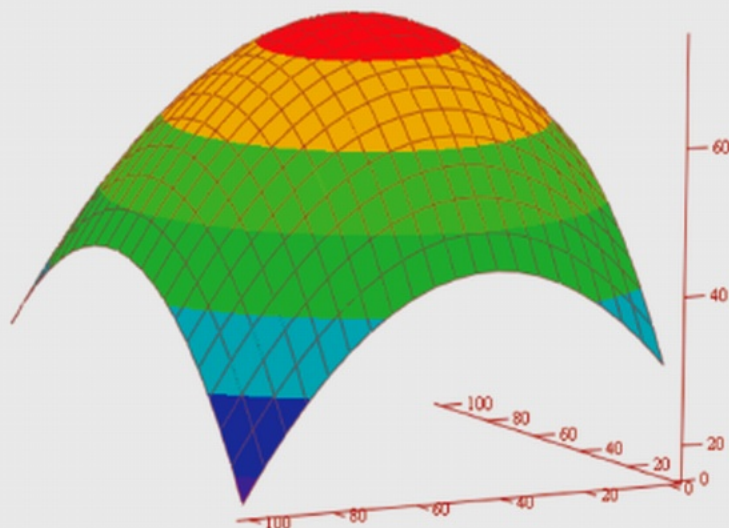




**В. П. Ковальський, В. П. Очеретний**

**КОМПЛЕКСНЕ ЗОЛОЦЕМЕНТНЕ В'ЯЖУЧЕ,  
МОДИФІКОВАНЕ ЛУЖНОЮ  
АЛЮМОФЕРИТНОЮ ДОБАВКОЮ**



Міністерство освіти і науки України  
Вінницький національний технічний університет

**В. П. Ковальський, В. П. Очеретний**

**КОМПЛЕКСНЕ ЗОЛОЦЕМЕНТНЕ  
В'ЯЖУЧЕ, МОДИФІКОВАНЕ ЛУЖНОЮ  
АЛЮМОФЕРИТНОЮ ДОБАВКОЮ**

**Монографія**

Вінниця  
ВНТУ  
2010

УДК 666.982.2  
ББК 38.32  
К 56

Рекомендовано до друку Вченою радою Вінницького національного технічного університету Міністерства освіти і науки України (протокол № 9 від 23.04.2009 р.)

Рецензенти:

**В. Р. Сердюк**, доктор технічних наук, професор  
**Д. І. Крикливий**, доктор технічних наук, професор

**Ковальський, В. П.**

К 56      Комплексне золоцементне в'язуче, модифіковане лужною алюмоферитною добавкою : монографія / В. П. Ковальський, В. П. Очеретний. – Вінниця : ВНТУ, 2010. – 98 с.

ISBN 978-966-641-338-6

В монографії висвітлені питання використання техногенних відходів промисловості у виробництві в'язучих, модифікованих лужною алюмоферитною комплексною добавкою. Розглянуто вплив бокситового шламу на хімічні процеси фазового складу новоутворень та макроструктуру золошламового в'язучого за рахунок введення в систему в'язучого активних центрів кристалізації – алюмоферитних сполук.

Монографія розрахована на наукових та інженерно-технічних працівників, які займаються використанням техногенних відходів промисловості у виробництві в'язучих.

**УДК 666.982.2**  
**ББК 38.32**

ISBN 978-966-641-338-6

© В. Ковальський, В. Очеретний, 2010

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ, МЕТА ТА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ	8
1.1. Доцільність використання відходів промисловості для отримання багатокомпонентних в'язучих систем	8
1.2. В'язучі на основі низькокальцієвої золи-винесення ТЕС	9
1.3. Застосування червоного бокситового шламу у виробництві будівельних матеріалів	13
1.4. Використання карбонатних порід як мікронаповнювачів	19
1.5. Аналіз існуючих уявлень про твердіння цементу	24
1.6. Ефективність застосування механохімічної активації	27
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ТА ІНШИХ МАТЕРІАЛІВ, ВИКОРИСТАНИХ В ДОСЛІДЖЕННЯХ	31
2.1. Специфіка відходів виробництва	31
2.2. Характеристика сировинних матеріалів	32
2.3. Обладнання для проведення досліджень та методика виготовлення зразків	38
2.4. Загальна блок-схема досліджень	39
РОЗДІЛ 3. КОМПЛЕКСНЕ ЗОЛОЦЕМЕНТНЕ В'ЯЗУЧЕ, МОДИФІКОВАНЕ ЛУЖНОЮ АЛІОМОФЕРИТНОЮ ДОБАВКОЮ	42
3.1. Дослідження активації компонентів золошламового в'язучого	42
3.1.1. Теоретичні передумови активації золи-винесення	42
3.1.2. Хімічна активація компонентів золошламового в'язучого	45
3.1.3. Механохімічна активація золошламового в'язучого	52

3.2. Вплив лужної алюмоферитної добавки на строки тужавлення золошламового в'язучого	54
3.3. Вплив ПЦ на активність золошламового в'язучого	56
3.4. Мінерально-фазовий склад новоутворень золошламового в'язучого	57
3.5. Оптимізація складу золошламового в'язучого	66
3.6. Властивості золошламового в'язучого	68
3.7. Технологічна схема і технологічний регламент виготовлення модифікованого золоцементного в'язучого	70
РОЗДІЛ 4. ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ	73
4.1 Композиційне в'язуче для дорожнього будівництва	73
4.2 Карбонатний бетон на золошламовому в'язучому	75
4.3 Сухі будівельні суміші з вапняку та промислових відходів	78
ВИСНОВКИ	83
ЛІТЕРАТУРА	84

