

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ

Кривенко П.В., д.т.н., професор,
Ковальчук О.Ю., к.т.н., с.н.с.,

Пасько А.В.,

Київський національний університет будівництва і архітектури
pavlo.kryvenko@gmail.com

Анотація. Досліджено можливість використання червоного шламу (відходи глиноземного виробництва за способом Байера), як основного компоненту лужного цементу. Процеси структуроутворення отриманих матеріалів вивчали за допомогою комплексу фізико-хімічних методів дослідження (рентгенофазового, диференційно-термічного, термогравіметричного аналізів та електронної мікроскопії). Встановлено закономірності формування продуктів гідратації в залежності від структури кальційвміщуючого компоненту (скловидна, кристалічна) та типу аніонної складової лужного компоненту (CO_3^{2-} ; SO_3^{2-}). Аналіз результатів показав, що шлаколушний цемент є більш реакційно здатним по відношенню до червоного шламу в присутності силікатів лужних металів (SO_3^{2-}) та додатково інтенсифікується додаванням портландцементу (до 10%). Продукти гідратації представлено переважно трикальцієвими алюмінатами, кальцитом та рядом інших новоутворень карбонатного типу.

Ключові слова: структуроутворення, лужні цементи, червоний шлам, процес Байера.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРАСНЫХ ШЛАМОВ

Кривенко П.В., д.т.н., професор,
Ковальчук О.Ю., к.т.н., с.н.с.,

Пасько А.В.,

Киевский национальный университет строительства и архитектуры
pavlo.kryvenko@gmail.com

Аннотация. Исследована возможность использования красного шлама (отход глиноземного производства за способом Байера) в качестве основного компонента щелочного цемента. Процессы структурообразования полученных материалов изучали с помощью комплекса физико-химических методов исследований (рентгенофазового, дифференциально-термического, термогравиметрического анализов и электронной микроскопии). Установлены закономерности формирования продуктов гидратации в зависимости от структуры кальцийсодержащего компонента (стекловидный, кристаллический) и типа анионной составляющей щелочного компонента (CO_3^{2-} ; SO_3^{2-}). Анализ исследований показал, что шлакощелочной цемент более реакционноспособен по отношению к красному шламу в присутствии силикатов щелочных металлов (SO_3^{2-}) и дополнительно интенсифицируется добавлением портландцемента (до 10%). Продукты гидратации представлены преимущественно трикальциевыми алюминатами, кальцитом и рядом других новообразований карбонатного типа.

Ключевые слова: структурообразование, щелочные цементы, красный шлам, процесс Байера.

STRUCTURE FORMATION OF ALKALI ACTIVATED CEMENTS BASED ON RED MUD

Krivenko P.V., DSc, Professor,
Kovalchuk O.Yu., PhD., Senior Researcher,
Pasko A.V.,

Kyiv National University of Construction and Architecture
pavlo.krivenko@gmail.com

Abstract. The possibility of using red mud (waste of aluminum production by Bayer process) as major component of alkali activated cement was investigated. Structure formation processes of materials under study were investigated by means of physic-chemical methods (x-Ray, differential thermal analysis and electron microscopy). The regulations were established for formation of hydration product depends on structure of Ca-containing component (glassy, crystalline) and type of anion group of alkaline component (CO_3^{2-} ; SO_3^{2-}). Analysis results showed that alkali activated cement are more reactive for red mud in presents of silicate alkaline metals and it is additionally increase by adding of OPC (10% by mass). Hydration products are presented three calcium aluminate, calcite and a number of other carbonate minerals.

Key words: structure formation, alkali activated cements, red mud, process Bayer.

