

УДК 666.943

*Т.С. Бажиров, М.С. Даулетияров, Н.С. Бажиров, Б.Е. Серикбаев, К.Н. Бажирова***ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ БОКСИТОВОГО ШЛАМА – КОМПОНЕНТА КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ МАТЕРИАЛОВ****Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, г. Шымкент, Казахстан**

Приведены результаты физико-химических исследований процессов термической активации бокситового шлама – отхода алюминиевого производства Павлодарского алюминиевого завода. При производстве 1 т продукции образуется 5–6 т бокситового шлама, к настоящему времени в отвалах только Павлодарского алюминиевого завода скопилось более 90 млн т бокситового шлама. Исследования элементного химического состава показали, что в составе бокситового шлама наблюдается значительное содержание элементов Ca, Si, Fe, Al, Na, что отвечает минералогическому составу бокситового шлама. На основании результатов дифференциально-термического анализа были выбраны температуры термической активации бокситового шлама, соответствующие дегидратации основного минерала шлама двухкальциевого силиката – белита ( $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). Термообработка при 500–700°C способствует разложению продуктов гидратации бокситового шлама, а также термической диссоциации вторичного карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  по схеме  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ . На дифрактограммах термообработанного бокситового шлама наблюдается возрастание интенсивности дифракционных максимумов, характерных для двухкальциевого силиката (белита), уменьшение интенсивности и исчезновение дифракционных отражений, связанных с разложением гидратированных продуктов и диссоциацией карбоната кальция вторичного происхождения. Марочная активность (прочность) композиционных шлакодержащих вяжущих с добавкой термообработанного бокситового шлама возрастает на 13,8 МПа.

**Ключевые слова:** бокситовый шлам, морфология поверхности, элементный состав, процессы термической активации, физико-механические свойства, композиционные вяжущие материалы.

**Введение**

Многотоннажными отходами глиноземного производства являются нефелиновые и бокситовые шламы. Многолетними исследованиями отхода глиноземного производства – нефелиновых шламов [1] доказана возможность использования этого отхода как основного компонента гидравлических смешанных вяжущих. Общим в исследовании нефелиновых шламов с целью получения на их основе вяжущих материалов является схема использования низкотемпературной термической обработки, смешивания с минеральными добавками и тонкого помола (350–500 м<sup>2</sup>/кг).

Значительно менее изучен по сравнению с нефелиновыми шламами другой вид отхода глиноземного производства – бокситовые шламы.

Бокситовые шламы являются отходом на ряде алюминиевых заводов стран СНГ – Павлодарском, Красноярском, Тихвинском. Выход шламов составляет 5–6 т на каждую тонну продукции. В отвалах только Павлодарского алюминиевого завода скопилось более 90 млн т бокситового шлама [2].

В работах [3–5] приведены результаты исследований по получению на основе бокситового шлама местных вяжущих материалов для дорожного строительства и автоклавных бетонов.

Кроме того, в литературе имеются отдельные сведения о положительном влиянии добавок бокситового шлама на прочностные свойства композиционного цемента, содержащего фосфорные шлаки [6–8].

Однако систематические исследования процессов термической обработки и свойств композиционных вяжущих с добавками бокситового шлама не проводились.

Анализ опубликованных работ, а также исследования, проведенные нами, показали, что двухкальциевый силикат – белит  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , являющийся основным минералогическим составляющим бокситового шлама, частично гидратирован в процессе гидрохимической обработки спека боксита содо-щелочным раствором и хранения в отвалах, вследствие чего бокситовый шлам обладает низкими вяжущими свойствами. Кроме того, бокситовый шлам поступает в отвалы в виде пульпы с влажностью 40–45%, что затрудняет его использование и предопределяет проведение предварительной термической обработки.

#### Экспериментальная часть и результаты

Физико-химические исследования микроструктуры образцов выполнены с применением сканирующего электронного микроскопа «JSM-6490LV» компании «JEOL» (Япония), с помощью которого определяли также элементный химический состав энергодисперсионным методом.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен

с применением дифрактометра ДРОН-3 при  $\text{CuK}_\alpha$  – излучении с никелевым фильтром. Скорость движения счетчика гониометра составляла 8 град/мин. Напряжение на трубке 40 кВ, ток трубки 20 мА.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводился на синхронном термоанализаторе STA 409 PC/PG компании Netzsch. Прибор позволяет сочетать методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии в одном измерении.

