Хотя транснациональные крупные компании, такие как IBM, уже давно используют эту технологию, ожидается, что она будет развиваться с необычайной скоростью в течение следующих нескольких лет, выводя взаимодействие между дисциплинами на совершенно новый уровень.

10. Технология умного дома

Инноваций из области умного дома появилось за последние годы довольно много, от кастрюли Panasonic, которая сама размешивает соус, до беспроводного термостата Nest, который изучает ваше поведение и регулирует в соответствии с этим температуру дома, или смарт-динамика Amazon Echo, передающего ваши голосовые команды другим приборам.

Несмотря на впечатляющий эффект всех смарт-устройств в отдельности, должен быть пройден определенный путь, прежде чем все это начнет гармонично функционировать и взаимодействовать между собой. Когда изобретатели начнут плотнее работать с индустрией архитектуры, инженерии и строительства, технологии умных домов будут частью нашей повседневной жизни, вписываясь в дизайн и становясь почти незаметными.

Список использованной литературы

1. <https://www.popmech.ru/technologies/323642-10-samykh-neveroyatnykh-liftov-planety/>
2. <https://vertaki.com.ua/10-veshhej-kotory-e-dolzhen-znat-kazhdy-j-arhitektor-student/>
3. <https://amazingarchitecture.com/houses/smith-house-2-in-west-vancouver-bc-canada-by-arthur-erickson-and-geoffrey-massey>

DOI: 10.34708/GSTOU.CONF..2021.60.48.037

УДК 691.32

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ФОСФОРНОГО ШЛАКА (ГФШ), ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ

MAIN CHARACTERISTICS OF GRANULATED PHOSPHORUS SLAG (GPS) USED FOR BINDING MATERIALS MANUFACTURING

¹Естемесов З. А., ²Сарсенбаев Б. К., ³Қаршыға Г. О., ⁴Сарсенбаев Н. Б., ⁵Шакей А.М.

¹Yestemessov Z.A., ²Sarsenbayev B. K., ³Karshyga G. O., ⁴Sarsenbaev N.B., ⁵Shakey A.M.,

¹ Доктор технических наук, профессор ТОО «Центральная лаборатория сертификационных испытаний строительных материалов», г. Алматы, Казахстан

² Доктор технических наук, профессор Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан

³Кандидат технических наук, доцент кафедры «Архитектура и строительное производство» КУ им. Коркыт Ата, г. Кызылорда, Казахстан

⁴Доктор PhD Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан

⁵Магистр техники и технологии Южно-Казахстанского университета им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан

¹Doctor of Technical Sciences, Professor Central Laboratory of Certification Tests of Construction Materials LLP, Almaty, Kazakhstan

² Doctor of Technical Sciences, Professor M.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

³Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department "Architecture and Construction Production" of the KU. Korkyt Ata, Kyzylorda, Kazakhstan

⁴Doctor PhD M.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

⁵Master of Engineering and Technology M.Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan

Аннотация: Обзорный анализ теоретических и экспериментальных известных работ показал, что ГФШ, полученный при охлаждении водой расплава с температурой 1450°C, является пористым материалом со средней плотностью 1200 кг/м³. Состоит он из трех фаз:

стекло в количестве 90 – 95 %, минералы (достигает 10 %) и вредные газы (0,3 – 4 %). Благодаря повышенной гидравлической активности – ГФШ может быть использован в качестве минеральной добавки для портландцемента, одного из компонентов для шлакопортландцемента и основного компонента для шлакощелочных вяжущих с марочностью М500 и М1000 соответственно. Одновременно существуют нормативные документы, разрешающие получать вяжущие материалы без очистки и неразрешающие, если ГФШ не очищено от вредных газов. Анализ показывает необходимость применения ГФШ только в очищенном виде.

Abstract. The review analysis of theoretical and experimental known works showed that GPS obtained by water cooling of the melt with temperature 1450°C is a porous material with average density of 1200 kg/m³. It consists of three phases: glass in quantity 90 – 95 %, minerals (reaches 10 %) and harmful gases (0,3 – 4 %). Thanks to the increased hydraulic activity - GPS can be used as a mineral additive for Portland cement, one of the components for Portland cement slag and the basic component for slag-alkali binders with the stamps of M500 and M1000 respectively. At the same time there are normative documents allowing to receive binders without purification and unauthorized, if GPS is not purified from harmful gases. The analysis shows the necessity to use GPS only in purified form.

Ключевые слова. Гранулированный фосфорный шлак (ГФШ), стеклофаза, минералы, вредные газы, нормативные документы.

Keywords. Granulated phosphorus slag (GPS), glass phase, minerals, harmful gases, regulatory documents.

В результате экстенсивной технологии переработки минерального сырья в Казахстане накоплено более 20 млрд. тонн твердых техногенных материалов – отходов металлургической, химической, топливно-энергетической промышленности и горнодобывающих комплексов в виде шлаков, зол, хвостов и т.д. Очевидным является их антропогенное воздействие на окружающую среду, т.е. техногенный риск от них огромен и эколого-экономический ущерб исчисляется многомиллиардом тенге (при необходимости его можно точно подсчитать с ±5% колебаниями).

