

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ШЛАМЫ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Ниязбекова Р.К., Шаншарова Л.С., Кривобородов Ю.Р.

В статье ставится задача рассмотреть процессы упрочнения цементных композиций с помощью добавок в композиции на основе алюминатных цементов, содержащих микро- и нанодисперсии красного шлама. Применение шламов глиноземного производства позволит расширить номенклатуру бетонов, практически не изменяя существующих технологий изготовления материалов, а также будет способствовать экологическому оздоровлению окружающей среды за счет утилизации вредных веществ, содержащихся в техногенных продуктах. На основании научных исследований можно сделать вывод, что красный шлак отдельных заводов повышает механическую прочность бетонов.

**Ключевые слова:** Алюминатные цементы, красный шлак, отходы производства, прочность цементных композиций.

Разработка новых составов жаростойких композитов на основе алюминатных цементов актуальна и позволит применять алюминатные, глиноземистые цементы в качестве основы композиционных материалов, работающих в широком диапазоне температур, направленно проектировать составы композиционных вяжущих, обеспечивающие интенсификацию этих процессов, повышения прочности цементного камня [1-4].

Вторичное сырье цветной металлургии является большим резервом производства строительных материалов [6-11]. Шламы являются основным техногенным продуктом алюминиевой промышленности, количество которых в отвалах исчисляется десятками миллионов тонн.

Красный шлак 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. Шлак 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

Красный шлак характеризуется постоянным химическим составом. Содержание оксидов в составе красного шлама приведено в таблице 1. Массовая доля оксидов железа и алюминия позволяет использовать его качестве железо-глиноземистого компонента.

Таблица 1 - Содержание оксидов в составе красного шлама

Материал	Массовая доля, %													
	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	п.п.п	Прочие
Исходный шлак	33,3	5,25	41,8	13,5	9,79	8,77	0,96	4,78	2,125	0,94	0,21	4,08	1,78	0,01

Гранулометрический состав шлама характеризуется большим содержанием крупных фракций – частиц размером > 58 мкм во всех пробах шлама более 92,5%; диапазоны фракционного состава таковы, %: < 20 мкм 2,1-27,7; 20-67 мкм 2,6-19,9; 67-125 мкм 9,3-26,6; 125-400 мкм 11,4-31,4; 400-500 мкм 2,5-7,2; >500 мкм 2,7-8,3.

Плотность такого шлама колеблется в пределах 3,00-3,16 г/см<sup>3</sup>.

Удельная поверхность высокодисперсных шламов составляет 10-20 м<sup>2</sup>/г, причем значение удельной поверхности коррелируется с содержанием частиц мелкой фракций.

На рисунке 1 показана микроструктура красного шлама и распределение его основных химических элементов.

Микрорентгоспектральный анализ красного шлама (рис.2) показывает, что содержание основных оксидов, % (по массе): CaO 40-45; SiO<sub>2</sub> 15-20; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20-25 сосредоточены в следующих фазах: двухкальциевый силикат, магнезит, перовскит. Главным в характеристике шлама является высокое содержание двухкальциевого силиката и значительное содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20-25%).

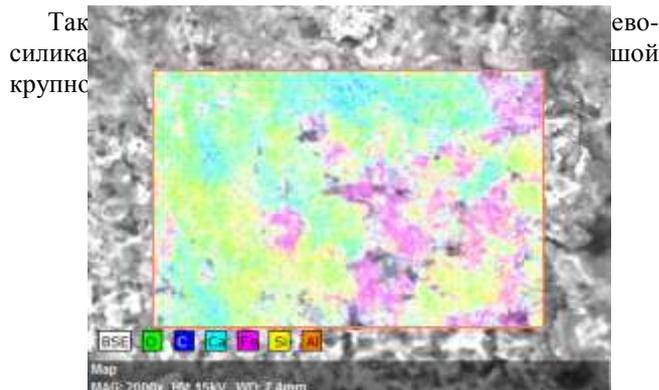


Рисунок 1 – Микроструктура красного шлама и распределение его основных химических элементов

Дисперсность фракции >53 мкм 90%, S= 20-60 м<sup>2</sup>/г. Наличие в шламе значительного количества гидравлически активного двухкальциевого силиката предопределяет целесообразность его использования как в качестве самостоятельного вяжущего вещества,

так и в качестве компонента строительных вяжущих веществ.

