



Черняк Л. П.



Дорогань Н. О.



Анікіна М. О

Черняк Л. П., доктор техн. наук, професор,

✉ lpchernyak@ukr.net ☎ +38 067-298-57-75

Дорогань Н. О., канд.техн.наук,

✉ nataliyadorogan@ukr.net ☎ +38 098-714-30-39

Анікіна М. О., магістр,

✉ marrixy@gmail.com ☎ +38 099-113-74-92

Кфедра хімічної технології композиційних матеріалів,
Національний технічний університет України
«КПІ імені Ігоря Сікорського»

проспект Перемоги, 37, Київ, Україна, 03056

Lev Chernyak, Doctor of Technical Science, professor,

✉ lpchernyak@ukr.net ☎ +38 067-298-57-75

Nataliia Dorogan, PhD, assistant,

✉ nataliyadorogan@ukr.net ☎ +38 098-714-30-39

Mariia Anikina, Master's degree,

✉ marrixy@gmail.com ☎ +38 099-113-74-92

Department of Chemical Technology of composite materials,
National Technical University of Ukraine

«Igor Sikorsky, Kyiv, Polytechnical Institute»

37 Peremogy ave., Kyiv, Ukraine, 03056

ВИКОРИСТАННЯ ЧЕРВОНОГО ШЛАМУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ МІНЕРАЛЬНОГО В'ЯЖУЧОГО МАТЕРІАЛУ

USE OF RED MUD FOR MAKING OF MINERAL ASTRINGENT MATERIAL

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРАСНОГО ШЛАМА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО МАТЕРИАЛА

Анотація. Наведено результати досліджень силікатних систем з червоним шламом як техногенної сировини для виготовлення мінерального в'язучого матеріалу. Показано особливості хіміко-мінералогічного складу, фазових перетворень при випалі та в'язучих властивостей матеріалу при використанні червоного шламу в складі вихідних сировинних сумішей.

Ключові слова: в'язуче мінеральне, червоний шлам, суміш сировинна, склад, випал, аналіз, властивості.

Summary. Results over of research of the silicate systems with red mud as technogenic raw material for making of mineral astringent material are driven. The features of the chemical-mineralogical composition, phase transformations during burning and astringent properties of material at the use of red mud in composition initial raw material mixtures are shown.

Keywords: astringent mineral, red mud, mixture raw material, composition, burning, analysis, properties.

Аннотация. Приведены результаты исследования силикатных систем с красным шламом как техногенным сырьем для изготовления минерального вяжущего материала. Показаны особенности химико-минералогического состава, фазовых превращений при обжиге и вяжущих свойств материала при использовании красного шлама в составе исходных сырьевых смесей.

Ключевые слова: вяжущее минеральное, красный шлам, смесь сырьевая, состав, обжиг, анализ, свойства.

Вступ

Розширення сировинної бази виробництва силікатних матеріалів із застосуванням відходів інших галузей промисловості є актуальною задачею, що комплексно вирішує питання хімічної технології, ресурсозбереження та охорони довкілля [1,2]. У значному ступені це стосується ресурсоємного виробництва мінеральних в'язучих матеріалів [3].

Відомо, що серед багатотоннажних відходів промисловості значне місце займає червоний шлам, який утворюється у кольоровій металургії при виробництві глинозему з бокситів за технологією Байера [4,5]. Дослідженням і розробці технології виготовлення матеріалів із використанням червоного шламу приділяється значна увага [6-10]. При цьому привертають увагу роботи по використанню червоного шламу у технології порцеляноцементу як коригуючої залізвмісної добавки у сировинні суміші для виготовлення клінкеру при максимальній температурі випалу 1400-1450 °С [11-13].

Подана робота присвячена розвитку технологічних засад використання червоного шламу як техногенної сировини для виготовлення мінерального в'язучого матеріалу при максимальній температурі випалу 1100 °С.

Характеристика об'єктів та методів дослідження

Об'єктом дослідження стали сировинні суміші для виготовлення в'язучого матеріалу на основі силікатної системи крейда – глина – червоний шлам. При цьому було застосовано:

- крейду Здолбунівського родовища Рівненської обл., що промислово використовується ПАТ «Волинь-цемент»;
- глину Кривинського родовища Ровенської області, що промислово використовується ПАТ «Волинь-цемент»;
- червоний шлам – відход глиноземного виробництва ПАТ «Запорізький алюмінієвий комбінат».

