

УДК 504.062+691

Е.В. Калинина

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

УТИЛИЗАЦИЯ ШЛАМОВ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Утилизация отходов содового производства является комплексной проблемой, при решении которой должны учитываться экологические, экономические и технологические аспекты. Представлены результаты анализа научно-технической и патентной информации, показывающие принципиальную возможность утилизации шлама карбоната кальция в строительной отрасли без ухудшения технических характеристик получаемых изделий.

Ключевые слова: дистиллерная жидкость, шлам карбоната кальция, утилизация, промышленные отходы, строительные материалы.

Накопление значительных объемов твердых отходов во многих отраслях промышленности обусловлено существующим уровнем технологии переработки соответствующего сырья и недостаточностью его комплексного использования. Затраты на удаление (транспортирование) отходов и их хранение (устройство и содержание отвалов и шламонакопителей) для некоторых предприятий могут составлять 8–30 % стоимости производства основной продукции. Между тем в отвалы и шламохранилища ежегодно поступают огромные массы вскрышных пород, отходов обогащения и переработки минерального сырья. Основными поставщиками минеральных отходов являются предприятия горнодобывающей, энергетической, металлургической и химической отраслей.

Решить проблему утилизации минеральных отходов можно за счет их использования в такой материалоемкой отрасли, как строительная. Строительная индустрия и промышленность строительных материалов ежегодно добывают и потребляют около 3,5 млрд т нерудного сырья, большая часть которого может быть заменена промышленными отходами. Организация производства продукции на основе промышленных отходов тре-

бует затрат в 2–3 раза меньших, чем для соответствующих производств на основе специально добываемого природного сырья. В Англии и Германии годовой выпуск строительных материалов из отходов составляет порядка 30 млн т, а в России – только 100 тыс. т [1].

Вопрос утилизации отходов для Пермского края актуален по причине развитого промышленного производства. В 2010 г. объем образования отходов производства и потребления в целом по краю составил 39,8 млн т. На объектах размещения отходов на начало 2011 г. накоплено 767,3 млн т. Основными предприятиями, формирующими высокий показатель образования и размещения отходов в Пермском крае, являются предприятия, осуществляющие экономическую деятельность по добыче минерального сырья для химических производств и производства удобрений (ОАО «Уралкалий», ОАО «Сильвинит»), производству основных неорганических химических веществ (ОАО «Березниковский содовый завод»), добыче алмазов (ЗАО «Уралалмаз»), производству цветных металлов («Ависма» филиал ОАО «Корпорация «ВСМПО-Ависма»), производству цемента (ОАО «Горнозаводскцемент») [2]. Исторически сложилось, что промышленные предприятия, вносящие основной вклад в формирование антропогенной нагрузки, являются градообразующими и расположены на урбанизированных территориях.

В данной работе рассматриваются возможные направления утилизации отходов производства кальцинированной соды в строительной отрасли.

Наиболее вредным и объемным отходом производства кальцинированной соды аммиачным способом является дистиллерная суспензия, образующаяся в количестве 8–10 м³ на 1 т соды. Это предопределено самой технологией, по которой невозможно достичь полного использования сырья. Дистиллерная суспензия представляет собой раствор хлоридов кальция и натрия, гидроксида и сульфата кальция. Твердый остаток дистиллерной жидкости (шлам карбоната кальция) в сухом виде представляет собой светло-серую массу плотностью около 970 кг/м³, на 70–80 % состоящую из частиц размером 0,1–0,2 мм. Его состав зависит от качества используемых в содовом производстве сырьевых материалов, некоторых технологических и других факторов. Кроме дистиллерной жидкости отходами производства кальцинированной соды являются: недопал, шламы очистки

рассола, отходящие газы карбонизационных колонн и промывателей газа колонн, воздух фильтров и отходящие газы обжигово-известковых печей [3].

Усредненный состав дистиллерной жидкости следующий, г/м³: CaCl₂ 85–95; NaCl 45–50; CaCO₃ 6–15; CaSO₄ 3–5; Mg(OH)₂ 3–10; CaO 2–4; Fe₂O₃ + Al₂O₃ 1–3; SiO₂ 1–4 [4]. Качественный состав дистиллерной жидкости определяется следующими компонентами: хлоридом кальция, хлоридом натрия, гидроксидом магния, карбонатом кальция и сульфатом кальция. Образовавшуюся в технологическом цикле дистиллерную жидкость направляют на механическое обезвоживание (в настоящее время в основном путем отстаивания в «Белых морях»). Состав основных компонентов обезвоженного шлама содового производства (шлама карбоната кальция) при влажности около 60 % следующий: CaCO₃ 50–65; MgCO₃ 20–25; Ca(OH)₂ 4–10; CaCl₂ 5–10; SiO₂ + Al₂O₃ 5–10; CaSO₄ 3–9,5; SiO₂ 0–4,9. Как видно из приведенных данных, шлам содового производства представляет собой смесь карбонатов магния и кальция, а также сульфата кальция, что свидетельствует о высоком ресурсном потенциале отхода, который может быть использован при производстве строительных материалов.

