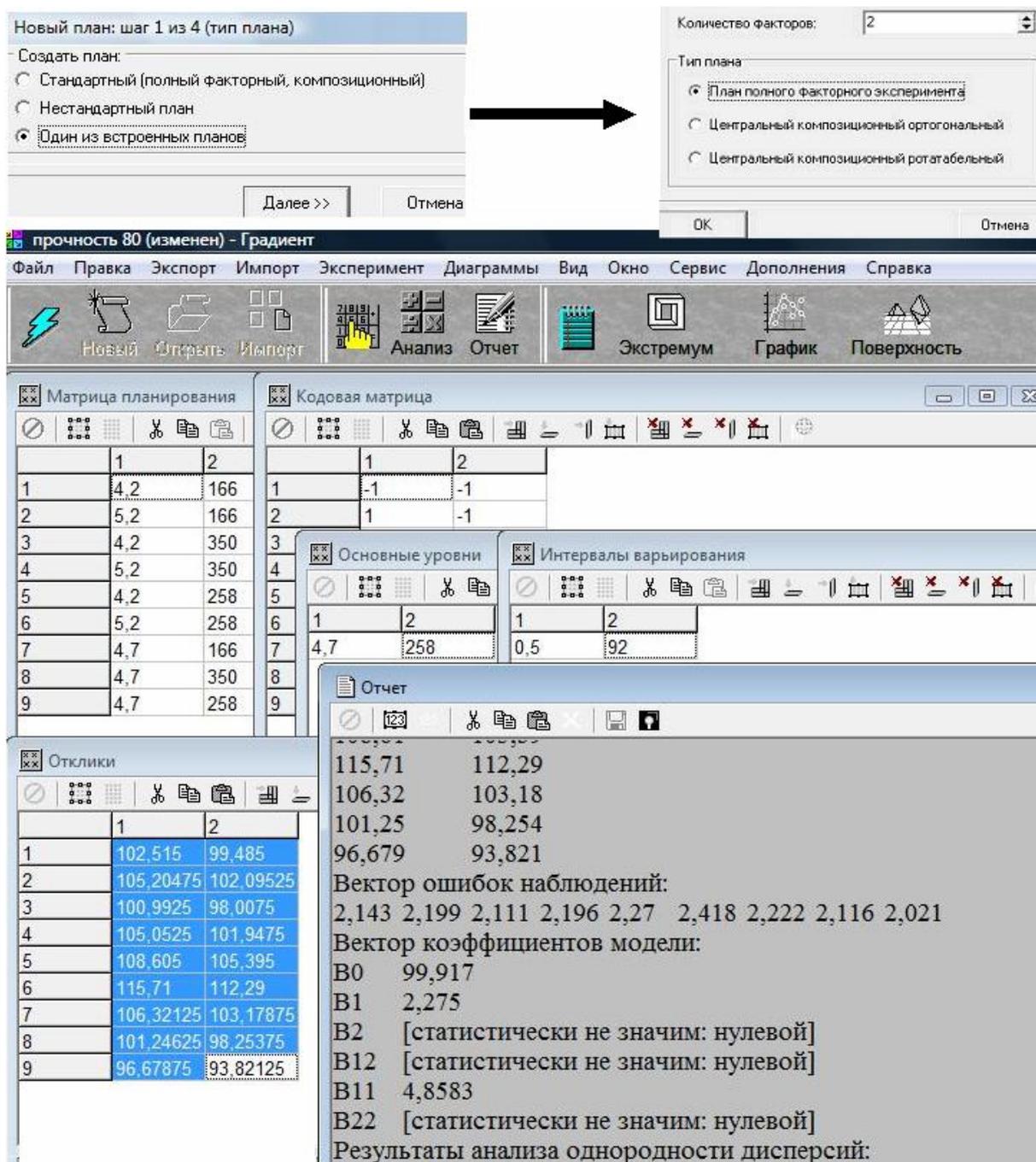


Рис. 3.7. Планирование эксперимента и обработка результатов в программе «Градиент»

Контрольные вопросы

1. Что такое инновации?
2. Какие направления инноваций актуальны для строительной индустрии?
3. Какие условия необходимо создать для успешного внедрения инноваций?
4. Из каких этапов состоит научно-исследовательская деятельность?
5. В чем различие прикладных и фундаментальных исследований?
6. Перечислите основные научно-технические журналы, в которых публикуются результаты научно-исследовательских работ в области технологии строительных материалов.
7. Для чего необходимо проведение патентных исследований?
8. На каком этапе производится апробирование лабораторной технологии изготовления материалов на действующих предприятиях?
9. В чем преимущества математического планирования эксперимента?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Федеральный закон № 261-ФЗ. Об энергосбережении и о повышении энергетической эффективности и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации (с изменениями на 25 декабря 2012 года) (редакция, действующая с 1 января 2013 года) [Текст]. – М.

2. ГОСТ Р 53692–2009. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов. Введ. 15 декабря 2009 года [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 20 с.

3. Федеральный закон «О техническом регулировании» (с изменениями на 23 июля 2013 года) [Текст] // Российская газета. – № 172. – 30.07.2012..

4. ГОСТ Р 54534–2011 Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Требования при использовании для рекультивации нарушенных земель [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

5. ГОСТ Р 54262–2010. Ресурсосбережение. Обращение с отходами и производство энергии. Стандартный метод определения термических характеристик макрообразцов топлива, полученного из отходов [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2012. – 10 с.

6. ГОСТ Р 54260–2010. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Стандартное руководство по использованию топлива, полученного из отходов шин [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 22 с.

7. ГОСТ Р 54261–2010. Ресурсосбережение. Обращение с отходами и производство энергии. Стандартный метод определения высшей теплотворной способности и зольности отходов материалов [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2012. – 19 с.

8. ГОСТ Р 54195–2010. Ресурсосбережение. Промышленное производство. Руководство по определению показателей (индикаторов) энергоэффективности [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 8 с.

9. ГОСТ Р 54258–2010. Ресурсосбережение. Обращение с отходами и производство энергии. Стандартный метод определения качества топлива, полученного из отходов, на основе испытания объединенной выборки образцов [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 8 с.

10. ГОСТ 52107–2003. Ресурсосбережение. Классификация и определение показателей [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 11 с.

11. ГОСТ Р 54206–2010. Ресурсосбережение. Производство извести. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 16 с.

12. ГОСТ Р 54205–2010. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности при сжигании [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 43 с.

13. ГОСТ Р 54194–2010. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 15 с.

