

УДК:661.634.

## КОМПЛЕКСНЕ В'ЯЖУЧЕ З ВИКОРИСТАННЯМ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБАВОК ТА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА

В.Р.Сердюк, М.С. Лемешев, О.В. Христинч  
(Вінницький національний технічний університет)

Економія палива і електроенергії, використання побічних продуктів промисловості, зниження рівня забруднення навколишнього середовища, зменшення витрат природної сировини, — є найважливішою задачею, що стоїть перед промисловістю будівельних матеріалів. Одним із перспективних напрямків розв'язання стратегічних задач будівельного комплексу є використання багатотоннажних відходів - фосфогіпсів, золи-виносу, дисперсних металевих шламів та місцевих природних сировинних ресурсів в технології виробництва ефективних будівельних матеріалів. Переробка і застосування таких відходів вигідна як з економічної, так і екологічної точки зору, адже одночасно відбувається звільнення значних земельних угідь від накопичених відвалів шкідливих хімічних відходів і зниження витрат на їх формування та утримання.

Серед великої кількості відомих технологій виробництва будівельних матеріалів з використанням техногенних відходів немає таких які б широко використовувалися в промисловості будівельних матеріалів та виробів. Так як ці технології, як правило, пов'язані з глибокою очисткою, термічною обробкою вторинних продуктів промисловості, що суттєво ускладнює технологічний процес та призводить до повторного накопичення шкідливих відходів. Отже пошук нових ефективних способів використання виробничих відходів при виготовленні будівельних сумішей і продукції на їх основі є досить актуальним.

Основним в'язучим сучасного будівництва є портландцемент та його різновидності. Пошук нових в'язучих речовин обумовлений в основному

двома причинами: з однієї сторони, великою енергоємністю і, як наслідок, високою собівартістю виробництва портландцементу; з другої сторони, потребою в матеріалах зі спеціальними властивостями (стійкістю до дії високих температур, агресивних речовин, радіаційного випромінювання, біологічних організмів, з високою чи низькою густиною тощо). Розвиток технологічних процесів в галузях народного господарства, зміна запитів споживачів до будівельної продукції вимагають розробки нових будівельних матеріалів і, в першу чергу, в'язучих.

Отримання фосфогіпсозолоцементних та металофосфатних в'язучих на основі відходів хімічної промисловості і металообробних виробництв дозволяють вирішити актуальну для України проблему енерго та ресурсозбереження шляхом створення нових будівельних матеріалів поліфункціонального призначення.

Вивчення та дослідження технологій переробки фосфогіпсових відходів та золи винесення і впровадження у промисловості будівельних матеріалів відноситься до вирішення важливих народногосподарських завдань. Разом з тим для України проблема переробки таких шкідливих відходів є актуальною у зв'язку із загостренням екологічної ситуації для окремих її регіонів. У Вінницькій області на території колишнього ВО "Хімпром" накопичено близько 800 тис. тон шкідливих хімічних відходів - фосфогіпсів. Другим шкідливим продуктом виробничої діяльності регіону є накопичення золошлакових відходів на Ладжинській ТЕС і теперішня їх кількість дорівнює біля 20661 тис. тон. На підприємствах металообробних виробництв регіону накопичено близько 300 тис тон дисперсних металевих відходів –шлами [1].

Одним із перспективних дослідницьких напрямків використання золошлакових відходів в будівництві є хімічна активація золи-виносу кислотними залишками, які в незначній кількості містяться у фосфогіпсах [2]. Аналізи хімічного складу золи-виносу показали, що в ній містяться оксиди  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ . Однією з негативних характеристик зольних відходів з різних регіонів країни є широкий спектр коливання кількості її

хімічних складових. На сьогодні це є також однією із практичних перешкод, які ускладнюють широке використання золи-виносу у виробництві будівельних матеріалів. Хоча варто відмітити, що інтервалам зміни складу більшості зол (як України, так і світу) характерна якісна схожість (див. табл. 1). Цей висновок дозволяє синтезувати і використовувати наукові здобутки інших вчених для розв'язання важливих наукових завдань.

