

УДК 691.5

**РОЗРОБКА СКЛАДІВ ЛУЖНИХ ЦЕМЕНТІВ
ЗАГАЛЬНОБУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ
ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ**

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЩЕЛОЧНИХ ЦЕМЕНТОВ
ОБЩЕСТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
КРАСНОГО ШЛАМА**

**MIX DESIGN OF ALKALI ACTIVATED COMMON CEMENTS USING
RED MUD**

Ковальчук О.Ю., к.т.н. (Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ), **Пасько А.В., асп.** (Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ), **Фіалка В.Є., студ.** (Київський національний університет будівництва і архітектури, м. Київ)

Ковальчук А.Ю., к.т.н. (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев), **Пасько А.В., асп.** (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев), **Фіалка В.Е., студ.** (Киевский национальный университет строительства и архитектуры, г. Киев)

Kovalchuk O.Yu., PhD (Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture), **Pasko A.V., graduate** (Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture), **Fialka V.Ye., student** (Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture)

Розроблено склади лужних цементів загально будівельного призначення з використанням червоного шламу. Встановлено вплив виду лужного компоненту та вмісту червоного шламу на кінетику тверднення цементу.

Разработаны составы щелочных цементов общестроительного применения с использованием красного шлама. Установлено влияние вида щелочного компонента и содержания красного шлама на кинетику твердения цемента.

Mix design of alkali activated common cements have been done. It had been set influence of type of an alkaline component and red mud content on kinetic of hardening of the cement.

Ключові слова:

Цемент, лужний, шлам, Байєр
Цемент, щелочної, шлам, Байєр
Cement, alkali, mud, Bayer

Вступ. Промислове отримання глинозему, необхідного для електролізу алюмінію, було розроблено К.Н.Байєром в 1887 році. Цей гідрохімічний спосіб увійшов в технічну літературу під назвою «спосіб Байєра», що полягає у вилуговуванні природної алюмінієвої руди – бокситів – алюмінатно-лужним розчином [1]. В результаті даного способу утворюється алюміній та великотоннажний відхід - червоний шлам. Червоний шлам – це нерозчинний осад, що містить луѓи та сполуки важких металів, створюючи небезпеку як для навколишнього середовища, так і для здоров'я людини.

Складування червоного шламу на великих просторах у шламосховищах та природних заглиблення створює значну екологічну загрозу. У якості прикладу можна привести аварію, що сталася в Угорщині, коли на заводі *Ajkai Timfoldgyar* (м. Айка) відбувся витік близько 1,1 млн. м³ червоного шламу, в результаті чого відбулось затоплення трьох територіальних областей, зазнала змін екосистема Дунаю, 10 людей загинуло, 140 постраждало [2]. В Україні на Запорізькому алюмінієвому комбінаті у природному заглибленні існує законсервоване шламосховище об'ємом 5 – 6 млн. м³, а на Миколаївському глиноземному заводі кількість відходу сягає 20 млн. м³, що близько в 20 разів більше ніж при аварії в Угорщині, тому можна стверджувати про актуальність утилізації червоних шламів в нашій країні.

Одним із шляхів утилізації червоного шламу є використання його у виробництві будівельних матеріалів. Найбільший інтерес викликають шлаколужні в'язучі речовини, що дозволяють використовувати в якості сировинного матеріалу великої кількості промислових відходів (до 95% за масою цементу).

В науковій школі НДІВМ ім. Глуховського досліджували різні напрямки застосування червоного шламу. Одним із них було використання червоного шламу в якості пігменту для шлаколужної декоративної в'язучої речовини [3]. Показано, що добавка шламу підвищує активність в'язучої речовини і надає їй стійке коричневе забарвлення. Зміна змісту червоного шламу від 5 до 10% загальної маси в'язучої речовини дає можливість отримати цілу гаму відтінків. Подальші дослідження дозволили розширити вміст червоного шламу у складі цементу до 30% без істотного зниження експлуатаційних показників матеріалу, проте навіть такий вміст червоного шламу у складі цементу не дозволяє утилізувати червоний шлам у великих кількостях.

Дослідження, виконані науковою школою НДІВМ [4, 5], показали можливість отримання шлаколужних в'язучих речовин з міцністю 10-45 МПа після пропарювання, що дозволяє утилізувати 25-75% червоних шламів від маси цементу. Також червоні шлами можуть використовуватись для виготовлення таких виробів, як цегла, черепиця, плитка. Розроблені

матеріали дозволяють утилізувати значну частину червоного шламу в умовах заводського виготовлення за допомогою спеціалізованого обладнання (ямна камера, автоклав, пресувальна установка). Проте дослідження проводились тільки у цементному тісті і характеризувались достатньо складною технологією, що не була застосована у промисловості.