Среди них особое место занимают отвалы фосфорных шлаков в количестве около 20 млн. т за последние 50 лет на Юге Казахстана. Продолжает выпускать эти шлаки ТОО «Казфосфат» (НДФЗ) (г. Тараз). Их особенность заключается в том, что в своем составе эти шлаки (особенно гранулированные) содержат очень опасные токсичные газообразные вещества типа: фосфина (PH₃), сероводорода (H₂S), фтористого водорода (HF) и тетрафторида кремния (SiF₄). Это означает, что гранулированные фосфорные шлаки (далее ГФШ) относятся к классу по опасности – высокоопасным отходам. Это одна особенность. Другая особенность заключается в том, что фосфорные шлаки являются чрезвычайно ценным сырьем, используемым в качестве удобрения в сельском хозяйстве, основного компонента или минеральной добавки при производстве бесклнкерных (шлакощелочных) вяжущих, шлакопортландцемента и портландцемента.

Причем, одни исследователи считают, что без очистки от вредных газов использовать ГФШ в строительной индустрии, включая дорожную, согласно техническим требованиям нормативных документов [1-6] не рекомендуют, а другие, ссылаясь на технические требования иных нормативных документов [7-11], используют в строительстве и сельском хозяйстве его без очистки, что является недооценкой опасности, исходящей от газов и их источников, находящихся в структуре ГФШ [12, 13].

Чтобы эти противоречия решить, возникла настоятельная необходимость подробно рассмотреть все известные структурные и физико-механические характеристики ГФШ, включая фазовые, путем обзорного анализа известных теоретических и экспериментальных исследований.

Общепризнанные данные, полученные различными авторитетными исследователями об оксидных составах и стеклофазе, связанные с ними свойства ГФШ следующие [14-23]:

Серый пористый материал со средней плотностью 1200 кг/м³, с модулем крупности 2,9; обладает средней гидравлической активностью;

Химический состав (округленно) ГФШ, %: SiO₂ – 41...44; CaO – 44...48; Al₂O₃ – 3,2...3,6; Fe₂O₃ – 0,5...0,6; MgO – 2,5...3,2; P₂O₅ – 1,07...2,5; SO₃ – 0,5...0,8; F – 1,2...2,0; фосфид кальция (Ca₃P₂) – 0,2...0,3; фторид кальция (CaF₂) – 4,0...4,5; сульфид кальция (CaS) – 0,2...0,3;

Силикатная стеклофаза с неупорядоченной пространственной структурой ГФШ достигает 95...98 %, что обусловлено отношением CaO:SiO₂ менее 1,2:1,0 в ее составе, поскольку только при таких показателях в системе CaO-SiO₂ полноценно возникает такая фаза;

Быстрое охлаждение расплава с температурой около 1450°C водой, во-первых, стеклофаза образуется в виде пористой гранулы с тонкой стенкой, заполненной водой и газом, во-вторых, способствует сохранению внутренней энергии – предтеча гидравлической активности ГФШ;

Известно, что:

-структура силикатного стекла имеет неупорядоченный пространственный каркас, сложенный из кремнекислородных тетраэдров (SiO_4), а каркас фосфорсодержащего стекла образуется из тетраэдрических комплексов PO_4 , где один ион кислорода связан с ионом фосфора двойной связью; возможна обменная реакция $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{P}^{5+}$;

- P^{5+} (41,6) имеет по сравнению с Si^{4+} (23,5) более сильное положительное поле – в силу этого в фосфоркислородном каркасе возникают очень прочные кислородные связи внутри тетраэдров, в результате чего происходит ослабление межструктурных связей; кроме того, удовлетворяется координация P^{5+} немостиковыми ионами кислорода, а это в свою очередь приводит к возрастанию дефицита кислорода в комплексах SiO_4 , что сопровождается увеличением полимеризации SiO_4 и упрочнением его структуры;

-с увеличением содержания P_2O_5 в шлаке количество стеклофазы возрастает, относительно повышается также содержание фосфорсодержащих минералов и фторapatита в нем, тем не менее, при этом ГФШ снижает свою гидравлическую активность (рис. 1а);

-присутствующий в ГФШ P_2O_5 конкретно оказывает следующее влияние на твердеющую цементную систему:

-снижает концентрацию CaO и Al_2O_3 в жидкой фазе ее, что обусловлено замедлением схватывания и твердения основных минералов клинкера (C_3S , C_3A и C_4AF); причем отрицательное влияние P_2O_5 усиливается с повышением его содержания в ней;

-фосфощлакощелочные вяжущие, включая фосфощлакопортландцемент, обладают повышенной долговечностью в различных агрессивных средах;

- P_2O_5 замедляет связывание извести и сульфатов в гидратные фазы цементного камня, между тем не наблюдается его влияние на морфологию гидратных фаз цементного камня, однако с уменьшенной плотностью в начальный период твердения последнего;

-повышение содержания P_2O_5 также отрицательно влияет в ранние периоды твердения (3,7 и 28 сут) цементного камня, однако через 3 мес его отрицательное влияние на прочность фосфорсодержащего цементного камня нивелируется.