За хімічним складом серед досліджуваної сировини проба здолбунівської крейди характеризується високим вмістом СаО, проба кривинської глини – найбільшою кількістю оксиду алюмінію при співвідношенні $SiO_2 : Al_2O_3 = 4 : 1$, проба червоного шламу – найбільшим вмістом Fe_2O_3, TiO_2 , суми лужноземельних і лужних оксидів типу $RO + R_2O = 8,62$ мас. % (табл.1).

Аналіз мінералогічного складу досліджуваної сировини, проведений з застосуванням дифрактометра ДРОН – 3М, показав (рис. 1, 2):

- основним породоутворюючим мінералом здолбунівської крейди є кальцит (97,6 мас. %) з домішками доломіту (1,2 мас. %), кварцу та каолініту – відповідно 0,5 і 0,6 мас. %.

Хімічний склад сировини

Назва проби	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
крейда	0,77	0,25	0,13	-	55,0	0,25	0,08	-	-	43,49
глина кри- винська	60,96	15,66	5,57	0,79	3,33	2,04	0,16	0,30	2,70	8,48
червоний шлам	7,10	16,60	50,00	5,28	6,34	0,18	0,11	2,10	-	11,70

- кривинська глини відносяться до групи полімінеральних з підвищеним вмістом монтморилоніту (30 мас. %), кварцу та польових шпатів;
- проба червоного шламу відзначається наявністю гетиту Fe₂O₃·nH₂O, гематиту Fe₂O₃, гідраргіліту Al₂O₃·3H₂O, рутилу TiO₂ і ільмениту FeTiO₃.

В роботі використовували сполучення сучасних фізико-хімічних методів аналізу із стандартизованими тестуваннями властивостей сировини та в'язучих речовин [14-16].

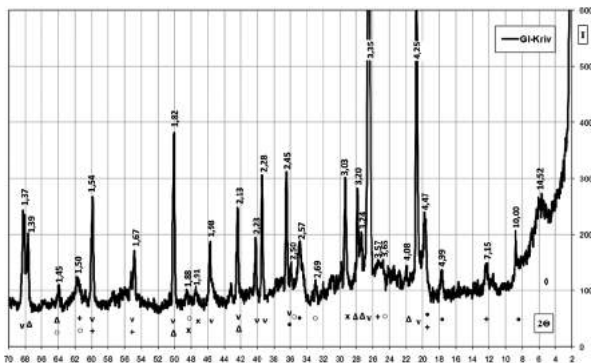


Рис. 1. Дифрактограма кривинської глини.
Позначення: **v** – кварц, **Δ** – польовий шпат,
+ – каолінит, **x** – кальцит, **•** – гідрослюда,
o – гідроксиди заліза, **◊** – монтморилоніт

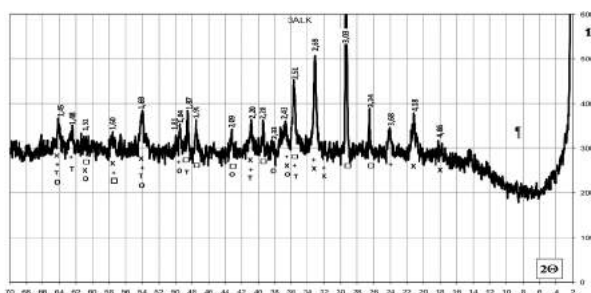


Рис. 2. Дифрактограма проби червоного шламу.
Позначення: **x** – гетит, **+** – гематит,
t – рутил, **o** – гідраргіліт

Рентгенофазовий аналіз (порошкові препарати) проводили за допомогою дифрактометру ДРОН-3М (випромінювання Cu Kα 1-2, напруга 40 kV, струм 20 mA, швидкість 2 град/хв.).

Відповідно до сучасної технології в'язучих сировинних сумішей визначеного складу готували шляхом дозування компонентів по масі, змішування та гомогенізації при помелі у кульовому млині, випалу і помелу кінцевого продукту.

Всі зразки дослідних сумішей, показники яких порівнювали, сушили та випалювали разом, аби виключити можливість різниці в ступеню термічної обробки.

Склад і властивості в'язучого матеріалу

Для визначення можливих обсягів утилізації червоного шламу в технології в'язучих матеріалів низькотемпературного випалу типу романцементу було проведено аналіз складів вихідних сировинних сумішей із застосуванням комп'ютерної програми «РоманЦем» [17].