По технологическому назначению в производстве строительных материалов химические продукты делят на группы [4, 5]:

1. Сырьевые материалы (для получения цемента, гипса, извести и др.).

2. Интенсификаторы технологических процессов (плавни, понизители твердости, разжижители, гранулообразователи и др.).

3. Добавки-модификаторы свойств материалов (как легирующие присадки, пластификаторы, ускорители твердения и т.д.).

Анализ научно-технической и патентной информации позволил определить, что шламы содового производства могут быть использованы в строительной отрасли для производства и получения:

- вяжущего (в силикатном кирпиче, кладочном растворе, тощих бесцементных бетонах, ячеисто-бетонных изделиях, древесно-цементных материалах);
- минеральных заполнителей (в стеновых материалах, асфальтобетонных смесях);
- комплексных добавок.

Получение известьесодержащего вяжущего.

Шлам карбоната кальция включает в себя ряд оксидов, представляющих собой части соединений силикатных систем, обладающих вяжущими свойствами, что указывает на принципиальную возможность получения вяжущих материалов на основе этих отходов содового производства. При этом недостаток в дистиллерном шламе кремнеземистого компонента требует его компенсации, например, кварцевым песком [6].

Вяжущее для производства силикатного кирпича.

В России были разработаны различные варианты технологии вяжущих материалов на основе дистиллерного шлама содовых производств. В соответствии с наиболее простым из них дистиллерный шлам, влажность которого 25–30 %, экскаватором отбирают из шламонакопителя, подсушивают и затем измельчают с кварцевым песком (82,2–86,3 % SiO_2) в шаровой мельнице. Получаемый при этом продукт представляет собой бесклинкерный вяжущий материал автоклавного твердения с достаточно сложным химическим составом. Однако из-за низкой активности исходного дистиллерного шлама, содержание активных CaO и MgO в котором составляет 12–14 %, получаемые на основе такого вяжущего изделия обладают невысокой прочностью, примерно соответствующей маркам 200–230. Обеспечение стабильности прочностных характеристик, кроме того, осложнено непостоянством состава дистиллерного шлама, затрудняющим оптимизацию состава получаемого вяжущего материала. Наличие в составе отходов хлорида и сульфата кальция значительно повышает реакционную способность сырьевой смеси, позволяя вести обжиг вяжущего при 950–1000 °С. Включение в технологию стадии обжига сырьевых материалов позволяет устранить перечисленные недостатки: при оптимальном режиме обжига получаемый продукт характеризуется содержанием активных оксидов (CaO и MgO) ≥ 40 %, что обеспечивает возможность достижения прочности затвердевшего камня на его основе, соответствующей марки вяжущего 500. Известково-белитовое вяжущее на основе отходов производства соды соответствующей марки позволяет использовать его для производства силикатного кирпича.

Технологическая схема получения вяжущего заключается в следующем. Твердый остаток извлекается ковшовым экскаватором из шламонакопителя и доставляется на склад. Для предотвращения налипания влажного материала на стенки расходного бункера и рабочие органы технологического оборудования

сырой твердый остаток смешивается с высушенным, а затем грейферным краном загружается в расходный бункер, откуда конвейером подается на сушку в сушильный барабан. Материал высушивается до остаточной влажности не более 10 % и поступает во вращающуюся печь. В процессе обжига происходят дегидратация гидроксидов кальция и магния и разложение карбонатов, в результате чего содержание активных оксидов ($\text{CaO} + \text{MgO}$) повышается до 40–55 %. Обожженный продукт после охлаждения поступает в силосный бункер помольного отделения, туда же подают высушенный песок. Подготовленные компоненты через весовые дозаторы направляют на помол в шаровую мельницу в заданном соотношении. Полученное вяжущее пневмотранспортом переправляют в силосный склад. Тонкость помола вяжущего характеризуется удельной поверхностью 3000–5000 $\text{см}^2/\text{г}$.