Содержание фтора позитивно действует на гидравлическую активность ГФШ, что обусловлено образованием в структуре ГФШ группировок SiF_4 и PF_5 , способствующих уменьшению количества фосфор- и кремнийсодержащих комплексов, отрицательно действующих на активность ГФШ (рис. 1);

Рис. 1. Зависимость свойств шлака [18]:

а – от содержания P_2O_5 ; б – от содержания F ; 1 – относительное изменение числа парамагнитных центров; 2 – количество CaO (в мг), поглощенное 1 г шлака из известкового раствора; 3 – показатель светопреломления стекла

Положительное влияние Al_2O_3 на активность шлаковых силикатных стекол может быть при содержании его в твердеющей системе выше 6 % (лучше около 16 %), при условии, если

ионы Al^{3+} при этом имеют шестерную координацию; в ГФШ Al_2O_3 может находиться в стеклофазе или в гелените;

Хотя в структуре ГФШ Ca^{2+} имеет прочную связь, тем не менее CaO повышает активность шлака, а SiO_2 – понижает ее;

Позитивное действие MgO может влиять на шлаковые силикатные стекла, если его содержание в них находится в пределах 2–8 % (в ГФШ 0,9–2,9 %); в ГФШ MgO преимущественно находится в стеклофазе, замещая в ее структуре Ca^{2+} ;

Влияние MnO и FeO , как активизаторов твердения фосфорношлаковых вяжущих, еще мало изучено; между тем, кристаллические MnS , FeS и CaS могут иметь практическое значение при гидратации и гидролизе твердеющих стекольных систем;

Рентгено- и термограммы, приведенные на рис. 2, показывают характерную черту, присущую ГФШ, где эндозффект на ДТА при 750–800°C указывает на размягчение стекла и экзозффект при 920–950°C – относится к началу кристаллизации α -CS (-CS) и гало на РФА – из-за повышения фона в области углов $2\theta=26\text{--}32^\circ$, характерного для силикатного стекла; ИКС шлака характеризуется тремя полосами поглощения в области 1070–840 и 510–480 cm^{-1} (сильные), 715–650 cm^{-1} (слабые); интенсивные полосы в интервале частот 840–1070 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям (ν_s , ν_{as}) мостиковых (Si-O-Si), концевых (O-Si-O) и изолированных (Si) групп; в области низких частот полосы поглощения 510–480 cm^{-1} обусловлены деформационным колебанием (σ_s , σ_{as}) мостиковых Si-O-Si и концевых групп O-Si-O, а также металлокислородных полиэдров (CaO_n); диффузионная адсорбция в области 715–650 cm^{-1} соответствует связям Al-O и Si-O и показывает, что ГФШ в основном состоит из метасиликата кальция;

Рис. 2. Рентгенограммы (1), термограммы (2) и ИК-спектры (3) ГФШ

Обезвреженный от опасных газов ГФШ, подобно гранулированному доменному шлаку, является полноценным и эффективным техногенным минеральным образованием, широко используемым в строительстве, включая дорожное.

Эти же авторы [14-23] о втором составляющем ГФШ – о кристаллической фазе имеют различные мнения. Например, согласно своим и другим данным авторов [14] в зависимости от технологии получения и состава первоначальной шихты в ГФШ могут быть следующие кристаллические фазы: ранкинит ($3CaO \cdot 2SiO_2$), флюорит (CaF_2), силикокаротит ($5CaO \cdot SiO_2 \cdot P_2O_5$), мелилиты [$Ca_2(Al, Mg, Si)Si_2O_3$], кустидин ($3CaO \cdot SiO_2 \cdot CaF_2$) и диопсид ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$). Авторы работы [17] считают, что кристаллическая часть ГФШ представлена псевдоволластонитом (α - $CaOSiO_2$), фторапатитом ($Ca_5FP_3O_{12}$), кальцитом ($CaCO_3$), волластонитом ($-CaOSiO_2$), силикокаротитом и мелилитом, а фтором – в составе ГФШ самостоятельных минералов не образу-

ет. По мнению [16, 18, 22] в ГФШ отсутствуют фосфорсодержащие минералы, а P_2O_5 и F в незначительных количествах входят в состав псевдоволластонита, хотя и фосфор, и фторсодержащие минералы могут присутствовать в составе ГФШ, что было доказано в исследованиях [14, 17, 20]. Кроме того, в ГФШ может присутствовать троилит (FeS) и ольдгамит (CaS) [16].

По нашему мнению, все вышеупомянутые минералы могут присутствовать в ГФШ – конечно, не все сразу, а группами. Если по каким-то причинам, какие-либо минералы присутствуют/отсутствуют, то это упущение не исследователей, а особенность строения фосфоритов $[Ca_3(PO_4)_2]$ Каратауского месторождения и технология получения из них элементарного фосфора (возможно, его соединения).

Дело в том [17], что 90 % фосфоритов Каратау представлены P_2O_5 , F, CaO, CO_2 , MgO и SiO_2 , а остальная часть – Fe_2O_3 (FeO , FeS_2), Al_2O_3 , K_2O , Na_2O и SO_3 ; что микрокристаллы фосфоритов, карбонатов и кремнезема в фосфоритных рудах контактируются тонкими взаимными прорастаниями, а это затрудняет их обогащение относительно дешевым флотационным способом; поэтому применяется электротермическая переработка фосфоритов Каратау, при которой не требуется предварительного обогащения любых фосфоритовых руд, включая фосфорсодержащие кремнистые породы; определяющим является не содержание P_2O_5 в исходной руде, а его (P_2O_5) количество в шихтах, вводимых в печь, одновременно учитывая при этом содержание основных ($CaO+MgO$) и кислых ($SiO_2+Al_2O_3$) оксидов.

Поэтому при электротермической переработке – из-за разнообразия фосфорсодержащих пород в ГФШ могут присутствовать одни минералы в одних случаях, другие – в других в зависимости от химико-минералогического состава именно шихты (но не исходной породы).

