

ВКГТУ им. Д. Серикбаева, г. Усть-Каменогорск

#### РАЗРАБОТКА ВЯЖУЩЕГО ПОВЫШЕННОЙ ВОДОСТОЙКОСТИ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

Для Восточно-Казахстанской области – региона размещения топливно-энергетической, металлургической отраслей, характерно образование большого количества отходов. Во всем мировом пространстве в последние десятилетия отчетливо прослеживается тенденция к вовлечению в хозяйственный оборот минерального сырья с созданием безотходных технологий и с заменой природных сырьевых компонентов попутными продуктами и отходами других отраслей промышленности. Большие возможности по наиболее полному использованию отходов и попутных продуктов имеются в промышленности строительных материалов. Это объясняется тем, что многие отходы по своим свойствам и составам близки к природному сырью, которое используется для получения строительных материалов. Все это актуализирует исследования по использованию отходов Восточно-Казахстанской области в качестве компонентов строительных материалов и изделий.

В 2009 году на кафедре строительных материалов, стандартизации и сертификации Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева в рамках государственного гранта на проведение научно-исследовательских работ авторами были проведены исследования по вопросу утилизации гипсосодержащих отходов Восточного Казахстана с целью получения вяжущего и строительных материалов на его основе [1-3].

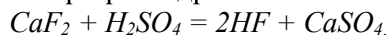
Предметом исследований был кислый фторангидрит – гипсосодержащий отход Восточного Казахстана, образующийся на АО «Ульбинский металлургический завод» (АО «УМЗ») при производстве плавиковой кислоты.

Строительные материалы и изделия на основе гипсовых и ангидритовых вяжущих среди большой номенклатуры строительных материалов отличаются такими свойствами, как: эстетичность, гигиеничность, огнестойкость, малая трудоемкость, топливо- и энергоемкость изготовления; создают благоприятный микроклимат помещений, что обуславливает актуальность их использования в промышленном и жилищном строительстве. Основным сырьем для производства гипсовых вяжущих служит, в основном, природный гипсовый камень ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), природный ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ) и гипсосодержащие породы – глиногипс, гаж, арзык и др. Дополнительным источником сырья для производства гипсовых вяжущих и изделий на их основе могут служить отходы химических, металлургических, топливно-энергетических отраслей – фосфогипс, борогипс, титаногипс, фторогипс (фторангидрит), сульфогипс и др.

В районах, располагающих достаточными легкодоступными залежами качественного гипсового и ангидритового сырья, внедрение способов переработки гипсосодержащих отходов зачастую является экономически нецелесообразным. Напротив, применение их в регионах, не имеющих природного сырья для производства гипсовых материалов и изделий, является целесообразным и перспективным, несмотря на то, что использование гипсосодержащих отходов, как правило, требует дополнительных затрат на устранение негативных факторов их использования (вредные примеси, отсутствие стабильного состава и пр.).

Фторангидрит на предприятии Восточного Казахстана АО «УМЗ» образуется при производстве плавиковой кислоты (HF) путем термической обработки при температуре 200-250 °С плавикового шпата ( $\text{CaF}_2$ ) серной кислотой ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). При этом серная кислота, по технологическому регламенту производства плавиковой кислоты, подается с 20 %-м избытком сверхстехиометрического отношения реагентов.

Химизм процесса образования фторангидрита описывается формулой



Непосредственно выходящий из печи кислый фторангидрит представляет собой гранулированный материал серого цвета, размеры гранул которого составляют от 0,3 мм до 40-60 мм. Уровень pH колеблется в пределах ~ 1,8-2,8. Химический состав отхода приведен в табл. 1.

Таблица 1

*Химический состав кислого фторангидрита*

Компоненты	Содержание, %
CaO	28-39
SO <sub>3</sub>	38-56
SiO <sub>2</sub>	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
MgO	0,4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,012
NaO	0,015
K <sub>2</sub> O	0,01
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10-15
H <sub>2</sub> O <sub>гигр</sub>	2
CaF <sub>2</sub>	2

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) кислый фторангидрит имеет следующий фазовый состав, мас. %: CaSO<sub>4</sub> – 88,5÷98,2; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 10÷15; CaF<sub>2</sub> – 1÷1,5; HF – до 0,5.

Для того чтобы использовать кислый отход производства фтористого водорода первоначально необходимо нейтрализовать избыточное количество кислот. Нейтрализацию кислого отхода проводили до достижения нейтрального или слабощелочного уровня pH.

При затворении водой нейтрализованный фторангидрит проявил слабоязущие свойства, так как представлен, в основном, нерастворимым ангидритом (АИ). С целью активизации фторангидрита использовалась известь, и дополнительно был произведен помол смеси до удельной поверхности 6000 см<sup>2</sup>/г.

При этом известь имела следующие характеристики:

- количество непогасившихся зерен – 20 %;
- содержание CaO+MgO – 78 %.