Вступ. Розвиток цементної промисловості з кожним роком набуває значного розмаху. Світовий обсяг виробництва на 2015 рік становить близько 4,2 млн. тон цементу [1]. Зайнявши впевнене місце, лідерами виробництва багато років поспіль лишаються Китай, Індія, США, виробляючи при цьому біля 70% готової продукції. Така потужність виробництва цементу несе колосальне винищення мінеральної сировини, яка не здатна регенеруватись, та значне збільшення викидів вуглекислого газу до атмосфери. Така ситуація потребує пошуку альтернативних шляхів виробництва цементів, які за техніко-економічними характеристиками не будуть поступатися традиційним та будуть здатні утилізувати значну кількість промислових відходів.

Одним із таких перспективних відходів є червоний шлам, який утворюється при виробництві глинозему за способом Байєра, об'єм якого у світі оцінюється біля 120 мегатонн. Незважаючи на таку кількість, його використання становить до 5% річного виходу, що підвищує вартість виробництва алюмінію в зв'язку з необхідністю додаткових витрат на зберігання червоного шламу. Крім того, його зберігання несе загрозу навколишньому середовищу, тому що у своєму складі він містить небезпечні важкі метали. Тому найбільш ефективним шляхом його утилізації є використання червоного шламу у цементних системах, в процесі структуроутворення яких формуються цеолітоподібні новоутворення, які спроможні оклюдувати шкідливі важкі метали [2].

Науковою школою НДІВМ ім. В.Д. Глуховського КНУБА показана принципова можливість отримання лужноактивованих цементів з використанням у їх складі 25...70% червоного шламу, яка базувалася на коригуванні основності системи «червоний шлам – Са-вміщуюча добавка» [3]. Але, як свідчить робота [4], не менш вагомий внесок в процесі структуроутворення в напрямку формування цеолітоподібних новоутворень вносить структурні особливості Са-вміщуючої добавки і аніонної складової лужного компоненту.

Мета роботи – дослідити процеси структуроутворення лужного цементу з різним вмістом червоного шламу в залежності від структурних особливостей Са-вміщуючого компонента (скловидна, кристалічна) і аніонної складової лужного компоненту (CO_3^{2-} ; SO_3^{2-}).

Сировинні матеріали та методи досліджень. Для приготування цементного тіста лужного цементу використовували в якості основного компоненту червоний шлам (КНР) у природному стані (1500 м²/кг за Блейном), червоний шлам (Україна) розмелений до 670 м²/кг

(за Блейном) та різні типи Са-вміщуючих добавок. В якості скловидної складової використовували основний доменний гранульований шлак, розмелений до питомої поверхні 450 м²/кг (за Блейном) зі склофазою не менше 70% (Україна) та портландцемент ПЦ І-500 ПАТ «Волинь-цемент» кристалічного характеру. Хімічний склад сировинних матеріалів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад сировинних матеріалів

Найменування	Вміст оксидів, % за масою												в.п.п., %
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	
Гранульований доменний шлак ПАТ «ММК ім. Ілліча»	39,40	0,26	6,80	-	0,32	0,32	5,19	47,38	0,60	0,52	-	1,62	-
Червоний шлак (КНР)	19,97	2,43	24,20	26,67	-	0,04	0,56	1,82	7,78	0,20	0,08	-	-
Червоний шлак (Україна)	7,12	5,60	16,42	49,20	-	-	-	9,62	3,78	-	-	-	16,38
Портландцемент ПЦ І-500 ПАТ «Волинь-цемент»	23,40	-	5,17	4,12	-	-	0,88	64,13	0,41	0,33	-	0,55	0,20

В якості лужного компоненту було використано метасилікат натрію п'ятиводний (ТУ 2145-001-52257004-2002), соду кальциновану (ГОСТ 5100-85) та натрієве рідке скло з силікатним модулем $M_c=2,8$ та густиною 1300÷1400 кг/м³ (ГОСТ 13078-81).

Для проведення досліджень було виготовлено зразки розміром 2×2×2 см. Після 28 діб нормального тверднення ($t=20\pm 2$ °С, вологість 95±5 %) зразки піддавали подрібненню та просіюванню через сито №008. Дослідження фазового складу новоутворень лужного цементу виконували за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, термогравіметричного аналізів та електронної мікроскопії.

