

**ОБҐРУНТУВАННЯ ДОЦІЛЬНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ
ЗОЛОШЛАМОВОГО В'ЯЖУЧОГО ДЛЯ ПРИГОТУВАННЯ СУХИХ
БУДІВЕЛЬНИХ СУМІШЕЙ**

**ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЗОЛОШЛАМОВОГО ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СУХИХ
СТРОИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ**

**SUBSTANTIATION OF EXPEDIENCY THE USE OF ASH- SLUDGE
BINDER FOR DRY MIXES**

Ковальський В.П., к.т.н., доц., Лемешев М.С., к.т.н, доц.,
Очеретний В.П., к.т.н, доц., Бондар А.В., аспірант (Вінницький
національний технічний університет, м. Вінниця)

Ковальський В.П., к.т.н., доц., Лемешев М.С., к.т.н, доц.,
Очеретний В.П., к.т.н, доц., Бондар А.В., аспірант (Вінницький
национальный технический университет, г. Винница)

Kowalski V. P., candidate of technical sciences, associate professor,
Lemeshev M. S., candidate of technical sciences, associate professor,
Ocheretniy V. P., candidate of technical sciences, associate professor,
Bondar A. V., post-graduate student (Vinnytsia National Technical University,
Vinnytsia)

Виявлено, що основним шляхом утилізації червоного шламу при
виробництві будівельних матеріалів є його використання у якості
модифікуючої добавки до золоцементного в'язучого.

Мінерально-фазовий склад золошлакового в'язучого досліджено за
допомогою рентгеноструктурного аналізу. Було виявлено, що введення
бокситового шламу істотно впливає на зміну новоутворень
золоцементного каменю.

Обґрунтовано доцільність використання золошлакового в'язучого для
приготування сухих будівельних сумішей.

Обнаружено, что основным путем утилизации красного шлама при
производстве строительных материалов является его использование в
качестве модифицирующей добавки к золоцементному вяжущему.

Минерально-фазовый состав золошлакового вяжущего исследованы с
помощью рентгеноструктурного анализа. Было обнаружено, что

введение бокситового шлама существенно влияет на изменение новообразований золоцементного камня.

Обоснована целесообразность использования золошламового вяжущего для приготовления сухих строительных смесей.

Found that the main mode of utilization the red bauxite slag in the production of building materials is using the red bauxite slag as a modifying additive to binder which consist from ash and cement.

The mineral phase analysis of ash slag binder was made with the help of X-ray structural analysis. It has been estimated that the bauxite slag introduction into the ash slag binder substantially influences the alteration of ash cement stone new matter.

Substantiated that feasibility of using the binder which consists from ash and cement for the preparation of dry construction mixes.

Ключові слова:

Утилізація, бокситовий шлам, зола-винесення, клінкер, мінерал.

Утилизация, бокситовый шлам, зола-унос, клинкер, минерал.

Recycling, bauxite slurry, fly ash, clinker, mineral.

Вступ. На сучасному етапі розвитку будівельної галузі, у зв'язку зі зростанням вартості енергоносіїв, зростає вартість будівельних матеріалів і виробів. Одним із напрямків зниження їх собівартості є зменшення витрат енергоємних компонентів за рахунок використання побічних продуктів промисловості, таких як відходи енергетичної промисловості (зола-винесення) та металургійної промисловості (бокситовий шлам). Вторинна сировина кольорової металургії є великим резервом виробництва будівельних матеріалів. Шлам є основним техногенним продуктом алюмінієвої промисловості, кількість якого у відвалах обчислюється десятками мільйонів тон. Так, на Миколаївському глиноземному заводі в шламосховищах зберігається біля 890 тисяч тонн червоного бокситового шламу, на Дніпровському алюмінієвому заводі щорічно утворюється 0,26-0,34 млн. тон.

Іншим якісним, економічно перспективним та досить новим напрямом розвитку галузі виробництва будівельних матеріалів є сухі будівельні суміші (СБС). На основі СБС виготовляється великий спектр вискоєфективних будівельних розчинів різного призначення – від мурувальних і опоряджувальних до строго спеціального призначення (покриття автомагістралей, гідроізоляційні). Тому перспективним напрямком використання золоцементного в'язучого є виготовлення на його основі сухих сумішей.