В результате было получено ангидритовое вяжущее воздушного твердения со следующими физико-механическими характеристиками (табл. 2).

Таблица 2

*Физико-механические показатели ангидритового вяжущего воздушного твердения*

Наименование показателей	Полученные результаты
1 Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	6000

2 Уровень pH	9...12
3 Нормальная густота, %	35...36
4 Сроки схватывания, час-мин: начало окончание	2-30...0-16 4-30...0-48
5 Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа:	10,7-12,9...15,1-17,8
6 Коэффициент размягчения	0,3-0,4

На оптимальных составах вяжущего были получены: составы сухих строительных штукатурных смесей марки М50 - для внутренней отделки зданий, составы смесей сухих строительных самонивелирующихся - для стяжек марки М100. При введении в состав вяжущего дополнительных добавок, сокращающих сроки схватывания (например, сульфатных добавок одновалентных металлов  $K_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$  или добавки полуводного гипса ( $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ )), вяжущее рекомендовано для изготовления пазогребневых плит.

С целью расширения области применения полученного вяжущего, дальнейшим этапом стали исследования по повышению водостойкости ангидритового вяжущего техногенного происхождения [4].

За основу были взяты, так называемые, гипсоцементнопуццолановые вяжущие (ГЦПВ) [5], получаемые путем введения в состав гипсового вяжущего, кроме цемента, активной минеральной добавки. В качестве пуццолановой добавки обычно используются: трепел, диатомит, золы, гранулированные доменные шлаки. Наибольшее применение получил следующий состав ГЦПВ, % по массе: гипсовое вяжущее - 75÷50, портландцемент - 15÷25, пуццолановая добавка - 10÷25 %.

Предметом дальнейших исследований стало смешанное вяжущее, включающее ангидритовое вяжущее, цемент, активную минеральную добавку.

В качестве цемента использовался портландцемент марки ПЦ-400 Д20, соответствующий требованиям ГОСТ 10178-85.

В качестве активной минеральной добавки использовали отвальную золу Усть-Каменогорской ТЭС, активностью 22 мг СаО на 1 грамм золы. Характеристика золы представлена в табл. 3.

Таблица 3

*Характеристика золы*

Наименование показателей	Фактически полученный результат
1 Истинная плотность, г/м <sup>3</sup>	2,1
2 Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	700-750
3 Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	4000-4500
4 Водопоглощение, %	54

По гранулометрическому составу зола относится к группе тонких песков, модуль крупности  $M_k = 0,93$ . По химическому составу зола относится к кислым. Химический состав золы, %:  $SiO_2 = 58,02$ ;  $CaO = 6,4$ ;  $CaO_{свободный} = 0,61$ ;  $MgO = 2,48$ ;  $Fe_2O_3 = 6,95$ ;  $Al_2O_3 = 10,7$ ;  $SO_3 = 0,23$ ;  $R_2O = 3,6$ .

Для изучения физико-механических показателей вяжущего формовали образцы-

балочки размером 4×4×16 см по ГОСТ 310.4-81. Образцы выдерживали в нормальных условиях при  $(20\pm 3)$  °С и относительной влажности воздуха  $(95\pm 5)$  % в течение 28 дней, после чего подвергали испытаниям на прочность. Водостойкость оценивали по коэффициенту размягчения, который определяли как отношение прочности при сжатии насыщенных образцов к прочности высушенных образцов.

В результате проведенных исследований было получено вяжущее повышенной водостойкости, включающее нейтрализованный фторангидрит, цемент и золу гидроудаления ТЭС. Результаты рентгенофазового и термического анализов разработанного вяжущего представлены на рис. 1 и 2.

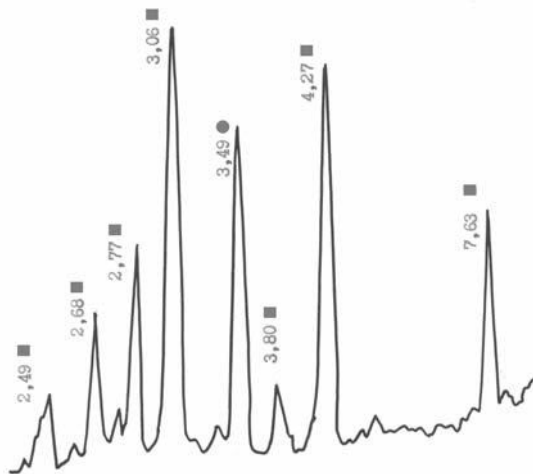


Рисунок 1 – РФА вяжущего, твердевшего 28 суток: ■ - двухводный гипс; ● - ангидрит