Результати та обговорення. Дослідження фазового складу проводилось на системах:

- «шлак - червоний шлак - лужний компонент»;
- «шлак - червоний шлак - портландцемент – лужний компонент».

Компонентний склад лужних цементів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Компонентний склад лужних цементів з додаванням відходу – червоного шламу

Склад №	Червоний шлак	Доменний гранульований шлак	Портландцемент
Лужний компонент: Кальцинована сода (Na ₂ CO ₃)			
К1	50	50	-
К4	60	30	10
К2	70	30	-
К8	70	20	10
К7	80	15	5
Лужний компонент: Метасилікат натрію (Na ₂ SiO ₃)			
К3	50	50	-
К6	70	25	5
Лужний компонент: Рідке скло ($M_c=2,8$, $\rho=1400$ кг/м ³)			
К5	50	50	-
Лужний компонент: Рідке скло ($M_c=2,8$, $\rho=1300$ кг/м ³)			
У1	60	30	10
У2	50	50	-

Проведені дослідження розроблених в'язучих речовин, в яких використовується кальцинована сода в якості лужного компоненту гідратні новоутворення представлені переважно трикальцієвими алюмінатами $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,272; 0,191; 0,161) та кальцитом CaCO_3 (0,368; 0,262; 0,228; 0,209; 0,191; 0,188). Збільшення кількості червоного шламу в системі (К7, К8) додатково утворюються земкорит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)$ (0,639; 0,438; 0,425; 0,303) та гейлюсит $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,639; 0,270; 0,272; 0,321). Слід зазначити, що введення до складу лужного цементу частини портландцементу (до 10%) інтенсифікує процес утворення мінералів на ранніх стадіях тверднення та покращує кристалічну структуру цементного каменю. Результати рентгенографічного аналізу штучного каменю на основі лужних цементів, що містять лужний компонент кальциновану соду, зображені на рис. 1, а.

Зміна лужного компоненту на метасилікат натрію дещо змінює фазовий склад, а саме утворюються мінерали клиноферосиліту FeSiO_3 (0,643; 0,335; 0,321; 0,304; 0,260) і лавсоніту $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,487; 0,417; 0,368; 0,273). Навіть збільшення кількості червоного шламу з 50 до 70% (склади К3, К6) демонструє, що процес структуризації дещо послаблюються, але не припиняються. Це доводить, що червоний шлам приймає активну участь в процесах гідратації цементу. Новоутворення клиноферосиліту підтверджують, що гематит, який присутній в червоному шламі в значній кількості, приймає участь в умовах лужного середовища в формуванні новоутворень (рис. 1, б). Використання в якості лужного компоненту рідкого скла (склад К5) значно підсилює формування гідросилікатів кальцію, що говорить про процеси кристалізації, які протікають в цементі. Рідке скло вступає в інтенсивну взаємодію з червоним шламом та кальційвміщуючою добавкою. При використанні червоного шламу українського походження (У1, У2) переважними продуктами гідратації є трикальцієві алюмінати $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,272; 0,191; 0,161) та кальцити CaCO_3 (0,368; 0,262; 0,228; 0,209; 0,191; 0,188) і частини кристалів гематиту. Причиною цьому може виступати низька питома поверхня червоного шламу, що знижує його активність та впливає на процеси структуроутворення.