Склад вихідних сировинних сумішей визначали у відповідності з відомими рекомендаціями щодо технології романцементу в інтервалі заданих значень гідралічного модулю НМ=1,1 – 1,7.

Аналіз отриманих результатів показав, що у вказаному інтервалі НМ можлива концентрація червоного шламу у складі сировинних сумішей суттєво залежить від різновидів та кількісного співвідношення інших компонентів, при цьому між вмістом шламу та числом гідралічного модулю існує обернено пропорційна залежність.

Встановлено, що у трикомпонентній суміші на основі системи крейда – глина кривинська – червоний шлам можливий вміст останнього становить при НМ=1,7 від 2,4 до 18,4 мас. %, при НМ=1,1 від 2,4 до 29,1 мас. % та зростає із зменшенням гідралічного модулю і кількості глини (рис. 3, 4).

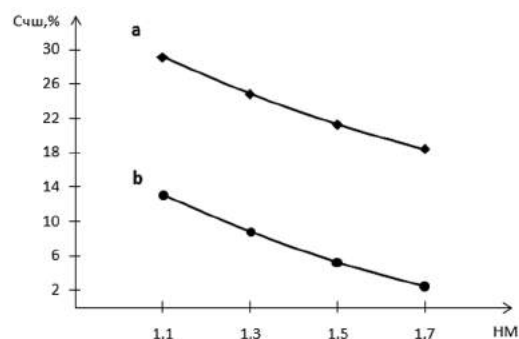


Рис. 3. Залежність концентрації червоного шламу (Счш) від змісту кривинської глини (Сгк) при гідралічному модулі 1,1 (а) і 1,7 (b)

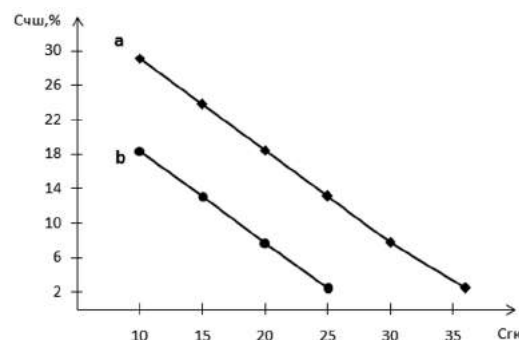


Рис. 4. Залежність концентрації червоного шламу (Счш) від гідралічного модулю (НМ) при вмісті кривинської глини 10 (а) і 25 мас. % (b)

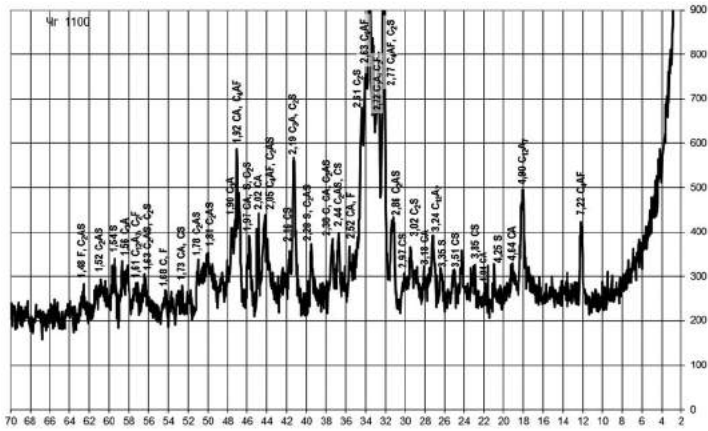


Рис. 5. Дифрактограма проби Чг після випалу на 1100 °С

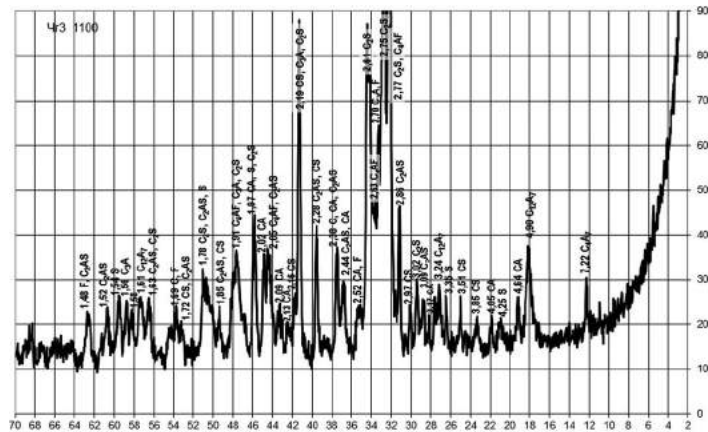


Рис. 6. Дифрактограма проби Чг3 після випалу на 1100 °С

Обрані для подальшого дослідження суміші на основі системи крейда–глина–червоний шлам характеризуються відмінностями кількісного співвідношення компонентів і хімічного складу (табл. 2, 3).