Для получения строительных вяжущих веществ в качестве сырьевых материалов в работе использовались портландцемент, глиноземистый цемент, к которым добавляли красный шлам в количестве 2-5 %.

Вяжущие вещества готовили тщательным перемешиванием. Необходимо подчеркнуть, что

тщательное смешение компонентов является одним из важнейших условий успешного осуществления любой цементной технологии. Хорошее перемешивание цементных частиц с водой способствует более полному и быстрому их физико-химическому взаимодействию, а также равномерному обволакиванию зерен заполнителя тонким слоем цементного теста.

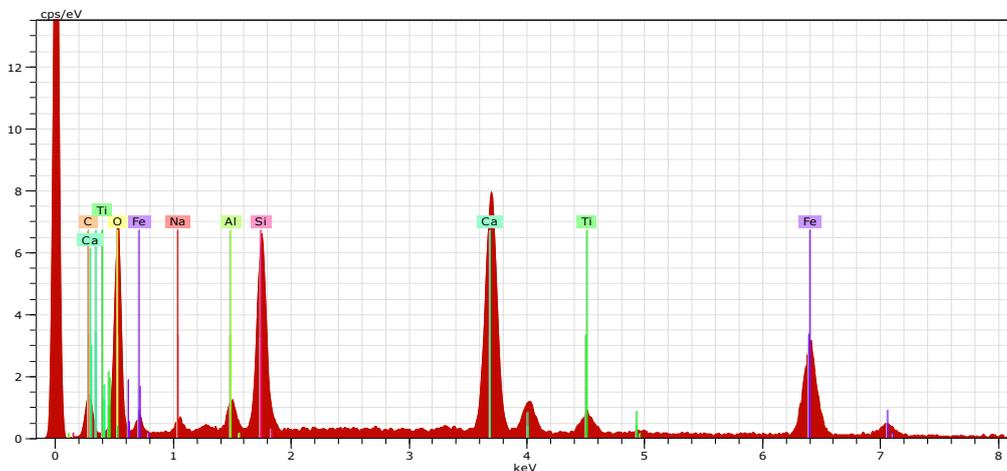


Рисунок 2 – Микрорентгеноспектральный анализ красного шлама (дисперсность фракции >53 мкм 90%, S= 20-60 м<sup>2</sup>/г)

Эксперименты по изучению свойств цементных паст и затвердевших композитов показали, что цемент с рекомендуемыми добавками в отличие от цементов без этих добавок обладает более высокой прочностью, жаростойкостью. Рекомендуемое время домала цемента составляет 2-5 минут. Повышение удельной поверхности цементов свыше оптимального может привести к агрегированию части, а в цементных пастах и суспензиях к повышению водоудержания.

Долговечность цементных композитов зависит во многом от поровой структуры цементного камня. Строение порового пространства цементного камня, определяющее его морозостойкость, зависит от целого ряда факторов. К основным из них относятся в/ц, степень гидратации цемента, условия твердения, тонкость помола цемента и т.д. В частности,

морозостойкость цементных композитов падает при снижении степени гидратации цемента.

Морозостойкость материалов характеризует их способность в водонасыщенном состоянии противостоять воздействию знакопеременных температур. Вода, проникающая в поры материала, при отрицательных температурах замерзает, и за счет увеличения объема создает растягивающие напряжения в структуре материала. К этим напряжениям суммируются напряжения, возникающие от разности коэффициентов температурного расширения составляющих материалов.

Для испытания цементных композитов на морозостойкость изготавливали составы равной подвижности. Результаты испытаний приведены на рис. 3.

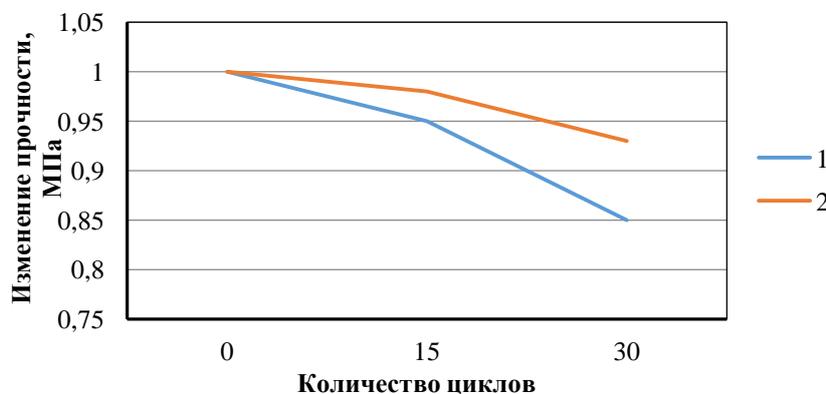


Рисунок 3 – Морозостойкость цементных композитов с добавкой красного шлама.

