

## КОМПЛЕКСНЕ ЗОЛОШЛАМОВЕ В'ЯЖУЧЕ.

*Друкований М.Ф., Очеретний В.П., Ковальський В.П. (Вінницький національний технічний університет м. Вінниця, Україна)*

**Встановлено і експериментально підтверджено позитивний вплив бокситового шламу у кількості до 45% від маси золи-винос на фізико-механічні властивості комплексного золошламового в'язучого.**

### *Вступ*

З кожним роком природні ресурси виснажуються, а відходи виробництва, як в світі, так і в Україні, значно збільшуються. Найбільшу кількість відходів накопичують підприємства гірничодобувних, металургійних та теплоенергетичних галузей. Колосальне накопичення таких відходів порушує екологічну рівновагу в природі, є джерелом забруднення навколишнього середовища, найчастіше під відвали займаються необхідні для народного господарства землі. Використання відходів підприємств даних галузей в будівельній індустрії дозволить вирішити ряд задач: екологічну (ліквідацію відходів виробництва), економічну (вартість розчинів, бетонів та виробів з вторинної сировини значно дешевша), та соціальну (збільшення будівництва житла та інших об'єктів з дешевих матеріалів).

## *Аналітичні дослідження*

Найбільш перспективними для використання у виробництві будівельних матеріалів з точки зору мінералогічного та хімічного складів є відходи теплоенергетичної галузі, які представлені золами і шлаками ТЕС, та відходи глиноземного виробництва, в тому числі представленні червоним бокситовим шламом Миколаївського глиноземного заводу. Зазначені відходи використовуються для виробництва в'язучих систем різного типу, таких як портландцемент [1-2], пуцоланові цементи, золосульфатомістки і гіпсоцементнозольні в'язучі речовини, шлакопортландцементи, шлаколужні та зололужні цементы [3,4,5]. Проблема утилізації бокситових шлаків може вирішуватись шляхом їх комплексної переробки з послідовним отриманням цілого ряду цінних продуктів – чавуну, глинозему, цементу та лугу.

Однією із першопричин виробництва безвипалювальних малоклінкерних в'язучих є те, що багато природних чи штучних мінеральних добавок, в тому числі і золи, які містять оксиди кремнезему та глинозему, в змозі активуватися з невеликими добавками лугу і вступати у взаємодію з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , забезпечуючи створення водостійких новоутворень. типу анальциму  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-4)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Добавка невеликої кількості цементу утворює у в'язучому гідрогранати загальної формули  $3\text{CaO} \cdot (\text{AlFe})_2\text{O}_3 \cdot (1,6-2) \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Активність мінеральних добавок визначається кількістю поглинаючого  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  із насиченого розчину. Гідравлічна активність різноманітних металургійних шлаків, золи-винесення залежить від їх хімічного складу та дисперсності. Хімічний склад золи-винос знаходиться в межах (%):  $\text{SiO}_2$  55,3;  $\text{TiO}_2$  1,4;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  22,34;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5,42;  $\text{FeO}$  2,52;  $\text{MgO}$  0,12;  $\text{MnO}$  5,96;  $\text{CaO}$  5,96;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,75;  $\text{K}_2\text{O}$  2,46;  $\text{SO}_3$  0,38;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,33. Хімічний та мінералогічний склади відповідають основним вимогам, що висуваються до зол для бетонів.

Золи-винос теплових електростанцій України - це склоподібні низько-

кальцієві алюмосилікатні речовини, представлені дрібнодисперсними порошками. Результати мікроскопічних досліджень свідчать, що мікроструктура низькокальцієвої золи-винос (70-80%) є скловидна алюмосилікатна фаза у вигляді частинок кулеподібної форми розміром від 5 до 100 мкм [4].

Одною з найбільш суттєвих загальних характеристик паливних золошлакових сумішей України є їх приналежність до класу кислих та ультракислих. При затворенні водою вони не тверднуть і практично не володіють здатністю до гідратуутворення. Реакційна здатність золи-винос забезпечується лужним розчином і залежить від іонної сили алюмосилікатної складової та характеру лужного компонента[5].