При выполнении экспериментальных исследований образцы материалов измельчали в лабораторной шаровой мельнице типа «МЛ-1» (изготовитель ЗАО «Паритет», Россия).

Результаты исследования морфологии поверхности и энергодисперсионного анализа образца бокситового шлама приведены на рис. 1.

Исследования элементного химического состава (табл. 1) показали, что в составе бокситового шлама наблюдается значительное содержание элементов Ca, Si, Fe, Al, Na, что отвечает минералогическому составу бокситового шлама.

На основании результатов дифференциально-термического анализа (рис. 2) выбраны температуры термической активации бокситового шлама, соответствующие дегидратации продук-

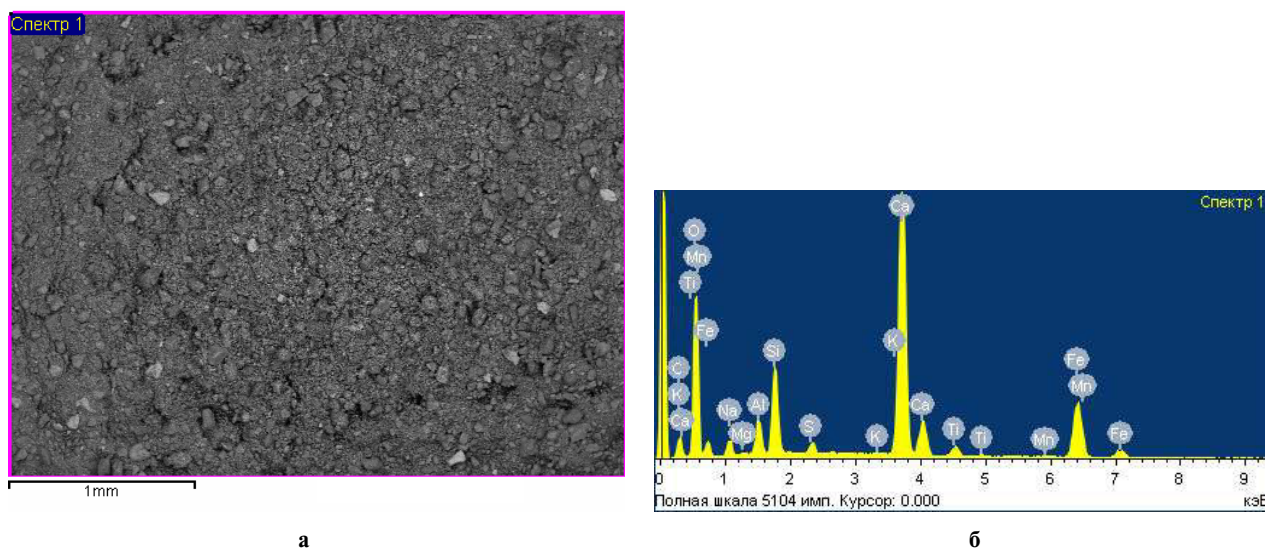


Рис. 1. Морфология поверхности (а) и элементный состав (б) при сканировании образца бокситового шлама

Таблица 1

Элементный химический состав образца бокситового шлама (мас.%)

С	О	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe
7,58	44,13	2,08	0,12	2,10	4,90	0,66	0,07	23,36	1,27	0,07	13,67

тов гидратации основного минерала шлама двухкальциевого силиката – белита  $\beta$ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , что согласуется с результатами работы [3]. По эндотермическому эффекту при  $100\text{--}250^\circ\text{C}$  на кривой ДТА можно судить об удалении физически связанной воды из бокситового шлама. На кривой ДТА эндоеффект при  $550\text{--}700^\circ\text{C}$  свидетельствует о дегидратации гидросиликатов кальция, а эндоеффект при  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  характеризует наличие в бокситовом шламе вторичного карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$ , который претерпевает термическую диссоциацию по схеме  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ .



Рис. 2. Дериватограмма бокситового шлама

На дифрактограммах термообработанного бокситового шлама (рис. 3) наблюдается возрастание интенсивности дифракционных максимумов ( $d=2,77$ ;  $2,72$ ;  $2,60$ ;  $2,27$ ;  $2,18$ ;  $1,97$ ;  $1,87$ ;  $1,62$  Å), характерных для двухкальциевого силиката  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ , уменьшение интенсивности и исчезновение дифракционных отражений при  $d=3,86$ ;  $3,29$ ;  $2,38$  Å, связанных с разложением гидратированных продуктов и диссоциацией карбоната кальция вторичного происхождения ( $d=3,01$  Å).

