

Ковальский В.П.

Винницкий национальный технический университет.

**Применения красного бокситового шлама
в производстве строительных материалов**

Актуальность темы.

Основные направления ресурсосбережения в производстве строительных материалов состоят в максимальном использовании техногенных промышленных отходов.

Использование отходов горнодобывающей, металлургической и энергетической промышленности позволяет уменьшить потребности в природных материалах на 20 - 40 %.

Вторичное сырье цветной металлургии является большим резервом производства строительных материалов. Шламы являются основным техногенным продуктом алюминиевой промышленности, количество которых в отвалах исчисляется десятками миллионов тонн. Например, только, на Николаевском глиноземном заводе (НГЗ) ежегодно образуется 0,26...0,34 миллиона тонн красного шлама, поскольку его выход в производстве глинозема, например, по способу Байера - составляет 80...120 % от выхода глинозема.

Глинозем из боксита можно получить мокрым щелочным способом (Байера) и способом спекания [1]. Сущность мокрого щелочного способа заключается в обработке измельченного боксита концентрированной щелочью в автоклаве при температуре 150°C и давлении 0,5...0,7 МПа. Продукт реакции – алюминат натрия $Na_2O \cdot Al_2O_3$ переходит в раствор, а примеси руды, нерастворимые в щелочах, отфильтровываются в виде красного шлама (КШ).

Анализ использования красного шлама

По технологии, разработанной в ВАМИ, красный шлам может быть переработан на глинозем, щелочь, чугун и цемент путем восстановления обжигом смеси шлама с углем и известняком во вращающейся печи при температуре 300...1000°C с последующей восстановительной плавкой частично восстановленного клинкера в дуговой электропечи. В результате получается чугун и саморассыпающийся при охлаждении алюмокальциевый шлак, выщелачиванием которого переводят оксид алюминия в раствор, а затем в гидроксид и глинозем. Шлам после выщелачивания используют для производства цемента.

Одним из основных путей утилизации красного шлама в области строительного производства является использование его в качестве железо-глиноземистого компонента сырьевой смеси при изготовлении портландцементного клинкера. По исследованиям У.А. Аяпова [2], сырьевые смеси, содержащие красный шлам, отличаются высокой реакционной способностью при обжиге, особенно в области температур, соответствующих прохождению

реакций в твердой фазе. Содержащиеся в шламе оксид железа и щелочи понижают на 323...343°C температуру появления жидкой фазы, что благоприятно сказывается на усвоении оксида кальция при обжиге клинкера. Сырьевой шлак, содержащий красный шлак, не склонен к расслаиванию и обладает повышенной текучестью при пониженной влажности.

Алюмоферритный цемент, полученный С.Ю. Терлыгой, на основе красного шлака с комплексными добавками сульфитно-спиртовой барды и поташа способен гидратироваться при отрицательной температуре до -15°C, а прочность образцов в 28-суточном возрасте достигает 24...27 МПа, что дает возможность применять цемент в зимних условиях.

Исследования, проведенные Э.Р. Полищуком, А.К. Запольским, Г.Ф. Куликовой в работах, показали возможность применения бокситового шлака в качестве добавки при помолу цементного клинкера. Так, добавка 5 % шлака существенно увеличивает размалываемость и марочную прочность цемента.

В Японии разработан бетон, в котором красный шлак используется в качестве заменителя части цемента, песка и пигмента [3]. Исследования показали, что сухой красный шлак является хорошим заменителем песка, как мелкого заполнителя в бетоне. При этом стойкость к переменному замораживанию и оттаиванию выше, чем у обычных бетонов.

Исследователями Nwoko V.O., Hammand A.A. изучены пуццолановые свойства красного шлака, обожженного в течение 8 часов при температуре 300...1000°C. Введение вместо портландцемента до 20 % обработанного таким образом шлака позволяет получить высокопрочный бетон, а замена до 40 % не вызывает существенного снижения прочности бетонных образцов.