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ДТА – диференційно-термічний аналіз
- ЗВ – зола-винесення
- ЗШВ – золошламове в'язуче
- ЗШК – золошламокарбонатний бетон
- КБМ – композиційні будівельні матеріали
- КВ – карбонатні відходи
- ПЦ – портландцемент
- ПАР – поверхнево-активна речовина
- РФА – рентгено-фазовий аналіз
- СБС – сухі будівельні суміші
- ТВО – тепловолога обробка
- ЧШ – червоний бокситовий шлам
- ШБК – штучні будівельні конгломерати
- ЗВР – залізовмісна речовина

## ВСТУП

На сучасному етапі розвитку будівельної галузі, у зв'язку зі зростанням вартості енергоносіїв, зростає вартість будівельних матеріалів і виробів. Одним із напрямків зниження їх собівартості є зменшення витрат енергоємних компонентів за рахунок використання побічних продуктів промисловості, таких як відходи енергетичної промисловості (зола-виносення), металургійної промисловості (бокситовий шлам) та видобувної промисловості (відходи каменерізання). Їх переробка і застосування вигідні як з економічної, так і екологічної точки зору, адже відбувається звільнення площ значних земельних угідь від накопичених відвалів шкідливих техногенних відходів і зниження витрат на їх складування та утримання. В Україні із 1,5 млрд т природних ресурсів, які щорічно використовуються у виробництві, більша частина йде у відходи. Обсяг накопичених твердих відходів добувної, енергетичної, металургійної та інших галузей промисловості перевищує 17 млрд т і щорічно зростає на 1 млрд т.

Економічні та екологічні проблеми, пов'язані з виробництвом портландцементу, обумовлюють необхідність його заміни на композиційні в'язучі системи. Застосування композиційних в'язучих дозволяє, при незначних витратах цементу, отримувати ефективні низькомарочні в'язучі із заданими фізико-механічними властивостями.

Тому сьогодні особливу актуальність набуває здійснення нових наукових розробок, спрямованих на створення ефективних будівельних матеріалів та ресурсозберігаючих технологій з мінімальним вмістом енергоємних компонентів. Заміна енергоємних компонентів відходами виробництва за рахунок їх активації дозволить вирішити прикладні задачі використання відходів промисловості в будівельному комплексі України.

Основна схема трансформації природних речовин у процесі суспільного виробництва: природні ресурси–сировинні матеріали–кінцеві споживчі продукти або напівфабрикати. Немає такої галузі матеріального виробництва, де б процес перетворення використовуваних ресурсів досягав 100 %. Видобуток і переробка матеріально-енергетичних ресурсів навіть у рамках окремих технологічних процесів також спричиняють утворення побічних продуктів виробництва. Так наприклад, при переробці бокситів методом „Байера” головним видом твердих відходів, які виникають при виробництві глинозему, є червоний шлам. На одну тонну глинозему припадає 1,7 тонни червоного шламу. Розміщення та зберігання шламів потребує великої території неподалік підприємства та вимагають значних коштів на влаштування шламосховищ і їх експлуатацію. Також погіршуються санітарно-гігієнічні умови навколишнього середовища, можливо забруд-

нення луками навколишніх рік та озер, неефективне використання земель.

Використання відходів паливно-енергетичного комплексу України регламентується відповідною Державною програмою (Постанова КМУ від 15.09.99 р. № 1033). На період до 2005 року основні задачі програми сформульовані таким чином: впровадження ефективних проектів утилізації відходів; організація науково-дослідних і конструкторських робіт зі створення перспективних ресурсозберігаючих технологій; залучення коштів усіх зацікавлених суб'єктів господарської діяльності незалежно від форм власності; створення системи моніторингу відходів, інформаційного і кадрового забезпечення [1].

Розширення використання вторинної сировини дозволяє більш оперативно вирішувати ресурсні і екологічні проблеми. При цьому головним напрямком науково-технічного прогресу є створення та впровадження у виробництво ресурсо- і енергозберігаючих безвідходних технологій та виробництв, при роботі яких усі компоненти сировини, що добувається і переробляється, використовуються ощадливо та в повному обсязі.

Процес механічної активації при подрібнюванні матеріалів дозволяє відкрити нові можливості в технологічному процесі переробки сировини. Численними дослідженнями [2, 3] встановлено, що в процесі активації матеріалів відбувається зміна енергетичного стану речовини під дією механічної енергії. Це пов'язано зі зміною кристалічних ґраток речовини, зміною видів хімічного зв'язку на поверхні й у глибинних шарах речовини, електризацією поверхні та інших явищ.

Практичне значення на сьогоднішній день має використання червоного бокситового шламу для отримання різноманітних видів в'язучих з заданою міцністю при стиску та згині, необхідною водостійкістю та поліпшеними техніко-економічними показниками. Застосування бокситових шламів дозволить розширити номенклатуру бетонів, майже не змінюючи існуючі технології виготовлення бетонів.

В нашій роботі розглядається розробка малоклінкерних в'язучих речовин на основі механохімічно активованого комплексного золошламового в'язучого, шляхом виявлення закономірностей механохімічного впливу на активацію комплексного в'язучого та формування структури і властивостей.