Червоний бокситовий шлам утворюється як побічний продукт переробки основної сировини при виробництві алюмінію з бокситів. Склад шламу залежить від бокситу, що переробляється, і способу його переробки. Характерна риса бокситових шламів, отриманих способом Байера, - високий вміст оксидів заліза й алюмінію. Їх хімічний склад знаходиться в межах (%): Si<sub>2</sub> 10...15; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16...20; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 38...42; Ca 5...15; Ti<sub>2</sub> 4...6; Na<sub>2</sub>O 6...8. Мінералогічний склад байеровських шламів представлений в основному сполуками заліза: гематитом, а також гідрогранатами і гідроалюмосилікатами натрію.

Алюмоферитний цемент, отриманий С.Ю. Терлигою [6], на основі червоного шламу з комплексними добавками сульфітно-спиртової барди і поташу здатний набирати міцність при від'ємній температурі до -15°C, а міцність зразків у віці 28 діб досягає 24...27 МПа, що дає можливість застосовувати цемент у зимових умовах.

Дослідження, проведені Э.Р. Поліщуком, А.К. Запольським, Г.Ф. Вуликовою [7-9], довели можливість застосування бокситового шламу як добавку при помелі цементного клінкеру. Так, добавка 5 % шламу істотно збільшує подрібнення і марочну міцність цементу.

У Японії розроблений бетон, у якому червоний шлам використовується як заміник частини цементу, піску і пігменту [10]. Дослідження показали, що сухий червоний шлам є вдалим заміником піску, як дрібного заповнювача в бетоні. При цьому, стійкість до перемінного заморожування і відтавання вище, ніж у звичайних бетонів.

Отже, бокситовий шлам характеризується рядом позитивних властивостей: високим ступенем дисперсності, сталістю хімічного складу, значним вмістом оксидів. Наявність лугів ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  в межах 6 %) дозволяє застосовувати його як лужний мікронаповнювач.

У науково-дослідних роботах по переробці червоних шламів розрізняються два напрямки. До першого відноситься комплексна переробка сировини хімічним або механічним способами з одержанням ряду цінних продуктів, а до другого - використання шламів, як добавок при виробництві різних видів будівельних матеріалів

### *Проведені дослідження*

Метою даної роботи є визначення оптимального вмісту бокситового шламу у золошламовому в'язучому та дослідження фізико-механічних властивостей комплексного золошламового в'язучого.

Для отримання композиційних золошламового в'язучого в якості активної добавки в дослідженнях використовувалася зола-винос Ладжинської ДРЕС. Її активація здійснювалась лужними відходами глиноземного виробництва (рН від 10 до 12).

Характерною особливістю золи-винос є високий вміст в її складі активних компонентів глинозему і кремнезему. Для збільшення швидкості і ступеня взаємодії активних компонентів золи-винос з  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  необхідне механічне чи

хімічне руйнування або, як мінімум, пошкодження скловидної оболонки зольних частинок [11].

Для детальної перевірки робочої гіпотези, щодо підвищення ефективності гідравлічного потенціалу золи-винос за рахунок введення бокситового шламу, як лужного мікронаповнювача, було виготовлено сім серій зразків балочок розмірами 4×4×16 см. з різним вмістом червоного шламу. Вміст портландцементу, В/Т відношення та умови тверднення залишали постійним. Склад формованих сумішей наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад формованих сумішей

№ серій зразків	Вміст компонентів			
	Зола-винос	Червоний шлам	Портландцемент	В/Т
1	100	0	10	0,2
2	85	15	10	0,2
3	70	30	10	0,2
4	55	45	10	0,2
5	40	60	10	0,2
6	25	75	10	0,2
7	0	100	10	0,2

Технологія приготування суміші включає в себе наступні стадії. Суміш, у відповідному співвідношенні золи-винос, червоного шламу та портландцементу перемішували у змішувачі на протязі 5 хв. Потім добавляли воду та формували зразки балочок розміром 4×4×16 см. Відформовані зразки витримувались 12-16 годин при температурі 20±2°C, після чого пропарювались при температурі 80-85 °C по режиму 2 + 4 + 2.