14. ГОСТ Р 51750–2001. Энергосбережение. Методика определения энергоемкости при производстве продукции и оказании услуг в технологических энергетических системах. Общие положения [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2001. – 27 с.

15. ГОСТ Р 52104–2003. Ресурсосбережение. Термины и определения [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 16 с.

16. ГОСТ 30166–95. Ресурсосбережение. Основные положения [Текст]. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации., 1995. – 8 с.

17. ГОСТ 30772–2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2008. – 20 с.

18. ГОСТ Р ИСО 14050–2009. Менеджмент окружающей среды. Словарь [Текст]. – М.: Стандартинформ, 2011. – 39 с.

19. Дворкин, Л.О. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст]: учебно-справочное пособие / Л.О. Дворкин, О.Л. Дворкин. – Ростов-н/Д: Феникс, 2007. – 369 с.

20. Черкасов, В.Д. Биомодификаторы бетонов (модифицирующие добавки в бетоны, полученные с применением биотехнологии) [Текст]: моногр. / В.Д. Черкасов, В.И. Бузулуков, С.В. Дудынов. – Минобрнауки России, ГОУВПО "МГУ им. Н.П. Огарева". – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2010. – 108 с.

21. ТУ-574440-001-46140373–2007. Композиционные шлакощелочные вяжущие с цеолитсодержащими добавками-затворителями из водных растворов соды, сульфата натрия, жидкого стекла из силикат-глыбы, жидкого стекла из цеолитсодержащей породы. Технические условия [Текст].

22. Калашников, В.И. Методология получения геосинтетических и геошлаковых композиционных строительных материалов на основе осадочных силицитовых горных пород [Текст]: моногр. / В.И. Калашников, Ю.В. Грачева, К.Н. Махамбетова. – Пенза: ПГУАС, 2011. – 120 с.

23. Ерошкина, Н.А. Минерально-щелочные вяжущие [Текст]: моногр. / Н.А. Ерошкина, В.И. Калашников, М.О. Коровкин. – Пенза: ПГУАС, 2012. – 152 с.

24. Русина, В.В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов [Текст]: учеб. пособие / В.В. Русина. – Братск: ГОУ ВПО «БрГУ», 2007. – 224 с.

25. Данилович, И.Ю. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов [Текст]: учеб. пособие для СПТУ / И.Ю. Данилович, Н.А. Сканава. – М.: Высшая школа, 1988. – 72 с..

26. Глуховский, В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны [Текст] / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – Киев: Будивельник, 1978. – 184 с.

27. Кривенко, П.В. Долговечность шлакощелочного бетона [Текст]: моногр. / П.В. Кривенко, К.К. Пушкарева. – Киев: Будивельник, 1993. – 224 с.

28. Щукина, Е.Г. Комплексное использование минерального сырья и отходов промышленности при производстве строительных материалов [Текст]: учеб. пособие / Е.Г. Щукина, Р.Р. Беппле, Н.В. Архинчеева. – Улан-Удэ: Восточно-Сибирский гос. технол. ун-т, 2004. – 55 с.

29. Буравчук, Н.И. Ресурсосбережение в технологии строительных материалов [Текст] / Н.И. Буравчук. – Ростов-н/Д: Изд-во ЮФУ, 2009. – 224 с.

30. ОСТ 34-70-542-2001. Зола-унос тепловых электростанций. Нормативные характеристики [Текст].

31. ГОСТ 25818-91 Зола-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия [Текст].

Дополнительная литература

1. Алехин, Ю.Л. Экономическая эффективность использования вторичных ресурсов в производстве строительных материалов [Текст] / Ю.Л. Алехин, А.М. Люсов. – М.: Стройиздат, 1988. – 344 с.

2. Бабанев, Г. Зола и шлаки в производстве строительных материалов [Текст] / Г. Бабанев. – Киев: Будивельник, 1987. – 136 с.

3. Баженов, Ю.М. Ресурсосбережение в строительстве за счет применения побочных промышленных продуктов [Текст] / Ю.М. Баженов, Л.И. Дворкин. – М.: ЦМИПКС, 1986. – 66 с.

4. Безотходная технология в промышленности / Б.Н. Ласкорин, Б.В. Громов, А.П. Цыганков, В.Н. Сенин. – М.: Стройиздат, 1986. – 160 с.

5. Бобович, Б.Б. Переработка отходов производства и потребления [Текст] / Б.Б. Бобович, В.В. Девяткин. – М.: «Интермет инжиниринг», 2000. – 496 с.

6. Боженков, П.И. Технология автоклавных материалов [Текст] / П.И. Боженков. – Л.: Стройиздат, 1978. – 368 с.

7. Болдырев, А.С. Использование отходов в промышленности строительных материалов [Текст] / А.С. Болдырев, А.Н. Люсов, Ю.А. Алехин. – М.: Знание, 1984. – 64 с.

8. Большаков, В.И. Строительное материаловедение [Текст] / В.И. Большаков, Л.И. Дворкин. – Днепропетровск: РВА «Дніпро-VAL», 2004. – 677 с.

9. Быстров, Г.А. Обезвреживание и утилизация отходов в производстве пластмасс [Текст] / Г.А. Быстров, В.М. Гальперин, Б.П. Титов. – Л.: Химия, 1982. – 264 с.

10. Волженский, А.В. Применение зол и шлаков в производстве строительных материалов [Текст] / А.В. Волженский, И.Л. Иванов, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 216 с.

11. Гиндис, Я.П. Технология переработки шлаков [Текст] / Я.П. Гиндис. – М.: Стройиздат, 1991. – 280 с.