Метою представлених досліджень була розробка складу лужного цементу з використанням значної кількості червоного шламу (до 60% від маси цементу) та можливість використання його у різних умовах зі збереженням експлуатаційних властивостей кінцевого матеріалу (цементу загальнобудівельного призначення).

Сировинні матеріали та методи досліджень. Як основний компонент лужного цементу було використано мелений доменний гранульований шлак із питомою поверхнею 450 м²/кг (за Блейном) та червоний шлам Запорізького алюмінієвого комбінату, у природному стані (S=250 м²/кг за Блейном) та розмелений (S=670 м²/кг за Блейном). Використано портландцемент ПЦ І-500 ПАТ «Волинь-цемент». 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 шлам Запорізького алюмінієвого комбінату	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

Як лужні компоненти було використано метасилікат натрію п'ятиводний, соду кальциновану та натрієве рідинне скло.

Цементно – піщані розчини було виготовлено відповідно до вимог ДСТУ Б.В. 2.7-187:2009. Випробовування міцнісних характеристик проводили на

зразках – балочках 40х40х160 мм у віці 2, 7 та 28 діб за нормальних умов ($t=20\pm 2$ °С, вологість 95 ± 5 %).

Результати та обговорення. На першому етапі досліджень було визначено компонентний склад лужного цементу та досліджено вплив лужного компоненту на цементу матрицю, визначена водопотреба цементів і розчинів, строки тужавлення цементу та кінетика його тверднення. Склад та результати випробувань наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив компонентного складу на строки тужавлення лужних цементів з використанням червоного шламу

№ п/п	Склад лужного цементу, %				В/Ц (Р/Ш)	Початок тужавлення, хв
	Червоний шлам	Шлак	ПЦ	Лужний компонент		
1	48	24	8	Рідинне скло ($\rho=1400$ кг/м ³ , $M_c=2,8$) 20	0,2	45
2	48	24	8	Рідинне скло ($\rho=1350$ кг/м ³ , $M_c=2,8$) 20	0,2	50
3	48	24	8	Рідинне скло ($\rho=1300$ кг/м ³ , $M_c=2,8$) 20	0,2	45
4	50	40	10	Na ₂ CO ₃ 5	0,21	45
5	40	50	10	Na ₂ CO ₃ 5	0,21	40
6	30	60	10	Na ₂ CO ₃ 5	0,21	35
7	60	30	10	Na ₂ CO ₃ 6,5	0,2	35
8	60	30	10	Na ₂ CO ₃ 8	0,2	30
9	50	-	50	Na ₂ CO ₃ 5	0,21	25
10	60	-	40	Na ₂ CO ₃ 5	0,21	25
11	70	-	30	Na ₂ CO ₃ 5	0,21	30

Аналіз проведених результатів показав, що строки тужавлення розроблених цементів є прямо пропорційними вмісту червоного шламу у складі цементної композиції. При цьому використання так званої «сухої системи», коли лужний компонент використовується у вигляді сухої солі, обумовлює здебільшого отримання коротких строків тужавлення (менше 45 хв.), що не відповідає вимогам стандарту та унеможливило використання такого цементу. Також строки тужавлення значно скорочуються при використанні сухого лужного компоненту більше 5% за масою. Використання у якості лужного компоненту рідинного скла дозволяє отримати цементи із задовільними строками тужавлення незалежно від густини скла. Такі цементи за показниками строків тужавлення відповідають вимогам ДСТУ Б.В.2.7.-181:2009 «Цементи лужні. Технічні вимоги».

Міцнісні характеристики розроблених лужних цементів з використанням червоного шламу наведено на рисунках 1, 2.

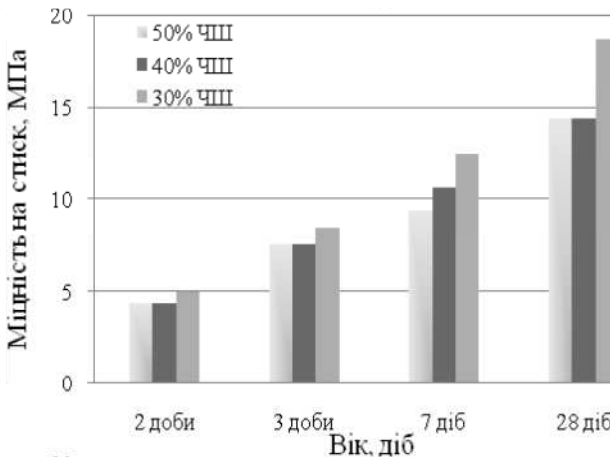


Рис. 1. Міцність лужних цементів з використанням червоного шламу та лужного компоненту – кальцинована сода.