Суміш Чг з максимумом червоного шламу значно відрізняється від Чг3 з мінімумом шламу суттєвим збільшенням кількісних співвідношень оксидів $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ (4,0 проти 2,5) і $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (1,3 проти 3,5) при зменшенні кількісних співвідношень $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ (5,0 проти 8,8) і $\text{CaO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ (2,2 проти 14,4).

Результати рентгенофазового аналізу вказують на відмінності у фізико-хімічних перетвореннях при випалі досліджуваних сумішей, що корелюються із вказаним хімічним складом і залежать від вмісту в них червоного шламу та співвідношення компонентів (рис. 5, 6).

Очевидно, що після випалу на 1100 °С при однаковому якісному фазовому складі проба Чг з максимумом червоного шламу значно відрізняється від Чг3:

- щодо кристалічних фаз силікатів кальцію – інтенсифікацією розвитку волластоніту CS (2,97 Å) при незначних відмінностях по C_2S ;
- щодо кристалічних фаз алюмінатів кальцію – інтенсифікацією утворення майєніту C_{12}A_7 (4,90 Å), C_3A (2,70 Å) та CA (2,52 Å);
- щодо кристалічних фаз алюмосилікатів кальцію – деяким зменшенням утворень геленіту C_2AS (2,86 Å);
- щодо залізовмісних кристалічних фаз – інтенсифікацією розвитку C_4AF (2,63 Å);
- дещо більшою кількістю кристалічного SiO_2 (3,35 Å).

Отримані результати тестувань проб досліджуваних матеріалів після випалу з максимальною температурою 1100 °С свідчать про певні відмінності їх в'яжучих властивостей.

Таблиця 2.

Склади сировинних сумішей

Код суміші	Вміст компонентів, мас. %		
	крейда	глина кривинська	червоний шлам
Чг	63,0	10,0	27,0
Чг3	72,5	25,0	2,5

Таблиця 3.

Хімічний склад 3-компонентних сумішей

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
Чг	35,86	9,06	7,04	16,50	0,42
Чг3	41,00	16,58	4,68	2,84	0,71

Згідно класифікації ДСТУ Б В.27-91-99 [18] за швидкістю тужавлення проби в'язучого на основі системи крейда – глина кривинська відносяться до групи швидкоотужавлюючих (термін початку від 15 до 45 хв.), характерними представниками якої вважаються ангідритовий та глиноземистий цемент і шлаколузні в'язучі (табл. 4). Проте очевидно, що збільшення вмісту червоного шламу у вихідній суміші призводить до певного збільшення часу кінця та загалом процесу тужавлення.

Такі гідралічні мінеральні в'язучі низькотемпературного випалу можуть стати в ряді будівельних робіт

Таблиця 4.

Властивості в'язучого матеріалу

Показники	Код проби	
	Чг	ЧгЗ
Тонкість помелу, залишок на ситі 008, мас. %	7	8
Терміни тужавлення, хв.	початок	20
	кінець	190
Міцність на стиск через 28 діб, МПа	22	20
Колір	рожевий	блідо рожевий

замінником більш енергоємного і вартісного портландцементу [19,20].

Висновки

1. Збільшення обсягів практичного використання багатотоннажних відходів промисловості, в тому числі червоного шламу, сприяє комплексному вирішенню питань екології, ресурсозбереження і технології виробництва силікатних будівельних матеріалів.
2. Доцільність комплексного використання техногенної сировини в технології мінеральних в'язучих матеріалів визначається особливостями хіміко-мінералогічного складу: щодо червоного шламу – наявністю повного комплексу оксидів, необхідних для утворення при випалі заданого фазового складу та можливістю інтенсифікації спікання і збільшення реакційної здатності силікатної системи при підвищеному вмісті оксидів заліза та лугів.
3. Ефективність практичного використання червоного шламу на основі наведених розробок визначається як перспективою збільшення обсягів утилізації відходів промисловості, так і отриманням при низькотемпературному випалі нового різновиду мінерального в'язучого матеріалу, що відрізняється від романцементу поліпшеними показниками міцності та декоративності.