Стерлитамакским производственным объединением «Сода» было изготовлено вяжущее известково-белитового типа, на основе которого на опытном заводе ВНПО стеновых и вяжущих материалов был изготовлен силикатный кирпич. Технология производства силикатного кирпича с использованием вяжущего известково-белитового типа не отличается от общепринятой схемы получения кирпича на основе извести. Кирпич имел ровные грани и гладкую поверхность (размеры 120Ч250Ч65), масса кирпича в естественном состоянии составляет от 3,7 до 4,1 кг, плотность в среднем 2000 $\text{кг}/\text{м}^3$. Кладку опытных образцов производили на сложном растворе состава цемент : известь : песок, цемент : известково-белитовое вяжущее : песок и известково-белитовое вяжущее : песок.

По результатам исследований, приведенных в табл. 1, видно, что *кладочный раствор*, изготовленный с применением вяжущего известково-белитового типа, набирает прочность к 14-дневному возрасту с закономерностью как и цементно-известковый, а с добавлением цемента раствор к 14-дневному возрасту достигает почти 100 % прочности.

Таблица 1

**Прочность растворов на различных вяжущих
в различные сроки твердения**

Раствор	Относительная прочность раствора, % в возрасте, сут		
	7	14	28
Обычный цементно-известковый	65	80	100
Известково-белитовый	62	85	100
Цементно-известково-белитовый	78	95	100

Вязущее на основе известково-белитового типа можно применять в строительных кладочных растворах с портландцементом и как самостоятельное вяжущее.

Прочность силикатного кирпича на основе известково-белитового вяжущего при испытаниях колебалась от 22,8 до 34,9 МПа, а в среднем равняется 27,8 МПа. Прочность кирпича при изгибе $R_{изг} = 6,92$ МПа. Установлено, что он удовлетворяет требованиям, предъявляемым к силикатному кирпичу выше марки 300.

Стандарта на силикатный кирпич, изготовленный на известково-белитовом вяжущем, не существует, поэтому его сравнивали с обычным силикатным кирпичом (ГОСТ 379–95 «Кирпич и камни силикатные. Технические условия»). По морозостойкости кирпич, изготовленный на известково-белитовом вяжущем, соответствует марке 100.

При использовании вяжущего известково-белитового типа в качестве пластифицирующей добавки в кладке растворах марок 25, 50, 100 достигается экономия цемента до 34 %, извести 100 %, в качестве вяжущего в растворах марок 10 и 25 экономия цемента 100 %, извести 100 %.

Наиболее эффективно применение кирпича повышенной прочности (марок 200 и выше) для внутренних несущих стен, что позволяет возводить их шириной в один кирпич (25 см) и увеличить при этом материалоемкость до 50 % в сравнении с толщиной 51 см из кирпича марок 100.

Целесообразно применение данного кирпича в стенах облегченной кладки, чем будет достигаться экономия кирпича в 1,5–2 раза в зависимости от толщины стены сплошной кладки [6].

Вязущее для производства тощих бесцементных бетонов. Шлам дистиллерной жидкости производства соды в количестве 15–60 % используется в качестве вяжущего при производстве тощих бесцементных бетонов, состоящих из природных, техногенных грунтов и из промышленных отходов [7]. Компонентный состав строительных материалов позволяет повысить прочность полученных материалов.

Результаты определения механических свойств образцов показывают, что к 90-м суткам прочность почти всех материалов при одноосном сжатии значительно превышает 4 МПа, т.е. соответствует первому классу (4–6 МПа) укрепленных грунтов. Предложение реакций гидратации вызывает дальнейший рост

прочности, характерный для шлакогрунтовых материалов. Поэтому к годовичному сроку прочность почти всех материалов превышает максимальный уровень (6,0 МПа) требований российских стандартов к укрепленным грунтам.

Прочность водонасыщенных образцов (R_b) заявляемых материалов к 90-суточному возрасту в ряде случаев значительно превышает максимальную величину прочности у прототипа.

Разработанные материалы являются тощими бесцементными бетонами и обладают высокой прочностью, водо- и морозостойкостью. Показано, что в предложенном компонентном составе химически связываются тяжелые металлы в соединения, практически нерастворимые в кислой, щелочной и нейтральной средах. Поэтому они могут быть использованы в качестве оснований автомобильных и железных дорог, аэродромов, полигонов твердых бытовых отходов и промышленных отходов, ядер плотин, материалов тампонажа карстовых и других пустот, буронабивных свай различных фундаментов и т.п. вместо песка, щебня, песчано-гравийных смесей и др.

Вязущее для производства ячеисто-бетонных изделий.

На основе получаемого вязущего в нашей стране в промышленных масштабах было организовано производство блоков ячеистого бетона по литевой технологии [8].