Встановлено, що основні складові золи -  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  перебувають переважно у вигляді скловидних фаз. Їхня кількість суттєво впливає на властивість золи. В результаті досліджень було виявлено, що активність золи зростає із збільшенням вмісту скла [3]. Руйнування скловидної оболонки хімічною активацією відкриває доступ до складових компонентів золи-виносу. В результаті проявляється найважливіша її властивість – здатність реагувати з гідроксидом кальцію безпосередньо або з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який виділяється при гідратації цементу.

Таблиця 1 - Хімічний склад золошлаків і золи-виносу

Вміст оксидів	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	П.П.
Золошлаки Ладизинської ТЕС	49,26	23,00	19,35	3,53	1,79	2,11	0,40	0,10	1,40
Золи-виносу Ладизинської ТЕС	52,1	23,1	15,6	3,16	1,08	0,4	1,2	0,57	0,7
Золи-виносу США [3]	34-48	17-31	6-26	1-10	0,5-2	(Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O) в перерахунку на Na <sub>2</sub> O не має перевищувати 1,5 %		0,2-4	1,5-2

Серед всієї сукупності можливих в'язучих речовин (наприклад, відповідно класифікації Федорова М.Ф. (див. табл. 2)), перспективними, за твердженням Соломатова В.І., є матеріали, основу яких складають оксиди. Системи із подібним складом, тобто основу яких складають оксиди, включають і металофосфати. На основі фосфатних в'язучих (ФВ) отримані різні види високоефективних жаростійких матеріалів, які характеризуються

термостійкістю, значною міцністю, малою густиною, стійкістю до агресивних середовищ [4].

Таблиця 2 – Класифікація в'язучих речовин по хімічному складу, агрегатному стану, дисперсності (фрагмент системи Федорова М.Ф. [6])

В'язучі із порошку оксидів, отримані на основі систем:	В'язучі із порошку солей і подібних солям з'єднань, отримані на основі систем:	В'язучі із порошку металів, отримані на основі систем:
Оксид – вода * (негашене вапно: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ )	Сіль – вода * (портландцемент, гіпс, глиноземистий цемент: $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CaOAl}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; $\text{CaSO}_4 \bullet 0,5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ )	Метал – вода *** $\text{Al} + \text{H}_2\text{O}$
Оксид – сіль * (магнезіальний цемент: $\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ )	Сіль – кислота ** ( $\text{BaTiO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ )	Метал – сіль ***
Оксид – кислота * (фосфатні цементы: $\text{ZnO} + \text{H}_3\text{PO}_4$ )	Сіль – сіль * (в'язучі речовини для зимового бетонування: $2\text{CaO} \bullet \text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ; $3\text{CaO} \bullet \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaCl}_2$ )	Метал – кислота *** ( $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ca}$ ) + $\text{H}_3\text{PO}_4$
Оксид – гідроокис *	Сіль – гідроокис ***	Метал - гідроокис * ( $\text{Fe}, \text{Co}$ ) + $\text{LiOH}(\text{NaOH})$

\*В'язучі на основі цих систем випускаються в промислових масштабах.

\*\*Експериментально встановлена наявність в'язучих властивостей.

\*\*\*Припускається, що композиції будуть проявляти в'язучі властивості.

Основним процесом при синтезі ФВ є розчинення у фосфорних кислотах окисних з'єднань. Регулювання цього процесу полягає у виборі концентрації кислоти, хімічного складу з'єднання, яке вміщує катіон, його оптимальної по розчинності модифікації, а також способу його введення в реакційну суміш і температурний режим синтезу. Крім того швидкість процесів кислотно-основної взаємодії можна регулювати, змінюючи реакційну активність наповнювача ущільненням, укрупненням його частин, використовуючи дисперсії окисленого металевого наповнювача, пасивуючи компоненти, які надмірно активно реагують, випаленням.

По інтенсивності тверднення композиції типу "оксид – ортофосфорна кислота" можна розділити на чотири групи [5]: 1) тверднуть тільки при нагріванні; 2) тверднуть при 20 °С; 3) швидко схвачуються; 4) надмірно інтенсивно реагують, через що не утворюють механічно міцних структур.

Інтенсивність взаємодії компонентів у фосфатних системах типу "оксид – кислота" залежить від заряду катіона, іонного радіусу та електронної конфігурації. Тривалість тверднення таких систем можна регулювати, використовуючи різні з'єднання. Для забезпечення оптимального температурного режиму тієї чи іншої реакції доцільно компонувати в одній суміші різні оксиди, наприклад, CaO та FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та FeO і т.п.