Следует отметить, что роль и влияние некоторых вышеупомянутых минералов кристаллической фазы на гидратированную активность ГФШ не изучены, хотя в индивидуальном виде взаимодействие их с водой в присутствии активизаторов хорошо известно. Например, [14]:

- ранкинит ($3CaO \cdot 2SiO_2$), активированный известью, при автоклавной обработке в присутствии тонкомолотого кремнезема гидратируется с образованием высокоосновного гидросиликата кальция типа $C_2SH(A)$ и субмикрокристаллического $CSH(I)$;

- мелилиты $[Ca_2(Al, Mg, Si)Si_2O_3]$ с добавкой 20 % извести в условиях автоклавной обработки приобретают прочность, равную 29 МПа, что обусловлено образованием при этом гидрогранатов среднего состава $C_3AS_{1,2}H_{3,6}$;

- псевдоволластонит ($\alpha-CaO \cdot SiO_2$) без активизации не гидратируется, а в присутствии извести проявляет гидравлическую активность при гидротермальной обработке, при этом прочность образа может достигать 5,3 МПа;

- волластонит ($\beta-CaO \cdot SiO_2$), также как псевдоволластонит, без активизатора не проявляет гидравлическую активность, а с добавкой 20 % извести – приобретает прочность, равную 14 МПа;

- альдгамит (CaS) – с водой хорошо взаимодействует, в результате чего, гидролизуясь, разлагается на сероводород и гидрат оксида кальция; а сероводород, в свою очередь, взаимодействует с воздухом с образованием элементарной серы, сернистокислых и сернокислых солей кальция; другой продукт – гидрат оксида кальция служит щелочным активизатором; поэтому шлаки с содержанием 5 % CaS считаются самоактивирующими (кроме того, этот минерал может быть источником образования газа – H_2S).

О гидравлической активности других минералов кристаллической фазы ГФШ не известно. Однако априори можно утверждать, что небольшое количество минералов кристаллической фазы благоприятно действует на гидравлическую активность ГФШ – в качестве:

- активных центров гидратных фаз;

- каркаса (остова) цементирующих веществ твердеющих систем.

При этом минералы, обладающие в какой-то степени гидравлическими свойствами, более полезны для гидратации ГФШ, чем инертные.

Кроме этих минералов в составе ГФШ имеются еще минералы Ca_3P_2 и CaF_2 , являющиеся источниками образования газа – PH_3 и HF соответственно (об этом ниже).

Третьей фазой ГФШ являются опасные газы (PH_3 , H_2S , HF) и их источники (Ca_3P_2 , CaF_2 и CaS). Об их существовании в этом шлаке было известно с самого начала, когда начал работать Шымкентский завод фосфорных солей (1966 г). Однако все исследователи [14-32], занимаю-

щиеся ГФШ в качестве компонентов портландцементов, шлакопортландцементов и самостоятельных фосфорношлаковых вяжущих, включая шлакощелочные, не оказывали им должного внимания, т.е. вели исследовательские работы в научно-практическом плане так, как будто у ГФШ не существует третьей фазы (к сожалению, и сейчас еще многие так считают) [18, 19].

В работе [33] показано, что:

-газонасыщенность плотного фосфорного шлака Таразского завода фосфорных солей при температурах 1380...1420°C достигает 655...1110 см³/100 г. шлака гранулированного – 560 см³/100 г. шлака (под газонасыщенностью понимают количество газов, извлекаемых тем или иным методом из 100 г. шлака);

-содержание P₂O₅ и F₂ в плотном фосфорном шлаке соответственно составляет 2,53 % и 14,9 %, а объем выделившихся их в виде газов 4,0 и 87,5 см³/100 г. шлака, а в гранулированном – эти показатели соответственно достигают: 1,52 % и 10,7 %; 2,4 и 63,0 см³/100 г. шлака (табл. 1).

Меньшее содержание P₂O₅, F₂ и меньший объем выделившихся газов у гранулированного фосфорного шлака обусловлены уходом части P₂O₅, F₂ и газов при его грануляции водой.

Достоверные экспериментальные результаты имеются у авторов работы [34] о третьей фазе ГФШ, при переработке которого в электро- и барабанных печах при 1350...1400°C получали пемзу и щебень. Для этого из Казахстана в Челябинск на открытых вагонах привозили ГФШ влажностью 15 %, а также необходимое количество фосфоритовой руды.

Таблица 1

Содержание соединений фосфора и фтора в газовой фазе шлаков ЧЗФС [33]

Вид шлака	Соединение фосфора		Соединение фтора	
	кол-во (%) от содержания P ₂ O ₅ в шлаке	объем выделившихся газов, см ³ /100 г. шлака	кол-во (%) от содержания F ₂ в шлаке	объем выделившихся газов, см ³ /100 г. шлака
Плотный	2,53	4,0	14,9	87,5
Гранулированный	1,52	2,4	10,7	63,0

При транспортировке и сушке ГФШ теряют часть опасных газов, поскольку пористые его частицы со слабой стенкой разрушаются, выпуская эти газы наружу. При получении пемзы и щебня из ГФШ одновременно измеряют содержание токсичных примесей (РН₃, F и P₂O₅) в отходящих газах (табл. 2). Кроме того, устанавливают баланс F при переработке фосфоритов (табл. 3).