Показники хімічної руйнації поверхні частинок золи-виносу бокситовим шламом оцінювали за консистенцією сумішей, яка визначалася за допомогою струшуючого столику та за максимальною границею міцності при стиску половинок балочок. Результати проведених досліджень, відображені на (рис. 2).

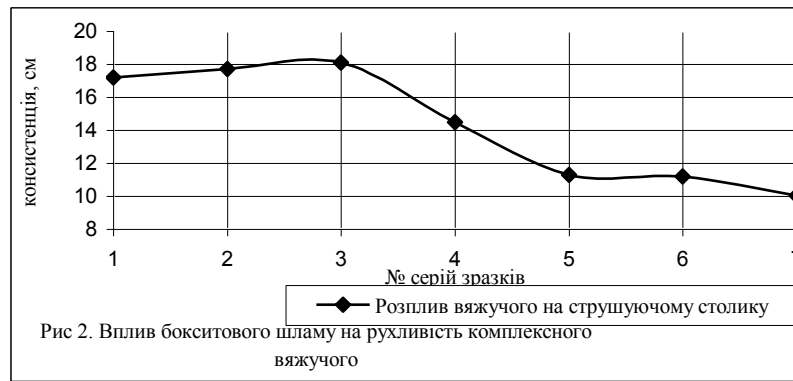


Рис 2. Вплив бокситового шламу на рухливість комплексного вяжучого

На (рис 2) простежується, що розплив золошламових сумішей із заміною бокситовим шламом до 30% золи при постійному В/Т, дає не значне збільшення розпливу суміші від 17,1 см до 18,2 см. Це пов'язано з пластифікуючими властивостями бокситового шламу. Пластичність бокситового шламу наведена в роботах Ш.М. Рахимбаєва, М.И. Бураєва, В.П. Чагая та ін.[12-15]. При заміні золи в межах 45 % бокситовим шламом спостерігається значне зменшення розтікання суміші. Зміна розпливу суміші, активованої лужним бокситовим шламом, при інших рівних умовах, підтверджує руйнування скловидної оболонки золи, що проявляється у зменшенні текучості суспензії.

Для підтвердження позитивних властивостей бокситового шламу, як ефективного мікронаповнювача була визначена середня щільність золошламової суміші. Вплив бокситового шламу на середню щільність суміші відображено на (рис. 3).



Рис. 3 Залежність середньої щільності від складу суміші

Проаналізувавши зміну середньої щільності (рис. 3) встановили закономірність зростання середньої щільності в середньому на 2,8% при заміні золи бокситовим шламом на 15%. Загальне збільшення щільності в порівнянні між 1 серією зразків та 6 серією зразків складає 14,7%. Підвищення середньої

щільності свідчить про зменшення пористості, що в свою чергу зменшує водопоглинання та збільшує водостійкість даного золошламового в'язучого.

Для підтвердження позитивного впливу бокситового шламу на руйнацію склоподібної поверхні та в'язучі властивості золи-винос нами було встановлено залежність міцності золошламового в'язучого залежно від співвідношення золи та бокситового шламу. Результати досліджень відображені на (рис. 4).

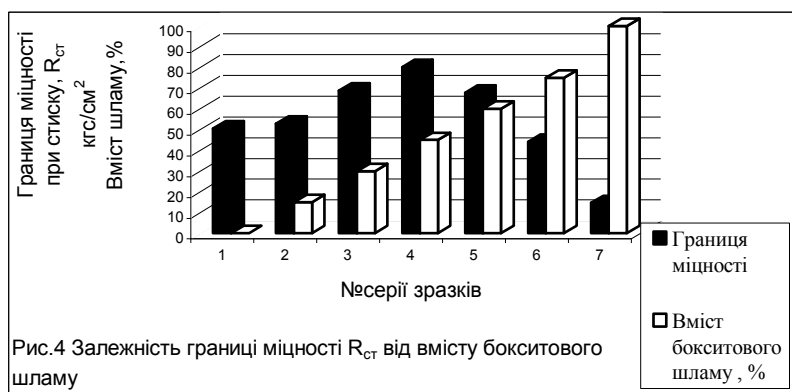


Рис.4 Залежність границі міцності  $R_{ct}$  від вмісту бокситового шламу

За результатами досліджень(рис. 4) встановлено, що ріст міцності спостерігається при заміні золи бокситовим шламом на проміжку від 15% до 45%. В загальному приріст міцності складає приблизно 58% в порівнянні з 1 серією зразків. Заміна золи бокситовим шламом на 65% і більше призводить до зниження границі міцності при стиску. Це пояснюється недостатньою кількістю золи-винос та відсутністю гідравлічної активності в бокситовому шламі.