## РОЗДІЛ 1 ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ ПРОМИСЛОВОСТІ ДЛЯ ОТРИМАННЯ МАЛОКЛИНКЕРНИХ В'ЯЖУЧИХ

### 1.1. Доцільність використання відходів промисловості для отримання багатокomпонентних в'язучих систем

Виснаження запасів якісної природної сировини стримує зростання виробництва будівельних матеріалів. У таких умовах підвищується роль нових технологій виготовлення будівельних матеріалів на основі вторинної сировини – побічних продуктів гірничодобувних, хімічних, теплоенергетичних, металургійних та інших виробництв. Як правило, вторинна сировина не має необхідних властивостей, які б дозволяли їхнє ефективне використання в будівельній індустрії. Одним з перспективних напрямків поліпшення якості сировинних компонентів у виробництві будівельних матеріалів є їх механохімічна активація. Зміна технологічних властивостей сировини при цьому пов'язана з ростом енергії кристалічних ґрат часток, утворенням дефектів структури та інших процесів, викликаних механохімічною активацією. Ефективне використання процесу механохімічної активації в технологіях виробництва будівельних матеріалів, з одного боку, вимагає вивчення складного механізму активації матеріалів, з іншого боку, створення оптимальних умов реалізації цього механізму при формуванні структури будівельних матеріалів.

У виготовленні звичайних бетонів та розчинів недоцільно використовувати цементи високих марок, які випускаються цементними заводами України, тому що їхня надлишкова міцність не використовується.

Тому сьогодні особливу актуальність набуває здійснення нових наукових розробок, спрямованих на створення ефективних будівельних матеріалів та ресурсозберігаючих технологій з мінімальним вмістом енергоємних компонентів. Заміна енергоємних компонентів відходами виробництва за рахунок їх активації дозволить вирішити прикладні задачі використання відходів промисловості в будівельному комплексі України.

Разом з тим значення контактної зони в системі в'язуче–мікронаповнювач (в'язуче–заповнювач) досить суттєве при формуванні конгломерату [3, 4], зміцнення цієї зони приводить до підвищення довговічності матеріалу в цілому.

## 1.2. В'яжучі на основі низькокальцієвої золи-винесення ТЕС

На сучасних теплових електростанціях утворюється від 35 до 200 т відходів на 1кВт год. електроенергії. Електростанція середньої потужності дає в рік близько 600 тисяч тонн відходів у вигляді золошлакових сумішей, які займають близько 6 га плодоносних земель [5].

На території України накопичено більше 100 млн. т золошлакової техногенної сировини, кількість якої щорічно збільшується більш ніж на 10 млн. т [6].

За даними, наведеними у статті [7], в Україні використовується 0,2 % золи теплових електростанцій і то, найчастіше безконтрольно і примітивно. У країнах СНД використовується близько 3 % золошлакових відходів [1].

У той же час рівень утилізації зол і шлаків у США складає до 15 %, Англії – до 43 %, Франції – до 55 %, Німеччині – до 67 % [8].

Усе це визначає необхідність переробки зол ТЕС України в багатотонажному виробництві, наприклад, при виготовленні в'язучих, бетонів та виробів на їх основі.

Відходи енергетичної промисловості використовують у виробництві заповнювачів [9], в'язучих речовин [10], модифікуючих добавок [11]. Однак частка використання таких відходів при виробництві в'язучих речовин становить не більше 25–40 % [10]. У роботах [12–21] доведено можливість утилізації до 90 % техногенних продуктів промисловості, у тому числі до 50 % золи, при виробництві композиційних в'язучих .

Золи-винесення теплових електростанцій України – це склоподібні низькокальцієві алюмосилікатні речовини, представлені дрібнодисперсними порошками, що дозволяє використовувати їх без помелу. Однією 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 мають здатності до гідратуутворення [22, 23]. Реактивна здатність золи-винесення забезпечується лужним розчином, видом відповідних добавок і залежить від іонної сили алюмосилікатної складової та характеру лужного компонента [10, 24–26].

Компоненти, що складають паливні золи, мають різну реактивну здатність. У випадку кристалізації в спеки подвійних або потрійних сполук, наприклад, воластоніту, анориту, муліту, золу можна вважати реакційноздатною. Кристалізація в спеки одинарної сполуки,

наприклад, кристобаліту – ознака недостатньої реактивної здатності золи [27].

Як доведено дослідженнями [22, 27, 28], кристалічна фаза золашлакових сумішей представлена головним чином кварцом, польовими шпатами, піроксенами, амфіболами, а також новоутвореннями ангідритом, гематитом, магнетитом, шпінелями, мулітом, геленітом, волластонітом, аноритом, белітом, алюмінатом та феритом кальцію, а також мелітатами, залізо-кальцієвими піроксенами та ін.

Певну гідралічну активність в золах, поряд із склоподібною фазою, має дегідратована та аморфізована глиниста речовина. Активність залежить від мінерального складу глин, які входять в мінеральну частину палива [23].

В роботі [28] відмічається, що незважаючи на відносну сталість хімічного складу золи та шлаку основні елементи (Si, Al, Fe, Ca) між окремими зернами в межах однієї проби знаходяться нерівномірно. Це супроводжується появою поверхонь розділу, зростанням поверхневої енергії, і, як наслідок, – підвищується хімічна активність продуктів спалювання кам'яного вугілля.

Отже, високий вміст у золі склоподібною алюмосилікатної фази, наявність у кристалічній фазі подвійних та потрійних сполук, а також хімічна та структурна неоднорідність, яка спостерігається між окремими зернами золи або шлаку, визначає реактивну здатність цих відходів.

Основним компонентом низькокальцієвої золи-винесення (70-80 %) є склоподібна алюмосилікатна фаза у вигляді частинок кулеподібною формі розміром до 100 мкм [29].

Сприятливі умови для їх гідратації створюються при додаванні гідроксиду кальцію або їдкого лугу [30]. При цьому з урахуванням природи активатора гідратації, тверднення золомістких в'язучих композицій можна розглядати як процес, що протікає за двома відомими схемами: а) реалізація пуцоланової реакції; б) моделювання природних процесів формування лужних та лужно-лужноземельних алюмосилікатів (грунтоцементів по В. Д. Глуховському).