Таблица 2

Содержание токсичных примесей в отходящих газах при переработке гранулированного фосфорного шлака для получения из него пемзы и щебня [34]

Способы переработки гранулированного фосфорного шлака	Содержание в отходящих газах, г/м ³ (в среднем)						Средняя концентрация конденсата, г/л	
	РН ₃		F		P ₂ O ₅		F	P ₂ O ₅
	весь процесс	охлаждение	весь процесс	охлаждение	весь процесс	охлаждение		
пемзе: вододутьевым способом	1,47	0,48	0,08	0,62	0,08	0,18	0,14	0,04
бассейновым способом	1,65	0,47	0,19	0,27	0,36	0,64	0,91	0,11
щебне мульд-вым способом	следы ÷3,0	—	0,03-0,07	—	следы ÷0,1	—	0,01-0,63	след ÷0,06
санитарные нормы	0,003		0,001		0,001		0,001	0,003

Определяют также следующие экспериментальные данные о балансе F при переработке фосфорита и содержании токсичных примесей в отходящих газах, причем:

-большое количество F находится в ГФШ (84,4 %);
-в шлаках присутствуют Ca₃P₂ (0,1 %), CaS (0,12 %), элементарный фосфор (0,005 %) и растворенные газы (в основном CO).

Кроме того, содержание F в шлаке составляет 2,0 – 2,5 %, а в пересчете на CaF_2 – 4,0 – 4,68 %, при пересчете S на CaS – около 0,3 %, содержание MnO – 0,27 – 0,49, FeO – 0,07 – 0,35 % [16, 23].

Таблица 3

Баланс F при переработке фосфоритов [34]

од
В 1 т фосфоритной шихты – 19,5 кг F – 100 %
од
Уходит с газом на агломашине – 0,032 кг F – 0,16 %
Уходит в котельную пыль – 0,390 кг F – 2,0 %
Уходит в конденсационную воду – 0,006 кг F – 0,03 %
Уходит с печным газом* – 0,004 кг F – 0,02 %
Уходит с гранулированным шлаком – 16,47 кг F – 84,4 %
Уходит с грануляционным газом – 0,0067 кг F – 0,03 %
Уходит в грануляционную воду – 0,017 кг F – 0,85 %
Итого расход – 16,93 кг F – 86,6 %
Невязка баланса – 2,57 кг F – 13,4 %

*В виде растворимых в 0,1 Н NaOH

Далее [34]:

при грануляции расплавленного при 1450...1500°C огненно-жидкого шлака водяным паром (или водой) осуществляются следующие пирогидролитические реакции (схематично):

P_2O_5 в ГФШ может присутствовать с самого начала, при контакте элементарного фосфора с воздухом и при окислении PH_3 .

Глубина вышеупомянутых процессов зависит от:

- количественного соотношения расплавленного шлака и воды;
- температуры расплавленного шлака;
- длительности контакта расплава и воды.

Выше упоминали, что при транспортировке ГФШ из Казахстана до Челябинска и при приготовлении шихты для получения пемзы или щебня (что связано с сушкой ГФШ) часть опасных газов «по дороге» теряется. Несмотря на это, как показывают данные, приведенные в табл. 2, содержание фосфина, фтора и фосфорного ангидрита в отходящих газах, установках шлакопереработки значительно превышает допустимые санитарные нормы [33].

Таким образом, ГФШ состоит из трех фаз:

- в виде стекла;
- в виде минералов;
- в виде газов и их источников.

Вблизи г. Тараз лежат отвалы ГФШ, количество которых достигает 20 млн. т. В них общее содержание газообразующих веществ – внушительное (табл. 4), не говоря уже об опасных газах (PH_3 , H_2S , HF и др.), возникших при электротермических процессах и постоянно находящихся в скорлупах ГФШ.

Таблица 4

Общее содержание газообразующих веществ в отвалах ГФШ, количество которого 20 млн. т

Название газообразующих веществ	Химическая формула	Тип выделяющихся газов	Содержание газообразующих веществ (округленно)	
			в %	в т
Фосфид кальция	Ca_3P_2	PH_3	0,3	69
Фторид кальция	CaF_2	HF	4,0	2700
Сульфид кальция	CaS	H_2S	0,3	69

Следует отметить, что:

-не все количество газообразующих веществ превращается в опасные газы при грануляции расплавленного шлака – часть остается в составе ГФШ;

-оставшиеся газообразующие вещества в составе ГФШ не могут превращаться по уравнению (1) с образованием соответствующих газов и стекла псевдоволластонитового (волластонитового) состава $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$);

-превращение газообразующих веществ в опасные газы при нормальных температурах в ГФШ – процесс не быстрый, а длительный – при создании соответствующих условий без образования при этом моносиликатов кальция.

Эти газообразующие реакции в водной среде (среда ГФШ – всегда водная) следующие:

Взаимодействие CaF_2 с водой и оксидом кремния, приведенное в (1) может быть только при высоких температурах (выше 1151°C), а в обычном режиме такая реакция не идет, поскольку фторид кальция плохо растворим в воде. Поэтому разложение CaF_2 с образованием HF может идти лишь при наличии в водной среде Ca^{2+} , OH^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. В целом этот процесс можно записать следующим образом:

Газы (PH_3 , H_2S , HF, CO), находящиеся в скорлупах ГФШ, вступают в химические реакции с окружающей средой; например, с PH_3 :

или

Следовательно, в зависимости от среды фосфин в экосистеме может существовать в виде соединений в ряду: $\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{HPO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$

Такие же химические реакции происходят с H_2S , HF+ SiF_4 и CO соответственно с образованием (схематично):

ГФШ сам по себе активный материал для переработки, довольно хорошо взаимодействует с водой и паром с образованием гидросиликатов кальция по реакции:

Поэтому ГФШ всегда находится в гидратированном состоянии, степень гидратации которого, до получения вяжущих из него, может достигать 5 %.

Благодаря стеклофазе ГФШ, портландцемент с его добавкой может иметь марку 500, а шлакощелочные вяжущие – М1000.