Технологический процесс предусматривает выпуск ячеисто-бетонных блоков размером 150×300×600 мм, массой не более 19 кг, плотностью 700 кг/см³. Морозостойкость изделий не ниже 35 Мрз, предел прочности при сжатии не ниже 3,5 МПа. Блоки предназначены для кладки наружных, внутренних стен и перегородок жилых, общественных, сельскохозяйственных и вспомогательных производственных зданий и сооружений.

В зависимости от свойств и области применения ячеистые бетоны делятся на теплоизоляционные и теплоизоляционно-конструктивные. Теплоизоляционные ячеистые бетоны отличаются малым объемным весом (менее 1000 кг/м³), низким коэффициентом теплопроводности и достаточной прочностью.

Твердые отходы содового производства использовали в качестве вязущего при изготовлении ячеисто-бетонных изделий (стенные панели, блоки гражданских и промышленных зданий) с целью повышения прочности и морозоустойчивости, снижение себестоимости [9]. Поставленная цель достигается тем, что в качестве вязущего используют предварительно про-

каленную при 900–1000 °С молотую смесь шламов содового производства, отходов производства извести (недопала) и песка, при массовом соотношении шлам : недопал : песок, равном (2,50–4,50) : (0,05–1,00):(4,00–6,00), при следующем соотношении компонентов, мас. %: вяжущее 60,00–70,00; алюминиевая пудра 0,05–0,07; ПАВ 0,05–0,07; вода до 100.

Для приготовления сырьевой смеси предварительно готовят вяжущее. Промытый водой и отжатый на фильтрах шлам содового производства смешивают в заявляемых соотношениях с недопалом и песком до однообразной массы и прокаливают во вращающейся печи при 900–1000 °С в течение 2 ч. Далее смесь охлаждают и размалывают, например, в шаровых мельницах. Готовое вяжущее – порошок серого цвета с удельной поверхностью 3200–5000 см²/г, насыпным весом 0,8–1,0 г/см³. В емкость с мешалкой загружают вяжущее, алюминиевую пудру и ПАВ, растворенное в воде. Смесь перемешивают до однородной массы, далее выгружают в формы, срезают горбушку и помещают в автоклав, нагреваемый по программе 3+3+2 до 150–160 °С. По истечении времени готовую смесь выгружают из формы и определяют качественные характеристики. В качестве ПАВ используют триэтаноламин по ТУ 6-02-916–79; полиакриламид по ТУ 6-01-1049–92; алюминиевая пудра по ГОСТ 5494-71Е; песок речной ОСТ 21–80.

Исследование прочности и морозоустойчивости легкого ячеистого бетона на основе шламов содового производства позволило определить улучшение указанных характеристик по сравнению с известными составами для изготовления ячеистобетонных изделий.

Вяжущее для древесно-цементных материалов. Дистиллерную жидкость предложено использовать в качестве вяжущего для древесно-цементной композиции состава, мас. %: портландцемент 26,2–87,3; дистиллерная жидкость 0,4–7,3; водная суспензия твердых отходов содового производства 5,4–73,4; вода. Древесный наполнитель может быть введен в тот же смеси-тель [10]. Прочность цементно-стружечных плит, получаемых с использованием указанного вяжущего, при изгибе до 18,2 МПа. Предложенное вяжущее использовали в сырьевой смеси, из которой изготавливали образцы арболита, фибролита и цементно-стружечных плит.

Образцы твердели в нормальных условиях при температуре 20 °С и влажности 60 %. Показатели качества образцов опреде-

ляли в возрасте 21 сут для ЦСП, для арболита и фибролита 28 сут. Испытания образцов проводили в соответствии со стандартами на данные строительные материалы: ГОСТ 19222–84 «Арболит и изделия из него. Технические условия» (прочность при сжатии и средняя плотность); ГОСТ 26816–86 «Плиты цементно-стружечные. Технические условия» (прочность при изгибе и средняя плотность); ГОСТ 8928–81 «Плиты фибролитовые на портландцементе. Технические условия» (плотность и прочность при изгибе).

По результатам испытаний определено, что предложенное вяжущее обладает прочностью на 30,2–36,4 % выше, чем у используемых ранее составов. Это объясняется комплексным воздействием на экстрактивные вещества заполнителя совокупности ингредиентов, присутствующих в отходах содового производства.

Анализ результатов подтверждает эффективность применения заявляемого вяжущего при использовании неокоренного заполнителя, что проявляется в увеличении прочности изделий, упрощении технологии за счет исключения химических добавок и снижения требований к качеству заполнителя, улучшении экологической обстановки на урбанизированных территориях при утилизации отходов промышленного производства.

Производство минеральных заполнителей.