Для отримання лужних та лужно-лужноземельних систем можливо поєднання їдких лугів або метасилікату натрію з кальціймісткими матеріалами [24, 31].

Для здійснення пуцоланової реакції можливе використання як вапна і портландцементу, так і техногенних висококальцієвих продуктів [32, 33].

В. В. Чиркова [34], дослідивши в'язучі на основі склоподібних безкальцієвих алюмосилікатів, подібних золам і шлакам ТЕС, та сполук натрію, показала, що міцність в'язучих підвищується із збіль-

шенням вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також знаходиться в прямій залежності від глиноземистого модуля  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Досліджуючи продукти гідратації таких в'язучих, вона прийшла до висновку, що вони представлені гелеподібними фазами лужних гідроалюмосилікатів, за складом аналогічних природному анальциму.

Використання золи-винесення як дрібного заповнювача в легких бетонах має позитивне значення: знижується середня густина на 100–200  $\text{кг}/\text{м}^3$  в порівнянні з бетоном на природному піску. Бетонна суміш добре формується і не розшаровується. Внаслідок гідравлічної активності золи зменшується термін теплової обробки та економиться 10–20 % цементу [35].

Зола ТЕС може бути використана як сировина для виробництва конструкційно-оздоблювальної вапняно-зольної цегли марок 75–100 густиною 1650–1700  $\text{кг}/\text{м}^3$  з гарними теплотехнічними показниками. Використання золи-винесення в якості компоненту в'язучого у виробництві силікатної цегли дало можливість зменшити витрати вапна на 10 %, підвищити міцність сирцю та готової цегли, підвищити рентабельність виробництва [36].

В залежності від хімічного складу кількість золи в складі суміші для виробництва ніздрюватого бетону різне і досягає 50 %. Використання золи-винесення для виробництва ніздрюватих бетонів має ряд переваг: при подрібненні економиться 50 % електроенергії; при роботі з сухою золою виключається сушка; в умовах високих температур та тиску при автоклавній обробці зола виявляє значні пуцоланові властивості при наявності  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  у водному середовищі, що дозволяє зменшити витрати цементу на 30–80 кг; знижується щільність та підвищуються теплотехнічні властивості виробів; зменшується собівартість продукції [22].

В роботах [37] експериментально встановлено можливість отримання міцних і водостійких пресованих композицій з використанням хімічних добавок на основі карбомідноформальдегідної смоли. Показано також позитивну роль таких наповнювачів, як цеолітовий порошок, бокситовий шлам, кисла зола, доменний шлак, кремнеземистий пил, горіла порода при формуванні більш щільної, міцної і водостійкої структури пресованого гіпсового каменю. Найбільш ефективно проявив себе цеолітовий порошок за рахунок здатності його до інтенсивного обміну і ненасичених активних центрів, які сприяють адгезії між кристалами дводонного гіпсу і поверхні частинок цеоліту.

В присутності у дисперсійному середовищі твердіючого в'язучого сполук лужних металів на першій стадії взаємодії велике значення має процес адсорбційно-хімічного диспергування, що визначається високою хімічною енергією лужних сполук. Процес їх ди-

спергування зводиться до розриву зв'язків Si–O–Si, Al–O–Al, Si–O–Al, що мають місце у склоподібних фазах [38].

Утворення і розвиток конденсаційної структури обумовлено виникненням в процесі адсорбційного і хімічного диспергування колоїдних фракцій, які, в свою чергу, виникають в результаті різкого збільшення дисперсної фази в одиниці об'єму системи.

Визначальну роль в процесах конденсаційного структуроутворення в лужних цементах відіграють катіони  $\text{Ca}^{2+}$ , які здатні як взаємодіяти з кремне- і алюмосолями, так і брати участь в твердофазових реакціях шляхом катіонного обміну з лужними іонами. Це супроводжується інтенсивним зв'язуванням кремнезему, після колоїдації лугами визначеної його кількості, з триваючим поглибленням процесу гідратації [39].

Катіон та аніон лужного компоненту виконує роль катализатора деструкції одразу після затворення, а на більш пізніх стадіях разом з оксидами кальцію активно беруть участь у формуванні новоутворених лужних та лужноземельних гідросилікатів.

В теорії тверднення вапняно-зольних в'язучих, наведеної в працях К. С. Наранга, Г. Н. Сиверцева А. В. Волженського, Ю. С. Бурова, Б. Н. Виноградова [40–42], особлива роль відводиться воді як середовищу, в якому відбувається взаємодія між вапном та кремнеземістким компонентом. Причому відмічається, що розчинність у воді кремнезему зростає при підвищенні температури, а також при введенні хімічних добавок, в тому числі лугів [22, 26, 43–45].

Інтенсивність дії останніх на розчинність кремнезему залежить, головним чином, від створюваної ними концентрації гідроксильних іонів, що визначається ступінню дисоціації гідроксиду кальцію, яка складає 0,131–0,06 г CaO на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при температурі відповідно 20–100 °С. В реакції кремнезему з вапном суттєву роль відіграють гідроксильні іони, що гідратують інертний кремнезем і тим самим роблять його здатним до наступної реакції з іоном кальцію з утворенням вищевказаних гідратних сполук [27, 46, 47], в першу чергу – в початковій строки структуроутворення [48]. Крім того, встановлено [49], що іони  $\text{OH}^-$ , утворені вапном, у водному середовищі підвищують активуючу дію малоактивних солей, таких як  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  та ін.

У золомістких в'язучих композиціях [50, 51], що включають як лужний компонент, так і вапно, склад продуктів гідратації більш складний. Серед ідентифікованих фаз – низькоосновні гідросилікати кальцію та лужні гідроалюмосилікати, які виявляються як продукт, що повільно кристалізується при тривалих температурних впливах на систему.

