

УДК [666.9:658.567]:691.4

В. Ф. Панова, С. А. Панов, И. В. Камбалина**ЗАПОЛНИТЕЛЬ И ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ**

Приведены теоретические и лабораторные методы оценки вторичных минеральных ресурсов (ВМР) с целью применения в качестве заполнителя и компонента цемента. Описаны методики испытания породы на распады: силикатный, металлический (железистый), известковый, магнезиальный. Даны методика и пример расчёта состава цемента, показаны количественные результаты состава цемента из золы Западно-Сибирской ТЭЦ и Березовской ГРЭС-1.

Ключевые слова: заполнитель, распад, цемент, зола, активизатор, гипс, вторичные минеральные ресурсы.

При определении пригодности вторичного минерального ресурса (ВМР) в качестве заполнителя его необходимо проверить на стойкость к распадам: силикатному, известковому, железистому.

Силикатный распад. Известно, что с повышением содержания СаО (более 40 %) техногенные отходы склонны к силикатному распаду (рис. 1).

Происходит это потому, что находящийся в отходе минерал — двухкальциевый силикат из неустойчивой формы ($\gamma 2CaO \cdot SiO_2$) при 675°C переходит в стабильное состояние ($2CaO \cdot SiO_2$), что сопровождается увеличением его объёма на 10 %, в результате порода растрескивается и рассыпается. Установлено, что особенно нестойки к распаду, например, сталеплавильные шлаки. Влияние на это явление оказывает температура охлаждения расплава. Предотвратить силикатный распад ВМР возможно его быстрым охлаждением и грануляцией. При использовании саморассыпающихся отходов в производстве в качестве заполнителя требуется их стабилизация, т. е. изменение химического и минералогического составов для получения устойчивой кристаллической структуры (вылеживание, полив водой в течение месяца) или запрет на применение в виде заполнителя.

Панова Валентина Феодосьевна — кандидат технических наук, профессор (Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк); e-mail: panov-kps@yandex.ru.

Панов Сергей Александрович — кандидат технических наук, доцент (Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк); e-mail: panov-kps@yandex.ru.

Камбалина Ирина Владимировна — кандидат технических наук, доцент (Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк); e-mail: iv-kambalina@yandex.ru.

© Панова В. Ф., Панов С. А., Камбалина И. В., 2016

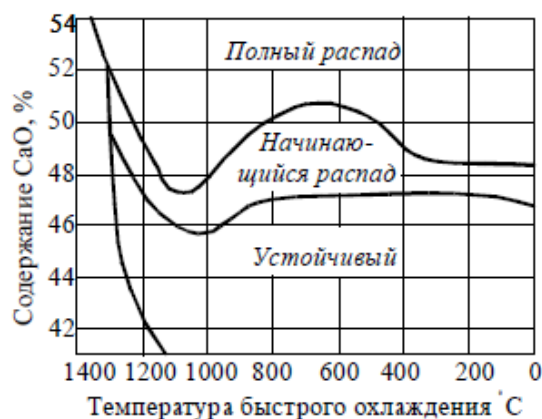


Рис. 1. Влияние температуры охлаждения расплава и содержания в нем CaO на деформацию шлака

Для лабораторной проверки стойкости ВМР к силикатному распаду пробу одной фракции испытывают пропариванием над кипящей водой или в автоклаве в среде насыщенного водяного пара при давлении 0,2 МПа (ГОСТ 9758-86). Таким образом, процессы распада силиката кальция нестабильной формы интенсифицируются и проявляются в измельчении зёрен. Техногенный отход считается устойчивым к силикатному распаду, если в результате испытания потеря в массе данной фракции, то есть отсев мелочи на сите, не превышает 5 %.

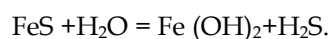
Для оценки распада породы существуют следующие формулы:

$$\text{SiO}_{2\text{min}} = \frac{100 - \sum \text{RO}}{2,5}; \quad \text{SiO}_{2\text{max}} = \frac{100 - \sum \text{RO}}{1,8}$$

где RO — сумма всех оксидов техногенного отхода за исключением CaO и SiO₂, %.