#### Обсуждение результатов

В результате термической обработки наряду с повышением вяжущих свойств, имеет место также улучшение размолоспособности бокситового шлама. При помоле бокситового шлама

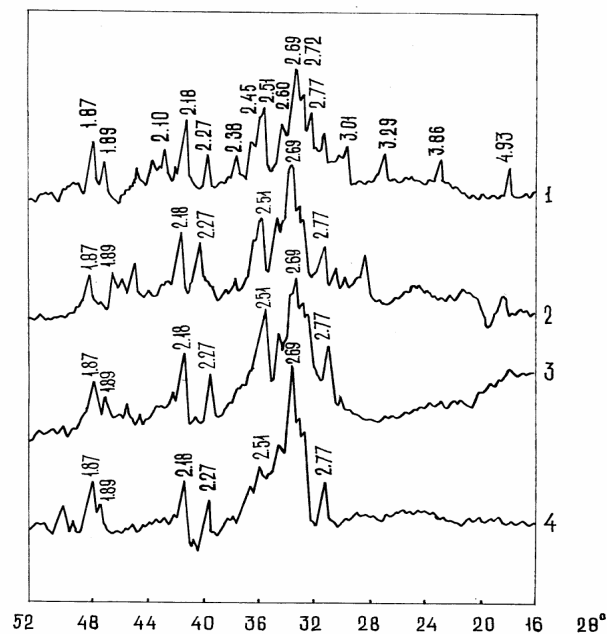


Рис. 3. Дифрактограммы бокситового шлама: 1 – исходный шлам; 2, 3, 4 – шлам после термообработки соответственно при температурах  $500$ ,  $600$  и  $700^\circ\text{C}$

ма в лабораторной шаровой мельнице в течение 120 мин остаток на сите № 008 составлял  $21,7\%$ , при дальнейшем помоле наблюдалось увеличение остатка на сите в результате агрегации частиц. При этой же экспозиции термообработанный бокситовый шлам размалывался до остатка  $12,6\%$ , который снижался по мере увеличения времени помола.

Для проведения исследований сравнительной гидратационной активности бокситового шлама и прочностных свойств композиционных вяжущих материалов, были приготовлены образцы с комплексной минеральной добавкой, состоящей из фосфорного гранулированного шлака и бокситового шлама. Добавка бокситового шлама в состав композиционных шлако-содержащих вяжущих осуществлялась за счет соответствующего снижения содержания портландцементного клинкера. Прочностные свойства композиционных вяжущих (табл. 2) определяли путем физико-механических испытаний образцов  $4\times 4\times 16$  см из раствора 1:3 со стандартным вольским песком в соответствии с установленными требованиями по ГОСТ 310.

Результаты физико-механических испытаний образцов, изготовленных из композиционных шлако-содержащих вяжущих с добавкой термоактивированного бокситового шлама, показали, что наилучшие результаты по прочности

Таблица 2

**Физико-механические свойства композиционных вяжущих с добавкой термоактивированного бокситового шлама**

Состав вяжущего, %			Предел прочности образцов, МПа					
клинкер	шлак	шлам	при изгибе			при сжатии		
			3 сут	7 сут	28 сут	3 сут	7 сут	28 сут
70	30	–	2,67	3,54	5,56	11,6	22,4	42,8
69	30	1	3,25	3,69	5,88	18,9	29,6	49,3
67	30	3	3,59	4,26	6,17	19,2	31,1	50,6
65	30	5	4,24	4,87	6,68	17,9	28,3	56,9
63	30	7	4,11	4,72	6,53	17,6	27,7	55,2
60	30	10	4,02	4,35	6,38	16,9	26,4	53,4

имеют образцы из композиционных вяжущих с добавкой бокситового шлама, термоактивированного при 500°C. При этом активность (прочность) композиционных вяжущих возрастает на 13,8 МПа. Повышение прочностных показателей композиционных вяжущих с добавкой термоактивированного бокситового шлама наблюдается во все сроки твердения. Повышение температуры термообработки (обжига) бокситового шлама с 500°C до 700°C не приводит к увеличению прочности образцов композиционного вяжущего.

**Выводы**

В результате термической обработки бокситового шлама протекают процессы, соответствующие дегидратации основного продуктов гидратации минерала шлама двухкальциевого силиката – белита  $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>. При термообработке в бокситовом шламе при 550–700°C происходит дегидратация гидросиликатов кальция, а при 800–900°C имеет место процесс термической диссоциации вторичного карбоната кальция CaCO<sub>3</sub>, который протекает по схеме CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>.

