



Блажис Г. Р.



Гончар О. А.



Кочевих М. О.



Ростовська Г. С.

**Блажис Г. Р.**, к.т. н., доцент, доцент кафедри будівельних матеріалів,  
**Гончар О. А.**, к.т. н., доцент, доцент кафедри будівельних матеріалів,  
**Кочевих М. О.**, к.т. н., доцент, доцент кафедри будівельних матеріалів,  
**Ростовська Г. С.**, к.т. н., с.н.с., старший науковий співробітник  
 НДІВРiМ ім. В.Д. Глуховського КНУБiА,  
 03680, м. Київ, Повітрофлотський пр-т, 31,  
 тел.: +38 (044) 245 48 31, +38 (067) 101 51 65, e-mail: oagonchar@mail.ru

**A. Blazhis**, assistant professor of Department of building materials,  
**O. Gonchar**, assistant professor of Department of building materials,  
**M. Kochevyh**, assistant professor of Department of building materials,  
**G. Rostovskaja**, assistant professor of Department of building materials,  
 Scientific Research Institute for Binders and Materials name after  
 V.D. Glukhovsky KNUCA, 03680, Kyiv, Povitroflotskyi ave., 31,  
 tel: +38 (044) 245 48 31, +38 (067) 101 51 65, e-mail: oagonchar@mail.ru

## ШВИДКОТВЕРДНУЧІ ВИСОКОМІЦНІ ШЛАМОШЛАКОЛУЖНІ ЦЕМЕНТИ

### БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫЕ ШЛАМОШЛАКОЩЕЛОЧНЫЕ ЦЕМЕНТЫ

### QUICK HARDENING HIGH STRENGTH SLUDGE SLAG ALKALINE CEMENTS

**Анотація.** Глиноземне виробництво – найбільш масштабне у кольоровій металургії. При виробництві 1 т товарного алюмінію з використанням способу Байера утворюється близько 3 т червоного шламу. Проте до теперішнього часу залишається не вирішеною проблема комплексної переробки останнього, в тому числі і на Миколаївському глиноземному заводі.

В шламонакопичувачах заводу зскадковано понад 30 млн. т червоного шламу. В урядовому рішенні про будівництво заводу передбачалась повна його переробка з початком експлуатації заводу. Але це не було здійснено. В даний час шламосховище близьке до наповнення, і проблема використання шламу стоїть дуже гостро.

Проте відсутність ефективних технологій переробки та висока вологість шламу (40–60 %) ускладнюють його використання.

Крім того, червоні шлами характеризуються несприятливим з точки зору активності хімічним складом (СаО до 10%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 60%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 12%), тобто близькі до інертних речовин. Тому дослідження, що проводилися раніше і були направлені на використання шламів при розробці різних будівельних матеріалів за участю портландцементів та інших активізаторів, як правило, приводили до негативних результатів, а застосування шламів обмежувалося тільки використанням незначних добавок їх при виробництві цементу, керамзиту, цегли та фарб. що складало близько 1,5 % від їх виходу.

**Ключові слова:** шлами, луѓи, рідинне скло, цемент, матеріали, області застосування.

**Анотация.** На глиноземных заводах Украины не решается вопрос утилизации красных шламов, которые являются многотоннажных отходом производства алюминия. Причиной этого является низкая активность шлама. В данной работе приведены результаты предварительных исследований, позволяющих успешно утилизировать шлами и при их участии получать высокопрочные быстротвердеющие щелочные цементы.

**Ключевые слова:** шлами, щелочь, жидкое стекло, цемент, материалы, области применения.

**Annotation.** In alumina plants in Ukraine have not addressed the issue of recycling of red sludge, which are large-waste production of aluminum. This is due to low activity of sludge. This paper presents the results of previous studies that can successfully recycle sludge and for their participation to get high quick-alkali cements.

**Keywords:** sludges, meadows, liquid glass, cement, materials, applications.

#### Мета роботи

Основною необхідною умовою ефективного використання червоних шламів в цементних системах є наявність в них високолужного середовища [1].

Спроби використовувати червоні шлами в виробництві лужних цементів були розпочаті в роки розпаду Союзу та руйнування народного господарства. В той час різко зросли ціни на хімічну продукцію, в тому числі і на луѓи.

З метою збереження конкурентоспроможності лужних цементів було вибрано напрямок на застосування найдешевших лужних компонентів та відходів виробництв, що утримують останні, наприклад, содолужний плав – побічний продукт виробництва капролактаму, содо-сульфатна суміш – продукт того ж виробництва за іншою технологією. Як активний мінеральний компонент в склад таких цементів вводили кальційутримуючі речовини – різні види гранульованих шлаків, вапно і т.ін.

В результаті було отримано шламошлаколужні цементи (ШШЛЦ) марок 300-500, які за властивостями відповідали аналогічним маркам портландцементу. Вміст червоного шламу в таких цементах складав 25-50% [2].

Проте в відповідності з діючими ДСТУ Б В.2.7-181:2009 «Цементи лужні. Технічні умови» в виробництві лужних цементів застосовуються і більш активні лужні компоненти, в тому числі рідинне скло різного силікатного модуля, ідкий натр та ін.