Производство минеральных заполнителей стеновых материалов. Отходы содового производства используются при производстве стеновых материалов в качестве минерального наполнителя с целью повышения прочности изделий [11]. Поставленная цель достигается тем, что сырьевую смесь готовят совместным помолом силикат-глыбы (10–20 мас.%) и шламов содового производства (80–90 %) при скорости соударения частиц 100–500 м/с. Затем смесь увлажняют, формуют изделия и выдерживают вначале при температуре 10–20 °С в течение 5–6 ч, затем при температуре 150–180 °С в течение 1–1,5 ч, что обеспечивает повышение прочности готовых изделий и утилизацию отходов производства.

Отходы содовой промышленности представляют собой известково-карбонатную смесь, состоящую на 95 % из кусков размером до 10 мм следующего химического состава %: $\text{CaO}_{\text{общ}}$ 53,91; $\text{CaO}_{\text{акт}}$ 20,06; MgO 1,52; CO_2 26,52; SiO_2 1,14; R_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) 1,14; SO_3 0,23; Cl 0,15; H_2O 15,31.

Физико-химической основой процесса является интенсификация химического взаимодействия оксидов кальция и магния, находящихся в отходах содового производства, с гидросиликатом натрия силикат-глыбы с последующим образованием гидросиликатов кальция и магния, что приводит к образованию прочного и водостойкого камня. Механоактивирование высокоскоростным помолом приводит к возникновению новообразований, образующих плотный и прочный камень при низкой температуре термообработки.

Нижнее граничное значение содержания отходов содового производства в смеси составляет 80 %. Уменьшение количества отходов ниже этого предела снижает прочность изделий и приводит к перерасходу силикат-глыбы. Верхнее граничное содержание отходов содового производства в смеси составляет 90 %. Увеличение количества отходов более 90 % значительно снижает прочность изделий, что связано с недостатком силикат-глыбы для прохождения химических реакций.

Минимальное значение скорости соударения частиц при помоле равно 100 м/с, которому соответствует размер частиц смеси 15–40 мкм. Уменьшение скорости соударения менее 100 м/с значительно снижает уровень механической активации и, соответственно, интенсивность химического взаимодействия компонентов. Это приводит к снижению прочности образцов и требует увеличения температуры и длительности термообработки. Максимальное значение скорости соударения частиц при помоле равно 500 м/с. Этой скорости соответствует размер частиц 7–15 мкм. Увеличение скорости соударения более 500 м/с приводит к резкому увеличению энергозатрат на помол компонентов и ограничены возможностями измельчительной техники.

Минимальное время выдержки при температуре 10–20 °С составляет 5 ч (для частиц размером 7–15 мкм), а максимальное 6 ч (для частиц размером 15–40 мкм), что связано с необходимостью гидратации тонкоизмельченной силикат-глыбы в присутствии небольшого количества воды затворения.

Верхнее граничное значение температуры сушки (180 °С) и времени сушки (1,5 ч) достаточно для получения плотного и прочного камня из частиц смеси размером 15–40 мкм. Повышение температуры и длительности сушки выше этого значения не влияет на прочность изделий и приводит к неоправданному росту энергозатрат. Нижнее граничное значение температуры

сушки (150 °С) и времени сушки (1,0 ч) обеспечивает получение прочного камня из частиц смеси размером 7–15 мкм. Снижение температуры и длительности сушки ниже этого значения снижает прочность изделий.

Получение заполнителя для асфальтобетонных смесей.

В результате исследования физико-механических свойств шлама карбоната кальция одного из предприятий по производству соды (табл. 2) определено, что они соответствуют требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 52129–2003 для неактивированного порошка, шлам может быть использован в качестве замены минерального порошка в составе асфальтобетонных смесей [12].

Таблица 2

Физико-механические свойства шлама карбоната кальция

Измеряемый показатель	Ед. изм.	Требования	Результаты испытаний
Зерновой состав: мельче 1,25 мм мельче 0,315 мм мельче 0,071 мм	% по массе	Не менее 100 Не менее 90 Не менее 70	100 96,7 79,7
Пористость	% по объему, не более	35	33,8
Набухание образцов из смеси порошка с битумом	% по объему, не более	2,5	1,05
Средняя плотность	г/см ³	–	1,80
Истинная плотность	г/см ³	–	2,72
Показатель битумоемкости	г	Не более 65	45

Экспериментальные исследования показали возможность использования шлама содового производства в качестве замены минерального порошка в составе асфальтобетонной смеси. По результатам проведенных экспериментальных исследований определено, что прочностные характеристики смесей с различным содержанием компонентов техногенного происхождения (шлам карбоната кальция, щебень из металлургических шлаков и песок из отсева дробления Чусовского металлургического завода) соответствуют норме, что позволяет использовать их в качестве компонентов асфальтобетонной смеси.