В "Лабораторії ресурсозберігаючих технологій та спеціальних бетонів" Вінницького національного технічного університету проводяться дослідження по комплексній переробці техногенних відходів (золи-виносу, фосфогіпси, металеві шлами) для отримання комплексного металозолофосфатного в'язучого (МЗФВ).

Запропоноване комплексне в'язуче можна використовувати для виготовлення жаростійких бетонів. В якості оксидного компоненту в'язучого доцільно застосовувати залізовміщуючі відходи промисловості. Наприклад, відходи металообробних виробництв, які представляють собою тонкодисперсний металевий шлам. До його складу входять: 70÷75% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5÷6% FeO [4].

Таким чином, металеві шлами та зола-виносу представляють готову оптимальну суміш оксидів здатних забезпечувати механізм регулювання технологічних параметрів будівельних сумішей. Великий вплив на фізико-механічні властивості металофосфатних в'язучих має концентрація фосфорної кислоти. (див. табл. 3) [7].

Таблиця 3 – Вплив концентрації фосфорної кислоти на міцність дослідних зразків в'язучого

Концентрація ортофосфорної кислоти, % мас.	Строки тужавіння, початок – кінець, год-хв	Границя міцності при стиску, МПа, після нагріву до температури, °С					
		200	400	600	800	1000	1200
30	4-05 – 6-30	18	9,8	6,5	5,6	4,8	11,5
50	2-05 – 4-15	41	29,7	25,5	24,6	22,1	32,4

Проведені нами наукові дослідження спрямовані на комплексну переробку фосфогіпсових відходів, золи-виносу і металевих шламів. Метою даних досліджень є розробка нової безвідходної технології переробки фосфогіпсу шляхом його відмивання з використанням дефлокулюючих добавок і отримання гіпсового в'язучого  $\beta$  - модифікації та послідуєuche використання кислих стоків для отримання нового різновиду комплексного в'язучого МЗФВ.

В результаті вивчення можливості відмивання залишків кислот з фосфогіпсу, встановлено оптимальне співвідношення між його масою і масою води, яке дорівнює 1. При зменшенні кількості твердої частки у 1,5-2 рази отримані водні розчини кислоти малої концентрації 0,5-1%, що недостатньо для послідуєuche використання їх для хімічної активації зольної складової.

Одним із способів підвищення концентрації кислоти у воді під час відмивання ФГ є використання дефлокулюючих хімічних добавок, які сприятимуть розчепленню і руйнуванню флокул і псевдочастинок твердих відходів. Хіміко – лабораторними методами досліджень встановлено концентрацію фосфорної і сірчаної кислоти в отриманих водних розчинах (табл.4).

Таблиця 4 – Вміст кислотного залишку у водному розчині

Фосфогіпс, відмитий водними розчинами кислот:	Вміст кислот у водному розчині при відмивці В/Ф=1, %	
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
без добавки	1,37/2,03	0,26
з добавкою “С-3”-0,5% мас. води	2,55/3,8	0,92
з добавкою “Релаксол”-0,5% мас. води	1,53/2,38	0,34

Серед залізовміщуючих дисперсних відходів металообровоної промисловості, варто відмітити шлами шарикопідшипникового виробництва. Даний шлам практично не переробляється через високу дисперсність і вміст мастильно-охолоджувальних речовин. Він утворюється при виготовленні підшипників із сталі ШХ–15. Процентний вміст заліза складає 86,3 ÷ 87,96%. Середній розмір частинок шламу складає  $2 \times 10^{-5}$  м. Питома поверхня даного

порошку досягає  $0,5 \div 2 \times 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$ . При зберіганні шламу у відкритих відвалах відбувається глибоке окислення заліза і висихання водних складових мастильно-охолоджувальних речовин. Оксидний шар складають гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), юстит (розчин  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у  $\text{FeO}$ ), лапідокрит ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ).