Враховуючи проблеми, що зазвичай мають місце при утилізації

золи для отримання будівельних матеріалів, можна вважати, що найбільш раціональним є їх використання як мінеральної добавки в композиційні в'язучі разом зі спеціальними активаторами. В якості активатора золи-винесення нами запропоновано використовувати бокситовий шлам.

Отже, сумісне використання в якості лужного компоненту бокситового шламу та портландцементу визначає створення в таких золомістких в'язучих системах лужного середовища, в умовах якого катіон та аніон лужного компоненту виконують роль каталізатора деструкції одразу після затворення, а на більш пізніх стадіях разом з оксидами кальцію активно беруть участь у формуванні структури золомістких в'язучих композицій.

### 1.3. Застосування червоного бокситового шламу у виробництві будівельних матеріалів

Вторинна сировина кольорової металургії є великим резервом виробництва будівельних матеріалів. Шлам є основним техногенним продуктом алюмінієвої промисловості, кількість якого у відвалах обчислюється десятками мільйонів тонн. Так, на Миколаївському глиноземному заводі в шламосховищах зберігається біля 890 тисяч тонн червоного бокситового шламу, на Дніпровському алюмінієвому заводі щорічно утворюється 0,26–0,34 мільйона тонн червоного шламу, оскільки його вихід у виробництві глинозему, наприклад, способом Байєра – складає 80–120 % від виходу глинозему. Загальна кількість червоного шламу, яка утворюється, використовується та зберігається на підприємствах України, наведена в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Утворення, використання та видалення відходів у 2002 р., т

Назва відходу	Зберігалось на підприємствах на початок року	Утворилося на підприємствах за рік	Використано (утилізовано) за рік	Розміщено (зберігається) на підприємствах на кінець року
Червоний шлам	19776014,0	1005046,0	40870,0	20740190,0

Червоний бокситовий шлам утворюється як побічний продукт переробки основної сировини при виробництві алюмінію з бокситів. Як відомо, боксити являють собою гірську породу, що складається з гідроксидів алюмінію, оксидів і гідроксидів заліза, оксидів титану і мінералів кременію.

Глинозем з бокситу можна одержати мокрим лужним способом (Байєра) і способом спікання [52]. Сутність мокрого лужного способу

полягає в обробці подрібненого бокситу концентрованим лугом в автоклаві при температурі 150 °С і тиску 0,5–0,7 МПа. Продукт реакції – алюмінат натрію  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  переходить у розчин, а домішки руди, нерозчинні в лугах, відфільтровуються у вигляді червоного шламу.

При використанні способу спікання боксит змішується з технічною содою й випалюється при температурі 800–1000 °С, алюмінат натрію вилужується гарячою водою і переходить у розчин, інші з'єднання (продукти випалу) утворюють осад – червоний шлам.

Склад шламу залежить від бокситу, що переробляється, і способу його переробки. Характерна особливість бокситових шламів, отриманих способом Байера, – високий вміст оксидів заліза й алюмінію. Їхній хімічний склад наведено в табл. 2.2. Мінералогічний склад байєрівських шламів представлений в основному сполуками заліза: гематитом і гетитом, а також гідрогранатами і гідроалюмосилікатами натрію.

Отже, бокситовий шлам характеризується низкою позитивних властивостей: високим ступенем дисперсності, сталістю хімічного складу, значним вмістом полуторних оксидів. У науково-дослідних роботах з переробки 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 у виробництві різних видів будівельних матеріалів.

Червоний шлам може бути перероблений на глинозем, чавун, луг та цемент шляхом відновлення випалом суміші шламу з вугіллям і вапняком в обортовій печі при температурі 300–1000 °С с наступною відновленою плавкою частково відновленого клінкеру в дуговій електропечі. У результаті отримуємо чавун і алюмокальцієвий шлак, що саморозсипається при охолодженні, при вилужині якого оксид алюмінію переводять в розчин, а потім у гідроксид і глинозем. Шлам після вилуження використовують для виробництва цементу [53].

Одним з основних шляхів утилізації червоного шламу в сфері будівельного виробництва є використання його як залізо-глиноземистий компонент сировинної суміші при виготовленні портландцементного клінкеру [54–57]. З досліджень У. А. Аяпова [55], сировинні суміші, що містять червоний шлам, відрізняються високою реактивною здатністю при випалюванні, особливо в межах температур, що відповідають проходженню реакцій у твердій фазі. Оксид заліза і луги, що знаходяться в шламі, знижують на 323–343 °С температуру появи рідкої фази, що сприятливо впливає на засвоєння оксиду кальцію при випалюванні клінкеру. Сировинний шлам, що містить червоний шлам, не схильний до розшаровування і має підвищену рухливість при зниженій вологості.

Алюмоферитний цемент, отриманий С. Ю. Терлигою [58] на основі червоного шламу з комплексними добавками сульфітно-спиртової барди і поташу, здатний набирати міцність при від'ємній температурі до  $-15^{\circ}\text{C}$ , а міцність зразків у віці 28 діб сягає 24–27 МПа, що дає можливість застосовувати цемент у зимових умовах.

Характерною особливістю червоного шламу як компонента сировинної портландцементної суміші є наявність в ньому деякої кількості легуючих домішок (оксидів титану, фосфору, ванадію) та лугів, що мають певний вплив на процес формування клінкерних мінералів [59].

Дослідження, проведені Э. Р. Поліщуком, О. К. Запольським, Г. Ф. Куликовою у роботах [60–62], показали можливість застосування бокситового шламу як добавки при помелі цементного клінкеру. Так, добавка 5 % шламу істотно збільшує подрібнення і марочну міцність цементу.