#### Отже, об'єктом наступних пошукових досліджень стала розробка ШШЛЦ з використанням більш активних лужних компонентів, а саме:

- рідинного скла, Мс=2,8 та Мс=1,5, щільністю 1,30 г/см<sup>3</sup>;
- ідкого натру щільністю 1,30 г/см<sup>3</sup>, з метою отримання більш активних лужних цементів, що могло б зацікавити інвесторів вкладати кошти в утилізацію червоних шламів з отриманням високоекономічних конкурентоспроможних лужних цементів.

Мінералогічний склад червоного шламу, мас. %: гематит 25-27, гетит 25-28, рутил і анатаз 4,5-6,5, гідроангидрид 15-17, гідроалюмосилікат натрію 6-7, кальцит 2,5-3.

Хімічний склад червоного шламу та гранульованого молотого шлаку наведено в табл.1. З даних таблиці видно, що в

шламі утримується велика кількість оксиду заліза. Зрозуміло, що останній при незначній кількості оксиду кальцію не може бути зв'язаний в нерозчинні з'єднання без дошихтовки руди або вже готового шламу. Тобто це являється другою необхідною умовою отримання високоактивних лужних цементів [1].

Необхідно зауважити, що наведені нижче результати досліджень не означають, що в даному експерименті повністю використано потенційні можливості шламошлаколуужних цементів. Вони показали тільки інтенсивність можливого напрямку розвитку гідратаційних процесів в цементі. Кінцеві ж результати можуть бути значно вищими.

Наведені припущення базуються на тому, що в експериментах з технічних причин не були дотримані необхідні вимоги до вихідних матеріалів та умов проведення експерименту. Так, було використано доменний шлак річної давності помелу, тобто лежалий, а не свіжемолотий. Такий шлак за цей час частково прогрідував і знизив свою активність.

Крім того, червоний шлак використовувався в такому стані, в якому він знаходиться в шламонакопичувачах, тобто без додаткової активації. З метою ж підвищення потенційної активності шламу, незважаючи на його достатню дисперсність, останній слід було б піддати короткочасному помелу по аналогії з золами ТЕЦ, що дало б можливість зруйнувати малоактивну поверхню часток шламу і таким чином активізувати його.

Не були дотримані також температурно-вологі умови тверднення цементу як в нормальних умовах, так і при тепловологій обробці.

Все це свідчить про те, що напрямок досліджень було вибрано правильно, а отримані результати – що таким цементом варто серйозно займатись для з'ясування закономірностей процесів його гідратації та залежності властивостей від різних факторів.

Для порівняння властивостей ШШЛЦ за базовий було вибрано добре вивчений та широко впроваджений в виробництво шлаколуужний цемент (ШЛЦ) з застосуванням тих же лужних компонентів.

Із за обмеженої кількості шламу експерименти проводились в пастах, тобто в тістї нормальної густини.

#### Результати попередніх досліджень цементів, наведені в табл. 2-4, показали, що:

- введення червоного шламу в склад ШШЛЦ призводить до таких змін його технічних характеристик:
- зниження значень показників тіста нормальної густини в середньому на 10-12%, що може свідчити про зниження водопотреби при приготуванні бетонних сумішей на його основі. Наслідком цього буде підвищення міцності бетонів або економія цементу при збереженні тієї ж марки бетону;
- підвищення показників густини цементного тіста, що обумовлене високим вмістом  $Fe_2O_3$  в шламі.

Наповнення ШЛЦ червоним шламом в кількості від

25 до 75% показало наступне.

Активність ШШЛЦ і швидкість його тверднення визначається силікатним модулем рідинного скла.

За цим показником ШШЛЦ на основі високомодульного скла не можуть бути віднесені до швидкоотверднучих, оскільки їх міцність в віці 2 діб знаходиться в межах від 0 до 12 МПа. Проте при зниженні силікатного модуля до 1,5, а також при застосуванні їдкоого натру такі цементы набувають статусу швидкоотверднучих. Їх активність в віці 2 діб знаходиться вже в межах від 20 до 40 МПа.

Та найбільш цікаві результати виявились в динаміці набору міцності цементу. Вони показали, що при наповненні ШЛЦ червоним шламом в кількості до 50% останні за показниками міцності стають конкурентоспроможними з вихідним ШЛЦ, а в деяких випадках і перевершують його. Це особливо наглядно видно при випробуваннях цементів в віці 14 діб. Активність таких цементів становить 80-87 МПа. Це стосується цементів на рідинному склі як з  $M=2,8$ , так і з  $M=1,5$ .

При ще більшому наповненні ШЛЦ шламом, а саме 75 %, швидкість набору міцності цементу значно уповільнюється. Так, на високомодульному склі ( $M_c=2,8$ ) в віці 2 діб цемент взагалі не твердне. Проте в подальшому все ж відбувається поступовий набір міцності, і уже в віці 28 діб його показник сягає 40-47 МПа.