В Германии проведены исследования о возможности изготовления кирпичных изделий из смеси таких отходов, как красный бокситовый шлак, отбеливающая глина, используемая при очистке пищевых масел, а также бытовой мусор. Отпрессованные кирпичи обжигают 40 часов при температуре 1060°C. В процессе их спекания щелочи красного шлака реагируют с CO₂ из бытовых отходов и нейтрализуются в результате образования глинистых материалов.

Немецкими специалистами разработаны способы изготовления строительных материалов на основе красного шлака и кремнеземистых материалов. В первом способе красный шлак смешивают с активированным в вибромельнице песком, обожженной известью и 50 %-ным раствором натриевой щелочи. Полученная смесь обжигается в течение 30 минут при температуре 350°C. Прочность получаемого материала на сжатие 36...45 МПа. По второму способу красный шлак смешивают с активированным диоксидом кремния и соединениями щелочноземельных металлов, затем изделия формуют и обжигают.

Ряд исследователей Ш.М. Рахимбаев, М.И. Бураев, В.П. Чагай и др. отмечают достаточную пластичность красного шлака. Будучи обожженным при температуре

1260...1310°C, он образует прочные плотные заполнители за счет, главным образом, содержащихся в нем оксидов железа. Прочность при сжатии, изгибе и растяжении в 28-суточном возрасте бетонов на этих заполнителях равна соответственно 31,1; 4,5; 3 МПа при прочности контрольных бетонов на речном песке 26,8; 4,3; 2,8 МПа.

Исследователями Тарасевич Ю.И. и Тоголюк С.А. разработан также способ получения легкого заполнителя на основе красного шлама. Применение в качестве добавки к красному шламу стекловидной вулканической породы позволило получить после обжига гранулы, характеризующиеся необходимой объемной массой и низкой водопотребностью.

Исзучена [4] возможность применения шлама для повышения коррозионной устойчивости и долговечности бетонов. Для увеличения сопротивляемости бетона к воздействию фтористоводородной кислоты необходимо из его состава исключить кремнезем в химически связанном или свободном состоянии. Это достигается заменой кварцевого песка на красный шлам, использованием в качестве крупного заполнителя доломитов, магнезитов и других, инертных к действию плавиковой кислоты материалов, а в качестве вяжущего – алюможелезистый цемент.

В проблемной научно-исследовательской лаборатории грунтосиликатов В.Д. Глуховским, А.Ю. Письменной, Г.В. Румыной [5] исследовалась возможность применения красного шлама в качестве пигмента для шлакощелочного декоративного вяжущего. Добавка шлама повышает активность вяжущего и придает ему устойчивую коричневую окраску. Изменение содержания красного шлама от 5 до 10 % общей массы вяжущего дает возможность получить целую гамму оттенков последнего – от бежевого до коричневого.

На основании обобщения объёмного литературно-научного материала можно сделать вывод, что красный шлам отдельных заводов исследовался как добавка, повышающая механическую прочность бетонов. Однако комплексные исследования бокситовых шламов в составе карбонатных бетонов не проводились. Вместе с тем отвалный шлам НГЗ – специфическое по составу и свойствам, дешевое сырье в Украине, не исследованное в данном направлении. Высокое содержание в нем оксидов железа и ограниченное количество оксидов кальция не позволяет рассматривать его как основу для вяжущего. Данный красный шлам можно применить скорее в качестве модифицирующего компонента последнего, принимая во внимание комплексный характер его воздействия на свойства бетонов.

Экспериментальные исследования

Практическое значение на сегодняшний день представляет утилизация красного бокситового шлама – побочного продукта при производстве глинозема – для получения бетонов на карбонатном заполнителе с повышенной прочностью при сжатии и изгибе,

морозостойкостью, радиационнозащитными свойствами и улучшенными технико-экономическими показателями.

Применение шламов глиноземного производства позволит расширить номенклатуру бетонов, практически не изменяя существующих технологий изготовления мелкоштучных стеновых материалов, а также будет способствовать экологическому оздоровлению окружающей среды за счет утилизации вредных веществ, содержащихся в техногенных продуктах. Цель экспериментов, результаты которых отображены в данной статье, – изучить, как изменяется прочность и водостойкость карбонатных бетонов с минимальным содержанием цемента 6-8% в зависимости от содержания в нем бокситового шлама.