Мета і задачі роботи:

- визначити основні шляхи утилізації червоного шламу в сфері виробництва будівельних матеріалів;
- дослідити вплив бокситового шламу на фазовий склад новоутворень золоцементного в'язучого;
- обґрунтувати доцільність використання золошламового в'язучого для приготування сухих будівельних сумішей.

Використання бокситового шламу у виробництві будівельних матеріалів

Одним з основних шляхів утилізації червоного шламу в сфері будівельного виробництва є використання його у якості залізо-глиноземистого компоненту сировинної суміші при виготовленні портландцементного клінкеру. З досліджень [1], сировинні суміші, що містять червоний шлам, відрізняються високою реактивною здатністю при випалюванні, особливо в межах температур, що відповідають проходженню реакцій у твердій фазі. Оксид заліза і луги, що знаходяться в шламів, знижують температуру появи рідкої фази, що сприятливо впливає на реакційну здатність оксиду кальцію при випалюванні клінкеру. Сировинний шлам, що містить червоний шлам, не схильний до розшаровування і має підвищену рухливість при зниженій вологості. Цю особливість можна застосувати при виготовленні сухих будівельних сумішей, в які бокситовий шлам можна вводити як активну мінеральну добавку. Більш перспективним є введення шламу у композиційне в'язуче, на основі якого безпосередньо і будуть виготовлятися СБС.

Склад шламу залежить від бокситу, що переробляється, і способу його переробки. Характерна особливість бокситових шламів, отриманих способом Байєра, – високий вміст оксидів заліза й алюмінію. Мінералогічний склад байєрівських шламів представлений в основному сполуками заліза: гематитом, а також гідрогранатами і гідроалюмосилікатами натрію.

Червоний шлам окремих глиноземних заводів досліджувався як добавка, що підвищує механічну міцність бетонів. Але комплексні дослідження бокситових шламів у складі золоцементного в'язучого не проводилися. Високий вміст у ньому оксидів заліза й обмежена кількість оксидів кальцію не дозволяє розглядати його як основну сировину для в'язучих. Проте його можна застосувати як модифікуючу добавку для золоцементного в'язучого, враховуючи його комплексний характер впливу на фізико-механічні властивості.

При введенні бокситового шламу в цементно-золю суміш слід очікувати зміну фазового складу новоутворень, за рахунок взаємодії оксидів заліза та алюмінію з продуктами гідратації клінкерних мінералів. Вплив оксидів і лугів, які містяться в бокситовому шламів на цементно-золю суміш вивчено не достатньо.

Довговічність та фізико-механічні властивості композиційного в'язучого залежать від мінералогічного складу сировинних компонентів і фізико-хімічних процесів, які обумовлені умовами тверднення.

Дослідження мінерально-фазового складу золошламового в'язучого

Для отримання золоцементного в'язучого, модифікованого лужною алюмоферитною добавкою, використовували золу-винесення Ладижинської ТЕС та портландцемент ПЦ І-400 Кам'янець-Подільського цементного заводу.

З метою визначення впливу бокситового шламу на фазовий склад новоутворень золошламового в'язучого було проведено рентгенофазовий (РФА) аналіз згідно ДСТУ Б А.1.1.-8-94 проб цементного каменя. Рентгенофазовий аналіз проб проводився на дифрактометрі ДРОН-3М. Розшифровка результатів досліджень (РФА) проводилась за допомогою довідникової літератури [2-5].

В камені золоцементного в'язучого серії №1 при вмісті бокситового шламу 0% контрольного складу на (рис. 1А РФА) виявлені новоутворення: кварцу (SiO_2) – міжповерхнева відстань – $d/n=4,27; 3,363; 1,824; \text{\AA}^\circ$; кальциту (CaCO_3) з $d/n=3,05 \text{\AA}^\circ$; трикальцієвого алюмінату $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ з $d/n=1,824; \text{\AA}^\circ$.