Один из рациональных путей решения проблемы использования твердых отходов содовой отрасли при приготовлении асфальтобетонных смесей – это добавление к ним минеральных

компонентов в количестве, которое позволило бы снизить содержание водорастворимых соединений в заполнителе до допустимых пределов. Такими компонентами могут быть кварцевый песок, известняк, золы ТЭЦ и другие, не содержащие водорастворимые соединения и щелочи.

В лабораторных и производственных условиях разработан ряд марок порошкообразного заполнителя: Пс-ОП, Пс-ОК и Пс-ОЗ, различающихся содержанием компонентов. Причем количество твердого остатка составляет не менее 50 %, а минерального компонента – от 25 до 50 %. Порошок каждой марки должен отвечать следующим требованиям: содержание водорастворимых солей до 6 %, оксидов щелочных металлов до 2 %, хлоридов до 5 %. Показатель битумоемкости – 65 г/см³, влажность – не более 1 %. По гранулометрическому составу зерна порошка не должны быть крупнее 1,25 мм [13].

Технология получения заполнителя для асфальтобетонных и битумно-минеральных смесей основана на сушке порошкообразной композиции, состоящей из твердого остатка дистиллерной жидкости, минерального компонента, и включает в себя следующие стадии: добычу и доставку твердого остатка из шламонакопителя в сырьевой склад; добычу и доставку минерального компонента, подготовку смеси к сушке; сушку, помол смеси в шаровой мельнице; транспортирование готового продукта на склад и отгрузка потребителю.

Смесь твердого остатка с минеральным компонентом сушится при температуре не более 250 °С. На 1 т заполнителя расходуется 1350 кг твердого остатка шлама содового производства, при влажности 35 %, 380 кг кварцевого песка, при влажности 10 %.

Испытания асфальтобетонов, приготовленных на известняке с гранулометрией «Г» по ГОСТ 9128–76 с порошковым заполнителем на основе твердого остатка шлама содового производства и его смесей с минеральными компонентами, показали, что прочность при различных температурах асфальтобетонов с наполнителями на основе твердого остатка достаточно высокая. Водонасыщение и набухание находятся в нормальных пределах.

Коэффициент водоустойчивости асфальтобетона с заполнителями в виде смеси твердого остатка содового производства с минеральным компонентом (кварцевым песком, известняком или золой) превышает стандартные значения. Температура рас-

трескивания на 8–13 °С ниже, чем у асфальтобетонов с известняковым минеральным порошком или цементной пылью. Это обусловлено наличием в твердом остатке гидратной воды, которая замерзает при очень низких температурах.

Таким образом, порошкообразный заполнитель для асфальтобетонных и битумно-минеральных смесей, полученный из твердого остатка шлама, образующегося в большом количестве при производстве кальцинированной соды, в смеси с минеральными компонентами (кварцевым песком, карбонатными породами, золами ТЭЦ) обеспечивает получение асфальтобетонов, по основным свойствам соответствующих стандарту с лучшими показателями трещиностойкости, чем у асфальтобетонов на обычных заполнителях [13].

Комплексные добавки.

Используются в производстве бетонов, растворов, керамических и других строительных материалов. Дистиллерную жидкость производства кальцинированной соды применяют как добавку, содержащую CaCl_2 и NaCl , к бетонам при зимнем бетонировании, изготовлении местных вяжущих совместным мокрым помолом с гранулированным доменным шлаком и т.д. Высокие концентрации ионов Ca^{2+} и Na^+ в дистиллерной жидкости обеспечивают активизацию шлака [4].

Добавки позволяют интенсифицировать производственные процессы и целенаправленно изменять свойства строительных материалов. Они вводятся в небольшом количестве (доза некоторых ПАВ составляет всего лишь несколько сотых или тысячных долей процента массы основного материала). Все технологические проявления добавок ПАВ обусловлены адсорбционным механизмом их действия и в наибольшей степени характерны для коллоидно-дисперсных систем. Добавки электролитов изменяют растворимость материалов, химически с ними взаимодействуют, служат центрами кристаллизации и т.д.

Нитрит-нитрат хлорида кальция (ННХК) применяют как комплексную добавку в производстве бетонных и железобетонных изделий, которая, позволяя существенно ускорить твердение бетона, вместе с тем защищает стальную арматуру от коррозии. ННХК образуется после смешивания упаренной дистиллерной жидкости, содержащей более 30 % CaCl_2 , с нитратными щелочами производства азотной кислоты. Добавка ННХК является в том числе эффективной противоморозной добавкой.