Добавка червоного шламу в шихту в якості сировинного компоненту підвищує реактивну здатність суміші, прискорює проходження реакцій у твердій фазі і сприяє завершенню реакцій клінкеротворення в межах більш низьких температур, ніж це має місце в контрольних складах із традиційних сировинних компонентів [59].

І. О. Сафоновим, В. В. Бейшером [63, 64] проведені дослідження в'язучих властивостей бокситового шламу і встановлено, що в природному виді шлам практично не має в'язучих властивостей, тому актуальним залишається питання його активізації різними способами, у тому числі хімічним шляхом.

О. Г. Сулеймановим, М. І. Бурасвим у роботах [65, 66] викладені результати експериментальних досліджень змішаних в'язучих на основі бокситового шламу з добавкою активаторів твердіння. Зокрема, у роботі В. В. Бейшера [67] одним з активаторів служив солянокислий відхід процесу етерифікації тетраклориду кремнію. Нейтралізація шламів проводилася до значення рН 6-8 при співвідношенні червоного шламу до активатора 1 : 8. Отриманий продукт являє собою кристалогідрати аморфних гідроксидів заліза й алюмінію, гідроксиду кальцію, сірчано- та солянокислі солі алюмінію та заліза, кислотоактивовані оксиди кремнію й алюмінію, що виконують роль центрів кристалізації.

Добавка шламу до складу в'язучого істотно змінює ступінь гідратації клінкерних мінералів. Через вміст у шламі значної кількості лужних оксидів (3–7 %) ступінь гідратації має тенденцію до стійкого підвищення. Оптимальною є добавка шламу в кількості 30 %, при якій досягається найбільший ступінь гідратації мінералів клінкеру й утворюється максимальна кількість низькоосновного гідросилікату кальцію. Міцність на стиск зразків з добавкою 30 % червоного шламу при

автоклавній обробці тиском 0,8 МПа, з даних Б. П. Паримбетова [68], складає 68 МПа.

У Японії розроблено бетон, у якому червоний шлам використовується як заміник частини цементу, піску та пігменту [69]. Проведені дослідження довели, що сухий бокситовий шлам є заміником дрібного заповнювача в бетоні. При цьому, стійкість до попереминого заморожування і розмерзання вища, ніж у звичайних бетонів.

У результаті досліджень Н. С. Шморгуненко [70] зробив висновок, що добавка фосфогіпсу до бокситового шламу дозволяє значно підвищити його в'язучі властивості. Цей матеріал можна використовувати в якості в'язучих для зміцнення ґрунтів.

Дослідження, проведені К. К. Куатбаєвим у роботі [71], показують можливість застосування червоного шламу разом з тонкомолотою горілою породою в силікатних композиціях. Комплексна добавка в кількості 10 % збільшує міцність силікатних бетонів на 10–30 %.

Дослідниками V. O. Nwoko, A. A. Hammand [72] вивчені пуцоланові властивості червоного шламу, випаленого протягом 8 годин при температурі 300–1000°C. Введення замість портландцементу до 20 % обробленого в такий спосіб шламу дозволяє одержати високоміцний бетон, а заміна до 40 % не викликає істотного зниження міцності бетонних зразків.

Фахівцями Індії Dass A., Malhotra S. K. [73, 74] встановлено, що червоний бокситовий шлам може бути використаний при виготовленні цегли, як в'язуче активоване 1–3 % вапна і 3–10 % меленого кварцового піску, а також замість піску. Силікатна цегла на шламовій основі має задовільну морозостійкість і стійкість в атмосферних умовах.

Ряд дослідників В. А. Кошелєв, О. Ф. Лелебіна, Ш. М. Рахимбаєв, М. І. Буряєв, В. П. Чагай, А. А. Пашенко [75–77] відзначають достатню пластичність червоного шламу. Будучи випаленим при температурі 1260–1310 °С, він утворює міцні щільні заповнювачі за рахунок оксидів заліза, що містяться в ньому. Міцність бетонів на цих заповнювачах при стиску, згині і розтягу у віці 28 діб знаходиться в межах 31,1– 45–3 МПа при міцності контрольних бетонів на річковому піску 26,8–4,3–2,8 МПа.

Німецькими фахівцями [78, 79] розроблено способи виготовлення будівельних матеріалів на основі червоного шламу і кремнеземистих матеріалів. У першому способі червоний шлам змішують з активованим у вібротліні піском, випаленим вапном і 50 %-им розчином натрієвого лугу. Отримана суміш випалюється протягом 30 хвилин при температурі 350 °С. Міцність одержуваного матеріалу на стиск 36–45 МПа. Ними також розглянуто способи, коли червоний шлам змішують з активованим діоксидом кремнію і сполуками лужноземель-

них металів, потім виробу формують і випалюють.

М. І. Бураєвим [80] вивчена можливість застосування бокситового шламу для підвищення корозійної стійкості і довговічності бетонів. Для підвищення стійкості бетону до впливу фтористоводневої кислоти необхідно з його складу виключити кремнезем у хімічно зв'язаному або вільному стані. Це досягається заміною кварцового піску на червоний шлам, при використанні в якості крупного заповнювача доломітів, магнезитів і інших компонентів, інертних до дії плавикової кислоти, а в якості в'язучого – алюмосалістиий цемент.

У проблемній науково-дослідній лабораторії ґрунтосилікатів В. Д. Глухівським, А. Ю. Письменною, Г. В. Руминою [81] досліджувалася можливість застосування червоного шламу як пігменту для шлаколужного декоративного в'язучого. Додаток шламу до 10 % підвищує активність в'язучого і додає йому стійке коричневе забарвлення. Зміна вмісту червоного шламу від 5 до 10 % загальної маси в'язучого дає можливість одержати гаму відтінків останнього – від бежевого до коричневого.