В дослідних зразках серії №2 при вмісті бокситового шламу 15% на (рис. 1Б РФА) можна ідентифікувати наступні мінерали: кварцу (SiO_2) – $d/n=4,27; 3,363; 1,824; \text{\AA}^\circ$; кальциту – CaCO_3 з $d/n - 3,05 \text{\AA}^\circ$; 3-х кальцієвого силікату – аліту (C_3S) з $d/n - 2,76; 1,824$; тобермориту з $d/n - 3,073; 2,69 \text{\AA}^\circ$; $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ чотирикальцієвого гідрофериту з $d/n - 2,76 \text{\AA}^\circ$; трикальцієвого алюмінату $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ з $d/n - 1,824; \text{\AA}^\circ$.

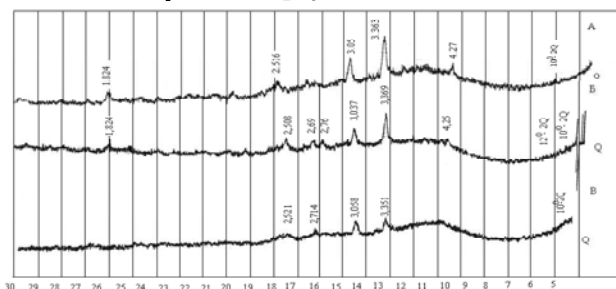
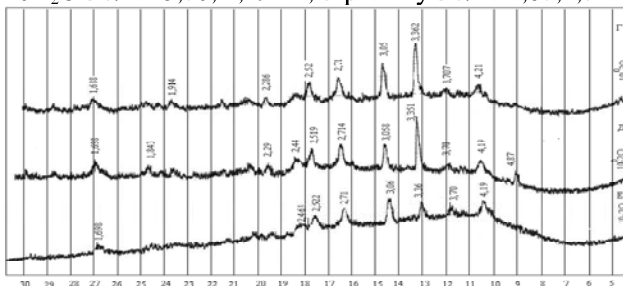


Рис. 1. Рентгенограма зразків серій № 1; 2; 3: А – вміст шламу 0%,
Б – вміст шламу 15%, В – вміст шламу 30%

При вмісті бокситового шламу 30% на (рис. 1В РФА) виявлені наступні мінерали: кварцу (SiO_2) – $d/n=3,351; \text{\AA}^\circ$; чотирикальцієвий гідроферит $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ з $d/n - 2,714; 2,521; \text{\AA}^\circ$; кальциту – CaCO_3 з $d/n - 3,058 \text{\AA}^\circ$; етрингіту з $d/n - 2,714; \text{\AA}^\circ$.

В камені золоцементного в'язучого серії №5 при вмісті бокситового шламу 60% на (рис. 2Д) можна ідентифікувати наступні мінерали: кварцу

(SiO_2) – $d/n=3,351$; A° ; оксид заліза – Fe_2O_3 з $d/n = 4,19; 2,44; 1,843; 1,698 \text{ A}^\circ$; кальциту – CaCO_3 з $d/n = 3,058$; A° ; чотирикальцієвий гідроферит $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ з $d/n = -2,714; 2,519 \text{ A}^\circ$; однокальцієвий гідроалюмінат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ з $d/n = 3,70; 2,29 \text{ A}^\circ$; етрингіту з $d/n = -4,87; 2,714 \text{ A}^\circ$.



інтенсифікацію утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію, які і надають в'язучому високі фізико-механічні характеристики. Подальше зменшення міцності в серіях зразків №5-6 пояснюється зменшенням кремнезему, а в серії зразків №7, які мають мінімальну міцність, взагалі не можливо ідентифікувати кремнезем. Відсутність на рентгенограмах піку з $d/n - 2,516 \text{ \AA}$ (крім серії зразків №1), вказують на те, що Ca(OH)_2 інтенсивніше вступає у взаємодію з SiO_2 утворюючи гідросилікати кальцію. Останнє, на нашу думку, пов'язане з хімічною активацією алюмосилікатного скла золинонос лугами, які містяться в бокситовому шламі.