Отход считается распадающимся, если содержание SiO₂ меньше, а CaO больше, чем их количество, определённое расчётом по выше приведённым формулам.

Металлический (железистый) распад. Распад породы (продукта) происходит вследствие гидратации сульфидов железа FeS, а также MnS, MeS (сернистые соединения металлов) под влиянием атмосферной влаги. В результате этой реакции объём увеличивается на 38 %:

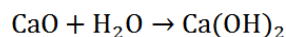


Установлено, что металлургические шлаки, содержащие более 3 % FeO и 1 % сульфидной серы, являются распадающимися.

В лабораторных условиях исследование на стойкость к данному виду распада осуществляется выдерживанием пробы одной фракции в дистиллированной воде в течение 30 суток, после просушивания и просеивания количество рассыпавшихся фракций должно быть не более

5 %, что свидетельствует о стойкости и возможности применения поро- ды в качестве заполнителя.

Известковый и магниальный распад. Известковый распад ха- рактерен для ВМР, содержащих повышенное количество свободного ок- сида кальция (CaO), при гидратации которого увеличение объёма может доходить до 2,5 раз, идёт реакция:



Возможен магниальный распад, в результате гидратации MgO. В лабораторных условиях определение стойкости к данному виду распада определяется путём выдерживания определённой фракции и навески исследуемого сырья в воде или в условиях водонасыщенного пара, кипя- чения не менее 4-х часов.

Предлагается методика расчёта состава сырьевой смеси для бесклинкер- ного цемента по заданному значению коэффициента основности ($K_{\text{осн}}$), расчёт которого осуществляется по формуле:

Для расчёта состава цемента берётся один компонент «основный» ($K_{\text{осн}} > 1$), второй – «кислый» ($K_{\text{осн}} < 1$). Для нахождения соотношения компонентов решается уравнение:

Сырьё с $K_{\text{осн}} > 1$ / Сырьё с $K_{\text{осн}} < 1$ и полученное уравнение приравни- вается к единице –

$$\frac{[(\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O}) - (\text{N}_0,93\text{SiO}_2 + 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3)]X}{(\text{N}_0,93\text{SiO}_2 + 0,55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3) - (\text{CaO} + 0,93\text{MgO} + 0,6\text{R}_2\text{O})} = 1$$

где N – заданное для шихты значение $K_{\text{осн}}$;

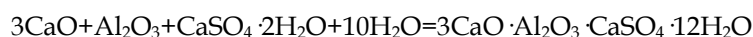
X – количество массовых частей «основного» сырья с $K_{\text{осн}} > 1$;

на одну весовую часть «кислого» сырья с $K_{\text{осн}} < 1$.

В результате решения уравнения определяется значение X в частях и далее в процентах.

Установлено, что максимальную прочность обеспечивают бесклин- керные цементы, имеющие $K_{\text{осн}} = 1,2 \dots 1,6$, при меньшем его значении не- необходимо добавление высококальциевого компонента (извести), а при более высоком – «кислого», высококремнистого компонента (активная минеральная порода) [1].

Известно, что для регулирования схватывания и повышения качества цемента в его состав рекомендовано вводить сульфатный активизатор [2]. В качестве его чаще всего выступает гипсовый камень ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Содержание гипса допускается в пределах 1,5...3,5 % в расчете на SO_3 . Более высокое содержание SO_3 может вызвать неравномерное изменение объёма цементного камня вследствие образования гидромосульфалюмината кальция. Гипс реагирует с алюминатами и способствует получению новообразования – этtringита (гидросульфалюмината кальция):