Література:

1. Комплексное развитие сырьевой базы промышленности строительных материалов / И.Б. Удачкин, А.А. Пашенко, Л.П. Черняк и др. — К.: Будівельник, 1988. — 104 с.
2. Моссур П.М. Техногенное минеральное сырье и его использование в Украине/ П.М. Моссур, С.В. Негода // ГИАБ. 2007. № 6. С.299-307.
3. Пашенко А.А. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / А.А. Пашенко, Е.А. Мясникова, Е.Р. Евсютин – К.: Вища шк. -, 1990. – 223 с.
4. Утков В. А. Перспективы развития способов переработки и использования красных шламов в СССР и за рубежом / В. А. Утков, А. В. Пацей, Е. И. Казаков. – М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1983. – 32 с.
5. Stephen K. Ritter. Making The Most Of Red Mud. – Chemical & Engineering News, 2014. – V. 92. – Is. 8. – pp. 33-35.
6. Сай В.И. Совершенствование технологии строительной керамики / В.И. Сай, Л.П. Черняк. – К.: Знание, 1985.- 22 с.
7. Черняк Л.П. Керамические отделочные материалы на основе железосодержащих отходов промышленности / Л.П. Черняк, Г.З. Комский, В.И. Трубочев // Производство и применение эффективных отделочных материалов в строительстве. -Л.: Знание. – 1986. – С. 44 – 48.
8. Wang P, Liu DY Physical and chemical properties of sintering red mud and Bayer red mud and the implications for beneficial utilization. – Materials, 2012. – V.5. – pp. 1800–1810.
9. Harekrushna Sutar, Subash Chandra Mishra, Santosh Kumar Sahoo, Ananta Prasad chakraverty, Himanshu Sekhar Maharana. Progress of Red Mud Utilization: An Overview. – American Chemical Science Journal, 2014. -V. 4. – Is. 3. – pp. 255-279.
10. Melnyk L. Aspects of making of a composite material when using red mud / L. Melnyk, V. Svidersky, L. Chernyak, N. Dorogan // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2018. – № 2/6 (92). – С. 23 – 28.
11. Liu XM, Zhang N. Utilization of red mud in cement production: A review. – Waste Management & Research, 2011. – V.29. -pp. 1053–1063.
12. Ribeiro Daniel Véras. Potential use of natural red mud as pozzolan for Portland cement / Daniel Véras Ribeiro, João António Labrincha, Marcio Raymundo Morelli // Mat. Res., 2011.- vol.14.- no.1.
13. Анікіна М.О., Дорогань Н.О., Черняк Л.П. Аспекти використання червоного шламу для виготовлення портландцементного клінкеру / III Міжна-родна науково-практична конференція «Актуальні проблеми в сферах науки та шляхи їх вирішення» – м.Одеса:»Smart and young» – № 3, 2016.- С. 22-25.
14. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев // М.: Высшая школа, 1981.-334 с.
15. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посібник у 2-х ч. Ч.1. Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних / [Брагіна Л.Л., Корогодська А.М., Пітак О.Я. та ін.]; за ред. М.І. Рищенко. – Х.: Підручник НТУ «ХПИ», 2012. – 332 с.
16. Taylor W. Purves. Practical Cement Testing / W. Purves Taylor // London: Forgotten Books, 2017. – 334 p.
17. Свідерський В.А. Програмне забезпечення технології низько температурних в'язучих матеріалів / В.А. Свідерський, Л.П.Черняк, О.В. Сангінова, Н.О. Дорогань, М.Ю. Цибенко // Строительные материалы и изделия. – К. – 2017. – № 1-2 (93). – С. 22-24.
18. ДСТУ Б В.2.7-91-99. В'язучі мінеральні. Класифікація. – Введ. 01.03.1999. – К.: Держбуд України, 1999. – 26 с.
19. Miras A. Natural cements for construction applications / A. Miras, T.Markopoulos, E. Galan // 27th Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía, 2007. – p. 94.
20. Шельонг Г. Романцемент – в'язуче для опоряджувальних робіт в будівництві / Г. Шельонг, М.А. Саницький, Т.П. Кропивницька, Р.М. Котів // Строительные материалы и изделия. – К. – 2012. – № 1 (72). – С. 7-12.