Використання золошламового в'язучого для приготування сухих будівельних сумішей

Особливістю сухих будівельних сумішей є гідратація цементних в'язучих в умовах недостатньої кількості води. Відомо, що портландцемент рядового складу, що містить 50-55 мас. % $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ і 6-9 мас. % $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, після повної гідратації зв'язує приблизно 0,23 кг води на 1 кг цементу [6]. Ще приблизно 0,19 кг води на 1 кг цементу фізично адсорбується на поверхні утворених кристалогідратів. Будівельні розчини і бетони на основі СБС готуються фактично при низьких В/Ц і тверднуть в реальних умовах невисокої відносної вологості повітря. Крім того вода інтенсивно випаровується з площі виробу і/або поглинається пористою основою. Тому частина цементу в їх складі таких розчинів і бетонів буде тривалий час залишатися в негідратованому стані. Наслідком цього є неповне використання в'язучого потенціалу цементу, а також зниження довговічності затверділого матеріалу (руйнування цементного каменю внаслідок корозії, викликаной утворенням вторинного еттрингіту).

Для зменшення водопотреби цементів на 30-50% при збереженні необхідної пластичності цементного розчину застосовують сучасні супер, і гіперпластифікатори. Також підвищують щільність розчинів та бетонів методом вібрації чи введенням в їх склад полімерів у вигляді дисперсій або редиспергуючих полімерних порошків. Полімери, адсорбуючись на ростучих гранях кристалів гідратних нооутворень, створюють специфічну захисну оболонку і таким чином стабілізують гідратні фази [7]. Спеціальні водоутримуючі добавки – ефіри целюлози – сповільнюють процес гідратації цементу. Всі ці способи зменшення впливу низького В/Ц на властивості СБС призводять до значного підвищення вартості сумішей, ускладнення технології їх виготовлення.

Використання комплексного золошламового в'язучого для виробництва СБС дозволяє отримувати на їх основі розчини низької водопотреби без зміни їх фізико-механічних характеристик. Це пов'язано з тим, що карбонати, наявні у складі даного в'язучого, під час замішування суміші вбирають надлишкову воду, яку починають віддавати лише в процесі гідратації. Крім того, зола-винесення ТЕС – це фактично склоподібні частинки кулястої форми, а червоний шлам має підвищену рухливість навіть при низьких

значеннях вологості. Це дозволяє отримувати на основі СБС розчини і бетони необхідної рухливості та пластичності без додавання інших пластифікуючих добавок.

Ефективним є також використання золошламового в'язучого для виробництва теплоізоляційних СБС та виробництва на їх основі ефективних ніздрюватих бетонів. Використання тонкодисперсних складових, таких як зола-виносення ТЕЦ і бокситовий шлам, сприяє рівномірному полідисперсному розподілу компонентів в'язучого, що сприяє інтенсифікації процесів гідратації, а отже і підвищенню активності в'язучого. Крім того зростають адгезійні властивості, що дозволяє виготовляти також штукатурні СБС на основі розробленого в'язучого.

Встановлено, що введення у в'язуче тонкодисперсних мінеральних добавок, які містять мікрокремнезем сприяє більш швидкому формуванню пластичної міцності за рахунок підвищення розчинності SiO_2 і послідовної інтенсифікації утворення гідросилікатів кальцію [8]. Проте це вимагає додаткового введення карбонатів (10-15% крейди, 10-15% доломітової муки).

Золошламове в'язуче дозволяє за рахунок хімічної активації алюмосилікатного скла золи-виносу лугами, які містяться в бокситовому шламі отримувати той самий ефект: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ інтенсивніше вступає у взаємодію з SiO_2 утворюючи гідросилікати кальцію. Також завдяки підвищенню сумарної питомої поверхні суміші збільшується площа контакту між шаром розчину і основою, що підвищує адгезію.