12. Гордон, Л.М. Металлургия без отходов [Текст] / Л.М. Гордон. – М.: Московский рабочий, 1986. – 141 с.
13. Гринин, А.С. Промышленные и бытовые отходы. Хранение, утилизация, переработка [Текст] / А.С. Гринин, В.Н. Новиков. – М.: Фаир-Пресс, 2002. – 336 с.
14. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности [Текст] / Л.И. Дворкин, И.А. Пашков. – Киев: Вища шк., 1989. – 208 с.
15. Дворкин, Л.И. Строительные материалы из промышленных отходов [Текст] / Л.И. Дворкин, И.А. Пашков. – Киев: Вища шк., 1980. – 142 с.
16. Иванов, И.А. Легкие бетоны с применением зол электростанций [Текст] / И.А. Иванов. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.
17. Комплексная переработка и использование металлургических шлаков [Текст] / В.С. Горшков, С.Е. Александров, С.И. Иващенко, И.В. Горшкова. – М.: Стройиздат, 1985. – 322 с.
18. Комплексное использование сырья и отходов [Текст] / Б.М. Равич [и др.]. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
19. Ласкорын, Б.Н. Безотходная технология переработки минерального сырья [Текст] / Б.Н. Ласкорын, Л.А. Барский, В.З. Персиц. – М.: Недра, 1984. – 334 с.
20. Мелешкин, Н.Г. Промышленные отходы и окружающая среда [Текст] / Н.Г. Мелешкин, В.Н. Степанов. – Киев: Наукова думка, 1980. – 179 с.
21. Отходы химической промышленности в производстве строительных материалов [Текст] / Л.И. Дворкин, В.Л. Шестаков, И.А. Пашков, А.П. Дымчук. – Киев: Будівельник, 1986. – 128 с.
22. Пальгунов, П.П. Утилизация промышленных отходов [Текст] / П.П. Пальгунов, М.В. Сумароков. – М.: Стройиздат, 1990. – 348 с.
23. Сергеев, А.М. Использование в строительстве отходов энергетической промышленности [Текст] / А.М. Сергеев. – Киев: Будівельник, 1984. – 120 с.
24. Утилизация твердых отходов [Текст] / под ред. Д. Вилсона. – М.: Стройиздат, 1985. – Т. I. – 320 с.
25. Черепанов, К.А. Утилизация вторичных материальных ресурсов в металлургии [Текст] / К.А. Черепанов, Г.И. Черныш, В.М. Динельп, Ю.И. Сухарев. – М.: Металлургия, 1994. – 224 с.
26. Шевченко, А.Т. Строительные материалы из вторичных ресурсов промышленности [Текст] / А.Т. Шевченко. – Киев: Будівельник, 1990. – 121 с.
27. Шкирт, М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых [Текст] / М.Я. Шкирт. – М.: Недра, 1986. – 255 с.

ГЛОССАРИЙ

Шлакощелочной цемент – гидравлическое вяжущее вещество, получаемое тонким измельчением гранулированного шлака совместно с малоигроскопичным щелочным компонентом или затворением молотого шлака растворами соединений щелочных металлов: натрия, калия, лития. Марки – 400, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000. Используют для монолитных и сборных бетонов и ж/б в жилищном, гидротехническом и автодорожном строительстве.

Шлакощелочные бетоны – получают на основе шлакощелочных вяжущих, в которых алюмосиликатный компонент представлен гранулированным шлаком, а щелочной – соединениями щелочных металлов. В качестве заполнителей в них используют как традиционный природный (гранит, известняк и др.), искусственный (керамзит, перлит) щебень, а также песок, так и мелкодисперсные компоненты – мелкие пески, супеси, лессы, легкие суглинки. Прочность от 30 до 150 МПа. Высокая морозостойкость (до 700 циклов и более) и водонепроницаемость до 2 МПа. Используют для изготовления изгибаемых конструкций, дорожных оснований и покрытий, тротуарных плит, стеновых блоков, для облицовки каналов, устройства фундаментов, труб, лотков и т.п.

Шлакощелочные вяжущие – получают на основе смешанного щелочно-земельного алюмосиликатного состава. Шлакощелочные вяжущие в зависимости от щелочного компонента и шлака изготавливают следующих типов: высокопрочные, быстротвердеющие, жаростойкие, безусадочные, сульфотстойкие, тампонажные.

Энергетический ресурс – носитель энергии, энергия которого используется или может быть использована при осуществлении хозяйственной и иной деятельности, а также вид энергии (атомная, тепловая, электрическая, электромагнитная энергия или другой вид энергии).

Вторичный энергетический ресурс – энергетический ресурс, полученный в виде отходов производства и потребления или побочных продуктов в результате осуществления технологического процесса или использования оборудования, функциональное назначение которого не связано с производством соответствующего вида энергетического ресурса.

Энергосбережение – реализация организационных, правовых, технических, технологических, экономических и иных мер, направленных на уменьшение объема используемых энергетических ресурсов при сохранении соответствующего полезного эффекта от их использования (в том числе объема произведенной продукции, выполненных работ, оказанных услуг).

Энергетическая эффективность – характеристики, отражающие отношение полезного эффекта от использования энергетических ресурсов к затратам энергетических ресурсов, произведенным в целях получения

такого эффекта, применительно к продукции, технологическому процессу, юридическому лицу, индивидуальному предпринимателю.

Класс энергетической эффективности – характеристика продукции, отражающая ее энергетическую эффективность.

Энергетическое обследование – сбор и обработка информации об использовании энергетических ресурсов в целях получения достоверной информации об объеме используемых энергетических ресурсов, о показателях энергетической эффективности, выявления возможностей энерго-сбережения и повышения энергетической эффективности с отражением полученных результатов в энергетическом паспорте.

Энергосервисный договор (контракт) – договор (контракт), предметом которого является осуществление исполнителем действий, направленных на энергосбережение и повышение энергетической эффективности использования энергетических ресурсов заказчиком.

Ресурсы – используемые и потенциальные источники удовлетворения потребностей общества. Укрупненно можно подразделить все ресурсы на материальные и энергетические (первичные и вторичные), интеллектуальные, трудовые, информационные, финансовые, временные, традиционные и нетрадиционные. К ресурсам относят работников, инфраструктуру, производственную среду, информацию, поставщиков и партнеров, природные и финансовые ресурсы; материальные ресурсы, такие, как усовершенствованные производственные и вспомогательные средства; нематериальные ресурсы, такие как интеллектуальная собственность; ресурсы и механизмы, содействующие инновационным постоянным улучшениям.

Возобновляемые ресурсы – часть природных ресурсов в пределах круговорота веществ в биосфере, способных к самовосстановлению в сроки, соизмеримые со сроками хозяйственной деятельности человека (растительность, животный мир, кислород атмосферы и др.).

Топливо-энергетические ресурсы (ТЭР) – совокупность природных и произведенных энергоносителей, запасенная энергия которых при существующем уровне развития техники и технологии доступна для использования в хозяйственной деятельности.

Ресурсосодержание продукции – показатели, определяющие свойства продукции, связанные с наличием и закреплением в ее составе материальных и/или энергетических ресурсов.

Ресурсоемкость продукции – показатели материалоемкости и энергоемкости при изготовлении, ремонте и утилизации продукции. Ресурсоемкость определяет показатели ресурсопотребления и ресурсосбережения, включающие конструктивно-технологические свойства продукции (в том числе показатели, обуславливающие фактическое потребление материальных и энергетических ресурсов на стадии изготовления продукции).