Изменение прочности цементных композитов:

1 – ПЦ и ГГЦ без добавки; 2 – ПЦ и ГГЦ с добавкой красного шлама 2-5%

Исследования показали, что добавление красного шлама в цемент способствует повышению морозостойкости цементного камня. Это обусловлено тем, что добавка приводит к более интенсивной

гидратации цемента, увеличению плотности цементного камня, а также оказывает пластифицирующее действие на цементные пасты, способствуя формированию структуры с меньшей пористостью (рис.4).

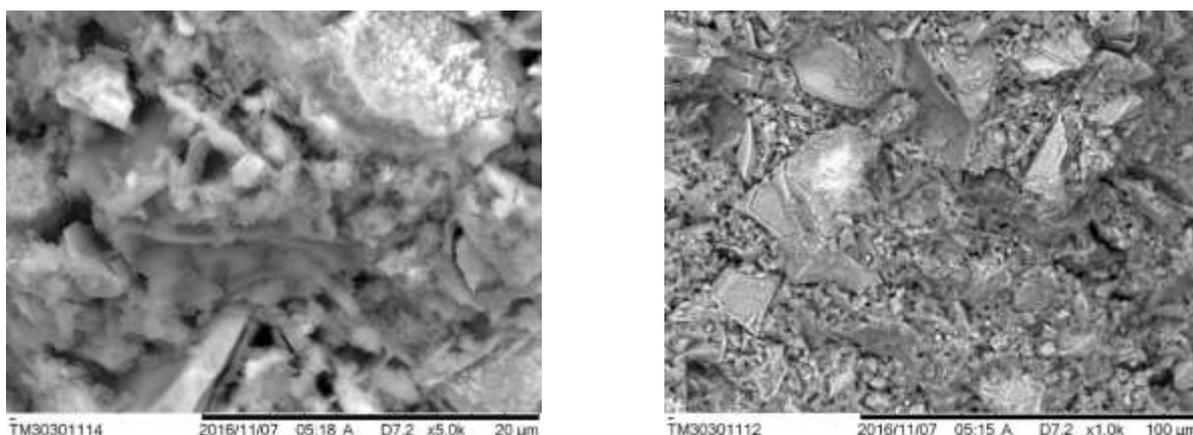


Рисунок 4 – Электронно-микроскопические снимки формирования структуры цементного камня портландцемента с добавлением красного шлама

Учитывая полифункциональный характер добавки, введение ее лишь взамен части цемента или части песка не позволяет решить задачу оптимизации составов.

У портландцемента интенсивный рост прочности наблюдается в начальный период твердения, затем постепенно происходит затухание набора прочности и выход на стабилизированную величину прочности. Рост прочности у этого вяжущего происходит в течение 28 суток. Введение в состав цемента красного шлама позволяет повысить скорость набора прочности последнего в начальный период твердения.

Зависимости изменения прочности при сжатии бетона от уровня микродоз красного шлама от расхода цемента представлены на рисунке 5. Характер кривых на рис.5 показывает, что введение в состав бетона добавки на основе красного шлама способствует повышению прочности бетона по сравнению с базовым составом без добавки. При этом наблюдается четкая картина значительного увеличения прочности бетона особенно в ранние сроки твердения.