Результаты физико-механических испытаний образцов, изготовленных из композиционных шлакосодержащих вяжущих, показали, что при добавке термоактивированного бокситового шлама активность (прочность) композиционных вяжущих возрастает на 13,8 МПа.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. *Минеральные вяжущие вещества*. Технология и свойства. – М.: Кнорус, 2016. – 480 с.
2. Кудрышова Б.Ч., Станевич В.Т. Строительные материалы на основе промышленных отходов (электронный ресурс). – Режим доступа: [http://www.rusnauka.com/38\\_NIEK\\_2014/Stroitelstvo/4\\_182280.doc.htm](http://www.rusnauka.com/38_NIEK_2014/Stroitelstvo/4_182280.doc.htm).
3. Мирюк О.А., Ахметов И.С. Вяжущие вещества из техногенного сырья. – Рудный: РИИ. – 2002. – 250 с.
4. Аятов У.А., Гольдман М.М., Архабаев С.А. Использование бокситового шлама для получения портландцемента // Комплексное использование минерального сырья. – 1987. – № 1. – С.78-83.
5. Корнеев В.И., Сусс А.Г. Красный шлам – свойства, складирование, применение. – М.: Металлургия. – 1991. – 144 с.
6. Исследование отхода алюминиевого производства как сырьевого компонента в технологии композиционных вяжущих материалов / Т.С. Бажиров, М.С. Даулетияров, Н.С. Бажиров, Б.Е. Серикбаев, К.Н. Бажирова // Химический журн. Казахстана. – 2017. – № 3(59). – С.368-373.
7. Химико-минералогическая характеристика бокситового шлама – отхода алюминиевого производства / Т.С. Бажиров, М.С. Даулетияров, Н.С. Бажиров, Б.Е. Серикбаев, К.Н. Бажирова // Композиционные строительные материалы. Теория и практика. – Пенза. – 2017. – С.14-18.
8. *Research of waste of aluminium production as the raw components in technology of composite cementing materials* / Bazhirov N.S., Dauletiyarov M.S., Bazhirov T.S., Serikbayev B.E., Bazhirova K.N. // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*. – 2018. – Vol.1. – No. 427. – P.93-98.

Поступила в редакцию 18.07.2018

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ БОКСИТОВОГО ШЛАМУ – КОМПОНЕНТА КОМПЗИЦІЙНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ

*T.S. Bazhirov, M.S. Dauletiyarov, N.S. Bazhirov, B.E. Serikbayev, K.N. Bazhirova*

Наведені результати фізико-хімічних досліджень процесів термічної активації бокситового шламу – відходу алюмінієвого виробництва Павлодарського алюмінієвого заводу. При виробництві 1 тони продукції утворюється 5–6 тон бокситового шламу, наразі у відвалах тільки Павлодарського алюмінієвого заводу накопичено більше 90 млн тон бокситового шламу. Дослідження елементного хімічного складу показали, що у складі бокситового шламу спостерігається значний вміст елементів Ca, Si, Fe, Al, Na, що відповідає мінералогічному складу бокситового шламу. На підставі результатів диференціально-термічного аналізу були обрані температури термічної активації бокситового шламу, що відповідають дегідратації основного мінералу шламу двокальцієвого силікату – беліту ( $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>). Термообробка при 500–700°C сприяє розкладанню продуктів гідратації бокситового шламу, а також термічній дисоціації вторинного карбонату кальцію CaCO<sub>3</sub> відповідно до схеми CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>. На дифрактограмах термообробленого бокситового шламу спостерігається зростання інтенсивності дифракційних максимумів, характерних для двокальцієвого силікату (беліту), зменшення інтенсивності і зникнення дифракційних відбиттів, пов'язаних із розкладом гідратованих продуктів і дисоціацією карбонату кальцію вторинного походження. Марочна активність (міцність) композиційних шлаковмісних в'язучих з добавкою термообробленого бокситового шламу зростає на 13,8 МПа.

**Ключові слова:** бокситовий шлам, морфологія поверхні, елементний склад, процеси термічної активації, фізико-механічні властивості, композиційні в'язучі матеріали.