Визначено, що при інших рівних умовах (В/Ц, час тверднення) мінімальну теплопровідність також мають алюмінатні цементы – для М500 $\lambda = 0,67$ Вт/(м·°C) [9]. Виявлено також, що зниження теплопровідності затверділої цементної суміші супроводжується ростом кількості хімічно зв'язаної води в кристалічних чи гелеподібних гідратах. Найбільше зниження теплопровідності затверділого будівельного розчину (при однаковій щільності), спостерігається, якщо в його склад вводиться, наприклад $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, який утворює етрингіт – фазу з високим вмістом хімічно зв'язаної води. За даними численних досліджень саме присутність етрингіту сприяє зниженню теплопровідності.

Аналізуючи дані проведених досліджень золошламового в'язучого, можна зробити висновок про доцільність його використання також для виготовлення теплоізоляційних сухих будівельних сумішей. При вмісті у в'язучому бокситового шламу від 30% до 75% рентгенофазовим аналізом виявлено наявність етрингіту, а також фази з високим вмістом хімічно зв'язаної води: чотирикальцієвий гідроферит $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (з'являється уже при вмісті шламу 15%), однокальцієвий гідроалюмінат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Висновки

Визначено, що основними шляхами утилізації червоного шламу в сфері виробництва будівельних матеріалів є використання його у якості залізо-

глиноземистого компоненту сировинної суміші при виготовленні портландцементного клінкеру, добавки, що підвищує механічну міцність бетонів, модифікуючої добавки для золоцементного в'язучого та енергоефективним компонентом сухих будівельних сумішей.

- Введення бокситового шламу в золоцементне в'язуче суттєво впливає на зміну мінерально-фазового складу новоутворень золоцементного каменю. Оксиди заліза – Fe_2O_3 та оксид алюмінію Al_2O_3 , які містяться в червоному бокситовому шламі є прискорювачами утворення гідросилікатів кальцію. При наявності відносно великої кількості Fe_2O_3 в складі цементної зв'язки можливо утворення алюмомзалізовміщувальних гідрогранатів, залізовміщувальних гідросилікатів кальцію та гідроферитів кальцію.

- Доведена доцільність використання золошламового в'язучого для приготування сухих будівельних сумішей як загально будівельного призначення, так і спеціального – теплоізоляційні СБС. Це обґрунтовується тим, що золошламове в'язуче є в'язучим низької водопротєби, а властивості золи-винесення і бокситового шламу дозволяють отримувати розчини і бетони з підвищеною пластичністю без використання спеціальних добавок чи методів. У мінерально-фазовому складі даного в'язучого виявлений еtringіт та гідрати з високим вмістом хімічно зв'язаної води, що сприяє зниженню теплопровідності затверділого цементного каменю.

1. Аяпов У.А. Использование бокситового шлама для получения портландцемента / У.А. Аяпов, М.М. Гольдман, С.А. Ахабаев // Комплексное использование минерального сырья. – 1987. – № 1. – С. 78. 2. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ/ В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 333 с. 3. Нахмансон М.С. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами / М.С. Нахмансон. – Л.: Стройиздат, 1990. – 390 с. 4. Серсале Р. Гидравлические свойства алитов содержащих Al, Fe, Mg / Р.Серсале // VIII международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 157 – 163. 5. Людвіг У. Исследования механизма гидратации клинкерных минералов / У.Людвіг // VIII международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 104 – 121. 6. Сивков С.П. Особенности процессов гидратации цементов в сухих строительных смесях / С.П. Сивков // Строительные материалы – 2008. – №2 – С. 4-5. 7. Сивков С.П. Влияние редисперсионных полимерных порошков на свойства самониверирующихся композиций / С.П. Сивков, С.А. Голунов, Е.А. Косинов, В.Е. Зайцев // Строительные материалы. – 2006. – №10. – С. 58-61. 8. Макаревич М.С. Сухие строительные смеси для штукатурных работ с тонкодисперсными минеральными добавками: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.23.05 / Макаревич Марина Сергеевна. – Томск, 2005. – 22 с. 9. Бородуля А.В. Сухие строительные смеси на цементной основе с улучшенными теплозащитными свойствами: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.23.05 / Бородуля Алексей Валерьевич. – Санкт-Петербург, 2004. – 24 с.