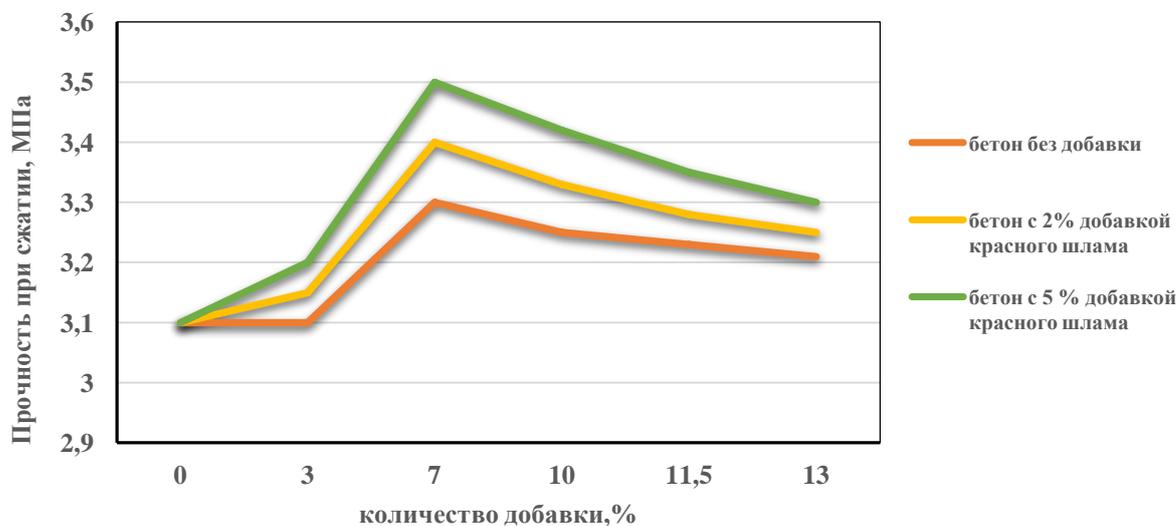


Рисунок 4 - Изменение прочности бетона  
1 - бетон без добавки; 2 – бетон с 2% добавкой красного шлама; 3 – бетон с 5% добавкой красного шлама

Проведенные исследования показывают, что применение шламов глиноземного производства позволят расширить номенклатуру бетонов, практически не изменяя существующих технологий изготовления материалов. Использование красных шламов будет способствовать экологическому

оздоровлению окружающей среды за счет утилизации вредных веществ, содержащихся в техногенных продуктах. На основании научных исследований, приведенных в данной статье можно сделать вывод, что красный шлак отдельных заводов повышает механическую прочность бетонов.

Литература:

1. Кузнецова Т.В., Талабер Й. Глиноземистый цемент – М: Стройиздат, 1988. –272 с. ISBN 5-274-00217-X
2. Кузнецова Т.В. Алуминатные и сульфалою-

References:

1. Kouznetsova T.V., Talaber J. *Glinozemistyj cement* [Aluminate cement] Moscow. Strojizdat, 1988. – 272 p. (rus). ISBN 5-274-00217-X