### PHYSICOCHEMICAL STUDY OF THERMAL ACTIVATION OF BAUXITE SLUDGE (A COMPONENT OF COMPOSITE BINDERS)

*T.S. Bazhirov, M.S. Dauletiyarov, N.S. Bazhirov, B.Ye. Serikbayev, K.N. Bazhirova*

**M. Auezov South Kazakhstan State University, Shymkent, Kazakhstan**

The article deals with the results of physical and chemical studies of the processes of thermal activation of bauxite sludge which is a waste from Pavlodar aluminum production plant. When producing 1 ton of products, ca. 5–6 tons of bauxite sludge are formed; and more than 90 million tons of bauxite sludge have been accumulated in the dumps of only Pavlodar aluminum plant to date. The studies of elemental chemical composition show that bauxite sludge contains a significant content of such elements as Ca, Si, Fe, Al and Na, which corresponds to the mineralogical composition of bauxite sludge. On the basis of the results of differential thermal analysis, the temperatures of the bauxite sludge thermal activation have been chosen. They correspond to the dehydration of the main mineral of the bauxite sludge, dicalcium silicate, belite ( $\beta$ -2CaO·SiO<sub>2</sub>). The heat treatment at 500–700°C promotes to the decomposition of the bauxite sludge hydration products and to the thermal dissociation of secondary calcium carbonate CaCO<sub>3</sub> according to the following reaction scheme: CaCO<sub>3</sub>→CaO+CO<sub>2</sub>. The diffractograms of the heat-treated bauxite sludge exhibit an increase in the intensity of the diffraction maxima characteristic of the dicalcium silicate (belite) and a decrease in the intensity and even disappearance of the diffraction reflections which are related to the decomposition of

hydrated products and dissociation of calcium carbonate of secondary origin. The branded activity (strength) of the composite sludge-containing binders with the addition of the heat-treated bauxite sludge has been increased by 13.8 MPa.

**Keywords:** bauxite sludge; surface morphology; elemental composition; thermal activation processes; physical and mechanical properties; composite binders.

### REFERENCES

1. Volzhenskii A.V., Burov Yu.S., Kolokolnikov V.S., *Mineral'nye v'yazhushchie veschestva. Tekhnologiya i svoystva* [Mineral binders: technology and properties]. Knorus Publishers, Moscow, 2016. 480 p. (in Russian).
2. Kudryshova B.Ch., Stanevich V.T., *Stroitel'nye materialy na osnove promyshlennykh otkhodov* [Building materials based on industrial wastes]. Available at: [http://www.rusnauka.com/38\\_NIEK\\_2014/Stroitelstvo/4\\_182280.doc.htm](http://www.rusnauka.com/38_NIEK_2014/Stroitelstvo/4_182280.doc.htm). (in Russian).
3. Miryuk O.A., Akhmetov I.S., *V'yazhushchie veschestva iz tekhnogennogo syr'ya* [Binders from technogenic raw materials]. RII Publishers, Rudnyi, 2002. 250 p. (in Russian).
4. Ayapov U.A., Goldman M.M., Arkhabaev S.A. *Ispol'zovanie boksitovogo shlama dl'ya polucheniya portlandtsementa* [Use of bauxite sludge for the preparation of Portland cement]. *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'ya*, 1987, no. 1, pp. 78–83. (in Russian).
5. Korneev V.I., Suss A.G., *Krasnyi shlam – svoystva, skladirovanie, primenenie* [Red sludge: properties, warehousing and application]. Metallurgiya Publishers, Moscow, 1991. 144 p. (in Russian).
6. Bazhirov N.S., Dauletiyarov M.S., Bazhirov T.S., Serikbayev B.E., Bazhirova K.N. *Issledovanie otkhoda alyuminiyevogo proizvodstva kak syr'evogo komponenta v tekhnologii kompozitsionnykh v'yazhushchikh materialov* [Research of waste of aluminum production as a raw material component in composite binder technology]. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 2017, no. 3(59), pp. 368–375. (in Russian).
7. Bazhirov T.S., Bazhirova K.N., Bazhirov N.S. *Khimiko-mineralogicheskaya kharakteristika boksitovogo shlama – otkhoda alyuminiyevogo proizvodstva* [Chemical and mineralogical characteristics of bauxite sludge (a waste of aluminum production)]. *Kompozitsionnye Stroitelnye Materialy. Teoriya i Praktika*, 2017, pp. 14–18. (in Russian).
8. Bazhirov N.S., Dauletiyarov M.S., Bazhirov T.S., Serikbayev B.E., Bazhirova K.N. *Research of waste of aluminium production as the raw components in technology of composite cementing materials. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*, 2018, vol. 1, no. 427, pp. 93–98.