Испытания показали, что добавка ННХК может существенно ускорять твердение асбестоцементных изделий при нанесении растворов с концентрацией 27–40 % на асбестоцементный слой в количестве 2 % массы цемента. В этом случае «разборочная» прочность асбестоцементных листов возрастает в 1,8–3,5 раза, а стандартные показатели продукции достигаются уже через 3–5 сут твердения. При этом можно сократить время пребывания листов в конвейере предварительного твердения [14].

Получение тампонажного раствора. Тампонажный раствор с содержанием в нем отхода производства кальцинированной соды характеризуется снижением плотности, повышением прочности цементного камня, снижением водоотделения [15]. Тампонажный раствор содержит предварительно прокаленный в распылительной сушилке при 550–650 °С отход производства кальцинированной соды стадии дистилляции (дистиллерную жидкость) следующего состава, мас. %: цемент – 43,5–62,5; дистиллерная жидкость – 0,7–6,2; микросферы нерасклассифицированные – 6,5–19,9; вода – остальное.

Для приготовления тампонажного раствора использовали солевую композицию следующего состава, мас. %: CaCl_2 61,6; CaSO_4 0,1; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,18; NaCl 3,4. Заявляемый тампонажный раствор с использованием в качестве солевого компонента отходов производства соды в стадии дистилляции, дополнительно содержащего микросферы нерасклассифицированные, имеет существенно низкую плотность и превосходит известный тампонажный раствор по прочности камня. При этом раствор имеет низкое водоотделение. Сроки схватывания раствора находятся в пределах требований ГОСТ 1581–96. Тампонажный раствор на основе цемента может быть использован при цементировании скважин.

Анализ научно-технической и патентной информации позволил определить, что шламы карбоната кальция и дистиллерную жидкость производства соды можно применять в различных отраслях строительства, учитывая соответствующие физико-химические, физико-механические и токсикологические свойства отхода содового производства. Отходы содового производства преимущественно используются в качестве вяжущего, минерального заполнителя и комплексных добавок, при этом в одном изделии могут быть использованы разные свойства отходов. На рисунке приведены основные направления и варианты использования отходов содового производства в строительной отрасли.

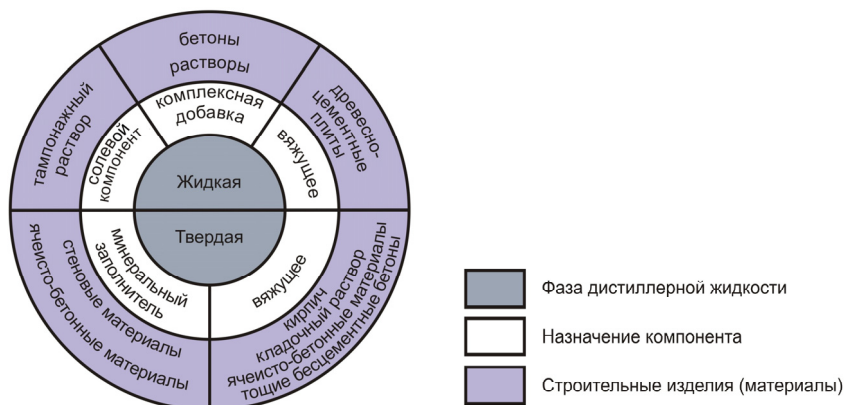


Рис. Направления и варианты использования отходов содового производства в строительной отрасли

Анализ требований технической документации к характеристикам строительных материалов и результатов экспериментальных исследований материалов, полученных с использованием отходов содового производства, показал, что определяемые характеристики соответствуют установленным требованиям (табл. 3).

Таблица 3

Физико-механические свойства строительных материалов с применением отходов содового производства

Строительный материал (нормативный документ)	Показатель	Требования	Результаты исследований
Силикатный кирпич (ГОСТ 379–95)	Масса, кг	Не более 4,3	3,7–4,1
	Плотность, кг/м ³	Не менее 1500	2000
	Прочность, МПа	25–30	27,8
	Морозостойкость, Мрз	Не менее 25	100
Ячеистый бетон (ГОСТ 21520–89)	Плотность, кг/м ³	700	700
	Прочность при сжатии, МПа	Не менее 2,5	Не ниже 3,5
	Морозостойкость, Мрз	Не менее 25 (для блоков наружных стен)	Не ниже 35
Асфальтобетон (ГОСТ 9128–84)	Прочность, МПа (при 50 °С)	Не менее 1,1	1,4
	Водонасыщение, %	От 1,5 до 4	4,32
	Набухание образцов из смеси порошка с битумом, %	2,5	1,05
	Пористость, %	Не более 45	40
	Водостойкость	Не менее 0,85	0,92