- минатные цементы – М: Стройиздат, 1986. – 208 с.
3. Burlov Y.A, Burlov I.Y., Krivoborodov Y.R. Synthesis of special cements using different waste, 13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Madrid, Spain, pp. 59.1-59.4, 2011.
  4. Samchenko S.V, Krivoborodov Y.R, Burlov I.Y. Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements //17th International multidisciplinary scientific geoconference – SGEM 2017, Bulgaria, 2017. – vol. 17, issue 62. – pp. 465-472.
  5. Аяпов У.А. Использование бокситового шлама для получения портландцемента/Аяпов У.А., Голдман М.М., Ахабаев С.А. // Комплексное использование минерального сырья, 1987. – № 1. – с. 78.
  6. Корнеев В.И. Ускорители схватывания и твердения портландцемента на основе оксидов и гидроксидов алюминия/ Корнеев В.И., Медведева И.Н., Ильясов А.Г. // Цемент и его применение, 2005, № 2, 40–42 с.
  7. Загороднюк, Л.Х. Электронные микроскопические исследования продуктов гидратации портландцемента со сталеплавильными шлаками / Л.Х. Загороднюк, Л.Д. Шахова // Цемент и его применение. - 2010. - №1. - С. 172- 175.
  8. Кузнецова Т.В. Технологии обработки алюмосодержащих осадков природных вод для получения алюминатных цементов/ Кузнецова Т. В., Лютикова Т. А., Воробьев А. И. // Техника и технология силикатов, т. 12, №1–2, 2005. – с. 33–37.
  9. Kuznetsova T. V., Lutikova T. A., Burlov I. U., Vorobyov A. I. Organic syn-thesis industry wastes recycling technology of alumina cement production // Proceedings of 10th International Conference on Mechanics and Technology of Composite Materials September 15-17, 2003, Sofia, Bulgaria. p. 148-151.
  10. Воробьев А. И. Применение промышленных отходов в производстве алюминатных цементов // Вторая международная (VII традиционная) научно – практическая конференция молодых учёных, аспирантов и докторантов "Строительство – формирование среды жизнедеятельности", 26–27 мая 2004, кн. 2. – с. 397–400.
  11. Кузнецова Т. В. Применение промышленных отходов в производстве алюминатных цементов/ Кузнецова Т. В., Воробьев А. И. // Строительный эксперт, №17, 2004. – с. 16.
  2. Kouznetsova T.V. Aljuminatnye i sul'foaljuminatnye cement [Aluminate and sulphoaluminous cements] Moscow: Stroizdat, 1986. - 208 p. (rus).
  3. Burlov Y.A, Burlov I.Y., Krivoborodov Y.R. Synthesis of special cements using different waste, 13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Madrid, Spain, pp. 59.1-59.4, 2011.
  4. Samchenko S.V, Krivoborodov Y.R, Burlov I.Y. Usage aluminiferous waste in the production of aluminate cements //17th International multidisciplinary scientific geoconference – SGEM 2017, Bulgaria, 2017. – vol. 17, issue 62. – pp. 465-472.
  5. U.A. Ayapov, M.M. Goldman, S.A. Akhabaev. Ispol'zovanie boksitovogo shlama dlja poluchenija portlandcementa [Use of bauxite sludge for Portland cement production] M.: Complex use of raw mineral materials, 1987. – No. 1. – p. 78 (rus).
  6. V.I. Korneev, I.N. Medvedeva, A.G. Ilyasov. Uskoriteli shvatyvaniya i tverdeniya portlandcementa na osnove oksidov i gidroksidov aljuminija [The accelerators of seizure and hardening of Portland cement based on aluminum oxides and hydroxides] Tsement i ego primeneniye, 2005, N 2, pp. 40-42 (rus).
  7. Zagorodnyuk, L.H. Elektronnyie mikroskopicheskie issledovaniya produktov gidratatsii portlandtsementa so staleplavilnyimi shlakami [Electronic microscopic examination of Portland cement hydration products with steel-smelting slags] Tsement i ego primeneniye. – 2010. – №1. – pp. 172-175 (rus).
  8. Kuznetsova T.V., Lyutikova T. A., Vorobyov A. I. Tehnologii obrabotki alyumosoderzhashchih osadkov prirodnyih vod dlya poluchenija alyuminatnyih tsementov [Tehnologii obrabotki aljumo-soderzhashchih osadkov prirodnyih vod dlja poluchenija aljuminatnyih cementov] Tehnika i tehnologiya silikatov, t. 12, №1–2, 2005. – pp. 33–37 (rus).
  9. Kuznetsova T. V., Lutikova T. A., Burlov I. U., Vorobyov A. I. Organic syn-thesis industry wastes recycling technology of alumina cement production // Proceedings of 10th International Conference on Mechanics and Technology of Composite Materials September 15-17, 2003, Sofia, Bulgaria. pp. 148-151.
  10. Vorobyov A. I. Primeneniye promyshlennyih othodov v proizvodstve alyuminatnyih tsementov // Vtoraya mezhdunarodnaya (VII traditsionnaya) nauchno – prakticheskaya konferentsiya molodyih uchonyih, aspirantov i doktorantov "Stroitelstvo – formirovaniye sredi zhiznedeyatel'nosti", Moskva, 26–27 maya 2004, kn. 2. – pp. 397–400 (rus).
  11. Kuznetsova T. V., Vorobyov A. I. Primeneniye promyshlennyih othodov v proizvodstve alyuminatnyih tsementov [Application of industrial waste in the production of aluminate cements] Stroitelnyiy ekspert, №17, 2004. – p. 16 (rus).

**Ниязбекова Р.К.** - доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Стандартизация, сертификация и метрология» Казахского агротехнического университета им. Сакена Сейфуллина, г. Астана, Республика Казахстан, **E-mail:** [rimma.n60@mail.ru](mailto:rimma.n60@mail.ru)

**Шанишарова Л.С.** - магистр технических наук, ассистент кафедры «Стандартизация, сертификация и метрология» Казахского агротехнического университета им. Сакена Сейфуллина, г. Астана, Республика Казахстан, **E-mail:** [lyazzat\\_240488@mail.ru](mailto:lyazzat_240488@mail.ru)

**Кривобородов Ю.Р.** - доктор технических наук, профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, **E-mail:** [ykriv@rambler.ru](mailto:ykriv@rambler.ru)