Ресурсоэкономичность продукции – показатели расходования материальных и энергетических ресурсов в процессе эксплуатации, ремонта и утилизации продукции.

Сырье – природные или вторичные ресурсы, которые могут быть использованы или уже используются в каком-либо производственном процессе.

Топливо – продукция, предназначенная для выработки тепловой энергии в процессе ее сжигания.

Энергия – продукция, являющаяся средством труда для выполнения работы (оказания услуги) или предметом труда для выработки энергии другого вида.

Эффективность объекта – результативность создания и использования объекта как отношение суммарного полезного эффекта к совокупным затратам за его жизненный цикл.

Благоприятная окружающая среда – окружающая среда, качество которой обеспечивает устойчивое функционирование естественных экологических систем, природных и природно-антропогенных объектов.

Устойчивое состояние окружающей среды – состояние окружающей среды, для которой подтверждено экспертным путем соответствие в отношении:

а) охраняемых объектов животного и растительного мира, включая наличие естественной среды для их обитания, необходимой для их сохранения в долгосрочной перспективе, поддержания их способности воспроизводить себя, как жизнеспособный компонент своей естественной среды обитания объектов животного и растительного мира;

б) особо охраняемых природных территорий, включая расширение в долгосрочной перспективе их естественных границ, обеспечивающих стабильность существования объектов животного и растительного мира, характерных для этих территорий.

Мероприятия по ликвидации ущерба окружающей среде – любые действия по восстановлению, реабилитации или замене поврежденных охраняемых природных объектов, водных объектов и почв до достижения устойчивого состояния окружающей среды.

Невозобновляемые ресурсы – часть природных ресурсов, вовлекаемых в хозяйственную деятельность, преобразуемых в продукцию и превращающихся в отходы на стадиях жизненного цикла продукции (например, нефть, газ, уголь, торф, сланцы и др.).

Наилучшая доступная технология (НДТ) – технологический процесс, технический метод, основанный на современных достижениях науки и техники, направленный на снижение негативного воздействия хозяйственной деятельности на окружающую среду и имеющий установленный срок практического применения с учетом экономических, технических, экологических и социальных факторов.

1. НДТ означает наиболее эффективную и передовую стадию в развитии производственной деятельности и методов эксплуатации объектов, которая обеспечивает практическую пригодность определенных технологий для предотвращения или, если это практически невозможно, обеспечения общего сокращения выбросов/сбросов и образования отходов. Учет воздействий на окружающую среду производится на основе предельно допустимых выбросов/сбросов.

2. При реализации НДТ, имеющей установленный срок практического применения с учетом экономических, технических, экологических и социальных факторов, достигается наименьший уровень негативного воздействия на окружающую среду в расчете на единицу произведенной продукции (работы, услуги).

3. "Наилучшая" означает технологию, наиболее эффективную для выпуска продукции с достижением установленного уровня защиты окружающей среды.

4. "Доступная" означает технологию, которая разработана настолько, что она может быть применена в конкретной отрасли промышленности при условии подтверждения экономической, технической, экологической и социальной целесообразности ее внедрения. «Доступная» применительно к НДТ означает учет затрат на внедрение технологии и преимуществ ее внедрения, а также означает, что технология может быть внедрена в экономически и технически реализуемых условиях для конкретной отрасли промышленности.

5. В отдельных случаях часть термина "доступная" может быть заменена словом "существующая", если это определено законодательством Российской Федерации.

6. "Технология" означает как используемую технологию, так и способ либо метод (прием), с помощью которого объект спроектирован, построен, эксплуатируется и выводится из эксплуатации перед его ликвидацией с утилизацией обезвреженных частей и удалением опасных составляющих.

7. К НДТ относятся, как правило, малоотходные и безотходные технологии.

8. Как правило, НДТ вносят в государственный Реестр НДТ.

Время жизненного цикла продукции (новшества) – период времени от зарождения идеи производства продукции, практического воплощения и использования продукции до снятия ее с эксплуатации (ГОСТ Р ИСО 9004).

Концепция «индустриального метаболизма» – анализ материальных потоков, вовлеченных человеком в сферу техногенеза, и их переориентация в направлении, способствующем безопасному и рациональному комплексному использованию природных и вторичных ресурсов.

Привлеченные в техногенез природные ресурсы, соответствующую продукцию и отходы производства и потребления в рамках концепции

"индустриального метаболизма" необходимо контролировать и оценивать по их влиянию на людей и окружающую среду как в процессе производства, так и на всех этапах потребления.

Одним из наиболее существенных следствий, вытекающих из концепции "индустриального метаболизма", является то, что рассматривается весь комплекс природоохранных затрат – от добычи сырья для производства соответствующей продукции до последующей рекультивации земель с учетом получаемого при эксплуатации продукции экологического ущерба, который может значительно превышать ущерб, получаемый при производстве этой продукции.

Концепция выдвигает на первый план не захоронение или уничтожение отходов, а задачи их использования в производстве.

Концепция «контроль на трубе» – контроль количества и качества отходов на каждом конкретном производстве, соотнесение их с количеством и качеством выпускаемой продукции, количеством занятых на производстве работников, формирование на этой основе показателей эффективности конкретного производства для изменения этих показателей в сторону уменьшения относительного образования отходов, в первую очередь опасных отходов.

Примечание. К основным методам реализации данной концепции относят:

- ✓ контроль качества окружающей среды (воды, воздуха, почв) непосредственно на предприятии и в его ближайшем окружении, мониторинг источников выбросов и мест накопления и хранения отходов (последние также должны рассматриваться как техногенные системы);

- ✓ стимулирование уменьшения общего количества отходов, особенно токсичных, за счет отказа от наиболее опасных "отходных" технологий и внедрения мало- и безотходных технологий. Для этого в разных странах применяется широкий арсенал мероприятий нормативного, фискального, технологического и пропагандистского характера;

- ✓ ликвидацию токсичных отходов в пределах их создания, накопления и сохранения, включая места накопления в предыдущие годы (хранилища, захоронения, свалки).

Конкурентоспособность продукции (как товара на рынке) – относительная (применительно к аналогичным товарам-конкурентам) предположительная рыночная характеристика продукции, позиционируемой в условиях целевого рынка и заданного периода времени, определяемая как привлекательность, выражаемая в потенциальной возможности товара удовлетворять требования конкретного покупателя по показателям качества, экологичности, безопасности, ресурсопотребления и затратам на приобретение данного товара (он нравится, нужен по опыту, совету и т.д.).