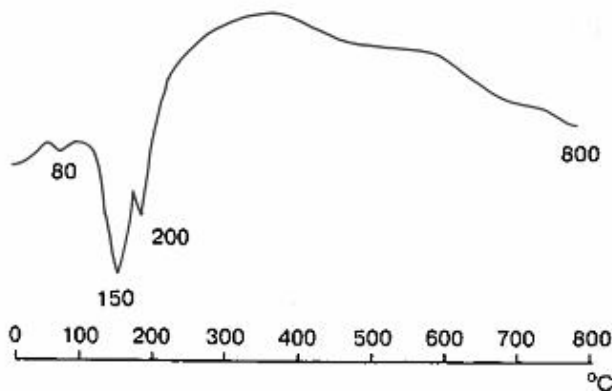


Рисунок 2 – Результаты термического анализа вяжущего после 28 суток твердения

Полученное вяжущее характеризуется водопотребностью не выше 39 %, прочностью в возрасте 28 суток от 20 до 30 МПа и коэффициентом размягчения от 0,72 до 0,81 в зависимости от компонентного состава вяжущего (рис. 3, 4).

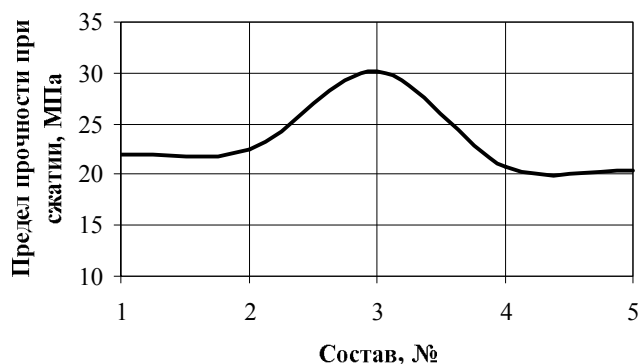


Рисунок 3 - Зависимость предела прочности при сжатии от компонентного состава вяжущего

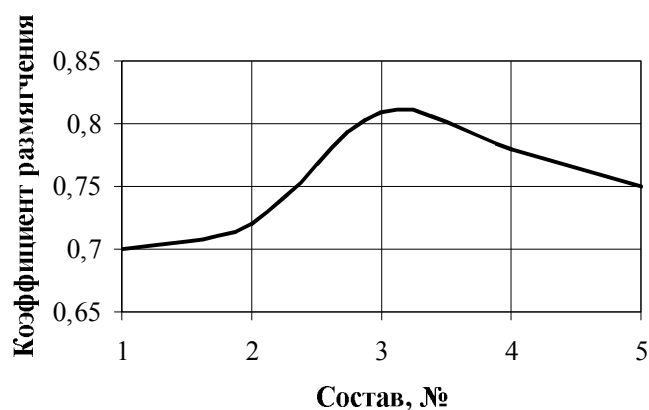


Рисунок 4 - Зависимость коэффициента размягчения от компонентного состава вяжущего

Физико-механические показатели вяжущего представлены в табл. 4.

Таблица 4

*Физико-механические показатели вяжущего повышенной водостойкости*

Наименование показателей	Полученные результаты
1 Нормальная плотность, %	37...39
2 Сроки схватывания, час-мин: начало	6-30
окончание	11-20
3 Предел прочности при сжатии в возрасте 28 суток, МПа:	20,8-30,2
4 Коэффициент размягчения	0,72-0,81

Разработанное вяжущее рекомендовано для изготовления строительных материалов и изделий, в том числе стеновых изделий.

По результатам проведенных исследований поданы заявки на изобретения.

Использование вяжущего повышенной водостойкости из гипсосодержащих отходов производства фтористого водорода позволит расширить сырьевую базу производства фторангидритовых вяжущих и утилизировать отходы производства.

## Список литературы

1. Родин А.Н. и др. Утилизация гипсосодержащих отходов Восточного Казахстана с целью получения вяжущего и строительных материалов на его основе: отчет о НИР № госрегистрации 0109РК01151 /Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева. - 2009.
2. Галкина Д.К. Способ утилизации отхода производства плавиковой кислоты с целью получения вяжущего /Д.К. Галкина, А.Н. Родин, А.А. Хайруллина //Вестник НИИСТРОМПРОЕКТА: Научно-технический журнал. - 2009. - № 3-4 (19). - С. 102-107.
3. А.С. 566767 С 01 F 11/46 Способ получения гипса из кислого отхода производства фтористого водорода/ В.К. Новосадов, А.В. Киселев и др. - Опубл. 30.07.77, Бюл. № 28 // Сибирский научно-исследовательский и проектный институт цементной промышленности. - 4 с.
4. Пат. 2049748 RU С 04 В 11/00 Вяжущее/ А.А. Мартыненко, Н.Ю. Коваленко; опубл. 10.12.95.
5. Волженский А.В. Гипсоцементнопущоцолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. - М.: Изд-во литературы по строительству, 1971. - 319 с.

Получено 05.05.10