Образовавшийся эттрингит приводит к уплотнению смеси и повышению её прочности. При этом идет увеличение объёма новообразования по сравнению с исходными компонентами. Содержание сульфатного активизатора (Γ) в зависимости от содержания Al_2O_3 в цементе можно рассчитать по формуле:

$$\Gamma = \frac{0,478 \cdot \sum \text{Al}_2\text{O}_3}{a_\Gamma}$$

где a_Γ – содержание чистого гипса в камне %;

$\sum \text{Al}_2\text{O}_3$ – содержание в шихте общего Al_2O_3 ;

b_1 и b_2 – процентное содержание Al_2O_3 в первом и втором компонентах;

коэффициент 0,478 получаем из формулы:

где $M\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $M\text{C}_3\text{A}$ – молекулярные массы;

0,75 – оптимальная дозировка активизатора.

При расчёте необходимо проверить, будет ли содержание сульфатного компонента (Γ) соответствовать содержанию SO_3 по ГОСТ 10178 – 85. Данное условие проверяется по формулам:

$$\text{SO}_3^u = \text{SO}_3^\Gamma + \text{SO}_3^{1\text{ком}} + \text{SO}_3^{2\text{ком}},$$

где SO_3^u ; SO_3^Γ ; $\text{SO}_3^{1\text{ком}}$; $\text{SO}_3^{2\text{ком}}$ – содержание SO_3 соответственно в вяжущем, сульфатном активизаторе (гипсе), компонентах сырьевой шихты.

Содержание сульфатов в гипсе определяется по формуле:

$$\text{SO}_3^\Gamma = \frac{\Gamma}{M_{\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} / M_{\text{SO}_3}}, \quad \frac{M_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{SO}_3}} = 2,15,$$

Если содержание SO_3^u будет больше допустимых пределов (до 5 % в пересчёте на SO_3), то необходимо сделать корректировку расхода сульфатного активизатора.

Для **примера расчёта состава бесклинкерного цемента** взяты следующие сырьевые компоненты: зола Западно-Сибирской (Записибовской) ТЭЦ, являющаяся «кислым» сырьём ($\text{CaO} = 5,8\%$, $K_{\text{осн}} = -0,13$) и зола Березовской ГРЭС – 1, «основное» сырьё ($\text{CaO} = 42,8\%$, $K_{\text{осн}} = 1,5$) (таблица 1). Изученная «основная» зола может выступать самостоятельно как цемент, так как $K_{\text{осн}} = 1,5$, но имеет меньшую активность.

Для расчёта состава цемента решается уравнение. В числителе сырьё с $K_{\text{осн}} > 1$, то есть «основное», а в знаменателе – $K_{\text{осн}} < 1$, то есть кислое.

$$\frac{[(5,83 + 0,93 \cdot 1,8 + 0,7 \cdot 2,14) - (1,2 \cdot 0,93 \cdot 56,62 + 0,55 \cdot 24,57 + 0,35 \cdot 5,419 + 0,7 \cdot 0,59)]x}{(1,2 \cdot 0,93 \cdot 27,10 + 0,55 \cdot 11,96 + 0,35 \cdot 8,365 + 0,7 \cdot 1,94) - (42,86 + 0,93 \cdot 5,865 + 0,59 \cdot 0,53 + 0,9 \cdot 0,53)} = 1$$

Заданный коэффициент основности шихты N принят в двух вариантах ($N_{\text{1}}=1,6$; $N_{\text{2}}=1,2$).

Таблица 1

Химический состав исследуемых материалов

Наименование сырья	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	ППШ
Зола – унос Запсибовской ТЭЦ	56,62	24,57	5,82	1,81	5,42	2,14		0,59	3,03
Зола – унос Березовской ГРЭС-1	27,10	11,96	42,86	5,86	8,36	0,55	0,53	1,94	0,84

В результате решения уравнения для шихты, в которой $N_{\text{1}} = 1,6$, получено $X = 7$ частям. То есть «основного» компонента (зола – унос Березовской ГРЭС – 1) 7 частей приходится на 1 часть «кислого» компонента (зола – унос Западно-Сибирской ТЭЦ), или соотношение в процентах: 87,5 %: 12,5 %. Для шихты № 2, в которой коэффициент основности равен 1,2 ($N_{\text{2}} = 1,2$), соотношение компонентов составило 90,83 %: 9,17 %.