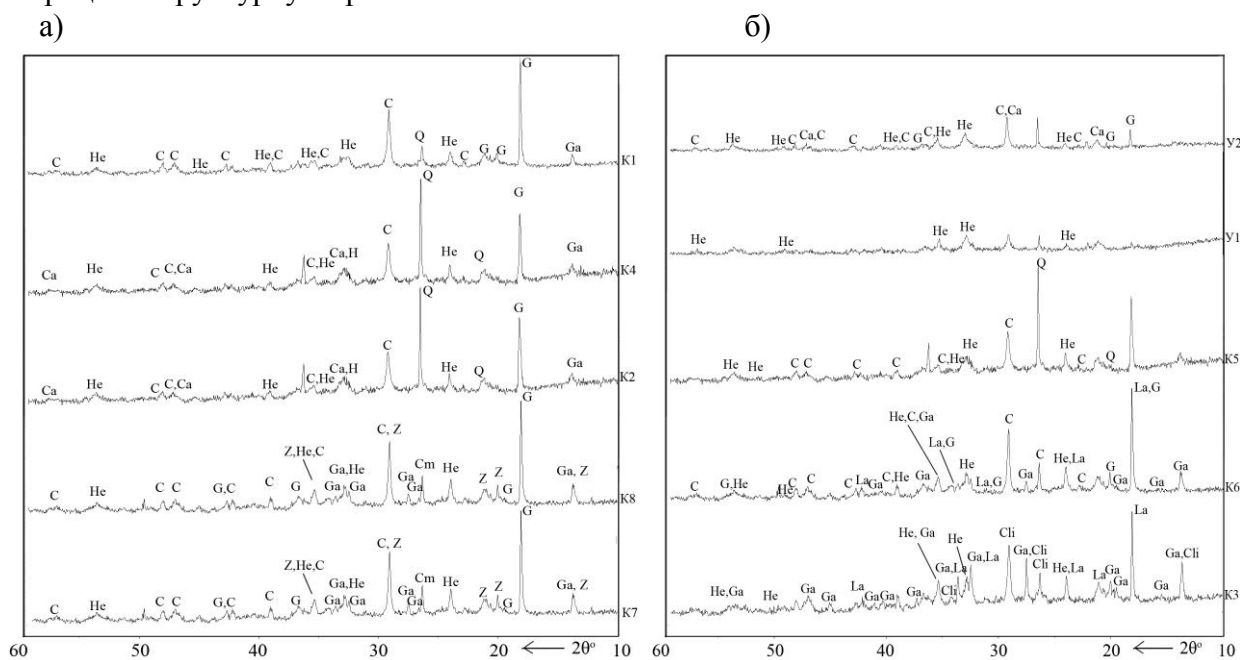


Рис. 1. Результати рентгенографічного аналізу штучного каменю на основі лужних цементів з використанням червоного шламу, що містять лужний компонент:
а – кальциновану соду, б – рідинне скло та метасилікат натрію.

На рис. 1 прийняті наступні позначення: He – гематит (Fe_2O_3); Ca – $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ – трикальцієвий алюмінат ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$); C – CaCO_3 – кальцит; Q – (SiO_2) кварцит; G – гібсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$); Z – земкорит ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)$); Ga – гейлюсит ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$); Cm – Камініт ($(\text{MgSO}_4)_2\cdot (\text{OH})_2$); Cli – клиноферосиліт (FeSiO_3); La – лавсоніт ($\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Отримані результати підтверджуються результатами ДТА. При температурах 270...350 °С відбувається ендотермічний ефект пов'язаний з втратою гібситу – ОН груп. Наявність трикальцієвого алюмінату підтверджується поглинанням тепла на 740°С (рис. 2). Широкий ендоефект на кривій ДТА від 390 до 700 °С свідчить про розрив водневих зв'язків із вилученням конституційної води.