Окончание табл. 3

Строительный материал (нормативный документ)	Показатель	Требования	Результаты исследований
Тампонажный раствор (ГОСТ 1581–96)	Плотность, кг/м ³	1350 до 1650	1400
	Водоотделение, %,	Не более 8,7	2,2
	Сроки схватывания раствора: начало (ч) конец (ч)	Не ранее 2 Не позднее 10	5 8
	Предел прочности при изгибе, МПа (через 2 сут)	Не менее 2,7	8,9
Тощие бесцементные бетоны (ГОСТ 30491–97)	Прочность при одноосном сжатии, МПа (к 1 году)	4–6	Более 6
Комплексная добавка (ННХК) в производстве бетонных и железобетонных изделий (ГОСТ 30340–95)	«Разборочная» прочность, МПа	19	57
Древесно-цементные материалы: цементно-стружечные плиты (ГОСТ 26816–86) фибролит (ГОСТ 8928–81)	Прочность при изгибе, МПа	Не менее 9	До 18,2
		Не менее 0,6	До 1

Замена природных материалов в составе строительных изделий на отходы содового производства соответствует современным принципам ресурсосбережения и устойчивого развития. Утилизация промышленных отходов с производством строительных материалов позволяет одновременно решать несколько задач: экономия природных ресурсов, снижение стоимости строительных изделий за счет снижения себестоимости компонентов, утилизация техногенных отходов и улучшение качества окружающей среды на урбанизированных территориях. Однако при замене природных компонентов отходами производства следует использовать их таким способом, чтобы не ухудшать эксплуатационных и экологических характеристик строительных изделий.

Библиографический список

1. Столбушко А.Ю., Стороженко Г.И. Утилизация шламистых железорудных отходов Кузбасса в технологии стеновых керамических материалов// Строительные материалы. – 2009. – № 4. – С. 77–84.

2. Состояние и охрана окружающей среды в Пермском крае в 2009 г. [Электронный ресурс]. – URL: <http://permecology.ru/reports2010.php> (дата обращения: 29.10.2011).
3. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2003. – 1024 с.
4. Дворкин Л.И., Дворкин О.Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справ. пособие. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 368 с.
5. Строительные товары: Технология производства силикатного кирпича [Электронный ресурс]. – URL: http://www.vserinki.ru/stroika/?Obshaya_harakteristika_othodov (дата обращения: 10.11.2011).
6. Ломова Л.М. Силикатный кирпич на основе вяжущего известково-белитового типа // Строительные материалы. – 1989. – № 1. – С. 12–14.
7. Пат. 2114239 Рос. Федерация. Композиция для устройства оснований автомобильных дорог и наземных сооружений / В.А. Мымрин, Ф.Е. Волков, В.И. Осипов. – № 96120892/03; заявл. 22.10.1996; опубл. 27.06.1998. – 8 с.
8. Шатов А.А. Газобетонные изделия на известьсодержащем вяжущем на основе твердых отходов содовой промышленности // Строительные материалы. – 1991. – № 5. – С. 9–10.
9. Пат. 2114088 Рос. Федерация. Сырьевая смесь для изготовления легкого ячеистого бетона / А.А. Шатов [и др.]. – № 95121564/03; заявл. 19.12.1995; опубл. 27.06.1998. – 3 с.
10. Пат. 2035422 Рос. Федерация. Вяжущее для древесно-цементных материалов / А.С. Щербаков [и др.]. – № 93005457/33; заявл. 01.02.1993; опубл. 20.05.1995. – 3 с.
11. Пат. 2012548 Рос. Федерация. Способ получения строительных изделий / С.И. Федоркин, Н.Н. Фальковский. – № 5009022/33; заявл. 17.09.1991; опубл. 15.05.1994. – 6 с.
12. Пугин К.Г., Калинина Е.В., Халитов А.Р. Ресурсосберегающие технологии строительства асфальтобетонных дорожных покрытий с использованием отходов производства // Вестник ПГТУ. Урбанистика. – Пермь, 2011. – № 2. – С. 60–69.
13. Шатов А.А. Применение отходов содовой промышленности в изготовлении асфальтобетонных и битумно-минеральных смесей // Строительные материалы. – 1991. – № 7. – С. 23–25.
14. Строительные материалы из отходов. Утилизация растворов и шламов [Электронный ресурс]. – URL: <http://bibliotekar.ru/spravochnik-110-stroitelnye> (дата обращения: 29.10.2011).
15. Пат. 2136845 Рос. Федерация. Тампонажный раствор / Н.Х. Каримов [и др.]. – № 97122217/03; заявл. 23.12.1997; опубл. 10.09.1999. – 6 с.

Получено 14.01.12