Конкурентоспособность отражает потенциальную способность продукции, ставшей товаром, быть покупаемой на рынке. Если тот же вид продукции, доказавший не только свою привлекательность, но и полезность, безопасность, приобретает на рынке повторно (неоднократно), то можно уверенно говорить об актуальной способности товара

быть конкурентосостоятельным. Конкурентоспособность зависит от качества товара и его цены, от затрат ресурсов на стадиях применения, а также от имиджа страны, фирмы-производителя и поставщика, от сезона, времени и места продажи, от ряда других обстоятельств и свойств товара, от рыночных, а также иных условий реализации товаров.

Модель для оценки конкурентоспособности изделий включает стратегические аспекты (выражаемые в безразмерных характеристиках – баллах) и может быть ориентировочно определена через эмпирическое соотношение

$$\frac{\text{Качество} + \text{Экологичность} + \text{Безопасность} + \text{Ресурсопотребление}}{\text{Цена (при покупке)}}$$

Малоотходная технология – технология, позволяющая сократить до технически возможного в настоящее время минимума получение твердых отходов, жидких сбросов, газообразных и тепловых выбросов при производстве какой-либо продукции.

Организация производства – совокупность правил, ресурсов, процессов и действий, обеспечивающих форму и порядок труда для преобразования вещественных элементов производства в целях создания продукции, оказания услуг с повышением эффективности производства, увеличением прибыли, безопасности и ресурсосбережения.

Организационно-технологическая подготовка производства – комплекс работ, включающий анализ технологичности конструкции изделий, разработку и типизацию технологических процессов, создание технологического оснащения, нормирование потребности в ресурсах, организацию обеспечения производства, оперативное управление подготовкой производства.

Природопользование – использование природных ресурсов в процессе человеческой деятельности.

Окружающая среда – окружение, в котором организация функционирует, включая воздух, воду, землю, природные ресурсы, флору, фауну, людей и их взаимодействие. Понятие "окружение" распространяется на среду в пределах организации и до глобальной системы.

Экологический аспект – элемент деятельности организации, продукции или услуг, который может взаимодействовать с окружающей средой.

Воздействие на окружающую среду – любое изменение окружающей среды, отрицательное или положительное, полностью или частично являющееся результатом экологических аспектов организации.

Предотвращение загрязнения – использование процессов, методик, методов, практических решений, технических методов, материалов, продукции, услуг или энергии для того, чтобы предотвратить, сократить или контролировать (отдельно или в сочетании) выбросы или сбросы любых видов загрязняющих веществ, образование отходов с целью

сокращения негативных воздействий на окружающую среду. Предотвращение загрязнения может включать в себя сокращение источников загрязнения, удаление таких источников, изменение процесса, продукта или услуги, эффективное использование ресурсов, замену материалов и энергоносителей, повторное использование, утилизацию, использование отходов в качестве вторичных материальных ресурсов, а также переработку и обработку отходов.

Отходы – вещества или предметы, от которых владелец хочет или должен избавиться. Это определение не ограничивается опасными отходами.

Экологическая результативность – измеряемые результаты управления организацией своими экологическими аспектами.

Критерий экологической результативности – это экологическая цель, экологическая задача или другой намеченный уровень экологической результативности, установленный руководством организации и используемый с целью оценки экологической результативности.

Система жизненного цикла продукции – совокупность единичных процессов с элементарными потоками и потоками продукции, которая выполняет одну или несколько определенных функций и моделирует жизненный цикл продукции.

Промежуточная продукция – выходной поток из единичного процесса, который является входным потоком в другие единичные процессы и требует дальнейшего преобразования в рамках системы.

Сопродукция, совместная продукция – любой из двух или более видов продукции, получаемых в результате одного и того же единичного процесса или системы жизненного цикла продукции.

Проектирование и разработка – совокупность процессов, переводящих требования в установленные характеристики или в техническую документацию на продукцию, процесс или систему.

Термины "проектирование" и "разработка" иногда используют как синонимы, а иногда – для определения различных стадий процесса проектирования и разработки в целом общего процесса преобразования идеи в продукцию.

Разработка продукции представляет собой преобразование идеи продукции от этапа планирования до выхода на рынок и анализа продукции для доведения ее до практического внедрения с использованием стратегий бизнеса и учетом требований рынка. Разработка новой продукции включает в себя аспекты проектирования и методы исследований для улучшения или изменения существующих видов продукции или процессов.

Минерально-щелочное вяжущее – безобжиговое вяжущее на основе измельченных горных пород с различными минеральными добавками. Твердение этих вяжущих активируется щелочами или метасиликатами щелочных металлов.

Научная (научно-исследовательская) деятельность (НИД) – деятельность, направленная на получение и применение новых знаний, включает:

✓ **фундаментальные научные исследования** – это экспериментальная или теоретическая деятельность, направленная на получение новых знаний об основных закономерностях строения, функционирования и развития человека, общества, окружающей природной среды;

✓ **прикладные научные исследования** – исследования, направленные преимущественно на применение новых знаний для достижения практических целей и решения конкретных задач.

Экспериментальные разработки – деятельность, которая основана на знаниях, приобретенных в результате проведения научных исследований или на основе практического опыта, и направлена на сохранение жизни и здоровья человека, создание новых материалов, продуктов, процессов, устройств, услуг, систем или методов и их дальнейшее совершенствование.

Научно-техническая деятельность – часть научно-исследовательской деятельности, включающая прикладные научные исследования и экспериментальные разработки, направленная на получение и применение новых знаний для решения технологических, инженерных, экономических, социальных, гуманитарных и иных проблем, обеспечения функционирования науки, техники и производства как единой системы.

Инновационная деятельность – деятельность, направленная на создание и освоение инноваций, обновление продукции, услуг и производства на различных этапах инновационного процесса – от разработки идеи или новой технологии до производства научно-технической продукции и ее реализации на рынке.

Инновационный процесс – комплекс работ, направленных на создание и коммерциализацию новых знаний в виде научно-технической продукции. Может состоять из нескольких, связанных между собой этапов, таких, как фундаментальные и прикладные исследования, экспериментальные разработки (опытно-конструкторские работы), выведение продукции на рынок (внедрение в производство), производство и сбыт.

Научный и (или) научно-технический результат – продукт научной и (или) научно-технической деятельности, содержащий новые знания или решения и зафиксированный на любом информационном носителе.

Научная и (или) научно-техническая продукция – научный и (или) научно-технический результат, в том числе результат интеллектуальной деятельности, предназначенный для реализации.