Красный шлам НГЗ характеризуется ценными физико-химическими свойствами, которые дают возможность управлять свойствами бетонов. Характерными особенностями его, как щелочного микронаполнителя для изготовления карбонатного пресс-бетона, есть мелкодисперсное строение – 90 % частичек имеет радиус меньше 10 мкм. и щелочную реакцию (рН от 10 до 12). Физические свойства красного шлама: насыпная плотность $\rho_n^{ку}$ = 1350 кг/м³; истинная плотность $\rho^{ку}$ = 2,38 г/см³; пористость П=59,7%.

Красный шлам характеризуется постоянным химическим составом. По данным лаборатории НГЗ содержание оксидов в составе красного шлама изменяется в таких границах (массовый в %) (смотри табл. 1)[12].

Таблица 1

Содержимое оксидов в составе красного шлама

Оксиды	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca	Na ₂ O+K ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	п.п. п.
массовый состав оксидов, %	9,5-11,1	4,4-5,6	17,0-19,0	39,0-43,0	7,6-9,5	6,2- 6,9	0,2-0,3	0,2-0,25	7,9-10,5

Минералогический состав байеровских шламов представлен в основном соединениями железа: гематитом и гетитом, а также гидрогранатами и гидроалюмосиликатами натрия.

В лаборатории строительных материалов и изделий Винницкого национального технического университета, рассчитаны и исследованы составы смесей для изготовления карбонатных пресс-бетонов при минимальных затратах цемента до 8%. Затраты цемента, влажность формовочной смеси, продолжительность перемешивания в бегунах и давление прессования выдерживались постоянными.

Технология приготовления формовочной смеси включала в себя следующие стадии: увлажненную смесь (W= 8%) в разных соотношениях карбонатного песка, красного шлама и

портландцемента смешивали и измельчали в бегунах на протяжении 15 мин; полученную смесь загружали пресс-форму и прессовали на гидравлическом прессе при давлении 25 МПа.

Свойства прессованных бетонов исследовали на образцах-цилиндрах диаметром и высотой 50 мм, полученных односторонним прессованием формовочной смеси.

Для повышения предела прочности, морозостойкости и долговечности в состав цементно-карбонатного пресс-бетона вводили бокситовый красный шлам. Высокая дисперсность красного шлама, наличие щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} =$ в пределах 6 %) позволяют использовать его, как щелочной микронаполнитель, изменяющий микроструктуру цементного камня и мезоструктуру контактных зон структурообразования. Высокое содержание оксидов железа, наличие гидроокисей алюминия и железа в составе красного шлама, гидроалюмосиликатов типа гидронефелина и натролина улучшают структуру и количество структурообразований в контактной зоне карбонатного пресс-бетона. Красный шлам, кроме

того, улучшает потребительские свойства изделий, придавая им красновато-коричневый цвет в отличие от грязно-серого цвета без него.

В результате исследований определен период максимального растворения щелочей в красном шламе (рис 1). Из результатов, представленных на рис. 1, следует, что красный шлам,

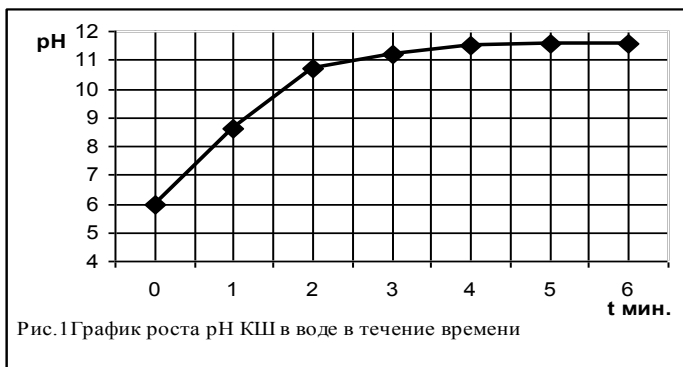


Рис. 1 График роста pH КШ в воде в течение времени

затворенный водой уже через 5 мин. достигает максимального значения $\text{pH} = 11,6$. Из-за высокой дисперсности, повышение щелочности красного шлама приводит к повышению щелочности всей вяжущей матрицы.