Следует особо подчеркнуть, что о присутствии опасных газов и их источников в ГФШ было известно с самого начала (с 1965 г), когда запустили Шымкентский завод фосфорных солей, однако этому не придали большого значения. Поэтому до 1990 г ГФШ использовали без обезвреживания в качестве самостоятельных вяжущих веществ, минеральных добавок при производстве портландцемента и компонента в составе шлакопортландцемента [14, 30, 31, 27-32, 44, 45]. Вследствие этого в свое время был выпущен ГОСТ 3476-74 [7], который действует и в настоящее время. К нему еще добавился новый стандарт ГОСТ 31108-2016 [8], разрешающий применение ГФШ без обезвреживания, что представляет большую опасность. Кстати, в США на начальном этапе также используют ГФШ без очистки [11].

Об опасности применения необезвреженного ГФШ начали говорить только тогда, когда в конце 1980-х годов при остром дефиците цемента в Казахстане на уровне Правительств СССР и

КазССР было принято решение об организации производства бесцементных вяжущих на основе ГФШ [35, 36].

В связи с этим в Алматинском НИИСтромпроекте совместно с ИОКЭ АН КазССР и НИИКП Минздрава начали заниматься обезвреживанием ГФШ от PH_3 и H_2S , предложив свою рецептуру [37-39], в результате которой были разработаны нормативные документы на обезвреженный ГФШ [1, 2], где четко сказано, что ГФШ должны быть обезврежены от фосфористых и фтористых соединений путем введения нейтрализующих добавок.

Однако на практике эти нормативные документы оказались нежизнеспособными, поскольку:

-способы нейтрализации PH_3 и H_2S были очень сложными, к тому же некоторые процессы – сомнительными; например, для обезвреживания ГФШ одновременно надо было использовать (т.к. одни добавки нейтрализуют одни газы, а другие – другие газы): гипохлорит кальция $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ в количестве 0,4 % по массе, сталеплавильный шлак (5 %), капролактамовый отход (2 %) и феррошлак хромовых соединений 6 % [40].

К недостаткам механохимического способа обезвреживания ГФШ следует отнести многокомпонентность нейтрализующих добавок, зависимость степени очистки от их химико-минералогического состава, который не всегда постоянен, отрицательное влияние некоторых из них (например, гипохлорит кальция, Cr^{6+} и др.), частичный вынос вредных примесей с отходящими газами при сушке ГФШ.

Авторы работ [12, 13] считают, что наиболее эффективный способ обезвреживания ГФШ – переработка его в вяжущее в замкнутом пространстве мокрым способом, где вредные газы в результате химических реакций превращаются в безвредные и активизирующие компоненты твердеющих систем, что способствует повышению эффективности фосфшлаковых материалов и вяжущих [41-43].

Выводы

1. ГФШ состоит из трех фаз: стеклофазы, кристаллических индивидов и вредных газов – в результате быстрого охлаждения водой расплава с температурой 1450°C , что способствует возникновению серого материала со средней плотностью 1200 кг/м^3 и с модулем крупности 2,9. Содержание стеклофазы может достигать 90-95 %, кристаллических индивидов – 10 %, газов с источниками, находящихся в скорлупах – 0,3...4 %.

2. ГФШ обладает меньшей гидравлической активностью, чем доменный шлак; это обусловлено тем, что:

•тонкая структура фосфорсодержащих стекол образуется из тетраэдрических комплексов PO_4 , где один ион кислорода связан с ионом фосфора двойной связью; так происходит от того, что ион p^{5+} имеет по сравнению с Si^{4+} более сильное положительное поле (соответственно 41,6 и $23,5 \text{ z/r}^2$) – вследствие этого в стекле в первую очередь удовлетворяется координация p^{5+} немостиковыми ионами кислорода, что сопровождается дефицитом кислорода в тетраэдрах SiO_4 , приводящим к повышению полимеризации последних и упрочнению структуры такого стекла в целом; следовательно, с увеличением содержания P_2O_5 гидравлическая активность ГФШ снижается; в целом стеклофаза ГФШ представлена псевдоволластонитовым составом ($\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

3. О морфологии и содержании второго компонента ГФШ – кристаллической фазы, у исследователей имеются противоречивые данные. Общее количество этой фазы в ГФШ может достигать около семи минералов, однако все исследователи считают, что псевдоволластонит, ранкинит и ольдгамит в ГФШ всегда присутствуют, а наличие других зависит от химико-минералогического состава исходного сырья.

Влияние кристаллической фазы на свойства ГФШ, включая гидравлическую активность, не изучено, хотя известны характеристики и вяжущие свойства выше упомянутых трех и даже некоторых других минералов.

Очевидно, что кристаллическая фаза ГФШ в любом случае (активно или пассивно) оказывает положительное влияние на твердеющие фосфшлаковые системы.

4. В ГФШ, как составной компонент, присутствуют CaF_2 , Ca_3P_2 и CaS , являющиеся источниками газов (PH_3 , HF и H_2S), которые самостоятельно находятся в скорлупах шлака в ре-

зультате переработки фосфоритных руд при 1450°C. Эти газы постоянно взаимодействуют с окружающей средой с образованием (в виде ряда):

5. В настоящее время в республике существуют три вида нормативных документов по использованию ГФШ в строительной индустрии, строительстве и сельском хозяйстве (в качестве удобрения почв):

5.1. ГОСТ 3476-74, 10178-85 и 31108-2016, имеющие Международные статусы в пределах стран СНГ, обязательные для исполнения и разрешающие применение ГФШ в цементах и вяжущих материалах.