Научно-исследовательская работа (НИР) – комплекс теоретических и (или) экспериментальных исследований, проводимых с целью получения обоснованных исходных данных, изыскания принципов и путей создания (модернизации) продукции. Под комплексом теоретических и (или) экспе-

риментальных исследований понимаются фундаментальные, поисковые, прикладные и экспериментальные исследования, в результате которых будет получен научный или научно-технический результат (продукция).

Инновация – конечный результат творческого труда, реализуемый в виде новой или усовершенствованной товарной продукции, технологического процесса, услуги либо нового решения, совершенствующего организацию и управление в научно-технической и производственно-технологической сферах.

Гранты – денежные и иные средства, передаваемые безвозмездно и безвозвратно государственными органами, юридическими лицами и гражданами на проведение научных исследований на условиях, предусмотренных грантодателем.

Инновационная инфраструктура – совокупность структурных подразделений вуза и организаций, предоставляющих услуги по созданию, внедрению в производство, практическому применению и распространению инноваций, включая их выведение на рынок и реализацию.

Интеллектуальная собственность – исключительное право гражданина или юридического лица на результаты интеллектуальной деятельности и приравненные к ним средства индивидуализации (товарные знаки, знаки обслуживания и наименования мест происхождения товаров) юридического лица, индивидуализации продукции, выполняемых работ и услуг.

Объекты интеллектуальной собственности – изобретения, промышленные образцы, полезные модели, товарные знаки, знаки обслуживания и наименования мест происхождения товаров, селекционные достижения, программы для ЭВМ и базы данных, топологии интегральных микросхем, произведения науки, литературы и искусства, другие объекты, охраняемые лицензионными, авторскими и (или) иными договорами на приобретение прав на объекты интеллектуальной собственности, заключенными в порядке, установленном законодательством.

Рототабельный план – это свойство плана, при котором дисперсия оценки функции отклика зависит только от расстояния от центра плана.

Ортогональность плана – свойство плана, при котором матрица моментов для заданной модели является диагональной, т.е. любое произведение столбцов матрицы должно равняться нулю, кроме первого столбца.

Приложение А

Т а б л и ц а 1

Химический состав доменных шлаков, %

Доменный шлак	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ +FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂
Нижнетагильский	34,58	0,79	13,63	36,97	7,66	0,36	1,1
Магнитогорский	35,68	0,84	14,32	40,09	5,54	1,17	0,8
Кузнецкий	37,60	0,59	13,60	35,64	0,50	0,65	–
Карагандинский	37,40	0,50	13,67	39,92	0,72	0,99	0,45
Новолипецкий	37,29	0,50	9,84	41,97	0,60	1,19	–
Западно-Сибирский	37,68	0,50	15,82	34,61	0,82	0,52	–
Череповецкий	39,80	0,55	9,00	39,20	0,26	0,60	–
Чусовской	31,50	1,04	15,10	31,50	0,30	0,63	7,10
Челябинский	40,34	0,28	10,09	37,17	0,82	0,67	–
Тульский	40,30	0,42	5,10	45,80	0,10	1,55	–

Т а б л и ц а 2

Химический состав сталеплавильных шлаков

Шлаки заводов	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S
Мартеновские шлаки									
Череповецкий завод	13,7	5,6	41,5	11,8	2,5	15,2	5,8	0,8	0,07
Челябинский завод	15,6	4,7	34,2	9,2	5,4	13,3	–	0,9	0,1
Конверторные шлаки									
Енакиевский завод	19	1,2	55	3,6	6,6	9,9	–	0,42	0,1
Нижнетагильский завод	11,4	4,0	48,8	7	3,15	12,5	7	0,7	0,05

Т а б л и ц а 3

Химический состав ферросплавных шлаков

Вид шлака	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	FeO	S или SO ₃	P ₂ O ₅	R ₂ O
Ферро-марганцевый	29,62	10,5	40,32	0,35	–	0,42	–	–	0,21
Ферро-хромовый	28,2	5,4	49,47	10,43	–	5,21	сл.	–	–
Ферро-ванадиевый	42,9	2,96	45,44	3,18	–	0,58	0,36	0,38	1,07
Ферро-силициевый	42,1	20,3	28,2	0,33	–	0,6	0,6	–	–
Ферро-никелевый	52,0	8,0	23,3	6,1	–	7,5... 10,0	–	–	–

Окончание прил. А

Таблица 4

Химический состав никелевых шлаков

Предприятие	Вид шлака	Содержание оксидов, %								Mo
		CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	R ₂ O	
ОАО "Уфалейникель"	Гранулированный	10,7	1,7	31,6	2,4	45,6	1,14	0,09	0,18	0,155
Надеждинский металлургический завод	Гранулированный	6,15	6,15	39,1	8,15	38,5		3,15	–	0,14
Объединение «Печенганикель»	Отвальный	4,6	0,7	40,4	10,25	32,2	1,8	0,5	–	0,16
Буруктальский никелевый завод	Отвальный	5,9	0,04	54,8	12,2	S = 17,2		0,26	–	0,19
Буруктальский никелевый завод	Гранулированный	3,6	11,8	50,1	12,1	S = 13,3		–	–	0,21
Орско-Хали- ловский металлургический комбинат	Гранулированный	14,6	9,3	43,0	6,0	20,9	–	–	–	0,34
Комбинат «Южуралникель»	Гранулированный	23,3	8,1	43,2	9,1	14,6	1,2	0,1	–	0,45

Таблица 5

Химический состав медеплавильных шлаков

Вид шлака	Номер пробы	Состав оксидов, %								Mo
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	
Отвальный	1	30,8	9,8	2,8	33,4	13,9	2,4	1,0	1,1	0,21
Отвальный	2	40,8	9,5	5,5	28,1	12,8	1,2	1,3	0,4	0,15
Отвальный	3	29,0	4,7	2,9	40,7	10,0	3,1	3,1	0,8	0,16
Гранулированный	1	35,3	6,3	–	47,7	6,6	0,9	2,4	0,6	0,08

Приложение Б

Требования отраслевого стандарта (ОСТ 34-70-542-2001) к физико-химическим свойствам золы-уноса в сухом состоянии для угля разных марок и месторождений

Зола-унос кузнецких углей марки Т (ГОСТ 8167-87):

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	46,0-55,0
Al ₂ O ₃	22,0-39,0
Fe ₂ O ₃	5,0-17,0
CaO	2,0-5,0
MgO	0,2-2,4
K ₂ O	0,2-1,0
Na ₂ O	0,1-0,7
SO ₃	0,2-1,6
свободного оксида кальция	1,0
горючих в уносе	0,2-1,3
Удельная поверхность, м ² /кг:	
электрофилтра	1500-5200
батареиноного циклона	2300-2400
Плавкость, °С	
t_a^*	1020-1270
t_b^*	1300-1500
t_c^*	1310-1500

Зола-унос кузнецких углей марок Г и Д (ГОСТ 8167-87)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	59,0-67,0
Al ₂ O ₃	16,0-23,0
Fe ₂ O ₃	4,4-13,0
CaO	2,1-7,2
MgO	1,1-4,3
K ₂ O	1,2-4,2
Na ₂ O	1,4-1,6
SO ₃	0,4-1,8
свободного оксида кальция	0,6
горючих в уносе	2,7-12,5
Удельная поверхность, м ² /кг	1860-3660
Плавкость, °С	
t_a	1150-1200
t_b	1290-1380
t_c	1380-1450

* По ГОСТ 2057-94. Топливо твердое минеральное. Методы определения плавкости золы.