Период повышения pH совпадает с измельчением и перемешиванием цементно-карбонатной смеси.

Для определения влияния количества красного шлама на механические свойства цементно-карбонатного пресс-бетона было проведено ряд испытаний. На основании

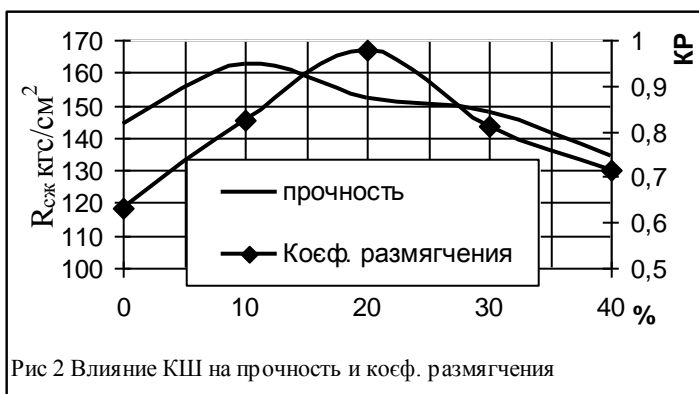


Рис 2 Влияние КШ на прочность и коэф. размягчения

анализа литературных источников об использовании красного шлама, проведенных предварительных испытаний, в том числе определения пористости карбонатного песка,

было, изготовлено пять серий образцов с содержанием красного шлама в цементно-карбонатной смеси 0;10;20;30;40 %. Результаты испытаний изображены на графиках рис 2.

Изучение зависимости прочности цементно-карбонатного пресс-бетона от содержания в нем красного шлама показывает, что максимальной прочностью обладает пресс-бетон с 5...15 % бокситового шлама. Изменения содержания бокситового шлама в цементно-карбонатном пресс-бетоне в большую (свыше 15 %) или меньшую (ниже 5 %) сторону приводят к уменьшению содержания новообразований и снижению прочности.

Изучение зависимости коэффициента размягчения цементно-карбонатного пресс-бетона от содержания в нем бокситового шлама показывает, что максимальным коэффициентом размягчения обладает пресс-бетон с 10...30 % бокситового шлама.

Выводы

В работе проведен литературный обзор по применению красного бокситового шлама в производстве строительных материалов, а также проведены исследования по определению рН красного шлама, изучено влияние количества красного шлама на механические свойства карбонатного бетона. Введение в состав карбонатного бетона красного шлама изменяет состав цементирующих новообразований в сторону увеличения содержания гидроалюмоферритов кальция.

Исходя из полученных результатов можно констатировать, что содержание красного шлама в карбонатном бетоне 10-15% от массы формовочной смеси обеспечивает наилучшие физико-механические свойства.

Дальнейшие исследования направлены на изучение радиационно-защитных свойств бетонов, в которых в качестве микронаполнителя используется красный шлам НГЗ.

Список литературы.

1. Корнеев В.И., Сусс А.Г. Красный шлам – свойства, складирование, применение. – М.: Металлургия, 1991. – 144 с.
2. Аяпов У.А., Гольдман М.М., Ахабаев С.А. Использование бокситового шлама для получения портландцемента // Комплексное использование минерального сырья, 1987. - №1. – с. 78.
3. Такаqi J., Кон-но Y. Конрипуто Коракy // Concr. J., 1984. - № 9. – p. 60.
4. Глуховский В.Д., Письменная А.Ю., Румына Г.В. Использование красного шлама для получения шлакощелочного декоративного вяжущего // Строительные материалы, изделия и санитарная техника, 1981. - № 4. – с. 35-36..
5. Дворкин Л.И., Пашков И.А. Строительные материалы из отходов промышленности. – К.: Вища школа, 1989. – 208 с.