Отримані результати (рис 1) підтверджують можливість використання червоного шламу як основного компоненту лужного цементу. Міцність зразків цементно-піщаного розчину обернено-пропорційна кількості шламу, введеного до складу лужного цементу, і становить до 20 МПа, що показує можливість застосування такого цементу, але існує необхідність продовженні досліджень з метою підвищення міцності. Покращення експлуатаційних характеристик високо наповнених червоним шламом систем можливе шляхом підбору оптимального типу лужного компоненту. На рисунку 2 зображено порівняльні показники міцності цементів з використанням різного виду лужного компоненту.

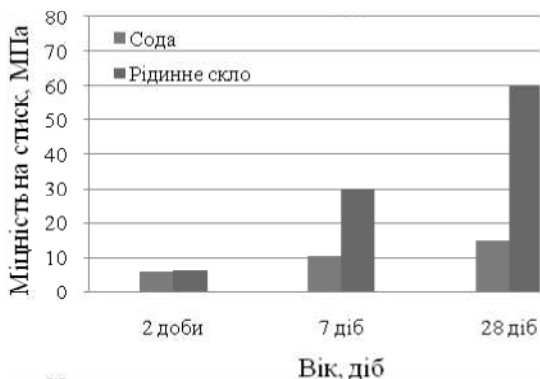


Рис. 2 Порівняльна характеристика міцнісних характеристик лужного цементу при застосуванні різних видів лужного компоненту

Встановлено, що при однаковому складі лужного цементу зміна виду лужного компоненту (кальцинованої соди на рідинне скло) дозволяє значно підвищити міцність штучного каменю (з 20 до 50 МПа). При використанні рідинного скла значно підвищується інтенсивність набору міцності. Залежність міцності цементного каменю від густини рідинного скла наведено на рисунку 3.

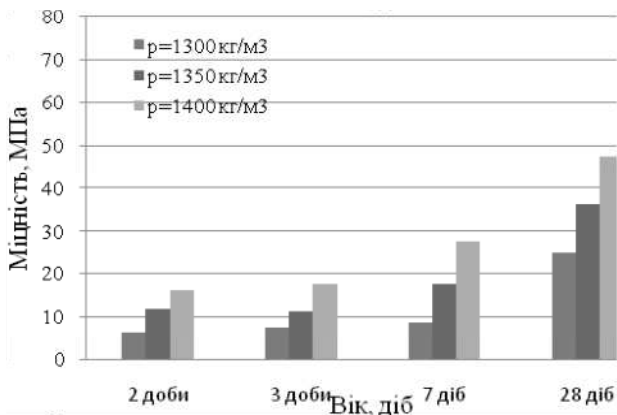


Рис. 3 Залежність міцності лужних цементів від зміни густини рідинного скла.

Зміна густини рідинного скла дозволяє не тільки коригувати строки тужавлення цементу, а й змінювати в'язкість системи, що покращує легкоукладальність суміші. Використання рідинного скла різної густини дозволяє отримати міцність цементного каменю на 7 добу 30 МПа, а на 28 – до 50 МПа.

Висновки. Запропонована концепція використання червоного шламу в якості основного компоненту лужного цементу дозволяє утилізувати до 60% червоного шламу від маси цементу. Використання рідинного скла дозволяє

отримати міцність цементного каменю на 7 добу – до 30 МПа, на 28 – до 50 МПа. Лужне середовище червоного шламу покращує характеристики цементного каменю, підсилюючи дію лужного компоненту та зменшує його витрату. Отриманий будівельний матеріал можливий для використання його у нежитловому будівництві, а саме доріг, бруківках та малих архітектурних формах. До того ж використання запропонованих компонентів лужного цементу паралельно вирішує екологічні проблеми щодо збереження довкілля та економії природних ресурсів.

1. Фазлуллин М.И. О перспективах получения глинозема методом скважинного подземного выщелачивания/ Фазлуллин М.И., Авдонин Г.И., Смирнова Р.Н., Ступин В.И., Разумов Ю.А.// Семинар № 17 симпозиума «Неделя горняка-2008», с: 237. **2.** Гражданкин А. Безопасная модернизация постсоветской промтехносферы/ Гражданкин А.// Редакция массового всеукраинского научно-практического журнала «Промислова Безпека», 2010-2011, С:21-22. **3.** Глуховский В.Д. Использование красного шлама для получения шлакощелочного декоративного вяжущего/ Глуховский В.Д., Письменная А.Ю., Румына Г.В. // Строительные материалы, изделия и санитарная техника, 1981. - № 4. – с. 35-36. **4.** Патент України на винахід №10286 (Бюл. №4 від 25.12.96р.). **5.** Rostovskaya G.S. Alkaline binders based on bauxite red sludges // Proceedings of the First International Conference “Alkaline Cements and Concretes” (Edited by P.V. Krivenko), Kiev, Ukraine, October 11-14, 1994, p. 346.