Фахівцями Державного науково-дослідного інституту в'язучих матеріалів імені В. Д. Глухівського вченими П. В. Кривенком, К. К. Пушкарською [82] досліджувалися жаростійкі в'язучі в системі „СаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–лужний компонент” як коригувальну добавку, що сприяє утворенню гідроалюмосилікатних і гідрогранатних фаз, використовувалися поряд зі шламами алюмотермічного виробництва феросплавів і алюмосалістиими піритними недогарками алюмокальцієві бокситові шлами. Результати фізико-механічних досліджень встановили не тільки високі механічні властивості в'язучого, яке твердне в нормальних умовах, але і його високу залишкову міцність після випалювання при 1000 °С.

Роботи над одержанням будівельних матеріалів з бокситового кальцієвого шламу і рідкого скла проводилися Г. Т. Пужановим і Н. А. Фалалєєвою [83]. Дослідження виконувалися на відвальному шламі Павлодарського алюмінієвого заводу, технологічні лінії якого організовані за методом спікання. Причому було встановлено, що найбільшу міцність дає в'язуче при склошламовому відношенні 0,305...0,366.

Дослідження проведенні А. П. Приходько, В. Н. Пунагіним, В. Е. Онищенко [84–89] свідчать, що введення бокситового шламу в оптимальних кількостях до складу комплексного в'язучого дозволяє: а) знизити на 8 % витрату лужного компоненту в'язучого за рахунок участі лугів шламу в процесах його твердіння; б) підвищити міцність на стиск каменю в'язучого на 40 % (з 60 до 90 МПа) і бетонів на його основі на 30 % (з 50 до 75 МПа); в) знизити деформативність (на 25–

50 %) штучного каменю до рівня, нормованого для цементних бетонів.

Фахівцями Індії [90] досліджена дія добавки червоного шламу на корозійну стійкість бетону в концентрованих розчинах, що містять луги при заміні частини піску в кількості 10, 20, 50 % та частини цементу 10 і 20 % шламом. Уведення до складу бетону червоного шламу змінює склад цементуючих новоутворень у бік збільшення вмісту гідроалюмоферитів кальцію. У результаті хімічної взаємодії червоного шламу з продуктами гідратації портландцементу в присутності лугу утвориться кубічний гідроалюмоферит, що найбільш стійкий при високих значеннях рН розчинів.

Червоні шлами, отримані при спіканні, значно відрізняються від байєрівських за хімічним, мінералогічним і гранулометричним складом [57]. Так, фазово-мінералогічний склад шламів, отриманих при спіканні, представлений в основному двокальцієвим силікатом і аморфним гідроксидом заліза (сумарний вміст до 75 %), тоді як у шламах, отриманих способом Байєра, при повній відсутності  $C_2S$  переважають гідрогранати і гідроалюмосилікати натрію. За хімічним складом шлам, що утворюється при спіканні, характеризується підвищеним вмістом  $CaO$  до 45 % (байєрівський – до 15 %) і меншою кількістю  $Fe_2O_3$  до 20 % і  $Al_2O_3$  до 10 % (байєрівський відповідно – до 45 % і до 20 %). Візуально шлам, що утворюється при спіканні, являє собою дрібнозернистий пісок з модулем крупності  $M_{кр}=1$ , а байєрівський шлам МГЗ складається переважно з пилюватих часток.

Крім того, різні заводи, що переробляють боксити тим самим способом, мають індивідуальні технологічні схеми, оскільки використовують боксити різних родовищ. Тому відвальний шлам кожного з заводів має специфічний хімічний і фазово-мінералогічний склад, що впливає на його фізико-хімічні і структурно-механічні властивості.

Отже, червоний шлам окремих заводів досліджувався як добавка, що підвищує механічну міцність бетонів. Але комплексні дослідження бокситових шламів у складі карбонатних бетонів не проводилися. Разом з цим відвальний шлам МГЗ – специфічна за складом і властивостями, дешева сировина не досліджена в Україні. Високий вміст у ньому оксидів заліза й обмежена кількість оксидів кальцію не дозволяє розглядати його як основну сировину для в'язучих. Проте його можна застосовувати як модифікуючу добавку для золошламового в'язучого, враховуючи його комплексний характер впливу на фізико-механічні властивості.

#### 1.4. Використання карбонатних порід як мікронаповнювачів

Портландцемент та інші в'язучі речовини можливо змішувати не тільки з активними в хімічному відношенні речовинами, але й з дрібно подрібненими інертними за звичайних умов добавками так званими наповнювачами або, по В. Н. Юнгу – мікронаповнювачі.

Карбонатний портландцемент містить 25–30 % вапняку або доломіту. В'язуче характеризується підвищеною пластичністю в порівнянні з іншими цементами відповідних марок. Вміст карбонатної добавки змінює фазовий склад продуктів гідратації алюмінатів та алюмоферитів. Взаємодіючи з ними, вони утворюють комплексне новоутворення:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$  та  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Дослідами [91] встановлено, що збагачення заповнювача з вапняка-черепашника, шляхом видалення пиловатих частинок не сприяє підвищенню міцності бетону. Ці частинки, будучи мікронаповнювачем цементу, збільшують кількість цементного тіста, необхідного для покриття суцільними плівками в'язучого крупних частинок пористого черепашникового заповнювача, що відрізняються більшою питомою поверхнею у порівнянні із заповнювачами із важких гірських порід. Крім того, на думку Л. І. Дворкіна [92], в'язуче, що містить мікронаповнювач, має кращу адгезією по відношенню до заповнювача завдяки зниженню товщини плівок цементного гелю та зменшенню усадочних контактних напруг.