Всі ці результати свідчать про можливість розв'язання проблеми утилізації шламів з одночасним випуском гідравлічних цементів високої кондиції.

Такі цементы можуть бути використані наряду з портландцементами в різних галузях будівництва. Але, враховуючи сучасний стан автодоріг в Україні, можна з впевненістю сказати, що одночасно з вирішенням проблеми утилізації шламів можна вирішити і проблему будівництва доріг.

Як показали результати досліджень, цементы з вмістом 75% шламу можуть бути використані для влаштування підстиляючого шару доріг в той час як цементы з вмістом до 50% шламу – для основного шару покриття доріг.

Враховуючи здатність ШШЛЦ швидко тверднути, останні при відповідному підборі їх складу в разі потреби з успіхом і високою якістю можуть бути застосовані для ямкового ремонту доріг, тобто в аварійних ситуаціях.

Варто відзначити, що ШШЛЦ характеризуються короткими термінами тужавлення. Проте, як показали наші попередні дослідження ШЛЦ на рідинному склі, в разі технологічної необхідності є можливість цей показник міняти в широких межах [3].

Відносно складу новоутворень в таких цементах можна сказати наступне.

Склад новоутворень в різних видах лужних цементів обумовлюється в першу чергу наявністю в них лужного середовища [3]. Вид же лужного компонента в меншій мірі впливає на склад новоутворень.

Цей вплив обмежується кількісним співвідношен-

Таблиця 1.

Хімічний склад вихідних матеріалів

Компонент цементу	Масова доля оксидів, %					
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$TiO_2$	$R_2O$
Червоний шлак МГЗ	4,8	12,9	48,6	10,1	5,3	2,5
Доменний гранульований шлак, маріупольський	39,78	25,27	3,37	0,67	-	13,26

ням окремих видів мінеральних утворень, які і визначають властивості лужних цементів.

Отже, можна стверджувати, що склад новоутворень на рі-

динному склі в основному буде аналогічним складу новоутворень на інших лужних компонентах, які добре досліджено і наведено в роботі [3]. Вони представлені кристалічною фазою низькоосновних гідросилікатів кальцію та гелевидною фазою лужних алюмо- та феросилікатів.

Таблиця 2.

Активність ШШЛЦ на рідинному склі,  $M_c=2,8$ ,  $\rho=1,30$  г/см<sup>3</sup> в залежності від їх складу та умов тверднення

Склад цементу, мас. %		ТНГ,%	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Рст., МПа, при твердненні в умовах				
Шлак маріуп. молотий	Черв. шлам			нормальних впродовж, діб				ТВО
				2	14	28	4 років	
100	0	32,0	2000	12	55	105	109	75
75	25	30,0	2230	2,5	75	91	102	72
50	50	29,0	2240	2,6	83	87	93	52
25	75	28,5	2250	0	9	47	58	45

Таблиця 3.

Активність ШШЛЦ на рідинному склі,  $M_c=1,5$ ,  $\rho=1,30$  г/см<sup>3</sup> в залежності від їх складу та умов тверднення

Склад цементу, мас. %		ТНГ,%	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Рст., МПа, при твердненні в умовах				
Шлак маріуп. молотий	Черв. шлам			нормальних впродовж, діб				ТВО
				2	14	28	4 років	
100	0	31,0	2200	71	100	110	93	47
50	50	22,0	2120	47	80,0	85	90	70
25	75	28,0	2200	5	12	37	40	45

Таблиця 4.

Активність ШШЛЦ на їдкому натрі,  $\rho=1,30$  г/см<sup>3</sup> в залежності від їх складу та умов тверднення

Склад цементу, мас. %		ТНГ,%	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Рст., МПа, при твердненні в умовах				
Шлак маріуп. молотий	Черв. шлам			нормальних впродовж, діб				ТВО
				2	14	28	4 років	
100	0	32,5	2250	25	32	58	60	50
50	50	29,0	2260	20	34	62	67	16
25	75	28,0	2210	12	15	19	20	6

### Висновки

Розроблено ШШЛЦ, що за активністю та швидкістю її набору перевершує швидкотверднучі високочомарочні портландцементи.

Досягнуто високого наповнення цементів шламами (75%), що в значній мірі вирішує проблему утилізації останніх.

Зважаючи на використання великої кількості відходів (шламів) та побічних продуктів виробництв (шлаків), розроблені цементні характеризуються високою економічною ефективністю, особливо в південних регіонах України, тобто за місцем знаходження вихідних матеріалів.

Технологію виробництва бетонів на основі таких цементів можна віднести до енергозберігаючих, оскільки останні інтенсивно тверднуть в нормальних умовах.

Найбільш ефективним застосуванням таких цементів являється використання їх для будівництва та ремонту автодоріг.

### Література:

1. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты. – К., 1959, с.127.
2. G. Rostovskaya. Alkaline binders on bauxite – sluges. First international conference «Alkaline cements and concretes»- Kiev, 1994, s.329-346.
3. A. Blazhis, G. Rostovskaya Super quick hardening high strength alkaline clinker-free cements «Alkaline cements and concretes» – Kiev, 1994, s.193-202.