5.2. ГОСТ 22266-2013 и 33174-2014, имеющие Международные статусы, а также СТ РК 935-92 и СТ РК 2301-2013, действующие в пределах Казахстана; эти стандарты запрещают использовать ГФШ без очистки от вредных и опасных газов, однако цементопроизводители и работники сельского хозяйства пренебрегают их техническими требованиями, поскольку существующие способы очистки ГФШ трудно осуществимы на практике.

5.3. Р РК 218-134-2017 – согласно техническим требованиям применение ГФШ в качестве компонента безобжиговых вяжущих при строительстве и реконструкции автомобильных дорог и искусственных взлетно-посадочных полос аэродромов без очистки от вредных и опасных газов разрешается.

6. ГФШ является ценным сырьевым материалом после гранулированного доменного шлака. Марка цемента с добавкой его достигает М500, а шлакощелочных вяжущих М1000; очень эффективен он в условиях гидротермальной обработки.

Обезвреживание ГФШ от опасных газов можно осуществлять в замкнутых мельницах по мокрому способу, где опасные газы и их источники не только полностью нейтрализуются, но становятся, превращаясь в новые соединения, активизаторами с получением готового вяжущего с удельной поверхностью 500 м²/кг.

Список использованной литературы

1. СТ РК 935-92 – «Шлаки электротермофосфорные гранулированные для производства цемента. Технические условия».

2. СТ РК 2301-2013 – «Шлаки электротермофосфорные гранулированные. Технические условия».

3. ГОСТ 22266-2013: «Цементы сульфатостойкие. Технические условия».

4. ГОСТ 33174-2014: «Дорожные автомобильные общего пользования. Цементы. Технические требования».

5. ГОСТ Р 55224-2012: «Цементы для транспортного строительства. Технические условия».

6. ГОСТ Р 56196-2014: «Добавки активные минеральные для цемента. Общие технические условия».

7. ГОСТ 3476-74 – «Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цемента».

8. ГОСТ 31108-2016 – «Цементы общестроительные. Технические условия».

9. ГОСТ 10178-85 – «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».

10. Р РК 218-134-2017 – Рекомендации по строительству и реконструкции автомобильных дорог и искусственных взлетно-посадочных полос аэродромов из укатываемого дорожного бетона на основе безобжиговых вяжущих».

11. Барбер Дж. К. Твердые отходы в фосфорном производстве// В сб.: Твердые отходы: Возникновение, сбор, обработка и удаление. Под ред. Ч. Мантелла; Пер. с англ. Э. Г. Тетерина, А. С. Скотникова. Москва: Стройиздат, 1979. – С. 413-431.

12. Z.A. Estemesov, P.I. Sadykov, A.V. Barvinov, N. B. Sarsenbaev, M.Z. Estemesov, A.U. Uralkhanova, A. A. Tulaganov. Physical and chemical processes occurring in the granulated phospho-

rus slag dumps// Izvestiya of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, chemical series. – 2020, No 3. – P. 47-55.

13. Z.A. Estemesov, A.V. Barvinov, B.K. Sarsenbaev, A.A. Tulaganov, M.Z. Estemesov, A.M. Khaidarov. New method for disposal of granulated phosphoric slag from hazardous gases// Izvestiya of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, chemical series. – 2020, No 3. – P. 6-14.

14. Волженский А. В., Буров Ю.С., Виноградов Б. Н., Гладких К. В. Бетоны и изделия из шлаковых и зольных материалов. – Москва: Стройиздат, 1969. – 392 с.

15. Тиссен Г. Н., Цимерманис Ф. Х. Химический состав и некоторые физико-химические свойства фосфорных шлаков// В кн.: Шлаки фосфорной промышленности: Научный ред. Л. А. Владимирова. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1970. – С. 14-23.

16. Владимирова Л. А. Исследование фазового состава и структуры шлака при производстве фосфора// В кн. Шлаки фосфорной промышленности. Научный ред. Л. А. Владимирова. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1970. – С. 48-57.

17. Сулейменов С. Т., Вернер В. Ф., Орлова Г. В., Абдувалиев Т. А. Электротермические шлаки – сырье для получения стеклокристаллических материалов: Отв. ред. Н. М. Павлушкин. – Алма-Ата: Наука, 1976. – 210 с.

18. Крыжановская И.А., Киряева Э. Е., Гальчинецкая Ю. Л. Применение электротермофосфорных шлаков в производстве цемента: Научный ред. Я. М. Сыркин. – Москва: ВНИИ-ЭСМ, 1978. – 55 с.

19. Естемесов З. А. Химико-технологические основы получения вяжущих и материалов из фосфорного шлака: Автореф.... на соис. д-ра техн. наук, НИИСтромпроект, 1993.- 60 с.

20. Терехович С. В. Портланд- и шлакопортландцементы на основе фосфослаков: Дис. д-ра техн. наук. – Ташкент, 1997. – 454 с.

21. Ушеров-Маршак А. В., Гергичны З., Малолепши Я. Шлакопортландцемент и бетон. – Харьков: Колорит, 2004.- 159 с.

22. Крыжановская И. А., Киряева Э. В. Применение электротермофосфорных шлаков в производстве цемента// В кн.: Шлаки фосфорной промышленности: Научный ред. Л. А. Владимирова. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1970. – С. 174-182.