З врахуванням вище наведеного теоретичного обґрунтування та практичної інформації, авторами сформульована гіпотеза про можливість отримання МЗФВ на основі фосфогіпсових відходів, металевих шламів підшипникового виробництва і золи-виносу. Для перевірки наукової гіпотези в лабораторних умовах були виготовлені зразки–балочки із суміші фосфоангідриту і відвального шламу сталі ШХ-15, та золи-виносу Ладижинської ТЕС. Крім шламів сталі ШХ-15 для порівняння використовували Броварський порошок залізний розпилений (ПЗР), який застосовується в порошковій металургії.

Оскільки вміст  $\text{H}_3\text{PO}_4$  у фосфогіпсових відходах незначний, то для підвищення дії малих добавок ортофосфорної кислоти на оксиди заліза, за аналогією із дослідженнями [8], де використовувались добавки  $\text{P}_2\text{O}_5$  менше 1%, суміш гомогенізували у шаровому млині на протязі 10 хв. Вміст компонентів у масовому відношенні – фосфоангідрит:металевий шлам:зола-виносу = 3:1:0,5. Відформовані зразки пропарювали при температурі 90–95 °С. Режим пропарювання 3+6+3 год. Основні фізико-механічні властивості дослідних зразків розробленого будівельного матеріалу наведені в таблиці 5.

Таблиця 5 – Фізико-механічні характеристики зразків МЗФВ

Вид залізовміщуючого порошку	Середня густина зразків, $\text{кг}/\text{м}^3$	Границя міцності при стиску, МПа
Металевий шлам Вінницького підшипникового заводу	1875	6,8
Броварський ПЗР	2013	5,5

Отримані позитивні результати досліджень фізико-механічних властивостей зразків підтверджують доцільність продовження подальших

наукових досліджень. Зокрема, для підвищення міцності та інтесифікації твердіння передбачається в склад сумішей МЗФВ ввести природні мінеральні добавки Вінницького регіону. Після оптимізації рецептурно-технологічних факторів комплексного в'язучого планується вивчення спеціальних властивостей виробів, отриманих на основі нового композиційного матеріалу.

## В И С Н О В О К

В результаті виконаних комплексних досліджень сформульована наукова гіпотеза та обґрунтована можливість отримання металозолофосфатного в'язучого на основі відходів промисловості. Основним процесом при синтезі даного в'язучого є реакція залишків фосфорних кислот фосфогіпсів із оксидами заліза дрібнодисперсного шламу та золи-виносу. Через низькій вміст кислот у відвальних фосфогіпсах суміш компонентів комплексного в'язучого доцільно попередньо гомогенізувати у шаровому млині. В результаті виконаних експериментальних досліджень отримані зразки міцністю на стиск 6,8 МПа. На основі власних досліджень та результатів інших науковців можна стверджувати, що основним структуроутворюючим компонентом у складі МЗФВ є фосфати заліза.

## ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Боднар П. С. Безклінкерні в'язучі з використанням відходів виробництва //Вісник ДДАБА. Макіївка, 2002. Випуск – 1(32). - С. 73-75
2. Сердюк В.Р., Борецький О.Й., Амер Номан. Хімічна активація золи-винос для цементно-зольних композицій. //Вісник ВПІ, №1 1997р.-С.19-22.
3. Рамачадран В., Фельдман Р., Бодуен Дж. Наука о бетоне: Физико – химическое бетоноведение /Пер. С англ Т.И. Розенберг, Ю.Б. Ратиновой. Под ред В.Б. Ратинова – М.: Стройиздат. 1986 – С.-196 – 200.
4. Соломатов В.И., Дудынов С.В., Федорцов А.П. Оксидно-кислотные вяжущие и композиты на их основе //Изв. вузов. Строительство.– 1995.– №4.– С. 41– 43.



5. Чемоданов Д.И. Исследования в области новых вяжущих веществ, формирующих структуры твердения на основе реакций кислотно-основного взаимодействия: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук.– Томск, 1973.– 48 с.
6. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов.– М.: Химия, 1976.– 200 с.
7. Сердюк В.Р, Боднар П.С, Несен Л.М, Христич О.В. Металофосфатні матеріали на основі відходів промисловості// "Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. Науково технічний збірник".- Київ: Інформаційно видавничий центр Товариство "Знання" України, 2002 р.- №17.- С. 50-55.
8. Новопашин А.А., Хлыстов А.И. Получение железofосфатных связующих для жаростойких бетонов //Изв. вузов. Строительство.– 1982.– №2.– С. 64–68.