### ***Висновки***

1. Дослідами визначено фізико-механічні властивості золошламового в'язучого залежно від співвідношення золи та бокситового шламу.

2. Експериментальним шляхом доведено оптимальний вміст 45% бокситового шламу від маси золи-винос про що свідчить зменшення рухливості, збільшення середньої щільності та міцності.

В подальшому планується проведення експериментальних досліджень властивостей бетонів на основі комплексного золошламового в'язучого та карбонатних відходів.

1. Дворкин Л.И., Пашков И.А. Строительные материалы из отходов промышленности. – К.: Высшая шк.,1989. – 208 с.
2. Бакланов Т.М., Лиснякова Е.А., Сейрачковская Е.А. Характеристика красного шлама, как сырья для получения портландцемента, глава 1 книги «Новые цементы», Киев «Будівельник», 1988.- С. 5-38
3. Сердюк В.Р., Боднар П.С. “Математичне моделювання і оптимізація складу малоклінкерних в'язучих” //Вісник ВПІ. – 2000.–№4, –С. 20-23.
4. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Барановський В.Б., Кочевих М.О., Гасан Ю.Г., Константинівський Б.Я., Ракша В.О. Будівельне матеріалознавство: Підручник.- К.: ТОВ УВПК «ЕксОб», 2004. – 704 с.
5. Дворкин Л. И., Пашков И. А. Строительные материалы из отходов промышленности. – К. : Высшая шк., Головное изд-во, 1989. – 208 с.
6. Терлыга С.Ю. Алюмоферритные цементы из красного шлама, твердеющие при отрицательной температуре //Вестник Львов. политехн. ин-т, 1987.-№1.– с.78.
7. Полищук Э.Р., Иогансон А.К., Гольдштейн Л.Я. Об исследовании отвальных техногенных продуктов при производстве цемента // Тр. ВНИИ цемент. промышл., 1986. - № 67. – с. 62-70.
8. Запольский А.К., Пасечник Г.А, Коновалова Л.В. Шламовые отходы в производстве цемента //Строительные материалы и конструкции,1986.-№1.– с.19.
9. Куликова Г.Ф., Базалевский В.Р., Бровцына О.А. Отходы цветной металлургии для получения высокоглиноземистых цементов // Цемент, 1991. - № 7. – с.69-70.
10. Такаґі Ј., Кон-но У. Конрипуто Коракү // Concr. J., 1984. - № 9. – р. 60.



11. Сердюк В.Р., Борецький О.Й., Амер Номан, Хімічна активація золи–винос для цементно–зольних композицій // Вісник ВПІ.–1997.–№1.–С. 23-29.
- 12.Рахимбаев Ш.М., Лелебина О.Ф. Бесклинкерное вяжущее на основе промышленных отходов // Совершенствование технологии вяжущих, бетонов и железобетонных конструкций: Межвуз. сб. науч. тр. / Пермский политехн. ин-т. – Пермь, 1989. - с. 32-35.
- 13.Пащенко А.А. Энергосберегающие технологии получения вяжущих веществ. К.: Вища школа, 1991. – 223 с.
- 14.Бураев М.И., Чагай В.П., Кошелев В.А. Влияние бокситовых шламов на прочность и долговечность бетонов, эксплуатируемых в алюминиевой промышленности // Комплексное использование минерального сырья, 1983. – № 10. – с. 66-69.
- 15.Друкований М.Ф., Очеретний В.П., Ковальський В.П., Чепурченко В.П. В'яжуче з відходів для дорожнього будівництва // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2004. – С. 50-54.