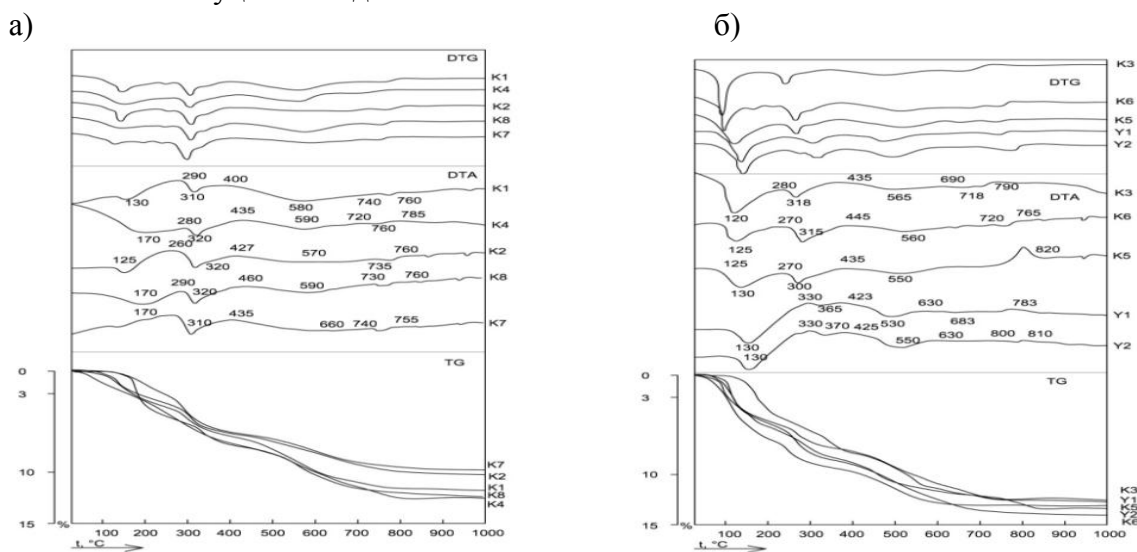


Рис. 2. Дериватограми штучного каменю лужного цементу з додаванням червоного шламу, утворених при використанні лужного компоненту:
а – кальцинована сода, б – рідинне скло та метасилікат натрію

Дослідження поверхні сколу штучного каменю лужного цементу при використанні в якості лужного компоненту кальцинованої соди підтверджує присутність гідросилікатів кальцію та кристалів гейлюситу (рис. 3а). Також підтверджується наявність частинок гематиту (рис. 3, б). Фотографії з поверхні сколу штучного каменю, де було використано в якості лужного компоненту метасилікат натрію, підтверджують утворення гідросилікатів кальцію (рис. 4).

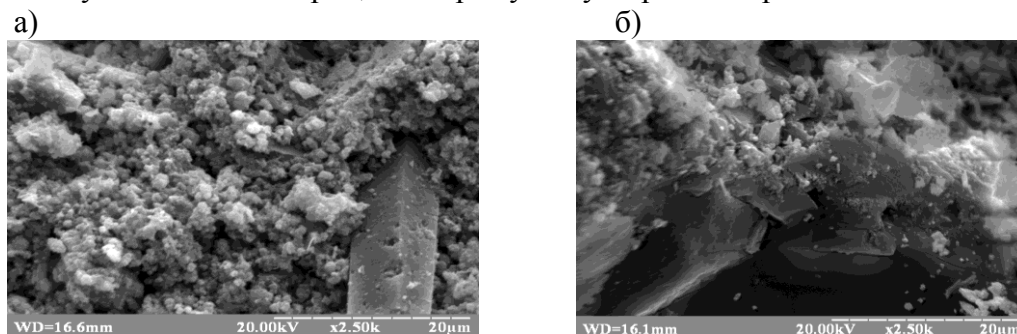


Рис. 3. Мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю лужного цементу:
а – гідросилікати кальцію і гейлюсит, б – гематит

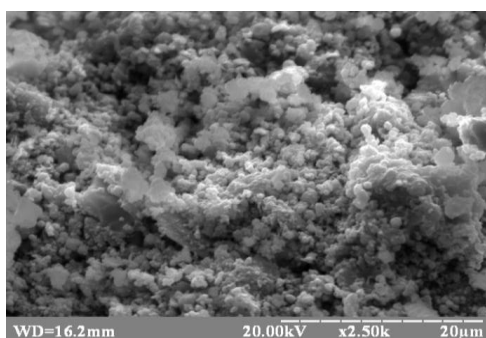


Рис. 4 Мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю при використанні в якості лужного компоненту – метасилікату натрію

Поверхня сколу має досить щільний характер, не містить тріщин, що свідчить про рівномірність протікання процесів структуроутворення.