Для активизации алюминатной составляющей шихты цемента подбирается сульфатный активизатор гипса (Г) по формуле:

$$\Gamma = 0,478((11,96 \cdot 0,875) + (24,5703 \cdot 0,125)) / 0,8 = 8,08 \%,$$

где a_{Γ} принимаем равным 80 %, а 20 % в породе примеси.

По нормативам расход гипса зависит от содержания в системе SO₃, но ограничено 5 %. Подсчитываем количество SO₃, которое находится в цементной шихте с учётом её содержания в двух компонентах (SO₃^{1ком}, SO₃^{2ком}):

$$SO_{3}^{1ком+2ком} = (1,9420 \cdot 0,875) + (0,5978 \cdot 0,125) = 1,76 \%;$$

$$SO_{3}^{\Gamma} = 8,08 / 2,15 = 3,76 \% \text{ – содержание } SO_{3} \text{ в гипсе};$$

$$SO_{3}^{\text{ц}} = 3,76 + 1,76 = 5,52 \% \text{ – содержание } SO_{3} \text{ в цементе.}$$

В результате расчёта установлено, что количество SO₃ в шихте цемента превышает допустимые 5 %, поэтому количество гипса надо снизить и расход гипса принять не 8,08 %, как по расчёту, а 7 %.

Полученный состав цементной шихты № 1 ($N_{\text{1}} = 1,6$) следующий: зола – унос от сжигания бурых углей 87,5 %, от сжигания каменных углей – 12,5 %, добавка сульфатного активизатора, гипсового камня – 7 %.

В результате расчёта получено, что цементная шихта состоит из 1-го компонента, «основного» в количестве от 87,5 % до 90,83 % и 2-го компонента «кислого» – от 9,17 % до 12,5 %, и количество сульфатной активизирующей добавки (гипсового камня) находится в пределах 7 %.

Для повышения активности цемента, полученного из расчётных шихт, требуется механическая активизация, то есть помол до $S_{\text{уд}} > 3000 \text{ см}^2/\text{г}$. Для

получения изделий из такого цемента эффективно применение тепло-влажностной обработки (камера ТВО или автоклав). Ожидаемая марка цемента находится в пределах 250...300. Лабораторная апробация подтверждает полученные расчётные данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Боженков П. И.* Комплексное использование минерального сырья и экология: учебное пособие. М.: Изд. АСВ, 1994. 264 с.
2. *Панова В. Ф.* Техногенные продукты как сырьё для стройиндустрии: монография. Новокузнецк: 2009. 288 с.

* * *

Panova Valentina F., Panov Sergej A., Kambalina Irina V.

AGGREGATES AND CEMENTS ON THE BASIS OF SECONDARY MINERAL RESOURCES

(Siberian State Industrial University, Novokuznetsk)

Theoretical and laboratory methods for evaluating secondary mineral resources (SMR) with a view to applying them as a filler and component of cement are given. The methods of testing rocks for decays of: silica, metal (ferrous), lime, magnesia are described. The method and example of calculating the composition of cement are given, the quantitative data of the composition of the cement from the ash of the Western-Siberian thermal power plant and Berezovskaya GRES-1 are shown.

Keywords: filler, disintegration, cement, fly ash, activator, gypsum, secondary mineral resources.

REFERENCES

1. *Bozhenov P. I.* *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya i ekologiya* (Integrated use of mineral resources and the environment), Moscow, Publishing House. DIA, 1994. 264 p.
2. *Panova V. F.* *Tekhnogennye produkty kak syr'e dlya stroyindustrii* (Man-made products such as raw materials for the construction industry), Novokuznetsk, 2009. 288 p.

* * *