Зола-унос кузнецких углей марки СС (ГОСТ 8167-87)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	57,0-60,0
Al ₂ O ₃	16,0-25,0
Fe ₂ O ₃	6,0-13,0
CaO	3,5-5,2
MgO	1,3-2,7
K ₂ O	0,2-1,5
Na ₂ O	1,0-1,8
SO ₃	0,8-1,6
свободного оксида кальция	1,0
горючих в уносе	2,2-6,0
Удельная поверхность, м ² /кг	4000-4500
Плавкость, °С	
<i>t_a</i>	1190-1230
<i>t_b</i>	1370-1480
<i>t_c</i>	1440 ... >1500

Зола-унос донецких углей марки АШ (ТУ 12.11.271-92)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	35,0-56,0
Al ₂ O ₃	12,0-28,0
Fe ₂ O ₃	9,0-18,0
CaO	1,0-5,0
MgO	0,2-3,0
K ₂ O	2,5-5,0
Na ₂ O	0,6-2,0
SO ₃	0,2-3,0
свободного оксида кальция	1,5
горючих в уносе	8,0-22,0
Удельная поверхность электрофилтра, м ² /кг	3000-5000
Плавкость, °С	
<i>t_a</i>	1000-1220
<i>t_b</i>	1140-1450
<i>t_c</i>	1200-1500

Зола-унос донецких углей марок ГСШ, Г, Д (ТУ 12.11.271-92)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	45,0-58,0
Al ₂ O ₃	20,0-32,0
Fe ₂ O ₃	7,0-18,0
CaO	2,0-6,0
MgO	0,4-2,5
K ₂ O	1,5-4,0
Na ₂ O	0,5-1,5
SO ₃	0,4-1,5
свободного оксида кальция	2,0
горючих в уносе	0,5-10,0
Удельная поверхность, м ² /кг	2000-4000
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1000-1120
<i>t</i> _b	1150-1400
<i>t</i> _c	1200-1500

Зола-унос подмосковных углей (ТУ 12.11.270-92)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	46,0-55,0
Al ₂ O ₃	22,0-39,0
Fe ₂ O ₃	5,0-17,0
CaO	2,0-5,0
MgO	0,2-2,4
K ₂ O	0,2-1,0
Na ₂ O	0,1-0,7
SO ₃	0,2-1,6
свободного оксида кальция	1,0
горючих в уносе	0,2-1,3
Удельная поверхность, м ² /кг:	
электрофилтра	1530-4000
батарейного циклона	880-2040
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1020-1270
<i>t</i> _b	1300-1500
<i>t</i> _c	1310-1500

Зола-унос челябинских углей (ТУ 12.36.258-92, ТУ 12.36.261-92)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	49,0-60,0
Al ₂ O ₃	21,0-27,0
Fe ₂ O ₃	6,0-20,0
CaO	2,0-4,0
MgO	1,5-3,5
K ₂ O	0,7-2,5
Na ₂ O	0,7-1,1
SO ₃	0,3-1,2
свободного оксида кальция	1,0
горючих в уносе	0,2-3,5
Удельная поверхность, м ² /кг	1000-3000
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1100-1290
<i>t</i> _b	1260-1400
<i>t</i> _c	1320-1500

Зола-унос воркутинского угля (ГОСТ 7241-88)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	61,0-67,0
Al ₂ O ₃	16,0-21,0
Fe ₂ O ₃	6,8-10,0
CaO	0,7-3,1
MgO	1,7-2,6
K ₂ O	1,6-2,6
Na ₂ O	0,6-1,6
SO ₃	0,3-1,3
свободного оксида кальция	1,0
горючих в уносе	1,4-6,4
Удельная поверхность батарейного циклона, м ² /кг	2300-2730
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1110-1170
<i>t</i> _b	1150-1350
<i>t</i> _c	1220-1400

Зола-унос интинских углей (ГОСТ 7241-88)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	51,0-60,0
Al ₂ O ₃	16,0-19,0
Fe ₂ O ₃	11,0-16,0
CaO	3,6-6,0
MgO	2,4-3,4
K ₂ O	1,1-1,6
Na ₂ O	1,3-1,5
SO ₃	0,7-2,3
свободного оксида кальция	1,4
горючих в уносе	0,5-4,3
Удельная поверхность батарейного циклона, м ² /кг	1800-2600
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1050-1130
<i>t</i> _b	1205-1215
<i>t</i> _c	1310-1340

Зола-унос экибастузских углей (ТУ 12.21.086-92)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	54,0-65,0
Al ₂ O ₃	21,0-30,0
Fe ₂ O ₃	2,0-13,0
CaO	0,3-3,6
MgO	0,1-1,5
K ₂ O	0,3-1,4
Na ₂ O	0,1-0,6
SO ₃	0,1-2,0
свободного оксида кальция	1,0
Горючих в уносе	0,3-5,0
Удельная поверхность электрофильтра, м ² /кг	2630-5440
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1300-1500
<i>t</i> _b	>1500
<i>t</i> _c	>1500

Зола-унос нерюнгринского угля (ГОСТ 19339-88)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	50,0-60,0
Al ₂ O ₃	20,0-30,0
Fe ₂ O ₃	6,0-18,0
CaO	2,0-11,0
MgO	1,0-3,5
K ₂ O	0,2-1,3
Na ₂ O	0,2-0,6
SO ₃	0,5-1,2
свободного оксида кальция	1,0
горючих в уносе	10,0-20,0
Удельная поверхность электрофильтра, м ² /кг	2500-6500
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1100-1400
<i>t</i> _b	1200 ... >1500
<i>t</i> _c	1290 ... >1500