В. І. Соломатовим та його колегами [93] запропоновано теорію впливу мікронаповнювачів на процеси структуроутворення та деструкції в цементних бетонах та показано можливість визначення оптимальної кількості мікронаповнювачів, що вводяться до складу бетонної суміші. Введення їх в бетонну суміш як самостійних структурних елементів створює в матеріалі додаткові поверхні розділу, на яких проявляються об'ємні деформаційні процеси, пов'язані з фізико-хімічними процесами тверднення в'язучого. Повнота та ступінь взаємодії цементу та наповнювача визначається співвідношенням їх поверхневої активності, об'ємним вмістом та співвідношенням розмірів контактуючих частинок. При цьому, міцність частинок наповнювача мало впливає на характеристики бетону. Головну роль, на думку авторів, тут відіграє ступінь наповнення в'язучого. При оптимальному значенні цього показника питома поверхня новоутворень підвищується у 1,5–3 рази, утворюється цементний камінь з дрібнодисперсною структурою, що забезпечує зростання його міцності.

Механізм підвищення міцності – “ефект мікронаповнювача”, на думку авторів [94, 95], обумовлений хімічними та фізико-хімічними

факторами. При цьому для добавок з низькою хімічною активністю головну роль відіграють поверхнева енергія частинок, обумовлена їх високою дисперсністю. Вплив цього фактора на цементуючу здатність добавки зростає із збільшенням її питомої поверхні.

Механізм впливу карбонатного наповнювача на процеси тверднення портландцементу та формування властивостей бетонів вивчено в низці робіт [95, 96]. З даних різних авторів, оптимальна кількість пилюватої фракції вапняку у бетоні, при якій підвищується його якість і створюються передумови для економії цементу, складає 10–30 % [95–102], а для водонепроникних бетонів – до 38–40 % [102]. Встановлено, що карбонатні мікронаповнювачі у водному середовищі проявляють хімічну активність по відношенню до окремих компонентів портландцементного клінкеру і, знаходячись у дрібнодисперсному стані, вступають у хімічну взаємодію з його мінералами, в результаті чого в зонах контакту утворюються міцні сполуки.

У відповідності з сучасними уявленнями [95] можливі два шляхи утворення гідрокарбоалюмінатної фази у портландцементі. Перший полягає у взаємодії  $\text{CaCO}_3$  та продуктів його гідратації з карбонатним наповнювачем при безпосередньому розчиненні його поверхні, другий – у взаємодії з пластинчастими гідроалюмінатами та гідрсульфалюмінатами кальцію. У другому випадку в результаті заміщення  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  або  $\text{CaSO}_4$  на  $\text{CaCO}_3$  утворюються тверді розчини типу  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot[\text{CaCO}_3\cdot\text{CaSO}_4, \text{Ca}(\text{OH})_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

За допомогою рентгеноструктурного та термографічного аналізу П. П. Будніковим, В. П. Колбасовим, А. С. Пантелєєвим було встановлено [103, 104], що карбонати кальцію, взаємодіючи з алюомісткими клінкерними мінералами, утворюють комплексні сполуки типу  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

При нормальних умовах гідратації зафіксовано [105] появу чітко виражених гексагональних кристалів гідрокарбоалюміната кальцію на поверхні кальциту вже через 2–3 години після початку гідратації.

При твердненні в пропарочній камері кристалізація гідрокарбоалюмінату кальцію фіксується лише у початковій стадії (2–4 години ізотермічного прогріву при 80–90 °С). В подальшому спостерігається руйнування кристалів, обумовлене збільшенням концентрації  $\text{CaO}$  у рідкій фазі твердіючого бетону.

Поряд із хімічною взаємодією на формування структури тверднення цементного каменя суттєво впливає фізико-хімічна взаємодія карбонатного наповнювача та продуктів гідратації. Численними експериментами показано [106], що частинки карбонатів у твердіючому цементному камені обростають новоутвореннями більш повно, ніж частинки кварцу. Найбільш близька структурна відповідність харак-

Шановний читачу!

Умови придбання надрукованих примірників монографії наведені на сайті видавництва <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-338-6>

Уважаемый читатель!

Условия приобретения печатных экземпляров монографии приведены на сайте издательства <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-338-6>

Dear reader!

You may order this monograph at the Web page <http://publish.vntu.edu.ua/get/?isbn=978-966-641-338-6>

*Наукове видання*

**Ковальський Віктор Павлович  
Очеретний Володимир Петрович**

**КОМПЛЕКСНЕ ЗОЛОЦЕМЕНТНЕ В'ЯЖУЧЕ,  
МОДИФІКОВАНЕ ЛУЖНОЮ АЛЮМОФЕРИТНОЮ  
ДОБАВКОЮ**

Монографія

Редактор С. Малішевська  
Оригінал-макет підготовлено В. Ковальським

Підписано до друку 30.12.2009 р.  
Формат 29,7 × 42 ¼. Папір офсетний.  
Гарнітура Times New Roman.  
Друк різнографічний. Ум. др. арк. 5,64.  
Наклад 100 прим. Зам. № 2010-008.

Вінницький національний технічний університет,  
КІВЦ ВНТУ,  
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Тел. (0432) 59-85-32.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.

Віддруковано у Вінницькому національному технічному університеті,  
в комп'ютерному інформаційно-видавничому центрі,  
21021, м. Вінниця, Хмельницьке шосе, 95,  
ВНТУ, ГНК, к. 114.  
Тел. (0432) 59-81-59.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія ДК № 3516 від 01.07.2009 р.