При використанні в якості лужного компонента рідкого скла, кількість гідросилікатів кальцію значно збільшується, що свідчить про більш активну взаємодію компонентів системи за рахунок підвищення силікатного модуля лужного компонента (рис. 5).

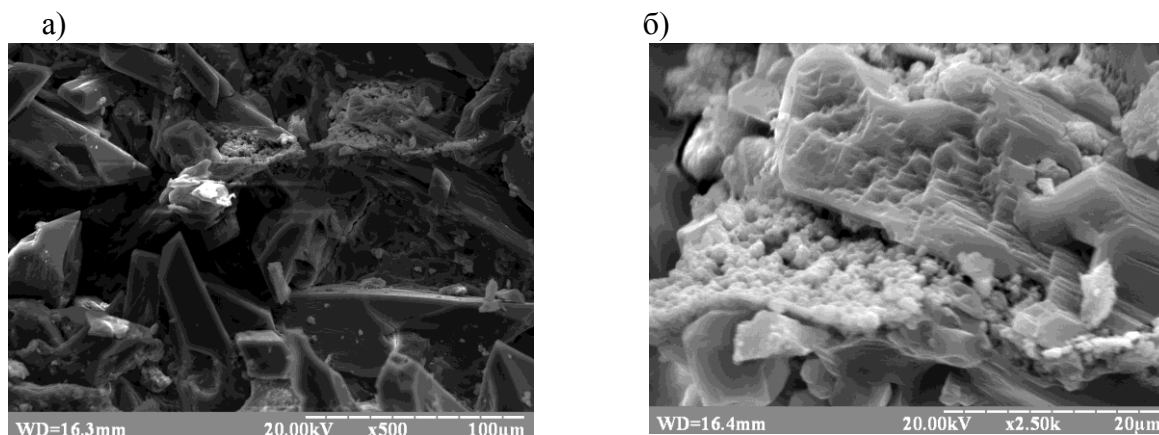


Рис. 5 Мікрофотографії поверхні сколу штучного каменю при використанні в якості лужного компонента – рідке скло:

а – загальний вигляд поверхні, б – новоутворення гідросилікатного типу

Висновки. Використання комплексного методу досліджень фазового складу новоутворень штучного каменю дозволило більш детально вивчити процеси структуроутворення, що протікають в лужному цементі. Виявлено, що використання лужного компонента з аніонною складовою CO_3^{2-} викликає активну реакцію катіонного обміну між карбонатами лужного металу, шлаком та червоним шламом. Але використання силікатів лужних металів (аніона група SiO_3^{2-}) має інтенсивніший катіонний обмін, що призводить до утворення клиноферосиліту, що дає підтвердження утворення мінералів з участю заліза. Аналіз отриманих результатів засвідчує принципову різницю використання різних типів лужного компонента. Загальна структура штучного каменю містить широкий спектр утворених мінералів, що підкреслює складність системи через непростий склад самих сировинних матеріалів.

Література

1. U.S. Geological Survey, 2015, Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, p.196, <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
2. Krivenko P. Immobilizing properties of alkaline cementitious systems / P. Krivenko, O. Petropavlovsky, A. Gelevera, N. Jukov // 2nd International Symposium NON – TRADITIONAL CEMENT & CONCRETE, ISBN 80-214-2853-8. – Brno, 2005. – pp: 613-626.
3. Rostovskaya G. Alkaline binders based on bauxite red sludges / G. Rostovskaya // Alkaline Cements and Concretes, Proceedings of the First International Conference held at the Scientific – Research Institute on Binders and Materials named after V.D. Glukhovskiy. – Kiev, 1994. – pp: 329-346.
4. Кривенко П.В. Закономерности формирования структуры и свойств цементных композиций шлакощелочных в'яжущих / П.В. Кривенко // Труды II Всесоюзной конференций «Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции». – Киев, 1984. – С. 10-16.