Зола-унос ирша-бординского угля (ТУ 12.36.341-91)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	27,0-60,0
Al ₂ O ₃	1,6-12,2
Fe ₂ O ₃	6,0-15,7
CaO	18,0-40,0
MgO	2,3-9,3
K ₂ O	0,1-2,6
Na ₂ O	0,2-0,9
SO ₃	0,3-5,0
свободного оксида кальция	0,7-13,0
горючих в уносе	2,0
Удельная поверхность, м ² /кг:	
электрофильтра	3000-4900
батареяного циклона	770-2100
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1060-1260
<i>t</i> _b	1090-1270
<i>t</i> _c	1120-1310

Зола-унос назаровского угля (ТУ 12.36.341-91)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	21,0-35,0
Al ₂ O ₃	6,0-13,0
Fe ₂ O ₃	12,0-17,0
CaO	28,0-46,0
MgO	2,7-6,0
K ₂ O	0,2-0,6
Na ₂ O	0,1-0,6
SO ₃	2,3-9,0
свободного оксида кальция	3,2-13,0
горючих в уносе	2,5
Удельная поверхность, м ² /кг:	
электрофилтра	1860-4100
батареиногo циклона	950-1260
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1220-1370
<i>t</i> _b	1250-1410
<i>t</i> _c	1280-1440

Зола-унос березовского угля (ТУ 12.36.341-91)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	13,0-45,0
Al ₂ O ₃	6,0-16,0
Fe ₂ O ₃	5,0-13,0
CaO	34,0-60,0
MgO	5,0-10,0
K ₂ O	0,2-1,0
Na ₂ O	0,1-1,1
SO ₃	1,0-18,0
свободного оксида кальция	5,0-24,0
горючих в уносе	1,0-12,0
Удельная поверхность электрофилтра, м ² /кг	1740-4000
Плавкость, °С	
<i>t</i> _a	1110-1290
<i>t</i> _b	1150-1470
<i>t</i> _c	1170 ... >1500

Зола-унос прибалтийских сланцев (ГОСТ 7754-89)

Содержание элементов, %:

в расчете на оксиды:

SiO ₂	19,0-34,0
Al ₂ O ₃	3,0-9,3
Fe ₂ O ₃	3,5-5,3
CaO	32,0-59,0
MgO	2,0-6,4
K ₂ O	1,0-6,0
Na ₂ O	0,3-4,0
SO ₃	10
свободного оксида кальция	5,0-27,0
горючих в уносе	3,0
Удельная поверхность электрофилтра, м ² /кг	2000-4000
Плавкость, °С	
<i>t_a</i>	1060-1420
<i>t_b</i>	1260-1500
<i>t_c</i>	1280-1500

Приложение В

Требования к характеристикам зол различных видов в соответствии со стандартом (ГОСТ 25818-91)

Наименование показателя	Вид сжигаемого угля	Значение показателя в зависимости от вида золы			
		I	II	III	IV
1. Содержание оксида кальция (CaO), % по массе:					
для кислой золы, не более	Любой	10	10	10	10
для основной золы, св. в том числе:	Бурый	10	10	10	10
свободного оксида кальция (CaO _{св.}) не более:					
для кислой золы	Любой	Не нормируется			
для основной золы	Бурый	5	5	Не нормируется	2
2. Содержание оксида магния (MgO), % по массе, не более	Любой	5	5	Не нормируется	5
3. Содержание сернистых и сернокислых соединений в пересчете на SO ₂ , % по массе, не более:					
для кислой золы	Любой	3	5	3	3
для основной золы	Бурый	5	5	6	3
4. Содержание щелочных оксидов в пересчете на Na ₂ O, % по массе, не более:					
для кислой золы	Любой	3	3	3	3
для основной золы	Бурый	1,5	1,5	3,5	1,5
5. Потеря массы при прокаливании (п.п.п.), % по массе, не более:					
для кислой золы	Антрацитовый	20	25	10	10
	Каменный	10	15	7	5
	Бурый	3	5	5	2
для основной золы	Бурый	3	5	3	3
6. Удельная поверхность, м ² /кг, не менее:					
для кислой золы	Любой	250	150	250	300
для основной золы	Бурый	250	200	150	300
7. Остаток на сите N 008, % по массе, не более:					
для кислой золы	Любой	20	30	20	15
для основной золы	Бурый	20	20	30	15

Примечания:

1. Допускается в основных золах содержание свободного оксида кальция CaO и оксида магния MgO выше указанного в таблице, если обеспечивается равномерность изменения объема образцов при испытании их в автоклаве или применение этих зол обосновано специальными исследованиями бетона по долговечности с учетом конкретных условий эксплуатации.

2. Допускается в золах содержание сернистых и сернокислых соединений и потеря массы при прокаливании выше указанных в таблице, если применение этих зол обосновано специальными исследованиями по долговечности бетонов и коррозионной стойкости арматуры.

3. Допускается в золах I-III видов больший остаток на сите N 008 и меньшая величина удельной поверхности, чем указано в таблице, если при применении этих зол обеспечиваются заданные показатели качества бетона.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	5
1. МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ И ЭНЕРГИЯ В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	9
1.1. Современный уровень развития ресурсосбережения в промышленности строительных материалов	9
1.2. Виды и источники сырья	12
2. ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ И ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ	59
2.1. Этапы развития вяжущих щелочной активации	59
2.2. Научно-теоретические основы структурообразования минерально- щелочных и геополимерных вяжущих	68
2.3. Сырьевые материалы для геополимерных и минерально-щелочных вяжущих	80
2.4. Основы промышленной технологии безобжиговых вяжущих	91
3. МЕТОДОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ И РЕАЛИЗАЦИИ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	121
3.1. Инновационная деятельность в промышленности строительных материалов	121
3.2. Общие вопросы организации научно-исследовательской работы	122
3.3. Поиск информации в научной и патентной литературе	123
3.4. Организация проведения эксперимента	127
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	132
ГЛОССАРИЙ	136
ПРИЛОЖЕНИЕ А	145
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	147
ПРИЛОЖЕНИЕ В	155

Учебное издание

Ерошкина Надежда Александровна
Коровкин Марк Олимпиевич

РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
МИНЕРАЛЬНО-ЩЕЛОЧНЫХ И ГЕОПОЛИМЕРНЫХ ВЯЖУЩИХ
Учебное пособие

Редактор М.А. Сухова
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 28.11.13. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 9,07. Уч.-изд.л. 9,75. Тираж 80 экз.
Заказ № 254.



Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28