23. Владимирова Л. А., Эпельбаум М. Б., Глуховский Л. И. Влияние CaF_2 и P_2O_5 на свойства шлаков от возгонки фосфора// В кн.: Шлаки фосфорной промышленности: Научный ред. Л. А. Владимирова. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1970. – С. 24-40.

24. Лугинина И. Г., Барбанягрэ В. Д., Классен В. К., Классен А. Н., Рябченко К. А., Другова О. В. Влияние фосфора на свойства цементного камня. // В кн.: Шестой Международный конгресс по химии цемента: Том II, книга 2. – Москва: Стройиздат, 1976.- С. 43-48.

25. Либер В. Влияние фосфора на гидратацию портландцемента. // В кн.: Шестой Международный конгресс по химии цемента: Том II, книга 2. – Москва: Стройиздат, 1976.- С. 48-51.

26. Сатарин В. И. Шлакопортландцемент. //В кн.: Шестой Международный конгресс по химии цемента: Том III.– Москва: Стройиздат, 1976.- С. 45-56.

27. Крыжановская И. А., Киряева Э. Е., Гальчинецкая Ю. Л., Каратанова Г. Н. Фосфорсодержащие добавки в производстве цемента. // В кн.: Шестой Международный конгресс по химии цемента: Том III. – Москва: Стройиздат, 1976.- С. 63-66.

28. Башев Ф. П. Шлакопортландцемент на основе отходов электротермического производства. // Цемент, №6, 1968. – С. 10-11.

29. Байбулеков А. Б. Бетоны на заполнителях из фосфорных шлаков в условиях сухого жаркого климата: Автореф. дис....канд. техн. наук. – Москва, 1977. – 16 с.

30. Шлакощелочные вяжущие и мелкозернистые бетоны на их основе: Под ред. В. Д. Глуховского. – Ташкент: Узбекистан, 1980. – 483 с.

31. Паримбетов Б. П. Строительные материалы из минеральных отходов промышленности. – Москва: Стройиздат, 1978. – 200 с.

32. Куатбаев К. К. Силикатные бетоны из побочных продуктов промышленности. – Москва: Стройиздат, 1981. – 245 с.

33. Тиссен Г. И. Газонасыщенность фосфорных шлаков.// В кн.: Свойства и переработка шлаков в строительные материалы и изделия: Научный ред. Л. А. Владимирова. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1971. – С. 3-8.
34. Полубоярцев А. Г., Патрушев Д. А., Юманова Л. В., Богачев Г. Н., Амелин, Е. С., Таршис Е. Ц. Взаимодействие расплавленного фосфорного шлака с водой, водяным паром и воздухом.// В кн.: Шлаки фосфорной промышленности: Научный ред. Л. А. Владимирова. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1970. – С. 41-44.
35. Выписка из Протокола совещания у Председателя Совета Министров Казахской ССР тов. Назарбаева Н. А., №17-1/124-87, 12-13 ноября 1986 г., г. Алма-Ата.
36. Протокол совещания у заместителя Председателя тов. Пеньковского Д. А., №ДП-8, 18 марта 1988 г., г. Москва.
37. Куракбаева Р. Х., Дорфман Я. А., Полимбетова Г.С. Получение вяжущих из электрофосфорных шлаков//Известия АН КазССР, серия Химическая. – №2, 1991. – С. 18-23.
38. Куракбаева Р. Х., Дорфман Я. А., Полимбетова Г.С., Шокорова Л. А., Куатбаев К. К., Козловский В. А. Механохимическое окисление связанного и свободного кислорода следовых количеств фосфида кальция в электротермофосфорном шлаке// Журнал прикладной химии, вып. 3, 1992. – С. 487-497.
39. Дорфман Я. А., Куракбаева Р. Х., Полимбетова Г.С. Каталитическое обезвреживание электротермофосфорного шлака// Журнал прикладной химии, вып. 10, 1992. – С. 2179-2183.
40. Сулейменов С. Т. Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах из минеральных отходов промышленности. – Москва: Манускрипт, 1996. – 298 с.
41. Z.A. Estemessov. Effect of 3d-metal salts on the activity of ecophosphate slag binding agents// Bulletin NAS RK, a series of geology and tech., №3 (441), 2020. – P.177-181.
42. A. Zh. Aymenov, N. B. Sarsenbayev, T. M. Khudyakova, B. K. Sarsenbayev, A. T. Batyrkhanov, B. T. Kopzhassarov. Effect of additive of polymetallic Ores'Tailings on properties of composite cements// Eurasian chemico-technological journal 18(2016), number 2 – P. 153-160.
43. N. B. Sarsenbayev, B. K. Sarsenbayev, T. S. Aubakirova, J. T. Aimenov, K. S. Abdiramanova. Phase composition and structure-formation of the low-clinkered floured cements// Eurasian chemico-technological journal 16(2014), number 4– P. 331-336.
44. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш., Нахаев М.Р. Возможные пути альтернативного решения проблем в цементной индустрии // Строительные материалы. – 2020. – № 1-2.– С.73-77.
45. Муртазаев С-А.Ю., Саламанова М.Ш., Аласханов А.Х., Гацаев З.Ш. Structural Formation of a Clinkless Cement Binding Alkali Battery with Thermoactivated Margel (Структурообразования бесклинкерного цементного вяжущего щелочного затворения с термоактивированным мергелем) // Избранные рецензируемые доклады Международной научной конференции «Строительство и архитектура: теория и практика инновационного развития» (CATPID-2020), 26-30 сентября 2020 г., Нальчик, Россия. Materials Science Forum (Volume 1011), P 8-13. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1011.8>